

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIENCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUIMICA

ALGUNS ASPECTOS DO PROJETO DE REATORES
ELETROQUIMICOS PARA A PRODUÇÃO DE GASES

Dissertação apresentada pela
Engenheira Químico:

FLORA NELLY BRAVO MORALES

Para a Obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química.

Orientador; Professor: Shiva Prasad

Co-orientador: Professor: Guillermo Nahui Palomino

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA - BRASIL

1982



M828a Morales, Flora Nelly Bravo
Alguns aspectos do projeto de reatores eletroquímicos para a produção de gases / Flora Nelly Bravo Morales. - Campina Grande, 1982.
205 f. : il.

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

1. Produção de Gases 2. Reatores Eletroquímicos 3. Dissertação I. Prasad, Shiva, Prof. II. Palomino, Guillermo Nahui, Prof. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB)

CDU 661.93(043)

ALGUNS ASPECTOS DO PROJETO DE REATORES ELETROQUÍMICOS PARA A
PRODUÇÃO DE GASES.

FLORA NELLY BRAVO MORALES

Dissertação submetida ao Corpo Docente da Coordenação Setorial de Pós-Graduação e Pesquisa do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

D15
6.2.93 (1-13)
M 528

APROVADA POR:

COMISSÃO

Shirley Ramos
José Augusto

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA - BRASIL

1982

Aos meus pais
Ao Guillermo e
aos nossos filhos
Roxana e Hugo

SUMARIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
AGRADECIMENTOS	iii
CAPÍTULO 1 <u>INTRODUÇÃO</u>	1
CAPÍTULO 2 <u>ESTUDO BIBLIOGRÁFICO E PRINCÍPIOS</u> <u>TEÓRICOS</u>	10
2.1 Introdução	10
2.2 Reações na eletrólise da água	11
2.2.1 Reação de evolução de hidrogênio	12
2.2.2 Reação de evolução de oxigênio ..	14
2.3 A tensão de Decomposição	16
2.4 Eficiência da corrente e da tensão	20
2.5 Sobretensões	22
2.5.1 Sobretensão de Ativação	23
2.5.2 Sobretensão de Concentração	31
2.5.3 Sobretensão de Resistência	34
2.6 Evolução Gasosa em Células de Eletrólise .	35
2.6.1 Efeito da Evolução Gasosa na Dis- tribuição da Corrente	36
2.6.2 Efeito da Evolução Gasosa na Con- dutividade do Eletrólito	46
2.6.3 Efeito da Evolução Gasosa na Transferência de Massa	51
2.6.4 Efeito da Evolução Gasosa na Transferência de Calor	68

2.6.5	Crescimento das Bolhas de Gás durante a Eletrólise	76
2.7	A Solução Eletrólítica	82
2.8	Aspectos Gerais Relativos ao Projeto do Sistema H_2/O_2	84
2.8.1	Efeitos da Temperatura e da Pressão	86
2.8.2	Efeitos da Concentração Eletrolítica	88
2.8.3	Efeitos da Densidade de Corrente ...	89
2.8.4	Outras Considerações do Projeto ...	90
2.8.5	Sistemas de Reatores Eletroquímicos.	95
CAPITULO 3 <u>TRABALHO EXPERIMENTAL</u>		99
3.1	Introdução	99
3.2	Dados de Cinética Eletrodica	100
3.2.1	Descrição da Célula	100
3.2.2	Pré-Tratamento dos Eletrodos	101
3.2.3	Método Experimental	102
3.3	Medições das Frações Volumétricas dos Gases	103
3.3.1	Descrição da Célula	104
3.3.2	Pré-Tratamento dos Eletrodos	105
3.3.3	Determinações da Corrente Total contra o Potencial	105
3.3.4	Operações em Temperatura Constante .	107
3.4	Medições de Transferência de Massa	108

CAPÍTULO 4	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	111
4.1	Introdução	111
4.2	Parâmetros Cinéticos	112
4.2.1	Sobretensões Catódicas do Hidrogênio	112
4.2.2	Sobretensões Anódicas do Oxigênio	116
4.3	Determinação da Influência dos Parâmetros Físicos no Funcionamento da Célula	122
4.3.1	Medição da Corrente contra o Potencial	123
4.3.2	Funcionamento em Estado Estacionário em Corrente Constante	125
4.3.3	Descrição Qualitativa e Discussão da Evolução Gasosa	127
4.3.4	Determinação Experimental da Fração em Volume do Gás, das Resistências Eletrolíticas sob Condições de Operação	131
4.3.5	Discussão Geral sobre a Fração em Volume do Gás	141
4.4	Determinação dos Parâmetros de Transferên- cia de Massa	146
CAPÍTULO 5	<u>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES</u>	151

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
APÊNDICE I Demonstração da Equação de Nernst e sua Aplicação ao Sistema H_2/O_2	167
APÊNDICE II Demonstração da Equação de Butler- Volmer	173
APÊNDICE III Demonstração da Equação de Cottrell.	178
APÊNDICE IV Efeito da Pressão sobre o Potencial Reversível da Célula	183
APÊNDICE V Propriedades Físicas das Soluções de Hidróxido de Potássio	186
APÊNDICE VI Cálculo da Corrente Limite para a Reação de Redução de Oxigênio ...	188
APÊNDICE VII Formação da Cunha de gás pelas Considerações da Fração em <u>Volu</u> me do Gás	190
APÊNDICE VIII Cálculo do Fluxo de Calor na Determinação da Fração em Volume do Gás	192
APÊNDICE IX Cálculo da Fração Volumétrica dos Gases pela lei de Stokes	195
APÊNDICE X Comparação entre a Resistência Efe tiva e a Resistência Livre de Gas para 7 N de KOH	199
APÊNDICE XI Determinação dos Parâmetros de Trans ferência de Massa com Evolução Gasosa	200
OBSERVAÇÕES	205

R E S U M O

Foi feito um estudo teórico e experimental de um sistema eletroquímico para a produção de gases; visando elucidar os importantes parâmetros no projeto de um reator eletroquímico.

O sistema utilizado foi a produção de hidrogênio e oxigênio por eletrólise de uma solução de hidróxido de potássio; o estudo experimental está composto de três estágios separados. No primeiro, foram determinadas as contribuições da cinética eletródica aos fenômenos da evolução gasosa associados com a voltagem total de eletrólise. O segundo estágio e o mais extenso foi relacionado com as variações na resistência do eletrólito devido à retenção gasosa das bolhas de gás na solução. Se encontrou que o calor produzido pelo efeito Joule na célula mostrou um efeito importante sobre a retenção gasosa, devido à dependência com a temperatura das propriedades do eletrólito. O efeito de aquecimento foi aproveitado para calcular a fração em volume do gás no eletrólito em diferentes condições. Na terceira etapa, foram conduzidos estudos para analisar o efeito da evolução gasosa do hidrogênio sobre a velocidade de transferência de massa da redução de $K_3Fe(CN)_6$ no eletrólito. Um estudo semelhante foi efetuado para elucidar o efeito da evolução gasosa do oxigênio sobre a velocidade de transferência de massa da oxidação de $K_4Fe(CN)_6$.

Foi feita uma revisão bibliográfica sobre sistemas de gases eletrolíticos e a aplicabilidade de esta, e os resultados obtidos deste estudo foram discutidos para o projeto de reatores eletroquímicos.

A B S T R A C T

An experimental and theoretical study has been made of an electrochemical system in which gases are produced, to elucidate the important parameters for electrochemical reactor design purposes.

The system used was the production of hydrogen and oxygen by electrolysis of potassium hydroxide solutions, and experimentally consisted of three separate stages. In the first, the contributions of electrochemical kinetic phenomena associated with gas liberation to the total electrolysis voltage were determined. The second and more extensive part was concerned with changes in electrolyte resistance due to the hold up of gas bubbles in solution. The Joule heat produced in the cell was found to have an important effect on gas hold up due to the temperature dependence of the electrolyte properties. Use was made of heating effect to calculate gas voidages in the electrolyte at different conditions. In the third stage, the effect of H_2 evolution on the mass-transfer rate of the reduction of $K_3Fe(CN)_6$ at electrode was studied. A similar study was carried out on the effect of O_2 evolution on the mass rate of the oxidation of $K_4Fe(CN)_6$.

A review of literature on electrolytic gas systems was made and the relevance of these and the results of this study to the design of electrochemical reactors were critically discussed.

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Guillermo Nahui Palomino e Shiva Prasad pela orientação e participação nos problemas profissionais e particulares.

À Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química da PRAI/UFPb, na pessoa do Professor Michel François Fossy, pelo apoio e auxílio para a realização deste trabalho.

Ao Técnico Nelson José Araujo Barbosa, do Laboratório de Hidráulica do CCT, pela construção do equipamento.

Ao Corpo Técnico do Laboratório de Física experimental do CCT, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Técnico Jorge Serey do Núcleo de Energia pela colaboração demonstrada.

A Severino Rodrigues Cezar pela datilografia do trabalho.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os processos eletroquímicos desempenham um papel importante na indústria química, representando em 1967 aoredor de 10% do consumo de energia mundial (1). Existem métodos eletroquímicos que proporcionam importantes rotas para obtenção de produtos químicos tais como cloro, soda caústica, alumínio, carvão grafite e produtos químicos orgânicos. Os procedimentos eletroquímicos também são usados amplamente na indústria de galvanostegia e tem sido assunto de uma grande quantidade de trabalhos desenvolvidos neste campo.

Os reatores eletroquímicos possuem a vantagem de um maior controle sobre a taxa de produção e a pureza dos produutos com relação a muitos tipos convencionais do reator químico.

O controle da taxa de produção obtém-se regulando a corrente e, a pureza do produto é dependente da regulação da voltagem do reator. A regulação da voltagem permite que ocorra só uma reação específica a uma voltagem dada, esta é uma técnica bem conhecida pelos eletroquímicos. Esta técnica a potencial constante tem muitas aplicações em reações orgânicas mais a produção em grande escala só tem sido possível nestes últimos dez anos. Isto deve-se em maior parte a que a engenharia de sistemas eletroquímicos está sendo relativamente desconhecida aos engenheiros químicos e que muitos avanços eletroquímicos não estão sendo explorados.

Na atualidade existe somente uma reação eletroorgânica de grande importância industrial. Isto é o processo Monsanto para a produção de adiponitrilo como intermediário na indústria de fibras e plásticos (2). Existem outros processos eletroorgânicos em operação que incluem a produção de alquilos de chumbo, salicil aldeído, hidroxilamina e clorito de sódio. Como também síntese orgânica, que com um projeto de engenharia bem apropriada chegaria a ser comercialmente rentável, especialmente, a produção de acetaldeído, acroelina (1) e óxido de propileno usando propileno como matéria prima e a redução de compostos nitroaromáticos a hidroxilamina ou amina.

Outra vantagem dos métodos eletroquímicos é, a ausência de sub-produtos especialmente em reações de oxidação e redução. Este fator acoplado à demanda crescente do controle da poluição poderia aumentar o emprego de sistemas eletroquímicos.

Os processos eletroquímicos são todos dependentes da eletricidade, e a utilidade destes processos mudará de um lugar para outro dependendo do custo de energia elétrica. Um dos processos eletroquímicos mais desenvolvidos é a eletrólise da salmoura onde se produz cloro e soda caústica, o custo de equipamento é 50% do custo de operação (3) e 75% no caso de eletrólise da água (4). Isto dá ao engenheiro uma grande motivação para melhorar os projetos do reator e reduzir o custo do equipamento, embora existam princípios e técnicas de projeto bastante conhecidos para processos químicos, o que não ocorre para os processos eletroquímicos em sistemas similares.

Sem o domínio das técnicas de projeto de um sistema eletroquímico será difícil a escolha e o dimensionamento de uma planta a escala de bancada ou planta piloto a escala comercial. Para a maioria das plantas químicas usa-se um índice de escala de 0,6 - 0,7 "Six-tenth factor" (5) com respeito aos custos dá bons resultados. Com sistemas eletroquímicos a reação se realiza em sua superfície e depende da área disponível do eletrodo. O fator para dimensionamento das células eletroquímicas é, portanto, muito maior que dos reatores químicos. A célula deve, portanto, ser considerada como uma parte principal de um sistema eletroquímico no dimensionamento de uma planta a ser considerada. Se uma célula não pode ser dimensionada economicamente para adequar-se a um sistema de reatores, então precisa-se instalar várias células em série ou em paralelo.

A taxa de produção de um reator eletroquímico depen

de da corrente da célula como é demonstrado pelas leis de Faraday da eletrólise. A corrente da célula é elevada de dois modos incrementando-se a densidade de corrente sobre os eletrodos ou ampliando-se os eletrodos. Os eletrodos numa célula são frequentemente feitos de metais raros para diminuir a voltagem da célula e por considerações de corrosão. Com o objetivo de reduzir o custo de capital da célula, prefere-se uma menor área da superfície eletródica. Isto logra-se pelo emprego de elevadas densidades de corrente, porém, o valor destas fica limitado pelo potencial associado, o qual aumentará significativamente o custo do processo de certas reações.

Muitos avanços tem sido feitos sobre configurações eletródicas, se obtendo grandes superfícies de eletrodos por unidade de volume do eletrodo, daí facilitando o uso de grandes correntes por volume da célula, permitindo desta maneira o funcionamento do reator em baixas densidades decorrente. Estes reatores usam partículas esféricas condutoras como eletrodos em leitos fixos ou fluidizados (6). Estes eletrodos tridimensionais aplicam-se em eletrosíntese orgânica, tratamento de esgotos industriais e em hidrometalurgia onde as densidades de corrente são limitadas pelo potencial do eletrodo associado. A sua utilização é limitada pelo escasso contato entre as partículas condutoras, especialmente, em reações de oxidação e de evolução gasosa onde um filme de óxidos e bolhas de gás, respectivamente, fazem seu uso pouco prático. A principal vantagem no emprego destes tipos de eletrodos deve-se a que os

princípios da engenharia não são compreendidos e as técnicas do projeto adequado não foram avaliadas. Isto significa que o dimensionamento é adequado somente ao usar várias células ou baterias de eletrodos numa célula mais grande (7).

Os eletrodos de placas paralelas numa célula retangular são amplamente usados porque eles fornecem uma relação de área superficial/volume, moderadamente inferior à dos eletrodos de partículas e, este sistema é virtualmente equipotencial (8). Posto que a célula é quase equipotencial provocará a redução nos subprodutos que se formam em certas reações e simplificará a análise teórica necessária para projetar a célula. O sistema tem sido investigado por muitos pesquisadores para condições estáticas e com fluxo do eletrólito, tendo sido enfatizado em sistemas com escoamento, já que este aumenta a transferência de massa, como consequência, se incrementará a densidade de corrente. Diversos esforços bem sucedidos têm sido feitos para examinar um sistema de fluxo com eletrodos de placas paralelas (9). e apresentar as descobertas em termos de engenharia aplicada ao projeto da célula (10).

Uma área importante, na qual poucos esforços foram efetuados para definir o sistema dentro dos propósitos da engenharia, corresponde à das reações com evolução gasosas. Industrialmente existem plantas de grande porte para a produção de gases, citando como um melhor exemplo a indústria do cloro*. Na atualidade, ainda que a evolução gasosa de um sistema eletrolítico não está muito bem definida, até mesmo o sistema apresenta

comparações diretas com outros sistemas tais como: a absorção gasosa e o fluxo de duas fases, os quais tem sido bem definidos pelos engenheiros químicos. O problema maior no sistema gasoso. é a evolução das bôlhas de gás retidas na solução, e como estas não são condutoras, aumentará a resistência ôhmica através da célula. Tem-se usado variadas formas de eletrodos tais como: placa dupla, placa perfurada e outros tipos de eletrodos porosos que não foram muito satisfatórios. Este problema será maior em eletrosíntese orgânica posto que o gás é liberado como subproduto em um eletrodo (11,12,13). Uma correta engenharia nos sistemas gasosos, no entanto, será essencial para garantir a viabilidade de muitos processos.

O presente trabalho tenta considerar tais sistemas e examiná-los de um modo geral, para tratar de defini-los em termos gerais e, portanto, encontrar as técnicas convencionais da engenharia que possam ser aplicadas satisfatoriamente a estes processos.

O sistema a ser examinado será a produção de hidrogênio e oxigênio pela eletrólise da água que é conhecida desde o início do século e na atualidade apresenta aplicações industriais, este sistema tipifica o problema em um sistema gasoso.

*

A produção mundial de cloro em 1960 foi de 13,6 mt/ano 90% do qual foi produzida eletroliticamente (3).

Este sistema poderia ser considerado como um dos mais comple
xos exemplos pelo fato de que em ambos eletrodos liberam-se gas
es de diferentes propriedades e com diferentes velocidades pro
duzindo problemas adicionais. Para prevenir qualquer interação
entre dois gases usa-se um diafragma ou uma membrana porosa
numa célula retangular com eletrodos de placas paralelas verti
cais.

Industrialmente a eletrólise da água usando altas
concentrações de KOH como eletrólito fornece uma fonte de hi
drogênio e oxigênio de elevada pureza numa operação sím
ples. O gás hidrogênio é uma matéria prima com grandes aplicações em
diversos setores industriais tais como: na hidrogenação de
óleos vegetais, produção de fertilizantes através de amônia e
seus derivados, na síntese do metanol, em processos siderúr
gicos de redução de minérios, em tratamento de ligas metálicas de
tipos especiais e como combustíveis (14-18). Para a produção
de hidrogênio em grande escala prefere-se o processo "Steam
Reforming" porque a eletrólise apresenta elevado custo de capit
al e baixas performances. Isto limita a produção de hidrogênio
em grande escala às áreas onde a eletricidade é de baixo cus
to e existe um deficit de gás natural. Uma recente pesquisa tem
demonstrado que com uma melhor construção de células é possí
vel construir uma planta eletroquímica para produzir grandes
quantidades de hidrogênio com a mesma magnitude de custo como
uma planta de "Steam Reforming" (19).

As pesquisas recentes da eletroquímica na área de

produção de hidrogênio têm procurado o desenvolvimento de ele
trolisadores de maior eficiência energética. A maioria dos sis
temas que estão sendo desenvolvidas são dos tipos avançados ,
os quais trabalham a elevadas pressões e temperaturas em al
guns casos usando eletrodos de polímeros sólidos (20-22). As
matérias básicas empregadas na construção destes eletrolisado
res são, quase sempre dos tipos classificados como nobres e a
construção é sofisticada devido à própria concepção do siste
ma. Isto aumenta muito os investimentos e por causa disto não
tem conseguido substituir satisfatoriamente os conhecidos ele
trolisadores convencionais tais como os unipolares tipo tanque
e os bipolares.

Por este motivo a atual produção de hidrogênio em
grande escala ainda continua utilizando os sistemas concenvio
nais. Há muitas pesquisas para serem realizadas nesta área da
eletrólise, uma vez que a eficiência destes sistemas depende
tanto da reação de evolução de hidrogênio (REH) quanto da rea
ção de evolução de oxigênio (REO). Ambas reações ocorrem ao
mesmo tempo e dependem das propriedades eletrocatalíticas e do
tipo de material empregado como eletrodo (23-26), às quais es
tão associadas a sobretensão da reação correspondente. Em ge
ral, contudo, não há suficiente trabalho efetuado no projeto
de eletrolisadores de água tomando como base a informação da
engenharia.

Consequentemente este trabalho visa o estudo dos as
pectos da hidrodinâmica de duas fases, variação da densidade

de corrente nos eletrodos e os efeitos da resistência do gás liberado no seio do eletrólito, bem como a transferência da massa e de calor particularmente para células de eletrólitos estagnatários "tipo Batch".

Uma revisão relevante e ampla da literatura se apresenta inicialmente incluindo uma discussão dos princípios teóricos relacionados ao sistema eletroquímico sob consideração, seguido pelo procedimento experimental para finalmente apresentar os resultados com a conseguinte discussão dos objetivos mencionados linksa cima.

CAPÍTULO 2

ESTUDO BIBLIOGRÁFICO E PRINCÍPIOS TEÓRICOS

2.1. INTRODUÇÃO:

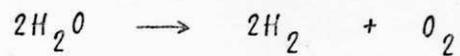
Neste capítulo apresenta-se uma revisão da literatura junto com um estudo dos princípios teóricos que governam os sistemas de eletrólise da água. Os principais aspectos que precisam ser examinados tratam com as reações de evolução de hidrogênio e oxigênio, as tensões de decomposição e sobre-tensões, a evolução gasosa e seus efeitos na célula de eletrólise como também os aspectos gerais relativos ao projeto do sistema hidrogênio - oxigênio.

Esta revisão é realizada com duplo propósito o de situar o assunto e o de facilitar a interpretação dos resul

tados obtidos.

2.2. REAÇÕES NA ELETRÓLISE DA ÁGUA.

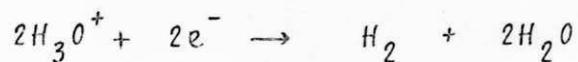
A reação total para a eletrólise da água é:



Basicamente a reação consiste da redução dos íons H^+ no cátodo, o eletrodo negativo, e a oxidação dos íons OH^- no ânodo, o eletrodo positivo. Para o caso dos eletrólitos ácido, neutro ou alcalino estas reações podem ser dadas como segue:

(i) No cátodo

(a) em soluções ácidas

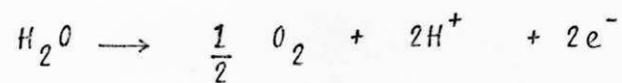


(b) em soluções neutras ou alcalinas

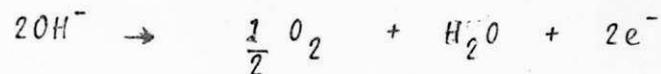


(ii) No ânodo

(a) em soluções ácidas e neutras:



(b) em soluções alcalinas:



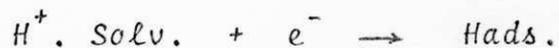
2.2.1. REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO.

A evolução catódica do hidrogênio elementar é uma das reações eletroquímicas mais estudadas (27-29). Bockris e Reddy (30) e Erdey - GRUZ (31) discutiram esta reação com especial detalhe. Do estudo do mecanismo da reação resultaram os seguintes processos parciais para a reação global de evolução de hidrogênio (REH):

1. - Transporte dos íons H^+ (meio ácido) à dupla camada eletroquímica

2 - Descarga dos íons H^+ solvatados

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



Se o meio for ácido, ou pela reação



Se o meio for neutro ou alcalino, onde Hads representa um átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo.

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



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 ABORVIDAS

5. AFASTAMENTO DAS MOLÉCULAS DE HIDROGÊNIO

a) Por difusão

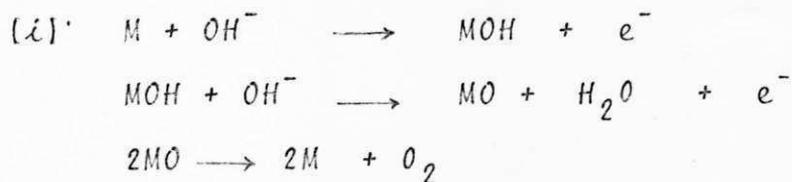
b) Como bolhas de gás

Como foi dito anteriormente a REH tem sido amplamente estudada por diversos autores e as etapas prováveis da reação tem sido demonstradas linhas acima. Contudo, tem sido encontrada que, a cinética da REH é muito complexa. Um dos fatores importantes que afetam o processo é a natureza do metal do eletrodo e suas propriedades superficiais. A exigência desde este ponto de vista é, a procura de metais que ad

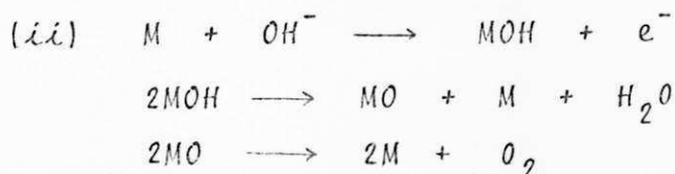
sorvam fortemente átomos de hidrogênio. Tal característica a apresenta-se numa forma mais adequada pelo grupo de metais da platina bem como do níquel, ferro e cobre. Estes são os metais mais amplamente usados para o estudo da REH.

2.2.2. REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DO OXIGÊNIO

A evolução anódica do oxigênio elementar REO na eletrólise da água é de pouca importância frente ao 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 compreendida do que o mecanismo do REH. Diversos pesquisadores discutiram a REO e um número de etapas foram sugeridas para esta reação. (29,31-35). O seguinte mecanismo pode ser considerado para soluções alcalinas.



ou



Para soluções ácidas a etapa de descarga inicial pode ser dada por:



Nestas reações MO e MOH representam espécies intermediárias. Dependendo da natureza do ânodo metálico estas espécies corresponderiam a uma camada quimisorvida de oxigênio ou uma camada de óxidos metálicos. A espessura destes filmes varia entre um recobrimento monoatômico e em volta de 100 \AA . (36)

Dos diversos estudos conduzidos no eletrodo de oxigênio é claro que o mecanismo do processo eletródico é fortemente dependente da natureza do metal eletródico, da condição da sua superfície, a composição e pureza do eletrólito, a densidade de corrente e o potencial do eletrodo. Daqui, resulta que o estudo da cinética da REO é extremamente complicada e não reproduzível (34).

Com a exceção dos metais nobres, a cinética somente pode ser estudada em poucos metais (v.g. níquel e ferro) os quais mostram uma forte passividade, desde que a maioria dos metais apresentam dissolução anódica no potencial de evolução do oxigênio.

Portanto, das discussões anteriores sobre as REH e REO, pode-se concluir que a maioria dos materiais eletródicos úteis para o sistema de eletrólise de água, serão provavelmente os metais do grupo da platina, níquel e ferro e quaisquer outros que adsorvam fortemente átomos de hidrogênio e que sua dissolução anódica no potencial de evolução de oxigênio seja muito pequena.

2.3. A TENSÃO DE DECOMPOSIÇÃO

Num sistema eletrolítico 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. Considere por exemplo, a eletrólise da água com eletrodos de níquel em uma solução de hidróxido de 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 na fig. 2.1.

A tensão de decomposição eletrolítica de soluções aquosas de diversos ácidos e bases, com produção de hidrogênio e oxigênio é de aproximadamente 1.7 volts quando se utilizam eletrodos de platina, independentemente da natureza do ácido ou da base (Tabela 2.1).

TABELA 2.1 - Tensão de decomposição e sobretensão na eletrólise de soluções aquosas 1N com eletrodos de Pt.

ELETRÓLISE	V_d	PRODUTOS	E^0	$\eta = V_1 - E^0$
HNO_3	1,69	H_2, O_2	1,23	0,46
H_2SO_4	1,67	H_2, O_2	1,23	0,49
HCl	1,31	H_2, Cl_2	1,37	-0,06
NaOH	1,69	H_2, O_2	1,23	0,46
KOH	1,67	H_2, O_2	1,23	0,44
$CUSO_4$	1,49	Cu, O_2	0,51	0,98

Quando uma tensão elétrica muito pequena aplica-se através dos eletrodos, os íons H^+ se movimentam em direção ao eletrodo negativo (cátodo) e são descarregados para formar gás hidrogênio. De uma maneira similar os íons OH^- movimentam-se em direção ao eletrodo positivo (ânodo) e são descarregados para formar gás oxigênio, tão pronto como aparecem in dícios destes produtos nos eletrodos, o sistema constitui um sistema galvânico com uma tensão elétrica (denominada tensão química) em oposição à tensão elétrica aplicada.

Durante a aplicação inicial da tensão externa en tre "a" e "b" 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 difundem lon ge dos eletrodos. A corrente residual é portanto requerida pa ra manter as concentrações apropriadas do hidrogênio e oxigê nio nos eletrodos. Aumentando-se a tensão aplicada, as concentrações de hidrogênio e de oxigênio necessárias para se oporem à tensão aplicada se tornam maiores, a difusão será mais rápida, e a corrente residual aumenta. Haverá, (figura 2.1) uma etapa entre "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 eletr dos, a tensão química não pode mais aumentar e, se aumentarmos mais a tensão aplicada, a eletrólise prosseguirá, graças a uma tensão elétrica resultante que a favorece. Isso ocorre no segmento "c-d" da figura 2.1 o qual é geralmen

mente extrapolado até corrente nula para dar o valor da tensão aplicada, (D) na qual ocorre 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 decomposição prática. No caso de soluções aquosas de ácidos e alcális com um número de diferentes metais (e.g., platina, níquel), como eletrodos, o valor da tensão de decomposição alcança 1,7 volts aproximadamente.

No sistema hidrogênio-oxigênio, se todos os constituintes da célula estiveram no estado-padrão, e considerando o sistema como termodinamicamente reversível, a tensão de decomposição padrão (E_0) (em temperatura e pressão constantes) poderia estar relacionada à variação da entalpia livre padrão (ΔG_0) ou à afinidade química (A_0) por.

$$A_0 = - \Delta G_0 = - ZF E_0 \quad (2.1)$$

onde: Z = número de elétrons envolvidos em cada reação eletrodica para produzir uma mol de H_2 no cátodo ou meia mol de O_2 no ânodo.

F = constante de Faraday (96.500 Columb).

Para este sistema a variação da entalpia livre padrão a 25°C e a 1 atm. de pressão é - 56,7 Kcal (-237,4 kJ). Daqui a tensão de decomposição padrão corresponde a 1,229 volts. A dife-

rença de potencial reversível ou termodinâmica, ($U_{I=0} = E_{REV}$), da célula galvânica esta dada pela conhecida equação de Nernst (Vide apêndice 1).

$$U_{I=0} = E_{REV} = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{(\text{atividades dos produtos})}{(\text{atividades dos reatantes})} \quad (2.2)$$

No sistema da eletrólise da água os íons H^+ e OH^- estão presentes no cátodo e ânodo, respectivamente. As atividades destes íons estão relacionadas à concentração do eletrólito (pela definição do pH de uma solução). A concentração iônica do eletrólito apresenta um efeito da diferença de potencial termodinâmico da célula segunda a equação (2.2).

Usando a equação (2.2) para a eletrólise da água da:

$$E_{REV} = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (2.3)$$

a qual pode-se simplificar para dar:

$$E_{REV} = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln K \quad (2.3 a)$$

Portanto, a escolha do eletrólito dependerá principalmente das

considerações da condutividade. A água pura é um condutor deficiente por conseguinte para acrescentar sua condutividade é necessário usar ácidos ou álcalis como eletrólito entre os mais preferidos: ácido sulfúrico, hidróxido de Potássio e hidróxido de sódio. Na prática, o eletrólito ótimo será aquele que toma em conta a condutividade, custo e corrosividade. Industrialmente os ácidos e sais não são usados devido a seus efeitos corrosivos e prefere-se o hidróxido de potássio frente ao hidróxido de sódio porque é menos corrosivo.

Soluções de concentrações elevadas de hidróxido de potássio são utilizados devido às máximas condutividades que elas apresentam neste sistema (Vide Apêndice V).

2.4 - EFICIÊNCIA DA CORRENTE E DA TENSÃO.

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

$$\eta = \frac{\text{Energia teórica}}{\text{Energia atual}}$$

A energia elétrica é o produto da quantidade de eletricidade e da tensão elétrica aplicada. Se (Z) é o número de Faradays de eletricidade teoricamente requerida para a reação de uma

mol de substância e p é o número total de moles de substância transformada, então

$$Y = (E_{REV} / V) (z F p / Q)$$

Onde. E_{REV} = Diferença do potencial teórica ou voltagem teórica requerida para o processo reversível.

V = voltagem de operação da célula

$z F p$ = quantidade teórica de eletricidade

Q = quantidade de eletricidade atual que passa através da célula

Por outra parte, a eficiência de corrente:

$$\text{Eficiência de corrente} = \frac{\text{corrente teórica}}{\text{corrente atual}} = \frac{z F p}{Q}$$

A eficiência de corrente é muito elevada para o sistema H_2 / O ao redor de 0,99, devido a que não há reações paralelas e as perdas causadas por dissipação e recombinação de produtos são desprezíveis.

A Eficiência da voltagem define-se por:

$$\text{Eficiência de Voltagem} = (E_{REV} / V)$$

A voltagem de operação da célula é novamente maior que 1,23 Volts. Com eletrodos de platina, a evolução gasosa começa a 1,7 volts e numa célula industrial a voltagem atual é um pouco maior que 2,0 volts.

Como a eficiência da corrente é muito elevada, a eficiência de energia da célula será fortemente dependente na eficiência da voltagem a qual é demasiada baixa (aproximadamente 0,6).

A diferença entre as voltagens da célula atual e teórica deve-se aos três componentes seguintes:

- i) Sobretensão de Ativação (η_A)
- ii) Sobretensão de Concentração (η_{con})
- iii) Queda ohmica devido às resistências (R) do eletrólito, diafragma e eletrodos.

A voltagem de operação da célula pode ser definida como

$$V = E_{rev} + \eta_A + \eta_{con} + IR \quad (2.4)$$

Cada uns destes componentes variarão em importância dependendo do tipo de sistema eletroquímico que está sendo considerado.

2.5. SOBRETENSÕES

Para um sistema eletrodico termodinamicamente reversível sob condições de equilíbrio a tensão no eletrodo corresponde ao valor reversível. Se uma tensão externa se aplica ao eletrodo o sistema chega a ser irreversível e por conseguinte sua tensão muda. A magnitude do desvio da ten

são de um eletrodo em funcionamento, em relação a sua ten
são reversível, pode ser expressa pela sobretensão η que é
definida por

$$\eta^* = g - g_{rev} \quad (2.5)$$

onde g = potencial de Galvani em presença da corrente ($I \neq 0$).

g_{rev} = potencial de Galvani no equilíbrio ($I=0$). Análogo
mente ao eletrodo simples, o potencial da célula quando
há fluxo de corrente, V_I , é distinto ao valor em equilíbrio
 V_{rev} (na ausência de corrente $I=0$), de modo que a sobretensão to-
tal para a célula de eletrólise resulta:

$$\eta = V_I - V_{rev}$$

A sobretensão total pode ser subdividida em di-
ferentes tipos os quais têm sido amplamente discutidos por
KORTUM [37]:

- | | | |
|----|---|-------------------------------|
| a) | Sobretensão de ativação ou de transferência de carga η_A | |
| b) | " de Difusão η_D | } Sobretensão de Concentração |
| c) | " de Reação η_R | |
| d) | " de Cristalização η_K | |
| e) | " de Resistência η_Ω | |

Para o sistema H_2/O_2 são de importância as sobre-
tensões de Ativação, Concentração e de Resistência.

2.5.1. Sobretensão de Ativação

A sobretensão de ativação é importante na evo-
lução gasosa, particularmente hidrogênio - oxigênio.

O processo parcial característico de uma reação eletroquímica é a passagem dos portadores de carga elétrica através da interfase eletrodica. Este passo designa-se como reação de transferência e ocorre ultrapassando a barreira de energia dentro da camada de transferência.

A sobretensão de ativação é basicamente um fenômeno da cinética eletrodica e surge devido à irreversibilidade termodinâmica do processo eletrodico. Se uma reação eletrodica é conduzida a uma velocidade apreciável o potencial do eletrodo deve ser alterado para manter o fluxo de corrente, e quanto maior seja o cambio de potencial devido à corrente, mais irreversível será o processo. Por comparação entre a cinética eletrodica e a teoria das velocidades absolutas das reações, haverá sempre uma etapa a qual determina a velocidade; a sobretensão, portanto, pode ser considerada como a tensão extra necessária para reduzir a barreira energética da etapa que determina a velocidade de modo que a reação eletrodica proceda a uma velocidade desejada.

A velocidade de um processo eletrodico depende, entre 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 eletrodica, a variação do potencial e a concentração das partículas carregadas devem ser conhecidas como uma função da distância desde a superfície eletrodica.

Daqui, a cinética eletródica é estreitamente associada aos conceitos da dupla camada eletroquímica.

A dupla camada tem sido estudada por diversos autores (38-41). O primeiro conceito, e o mais simples de distribuição de carga se deve a Helmholtz, que sugeriu que a diferença de potencial se situa entre duas camadas de cargas elétricas de sinais opostos. Essa é a origem do termo da dupla camada elétrica, usado para denominar a disposição de partículas elétricas que existem na interface. Este sistema é equivalente a um condensador de placas paralelas, e a dupla camada deve apresentar uma capacitância, tal como o condensador. Medidas de capacitância da dupla camada elétrica e da influência que sobre ela exercem parâmetros, como concentração do eletrólito, mostraram que o modelo de Helmholtz não era satisfatório. Gouy e Chapman¹ sugeriram que a estrutura da parte referente à solução da camada eletroquímica não era rígida, mas difusa devido à agitação térmica dos íons em solução e das forças elétricas existentes entre esses íons. Stern sugeriu que a dupla camada eletroquímica era uma combinação de uma camada rígida, na qual são adsorvidas algumas substâncias, na superfície metálica, e uma camada difusa. O moderno modelo qualitativo da dupla camada eletroquímica numa interface metal/solução se deve a GRAHAME,^[42] que sugeriu um modelo da tripla camada, incluindo uma "camada de Helmholtz interna" composta de íons especificamente adsorvidas, uma "camada de Helmholtz externa" que está formado de íons adsorvidos devido às forças eletrostáticas e finalmente uma "camada difusa". A

influência das bolhas gasosas liberadas eletroliticamente sobre a espessura da dupla camada tem sido estudado por Janssen e Hoogland (43).

Além de considerar a dupla camada eletroquímica entre o metal e a solução eletrolítica a qual tem que ser vencida pela sobretensão de ativação, um outro aspecto que afeta esta sobretensão é a cinética eletródica das reações reversíveis e irreversíveis. A cinética do REH e RED tem sido tratado com detalhe por E R D E Y - GRUZ - (31). Considerando as velocidades das reações e as densidades das correntes anódica e catódica, a sobretensão pode ser relacionada à densidade de corrente pela equação de Butler-Volmer.

$$J = J_0 \left\{ \exp \left(\frac{-\alpha z F \eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right) \right\} \quad (2.6)$$

onde

J = densidade de corrente total

J_0 = densidade de corrente de troca

α = Coeficiente de transferência

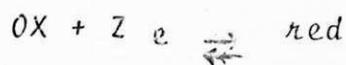
R = Constante universal dos gases

T = Temperatura absoluta

η = Sobretensão de ativação

Para verificação desta equação (Vide Apêndice II)

A equação (2,6) corresponde ao modelo de reação representa-
do por



A equação (2,6) pode ser simplificada para os seguintes ca
sos

i) sobretensão baixa

Neste caso uma expansão aproximada dos termos '
exponenciais conduz a

$$J = J_0 \left\{ 1 - \frac{\alpha z F \eta}{R T} - \left[1 + \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{R T} \right] \right\}$$

ou

$$J = - J_0 \frac{z F \eta}{R T}$$

Rearranjando os termos

$$\eta = - \frac{R T}{z F} \frac{J}{J_0} \quad (2.7)$$

O sinal negativo indica que, se η for positivo, J deve ser negativo, mostrando que a corrente total \bar{e} an
ódica. No caso de sobretensões baixas J \bar{e} diretamente propor
cional a η .

ii) Sobretensão elevada

Quando o valor da sobretensão \bar{e} grande, a cor -
rente catódica \bar{e} desprezível em relação a anódica, ou vice-

Os dados de Tafel disponíveis são limitados devido à dificuldade na obtenção de resultados reproduzíveis, particularmente no caso dos eletrodos de evolução gasosa. Quando ocorre a evolução do hidrogênio os eletrodos são suscetíveis de envenenamento o que implica a necessidade de um pre-tratamento cuidadoso. No caso do oxigênio é ainda mais difícil de obter resultados reproduzíveis e existem dados publicados. Isto se deve com frequência à formação de filmes delgados de óxidos sobre a superfície do eletrodo.

A escolha do material eletródico é regido pela sobretensão de ativação de diferentes metais, considerando como o mais adequado aquele que apresente a mínima sobretensão de ativação. Estes materiais são geralmente a platina, ligas de platina ou outros metais raros os quais são muito dispendiosos, fato que nos obriga a estabelecer o material ótimo considerando a sobretensão, o custo do material, sua resistência à corrosão, suas propriedades mecânicas, a fim de avaliar o custo de fabricação e de manutenção que incluem o custo de mão de obra para substituir os eletrodos.

Uma comparação feita entre o custo do mantimento e a economia de energia dará um indício da conveniência do material escolhido para constituir o eletrodo. A platina e os metais raros são talvez os mais adequados desde o ponto de vista energético uma vez que eles possuem baixas sobretensões, em contraposição, apresentam custo de manutenção elevado. Não obstante, pela eletro-deposição destes metais

sobre o Ferro ou aço os custos devem ser reduzidos, tais técnicas estão encontrando um uso crescente. Um dos materiais eletródicos mais adequados para o sistema de eletrólise da água é o níquel ou o ferro níquelado já que oferecem um baixo custo comparado com os metais raros como também baixas sobretensões. Como foi salientado na seção 2,2 o níquel também adsorve vigorosamente átomos de hidrogênio e não se dissolve anódicamente no potencial de evolução de oxigênio.

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 compensada pela difusão, migração iônica e convecção. A convecção pode ser eliminada pela agitação que por sua vez conduz à homogeneização da solução. A migração pode ser reduzida pela adição do eletrólito suporte de concentração suficientemente alta de íons envolvidos diretamente no processo eletródico. Assim a difusão através da camada de difusão seria o processo principal que causa a transferência iônica aos eletrodos. É preciso, contudo, assinalar que essas camadas de difusão são muito delgadas, com espessuras de apenas frações de milímetro. Podemos ver na figura 2.2, que o gradiente de concentração varia com a distância e, para po

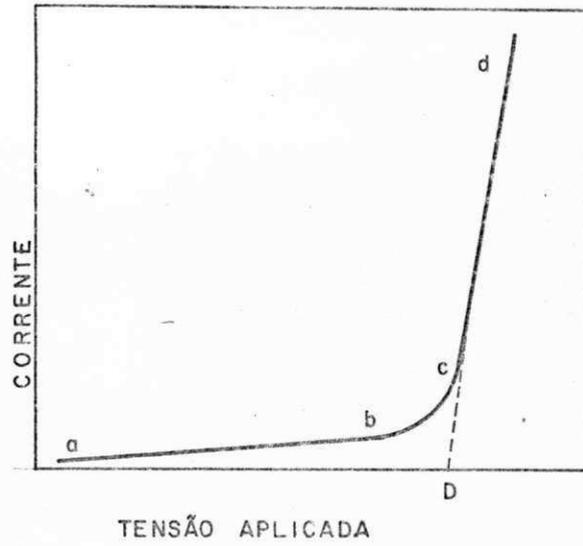


Fig. 2.1 VARIACÃO DA CORRENTE COM A TENSÃO APLICADA

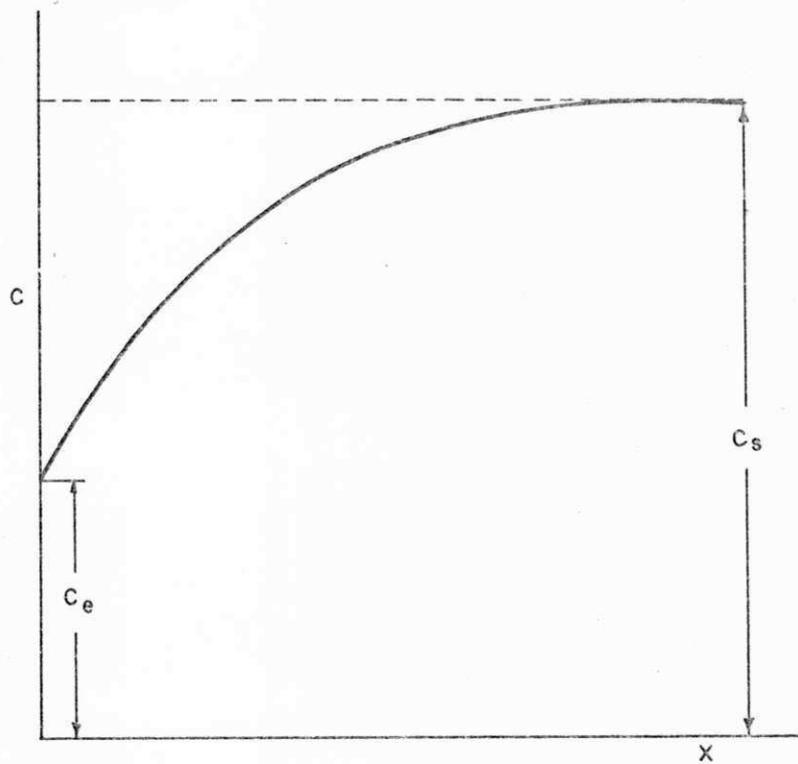


FIG. 2.2 CAMADA DE DIFUSÃO SOBRE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO

dermos usar a primeira lei de Fick para o cálculo da corrente de difusão, fazemos uma aproximação (introduzida por Nernst): numa certa distância consideramos o gradiente de concentração como sendo linear, tal como mostrado na figura 2.3, sendo a espessura da camada " δ_c ". Quando se estabelece o equilíbrio no eletrodo a velocidade de descarga dos íons pela corrente será igual a velocidade de difusão no eletrodo. Da primeira lei de Fick, o fluxo difusional (Q) pode ser exprimido em termos de densidade de corrente (J) por:

$$Q = \frac{J}{zF} = -D \left\{ \frac{dc}{dx} \right\}_{x=0} \quad (2.10)$$

visto que

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

$$\therefore \frac{J}{zF} = -\frac{D}{\delta_c} (C_s - C_e) \quad (2.11)$$

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
 $\frac{dc}{dx}$ = gradiente da concentração

A partir da equação (2.11) se pode observar que o gradiente de concentração tem um valor máximo para $C_e = 0$.

Esta condição conduz a um valor máximo da corrente e é conhecida como a "corrente de difusão limite", ou limitante (J_e)

$$J_e = \frac{Dz FC_s}{\delta} \quad (2.12)$$

J_e mostra-se na figura 2.4, a qual dá a relação entre sobretensão e densidade de corrente. A densidade de corrente permanece estacionária em J_e até que um novo processo eletroquímico começa a ocorrer, i.é., a descarga da outra espécie iônica.

A sobretensão de concentração pode ser encontrada considerando a equação de Nernst (2.2) antes de aplicar qualquer potencial externo aos eletrodos, a concentração dos íons será uniforme em toda a solução e os eletrodos estarão em equilíbrio. Este potencial de equilíbrio E_{rev} será dado por

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_s$$

Se o potencial V' é aplicado, a concentração iônica na superfície do eletrodo é C_e

$$V' = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_e$$

Então a sobretensão de concentração (η_c) é dada por

$$\eta_c = V' - E_{rev} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_e}{C_s} \quad (2.13)$$

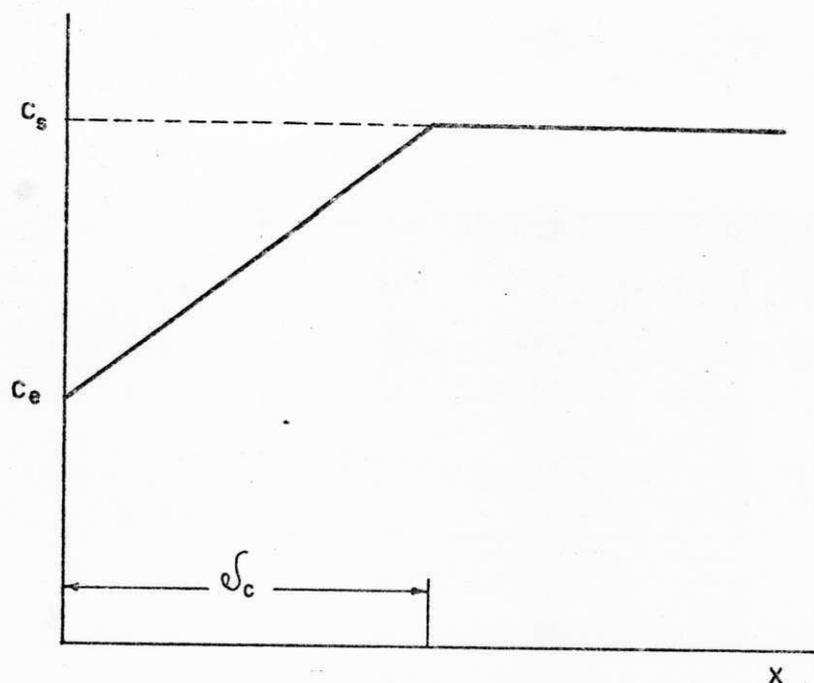


FIG. 2.3 A APROXIMAÇÃO DE NERNST

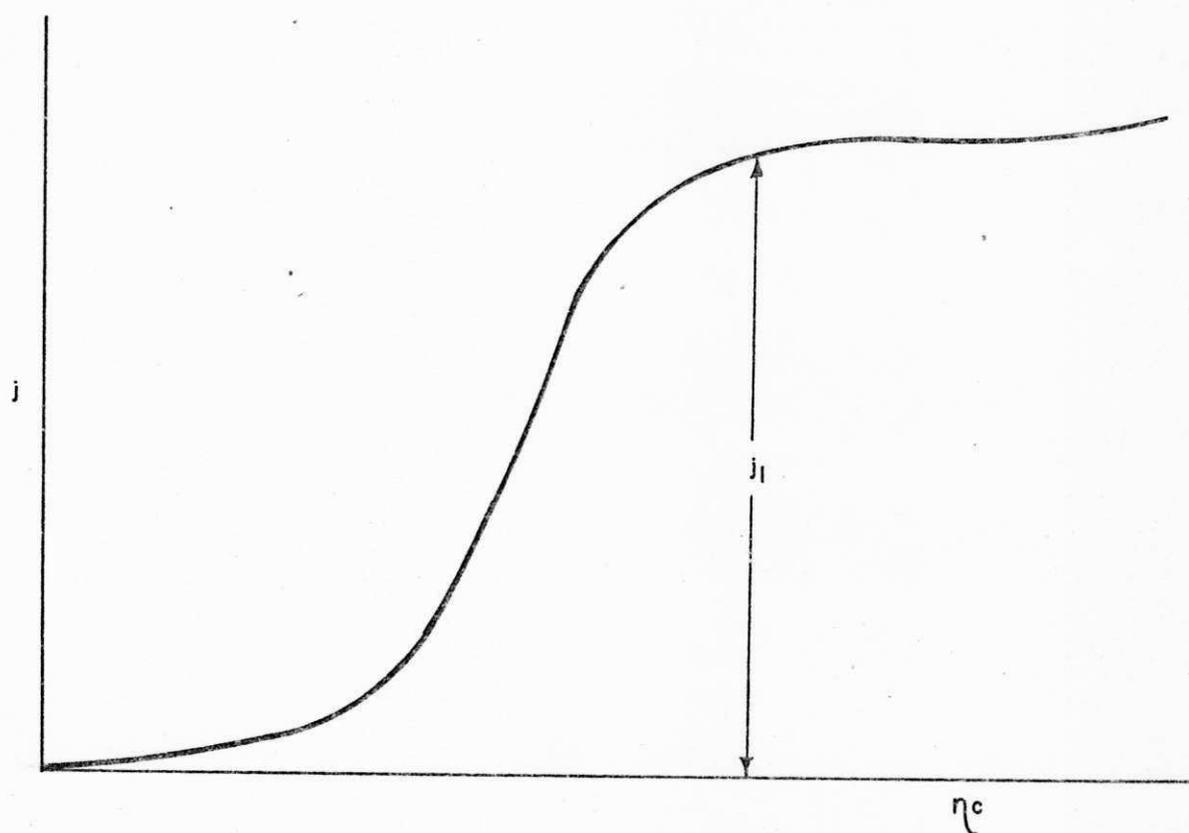


FIG. 2.4 Variação da densidade de corrente de difusão com a sobretensão de concentração.

O efeito da sobretensão de concentração pode ser reduzida pela diminuição da espessura da camada de difusão resultando em um aumento da corrente limite. Este pode ser causado pelo aumento da temperatura do eletrólito ou pela agitação do mesmo. Em sistemas com evolução gasosa nos eletrodos uma eficiente agitação pode ser produzida pelos gases liberados. Assim, no caso da eletrólise da água o efeito da sobretensão de concentração é com frequência pequeno e deve ser desprezado especialmente a densidades de corrente elevadas. Ibl e Venczel (44) demonstraram que a densidades de corrente elevadas de $2A/cm^2$ inicia-se a ruptura da camada de difusão pela evolução gasosa.

2,5,3. Sobretensão de Resistência

Esta sobretensão também tem sido designada como a "queda ôhmica" e é causada pela resistência elétrica na célula devido ao eletrólito, ao diaframa que separa o anôlito do católito e, no caso de um sistema com evolução gasosa pela presença física das bolhas de gases no eletrólito desde que elas atuam como não-condutoras. No caso de uma cêlula de eletrólise da água, onde se liberam gases em ambos eletrodos, a queda ôhmica será significativa e muito maior que as sobretensões de ativação e concentração para o sistema.

A condutividade de um eletrólito (K) pode-se relacionar com a densidade de corrente nos eletrodos (J), a queda ôhmica (η_{Ω}) e a distância entre os eletrodos (l) pela seguinte equação

$$K = \frac{J \cdot l}{\eta_{\Omega}} \quad (2.14)$$

Murakawa e Nagaura (70) usaram um eletrodo "seccionado" para medir as correntes ao longo do eletrodo e sugeriram que a densidade de corrente diminui desde o fundo ao topo da célula. Seus resultados adaptam-se ao menos qualitativamente, às expectativas baseadas sobre os princípios fundamentais. Quando acontece a evolução gasosa ao longo de uma superfície eletródica vertical, as bolhas ascendem devido à força de flutuação (se o eletrólito está em movimento, a elevação das bolhas dever-se-á às forças de arrasto). O tempo requerido para que uma bolha gasosa se libere num ponto da superfície eletródica e alcance o topo da célula será aproximadamente proporcional à distância deste ponto até o topo da célula. Consequentemente a fração em volume do gás no eletrólito gradualmente aumenta com a elevação, como resultado, a condutividade da suspensão (fluxo bifásico) diminui na mesma direção. O trabalho de Tobias (49) fornece um tratamento teórico do problema da evolução gasosa e seu efeito sobre a distribuição de corrente. Para simplificar o tratamento matemático ele fez as seguintes suposições:

- a) O eletrodo é equipotencial, i.é., não existe efeito terminal
- b) A distribuição do tamanho das bolhas em todos os níveis é a mesma e constante para todas as densidades de corrente
- c) As bolhas atingem sua velocidade de estado estacionário (instantânea) imediatamente depois da separação da superfície eletródica

- d) A velocidade de elevação das bolhas independe da profundidade
- e) A velocidade da elevação das bolhas independe da concentração em volume do gás
- f) Os efeitos da coalescência e as correntes de convecção sobre o movimento da bolha são desprezados
- g) A polarização é linear sobre a faixa de densidades de corrente que acontecem dentro de uma célula
- h) O fluxo da corrente é unidireccional, ou ao menos a curva das linhas de fluxo é desprezível

As suposições feitas por Tobias permitiram definir uma velocidade média na qual os gases libertados se elevam através do eletrólito.

Torpe et alii. [54] estudaram a distribuição do tamanho da bolha numa célula de eletrólise da água tirando fotografias das bolhas e pela aplicação da lei de Stokes ao sistema. Ambos métodos deram resultados similares. Seus resultados sobre a distribuição do tamanho das bolhas são mostrados na figura 2,7.

Tobias [49] tem deduzido uma equação que relaciona a densidade de corrente local com a distância vertical ao longo do eletrodo partindo da equação de Bruggeman (47):

$$i_x = i_0 [1 - \delta_x]^{-3/2} \quad (2.16)$$

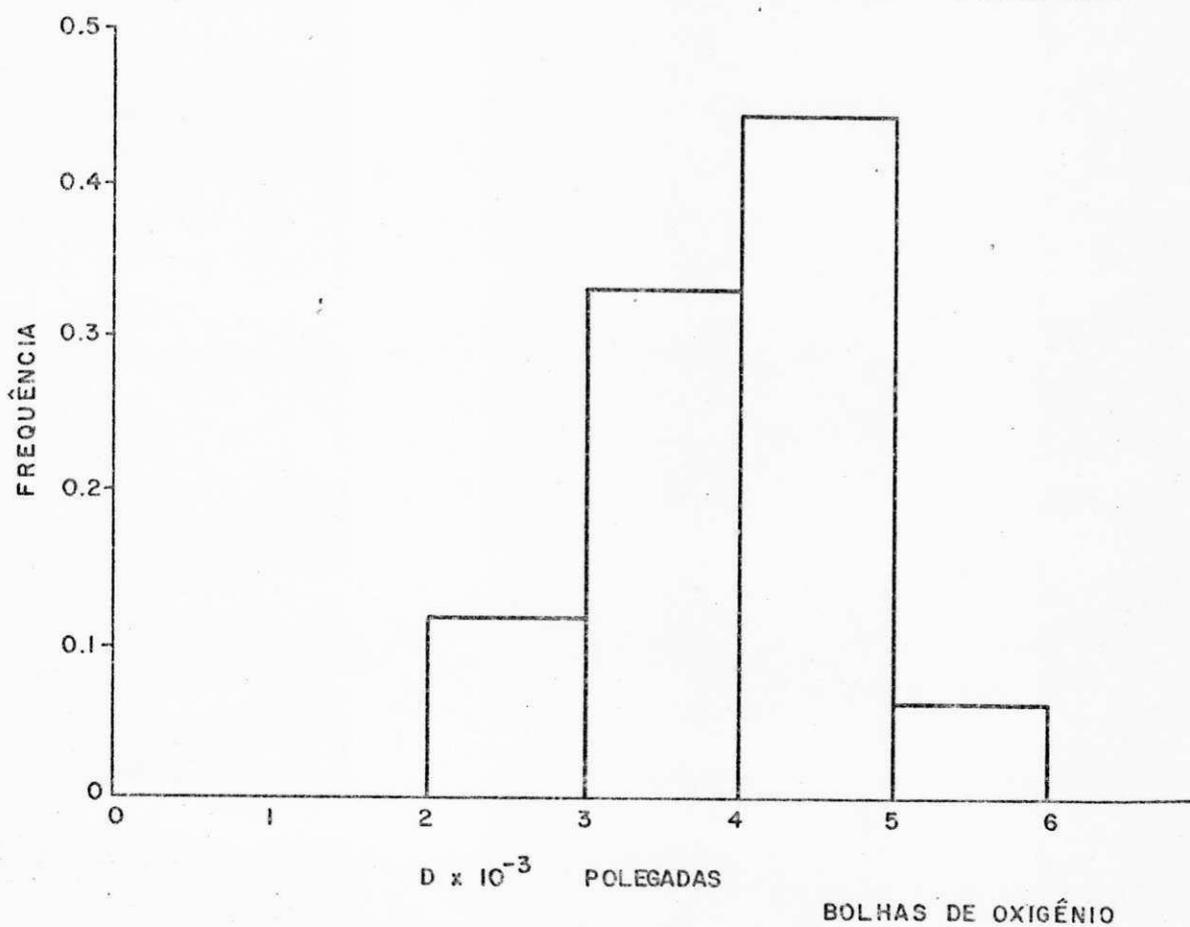
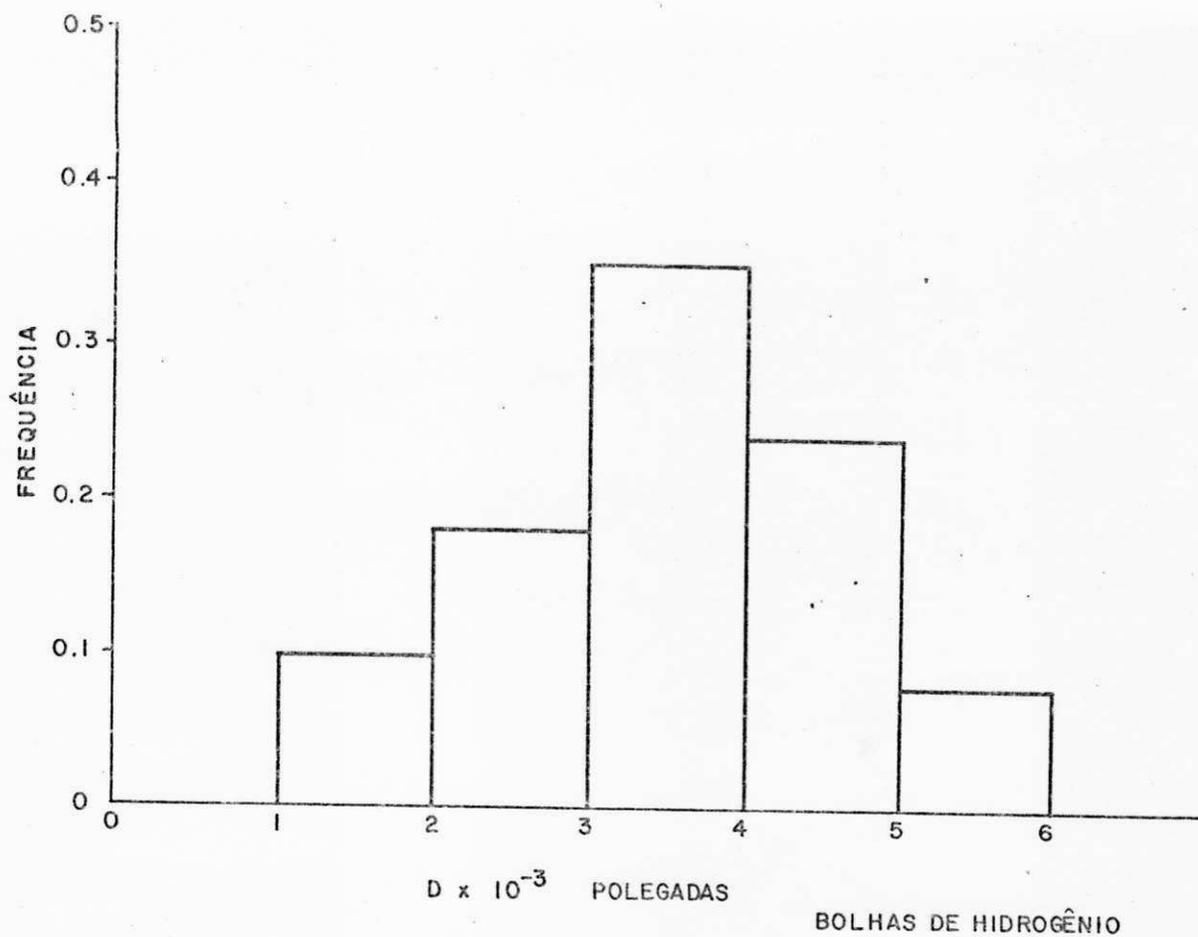


FIG. 2.7 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS BOLHAS PARA UMA CÉLULA DE ELETROLISE D' ÁGUA NUMA SOLUÇÃO 1N KOH, 1 ATM, 25°C. (ref. 54).

onde

κ_x = resistividade do eletrólito contendo as
bolhas de gás ao nível x

κ_f = resistividade do eletrólito livre de gás

f_x = fração em volume do gás no eletrólito ao
nível x

Da dependência do potencial sobre a densidade de corrente, a resistência e a polarização, Tobias, obteve a seguinte equação

$$\frac{U}{\kappa_f d} = \{ \mu' + (1 - f_x)^{-3/2} \} J_x \quad (2.17)$$

onde

U = porção da tensão aplicada a célula que
depende da corrente. J_x

d = distância entre os eletrodos

J_x = densidade de corrente local ao nível x

μ' = parâmetro de polarização, adimensional = $\frac{B}{\kappa_f \cdot d}$

O parâmetro de polarização tem sido discutido por Wagner (46) entre outros e toma em conta as inclinações da equação de Tafel (anódica e catódica) na forma linear. (B) e a condutividade de eletrólito.

A fração em volume do gás pode ser expresso por

$$f_x = C \int_0^x J_x d_x \quad (2.18)$$

Onde

$$C \bar{e} \text{ a constante adimensional} = \frac{RT}{pZ F v_s d}$$

P = pressão parcial do gás liberado nos eletrodos

v_s = velocidade média de elevação da bolha

d = separação entre eletrodos

Diferenciando a equação (2.18).

$$d\delta_x = C j_x dx \quad (2.19)$$

Eliminando J_x entre (2.17) e (2.19), rearranjando e integrando.

$$\frac{C U}{n_f d} \int_0^x \{ \mu^+ (1 - \delta_x)^{-3/2} \} d\delta_x \quad (2.20)$$

Para obter uma solução exata de δ_x supõe-se que a contribuição da polarização é desprezível $\mu = 0$, logo integrando entre os limites dados.

$$\frac{C U}{n_f d} \int_0^x dx = \int_0^{\delta_x} (1 - \delta_x)^{-3/2} d\delta_x = 2 \{ (1 - \delta_x)^{-1/2} \}_0^{\delta_x}$$

$$\frac{C U}{n_f d} X = 2 \{ (1 - \delta_x)^{-1/2} - 1 \} = \frac{2}{(1 - \delta_x)^{1/2}} - 2$$

$$(1 - \delta_x)^{1/2} = \frac{2}{\frac{C U X}{n_f d} + 2} \quad (2.21)$$

Adimensionalizando

altura adimensional $X = \frac{x}{h}$

parâmetro do efeito fasoso $K = \frac{R T u h}{p z F V_{\Delta} d^2 n}$

altura da coluna do eletrólito numa célula = h

Então.

$$(1 - \delta_x)^{1/2} = \frac{2}{K \left(\frac{x}{h}\right) + 2} = \frac{2}{K X + 2} \quad (2.22)$$

$$(1 - \delta_x) = \frac{2^2}{(K X + 2)^2}$$

$$\delta_x = 1 - \frac{4}{(K X + 2)^2} = \frac{(K X + 2)^2 - 4}{(K X + 2)^2}$$

$$\delta_x = \frac{(K X)^2 + 4 K X}{(K X + 2)^2} \quad (2.23)$$

A variação da fração em volume do gás como uma função de X para diferentes valores de K se apresenta na figura 2.8.

Combinando (2.22) com (2.17), considerando $\mu = 0$ e rearranjando obtêm-se uma importante relação entre a densidade de corrente local e a distância vertical.

$$J_x = \frac{8K}{hC (K X + 2)^3} \quad (2.24)$$

Várias relações úteis podem ser obtidas por combinações simples das equações precedentes.

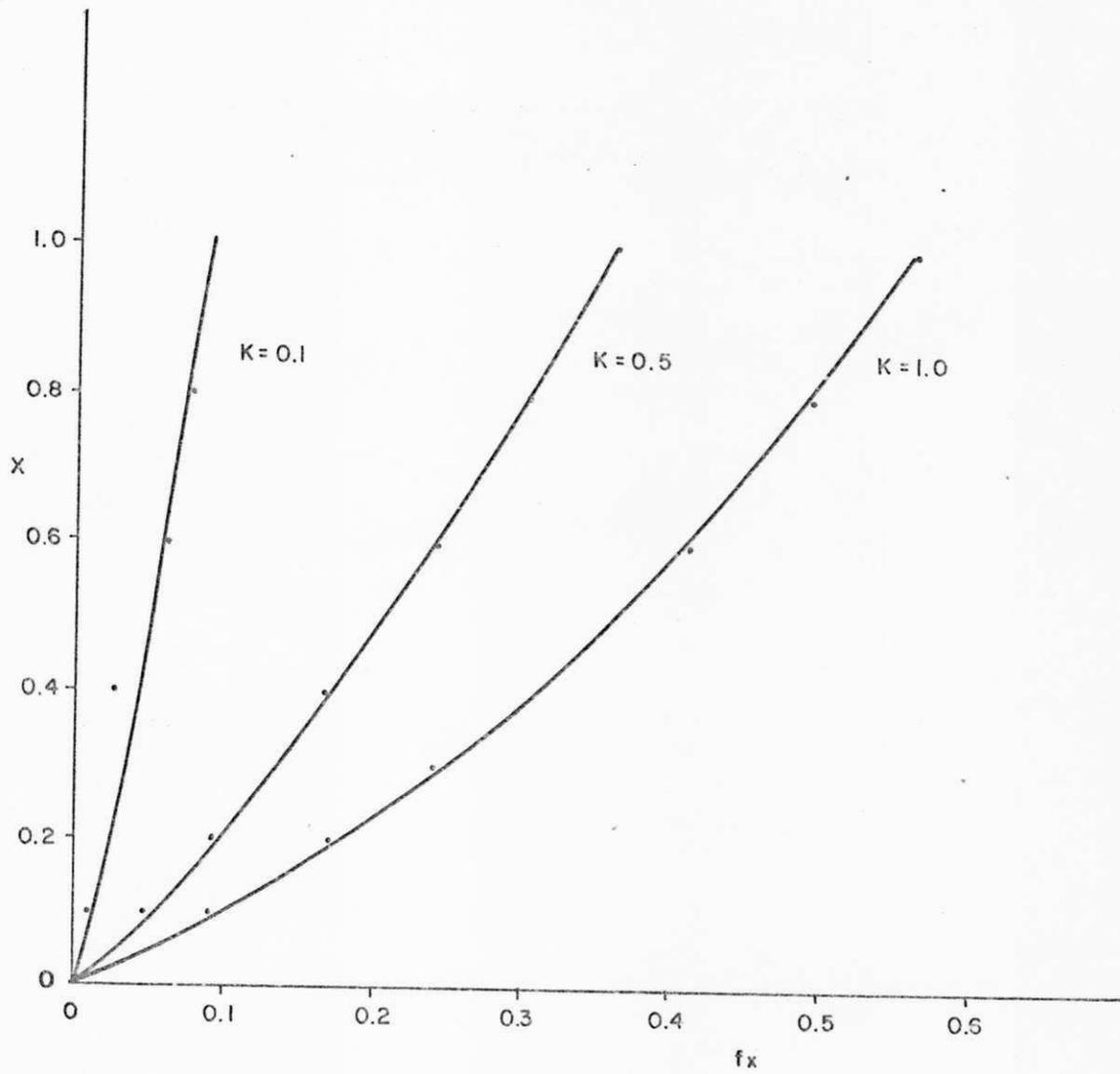


FIG. 2.8 FRAÇÃO EM VOLUME DO GÁS EM FUNÇÃO DA ALTURA REDUZIDA.

1. A relação entre a corrente total I .

$$I = J_{av} h b = h b \frac{1}{h} \int_0^h J_x dx = b \int_0^h \frac{8 K}{(Kx+2)^3} dx$$

$$I = \frac{8 K b}{ch} \int_0^h \frac{dx}{(K \frac{x}{h} + 2)^3}$$

$$I = \frac{b (K^2 + 4K)}{c(K+2)^2} \quad (2.25)$$

onde b é a largura do eletrodo

Na figura 2.9 se representa a razão de densidade de corrente local e média (combinando as equações 2.24 e 2.25) como uma função da altura reduzida

$$\frac{J_x}{J_{av}} = \frac{8 K (K+2) (Kx+2)^3}{(K^2 + 4K)}$$

Para $K = 0,1; 0,5$ e $1,0$.

2- A partir da equação (2.24) tiramos o valor de K para encontrar uma dependência de K com a densidade de corrente.

$$K = 2 \left[- \frac{1}{(hcJ_{av}-1)^{1/2}} \right]^{-2}$$

Somando e subtraindo hcJ_{av} simultaneamente no numerador do primeiro termo e rearranjando tem-se

$$K = 2 \left[1 - (1 - 1 / hcJ_{av})^{-1} \right]^{1/2} - 2 \quad (2.26)$$

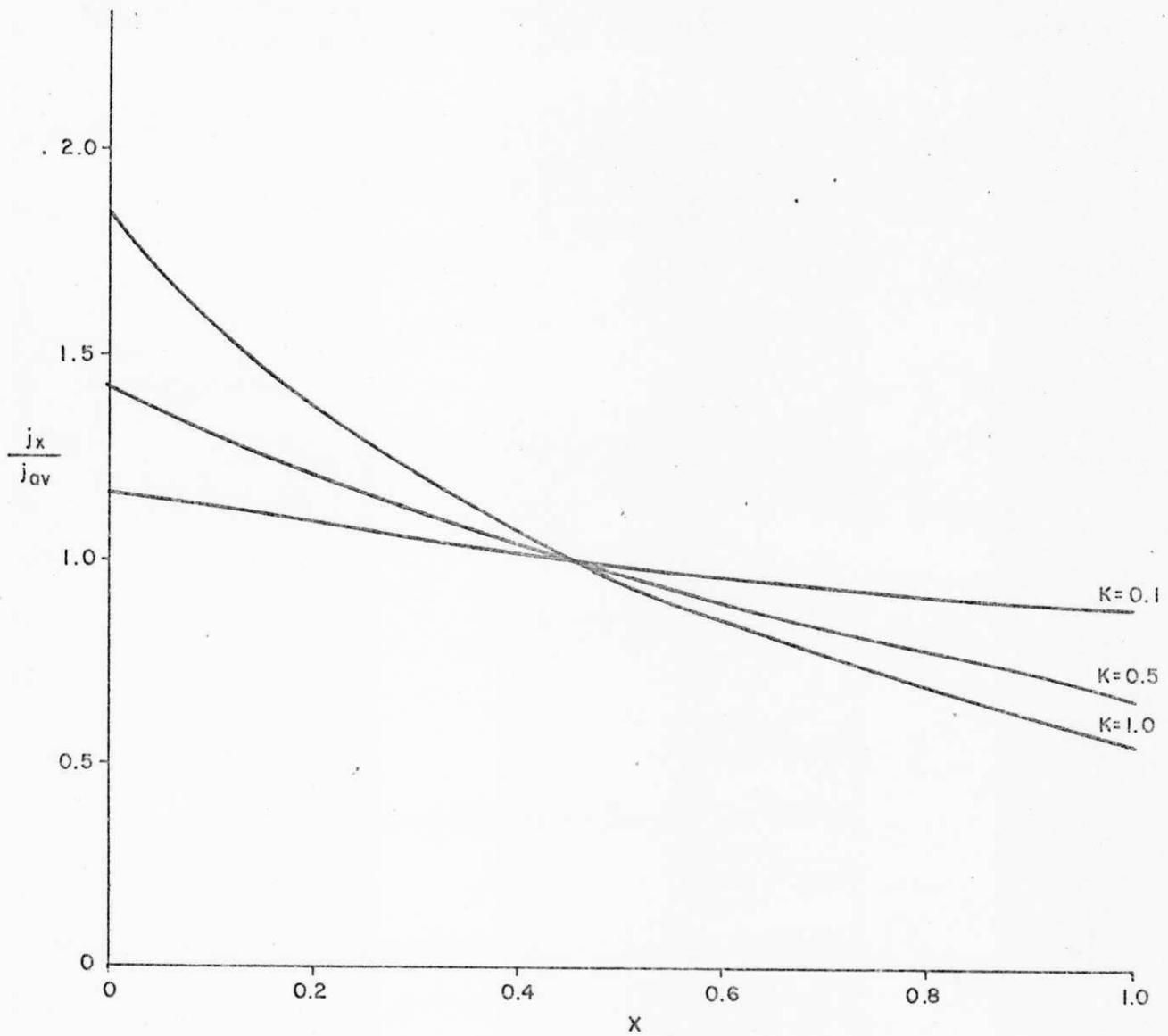


FIG. 2.9 GRAFICO DE j_x / j_{av} EM FUNÇÃO

DA ALTURA REDUZIDA x .

A equação (2.26) tem sido ploteada na figura 2.10
 Para valores baixos de K ($< 0,15$)

$$K \approx C h J_{av}$$

Nesta região, K , é diretamente proporcional à corrente aplicada e à profundidade da célula e, a partir da definição de C e K , é inversamente proporcional à velocidade de elevação média das bolhas e à separação dos eletrodos.

3. Resistência ôhmica média efetiva do eletrólito e do gás na célula (R_{eff}) relativa à resistência do eletrólito livre de gás (R) à mesma profundidade da célula é expressa por:

$$\frac{R_{eff}}{R} = \frac{(K + 2)^2}{K + 4} \quad (2.27)$$

4. A fração média em volume do gás é dado por

$$\delta_{av} = \int_0^1 \delta_x \cdot dx = \frac{K}{K + 2} \quad (2.28)$$

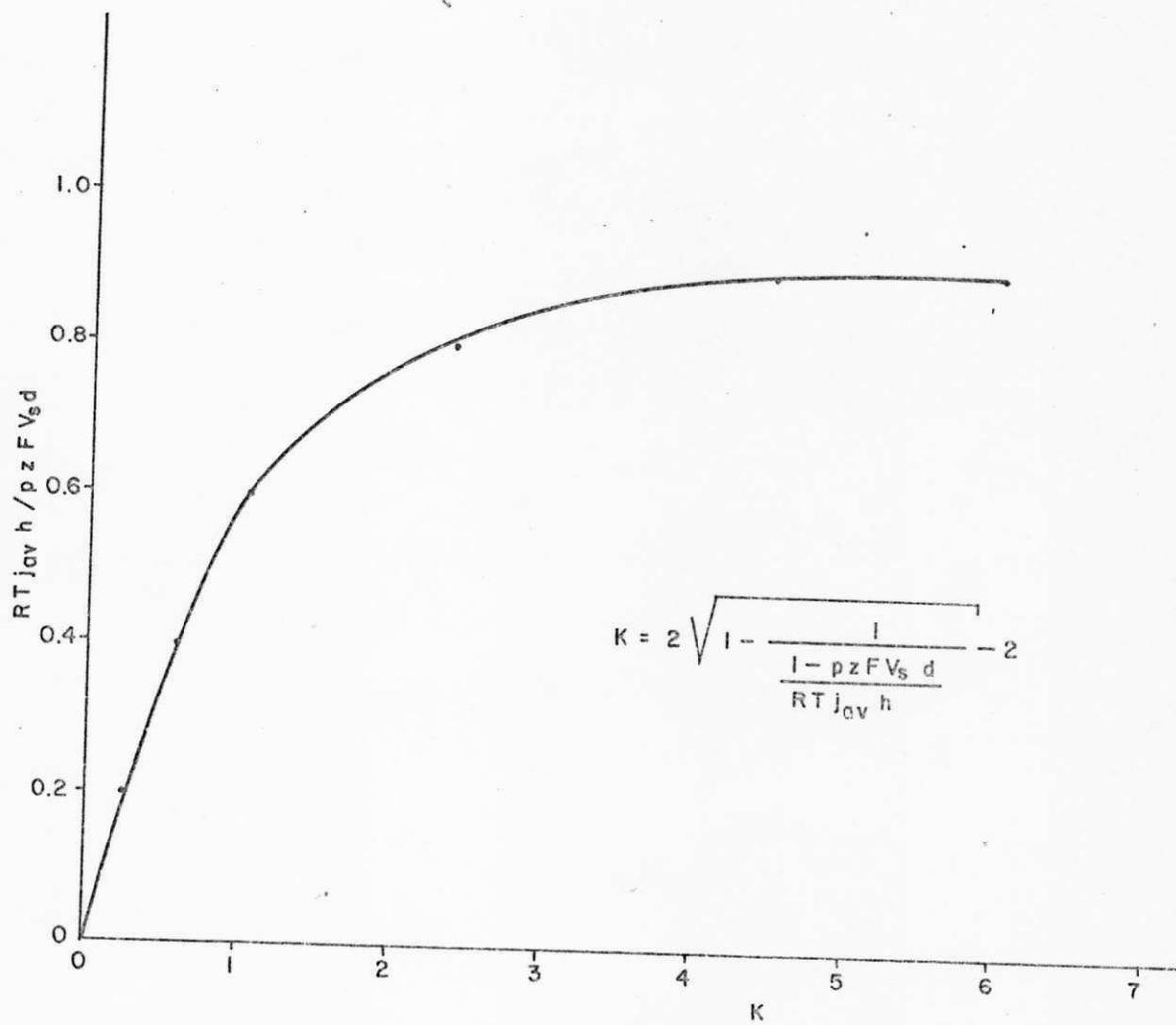


FIG. 2.10 DEPENDÊNCIA DE K SOBRE A
CORRENTE APLICADA

A figura 2,11 ilustra as equações (2,27) e (2,28), mostrando que a percentagem da resistência efetiva da dispersão entre os eletrodos aumenta mais rapidamente que a fração em volume dos gases. A figura 2.12 mostra um diagrama de δ_{av} Vs. o grupo adimensional Φ que envolve a corrente total (I).

Devido ao efeito das bolhas de gás sobre a resistividade do eletrólito, e as aproximar os eletrodos cada vez mais perto não resultaria numa redução proporcional da queda ôhmica. De fato, é fácil notar que haverá uma distância ótima dos eletrodos para o qual ocorrerá um aumento da queda ohmica.* Tobias (49), propôs uma relação para encontrar a resistência efetiva mínima (R_{eff})

$$R_{eff} = \frac{A}{\delta_{av} (1-\delta_{av})^{3/2}} \quad (2.29)$$

Onde a constante, A, agrupa todos os termos que não dependem da distância. Derivando a equação (2.29) com respeito a δ_{av} e colocando a derivada igual a zero, obtem-se, $\delta_{av} = 0,4$. Isto significa que a resistência ôhmica está num mínimo quando os eletrodos estão numa distância tal que a fração média em volume do gás entre esses eletrodos é 0,4. Este valor está provavelmente fora das faixas de operação usuais, porém, a resistência ohmica diminui lentamente com a distância quanto ($\delta_{av} > 0,2$). Por conseguinte, o valor de 0,2 pode ser

* A fração em volume do gás varia em razão inversa à separação dos eletrodos.

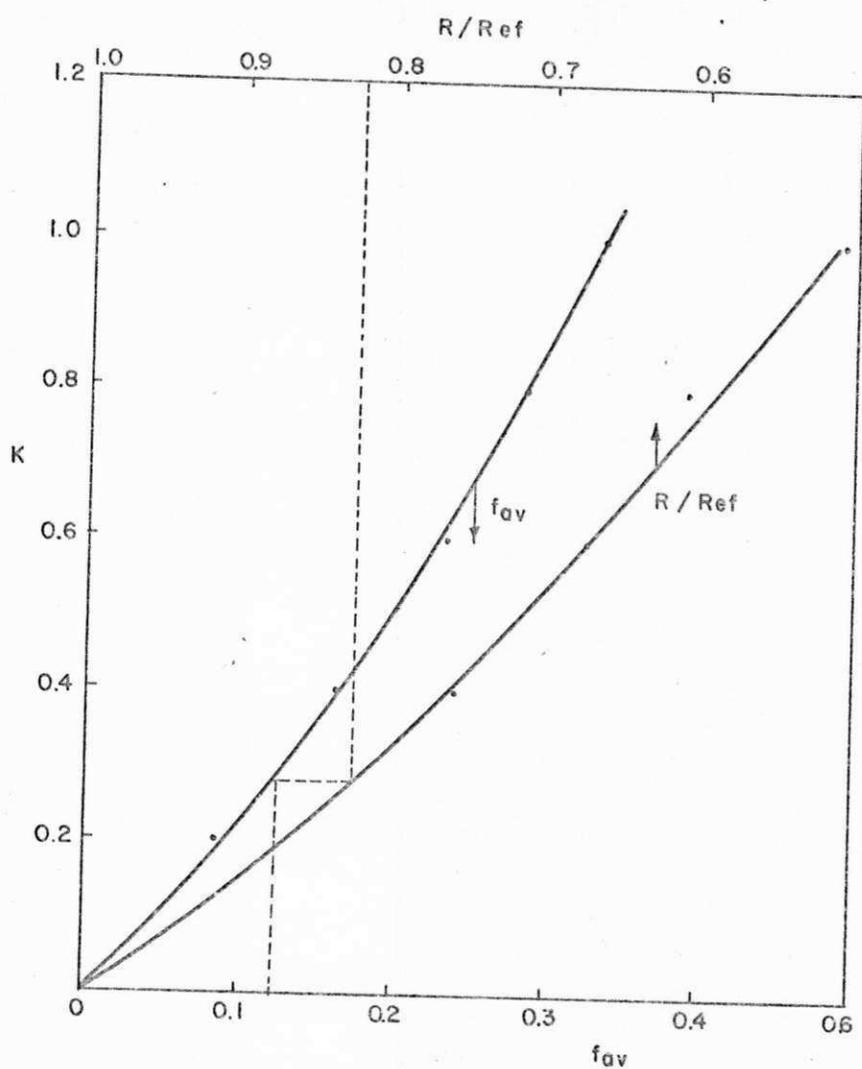


FIG. 2.11 RELAÇÃO ENTRE A FRAÇÃO EM VOLUME DO GÁS, RESISTÊNCIA , E K PARA A EVOLUÇÃO GASOSA EM ELETRODOS DE PLACAS PARALELAS.

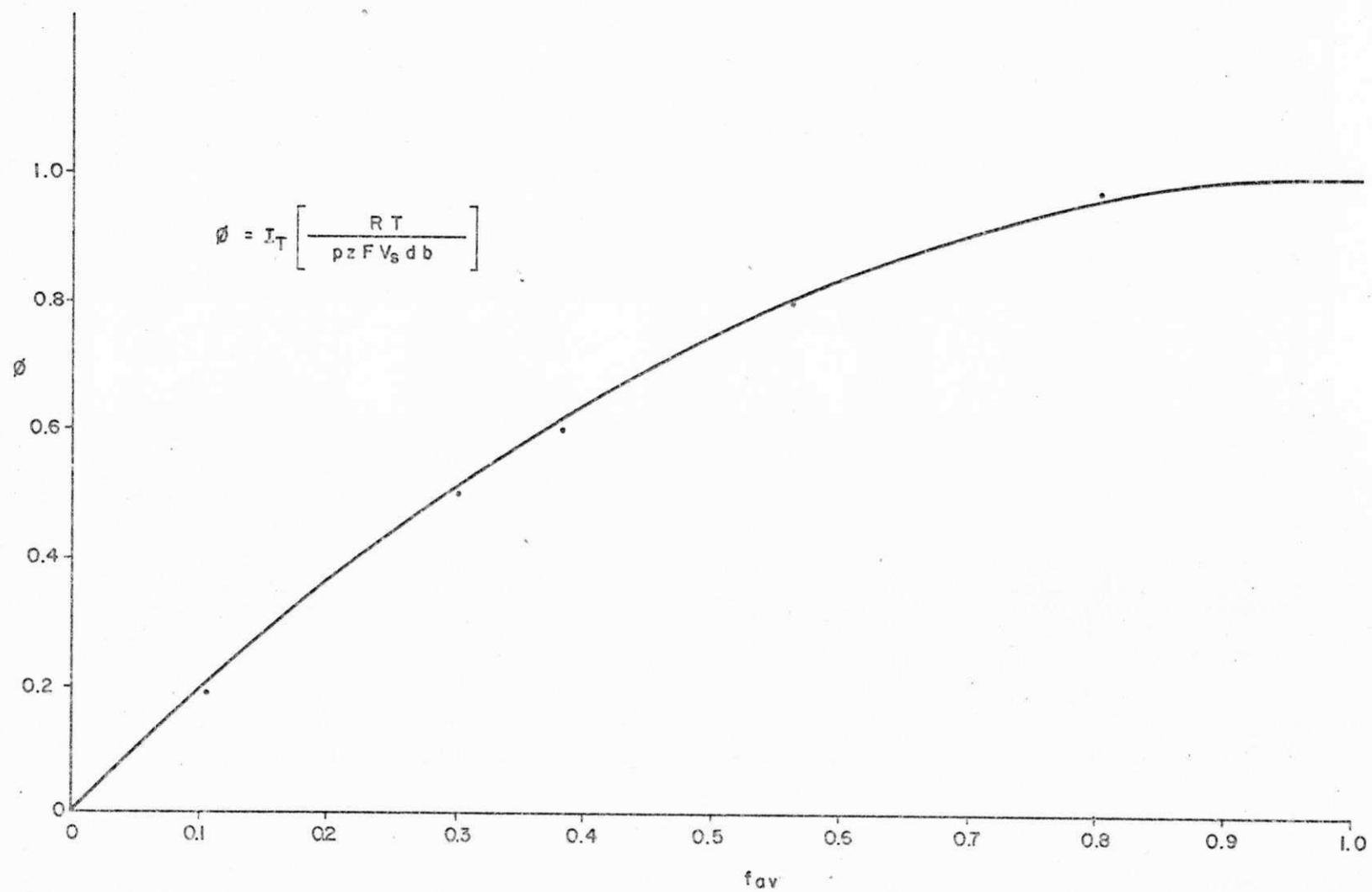


FIG. 2.12 FRAÇÃO MÉDIA EM VOLUME DO GÁS EM FUNÇÃO DA CORRENTE TOTAL.

considerado um valor ótimo para a fração em volume de gás.

Para obter a equação (2.23), Tobias considerou a polarização constante ($\mu' = 0$). Contudo, se se toma em conta a polarização, integrando a equação (2, 20) e adimensionalizando, encontra-se uma relação entre X e f_x .

$$K X = \mu' f_x + 2 (1 - f_x)^{-1/2} - 2 \quad (2.30)$$

Nesta última equação as variáveis f_x e j_x não estão evidentes, portanto, não podem ser expressas como uma função de X . Não obstante, pode ser efetuada uma aproximação ao substituir o termo $(1 - f_x)^{-3/2}$ na equação (2, 17) pelos primeiros dois termos da sua expansão binominal, i. e., $(1 + \frac{3f_x}{2})$.

Com esta substituição a variação da densidade de corrente em função de X , K e μ pode ser obtida por simples etapas algébricas.

$$\frac{j_x}{j_{av}^2} = \frac{3}{2} K \{ (\mu' + 1)^2 + 3 K X \}^{-1/2} \{ (\mu' + 1)^2 + 3 K \}^{1/2} - (\mu' + 1) \}^{-1} \quad (2.31)$$

Esta equação é mostrada na figura 2, 13 que ilustra o considerável efeito de aplanamento da polarização para uma faixa prática dos valores do parâmetro de polarização μ .

Os resultados de Tobias são válidos somente dentro das suposições físicas feitas. Como foi salientado a suposição que ele fez a respeito da constância da velocidade média de elevação das bolhas é particularmente vulnerável. A velocidade média das bolhas e a sua dependência

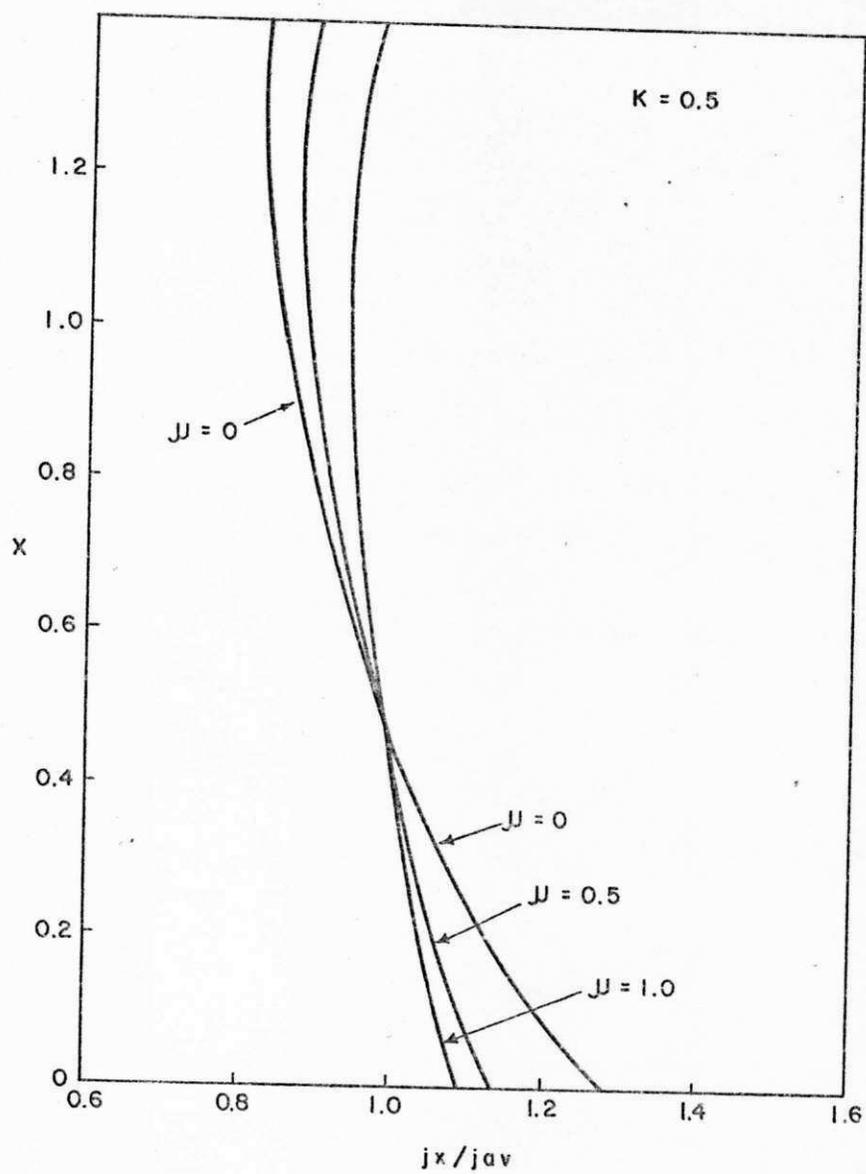


FIG. 2,13 EFEITO DE APLANAMENTO DA POLARIZAÇÃO
 SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE CORRENTE NÃO
 UNIFORME ORIGINADA PELA EVOLUÇÃO
 GASOSA.

na geometria da célula, na faixa de densidade de corrente e nos materiais poderiam ser melhor estabelecidos por meio de modelos experimentais embora em um sistema com uma grande fração em volume do gás, isto seria quase impossível.

2.6.2. Efeito da evolução gasosa na condutividade do eletrólito

A mudança na condutividade de um eletrólito devido à presença de partículas esféricas não-condutoras, para a qual as bolhas de gás podem ser considerados análogos, têm sido investigado teórica e experimentalmente por um número de pesquisadores (45-52). O primeiro esforço deve-se a MAXWELL (45) quem considerou o caso da fase dispersa como se estivesse na forma de partículas esféricas. Eles supõem que a distância média entre as partículas da fase descontínua foi suficientemente grande de modo que os campos nas proximidades das partículas individuais não foram perturbadas pela presença das outras partículas. Esta condição foi rigorosamente satisfeita unicamente para o caso onde a fração em volume $f \rightarrow 0$ e, de fato, a seguinte equação obtida por Maxwell para a condutividade efetiva das dispersões diluídas para $f > 0,2$ apresentou resultados satisfatórios. A equação de Maxwell é

$$K_m = \frac{K_d + 2 - 2f(1 - K_d)}{K_d + 2 + f(1 - K_d)} \quad (2.32)$$

onde

$$K_m = k_m / k_c \quad e \quad K_d = k_d / k_c$$

k_d = condutividade de fase dispersa

k_c = condutividade de fase contínua

k_m = condutividade efetiva da solução

f = fração em volume das partículas na solução

O caso das condutividades efetivas em suspensões concentradas ($f > 0,2$) requer certa consideração das intera oes dos campos nas proximidades das partículas adjacentes. Numerosos esfor os tem sido feito para tais casos mediante aproxima oes baseadas sobre a equação

(2.32)

Uma forma útil da equação de Maxwell foi obtida por Wagner (46) ao expandir (2.32) numa série de MacLaur ın ao redor de $f = 0$, considerando somente os dois primeiros termos da série e negligenciando os outros termos, tem-se

$$K_m = 1 - \frac{3f(1-K_d)}{2+K_d} \quad (2.33)$$

Para esferas não-condutoras $K_d = 0$, numa suspensão diluída, ele obteve

$$K_m = 1 - \frac{3f}{2} \quad (2.34)$$

Seiji, et alii (71), estudaram as bolhas de ar simples no campo de um líquido em repouso e encontraram que para bolhas aproximadamente acima de 0,04 cm de raio equivalente (raio equivalente é definido como raio de uma esfera tendo o mesmo volume como a bolha), as bolhas são esféricas - ou se elas são moderadamente elipsoidais atuam como uma esfera rígida. Visto que as bolhas de gás são essencialmente não condutoras a equação (2.34) representa muito bem as dispersões diluídas quando o raio equivalente é menor que 0,04 cm. Funk et alii (54), mostraram que numa célula de eletrólise de água as bolhas de oxigênio e hidrogênio apresentam um raio equivalente menor que 0,04 cm. Considerando as bolhas como esferas rígidas Bruggeman (47), expandiu a equação de Maxwell da mesma forma que Wagner para obter a equação (2.33). Ele então considerou que ao adicionar uma esfera grande a uma dispersão de partículas pequenas a perturbação do campo nas proximidades da grande esfera devido à influência das esferas pequenas deve ser negligenciada. Daqui, ele considerou o meio circundante como um contínuo com relação à fase dispersa. Baseando-se na equação (2.32) Bruggeman encontrou uma relação entre a condutividade da dispersão e a fração em volume:

$$1 - f = \frac{K_m - K_d}{K_m^{1/3} (1 - K_d)} \quad (2.35)$$

Como as bolhas de gás são não-condutoras, $K_d \rightarrow 0$:

$$K_m = (1 - f)^{3/2} \quad (2.36)$$

ou

$$K_m = K_c (1 - f)^{3/2} \quad (2.37)$$

Considerando as resistividades das fases respectivas no lugar das condutividades a equação [2.37] corresponde à equação (2.16) utilizada da seção (2.6.1) a qual foi:

$$\kappa_x = \kappa_f (1 - f_x)^{-3/2} \quad (2.38)$$

De La Rue e Tobias (48) investigaram as equações de Maxwell e Bruggeman e testaram sua aplicabilidade no intervalo $0 < f \leq 0,4$. Seus resultados forneceram uma boa reprodutibilidade entre $f = 0,2$ e $f = 0,4$. Apresentaram seus resultados num gráfico de K_m/K_c Vs. f ; e demonstraram que para uma faixa de partículas esféricas de tamanhos diferentes e misturadas, os resultados repousam entre as curvas de Maxwell e Bruggeman; porém, obedeceram mais de perto à equação de Bruggeman. Ao submeter seus resultados a um tratamento de mínimos quadrados, encontraram que para dispersões aleatórias das esferas não-condutoras com uma grande faixa de tamanho a equação de Bruggeman seria usada para predizer a condutividade e recomendaram que esta equação seria usada para sistemas gás-eletrólito assumindo uma grande faixa de tamanho das bolhas nestes sistemas.

Meredith e Tobias (50) consideraram a equação de Bruggeman como um modelo não realístico desde que esta equação considera um número grande de frações de tamanhos de partículas. Eles sugeriram que a maioria das dispersões reais consistem de partículas de tamanho uniforme.

A equação de Meredith e Tobias para $K_d \rightarrow \bar{\epsilon}$:

$$K_m = \frac{8 (2 - f) (1 - f)}{(4 + f) (4 - f)} \quad (2.39)$$

Esta equação fornece uma interpolação conveniente entre as equações de Maxwell e Bruggeman. A equação de Maxwell $\bar{\epsilon}$, portanto, usado para dispersões diluídas com $f < 0,2$ e a equação de Meredith - Tobias para dispersões mais concentradas.

Sigrist et alii [72] fizeram medições da condutividade em dispersões gás-eletrólito; o gás foi dispersado no eletrólito através de um vidro de fritada. Demonstraram que a correlação experimental entre a condutividade e a fração em volume do gás estão em boa concordância com a equação de Maxwell até $f = 0,6$.

2.6.3 - EFEITO DA EVOLUÇÃO GASOSA NA TRANSFERÊNCIA DA MASSA

A transferência de massa na superfície eletródica, pode ser causada pela difusão através da camada limite devido a um gradiente de concentração ou pela reposição das bolhas de gás na superfície eletródica pelo eletrólito. A evolução do gás promove intensamente a transferência de massa, e, uma elevada taxa de evolução gasosa pode ser considerada em forma análoga à agitação mecânica intensiva do eletrodo.

O estudo da transferência de massa em eletrodos com evolução gasosa é de maior interesse, especialmente para a indústria eletroquímica, e, o assunto tem sido investigado profundamente durante os últimos quinze anos.

Sigrist et alii (65) distinguiram dois casos de evolução gasosa:

- (i) eletrodo com evolução gasosa, onde as bolhas são produzidas por uma reação eletroquímica no mesmo eletrodo; e
- (ii) eletrodos com aspersão gasosa, onde o gás é introduzido desde o exterior (por exemplo através de uma placa porosa (73) ou produzida no contraeletrodo (74)).

Baseado no modelo de penetração Ibl e Venczel [44, 55], deduziram uma correlação para descrever o transporte de massa em eletrodos com evolução gasosa. Vogt [75] fez uma revisão completa dos resultados teóricos e experimentais, e deduziu uma equação teórica em números adimensionais para a transferência de massa. Janssen [61] propôs um modelo hidrodinâmico em soluções alcalinas quando não ocorre coalescência de bolhas de gás do hidrogênio.

Janssen e Hoogland [43] pesquisaram o efeito da evolução eletrolítica das bolhas gasosas sobre a espessura da camada de difusão (δ_c), estudando a variação de δ_c com a densidade da corrente [j] e a altura do eletrodo [h]; encontraram que a espessura da camada de difusão diminuía com o aumento da densidade da corrente, no caso do hidrogênio e do oxigênio, como também constataram que δ_c aumenta com a altura do eletrodo especialmente para a evolução do oxigênio.

$$\log \delta_c = A_j + 0,13 \log h \quad (2.40)$$

onde A_j depende da densidade da corrente j , e h é a distância desde a base do eletrodo a um ponto particu

lar no eletrodo.

O resultado de Janssen e Hoogland contrasta com a quele obtido por Venczel (55). Ele constatou que a altura do eletrodo não apresenta nenhuma influência sobre a camada de difusão, sendo esta proporcional à taxa da evolução gasosa (V).

$$\delta_c \propto V^{-P} \quad (2.41)$$

onde P é um fator que depende da densidade da corrente (j).

Cabe salientar que Venczel usou eletrodos com alturas de até 20 cms, enquanto que Janssen e Hoogland só usaram eletrodos de até 16 mm.

Fouad e Sedahmed estudaram os efeitos da transfe rência de massa devido à evolução gasosa em células tipo "Batch" com eletrodos verticais (57) e horizontais (58). Nos eletr odos verticais eles encontraram que a camada gasosa dentro do líquido apresenta a forma de uma cunha que se estende desde a base do eletrodo até o topo onde se forma os turbilhões no seio da solução. Estes turbilhões ajudam à transferência de massa desde o seio da solução até a superfície do eletrodo. O tamanho destes turbilhões é afetado pela velocidade de descar ga gasosa, o espaçamento entre o eletrodo e o diafragma e, a altura do eletrodo.

Em relação à influência da altura do eletrodo sô bre a espessura da camada de difusão, Fouad e Sedahmed encon traram que, no caso da evolução de hidrogênio para alturas de

eletrodos até 10 cms, o efeito não foi importante para densidades de corrente de até $0,01 \text{ A/cm}^2$ ($V_{\text{H}_2} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{.S}$). Acima deste valor de j a espessura da camada de difusão incrementa conforme aumenta a altura do eletrodo. Não obstante quando se aumenta a altura do eletrodo a 50 cm a tendência é oposta e a espessura da camada de difusão decresce conforme aumenta a altura do eletrodo. No caso da evolução do oxigênio o efeito da altura não é importante na velocidade de descarga lenta. A elevadas velocidades de descarga (δ_c), decresce com o aumento da altura.

No que diz respeito ao espaçamento entre o eletrodo e o diafragma, Fouad e Sedahmed reportaram que para a evolução de hidrogênio, a velocidade de transferência de massa tende a diminuir com o aumento do espaçamento.

Janssen e Barendrecht [63] desenvolveram uma descrição teórica do modelo hidrodinâmico para a transferência de massa em eletrodos horizontais de evolução gasosa do tipo disco-anel. Para elucidar o mecanismo da transferência de massa, eles determinaram a espessura da camada de difusão de Nernst (δ_h), em função da velocidade superficial do gás (V) desprendido em solução alcalina tanto para o hidrogênio como para o oxigênio. Para o eletrodo com evolução de hidrogênio onde não ocorre coalescência encontraram a inclinação da curva. Isto é: $\log \delta_h / \log V_{\text{H}_2}$ concorda com a inclinação teórica. Para o eletrodo com evolução de oxigênio, onde ocorre frequentemente a coalescência, as inclinações experimental e teórica divergem em forma acentuada.

Recentemente, Janssen e Van Stralen (76) propuseram um novo modelo para a transferência de massa em eletrodos com evolução gasosa onde a coalescência das bolhas ocorre com frequência. Para verificar este modelo, eles determinaram a espessura da camada de difusão de Nernst e o comportamento das bolhas para um eletrodo transparente de níquel com evolução de oxigênio em soluções de KOH sob diversas condições do eletrólito. A velocidade de transferência de massa, segundo o modelo hidrodinâmico está tipificado pelo coeficiente de transferência de massa k_h ou pela espessura δ_h da camada de difusão de Nernst dada por $\delta_h = D_i/k_h$, onde D_i é o coeficiente de difusão do íon indicador. Evidentemente a velocidade de transferência de massa num eletrodo com evolução gasosa não é a mesma em todas partes da superfície eletródica, como também varia com o tempo. Esta variação da transferência de massa não é considerada no modelo hidrodinâmico. Somente as bolhas coalescentes formadas diretamente a partir das bolhas que se liberam, são tomadas em consideração. Depois do desaparecimento de uma bolha coalescente, uma quantidade de solução nova com uma concentração igual àquela que se encontra no seio da solução, flui em direção à camada de difusão de Nernst. Isto dá como resultado uma transferência de massa adicional de íons indicadores à superfície eletródica. O coeficiente de transferência de massa k_c devido à coalescência das bolhas durante o tempo τ^* é calculado da equação de Cottrell (Veja apêndice III).

(*) τ é o intervalo de tempo para que ocorra coalescência das bolhas sucessivamente sobre o mesmo núcleo de crescimento

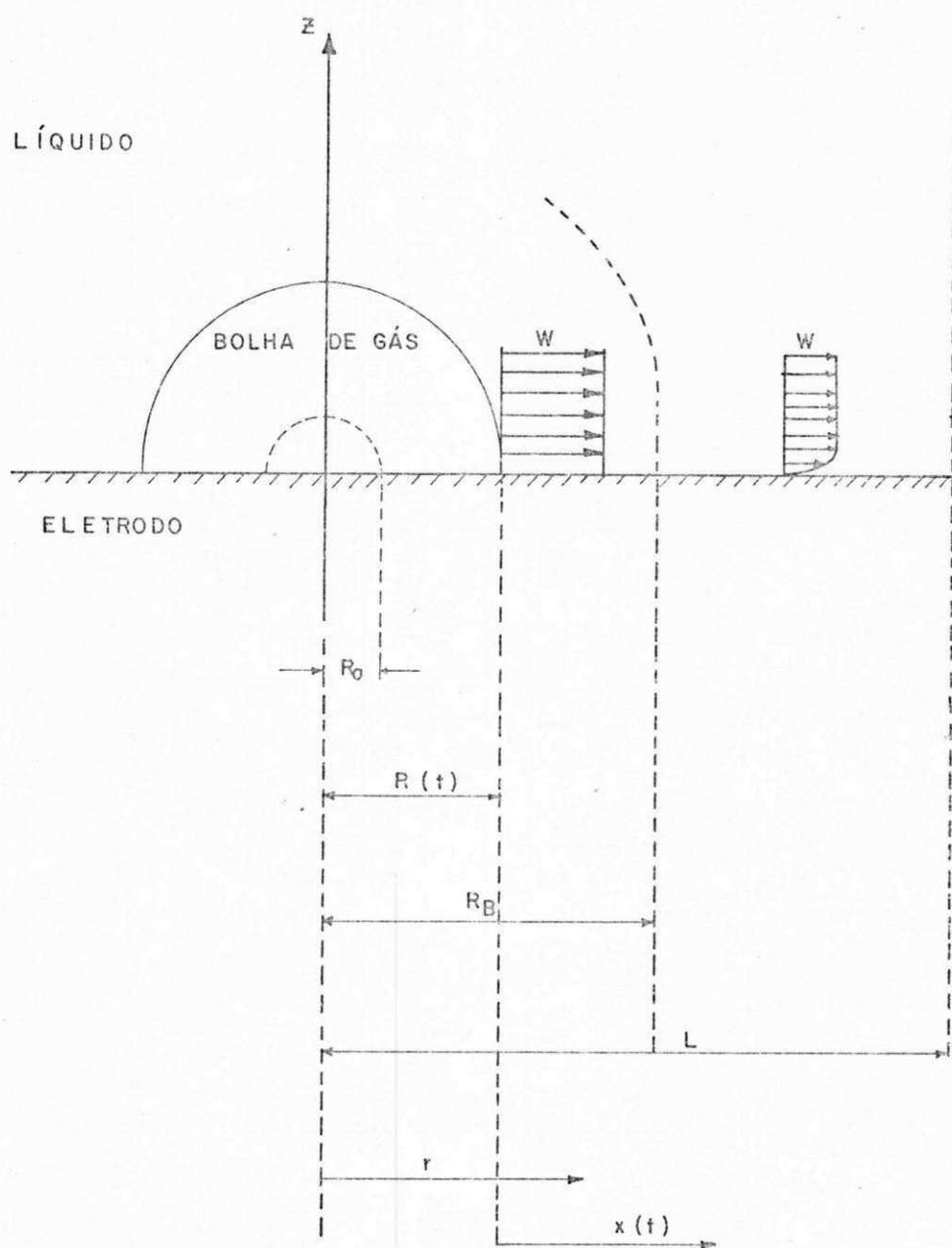


FIG. 2.14 GEOMETRIA DA MICROÁREA

misférica.

- v) Admite-se que o fluxo convectivo perto da interface entre a bolha e o líquido comporta-se como fluxo-tampão, ao passo que, em alguma distância a partir da interface gás-líquido o comportamento do fluxo é semelhante ao fluxo na camada limite.

Baseados neste modelo Stephan e Vogt [62] efetuaram a avaliação da transferência de massa para os casos seguintes:

- a) Transferência de massa a partir de bolhas hemisféricas.

A transferência de massa numa bolha hemisférica com o raio $R(t)$ dependente do tempo segundo a figura 2.14, está caracterizada pelo coeficiente de transferência de massa local $(k_{x,t})$, que por sua vez é função da distância $X(t) = r - R(t)$ a partir da superfície, onde r é o raio da pequena área circular na parede, atribuída a uma bolha individual. O coeficiente de transferência de massa médio é dado por:

$$k = \frac{1}{\pi L^2 t_B} \int_{t=0}^{t_B} \int_{r=R}^L 2\pi r k_{xt} dr dt \quad (2.45)$$

onde t_B é o tempo de residência da bolha.

Os coeficientes de transferência de massa local para o fluxo tipo tampão são calculados a partir da literatura (78).

$$N_{Sh_{xt}} = \frac{K_{xt} x}{D_1} = \pi^{-0,5} (N_{Re_{xt}} N_{Sc})^{0,5} \quad (2.46)$$

onde D_1 é a difusividade da espécie transferida. E para um fluxo na camada limite segundo Pohlhausen (79) e Levich (80)

$$N_{Sh_{xt}} = C_1 N_{Re_{xt}}^{0,5} N_{Sc}^{1/3} \quad (2.47)$$

onde C_1 , depende do número de Schmidt e assume o valor de 0,332 para $N_{Sc} = 1$ segundo Pohlhausen, ao passo que uma melhor aproximação segundo Stephan (77) é dada por $C_1 = 0,3385$ quando $N_{Sc} \geq 10$. Os resultados analíticos de Fisher e Knudsen (81) podem ser correlacionados pela fórmula.

$$C_1 = \frac{N_{Sh_{xt}}}{N_{Re_{xt}}^{1/2} N_{Sc}^{1/3}} = 0,0053 N_{Sc}^{0,22} + 0,327 \quad (2.48)$$

a qual demonstrou ser muito exata para a faixa de $1 \leq N_{Sc} \leq 1000$ e, parece ainda ser apropriado para soluções eletrolíticas extremamente viscosas para maiores números de Schmidt.

As equações (2.46) e (2.47) para os coeficientes de transferência de massa local podem ser reescritas como:

$$k_{xt} = C_2 \left(\frac{D_1 w_x}{x} \right)^{0,5} \quad (2.49)$$

onde w_x é a velocidade da solução pela ascensão das bolhas. $C_2 = \pi^{-0,5}$ para fluxo tampão e $C_2 = C_1/N_{Sc}^{1/6}$ para o fluxo na camada limite.

A velocidade $w_x(r, t)$ ainda desconhecida é obtida da equação de continuidade, admitindo um fluido incompressível.

$$w_x = \frac{dR}{dt} \left(\frac{R}{r} \right)^2 \quad (2.50)$$

Na interface $r = R$; $w_x = dR/dt$. A equação (2.50) já foi aplicada por Zuber (82) ao estudar a transferência de calor por ebulição nucleada. A distância x na equação (2.49) é dada por:

$$x = r - R(t) \quad (2.51)$$

Introduzindo o Número de Fourier N_{Fo}^* para a transferência de massa*

$$N_{Fo}^* = \frac{D_2 t}{R^2} \quad (2.52)$$

o qual em analogia a muitos processos de transferência de calor em regime variável é assumido como constante. Esta suposi

[*] Aqui D_2 representa a difusividade da espécie gasosa.

ção será justificada abaixo. A partir do número de Fourier obtem-se a velocidade de crescimento da bolha.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{2} \left(\frac{D_2}{N_{Fo}'} \right) t^{-1/2} \quad (2.53)$$

Nesta equação ainda o número de Fourier é desconhecido. Conforme demonstraram Birkhoff et alii (83), os resultados teóricos do crescimento das bolhas de vapor a partir dos líquidos em ebulição considerando como um processo de condução de calor em regime variável, podem também ser aplicados ao crescimento das bolhas de gás nos processos de difusão numa solução sobresaturada com gás. Usando os resultados analíticos de Scriven (84), pode-se escrever uma lei mais geral do crescimento da bolha.

$$N_{Fo}' = C_3 N_{Ja}^m \quad (2.54)$$

onde

$$N_{Ja}' = \frac{M_G}{\rho_g} \Delta C_2 \quad (2.55)$$

e o número de Jakob para a transferência de massa, com M_G é o peso molecular.

Conforme demonstrou Scriven (84) o fator C_3 e o expoente "m" na equação (2.54), dependem do número de Jakob como também da diferença de concentrações ΔC_2 entre o gás dissol

vido na interface da bolha e no seio do líquido. Negligenciando a variação da concentração na interface durante o crescimento da bolha, o que é admissível para raios da bolha suficientemente maiores*, o número de Jakob permanece constante. Da equação (2.54) podemos encontrar também que o número de Fourier independe do tempo e da posição x . Este resultado concorda com as observações experimentais do crescimento da bolha feita por Westerheide e Westwater (86) e Glass e Westwater (87), que examinaram diversos gases sob variadas condições da eletrólise.

Substituindo as equações (2.50) até (2.53) dá-se a equação final para o coeficiente médio de transferência da massa

$$k = \frac{2^{1/2} C_2 D_1^{1/2}}{L^2 t_B} \left(\frac{D_2}{N_{Fo}'} \right)^{0,75} \int_{t=0}^{t_B} \int_{r=R}^L \frac{t^{0,25} dr dt}{\left[r - \left(\frac{D_2}{N_{Fo}'} \right)^{0,5} t^{0,5} \right]^{0,5}} \quad (2.56)$$

O número de Fourier $N_{Fo}' = D_2 t_B / R_B^2$, nesta equação pode ser calculada a partir do raio da ruptura R_B e do tempo t_B

$$\frac{D_2}{Fo} = \frac{R_B^2}{t_B} \quad (2.57)$$

(*) A equação (2.54) é somente válida para bolhas que obedecem à velocidade do crescimento assintótico [85] $\frac{dR}{dt} = t^{-1/2}$ das bolhas suficientemente grandes.

Integrando e fazendo a expansão em série da equação (2.56) dá.

$$K = \frac{2^{1,5} C_2 D_1^{0,5}}{1,25 \lambda_B^{0,5}} \left(\frac{R_B}{L} \right)^{1,5} \left[1 - \frac{5}{14} \frac{R_B}{L} - \frac{5}{72} \left(\frac{R_B}{L} \right)^2 - \frac{5}{176} \left(\frac{R_B}{L} \right)^3 - \frac{25}{1664} \left(\frac{R_B}{L} \right)^4 - \dots \right] \quad (2.58)$$

Posteriormente, introduziram um diâmetro de ruptura equivalente (d) definido como diâmetro dum esfera com o mesmo volume como da bolha real,

$$\frac{d}{R_B} = C_4^{1/3} \quad (2.59)$$

por exemplo: $C_4 = 8$ para bolhas esféricas e $C_4 = 4$ para bolhas hemisféricas. Também definiram os seguintes números adimensionais.

$$N_{Sh} = \frac{Kd}{D_1}, \quad (2.60)$$

$$N_{Re} = \frac{\dot{V}_G d}{A v}, \quad (2.61)$$

$$N_{Sc} = \frac{v}{D_1}, \quad (2.62)$$

onde \dot{V}_G/A é a velocidade do fluxo volumétrico do gás produzido sobre a superfície eletródica A .

Admitindo a velocidade do fluxo volumétrico \dot{V}_G/A como constante sobre toda a superfície inteira, esta quanti-

dade é idêntica a velocidade do fluxo produzido na microárea atribuído a uma bolha simples. Daqui, tem-se

$$\frac{\dot{V}_G}{A} = \frac{\pi d^3}{6} \frac{1}{t_B} \frac{1}{\pi L^2} \quad (2.63)$$

Ibŕ e Venczel (44,65) posteriormente definiram o grau de recobrimento da superfície Θ , a qual é aquela parte da superfície eletródica coberta por bolhas. Esta quantidade também pode ser interpretada como a razão da superfície prome-diado no tempo πR_M^2 coberta por uma bolha simples aderida à área πL^2 atribuída a uma bolha simples. Assim obtem-se:

$$\Theta = \pi R_M^2 / \pi L^2 \quad (2.64)$$

com

$$\pi R_M^2 = \frac{\pi}{t_B} \int_0^{t_B} R^2 dt \quad (2.65)$$

e considerando $R^2/t = \text{const.} = R_B^2/t_B$, que substituída na equação (2.65) e integrando

$$\begin{aligned} \pi R_M^2 &= \frac{\pi}{t_B} \int_0^{t_B} \left(\frac{R^2}{t}\right) t dt \\ &= \frac{\pi}{t_B} \left(\frac{R_B^2}{t_B}\right) \int_0^{t_B} t dt = \frac{\pi}{2t_B} \left(\frac{R_B^2}{t_B}\right) t_B^2 \end{aligned}$$

obtem-se $R_M^2 = R_B^2/2$; assim a equação (2.64) pode ser reformulada como $\theta = \pi R_B^2/2\pi L^2$ ou considerando a equação (2.59).

$$\theta = \frac{1}{2 C_4^{2/3}} \left(\frac{d}{L} \right)^2 \quad (2.66)$$

Esta equação relaciona o grau de recobrimento da superfície como definiu Venczel (55) com o diâmetro equivalente de ruptura da bolha e o comprimento característico L da microárea atribuída a uma bolha individual.

Considerando as equações (2.59) até (2.63), a equação de transferência de massa (2.58) pode ser transformada em

$$N_{Sh} = 4,152 C_2 (N_{Re} N_{Sc})^{0,5} C_5 \quad (2.67)$$

onde o fator C_5 é uma forma abreviada para a série da equação (2.58):

$$C_5 = \theta^{0,25} (1 - 0,505 \theta^{0,5} - 0,139\theta - 0,080\theta^{1,5} - 0,060\theta^2 - \dots). \quad (2.68)$$

Também pode-se exprimir como

$$C_5 = \theta^{0,25} (1 - \theta^{0,5})^{0,5} \quad (2.69)$$

esta última equação é uma aproximação moderadamente boa para a série (2.68) no intervalo de interesse prático de $\theta \leq 0,5$.

Daí, finalmente, a partir da equação (2.67), obtem-se as seguintes expressões para os coeficientes de transferência para o fluxo-tampão.

$$N_{Sh} = 2,34 (N_{Re} N_{Sc})^{0,5} C_5 \quad (2.70)$$

e para um fluxo na camada limite, tomando em conta a equação (2.48).

$$N_{Sh} = 1,3578 N_{Re}^{0,5} N_{Sc}^{1/3} (1 + 0,0162 N_{Sc}^{0,22}) C_5 \quad (2.71)$$

A partir destas equações obtem-se como casos limites um coeficiente de transferência de massa igual a zero, quando não se formam bolhas, isto é, $\theta \rightarrow 0$ ou $N_{Re} \rightarrow 0$, bem como em situações de fluxos massivos extremamente elevados, quando toda a superfície é coberta por uma película gasosa, $\theta \rightarrow 1$.

b) Transferência de massa a partir de bolhas esféricas.

Neste caso, uma bolha esférica está em contato com a parede somente num ponto e devido às forças de adesão o crescimento da bolha na parede é muito lento. A bolha empurra uma certa quantidade de líquido que, considerando como uma primeira aproximação deve ser arranjada como uma coluna cilíndrica perpendicular à parede. Disso, em vez da equação (2.50), obtem-se como uma melhor aproximação para velocidade do líquido.

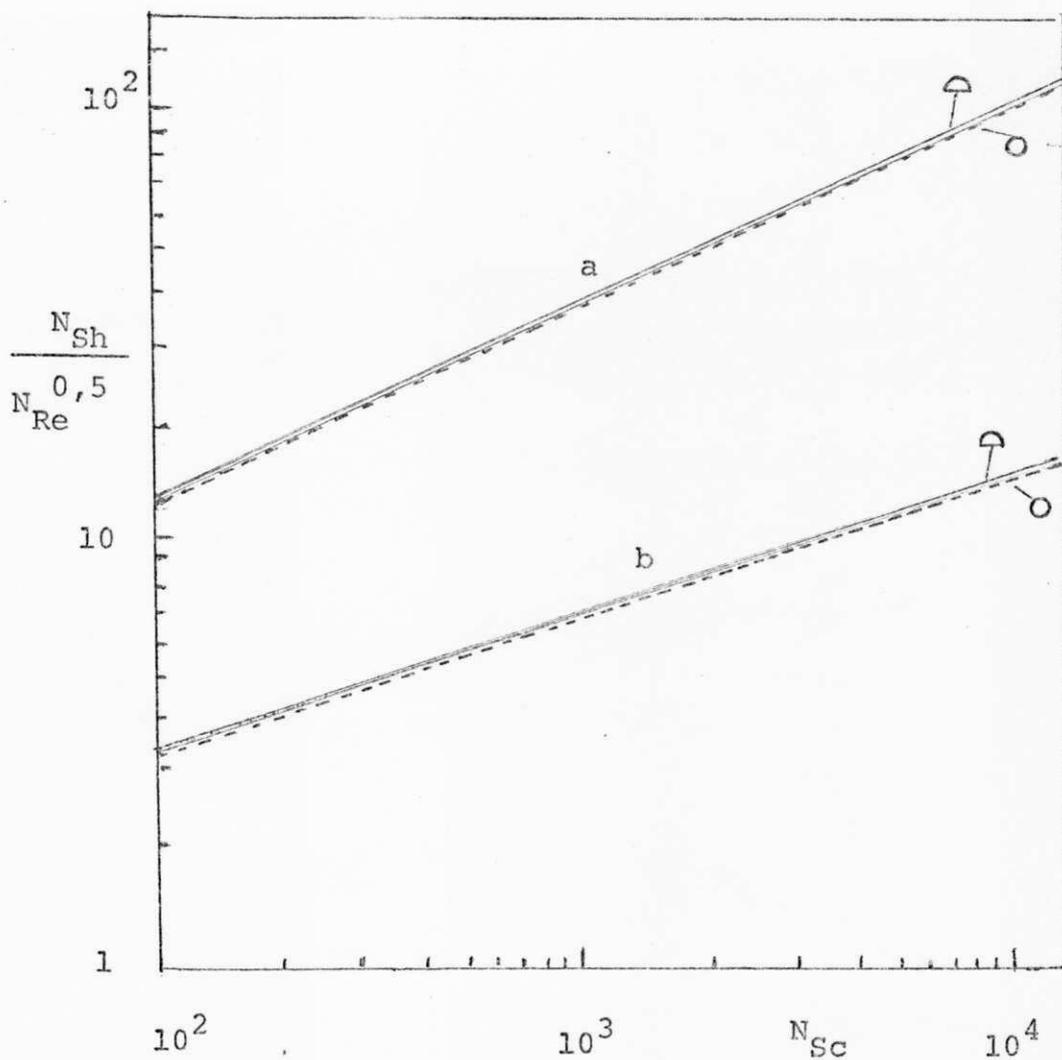


FIG. 2.15 COMPARAÇÃO DAS DIVERSAS EQUAÇÕES TEÓRICAS

Curvas a escoamento "plug flow"

Bolha hemisférica, equação (2.70)

Bolha esférica, equação (2.73)

Curvas b escoamento de camada limite

Bolha hemisférica, equação (2.71)

Bolha esférica, equação (2.74)

———— $\theta = 0,2$

----- $\theta = 0,1$

$$w_x = \frac{dR}{dt} \frac{R}{r} \quad (2.72)$$

Com esta suposição o número de Sherwood se encontra de uma maneira similar ao item a); para fluxo tampão

$$N_{Sh} = 0,977 (N_{Re} N_{Sc})^{0,5} C_G \quad (2.73)$$

e para um fluxo na camada limite

$$N_{Sh} = 0,566 N_{Re}^{0,5} N_{Sc}^{1/3} (1 + 0,0162 N_{Sc}^{0,22}) C_G \quad (2.74)$$

onde C_G é dado por

$$C_G = (1 + \theta^{0,5}) + \theta^{0,5} \ln \frac{1 + (1 - \theta^{0,5})^{0,5}}{\theta^{0,25}} \quad (2.75)$$

Na figura 2.15 é graficada $N_{Sh}/N_{Re}^{0,5}$ vs. N_{Sc} .

Dos resultados da figura 2.15, a influência da forma da bolha seja esférica ou hemisférica, é desprezível. Também os diferentes graus de recobrimento da superfície $\theta = 0,2$ e $\theta = 0,3$ não são muito importantes.

Concluindo, Stephan e Vogt, formularam uma equação para um modelo que envolve o fluxo tampão e o fluxo na camada limite.

$$N_{Sh} = 1,56 (N_{Re} N_{Sc})^{0,5} \left(1 + \frac{0,29}{N_{Sc}^{1/6}} + 0,0047 N_{Sc}^{0,053}\right) C_5 \quad (2.76)$$

com C_5 definido pela equação [2,62],

2.6.4 - EFEITO DA EVOLUÇÃO GASOSA NA TRANSFERÊNCIA DE CALOR.

Muito pouco tem sido pesquisado sobre transparência de calor em eletrodos com evolução gasosa. A avaliação do coeficiente de transferência de calor para um eletrodo durante a evolução gasosa é da maior importância prática no projeto de eletrodos que funcionam como trocadores de calor, por exemplo, em células de cloratos [88] e percloratos [89], em células de fluorinação de gases de hidrocarbonetos. Um outro exemplo, é a estimação de temperaturas na superfície de eletrodos em operação [90], especialmente na usinagem eletro-química onde é possível alcançar temperaturas próximas ao ponto de ebulição do eletrólito.

Alguns valores experimentais do coeficiente de transferência de calor foram reportados na literatura [91, 66, 67, 92]. Mixon et alii [91] efetuaram medições de transferência de calor em ebulição nucleada e com evolução de hidrogênio eletroquímico nucleada superposta a temperaturas baixas com a finalidade de simular os fenômenos da vaporização independentes da temperatura. A figura 2.16 mostra o efeito da geração eletrolítica das bolhas na transferência de calor por convecção natural. A curva inferior corresponde à ausência de geração de bolhas [convecção natural não-perturbada]. As maiores dife-

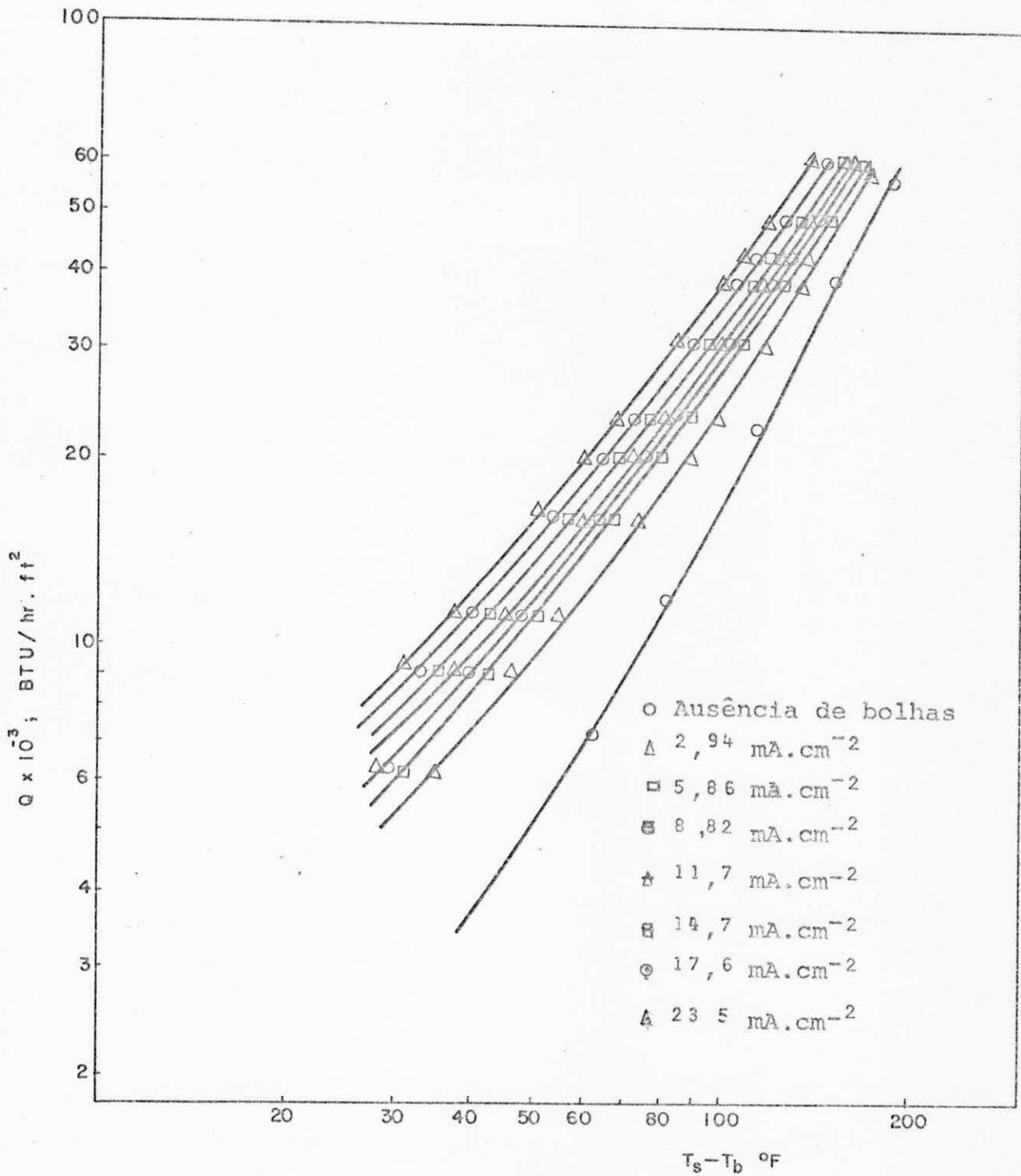


FIG. 2,16 EFEITO DA GERAÇÃO ELETROLITICA DAS BOLHAS NA TRANSFERÊNCIA DE CALOR POR CONVECÇÃO NATURAL EM SOLUÇÕES DILUIDAS DE 0,1 N E 0,5 N. NaOH.

a) EM TERMOS DE FLUXO DE CALOR

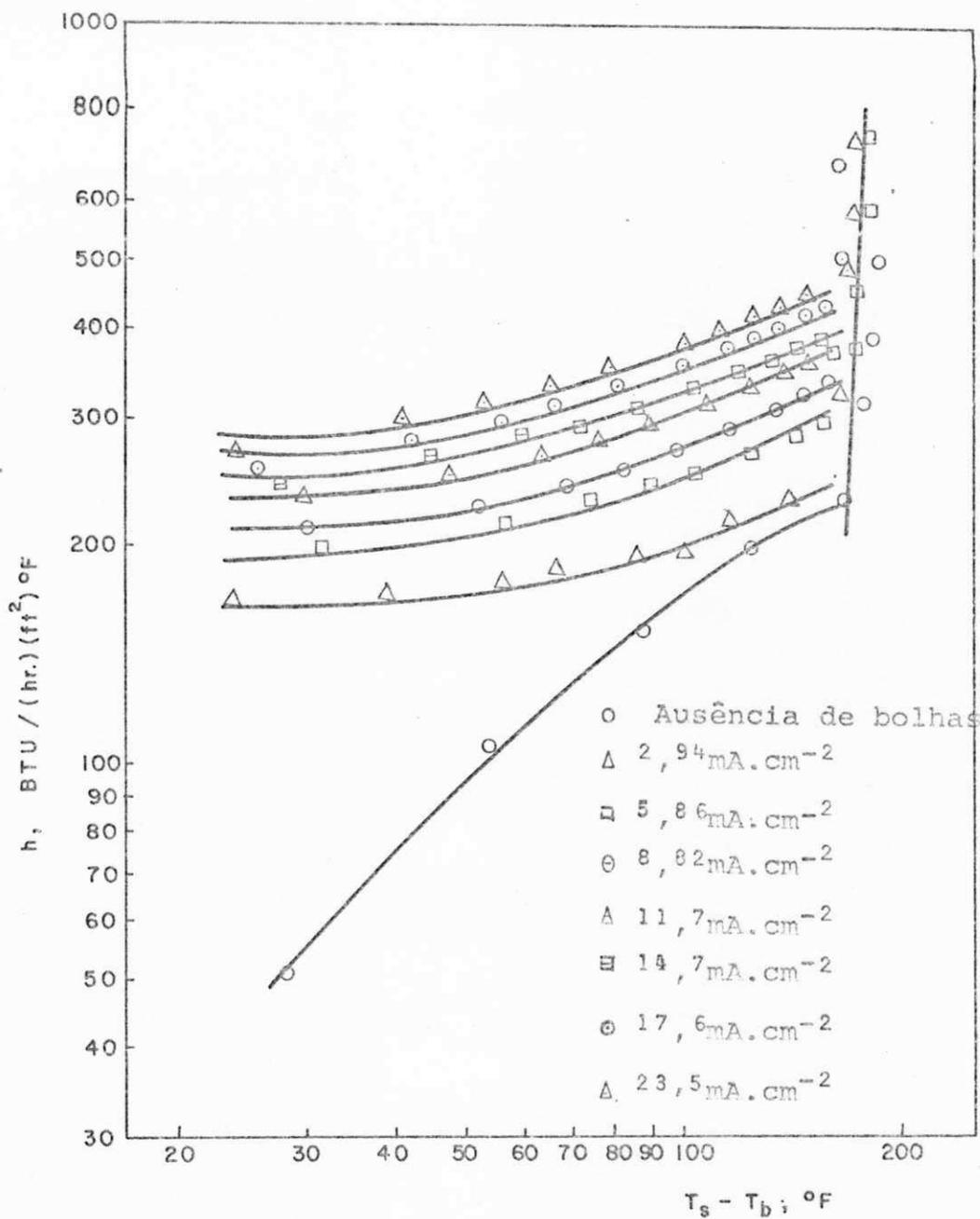


FIG. 2.16 EFEITO DA GERAÇÃO ELETROLITICA DAS BOLHAS NA TRANSFERÊNCIA DE CALOR POR CONVECÇÃO NATURAL EM SOLUÇÕES DILUIDAS DE 0,1 E 0,5 N de NaOH.
 b) EM TERMOS DE COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR.

renças de temperatura ($t_s - t_b$) entre a parede e o seio do líquido, a transferência de calor produzida pela evolução gasosa nucleada é inteferida pela ebulição nucleada (figuras 16-a, 16-b). Destas observações, eles deduziram que para um dado volume de gás liberado, o processo eletrolítico é mais efetivo que o processo de ebulição superficial para a intensificação da transferência de calor. Isto deve ser atribuído ao fato de que as bolhas eletrolíticas parecem ser muito menores do que aquelas geradas por ebulição superficial. Assim, para um dado volume do gás liberado, são formados mais bolhas pelo método da eletrólise que pelo método de ebulição e a taxa de perturbação do filme do fluido na presença do processo eletrolítico é muito elevada.

Magrini [66], trabalhando com cilindros horizontais aquecidos funcionando como cátodo em soluções diluídas de ácido sulfúrico, obteve resultados quase similares aos encontrados por Mixon et alii [91]. Ele aplicou os resultados de Zuber [82], desenvolvidos para o comportamento de transferência de calor em ebulição nucleada, para correlacionar com o método eletroquímico da evolução gasosa. A teoria de Zuber baseia-se na idéia principal de que, a transferência de calor em ebulição nucleada é controlada pelo fluxo hidrodinâmico da mistura vapor-líquido gerada pelo processo. A transferência de calor por convecção natural pode ser escrita como:

$$N_{Nu} = \frac{h d}{k} = \text{const} (N_{Gr} N_{Pr})^{1/3} \quad (2.77)$$

com d = diâmetro médio da bolha; h , coeficiente de transferência de calor; k , condutividade térmica do líquido. O número de Prandtl é definido por $N_{Pr} = \nu/a$, onde a , é a difusividade térmica do líquido. Enquanto que, o número de Grashof na definição usual é estendida por um termo que considera a fração em volume do vapor além da expansão térmica:

$$N_{Gr} = \frac{gd^3}{\nu^2} \left[\beta' (T_S - T_B) + \epsilon_G \frac{\rho_{L,S} - \rho_G}{\rho_{L,B}} \right] \quad (2.78)$$

onde:

g = aceleração de gravidade

d = diâmetro da bolha

ν = viscosidade cinemática

β' = coeficiente de expansão térmica

T_S = temperatura na superfície do eletrodo

T_B = temperatura no seio do eletrólito

ϵ_G = fração em volume dos gases "gas hold up"

$\rho_{L,S}$ = densidade do líquido na superfície do eletrodo

$\rho_{L,B}$ = densidade do líquido no seio da solução

ρ_G = densidade do gás

A validade da equação (2.78) é limitada para $(N_{Gr} N_{Pr}) > 2 \cdot 10^7$. [93]. Das numerosas expressões que Zuber formulou para descrever a fração volumétrica do gás, apresentamos a forma mais simplificada:

$$\epsilon = \frac{Z}{A} \frac{\pi}{6} d^2 \quad (2.79)$$

onde Z/A é a densidade da população da bolha ou número de bolhas/área do eletrodo, quando o tempo de espera (entre a saída da bolha e o início do crescimento da bolha sucessiva) foi considerado nulo. Zuber demonstrou comparando os resultados teóricos com os experimentais para as densidades de população das bolhas atuais que a transferência de calor em ebulição nucleada pode ser interpretada sobre as bases de um fluxo hidrodinâmico por convecção natural. Uma aplicação na prática industrial é, contudo, impedida pelas dificuldades da obtenção de dados da população de bolhas, os quais são usualmente desconhecidos e todavia não podem ser preditos com satisfatória confiança, uma vez que a influência quantitativa das condições de superfície é em grande parte desconhecida.

A dificuldade de determinar a fração volumétrica dos gases na ausência dos dados da população de bolhas, foi superado por Magrini [66] através de estimações para a superfície cilíndrica aquecida funcionando como cátodo. A aplicação destes resultados não pode ser totalmente generalizado. Apesar de tudo, as modificações particulares adaptam-se aos dados experimentais dentro de um intervalo de confiança.

MacMullin et alii [67], efetuaram um estudo de transferência de calor em diferentes células refrigeradas internamente usando $KF \cdot 2HF$ fundido como eletrólito. As superfícies de transferência de calor foram em parte catódicas e com evolução gasosa de hidrogênio. A evolução gasosa foi usada para promover uma rápida circulação do eletrólito. Ao modificar, as áreas relativas, com e sem evolução gasosa, foi possível ava

liar os coeficientes de transferência de calor do filme líquido do lado do banho em contato com estas superfícies. o coeficiente de filme é grandemente intensificado pela evolução eletrolítica gasosa e o fator está na ordem de 2,5 - 3,0. Os coeficientes de filme parecem obedecer a uma lei exponencial $h = K \cdot I^n$, onde K é uma constante experimental, e $n = 1/3$ aproximadamente. O valor de n depende do gradiente de temperatura entre o eletrodo e o eletrólito.

Rousar et alii [92], investigaram a transferência de calor em eletrodos com evolução gasosa para o caso de convecção forçada superposta através de um canal retangular com densidades de correntes e números de Reynolds diferentes, com liberação de gás hidrogênio de uma solução 0,5 N de KOH. Levando em conta a analogia entre a transferência de calor e massa, e baseando-se nas equações de transferência de massa, Rousar e Cezner [94], deduziram as seguintes equações para transferência de calor com eletrodos de evolução gasosa: (usaremos as mesmas notações dos autores)

$$\frac{h}{\lambda} \frac{n_G F [\pi a_T]^{1/2}}{\bar{v}_G} \cdot \frac{2}{3} = \frac{1}{K} i_G^{2/3} \quad (2.80)$$

para o caso da superfície eletrodica parcialmente coberta com bolhas de gás, e

$$\frac{h}{\lambda} [\pi a_T]^{1/2} = \frac{K}{n_K} i_G^{1/3} \quad (2.81)$$

para o caso da superfície eletródica totalmente coberta com bolhas de gás. Onde h é o coeficiente do filme de transferência de calor; λ , é a condutividade térmica do eletrólito; n_G , é o número de equivalentes/mol referido ao gás; F , é a constante de Faraday; \bar{V}_G é o volume molar do hidrogênio; a_T é a difusividade térmica; i_G , densidade de corrente média para a produção do gás; r_K , raio da bolha no momento da separação e K , constante de crescimento da bolha. A figura 2.17 ilustra a dependência do filme da transferência de calor contra a densidade de corrente da evolução gasosa. Os pontos experimentais estão ajustados pela função $P_T = 2,81 i_G^{1/3}$ para equação (2.81)

A partir dos valores $K/r_K = 2,81 \text{ cm}^{2/3} \text{ S}^{-1/2} \text{ A}^{-1/3}$ e $K = 0,015 \text{ cm}^{5/3} \text{ S}^{-1/2} \text{ A}^{-1/3}$ (obtidos das medidas da transferência de massa para evolução do hidrogênio; ref. (94)), segue-se que $r_K = 55 \times 10^{-4} \text{ cm}$. Este valor do raio da bolha está em concordância com o raio das bolhas fotografadas. (94)

Cabe salientar, que a equação (2.81) aplica-se para densidades de corrente no intervalo

$$3 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2 < i_G < 1 \text{ A/cm}^2$$

Vogt (68), recentemente apresentou um novo método para a predição de transferência de calor em eletrodos com evolução gasosa sobre a base de analogia entre a transferência de calor e massa. Ele partiu das conhecidas equações de transferência de massa para eletrodos com evolução gasosa como as apresentadas na seção 2.6.3, para logo transformá-las em equa

ções de transferência de calor por simples substituição dos grupos adimensionais pelos correspondentes grupos de transferência de calor. A seguir, apresentamos o tratamento de Vogt (68).

As equações de transferência de massa deduzidas por Ibl e publicadas por Venczel e Ibl (55, 56, 44, 95) podem ser expressadas na forma adimensional (75).

$$N_{Sh} = \frac{2,76}{C^{1/3}} (N_{Re} N_{Sc})^{0,5} (1 - \theta)^{0,5} \quad (2.82)$$

onde os números adimensionais são definidos pelas equações (2.60 - 2.62), o comprimento característico \bar{e} é definido pelo diâmetro equivalente da bolha gasosa; θ , é o grau de recobrimento superficial definido por Venczel (55) e, C , é um fator que considera a geometria da bolha $C = 4$ para a bolha hemisférica, $C = 8$ para a esférica.

Um modelo diferente para a transferência de massa foi estabelecido por Vogt, o qual resultou em uma nova equação adimensional que foi comparada com diversos resultados experimentais (75, 62):

$$N_{Sh} = 0,93 N_{Re}^{0,5} N_{Sc}^{0,487} \quad (2.83)$$

A substituição sistemática convencional dos grupos adimensionais resulta nas equações de transferência de calor para eletrodos com evolução gasosa.

$$N_{Nu} = \frac{2,76}{c^{1/3}} (N_{Re} N_{Pr})^{0,5} [1-\theta]^{0,5} \quad (2.84)$$

e

$$N_{Nu} = 0,93 N_{Re}^{0,5} N_{Pr}^{0,487} \quad (2.85)$$

Os números de Nusselt, Reynolds e Prandtl já foram definidos pelas equações [2.77, 2.61] respectivamente. Venczel [55], propôs uma correlação para o grau de recobrimento superficial, deduzida dos resultados experimentais na evolução nucleada do hidrogênio trabalhando com diversos materiais eletródicos e com soluções ácidas como eletrólito.

$$\theta = 0,5 N_{Re}^{0,18} \quad (2.86)$$

As equações (2.84) e (2.85) foram verificadas comparando-as com os resultados experimentais de outros pesquisadores [Figura 2.18].

Da figura 2.18 observa-se que, sob as condições usadas por Roušar et alii [92], a influência da convecção forçada é desprezível e não afeta a transferência de calor.

Ao finalizar este item, devemos destacar que a correlação dos dados disponíveis pelas duas equações (2.84 e 2.85) é satisfatória pelo menos para os experimentos de Mixon [91] e Roušar [92], não obstante, que as equações de transferência de calor (bem como as correspondentes equações de transferência de massa) são completamente técnicas. Embora a concordância

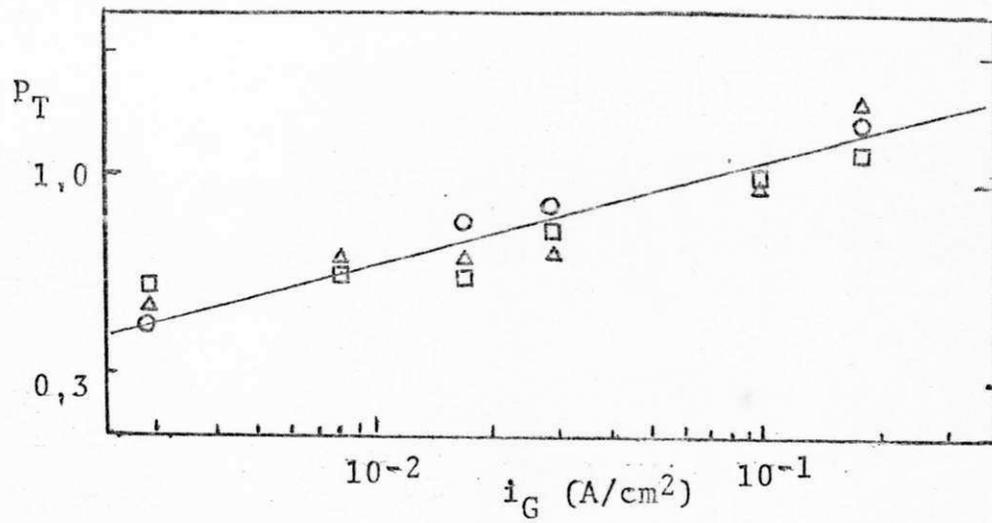


FIG. 2,17 Dependência de $P_T = h(\pi a_T)^{1/2} / 2\lambda$ vs. i_G em 0,5 N KOH a 25°C; N_{Re} : Δ - 187, \circ - 373, \square - 747.

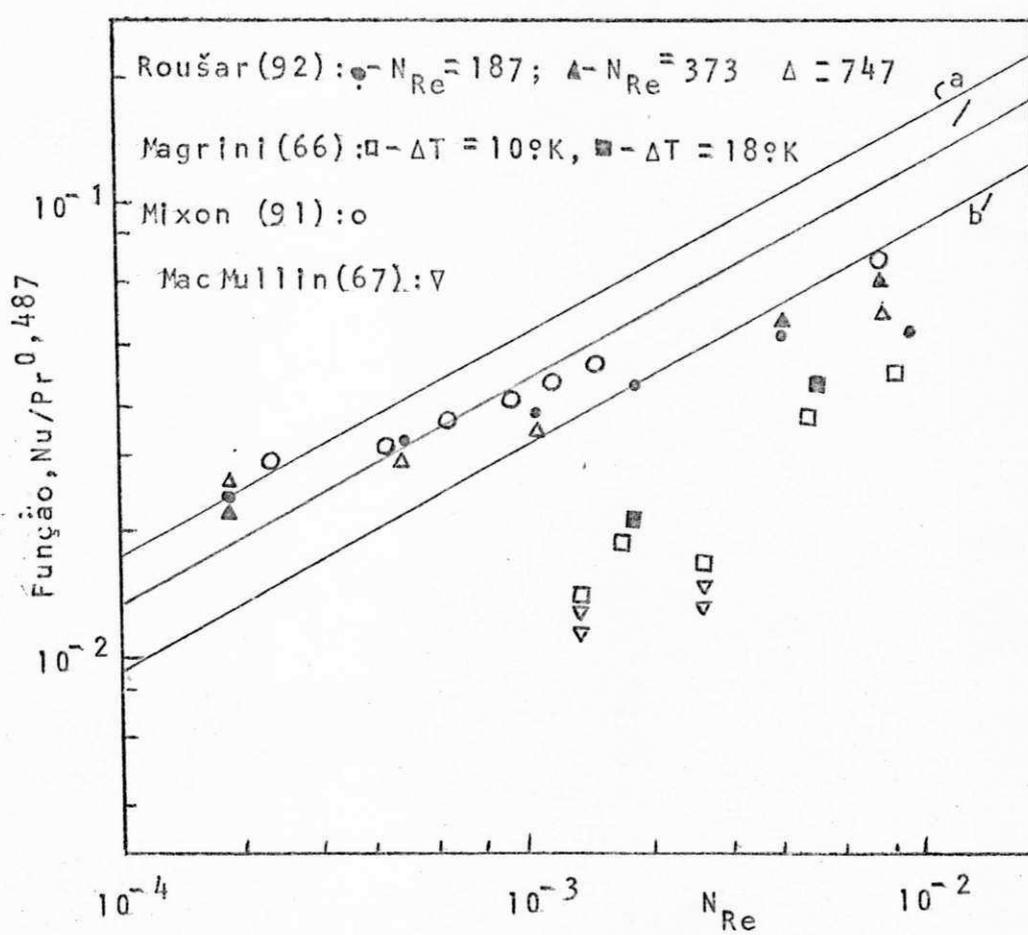


FIG. 2,18 Comparação dos dados experimentais de diversos pesquisadores com as equações teóricas de transferência de calor.

(a) Equação (2,82) para a bolha hemisférica (superior) e para a bolha esférica (linha inferior), (b) Equação (2,83).

tá longe de ser ótima e insuficiente que para as correlações de dados de transferência de calor de fases individuais. O motivo para isto deve ser explicado na base da extrema complexidade dos microeventos em eletrodos com evolução gasosa e a insuficiência resultante da simplificação dos modelos usados para deduzir as equações [2.84 e 2.85]. Por outro lado, tais experimentos de transferência de calor são bastante difíceis de serem executados e avaliados convenientemente. Contudo, as equações [2.84 e 2.85] devem ser usadas como equações básicas no projeto usual para eletrodos com evolução gasosa.

2.6.5 - CRESCIMENTO DAS BOLHAS DE GÁS DURANTE A ELETROLÍSE.

O crescimento da bolha durante a eletrólise constitui um caso especial duma mudança de fase, embora não é tão comum como outras mudanças de fases tais como; condensação, evaporação, fusão, ou congelação, e, portanto, o fenômeno do crescimento das bolhas mereceu a atenção de muitos pesquisadores [96-98, 83-87, 99-100]. Matematicamente, o crescimento da bolha durante a eletrólise (transferência de massa) é análoga ao crescimento da bolha em ebulição dos líquidos (transferência de calor).

Um importante trabalho no crescimento das bolhas produzidas eletroliticamente foi efetuado por Westerheide e Westwater [86], eles corroboraram o trabalho feito por Murakawa [98], na produção das bolhas de gás de hidrogênio e oxí

gênio eletrolíticos, os quais se formam em sítios de nucleação específica sobre a superfície eletródica. Estes sítios são normalmente estrias ou pites.

Eles obtiveram dados para verificar a expressão do crescimento isotérmico da bolha controlado por difusão, deduzida por Scriven [84].

Segundo, Glas e Westwater [87], existem três mecanismos que regulam a velocidade de crescimento de uma bolha. O primeiro consiste das forças mecânicas tais como pressão, tensão superficial, inércia e viscosidade e está expressa pela equação de movimento em coordenadas esféricas.

$$\frac{p_v + p_i - p_\infty}{\rho_L} = \frac{2\sigma}{R} + \frac{R \partial^2 R}{\partial \theta^2} + \frac{3(\partial R)^2}{2 \partial \theta} + \frac{4\mu}{R} \frac{\partial R}{\partial \theta}$$

O balanço de força não é útil para o crescimento da bolha durante a eletrólise, devido à insuficiente informação de que se dispõe para resolver a equação diferencial.

O segundo mecanismo controlante é a transferência de calor com a suposição de que a transferência de calor é so por condução:

$$\frac{\partial T}{\partial \theta} + u \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{(K_L)}{\rho_L c_L} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{Q_0}{\rho_L c_L}$$

Como o calor latente na mudança de fase, bem como o calor sensível para as bolhas eletrolíticas são tão peque-

nos admite-se que são nulos, e tendo em conta que não há geração de calor, a equação do balanço térmico não é apropriada para o crescimento isotérmico da bolha.

O terceiro mecanismo é de interesse particular para o crescimento isotérmico das bolhas eletrolíticas e, implica a velocidade de difusão do soluto gasoso dissolvido através da fase líquida. O solvente líquido considera-se não volátil. O modelo supõe que a bolha possui simetria esférica, está longe de qualquer parede sólida, e, que as fases gasosas e líquida possuem densidade constante.

$$D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\epsilon R^2}{r^2} \cdot \frac{dR}{dt} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \quad (2.87)$$

A equação (2.87) é um balanço de massa de um soluto gasoso para uma fina casca esférica de líquido ao redor da bolha.

Scriven (84) resolveu a equação (2.87) por métodos numéricos supondo concentração inicial uniforme. Também ele admitiu que o líquido é de extensão infinita e que a interface gás-líquido está em condições de equilíbrio. A solução resultante relaciona o raio da bolha com o tempo.

$$R = 2\beta (Dt)^{1/2} \quad (2.88)$$

Esta é uma solução assintótica que não é válida quando o tempo se aproxima zero. O coeficiente adimensional, β , está

relacionada a dois grupos adimensionais; ϵ , [fração volumétrica do gás] e Φ , como se mostra na equação.

$$\Phi = 2\beta^3 [\exp(\beta^2 + 2\epsilon\beta^2)] \int_{\beta}^{\infty} x^{-2} \exp[-x^2 - 2\epsilon\beta^3 x^{-1}] dx \quad (2.89)$$

onde

$$\Phi = \frac{\rho_L}{\rho_G} \left[\frac{C_{\infty} - C_{\delta}}{\rho_L - C_{\delta}} \right]$$

e

$$\epsilon = \frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_L}$$

Glas e Westwater [87], encontraram importantes conclusões como consequência do estudo experimental do crescimento das bolhas durante a eletrólise usando a técnica fotográfica de alta velocidade por meio de um microscópio:

- i] O coeficiente de crescimento da bolha, β , e o raio da bolha dependem da densidade de corrente (modelo estacionário) $R = K_1 j^{1/3}$; $\beta = K_2 j^{1/3}$
- ii] Para o modelo do estado não estacionário o coeficiente de crescimento da bolha $\beta = K_2 j^{0,55}$
- iii] A velocidade do crescimento da bolha independe do diâmetro do eletrodo, da natureza do metal e letrodico e da pressão do gás.

- iv) O ângulo entre a bolha e a superfície do eletrodo apresenta um modesto efeito, de 20% ou menos
- v) A natureza do eletrólito (H_2SO_4 ou $NaOH$) não apresenta nenhum efeito na velocidade do crescimento da bolha.

Sillen et alii [99], num estudo do comportamento da bolha gasosa durante a eletrólise da água mostraram através de curvas de velocidade de produção de gás eletrolítico em analogia as curvas de ebulição, a existência de 4 regiões:

- região de convecção,
- região de nucleação da bolha,
- região de transição,
- região da eletrólise por película.

Na região de convecção, quando se aplica uma diferença de potencial entre os eletrodos, o gás dissolvido no líquido adjacente ao eletrodo apresenta uma concentração C_s , a qual aumenta quando se eleva a corrente. Se a densidade de corrente é muito baixa, o gás dissolvido será transportado ao seio do líquido somente por meio da convecção e difusão.

Na região de nucleação a diferença de potencial é mais elevada entre os eletrodos, a densidade de corrente aumenta. Como resultado da elevada sobresaturação ΔC_0 , aqui ocorre a geração das bolhas de gás em cavidades ativadas muito pequenas sobre a superfície eletrodica. Somente em aquelas cavidades com raio da boca R_0 , podem ser originadas as bolhas

de gás, segundo

$$R_o = \frac{2\sigma}{\Delta p} = \frac{(2\sigma)}{\Delta C_o} \left[\frac{C_s}{p} \right] \quad (2.90)$$

onde p , é a pressão; σ , a tensão superficial, Δp a diferença de pressão devido a ΔC_o .

Após a nucleação, o crescimento da bolha de gás sobre o eletrodo é controlado pela difusão de massa como já foi visto [84], e está dada pela equação [2.88],

$$R = 2 \beta (Dt)^{1/2} \quad (2.88)$$

onde o parâmetro de crescimento β , é uma função do número de Jakob, $N_{Ja} = \Delta C_o / \rho_G$. A relação entre β e N_{Ja} depende do ângulo de contato da bolha de gás; β , possui seu valor máximo se a bolha cresce com um ângulo de contato de 90° .

Há diferentes teorias do mecanismo da partida (break-off) das bolhas de gás liberadas eletroliticamente [43, 85]. Para bolhas que crescem lentamente, a equação de Fritz [101] deduzida a partir de um balanço de forças se aplica em convecção natural.

$$R_d = 0,021 \theta \left[\sigma / g (\rho_L - \rho_B l) \right]^{1/2} \quad (2.91)$$

onde o ângulo de contato θ , é medido em graus.

A equação [2.91] concorda somente com raios de partida (break-off) de bolhas relativamente grandes (Ca. de $250 \mu\text{m}$,

para o oxigênio, e de 75 um para o hidrogênio.

Uma expressão para o raio de crescimento da bolha, considerando-a tangente à parede e na ausência de convecção foi deduzida por De Jonge et alii [100].

$$R = \left\{ \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/2} N_{Ja} + \left(N_{Ja}^2 \frac{3}{\pi} + 2N_{Ja} \ln 2 \right)^{1/2} \right\} (Dt)^{1/2} \quad (2.92)$$

esta relação teórica está em concordância com os resultados experimentais. Os mesmos autores formularam uma expressão teórica para o raio de partida da bolha de hidrogênio eletrolítico.

$$R_d = \left(\frac{9\mu C}{\rho_l g} + \frac{3 C^2}{14g} \right)^{1/3} \quad (2.93)$$

onde $C = R^2/t$, constante de crescimento da bolha.

Um valor do raio de partida $R_d = 1.4 \times 10^{-4} \text{ m}$ foi obtido quando $C = 3.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (em 6.8M KOH). Ambos valores concordam em forma notável com os valores experimentais (100)

2.7 - A SOLUÇÃO ELETRÓLITICA.

A escolha do eletrólito ótimo depende principalmente das considerações da condutividade, custo e da corrosividade da solução. Para os estudos de eletrólise d'água, a água pura é um condutor pobre e, portanto, ácidos ou álcalis tem que ser adicionados para incrementar a condutividade da solução.

Geralmente prefere-se o ácido sulfúrico, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. Industrialmente, os alcalis são preferidos frente aos ácidos devido a sua menor corrosividade. Dos alcalis, o hidróxido de potássio é provavelmente o mais adequado devido a sua elevada condutividade comparada com outros alcalis.

Durante o funcionamento duma célula de eletrólise da água o conteúdo de carbonato no eletrólito aumenta com frequência como resultado da absorção de dióxido de carbono proveniente da atmosfera conforme se mostra na equação



Como consequência, a densidade do hidróxido de potássio se modifica moderadamente, esta mudança raras vezes é maior que $0,015 \text{ g/cm}^3$, e pode ser negligenciado na maioria dos casos [102].

A viscosidade do eletrólito é de considerável importância para a mobilidade iônica no eletrólito e, por sua vez, para a condutância eletrolítica e a performance da célula. A viscosidade de uma solução aquosa depende da concentração segundo a equação hidrodinâmica.

$$\log \frac{\nu}{\nu_0} = \frac{AC}{1 - BC}$$

onde ν = viscosidade da solução aquosa

v_0 = viscosidade da água pura

C = concentração em moles/lit

A, B = constantes

Para KOH A = 0,0476 B = 0,0199 a 25°C

Esta fórmula é satisfatória para concentrações de hidróxido de potássio até 8M.

A condutância eletrolítica do eletrólito é de grande importância para a resistência interna de qualquer célula. A condutância do hidróxido de potássio varia com a concentração, a temperatura e a quantidade do carbonato de potássio presente. O efeito do conteúdo do carbonato é de diminuir a condutividade. A condutividade do eletrólito também pode ser relacionada a sua viscosidade pela regra de Walden que estabelece que, o produto da condutância equivalente a diluição infinita e a viscosidade é uma constante.

2.8 - ASPECTOS GERAIS RELATIVOS AO PROJETO DO SISTEMA H_2/O_2 .

Vários aspectos tem sido mencionados e discutidos previamente, mas, sua importância no projeto do sistema do reator não tem sido examinado em detalhe.

Um dos primeiros pesquisadores que examinara o sistema eletroquímico e definiu os mais grandes factores no

projeto de engenharia foi McMullin [103] quem estabeleceu os princípios do projeto com ênfase especial no dimensionamento de sistemas em estágios de bancada ou planta piloto.

Os principais fatores no projeto de células eletrolíticas são os mesmos como no projeto de qualquer planta química. Isto é:

- i) Exigência de energia mínima
- ii) Produtos de alta pureza
- iii) Custo baixo de capital e longa duração
- iv) Custo baixo de manutenção
- v) Facilidade de operação
- vi) Exigência de espaço mínimo

Estes fatores tem sido considerados dentro dos limites e restrições de operação do sistema e estão relacionados com os seguintes componentes:

- i) Preparação da alimentação da célula
- ii) Eletrólise
- iii) Recuperação de produtos
- iv) Fornecimento de energia a corrente contínua

A fonte de eletricidade frequentemente será um retificador para produzir corrente contínua a partir do circuito

principal da corrente alternada, o tamanho e custo deste terá que ser incluído no custo de capital da planta. Este, muitas vezes, decidirá quantas células deverão operar, em série ou paralelo.

As exigências de energia mínima tem sido discutidas em seções anteriores, especialmente na consideração de sobretensões e, a perda devido à resistência ôhmica. Para um dado sistema, a exigência mínima de energia será obtido pela otimização das condições de funcionamento da célula e como consequência reduzir-se-a o potencial de operação da célula. O projeto ótimo duma célula se consegue ao considerar a maior perda de potência na célula e ao tratar de reduzir-lo. Isto, no caso de sistemas de evolução gasosa é representado pela resistência ôhmica. Ao decidir as melhores condições de funcionamento da célula deve-se considerar os efeitos da temperatura, pressão e concentração do eletrólito para todos os componentes da voltagem de operação.

2.8.1 - EFEITOS DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO.

i) Potencial reversível

Considerando a mudança termodinâmica do potencial reversível com a temperatura obtém-se:

$$E = -\Delta H/zF + T[\partial E/\partial T]_p$$

e igualmente

$$zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \Delta S$$

de maneira que o potencial reversível da célula a qualquer temperatura pode ser calculado se a mudança de entropia for conhecida para as relações correspondentes. Para o sistema hidrogênio/oxigênio o potencial reversível diminuirá com a elevação da temperatura como se mostra na Figura 2.19.

Igualmente pode-se mostrar termodinamicamente que para a mudança da pressão desde p_1 até p_2 o potencial da célula é dado por:

$$E_{p_2} = E_{p_1} + (\Delta n)_g \frac{RT}{zF} \ln (p_2/p_1)$$

onde $(\Delta n)_g = \sum_i \nu_i [g]$ para a relação $H_2O \rightarrow H_2(g) + 1/2 O_2(g)$. Desta equação pode-se observar que ao elevar a pressão aumentará o potencial reversível da célula como se mostra na Figura 2.20. Para verificação desta equação ver Apêndice IV.

ii) Sobretensão de Ativação

A elevação da temperatura diminui 2-3 milivolts por cada grau centígrado. A sobretensão é também reduzida ao incrementar a pressão.

iii) Sobretensão de Resistência

A condutividade do eletrólito varia com a pressão,

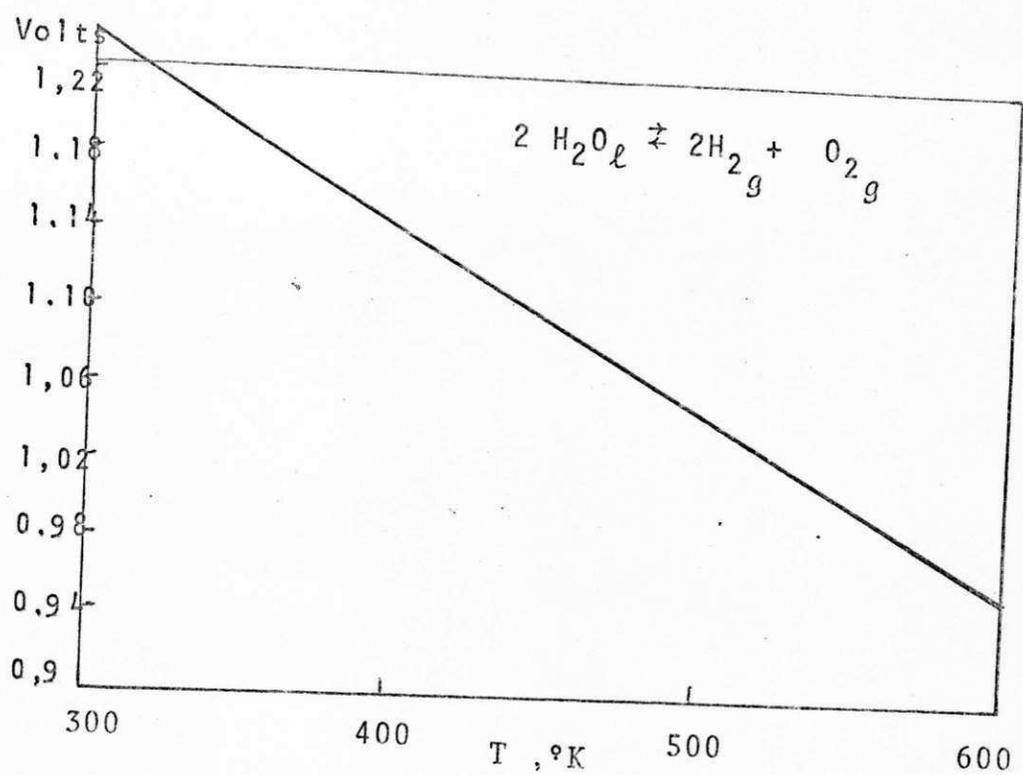


FIG.2.19 POTENCIAL REVERSÍVEL DA CÉLULA vs. TEMPERATURA PARA A ELETRÓLISE DA ÁGUA.

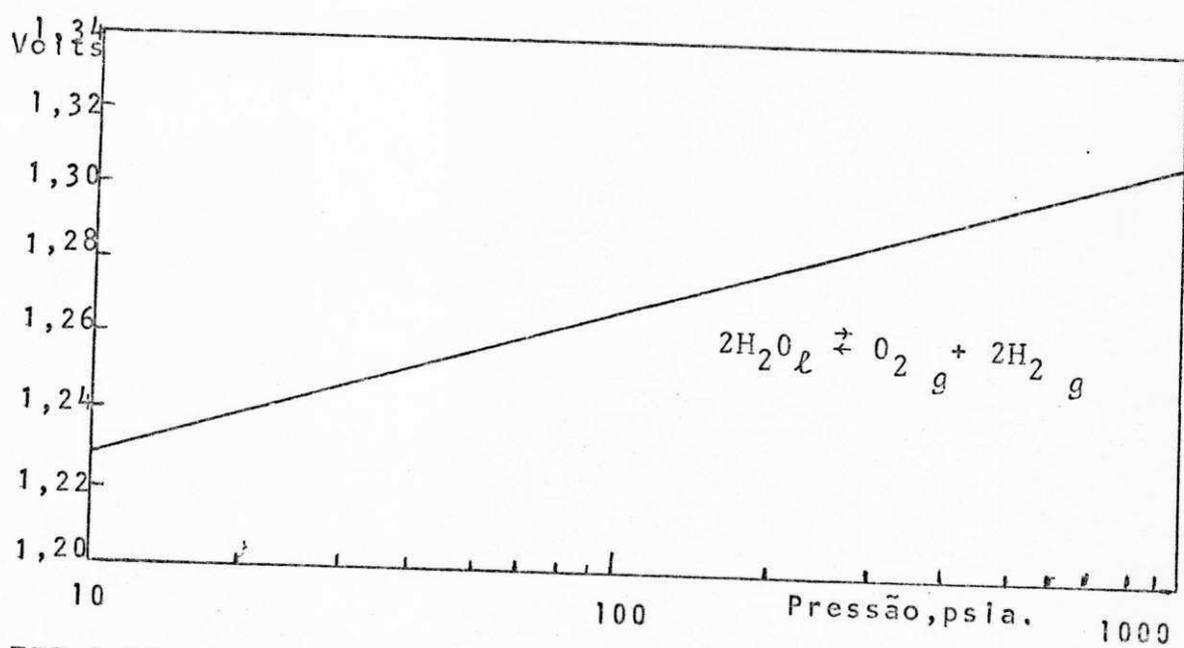


FIG.2.20 POTENCIAL REVERSÍVEL DA CÉLULA vs. PRESSÃO PARA A ELETRÓLISE DA ÁGUA.

de tal forma que aumentando a pressão, aumenta a condutividade e a retenção gasosa ["gas hold up"] diminuirá, posteriormente, o volume do gás produzido se reduzirá. Um aumento na pressão portanto, diminuirá a resistência ôhmica. Um incremento na temperatura incrementará a condutividade da solução de hidróxido de potássio, como consequência, aumentará o volume do gás liberado, mas a viscosidade diminuirá de modo que o câmbio global da retenção de gases ["gas hold up"] é imprevisível, mas não será muito grande.

2.8.2 - EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO ELETROLÍTICA.

i] Potencial Reversível

Considerando a reação química global da célula, seu potencial reversível independe da concentração do íon OH^- (vé de apêndice I).

ii] Sobretenção de Ativação.

Haverá pequenas mudanças na dupla camada eletroquímica, mas não existem dados na literatura.

iii] Sobretenção de Concentração.

A sobretenção de concentração diminuirá conforme se aumenta a concentração como se observa na seção 2.5.2 devido ao incremento da atividade no seio do eletrólito.

iv) Sobretensão de resistência

A condutividade do hidróxido de potássio cresce qu se linearmente com a concentração, que passa por um máximo e diminui, como se mostra no diagrama 1 do apêndice V. A presença do máximo esta entre 6 - 7N onde aumenta a condutividade em consequência aumenta a retenção do gás, daí o seu emprego na indústria.

2.8.3 - EFEITOS DA DENSIDADE DE CORRENTE.

A densidade de corrente é uma principal variável do projeto é já tem sido discutida previamente e têm-se mostrado que:

- i] Nota-se que o potencial reversível não é afetado pela densidade de corrente como se pode constatar pela equação de Nernst.
- ii] O potencial de ativação aumenta conforme foi predita pela equação de Tafel.
- iii] A sobretensão de concentração aumenta ao incrementar a densidade de corrente, visto que, a velocidade de consumo dos íons na vizinhança do eletrodo também aumenta.
- iv] A sobretensão de resistência aumenta com a densidade de corrente devido a que o gás retido ["gas hold up"] é função do volume do gás produzido. Quando se alcança a saturação do gás por

efeito da elevação da densidade de corrente, a retenção do gás permanecerá constante.

2.8.4 - OUTRAS CONSIDERAÇÕES DO PROJETO.

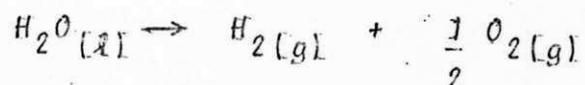
Na indústria são usados normalmente temperaturas altas ao redor de 60 - 75°C no sistema hidrogênio/oxigênio devido as seguintes vantagens: diminuição no potencial reversível, na sobretensão de ativação e um escasso aumento na sobretensão de resistência. A energia ótima requerida para a célula obtem-se quando o sistema está operando a concentrações altas do eletrólito e a pressão elevada. Na prática os fatores de energia devem de ser considerados junto com os outros fatores do projeto colocando a temperatura e a pressão da célula dentro dos limites.

A temperatura do eletrólito deve controlar-se de maneira que não ocorra a ebulição, bem como a velocidade da corrosão a qual aumenta ao incrementar a temperatura.

O efeito térmico que ocorre nas células devido as grandes resistências, deve ser considerado na fabricação da célula, isto é, ao operar a célula isotermicamente, deve ser dimensionada o trocador de calor (interno ou externo à célula) para favorecer o fluxo de calor.

A liberação de calor na célula de eletrólise da água deve-se ao excesso de energia suministrado a aquela requerida para operar isotermicamente.

Para a eletrólise da água



$$\Delta G = -A = \Delta H - T\Delta S$$

vê-se a partir desta equação que a afinidade química, (A), será igual à entalpia, num caso hipotético, quando $\Delta S = 0$. Neste caso o sistema opera adiabaticamente. Na prática isto significa que não deve-se fornecer nem retirar calor para operar a célula isotermicamente.

Para a célula de eletrólise da água

$$\Delta G^0 = -A^0 = 56,69 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0 = 68,32 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = 39,13 \text{ u.e.}$$

o coeficiente de temperatura do potencial reversível é

$$\frac{\partial E}{\partial T} = -0,25 \text{ mV } (^{\circ}\text{K})^{-1}$$

Daqui, vê-se que ao incrementar a temperatura, o potencial reversível da célula diminui, [Figura 2.19].

Quando a voltagem da célula é igual a $\Delta H/zF$ obtem

se o potencial termoneutral

$$E = \frac{\Delta H}{zF} = \frac{68320 \times 4,18}{2 \times 96500} = 1,47 \text{ Volts.}$$

e que corresponde ao caso $\Delta S = 0$. As células de eletrólise que operam em voltagem entre E e o potencial termoneutral ΔH precisam fornecimento de calor desde uma fonte externa, a fim de manter a operação isotérmica de interês prático; as células que operam por acima do potencial termoneutral precisam ser esfriados.

A figura 2,21 ilustra as relações entre ΔG e ΔH como uma função da temperatura.

A potência ministrada a célula = VI (WATTS) onde V , é a voltagem fornecida a célula e, I , corrente de operação da célula.

Se a célula está operando à temperatura ($T^{\circ}\text{C.}$) e, admitindo ausência de sobretensões de ativação e concentração, a potência fornecida à célula é exprimida por

$$VI = I (V_T) + Q_L + Q_R$$

onde V_T = voltagem para operar a célula isotermicamente a $T^{\circ}\text{C.}$

Q_L = calor latente requerido para produzir hidrogênio e oxigênio saturado com vapor d'água.

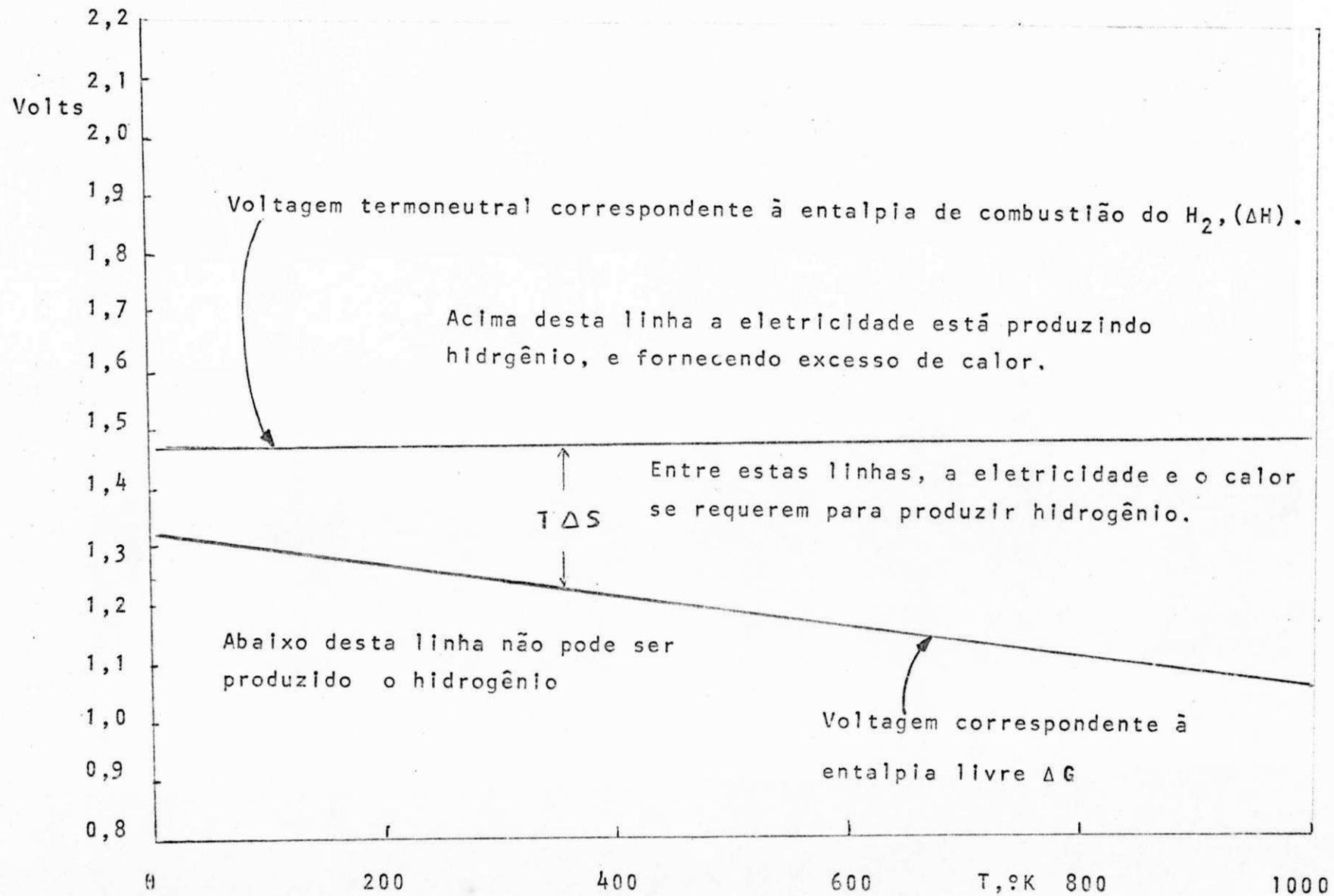


FIG. 2.21. VOLTAGEM MÍNIMA DA ELETRÓLISE vs. TEMPERATURA

Q_R = calor liberado pelo efeito de Joule, necessário para elevar a temperatura da célula acima de $T^{\circ}C$.

Daqui, para uma célula de eletrólise da água, toda a energia correspondente à diferença entre a voltagem da célula teórica e de operação não se transformam em calor para aquecer a célula.

O valor de Q_R depende da resistência da célula a qual, por sua vez, depende da retenção do gás ("gas holdup"). A equação de Bruggeman é recomendado para prever a resistência da célula a partir da fração volumétrica do gás, mas, esta equação é um tanto inexata-a qual combina com a imprecisão de tratar de estimar a fração volumétrica do gás. (Ver seção 2.6.2) Desta maneira é difícil prever a área de transferência de calor requerido para um dado sistema.

A concentração do eletrólito é limitado pelas considerações da condutividade e também pelas suas propriedades corrosivas. Em sistemas onde o eletrólito é circulado, usualmente por meio de bombas, um custo adicional existirá ao incrementar-se a densidade e a viscosidade, porém, é de pouca importância.

O efeito da pressão sobre a célula, a qual reduz a queda ôhmica, é de grande importância no projeto da célula. Costa e Grimes [19], fabricaram células para operar a altas pressões [300 psi] encontrando rigorosas dificuldades na fabricação da mesma.

As pressões elevadas causam problemas na separa
ção e na armazenagem dos gases pressurizados, bem como problema
s grandes de matérias tais como a fragilização por hidrogênio. Também a pressões elevadas o hidrogênio e oxigênio difunde
m mais rapidamente através do diafragma e se recombinam an
tes de abandonar o sistema.

As perdas ôhmicas nas células são minimizadas por um projeto adequado e pela escolha do material do diafragma, geralmente amianto, pela manutenção da concentração do eletrólito no ponto de máxima condutividade e, pela operação a temperatura mais alta possível (ao redor de 80°C) compatível com os materiais de construção.

Basicamente, uma membrana ou diafragma é um material que permite o transporte iônico através de seus poros, mas, não permite a mistura das duas fases gasosas. A escolha do diafragma depende do transporte iônico, também da sua resistência elétrica e propriedades mecânicas.

As perdas por sobretensão e outras perdas residuais são afetadas por diversos fatores, tais como a escolha do material do eletrodo (discutida previamente na seção 2.5.1), a condição mecânica da superfície, a densidade de corrente, a temperatura de operação, a presença de impurezas e/ou catalizadores e a adequada circulação do eletrólito.

Para finalizar este item apresentamos as especificações e características de um eletrolisador comercial fabricado pela CODETEC (Companhia de Desenvolvimento Tecnológico),

Campinas - SP.

a) Condições de Operação

Temperatura	70°C
Solução de hidróxido de potássio	28 a 30% em peso
Voltagem	2,10 V
Corrente	4000 A
Densidade de corrente	13,6 A/dm ²
Produção de hidrogênio	1,67 Nm ³ H ₂ /h

b) Consumos

Água deionizada com resistividade > 50.000 ohm.cm	0,9 litros por Nm ³ de H ₂ ou 1,5 litros/h.
Hidróxido de potássio	< 1g por Nm ³ de H ₂ ou < 1,67g/h
Energia elétrica	5 kWh por Nm ³ de H ₂

Aquí, Nm³ - metros cúbicos medidos nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), i. e., 0°C e 1 atm.

2.8.5 - SISTEMAS DE REATORES ELETROQUÍMICOS.

Os sistemas de reatores eletroquímicos são muito similares aos sistemas de reatores químicos e frequentemente

têm 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.

1] Eletrolisadores Convencionais.

Na categoria dos eletrolisadores convencionais, estão englobados, praticamente, todos os eletrolisadores atualmente em uso para a produção de hidrogênio em larga escala. Estes eletrolisadores, na grande maioria de procedência europeia, são fabricados por empresas de grande tradição e experiência no ramo, e não tem apresentado modificações sensíveis em sua tecnologia nas últimas décadas. Presentemente, já foram exaustivamente testados em centenas de instalações em funcionamento.

Dentro dos eletrolisadores do tipo convencional, pode-se comparar as tecnologias de acordo com a ligação das células eletrolíticas em unipolares e bipolares.

i] Eletrolisadores unipolares.

Na construção unipolar, cada eletrodo tem a mesma polaridade em ambas as fases, e nela tem lugar apenas única reação, isto é, ou evolução de hidrogênio ou de oxigênio. Todos os eletrodos de mesma polaridade são ligados em paralelo, de modo que a voltagem total da célula é equivalente àquela de um par ânodo - Cátodo (aproximadamente 2 V). O eletrolisador é formado por um número suficiente de células ligadas em sê

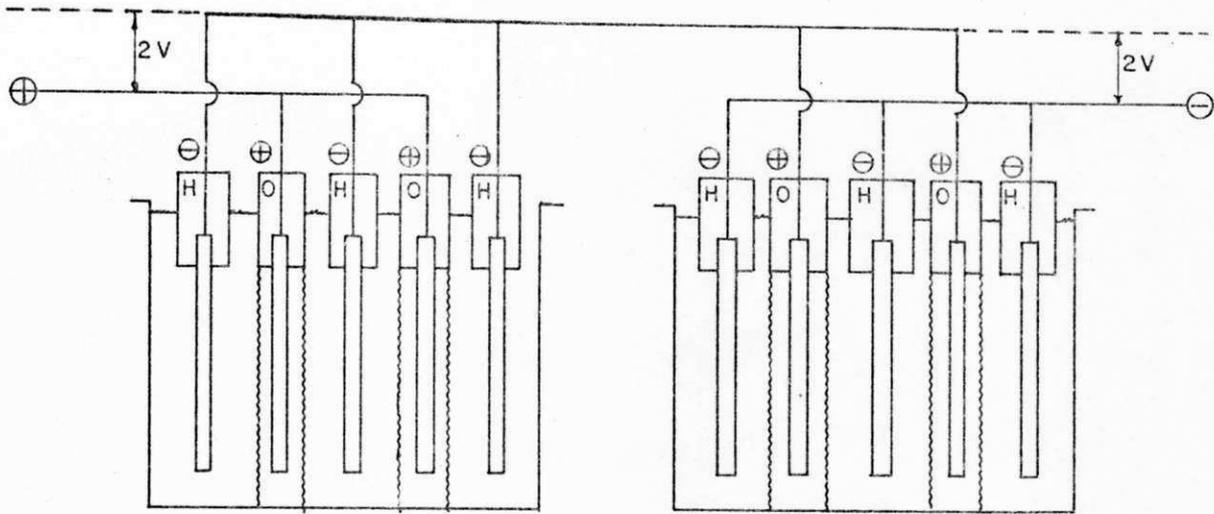
rie, por barramentos de cobre, de modo a fornecer a quantidade de hidrogênio desejada. Uma célula poderá conter vários pares de eletrodos, permitindo-se trabalhar com correntes elevadas em cada célula. As células unipolares tradicionais são também conhecidas como células tipo tanque com eletrólitos estagnatários. [Figura 2.22].

ii) Eletrolizadores bipolares.

No arranjo bipolar, cada lado do eletrodo tem polaridade diferente, de modo que uma fase serve de ânodo em uma célula e a outra fase atua como cátodo na célula adjacente. Cada eletrodo está isolado do seu vizinho e com ele ligado em série. Cada par de eletrodos, separados pelo diafragma, constitui uma célula. As células são ligadas em série, de modo que o eletrolizador, que constitui um "pacote de células", pode conter até várias centenas de células individuais e operar a voltagens da ordem de centenas de volts, dependendo da capacidade de produção de hidrogênio desejada. A construção bipolar é também conhecido como filtro - prensa, por causa da sua semelhança a um filtro-prensa, pois, camadas alternadas de eletrodos e diafragmas estão fixadas umas às outras. [Figura 2.23].

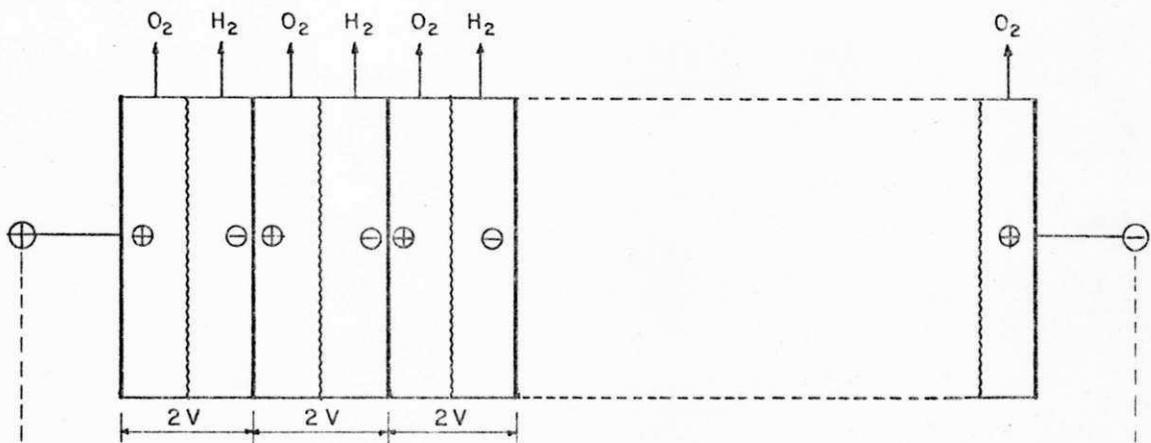
2) Eletrolizadores avançados

Os eletrolizadores avançados são de origem norte americana e podem ser considerados como sub-produtos da indústria de células de combustível para uso aeroespacial. A montagem é de tipo filtro-prensa. O que caracteriza os eletrolisa-



VOLTAGEM DA BATERIA DE CELULAS = Nº DE MÓDULOS X 2V

FIG. 2.22 MÓDULOS DE UM ELETROLISADOR TIPO TANQUE UNIPOLAR



VOLTAGEM DA BATERIA DE CELULAS = Nº DE PARES DE ELETRODOS X 2V

FIG. 2.23 MÓDULO DE UM ELETROLISADOR TIPO FILTRO PRENSA BIPOLAR

dores avançados, no entanto, é o uso de materiais não tradicionais principalmente nos eletrodos, i. é., eletrodos porosos de níquel [Allis Chalmers Co.] e no tipo de eletrólito: eletrólito sólido de óxidos $ZrO_2 + Y_2O_3$, eletrólito de polímero sólido [General Electric Co.]; e o trabalho em eficiências bastante superiores às daquelas dos eletrolisadores convencionais.

Com o objetivo de aumentar a transferência de massa e de diminuir as perdas ôhmicas, preferem-se eletrolisadores com circulação do eletrólito em série ou em paralelo (figuras 2.24 - 2.25).

Uma vez que as condições especiais de projeto para um reator eletroquímico tenham sido satisfeitos, a escolha atual do tipo de reator e dos materiais para a construção deste sistema, como também do equipamento auxiliar, dependerá das considerações econômicas como em qualquer processo químico.

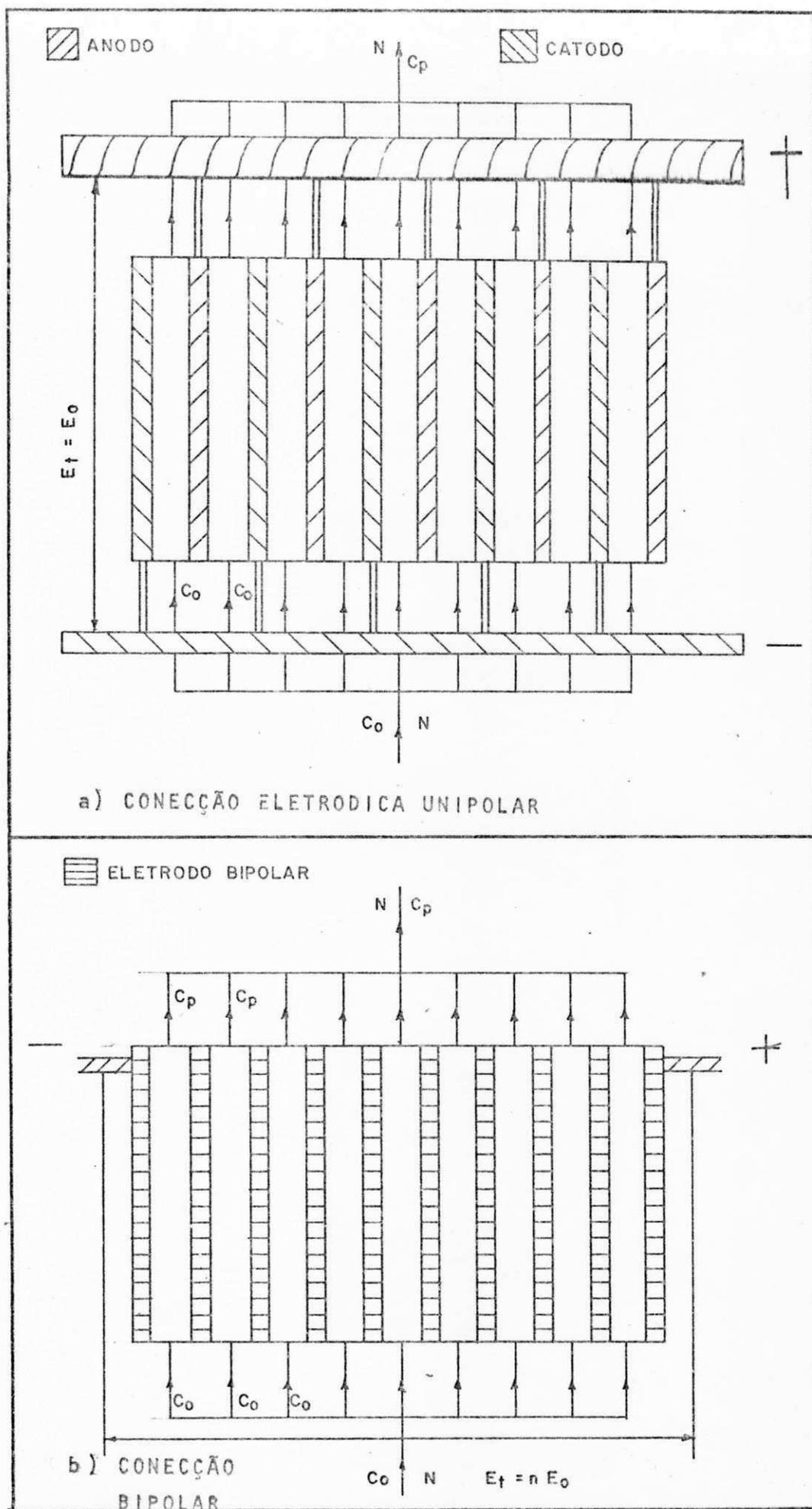


FIG. 2,24 REATORES COM ALIMENTAÇÃO DO ELETROLITO EM PARALELO.

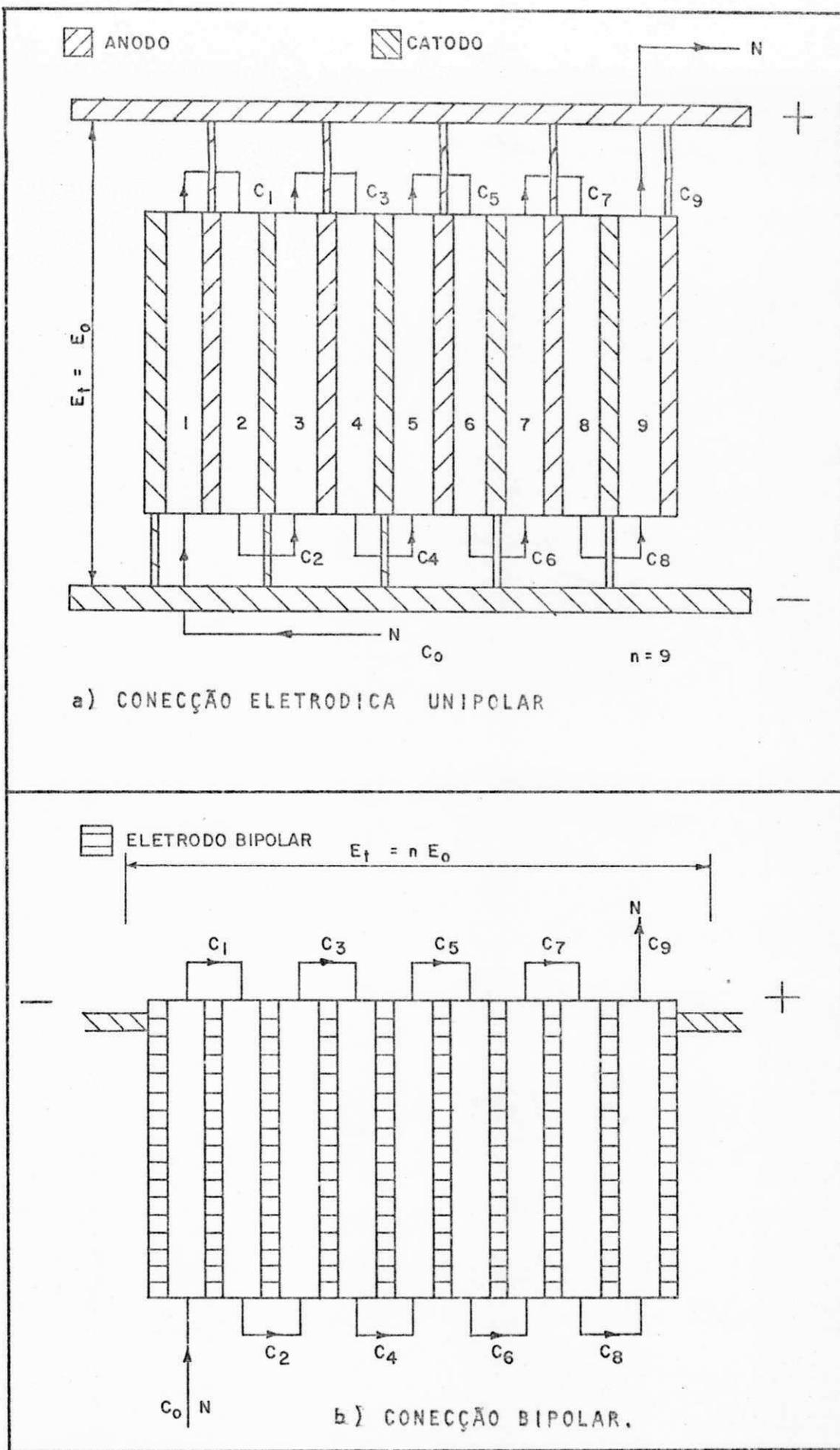


FIG. 2,25 REATORES COM ALIMENTAÇÃO DO ELETROLITO EM SÉRIE

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - INTRODUÇÃO

O trabalho experimental pode-se dividir em três partes:

- 1) Dados de cinética eletródica
- 2) Medições da fração em volume do gás
- 3) Medições de transferência de massa

A célula mostrada na figura 3.1 foi usada para medições de dados de cinética eletródica como também para medições de transferência de massa. Para os experimentos da fração em volume do gás, "voidage", foram utilizadas duas células com diferentes espaçamentos entre eletrodos, tal como se encontra esque

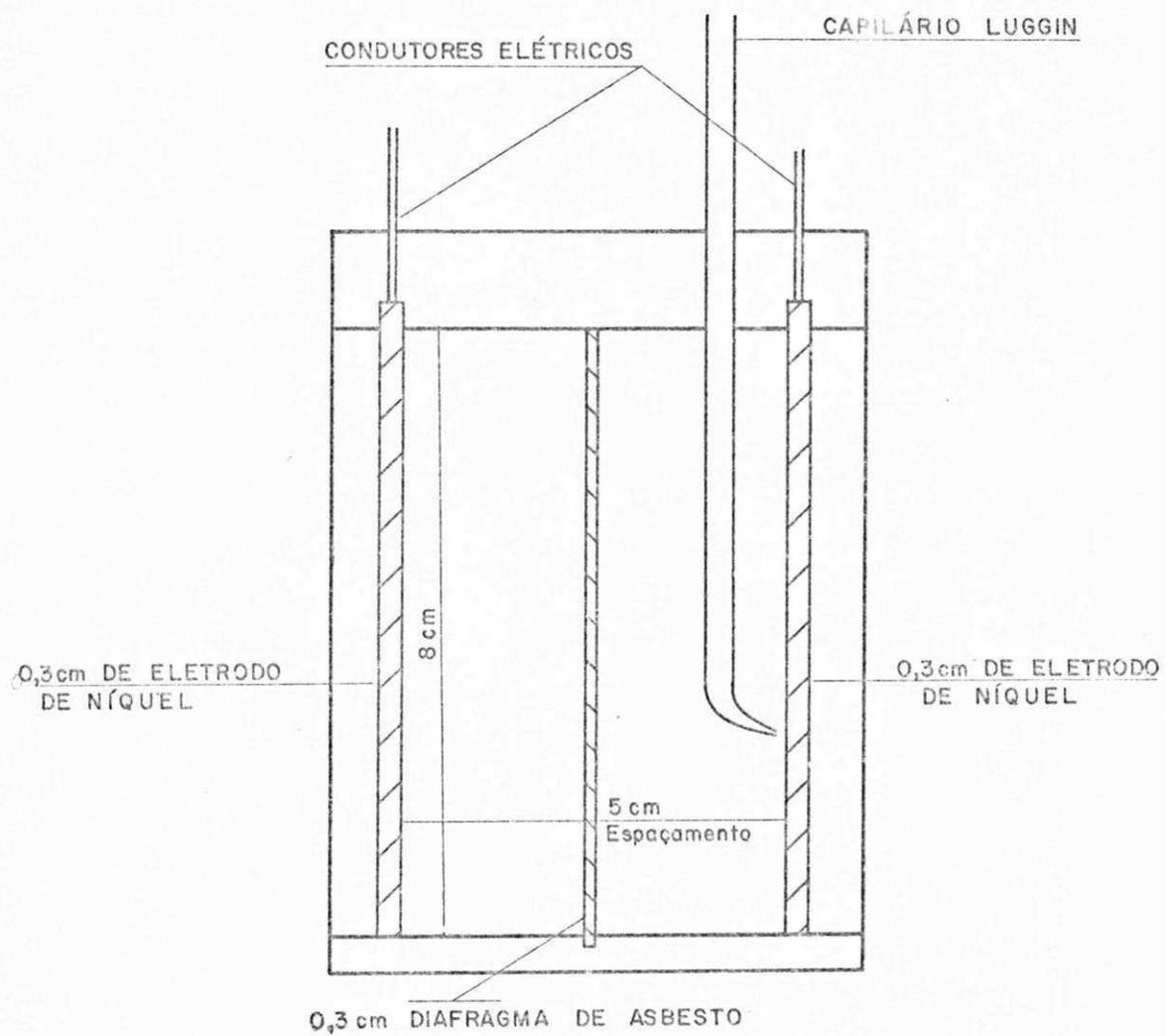


FIG. 3.1 CELULA USADA PARA A OBTENÇÃO DE DADOS CINÉTICOS, E DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.

matizada na figura 3.2. A célula com 5 cms de espaçamento entre ânodo e cátodo também foi usada para medições de transferência de massa. Vê-se das duas figuras 3.1 e 3.2 que as células para as distintas medições têm similares configurações, com a diferença de que a célula usada para medições de dados cinéticos tem 8 cm de altura, quando comparado às outras que têm 19,5 cm de altura do eletrodo.

Os procedimentos de operação em forma individual são apresentados nas seguintes seções.

3.2 - DADOS DE CINÉTICA ELETRÔDICA.

A escassez de dados de Tafel dignos de confiança para a evolução de hidrogênio e oxigênio em soluções concentradas de hidróxido de potássio e a importância de tais informações tinham sido previamente justificadas na Seção 2.5.1.

3.2.1 - DESCRIÇÃO DA CÉLULA.

Na figura 3.1 tem-se o esquema da célula usada para obter dados de cinética eletródica. A célula foi construída de plexíglas; no interior, está composta de dois eletrodos de aço níquelados [tipo fosco] com 0,3 cms de espessura, 5 cms de largura, 8,5 cms de altura com 5 cms de espaçamento entre os eletrodos. Um diafragma de tecido de amianto de 0,3 cms de espessura, foi usado para separar os dois gases.

Os eletrodos foram pintados com verniz isolante "WAN

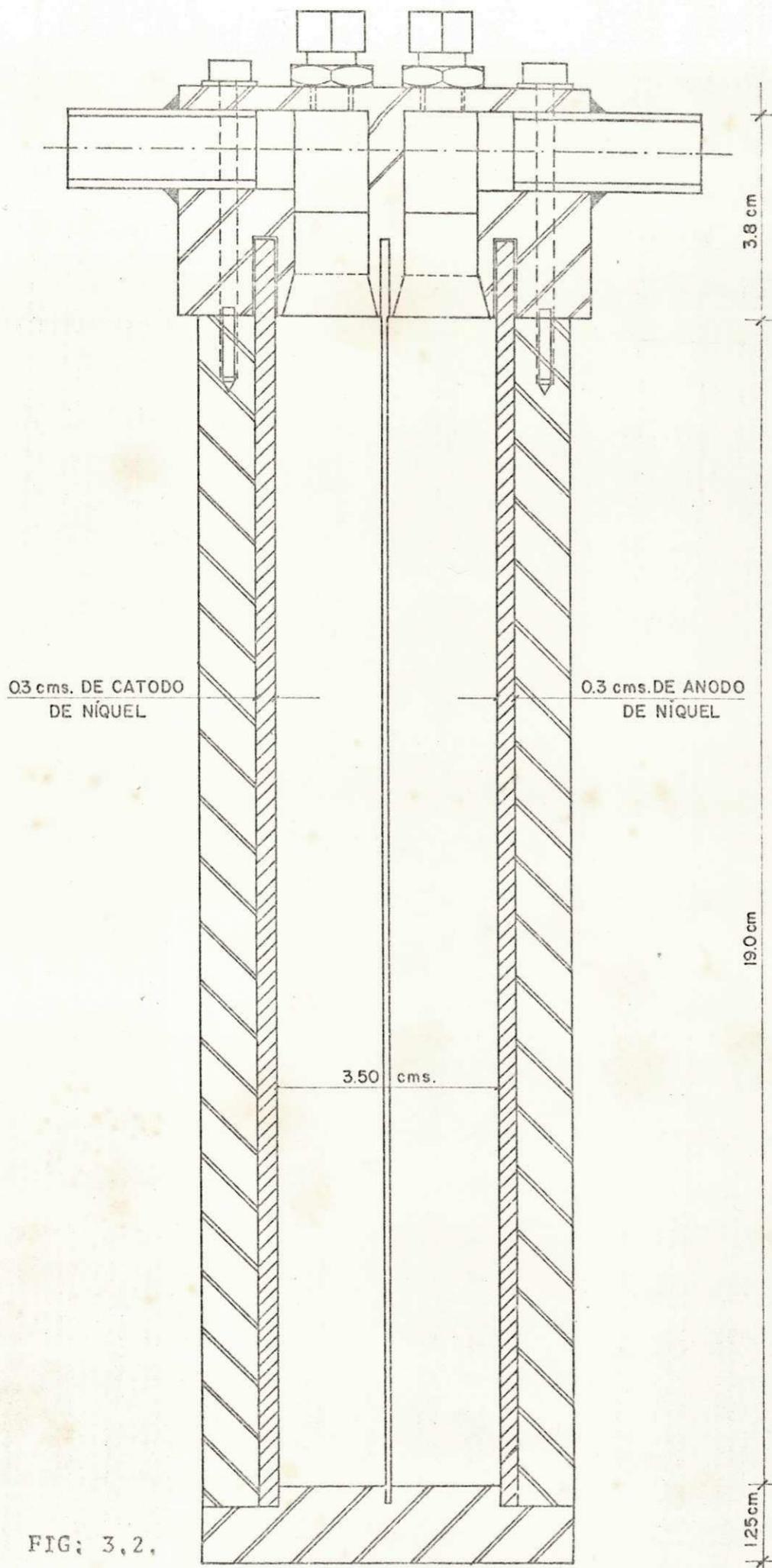


FIG: 3.2.

CELULA USADA PARA A DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO EM VOLUME DOS GASES.

DA-EPOXI", pelo lado posterior, para prevenir que ocorra qualquer reação na parte traseira do eletrodo. Na frente do eletrodo foi similarmente pintada para conseguir uma área efetiva de 40 cm^2 . Para maiores detalhes da montagem veja figura 3.3.

3.2.2 - PRÉ-TRATAMENTO DOS ELETRODOS.

Como a sobretensão de ativação de ambos eletrodos é fortemente dependente da superfície do eletrodo (como foi descrita na seção 2.5.1), os eletrodos foram submetidos a um cuidadoso pré-tratamento.

Os eletrodos de aço níquelados foram inicialmente lavados com jatos de água destilado polidos com lixa fina (600A) Em seguida, lavados com HNO_3 30% por um intervalo de 20 seg, lavados novamente com água destilada; uso-se tetracloreto de carbono para desengordurar, lavada com água destilada e finalmente secadas no ar.

Em continuação, os eletrodos eram introduzidos nos compartimentos anódico e catódico do reator, o qual foi lavado em conjunto com solução de hidróxido de potássio para assegurar a concentração da solução. As soluções de hidróxido de potássio foram preparadas com água destilada e com hidróxido de potássio fabricado pela Merck com especificação de qualidade P.A.; e foram padronizadas contra ácido clorídrico usando fenolftaleína como indicador.

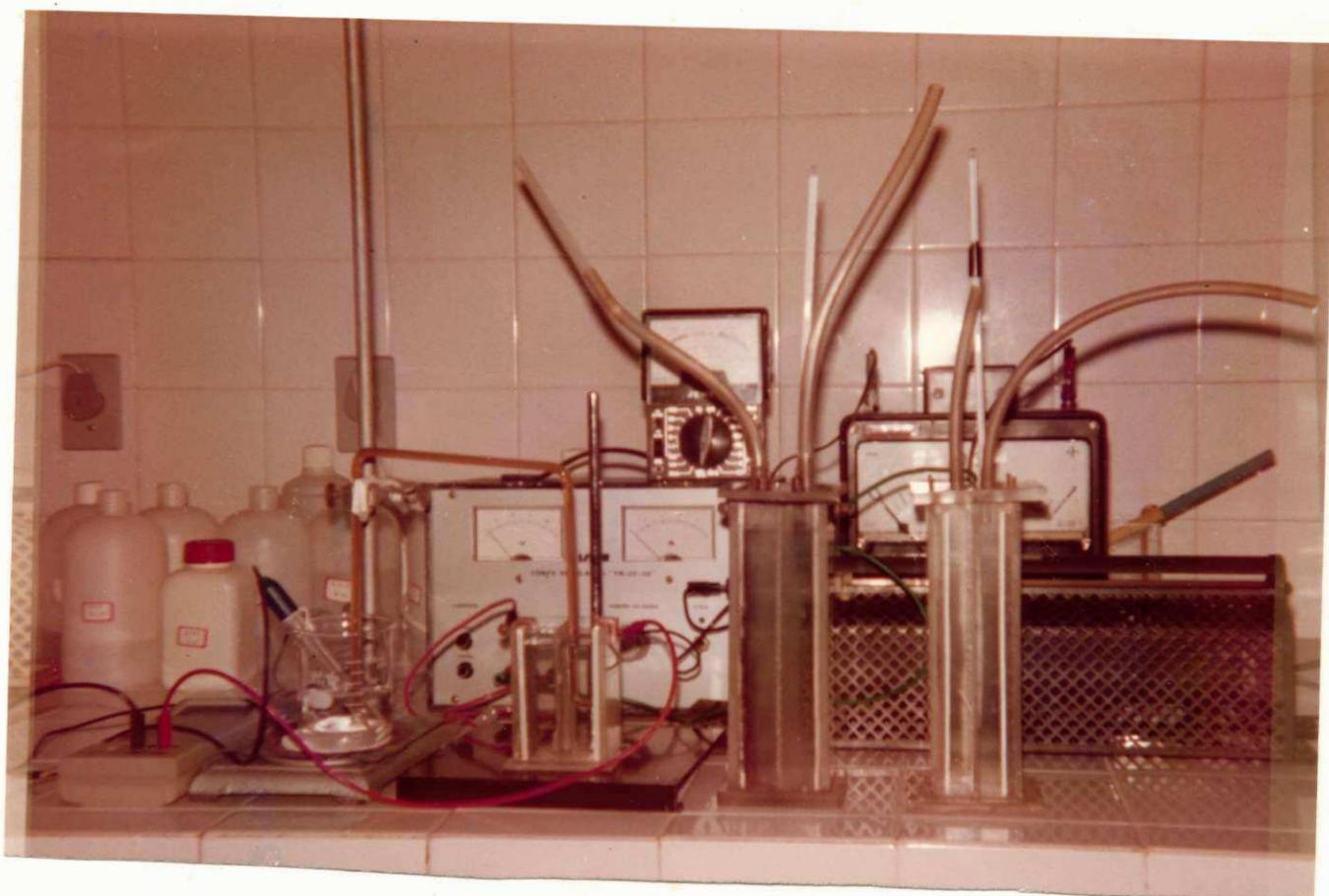
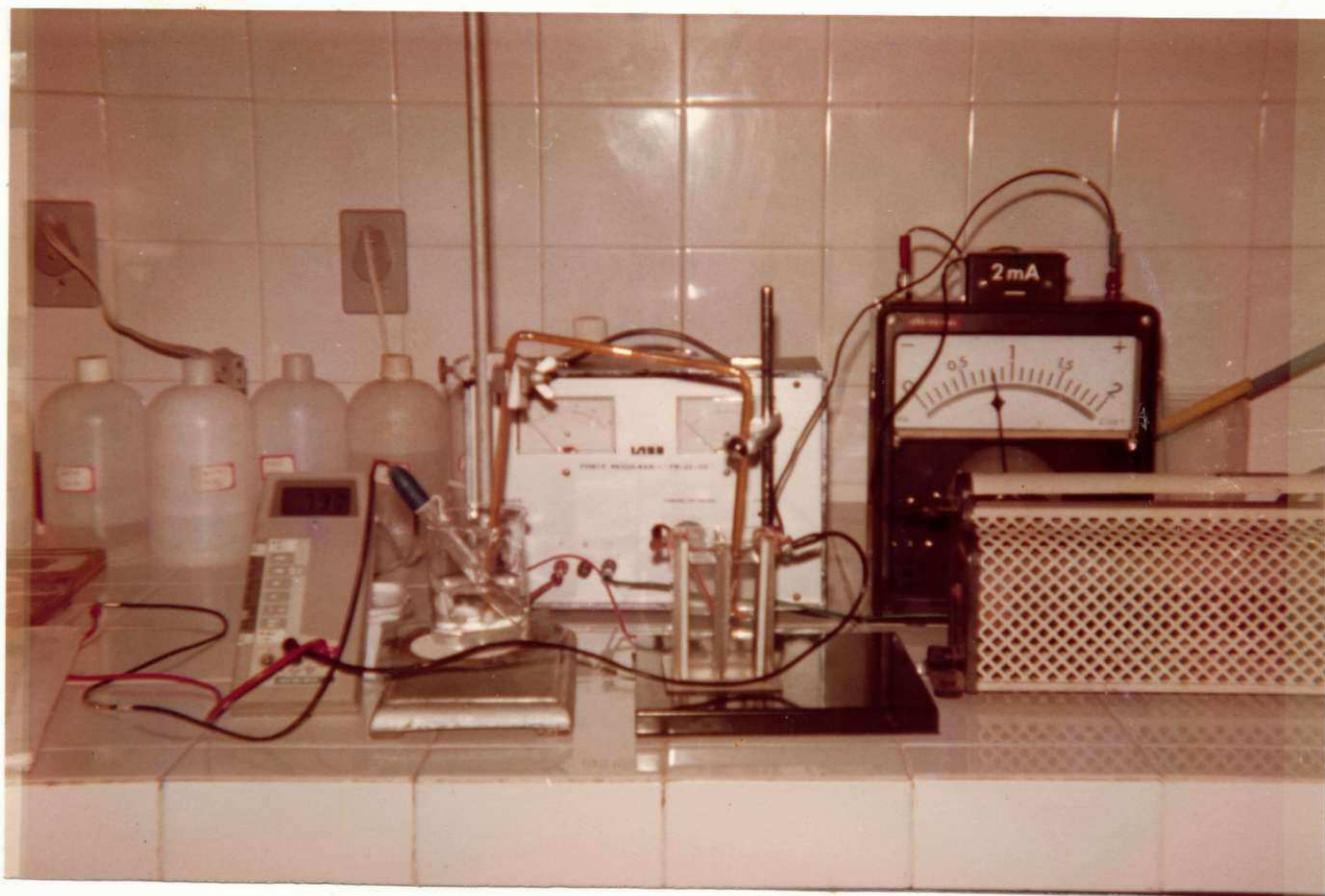


FIG. 3.3 DETALHES DAS CÉLULAS UTILIZADAS PARA A OBTENÇÃO DOS DADOS CINÉTICOS E DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.

3.2.3 - MÉTODO EXPERIMENTAL.

O valor do potencial dos eletrodos de níquel* foi medido contra o eletrodo de referência padrão de prata-cloreto de prata. O potencial de junção líquida foi suprimido mediante uma ponte salina, que foi ligada com um adequado posicionamento do capilar de Luggin entre os eletrodos de referência e de trabalho. Para evitar uma apreciável queda ôhmica entre a ponta do capilar de Luggin e a superfície do eletrodo de trabalho a distância habitualmente usada foi de Ca. 1mm em todos os experimentos.

No intuito de que a resistência entre o capilar e o eletrodo seja constante em cada experimento o capilar foi colocado a uma distância de 4 cms. da parte superior do eletrodo. As soluções de KOH utilizadas eram preparadas minutos antes de cada experimento para evitar que ocorra qualquer mudança de concentração. A energia elétrica foi sumistrada por uma fonte estabilizada de 5 amps de capacidade e 25 volts. Modelo LABO FR-25-50.

As correntes da célula foram medidas, utilizando micro e miliamperímetros, enquanto que os potenciais foram lidos num voltímetro digital modelo FLUKE 8022A.

[*] O eletrodo de aço níquelado [tipo fosco] usado no presente trabalho, será denominado como eletrodo de níquel simplesmente.

Os eletrodos eram introduzidos no eletrólito e, o sistema era deixado durante 1-3 horas, até atingir um potencial de repouso, antes de passar qualquer corrente através da célula. Este efeito provavelmente deve-se a uma ligeira degradação da superfície do eletrodo a qual acontece lentamente; devido ao equilíbrio entre os íons em solução e os íons que se encontram sobre os eletrodos instantaneamente.

Para as curvas catódicas foram feitas montagens intensiostáticas, isto é, fixando a intensidade de corrente. As leituras das tensões catódicas estacionárias para valores crescentes da intensidade de corrente foram realizadas com intervalos de 2 minutos.

As curvas anódicas foram obtidas utilizando uma montagem potencioestática, isto é, a potencial controlado (104). As leituras das tensões anódicas foram feitas da mesma forma que para as catódicas.

Durante todas as medições não foi preciso agitação, já que as bolhas de gás que se produziam no interior do reator eram suficientes. Durante o levantamento de resultados não houve borbulhamento de nitrogênio.

O traçado das curvas de polarização, anódica e catódica, foram feitas manualmente.

3.3 - MEDIÇÕES DAS FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS DOS GASES.

Na seção 2.6 foi feito um tratamento teórico da evolução gasosa e seus efeitos na distribuição de corrente, con

ductividade do eletrólito e o crescimento das bolhas, daqui, o conhecimento da retenção gasosa, "gas hold up", é de primordial importância para determinar as frações volumétricas dos gases. Foram realizadas determinações práticas da fração volumétrica dos gases, pelos seguintes métodos,

a) Método do efeito Joule

b) Método da sobretensão de resistência

3.3.1 - DESCRIÇÃO DA CÉLULA.

A figura 3.2 mostra uma das células utilizadas para estas determinações. As duas células tinham uma área efetiva de eletrodo de $97,5 \text{ cm}^2$ (19,5 cms de altura por 5 cms de largura). As células possuem duas saídas na tampa onde pequenos tubos foram colocados nos orifícios para permitir a saída do hidrogênio e oxigênio. Um pequeno cilindro de latão de 0,5 cms de diâmetro interno foi colocado na tampa da célula como suporte para um termômetro para poder determinar as temperaturas.

Um diafragma de amianto das mesmas dimensões que os eletrodos foi fixado na célula para evitar a mistura dos gases. As ligações elétricas foram feitas por dois parafusos

de latão e estes eram limpadas antes de cada experimento para assegurar uma boa condução elétrica.

O espaçamento entre os eletrodos das duas células foram 3,5 e 5,0 cms e ambas células foram construídas de maneira similar. Durante a operação ambas células foram ligadas aos dois separadores de gases um para o hidrogênio e outro para o oxigênio. [Veja figura 3.4].

3.3.2 - PRÉ-TRATAMENTO DOS ELETRODOS.

O pré-tratamento foi o mesmo como para os eletrodos usados na célula para obter dados eletroquímicos, com exceção de que os eletrodos aqui não foram submetidos ao polimento inicial antes de cada experimento.

3.3.3 - DETERMINAÇÃO DE CORRENTE TOTAL CONTRA POTENCIAL.

Uma série de experimentos foram efetuados de corrente contra potencial com a finalidade de examinar os efeitos da evolução gasosa sobre a queda de potencial através da célula. As correntes foram fixadas através de reostatos ligados em série e os potenciais eram lidos em um voltímetro digital modelo FLUKE 8022A. Durante os experimentos foram utilizados baixas e altas concentrações, verificou-se que a retenção gasosa era maior a altas concentrações e, portanto, seu efeito sobre o potencial é notável. Notou-se também que a al

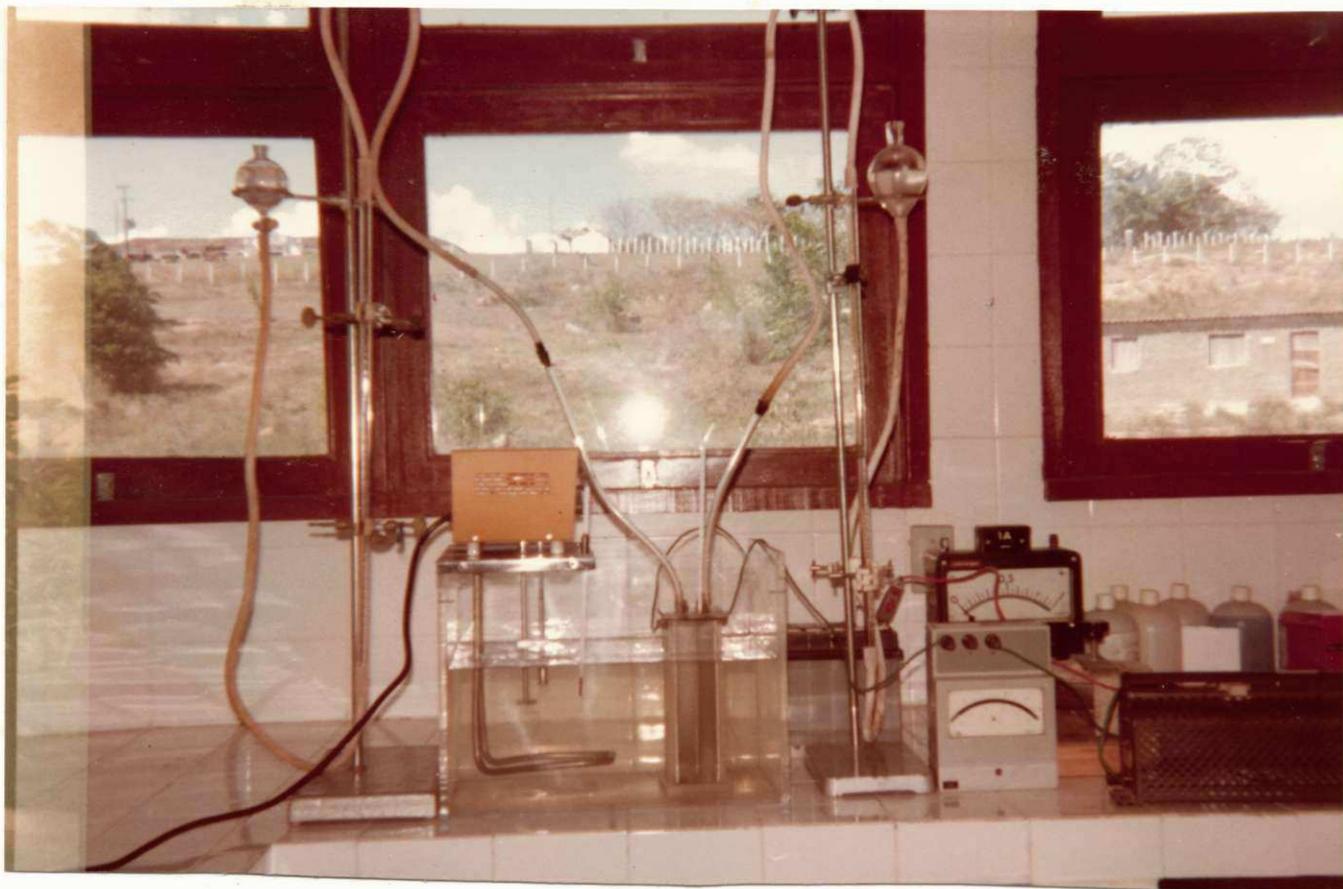


FIG. 3,4 DETALHES DO EQUIPAMENTO UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO EM VOLUME DOS GASES

tas densidades de correntes o efeito de aquecimento interno chega a ser um fator muito importante originando grandes elevações na temperatura de até 17°C numa só operação.

Conseqüentemente, vários experimentos foram feitos com a célula submersa num banho de água (veja figura 3.4), que era agitada para permitir a circulação d'água e tentar reduzir a temperatura, embora forneça meios convenientes para a determinação por transferência de calor.

O tempo de estabilização, empregado nas leituras de corrente contra potencial, foi de dois minutos, o suficiente para que a retenção do gás se ajuste a uma nova velocidade de evolução gasosa.

Não obstante, para as medidas a altas intensidades de corrente o intervalo de tempo de leitura foi menor com a finalidade de reduzir o efeito de aquecimento interno durante os experimentos. Leituras de temperaturas foram tomadas simultaneamente com as leituras de corrente contra potencial para verificar quanto foi o câmbio de potencial devido à temperatura.

Estes experimentos mostraram que as células não operam em estado estacionário, e que devido ao efeito de aquecimento as propriedades físicas do eletrólito e do gás estiveram mudando constantemente e, por conseguinte, o efeito gasoso foi difícil de ser analisado.

3.3.4 - OPERAÇÕES A TEMPERATURA CONSTANTE.

A altas densidades de corrente o potencial de ambas células foram demasiados grandes e o efeito de aquecimento de Joule chegou a ser muito importante. Para tratar de encontrar a grandeza do aquecimento das células, elas foram submer^sas num banho de água através da qual água fria o gelo era colocado para assegurar que o coeficiente de transferência de calor seja constante.

O circuito elétrico foi o mesmo como na determinação de corrente contra potencial. Para registrar as leituras de potencial, foi utilizado um multímetro. Os eletrodos e a célula fo^ram pré-tratados da mesma forma como na seção 3.2.2 e uma sê^rie de operações foram feitas com ambas células com soluções de KOH desde 1N até 7N. Foi utilizada uma densidade de corren^{te} constante, a qual foi suficiente para que a retenção gasosa seja importante no efeito de aquecimento.

Uma sê^rie de resultados foram obtidos registrando tempo contra temperatura do eletrólito. O termômetro foi bem posicionado de maneira que não altere a distribuição de cor^{rente} na célula. A temperatura do eletrólito foi sempre cons^{tan}te devido a que a presença das bolhas de gás permitiram uma agitação constante.

As leituras de temperatura contra tempo foram ini^{cial}mente tomadas em intervalos de 2 minutos, mas, como a temperatura mudava com o aumento do tempo a causa de isto foi extendido para um intervalo de 10 minutos. A célula atingiu sua

temperatura estacionária normalmente entre duas a três horas . Os experimentos foram repetidos para assegurar reprodutibilidade dos resultados e isto foi feito nas duas células sob condições similares. Também foi registrado o potencial para verificar a flutuação deste durante o experimento.

A temperatura do Banho tendeu a flutuar moderadamente com as condições ambientais, portanto, as diferenças de temperaturas entre a água de refrigeração e o eletrólito foram graficadas contra o tempo para cada concentração. As flutuações entre as temperaturas d'água de refrigeração e o eletrólito sem pre foram menores que 3°C . e, por conseguinte, o efeito sobre as propriedades físicas do eletrólito não é muito grande. As medições experimentais obtidas aqui permitiram calcular as frações volumétricas dos gases-via efeito Joule e via sobretensão de resistência-os quais serão apresentadas e discutidas no Capítulo 4.

3.4 - MEDIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O sistema escolhido para o presente estudo foi composto de uma mistura de quantidades equimolares de:

0,2 M de ferrocianeto de potássio, $\text{K}_4 \text{Fe} (\text{CN})_6$

0,2 M de ferricianeto de potássio, $\text{K}_3 \text{Fe} (\text{CN})_6$

em um excesso de solução de KOH 6M como eletrólito suporte. Este sistema possui a vantagem de estabilidade química para com o hidrogênio e oxigênio sob as condições de eletrólise (105), como também a superfície eletródica permanece inalterada durante a eletrólise em contraste com o sistema de deposição metálica onde existe interferência a causa da rugosidade.

As células utilizadas para estas determinações 60

ram como aquelas mostradas nas figuras 3.1 e 3.2 que se encontram descritas na seção 3.2.1 e 3.3.1, sendo que, a célula de 19,5 cm e espaçamento de 5 cms, foi usada sem a tampa. Os potenciais e as correntes foram medidos do mesmo modo como indicado anteriormente.

Um volume de solução conhecida foi colocado em cada célula. O nível de solução em ambos lados do diafragma foi o mesmo. Após a eletrólise a mudança da concentração de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ nos compartimentos, catódico e anódico, respectivamente, foi ao redor de 5 por cento. O íon ferricianeto foi determinado por iodometria [106]. O íon ferrocianeto foi determinado por titulação da solução acidificada contra uma solução padronizada de KMnO_4 , usando ácido N-fenilantranílico como indicador [106]. O intervalo das densidades de corrente foi limitado a $0,082 \text{ A/cm}^2$; as densidades de correntes elevadas produziram uma elevada quantidade de calor e temperatura que não puderam ser controladas, razão pelo qual as células foram mantidas submersas no banho de água a 25°C . Em cada série de condições experimentais a eletrólise foi efetuada duas a três vezes e, foram tomados os valores médios das leituras. A reprodutibilidade não foi muito boa, duas operações exatamente nas mesmas condições poderiam discordar até 6 por cento. A reprodutibilidade no caso do oxigênio foi melhor que no caso da evolução do hidrogênio.

Os resultados são expressados por meio de gráficos de espessura da camada de difusão Vs, velocidade de evolução gasosa. A velocidade de evolução gasosa foi calculada usando a Lei de Faraday e a espessura da camada de difusão a partir da

equação de Nernst $J = FDC/\delta$. Os coeficientes de difusão dos
íons indicadores foram obtidos da literatura [61].

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - INTRODUÇÃO

Este capítulo divide-se em três seções. Na primeira seção apresenta-se os dados de Tafel que definem os processos da cinética eletrodica. Na segunda seção encontram-se os estudos da evolução gasosa sobre o funcionamento da célula, com especial ênfase na queda do potencial no eletrólito, nos efeitos de aquecimento elétrico, nas mudanças das propriedades físicas do sistema e, as observações da retenção do gás na célula. Finalmente, discute-se sobre a determinação dos parâmetros de transferência de massa.

4.2 - PARÂMETROS CINÉTICOS.

4.2.1 - SOBRETENSÕES CATÓDICAS DO HIDROGÊNIO

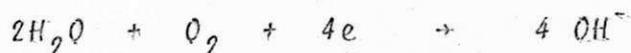
Os dados da cinética eletrodica foram obtidos para cátodos de aço níquelado tipo fosco em soluções de eletrólito de KOH, a diferentes normalidades de aproximadamente 0,1N ; 0,5N e 1,0N; os resultados são mostrados nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3, nas faixas de altas e baixas sobretensões. Várias operações foram efetuadas com a finalidade de conseguir reprodutibilidade nos resultados devido às dificuldades, previamente antecipados [veja seção 2.5.1]; principalmente devido as mudanças na superfície eletrodica. Os potenciais catódicos foram medidos em relação a um eletrodo de referência de prata-cloro de prata Ag/AgCl/HCl, $a_{\text{HCl}} = 1$ que possui um potencial de +222,4 mV; e, a corrente total em miliampérios.

As curvas apresentam três regiões principais:

i) A primeira região ocorre entre 10^{-6} A e 10^{-4} A.

A curva da figura 4.1 mostra um comportamento indeterminado devido aos efeitos de combinação da degradação eletrodica e a presença dos íons Ni^{2+} em solução, como foi mencionado na seção 3.3.3.

ii) Ao redor de 10^{-4} A, acontece a reação da redução do oxigênio segundo a equação:



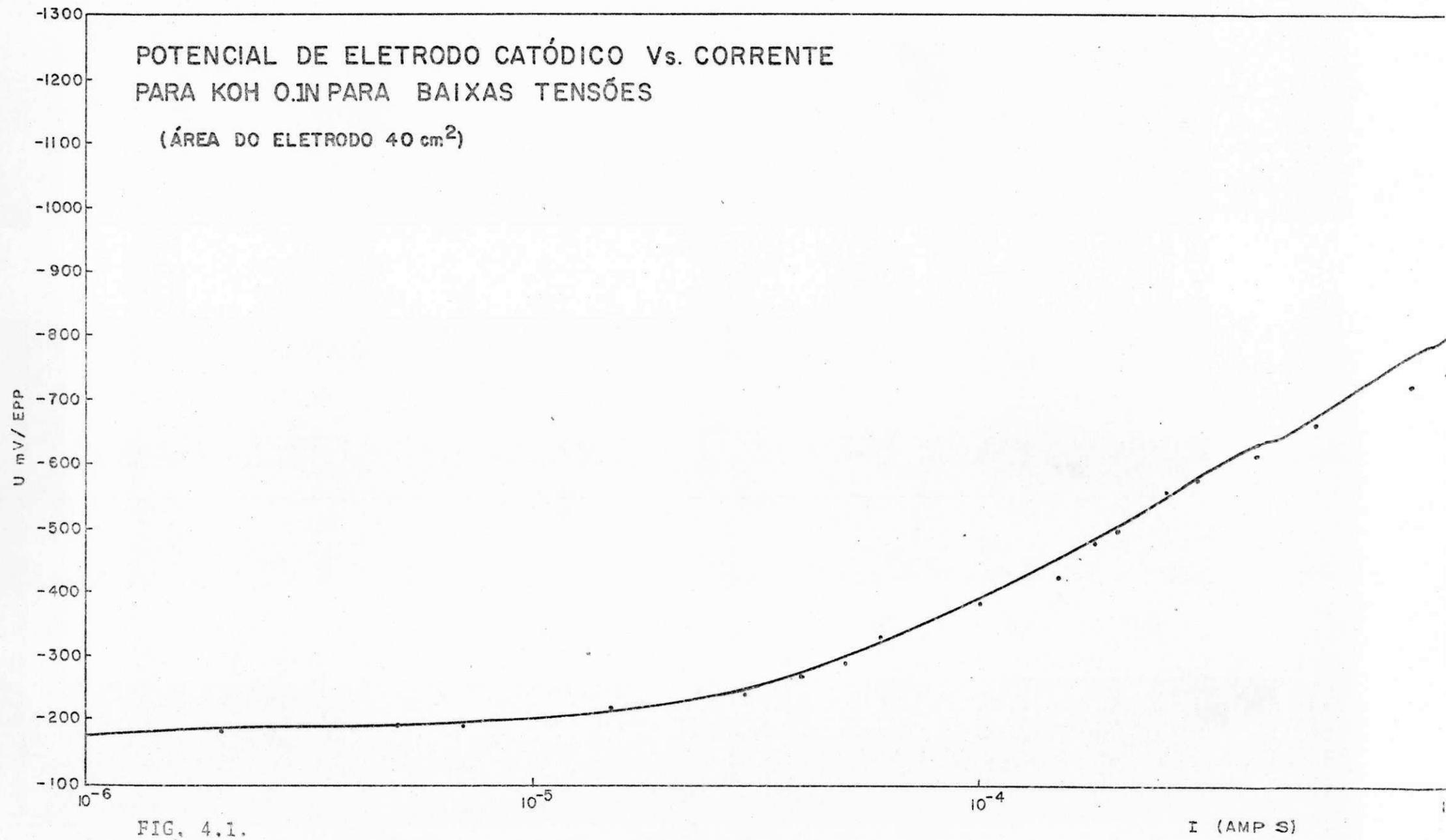
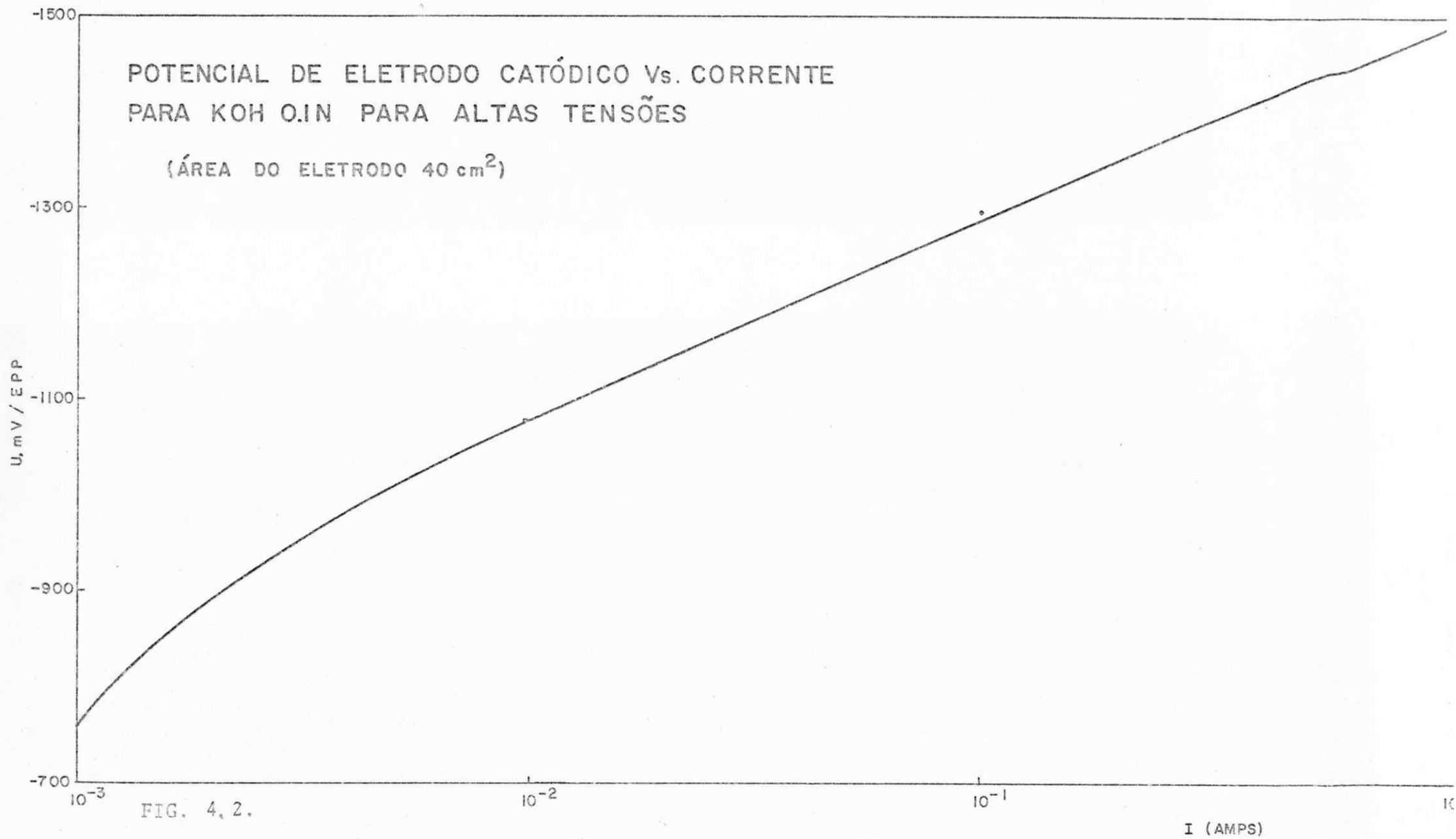


FIG. 4.1.

I (AMP S)



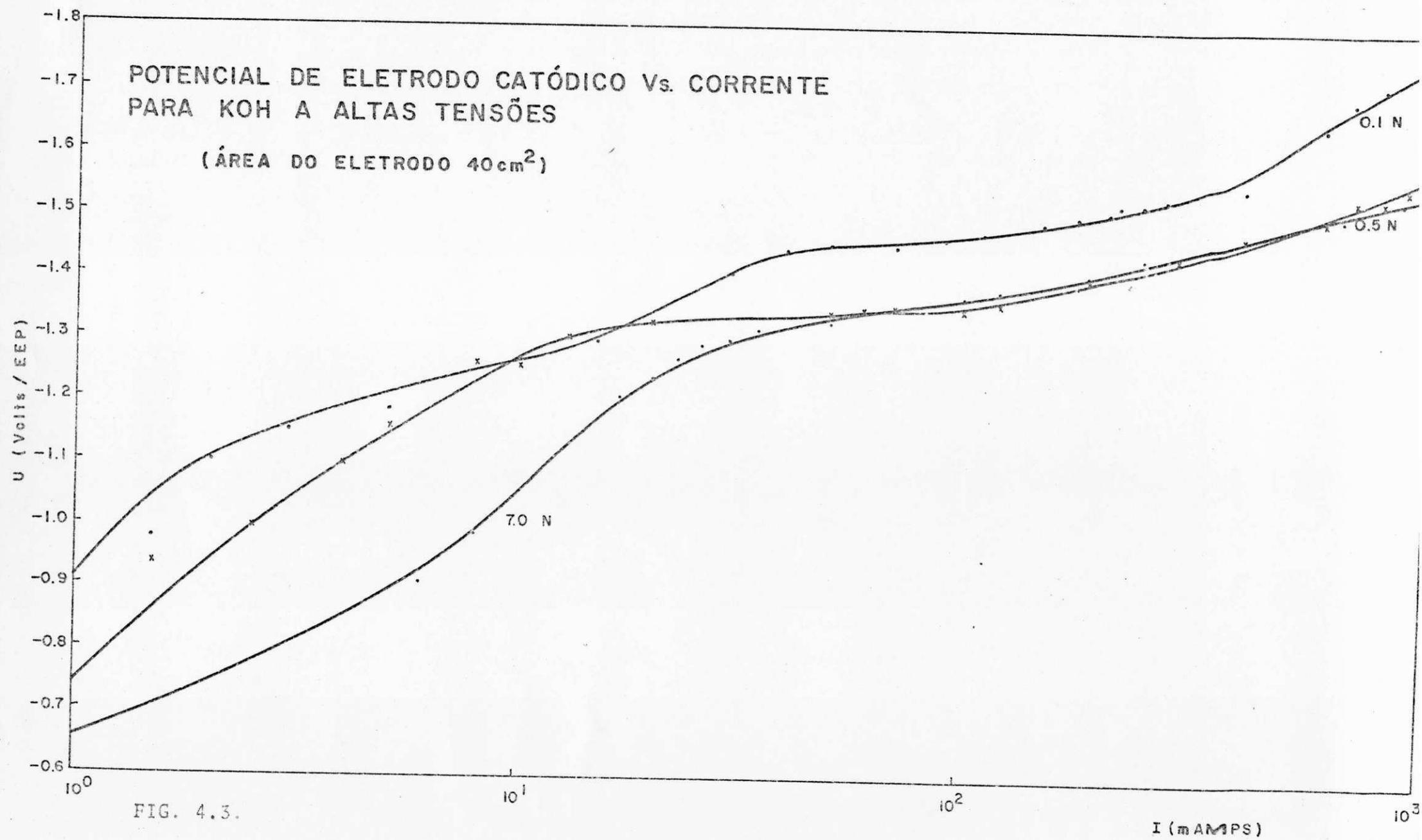


FIG. 4.3.

Esta reação é controlada por transferência de massa por difusão, como mostrada no gráfico pela corrente limite ao redor de 0,1 mA. [veja seção 2.5.2]. A corrente limite pode-se obter a partir da equação:

$$j_L = \frac{D}{\delta} [C_{sO_2} - C_{eO_2}] \quad (4.1)$$

onde C_{sO_2} = concentração de O_2 no seio da solução

C_{eO_2} = concentração de O_2 no eletrodo, a qual é zero nestas condições.

Os valores de D , δ e C_{sO_2} são tirados da literatura e daqui, j_L , é calculada (vide apêndice VII).

Também C_{sO_2} pode-se calcular a partir da expressão [107].

$$C_{sO_2} = \frac{\alpha}{V_0} \frac{P_{O_2}}{P_{atm}} \left(1 - \frac{P_{H_2O}}{P_{atm}}\right)$$

onde α = coeficiente de absorção de Bunsen

V_0 = volume molar a $T = 273^\circ K$

P_{O_2} e P_{H_2O} = pressão parcial do oxigênio e d'água, respectivamente, na atmosfera.

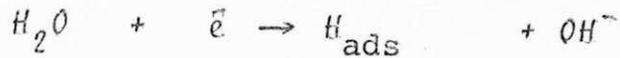
P_{atm} = pressão atmosférica.

Para 0,5N de KOH, $j_L = 3,22 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, a qual está em concordância com o resultado experimental de $2,5 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$. As pequenas diferenças da corrente limite com a concentração deve-se ao câmbio de D , δ e C_{O_2} com a concentração do eletrólito conforme se mostra nos dados do apêndice VI. Por exemplo, δ , em convecção natural é reportada na literatura com valores desde 0,025 até 0,05 cm por diferentes pesquisadores [108]. A reprodutibilidade não é satisfatória em experimentos que não possuem técnicas adequadas (método polarográfico ou eletrodos rotatórios). As discrepâncias demonstram que nenhuma espessura da camada constante pode ser obtida com qualquer arranjo experimental. δ , depende de muitos fatores, tais como, composição do eletrólito, densidade da corrente, viscosidade, coeficiente de difusão, densidade, reação eletrodica, altura vertical do eletrodo, forma do eletrodo e orientação do eletrodo.

iii) Na terceira região onde a corrente é maior que 0,1 mA. O comportamento linear deve-se a evolução de hidrogênio e a sobretensão deve ser expressa em termos da equação de Tafel (veja seção 2.5.1):

$$\eta = a - b \log j \quad (2.8)$$

A evolução de hidrogênio é governada pelas seguintes reações eletrodicas,



que correspondem aos mecanismos de Volmer e Heyrovsky respectivamente como já foi salientado na seção 2.2.1.

As inclinações de Tafel para as três concentrações foram avaliadas usando o método dos mínimos quadrados conforme se mostra na Tabela 4.1. Estas inclinações apresentam valores que variam entre 0,11 a 0,14 Volts. Estes resultados refletem aproximadamente as predições de outros pesquisadores, [109, 25, 26], de que não existe dependência da inclinação de Tafel com a concentração. Os resultados obtidos por Lee [109], para Zn, Co e Fe em 6N de KOH são mostrados na Tabela 4.2. Carubelli [26], fez medições com cátodos de aço níquelado tipo fosco bem como de outros tipos de cátodos a temperaturas desde 45 até 60°C em solução de 7N de hidróxido de potássio e os resultados apresentam-se na Tabela 4.3. Observando-se as Tabelas 4.1 e 4.3 verifica-se a coerência entre os resultados. As pequenas discrepâncias das inclinações de Tafel para o caso do níquel deve ser devido à possível formação de um óxido hidratado sobre a superfície eletrodica. A importância da superfície eletrodica no mecanismo da evolução gasosa dá resposta ao porque da discrepância frequente dos dados de Tafel. Isto significa que para uma célula industrial a sobretensão se altera quando a superfície se deforma. Também, a elevação da temperatura modifica a sobretensão, i. e., para o cátodo a so

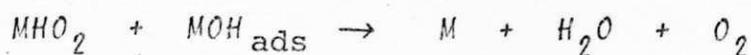
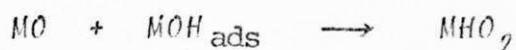
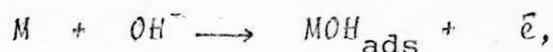
bretensão diminui 2 - 3 milivolts por cada grau centígrado de aumento [108]. A deficiente reprodutibilidade em concentrações baixas de solução [0,1N] é provavelmente devido à resistência crescente da solução, a qual incrementará a queda de potencial entre o capilario e o eletrodo.

A reprodutibilidade geral dos resultados será influenciada pelo efeito da superposição dos outros processos eletródicos, os quais serão de importância devido a que ambos eletrodos usados (eletrodo de trabalho e contraeletrodo foram de níquel). Por exemplo, sobre o cátodo ocorre uma eletrodeposição dos íons Ni^{2+} , pela reação de dissolução anódica que acontece no contraeletrodo. Este fato representa o caso prático que toma lugar numa célula em funcionamento com dois eletrodos idênticos. Em todas nossas medições o contraeletrodo foi da mesma área que o eletrodo de trabalho, sendo que, como regra geral, a relação da área de contraeletrodo à área do eletrodo de trabalho, deve ser de oito a dez vezes maior. Daqui a explicação para a não reprodução dos resultados obtidos.

4.2.2 - SOBRETENSÕES ANÓDICAS DO OXIGÊNIO.

Uma série de medidas foram feitas para obter a curva de polarização anódica, usando o mesmo sistema e a mesma técnica potencioestática. A reprodutibilidade dos resultados foram mais difíceis de obter com referência ao processo catódico. As determinações foram feitas para soluções de 0,1; 0,5; 4,0 e 7,0N e, os resultados são mostrados nas figuras 4.4

atê 4.6 para baixas e altas tensões. A curva da figura 4.4, mostra 4 regiões, a primeira corresponde à zona ativa, e está a potenciais de -400 milivolts/EPP (i. e., o potencial de corrosão), atê - 150 milivolts; aqui se leva a cabo a dissolução do níquel. A segunda região corresponde a uma zona pre-passiva que se inicia a - 150 mV, e vai atê - 50mV. A terceira região é, a zona da passivação, que se inicia com - 50mV, e corresponde ao potencial de Flade. Nota-se que a corrente diminui com o aumento de potencial, chegando a ser estável nesta zona. Admíti-se que, no caso do níquel a passivação, é causada por um filme de óxido hidratado ou óxidos formados sobre o eletrodo; ao respeito existem várias teorias para explicar sobre a natureza da camada protetora que se forma sobre o níquel [108, 110 e 111]. Finalmente existe uma região de transpassivação, que se inicia a potenciais mais positivos e da lugar à evolução do oxigênio, como consequência da dissolução da camada protetora e, é descrita pela equação de Tafel e; as inclinações se mostram na Tabela 4.4. As inclinações apresentam divergências com respeito a concentração indicando que a cinética eletródica de evolução de oxigênio estaria representada pelas etapas [32]:



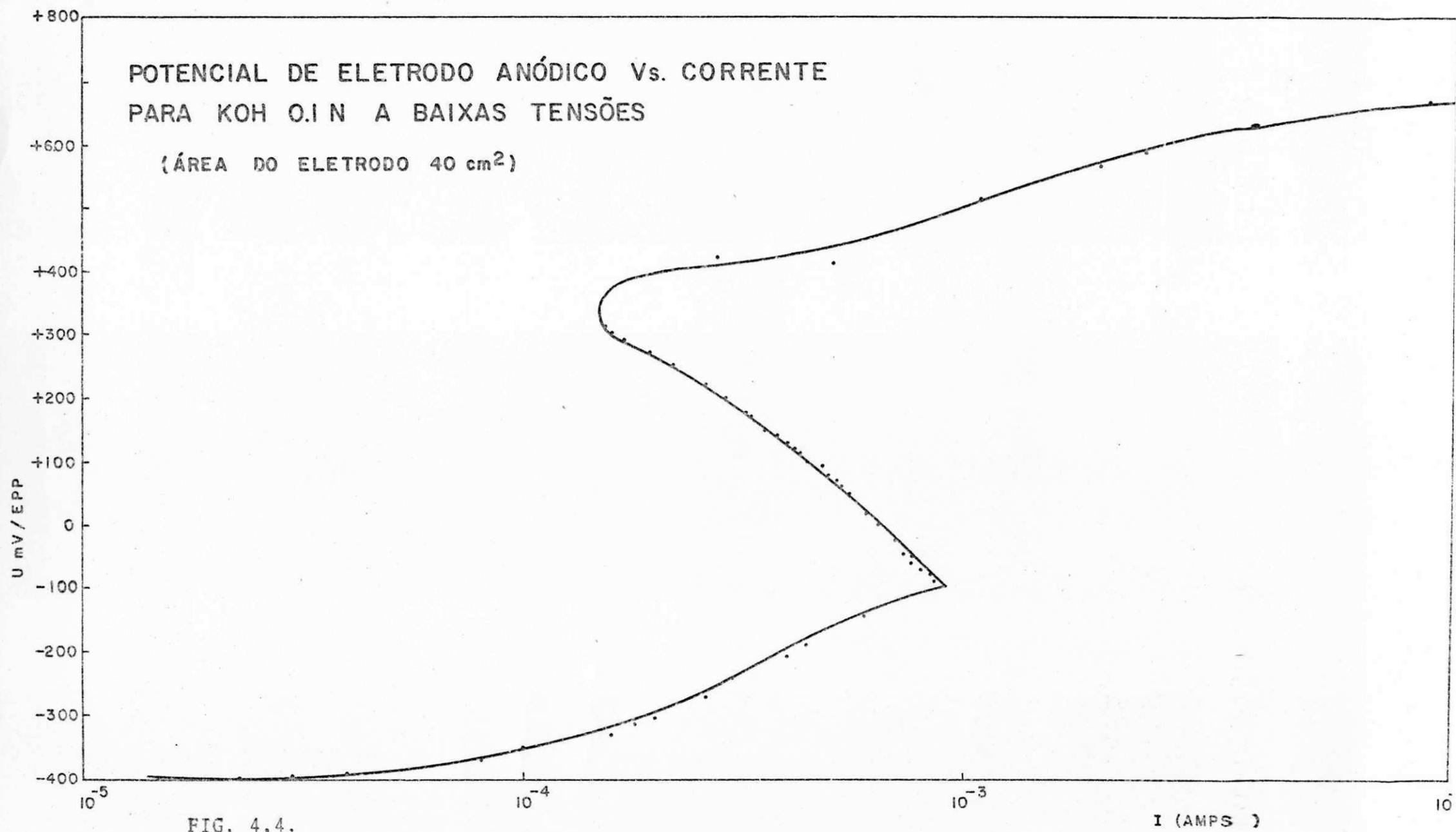


FIG. 4.4.

POTENCIAL DE ELETRODO ANÓDICO Vs. CORRENTE
PARA KOH PARA ALTAS TENSÕES

(ÁREA DO ELETRODO 40 cm²)

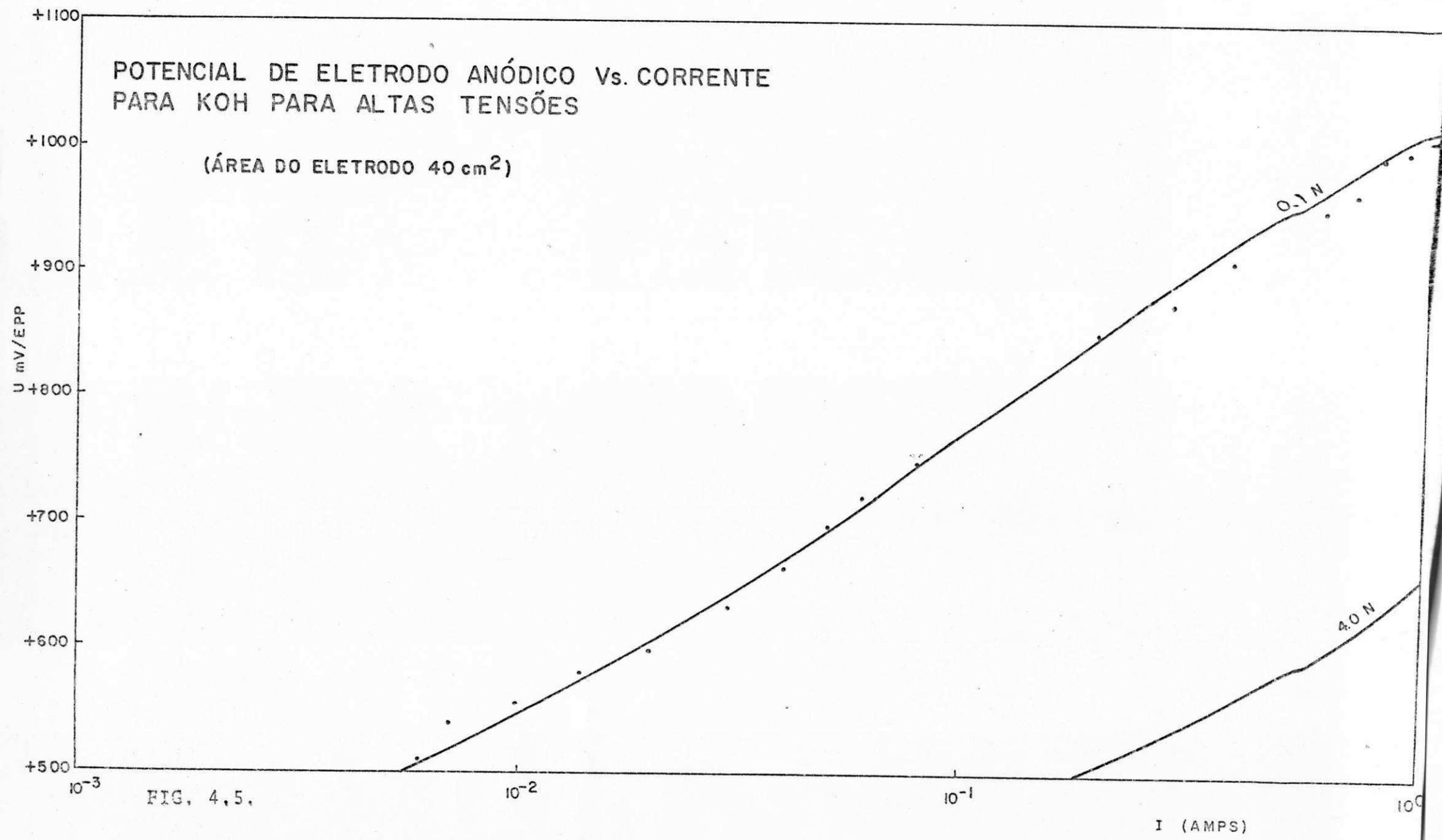


FIG. 4,5.

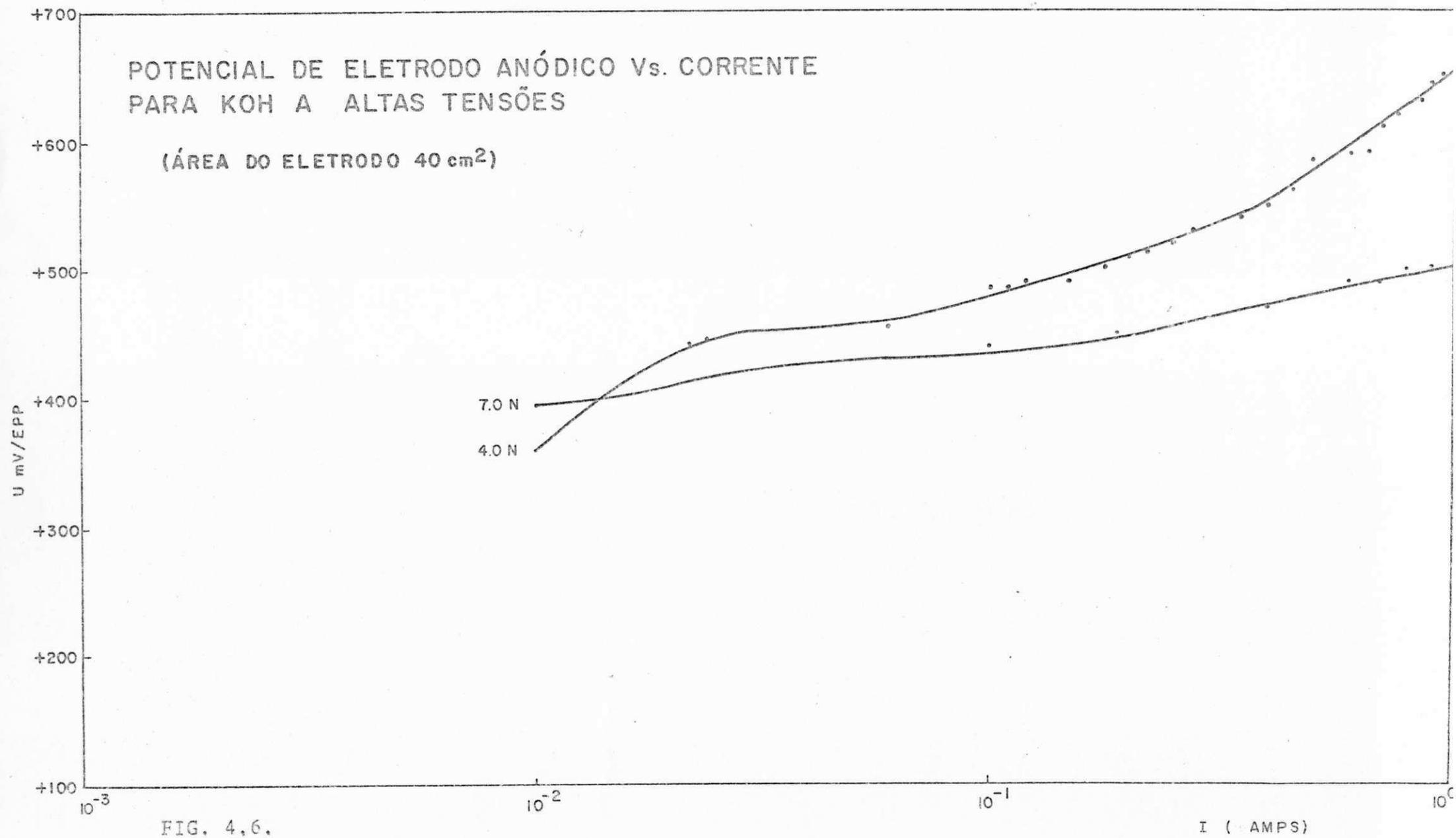


FIG. 4,6.

onde, MO , representa a fase óxido de níquel (condutor eletrônico). Quaisquer destas etapas pode ser determinante da velocidade. A elevadas concentrações da solução, devido às atividades crescentes iônicas, a recombinação de radicais OH , previamente adsorvidos, substitui a reação de descarga. Como já foi mencionado linhas acima, devido à insuficiente reprodutibilidade para a sobretensão de oxigênio, os dados da Tabela 4.4 não devem ser tomados como absolutos para todos os casos.

Na maioria de trabalhos sobre a sobretensão de oxigênio, raramente se publicam dados para o intercepto de Tafel, 'a'. Isto deve-se não somente a sua forte dependência do sistema, mas também, ao eletrodo de referência utilizado. Haverá diferentes valores para diferentes eletrodos de referência, devido aos efeitos iônicos entre a solução do eletrodo de referência e o eletrólito de trabalho. A tabela 4.5, mostra os resultados dos parâmetros de Tafel para a REO [26].

Os resultados, especialmente, da polarização catódica, fornecerão uma base razoável para a estimação dos valores associados com a produção do oxigênio e hidrogênio no sistema de eletrodo de níquel, e estes dados podem-se considerar como dignos de confiança, para propósitos de projeto.

TABELA 4.1 - Parâmetros de Tafel para a evolução de hidrogênio.

Os valores 'a' e 'b' para REH bem como para REO [Tabela 4.4] foram obtidas das curvas experimentais corrente/potencial por meio da análise dos mínimos quadrados. O valor

da densidade de corrente de troca, j_0 , foi obtida usando os valores 'a' e 'b', segundo a relação: $[j_0 = 10^{-a/b}]$. A equação de Nernst, fornece valores de +0,338 volts e -0,885 volts para os potenciais reversíveis da REO e da REH, respectivamente, num pH de 15,0.

Duas experiências foram efetuadas para cada concentração com a finalidade de atingir reprodutibilidade.

SOLUÇÃO	j_0 Amp/cm ²	a volts	b V/decada
0,1N	$4,68 \times 10^{-5}$	- 0,675	- 0,156
	$1,15 \times 10^{-6}$	- 0,962	- 0,162
0,5N	$3,63 \times 10^{-7}$	- 0,670	- 0,104
	$1,32 \times 10^{-7}$	- 0,770	- 0,112
7,0N	$1,1 \times 10^{-4}$	- 0,554	- 0,140
	$1,4 \times 10^{-4}$	- 0,440	- 0,114
	* $8,63 \times 10^{-7}$	- 0,863	- 0,1423

[*] Para região de densidade de corrente elevada.

TABELA 4.2 - Parâmetros de Tafel para REH em 6N de hidróxido de potássio, segundo Lee [109].

	a Volts	b V/decada	j_0 Amp/cm ²
Zn	- 1,12	- 0,124	$8,5 \times 10^{-10}$
Cd	- 1,024	- 0,157	$3,0 \times 10^{-7}$

Cont...

Fe	- 0,96	- 0,120	$1,0 \times 10^{-8}$
Pb	- 0,653	- 0,121	$4,0 \times 10^{-6}$

TABELA 4.3 - Parâmetros eletroquímicos da REH sobre materiais eletródicos alternativos em KOH 28% (7N) a diferentes temperaturas (26).

Nomenclatura do Eletrodo	Temperatura °C	- b_1 mV/decada	- b_2 mV/decada
N.4	45	160	110
N.4	60	165	110
N.4	75	175	120
N.10	60	155	120
NC.2	45	160	138
NC.2	60	160	143
NC.2	75	165	-
F.1	60	100	140

N.4 - Níquel eletrodepositado tipo fosco.

N.10- Níquel do tipo oxidado.

NC.2- Níquel-cobalto eletro-codepositados.

F.1 - Ferro eletrodepositado.

b_1 - Baixas densidades de corrente.

b_2 - Altas densidades de corrente.

TABELA 4.4

SOLUÇÃO	j_{O_2} Amp/cm ²	a Volts	b Volts/decada
0,1 N	$9,0 \times 10^{-7}$	+ 0,786	+ 0,130
	$1,2 \times 10^{-6}$	+ 0,757	+ 0,128
0,5 N	$2,2 \times 10^{-7}$	+ 0,779	+ 0,117
	$1,16 \times 10^{-7}$	+ 1,04	+ 0,150
4,0 N	$4,8 \times 10^{-5}$	+ 0,242	+ 0,056
	$5,5 \times 10^{-5}$	+ 0,273	+ 0,064
7,0 N	$1,56 \times 10^{-6}$	+ 0,292	+ 0,0503

TABELA 4.5 - Parâmetros eletroquímicos da REO sobre eletrodos niquelados (26).

Temperatura °C	b mV/dec
40	55
60	53
75	53

OBSERVAÇÕES:

A formação do óxido de Níquel hidratado ou hidróxi-
do de níquel, foi observado sobre o ânodo após operações a al

tas densidades de corrente durante uma hora ou mais. Estes oxidos eram de aparência verde-azulado, a qual sugere uma esgrossura de acima de 800 Angstrom [25]. A cõr era mais intensa, indicando uma camada de oxido de maior espessura em soluções mais concentradas. Às vezes a espessura do filme mudava de uma operação a outra dando como consequência resultados não reproduzíveis. A espessura do filme de oxido parece ser um fator do prê-tratamento do eletrodo e também da temperatura do eletrólito.

Estas observações confirmam os dados da sobretensão de oxigênio as quais predizem a formação de uma camada de oxido para a passivação durante a REO.

4.3 - DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS FÍSICOS NO FUNCIONAMENTO DA CÉLULA.

O primeiro esforço de avaliar o efeito da fração volumétrica dos gases "voidage", foi através das medições da corrente total da célula contra a voltagem aplicada permitindo-nos obter a resistência efetiva da célula que inclui a resistência do eletrólito em presença das bolhas gasosas. Estas medições foram realizadas a concentrações aproximadamente 0,5 N; 6,0 N e 7,0 N com a finalidade de comparar entre uma solução diluída [0,5 N com resistência eletrólítica elevada] com soluções concentradas de [6,0 N e 7,0 N com baixas resistências do eletrólito].

Industrialmente as soluções de altas normalidades

são de grande importância.

4.3.1 - MEDIÇÃO DA CORRENTE CONTRA O POTENCIAL.

Como já foi mencionado, vários experimentos foram feitos de medições de corrente total contra potencial com o objetivo de avaliar a contribuição do potencial de célula total pelo eletrólito. Tendo conhecimento da resistência do eletrólito livre do gás a partir dos dados publicados (veja apêndice V) e da resistência do eletrólito em presença do gás, permite o cálculo da fração volumétrica dos gases partindo das equações de Maxwell e Bruggeman.

Foram efetuadas medições com uma solução de 0,5 N de KOH na célula grande com 3,5 cms de espaçamento entre eletrodos; com correntes desde 10 mA até 2 A e de 1 A até 10 A, deixando 1 minuto entre cada leitura para permitir que a fração volumétrica do gás se estabilize e, os resultados são mostrados nas figuras 4.7 e 4.8. Nota-se da figura 4.7, que para baixas densidades de corrente aproximadamente entre 50 e 200 mA [ou $0,5 \text{ mA/cm}^2$ até $2,05 \text{ mA/cm}^2$]. A curva apresenta uma inclinação acentuada indicando que o potencial do sistema está influenciado maiormente pelas sobretensões dos dois eletrodos conforme se observa nas figuras 4.3 e 4.6. Da mesma figura 4.7, a partir de 200 mA observa-se um comportamento linear que obedece a equação de Tafel para os dados catódicos e anódicos.

Para regiões de altas densidades de corrente [figura 4.8], nota-se que a curva obedece à lei de Ohm. Operando

CORRENTE Vs. POTENCIAL DE CÉLULA
PARA HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO 0,497 N

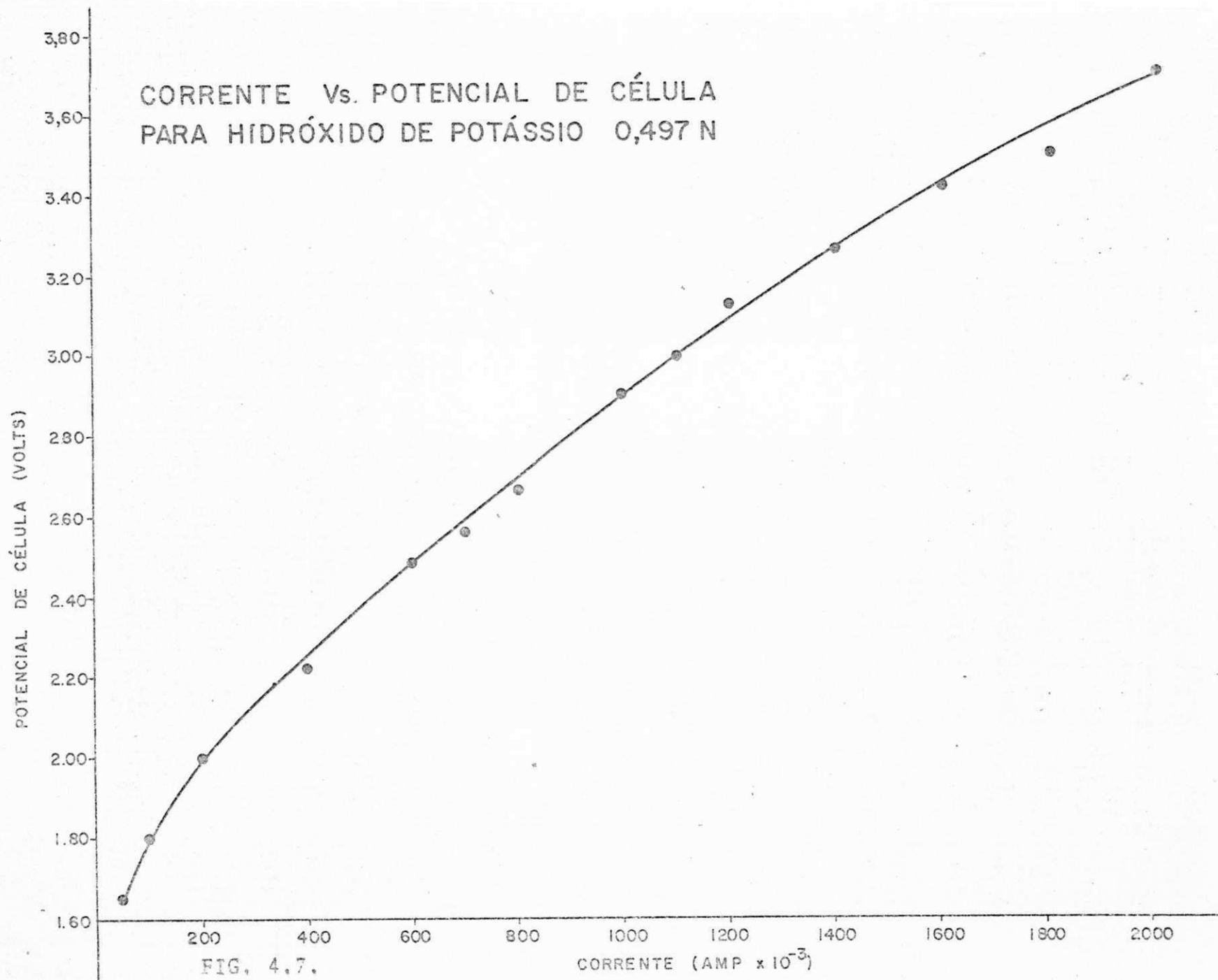


FIG. 4,7.

CORRENTE (AMP x 10⁻³)

CORRENTE Vs. POTENCIAL DE CÉLULA
PARA HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO 0,497 N.

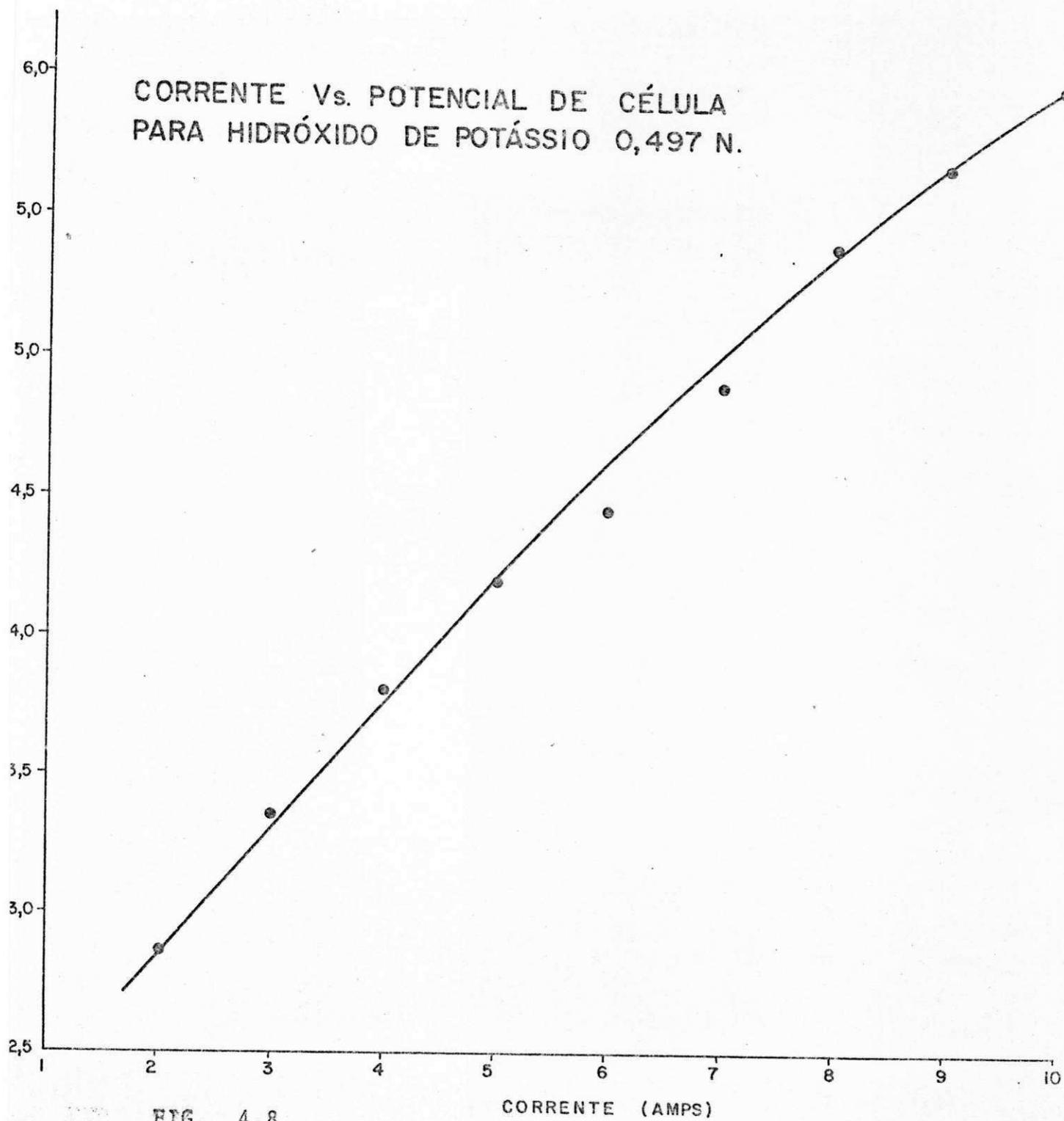


FIG. 4,8

CORRENTE (AMPS)

sob condições isotérmicas, nota-se que, a resistência aumenta com a densidade de corrente o que a valores muito altos a proporção do gás chegaria a ser demasiado grande e, que o potencial aumentaria linearmente com a corrente.

Experimentos a normalidades altas de aproximadamente 6 e 7 N, a corrente total de 5 até 10 A, foram efetuados de uma maneira similar a aquelas feitas para 0,5 N; com exceção do tempo de estabilização, que foi de 30 seg. entre cada leitura. A célula foi submersa num banho de água para reduzir a elevação da temperatura, a qual foi medida por um termômetro colocado na célula. Estas curvas [figuras 4.9 e 4.10] mostram que a forma do perfil da temperatura durante os experimentos é, aproximadamente, a forma inversa da curva de potencial/corrente, indicando que, o efeito da temperatura sobre a condutividade do eletrólito livre do gás [veja apêndice V], é um parâmetro muito importante. Comparando as curvas de 6 e 7 N, observa-se que possuem quase a mesma forma, mas, o potencial da curva de 7 N foi muito maior que a de 6 N. Esta diferença, provavelmente, deve-se ao incremento da retenção gasosa numa solução 7 N, porém, pode ser devido a uma resistência extra própria da formação de camadas finas de óxidos. Como foi exposto anteriormente, as espessuras destas camadas tem sido encontradas como maiores a altas concentrações e a altas densidades de corrente.

Estas experiências mostraram a complexidade da situação, especialmente, as últimas operações a densidades de corrente elevadas, de $0,05 \text{ A/cm}^2$ a $0,1 \text{ A/cm}^2$, onde o efeito de

CORRENTE VS. POTENCIAL DE CÉLULA E TEMPERATURA VS CORRENTE
PARA HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO 6,01 N.

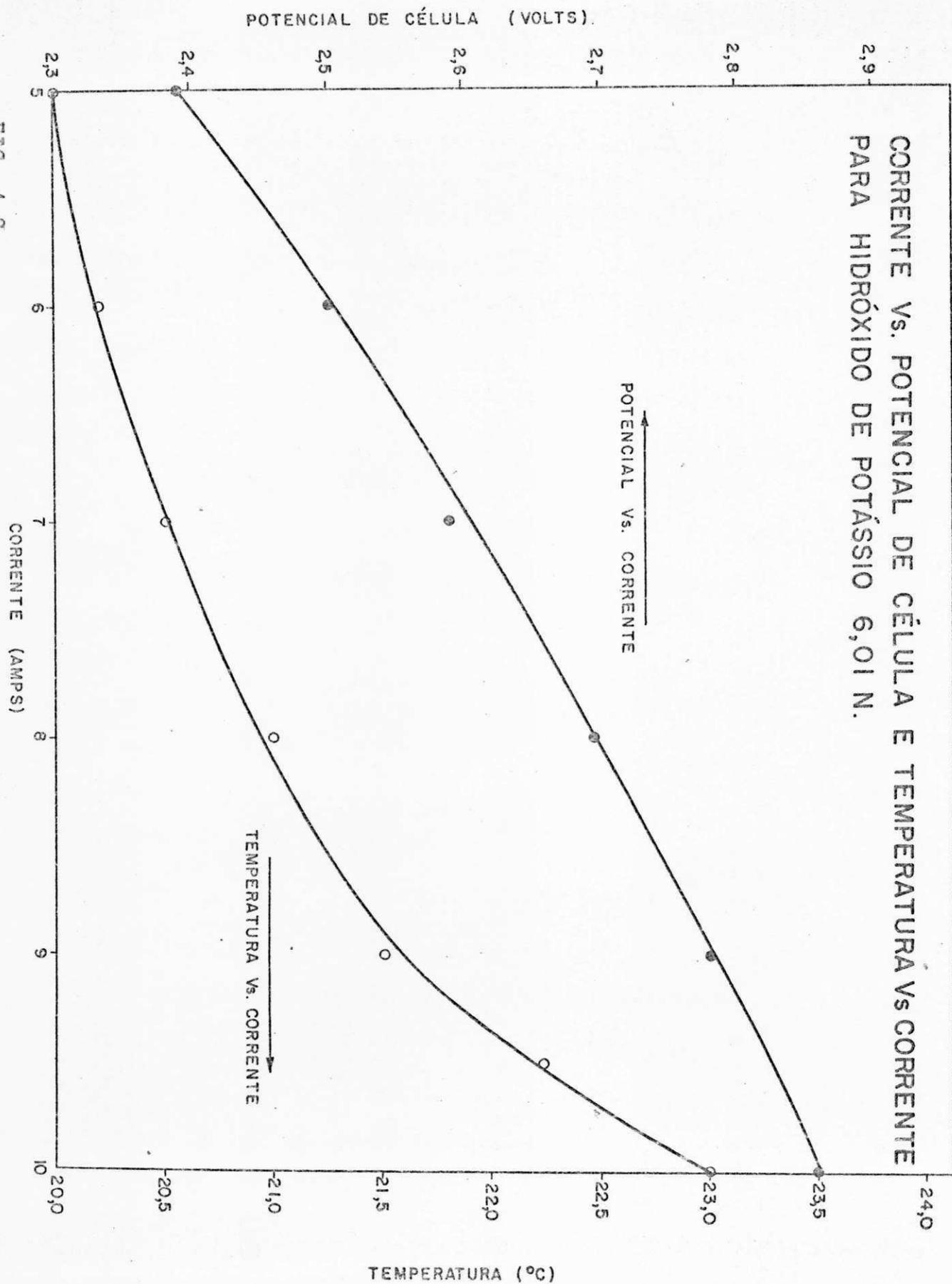


FIG. 4.9.

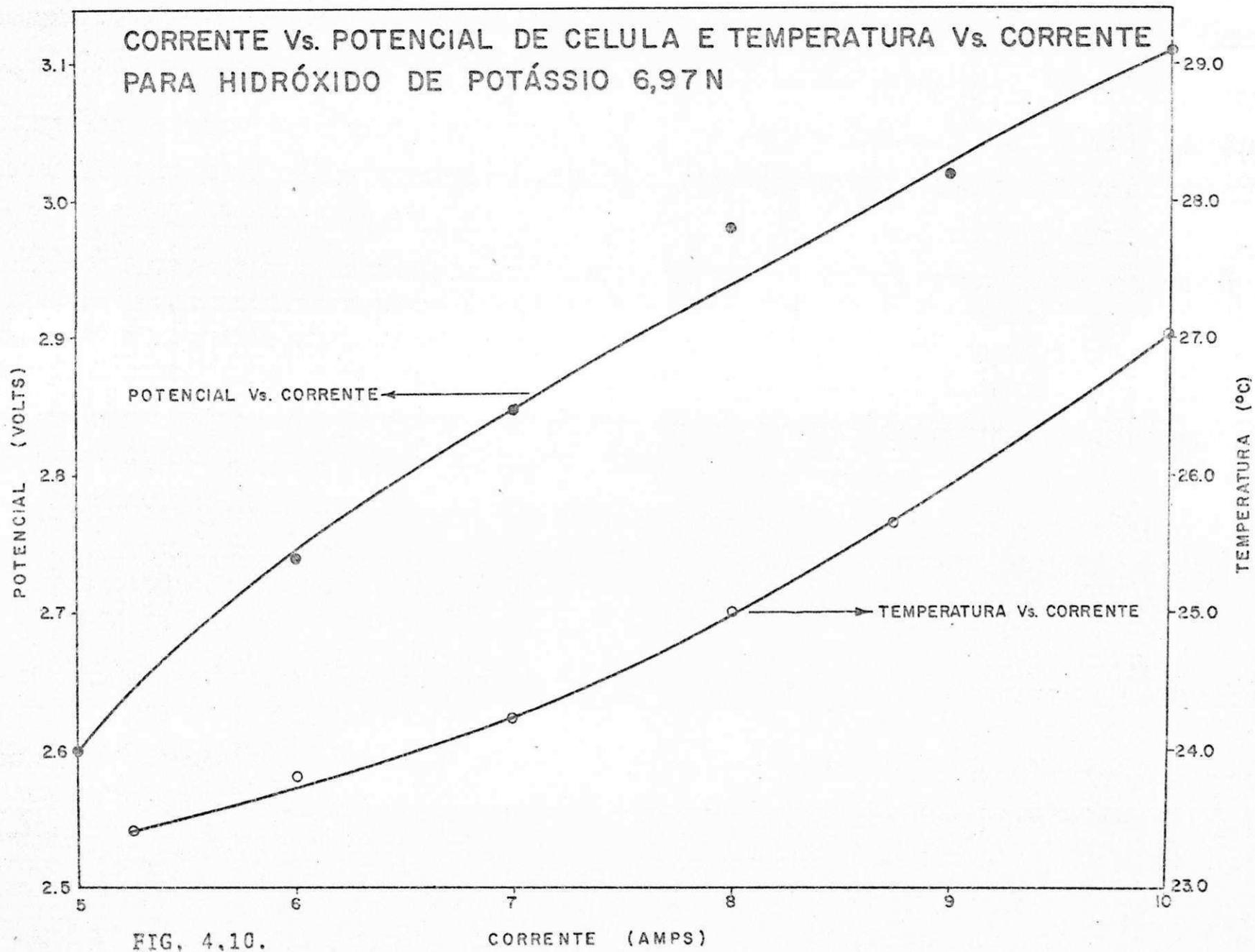


FIG. 4,10.

CORRENTE (AMPS)

aquecimento foi de maior importância. Estas densidades de correntes elevadas junto com as concentrações altas mostram a dificuldade de analisar as células industriais.

Como o objetivo de analisar o sistema com maior exatidão, uma série de experimentos foram feitos à densidade de corrente constante: 8 A ($0,082 \text{ A/cm}^2$); a qual foi suficientemente elevada como para mostrar maiores frações volumétricas do gás, porém, não produz demasiado calor de modo que poderia ser alcançada uma temperatura de operação em estado estacionário. Isto foi efetuado para as duas células com diferentes espaçamentos entre eletrodos com a finalidade de estimar uma fração volumétrica média.

4.3.2 - FUNCIONAMENTO EM ESTADO ESTACIONÁRIO A CORRENTE CONSTANTE.

Como foi mencionado linhas acima, quando a corrente que passa através do sistema é ligada por um longo período de tempo, nota-se que se forma um sistema de estado não-estacionário. Isto dificulta a análise dos dados de corrente voltagem de uma célula, porque as propriedades físicas do eletrólito mudam continuamente. Para estimar a resistência eletrolítica por meio da produção de calor numa célula é, também difícil devido à complexidade do balanço de calor, o qual inclui simultaneamente termos de transferência de calor e massa devido a vaporização do eletrólito. Portanto, uma série de experimentos foram desenvolvidos para lograr uma temperatura de o

peração em estado estacionário. Estes foram efetuados para as duas células grandes com espaçamentos intereletrodicos de 3,5 e 5,0 cm e, para um intervalo de concentrações de soluções des de 1 N até 7 N de KOH.

Sob este procedimento operacional, duas ou três horas foram necessárias para que a célula alcance o equilíbrio térmico. As diferenças de temperaturas entre o eletrólito e a água do banho de refrigeração foram registradas num gráfico [figura 4.11] de ΔT Vs. Normalidade em estado estacionário. Um gráfico [figura 4.12] registra os dados de ΔT Vs. tempo para diversas normalidades. Em todas as curvas, os dados de ΔT Vs. tempo apresentam propriedades similares. Há um esfriamento inicial de baixo de 20°C tão pronto como a corrente é ligado, este efeito tem sido discutido na seção 2.8, e é devido à energia extra necessária para operar a célula isotérmicamente. Após esta rápida queda inicial a temperatura começa a elevar-se devido ao efeito Joule de aquecimento na célula, o qual é igual I^2R , onde R , é a resistência da célula. Uma parte de calor é transferido através das paredes da célula, e a outra, é perdida devido à água vaporizada nos gases de saída. O aumento da temperatura da célula é rápida ao início, e mostra uma inclinação diferente para cada normalidade; as curvas aplanam-se quando se aproximam ao equilíbrio térmico.

O gráfico dos dados ΔT Vs. tempo mostra que a temperatura final em concentrações mais baixas, 1 N, foi muito mais elevada em respeito aquelas que correspondem a concentrações 6 N e 7 N. Uma temperatura final elevada é o resultado de uma

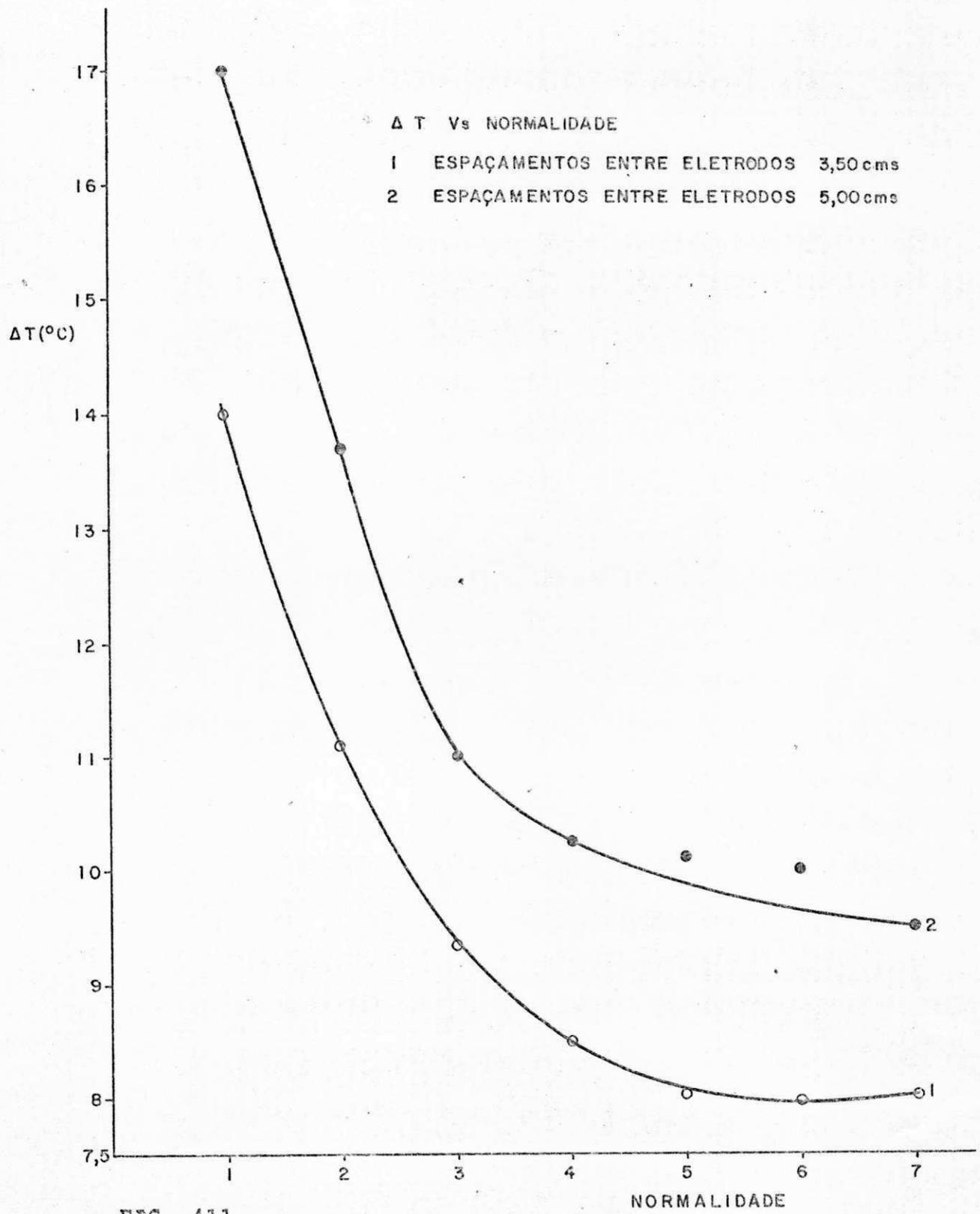


FIG. 411.

ΔT Vs. TEMPO PARA CÉLULA PEQUENA (3,5cm DE ESPAÇAMENTO)
(KOH COMO ELETROLITO)

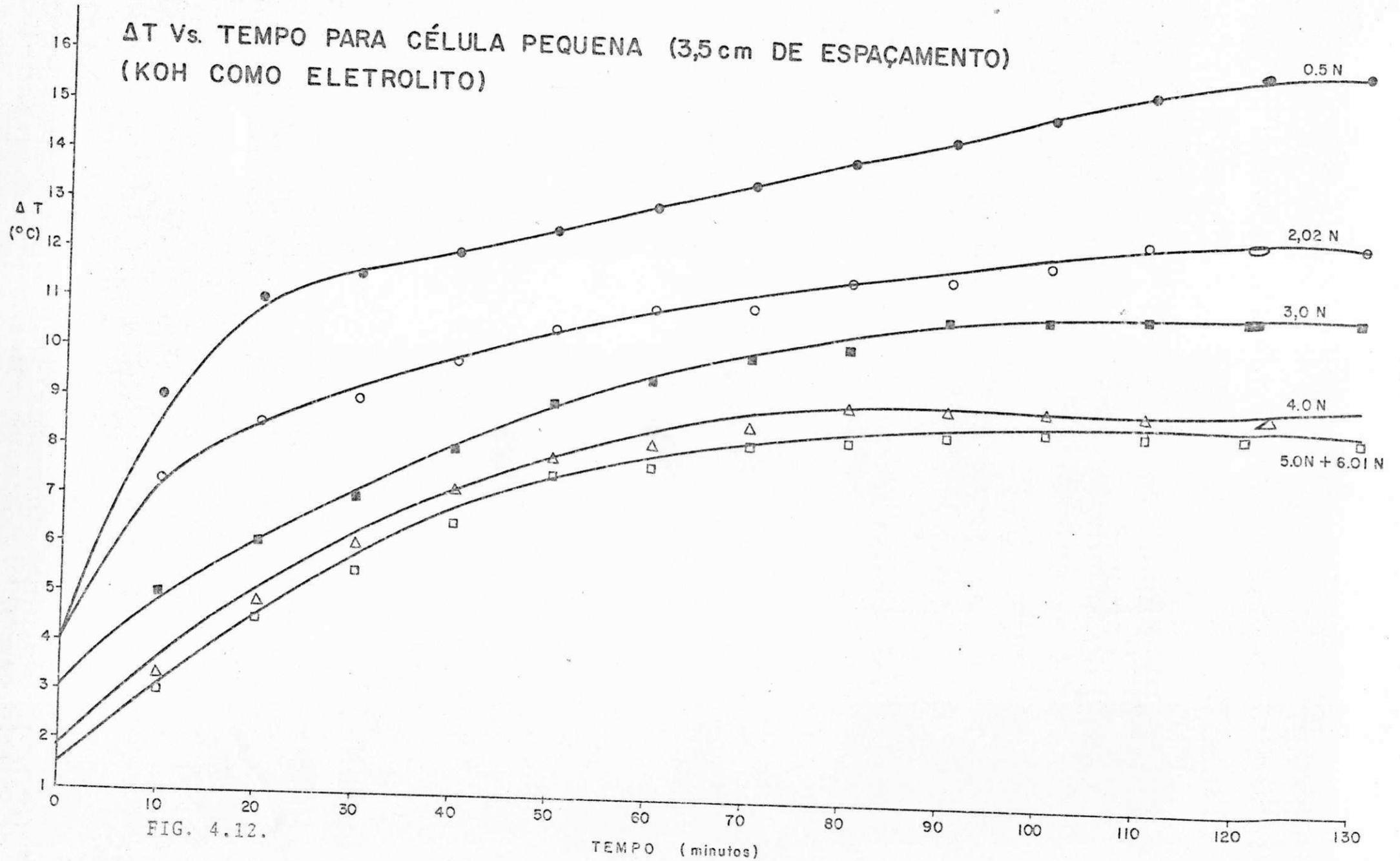


FIG. 4.12.

grande produção de calor devido à resistência crescente. A concentração 1 N, como é mostrado no gráfico V-1 do apêndice V, a condutividade do KOH é muito menor e aumenta até atingir um máximo a concentrações de 6 N e 7 N. A diferença no fluxo de calor, portanto, deve-se às diferentes condutividades do eletrólito livre de gás, às diferentes quantidades de gás retido "gas hold up", às mudanças nas sobretensões com a concentração e às mudanças das espessuras das camadas de óxidos com a concentração.

As curvas de ΔT Vs. Normalidade para ambas células possuem a mesma forma desde que foram obtidos à mesma densidade de corrente e, o calor extra produzido na célula mais grande deve ser inteiramente próprio do espaçamento intereletródico e, aproveita-se deste fato para calcular a fração volumétrica média do gás na seção 4.3.4.

A complexidade do problema, ainda em condições de operação em estado estacionário, torna necessário o emprego das duas células, para efeitos de comparação. As vantagens deste método são discutidas na seção 4.3.4, excluindo os efeitos da sobretensão de resistência, a resistência das camadas de óxidos e do diafragma.

4.3.3 - DESCRIÇÃO QUALITATIVA E DISCUSSÃO DA EVOLUÇÃO GASOSA

Antes de examinar as medições quantitativamente, conforme indicado na seção 4.3.2, precisamos descrever e discu -

tir qualitativamente os mecanismos da evolução gasosa numa célula de eletrólito estagnatário.

Um balanço de matéria sobre uma célula indica que o gás se desprenderá formando uma cunha triangular (incrementando sua espessura desde a base do eletrodo) como se mostra na figura 4.13. Uma espessura média da cunha gasosa pode ser predita através de um balanço de matéria simples (veja apêndice VII), porém, uma formação estável da cunha somente existirá na região de baixas densidades de corrente, onde há pouca convecção gasosa na célula. A figura 4.14, representa um modelo de fluxo da dispersão gás-líquido que se observa visualmente no líquido durante o eletrólise. Este modelo nos ajuda na interpretação do efeito da geometria da célula na descrição qualitativa da evolução gasosa e sua implicância na sobretenção de resistência como também na velocidade de transferência de massa.

As bolhas de gás, após de separado do eletrodo, movimentam-se em forma ascendente e paralela ao eletrodo junto com a solução adjacente ao eletrodo na forma duma dispersão gás líquido, quando as bolhas alcançam a superfície livre da solução, parte de elas se desintegram na atmosfera, enquanto que, a outra parte movimentam-se horizontalmente com a solução deslocada até que elas se encontram com o diafragma onde elas são refletidas em forma de uma corrente descendente e paralela ao diafragma. As bolhas que são arrastadas com a solução deslocada atuam como um traçador e ajudam na visualização do modelo de fluxo da solução. Como resultado da presença das duas

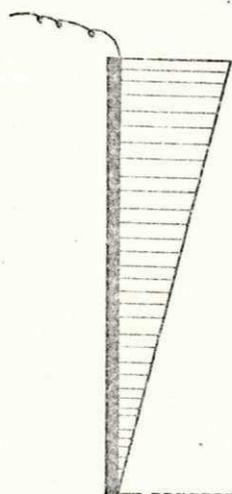


FIG. 4.13. DISTRIBUIÇÃO DA QUANTIDADE DESCARREGADA DE GÁS AO LONGO DO ELETRODO.

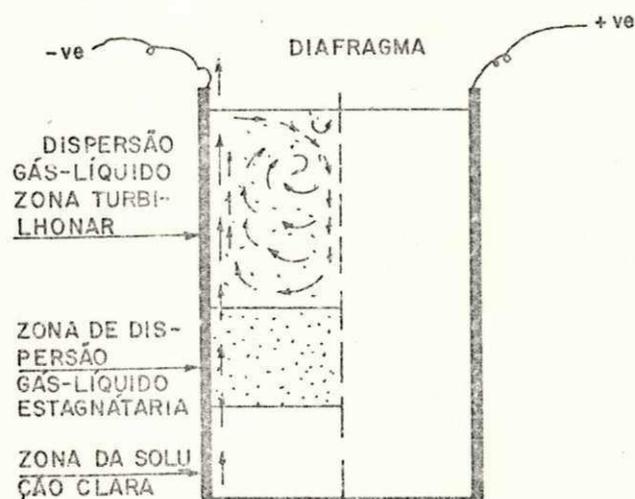


FIG. 4.14 MODELO DE FLUXO DA DISPERSÃO GÁS-LÍQUIDO NO COMPARTIMENTO CATÓDICO.

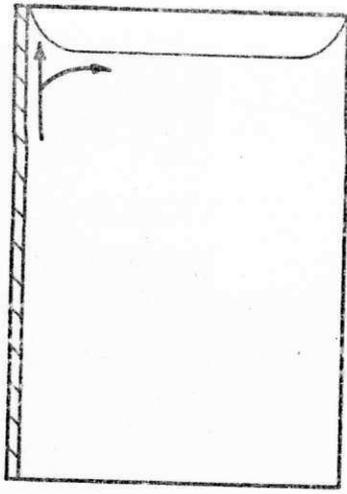
correntes, as bolhas movimentam-se em contra corrente, uma corrente na superfície do eletrodo e a outra na superfície do diafragma; a massa do líquido entre as duas correntes atua como um cupla, a qual dará origem à formação de turbilhões no seio da solução como se observa na figura 4.14, estes turbilhões ajudam à transferência de massa desde o seio da solução até a superfície do eletrodo. Eventualmente a corrente reciclada de bolhas perde sua velocidade devido à viscosidade da solução e forma uma dispersão estagnatária. As bolhas nesta dispersão estagnatária começam a elevar-se por virtude da força de compuxo e contribuem a incrementar a convecção. Três zonas distinguem-se durante a eletrólise, a zona superior onde se formam os turbilhões, a zona intermédia onde se forma uma dispersão gás-líquido estagnatária e a zona inferior que esta composta de uma solução livre de bolhas gasosas. O tamanho relativo destas zonas depende da velocidade de descarga gasosa, do espaçamento diafragma-eletrodo e da altura do eletrodo.

Para um dado espaçamento eletrodo-diafragma, o movimento de turbilhões é intensificado pela densidade de corrente (velocidade de descarga gasosa). Além disso, a zona de turbilhões se estende mais profundamente com o incremento da velocidade de descarga gasosa. Para uma dada velocidade de descarga gasosa, o movimento turbilhonar é intensificado pela diminuição do espaçamento eletrodo-diafragma, originando desta forma um incremento considerável na velocidade de transferência de massa. Este modelo ajudará à determinação dos parâmetros de transferência de massa na seção 4.4.

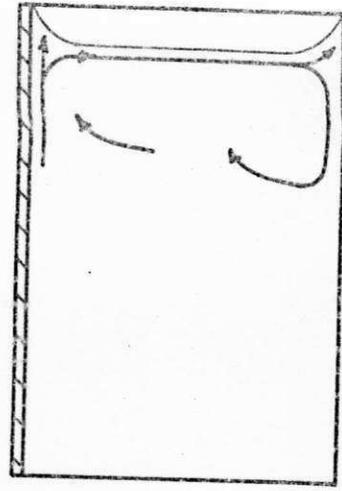
A figura 4.15, é uma representação gráfica dos modelos de evolução gasosa na célula de 8 cm por 5 cm de espaçamento intereletródico com uma solução 0,1 N de KOH a diferentes densidades de corrente. Vê-se que as figuras (a) e (d), correspondem a baixas densidades de corrente, na figura (d) a cunha de gás começa a desintegrar-se pelas violentas correntes de convecção e o volume de retenção de hidrogênio é apreciável.

As correntes de convecção, já existentes no comportamento de hidrogênio se tornam visíveis no comportamento de oxigênio em $0,01875 \text{ A/cm}^2$, e, tornam-se mais violentas com o aumento das densidades de corrente. A figura (e), mostra o comportamento do hidrogênio em $0,06 \text{ A/cm}^2$ onde a retenção do gás hidrogênio é, maior, embora, a retenção do volume de oxigênio ainda corresponde a uma pequena fração do volume do compartimento de oxigênio, mantendo sempre a relação estequiométrica conhecida. Em esta densidade de corrente, especialmente no compartimento de hidrogênio o eletrólito está quase completamente saturado com gás, e o efeito de empuxo torna-se tão grande que o gás é liberado completamente até a superfície livre do eletrólito com a conseguinte produção de espuma.

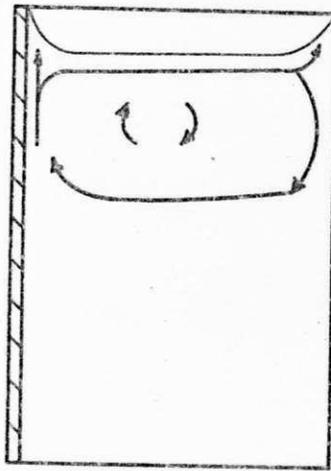
O pequeno volume da retenção do oxigênio comparado com o hidrogênio deve-se à combinação de diversos fatores. A força de empuxo é ligeiramente menor para o oxigênio. Uma diferença principal se refere ao tamanho das bolhas que afetará a velocidade de ascensão e, daí, a retenção do gás. As bolhas maiores de oxigênio terão uma energia cinética maior suficiente para vencer as forças de tensão superficial na super



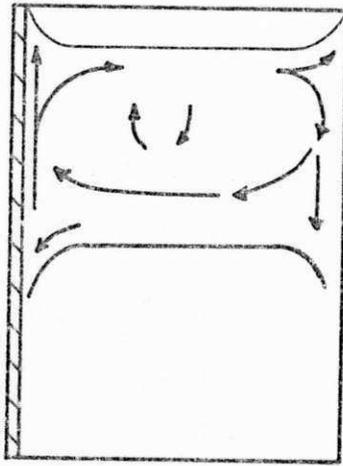
(a) 0.01 amps/cm²



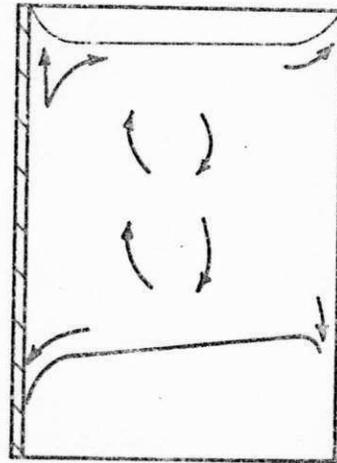
(b) 0.0125 amps/cm²



(c) 0.014 amps/cm²



(d) 0.01625 amps/cm²



(e) 0.06 amps/cm²

FIG. 4,15 REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DOS MODELOS DE EVOLUÇÃO GASOSA NA CELULA DE 8 X 5 CM, COM 0,1 N .KOH.

ficie livre do eletrólito e, por conseguinte, o oxigênio é mais facilmente liberado.

As observações feitas acima, invalidam a hipótese usual de que a bolha de gás pode ser tratada em forma analoga a uma esfera sólida com uma velocidade de elevação que obedece à lei de Stokes. O defeito principal nesta hipótese é, a omissão da interação da bolha com o meio circundante e, portanto, será o mesmo para o compartimento do oxigênio e, a lei de Stokes somente será uma aproximação.

4.3.4 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA FRAÇÃO EM VOLUME DO GÁS, DAS RESISTÊNCIAS ELETROLÍTICAS SOB CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.

Na seção 4.3.2, foi mostrado um gráfico de ΔT vs. normalidade [veja figura 4.11] para as duas células de 3,5 e 5,0 cm de espaçamento entre eletrodos. Quando se atinge um estado estacionário numa célula eletroquímica, o calor produzido pelo efeito de Joule dentro da célula é igual à perda de calor na célula. O calor de Joule é expressa pela relação.

$$Q_R = I(V - E_T)$$

onde

V = voltagem aplicado à célula,

E_T = potencial para operar a célula isotermicamente a $T^\circ C$,

I = Intensidade de corrente.

O potencial isotérmico conforme foi mencionado na (seção 2.8.4) é de aproximadamente 1,48 V e difere do potencial de decomposição devido à mudança na entropia do sistema. A figura 4.11, basicamente indica os câmbios na resistência eletrolítica devido à variação na temperatura da célula. Isto também demonstra que o efeito de aquecimento extra na célula grande (5 cm de espaçamento) é devido ao potencial extra requerido para produzir a mesma corrente.

Os dados obtidos para potenciais de eletrodos simples, e discutidos na seção 4.2, permitem fazer uma avaliação da resistência do eletrólito para certas condições; mas, está sujeito a erros como foi mencionado previamente.

No estado estacionário a resistência intereletrodica pode ser avaliada a partir da perda de calor na célula; estas perdas estão representadas pelos mecanismos de condução e convecção através das paredes da célula e do calor latente de vaporização necessário para saturar a fase gasosa com vapor de água. As fontes principais de erros neste método repousam na obtenção de dados dignos de confiança dos coeficientes convectivos para os lados interno e externo da parede da célula, e, no grau de sobresaturação da fase gasosa, conforme discutido na seção 2.6.5.

Se as duas células operam juntas, então por um análise correta dos resultados obtidos nas mesmas densidades de corrente, será possível avaliar a sobretenção da resistência.

desde que se conheçam as outras sobretensões. Para analisar os resultados das duas células devem-se considerar os seguintes pontos.

- i) Se ambas células estão operando à mesma densidade de corrente o mesmo número de moles de gás é produzido em cada célula. Se as temperaturas de ambas células são idênticas, as perdas de calor devido ao vapor nos gases de saída, serão as mesmas.
- ii) A sobretensão de ativação dos eletrodos serão as mesmas, a causa de que os eletrodos foram das mesmas dimensões, do mesmo material e foram testadas nas mesmas densidades de corrente.
- iii) Como as células operaram a altas densidades de corrente, a recirculação gasosa foi elevada e, as sobretensões de concentração para ambas células serão pequenas e, podem ser desprezadas ou consideradas como iguais em ambas células, sem introduzir erros.
- iv) A fração média em volume dos gases (incluindo as frações volumétricas médias do compartimento do oxigênio e hidrogênio) é igual em ambas células.

Se todas as condições acima mencionadas, são satisfatórias, então, o calor extra produzido na célula grande se

nã devido à maior resistência como resultado do maior espaçamento inter-eletródico. Este aquecimento extra produzirá uma temperatura em estado estacionário maior para a célula grande como mostrado na figura 4.11. Esta temperatura maior afeta a validade do item (i), porém, seu efeito quanto as mudanças do volume de gás e a pressão de vapor da água é de segunda ordem, e, o calor latente para a vaporização da água permanece inalterado.

O fluxo de calor a partir das duas células foi calculado considerando somente a transferência de calor desde a parte inferior da célula até a tampa serão muito pequenas e podem ser consideradas iguais em ambas células.

A diferença de temperatura através da espessura de 0,3 cm do eletrodo foi desprezado a causa de que a condutividade do aço níquelado é bastante satisfatória.

Ao considerar o mencionada linhas acima, as diferenças nos fluxos de calor para as duas células podem, portanto, ser tomadas como o calor produzido no segmento extra de 1,5 cm de eletrólito. O calor produzido neste segmento provém do efeito Joule e é igual a I^2R watts, de modo que, se o fluxo de calor é calculado a partir das considerações de transferência de calor, então a resistência do segmento extra é conhecida. Comparando este valor com a resistência do eletrólito livre de gás, nos permite avaliar a fração volumétrica média usando as equações de Maxwell e Bruggeman.

A equação de Maxwell para as bolhas de gás é:

$$K_m = 1 - \frac{3}{2} \phi \quad (2.34)$$

a qual dá, em termos de resistências

$$R/R_{\text{eff}} = 1 - \frac{3}{2} \phi \quad (2.34)$$

A equação de Bruggeman dá,

$$R_{\text{eff}} = R [1 - \phi]^{-3/2} \quad (2.16)$$

onde

R - é a resistência do eletrólito livre de gases

R_{eff} - é a resistência efetiva do eletrólito incluindo as bolhas de gases

ϕ - fração volumétrica do gás.

Considerou-se que a transferência de calor se leva a cabo fora da caixa de plexiglas, das dimensões mostradas na figura 3.2. Para calcular o fluxo de calor, deve ser calculado o coeficiente de transferência de calor. Como não existe um método de confiança para a avaliação do coeficiente global de transferência, é necessário tomar dados da literatura que já foram testados por outros pesquisadores (66-68; 91-92), em especial, das experiências de MacMullin et alii. (67), de onde tiraremos o coeficiente global de transferência de calor, (U) que está expressa pela seguinte equação empírica.

$$U = k I^n \quad (4.1)$$

onde k e n são constantes e tomam o valor de 7,56 e 0,344, respectivamente; I , é a intensidade de corrente e que foi mantida constante a 8 amperios em todos os experimentos; U , está dada nas unidade de $\text{BTU}/\text{ft}^2 \text{hr } ^\circ\text{F}$. Os dados de U , obtidos da equação (4.1), serão válidos somente para concentrações diluídas [1 N até 3 N] onde o valor de ΔT é grande, como se observa da figura 4.11. Com o valor de U , podemos calcular o fluxo de calor, Q , mediante a seguinte equação.

$$Q = UA\Delta T \quad (4.2)$$

Aqui, A , é a área de transferência de calor igual a $97,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$; ΔT , é a diferença de temperatura. Com o valor de, Q , assim determinado podemos finalmente obter o valor da resistência efetiva R_{eff} partindo da equação.

$$Q = I^2 R_{\text{eff}} \quad (4.3)$$

a qual usaremos para calcular a fração volumétrica dos gases usando as equações de Maxwell e Bruggeman que se encontram tabelados no apêndice VIII.

Enquanto que, para concentrações mais concentradas 4 N até 7 N, os dados de, Q , foram obtidos a partir de um balanço de energia.

$$Q = \left[VI - \frac{\Delta H I}{F} \right] \quad (4.4)$$

aquí, V , é a tensão elétrica lida; ΔH , entalpia da reação/equiv.-g; I , a intensidade de corrente que foi de 8 A para todas as experiências; e , F , a constante de Faraday. A resistência efetiva, R_{eff} , e a fração volumétrica dos gases foi determinada em forma similar à obtida para concentrações diluídas e os resultados estão representados numa gráfica de fração volumétrica do gás vs. Normalidade como mostrada na figura 4.16.

Uma explicação para a forma da curva a altas concentrações deve-se a que o compartimento do hidrogênio a 6N, à densidade de corrente utilizada, chega a estar saturada com gás, desde que o gás hidrogênio é o fato dominante na fração volumétrica do gás, e um pequeno aumento na fração volumétrica do gás entre 6 N e 7 N é causado por um pequeno acréscimo da retenção gasosa do gás oxigênio.

Para efeito de comparação, foi calculado a fração volumétrica média do gás, pela lei de Stokes (veja apêndice IX) e os resultados são mostrados na figura 4.16. A lei de Stokes dá valores pequenos para frações volumétricas, e de fato aumenta a altas concentrações do eletrólito. Este método também prediz a fração volumétrica do gás de ambas células; como os cálculos não tomam em conta o espaçamento entre eletrodos, é evidentemente falso que, o volume da célula influenciará na retenção gasosa em certa extensão.

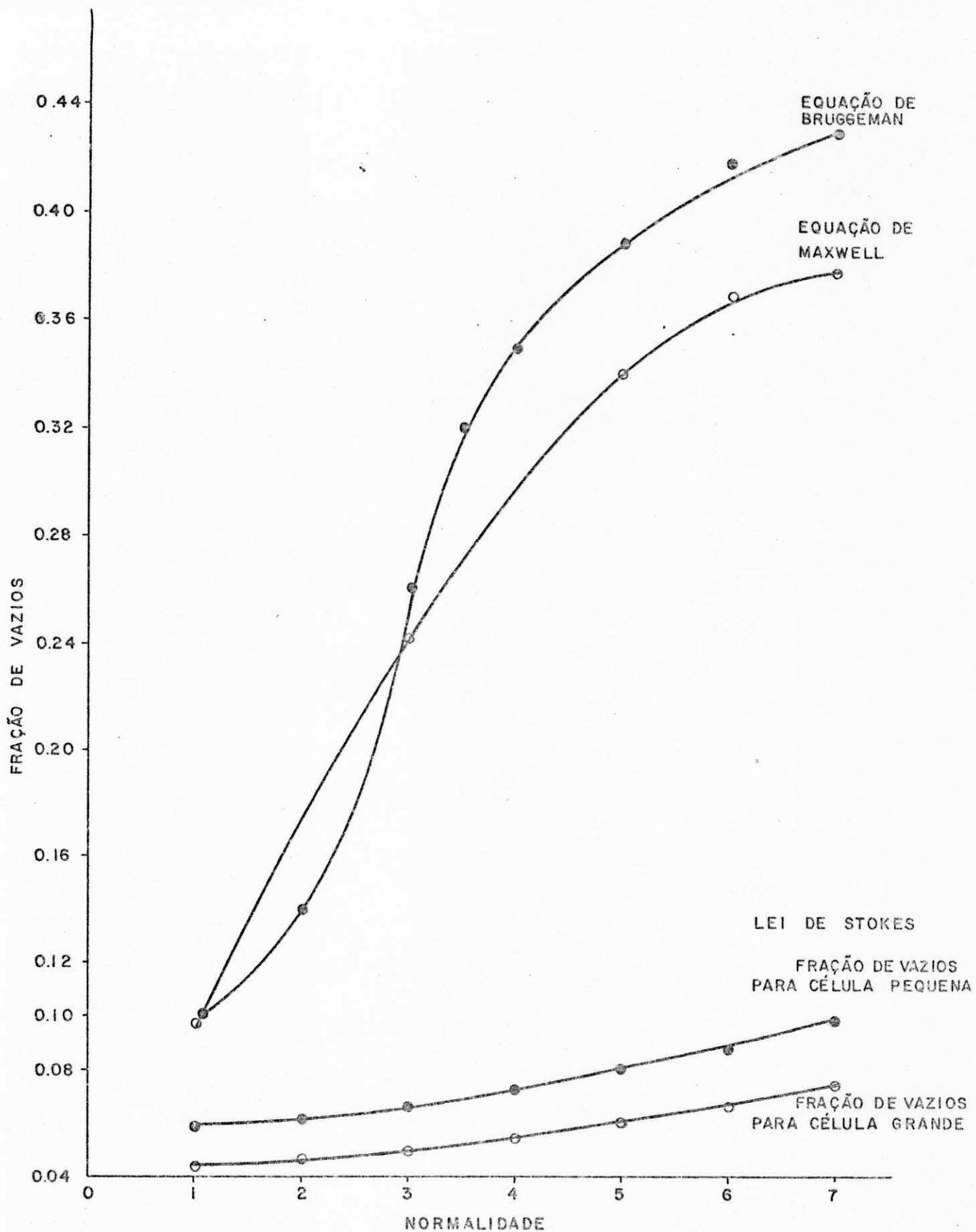


FIG. 4,16 FRAÇÃO VOLUMETRICA DO GÁS vs. NORMALIDADE.

Para confirmar os cálculos de fração volumétrica dos gases, uma série de medições foram feitas para determinar a fração volumétrica experimentalmente.

Outro método de determinar a fração volumétrica dos gases, é através da sobretensão de resistência da célula em funcionamento. Esta sobretensão, η_{Ω} , pode ser calculada a partir da equação [2.4].

$$V = E_{\text{rev}} + \eta_A + \eta_C + \eta_{\Omega} \quad (2.4)$$

aquí E_{rev} têm o valor de 1,23 volts.

A sobretensão de concentração, η_C , pode ser negligenciada, visto que os efeitos de transferência de massa são insuficientes sobre a maior parte do eletrodo devido à cobertura gasosa. A sobretensão de ativação pode ser obtida a partir da equação de Tafel (equações 2.8 e 2.9).

$$\eta_A = a \pm b \log j.$$

Os valores das constantes a e b para a REH e a REO estão dados nas tabelas 4.1 e 4.4 da seção 4.2.

O presente tratamento, somente será aplicado para o caso da concentração 7 N de KOH, por ser de uso prático na indústria. Portanto, as expressões de Tafel anódica e catódica são:

$$\eta_a = 0,292 + 0,0503 \log j.$$

$$\eta_c = -0,44 - 0,114 \log j.$$

aquí, j , é dado em A/cm^2 .

Para uma voltagem aplicada, V , e a uma dada densidade de corrente, j ; η_A pode ser calculada para o ânodo e catodo; a substituição destes valores em (2.4) permite avaliar a sobretensão de resistência η_Ω .

Os resultados são dados na tabela X-1, do apêndice X.

A resistência efetiva média através da célula (R_{eff}) consiste da resistência nos compartimentos anódico e catódico devido à presença das bolhas gasosas, $[R_G]$; e a resistência a través do diafragma de amianto $[R_D]$, está dada pela equação [4.5].

$$R_{eff} = R_G + R_D \quad (4.5)$$

Aquí, R_G , pode ser obtida graficando sobretensão de resistência, η_Ω , contra a densidade de corrente, j , e avaliando a inclinação da curva em distintos valores de, j . Visto que a área do eletrodo é constante,

$$R_G = \frac{\Delta[\eta_\Omega]}{\Delta I} = \frac{\Delta[\eta_\Omega]}{\Delta j} \quad (4.6)$$

Os valores de R_G foram calculados pela metodo da

derivação numérica e estão mostrados no apêndice X (Tabela X-1).

Por outro lado, a resistência livre de gases \bar{r} é dada pela equação.

$$R = \frac{l}{\kappa} + R_D \quad (4.7)$$

onde, l , é o espaçamento intereletrodico (3,5 cm), κ é a condutividade específica do eletrólito, para a concentração 7N e a temperatura de 25°C é igual a $5,5 \times 10^{-1} \text{ ohms}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (tomado do apêndice V). R_D , é igual $0,5 \text{ ohm cm}^{-2}$ [22]. Os valores de R_{eff}/R para as diferentes densidades de corrente são mostradas na tabela X-1 do apêndice X.

Utilizando a equação de Bruggeman [2.16] e as relações, R_{eff}/R , podemos calcular a fração em volume dos gases para as diversas densidades de corrente.

Vê-se da Tabela X-1 (Apêndice X), que a fração volumétrica, β , apresenta valores de ao redor de 0,1 para densidades de corrente em volta de $1 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$, o que está em concordância com os valores reportados na literatura [72].

4.3.5 - DISCUSSÃO GERAL SOBRE A FRAÇÃO EM VOLUME DO GÁS.

Os resultados sugerem que as frações volumétricas dos gases individuais contribuem em forma diferente à fração volumétrica total do gás nas diferentes células sob condições de operação. A baixas densidades de corrente e, em concentrações de soluções diluídas, o volume de hidrogênio é o fator dominante, conforme a densidade de corrente ou a concentração aumentam, o compartimento do hidrogênio se completa e, as mudanças na fração volumétrica total são controladas pela fração volumétrica do oxigênio. Observações realizadas em experimentos de até $0,1 \text{ A/cm}^2$ mostraram que o compartimento de hidrogênio tornou-se tão pronto repleto e o compartimento de oxigênio se completou vagarosamente. Portanto, isto dependerá das condições de funcionamento da célula, indicando se o volume de hidrogênio ou oxigênio controla a fração volumétrica média do gás.

Foi observado que em concentrações de 6 N e 7 N de KOH, o volume de hidrogênio em densidades de corrente de $0,08 \text{ A/cm}^2$ diferia muito pouco de uma concentração a outra. Isto sugere que o compartimento do hidrogênio está saturado com as bolhas de gás. O empacotamento casual, "random packing", para as esferas ou bolhas, dá um valor médio de 0,6 para a fração volumétrica média [113]. A elevadas concentrações de 6 N e 7 N é possível estimar a fração volumétrica do oxigênio no compartimento anódico, considerando a fração em volume das bolhas

de hidrogênio como aproximadamente igual a 0,6 e avaliando a fração de oxigênio a partir de um balanço de volume sobre a célula. Isto dá uma fração volumétrica de aproximadamente 0,20, o qual parece ser mais ou menos exata.

O método de cálculo usado na seção 4.3.4, somente fornecerá uma fração média em volume da célula, e não será necessário avaliar as frações volumétricas gasosas, para os compartimentos anódico e catódico, separadamente; contudo, para os propósitos de projeto será suficiente uma fração volumétrica total da célula, pois, o fator importante é a resistência total do eletrólito. Como já foi discutido previamente, o hidrogênio é muito mais importante que o oxigênio e, até sob as condições mais adversas, a retenção do oxigênio é todavia relativamente pequena, de modo que a fração volumétrica média da célula constituir-se-a em uma base satisfatória para o projeto. O instrumental usado para a análise do funcionamento de nosso sistema foi simples, porém, como já foi salientado previamente, há outras tantas variáveis imprevisíveis num sistema gasoso, de modo que, um equipamento muito mais sofisticado, provavelmente não forneceria resultados de muito melhor uso para propósitos de projeto.

Os resultados da seção 4.3.2, demonstram que a concentração constitui um parâmetro muito importante, no que diz respeito à retenção total do gás, "gas hold up", em uma célula. Isto deve-se, em parte, às grandes variações na densidade e na viscosidade em todo o intervalo de concentrações. Os gráfi

cos de densidade vs. normalidade e viscosidade vs. normalidade, apresentam-se no apêndice [IV] e eles indicam quantitativamente o grau de influência na retenção gasosa.

A densidade afetará a velocidade de elevação da bolha como foi discutido na seção 2.6.5 devido ao fator de densidade $(\rho_l - \rho_g)$ no termo de empuxo do gás. Examinando o gráfico da densidade vs. Normalidade, mostra que a densidade varia em forma apreciável no intervalo de 1 N a 7 N sendo ao redor de 20 % na faixa total. O gráfico também mostra as densidades a 20°C, 30°C e 40°C, aqui, nota-se que a variação da densidade com a temperatura é menor quando comparado com a concentração. Se considerarmos somente o termo da densidade, poderíamos esperar que o termo de empuxo e, portanto, a velocidade de elevação das bolhas aumentará conforme a normalidade aumenta. A retenção gasosa será, portanto, menor conforme a velocidade de remoção do gás seja mais rápida.

Contudo, o termo da densidade não deve ser considerada em forma isolada, desde que a viscosidade é igualmente importante para predizer a velocidade de elevação das bolhas pela lei de Stokes.

No apêndice IV, mostra-se os dados da viscosidade vs Normalidade, no gráfico IV-3 para 18°C, 20°C e 30°C, observa-se que a viscosidade aumenta conforme aumenta a concentração e a temperatura. No intervalo de 1 N até 7 N a viscosidade, praticamente, se duplica; tornando a viscosidade um parâmetro importante. No termo da força de empuxo usa-se o recíproco da viscosidade daqui, um aumento na viscosidade diminuirá a velo-

cidade de elevação das bolhas como também a retenção gasosa. Nota-se uma variação brusca da viscosidade na faixa de 6 N e, 7 N e, se a viscosidade é um termo dominante, ela tenderia a produzir um forte incremento na retenção gasosa em concentrações de 6 N e 7 N. Isto está demonstrado pelas determinações a partir da lei de Stokes:

$$V_r = \frac{\rho_l - \rho_g}{\mu} d^2 g$$

é utilizado para determinar a retenção gasosa (vide apêndice IX). Na prática, a partir de cálculos e observações visuais, verifica-se que a taxa de acréscimo da retenção do gás é muito pequena ao passar de 6 N e 7 N, como mostrada na figura 4.16.

O resultado líquido das considerações da viscosidade e da densidade decidirão se a retenção gasosa aumenta ou diminui, mas, isto não é todo, desde que o tamanho das bolhas também afetam a retenção gasosa como foi discutido na seção 2.6.5.

O tamanho das bolhas dependerá das forças de tensão superficial e do grau de saturação dos gases. Este fator do tamanho afetará em grande parte ao volume da retenção gasosa em cada compartimento; porque a diferença de densidades atuais ($\rho_l - \rho_g$) são quase idênticas, como se pode observar no apêndice IX. O volume da retenção gasosa do hidrogênio é aproximadamente três vezes maior que a do oxigênio.

Um outro fator importante, especialmente onde se

produz gás como sub-produto em reações controladas cuidadosamente, é a não uniformidade da distribuição de corrente no sistema gasoso. Este fator contribui à ruptura da cunha do gás, devido a que a densidade de corrente aumentará na base do célula produzindo mais gás no fundo da célula como consequência produzirá mais correntes de convecção. Eletrodos seccionados forneceriam um perfil da distribuição de densidade de corrente com a altura de cada seção eletródica, mas no sistema em estudo, a densidade de corrente seria aproximadamente uniforme em intensidades de corrente elevadas, devido a que o gás hidrogênio cobre todo o cátodo e, portanto, predomina a distribuição de corrente uniforme. Pesquisas sobre eletrolisadores d'água com circulação do eletrólito (convecção forçada) sob condições similares com eletrodos seccionados corroboram o mencionada. linhas acima [53 - 54, 114, 115].

4.4 - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.

O procedimento experimental tem sido descrito previamente na seção 3.4. O modelo de fluxo das bolhas gasosas a través da solução também foi descrito na seção 4.3.3, isto nos ajudará na interpretação do efeito da geometria da célula sobre a velocidade de transferência de massa. Duas variáveis foram estudadas: a velocidade de evolução gasosa e, a altura do eletrodo. Os resultados para a variação da espessura da camada de difusão a diferentes alturas do eletrodo para a evolução do gás hidrogênio são mostrados na figura 4.17 e na tabela XI-1 do apêndice XI. Para o eletrodo de 8 cm de altura em baixas densidades de corrente de até 10 mA/cm^2 o efeito da altura não foi importante. Acima deste valor de j , a espessura da camada de difusão (δ) incrementa conforme aumenta a densidade de corrente. Com o eletrodo de 19,5 cm de altura o efeito da altura não é significativo, diminuindo a espessura da camada de difusão conforme aumenta a densidade de corrente.

A figura 4.18, mostra o efeito da velocidade de evolução do oxigênio sobre a espessura δ ; verificou-se que o efeito da altura não é substancial a baixas densidades de corrente. Em velocidades elevadas de evolução gasosa δ , diminui. Os valores de δ , com diversas densidades de corrente são apresentadas também na tabela XI-2. O fato de que δ , diminui quando a altura é acrescentado o suficiente pode-se explicar como segue.

Quando a altura incrementa, a quantidade de gás que passa em qualquer ponto na superfície do eletrodo, aumenta desde o fundo até o topo do eletrodo (figura 4.14), isto significa um aumento correspondente na velocidade da circulação da solução dirigido para cima, i. é., a convecção é intensificada com o conseqüente incremento na velocidade de transferência de massa.

Também, a cobertura de uma parte da superfície eletródica pelas bolhas aderidas a elas, diminui com o incremen-to da altura devido a que a corrente ascendente gás-líquido aperta às bolhas intempestivamente, desta maneira oferece maior área eletródica para que a reação se leve a cabo com um aumento conseqüente na velocidade de transferência de massa.

O incremento de δ , com a altura para o eletrodo de 10 cm, no caso da evolução do hidrogênio, pode ser explica-do por um raciocínio similar à convecção forçada ordinária, onde a espessura da camada de difusão incrementa com a altura, conforme prediz a teoria da camada limite.

Utilizando o método da regressão linear aplicado aos dados experimentais para a evolução do hidrogênio podemos correlacionar o coeficiente de transferência de massa, K , com a densidade de corrente por

$$K = m j_{H_2}^n \quad (4.8)$$

onde K , em cm/s; j_{H_2} é a densidade de corrente parcial associa

da com a evolução do hidrogênio (A/cm^2); m , é um parâmetro numérico que tem o valor de $651,13 \text{ cm}^{0,706} / A^{0,147} \cdot s$ para $0,2M$ de $K_4Fe(CN)_6$ em $6 M$ de KOH . A equação (4.8) é somente aplicável para $h/s > 5$ (onde h , é a altura do eletrodo e s , é o espaçamento diafragma-eletrodo), e para uma densidade de corrente média de evolução gasosa maior que $2,5 \times 10^{-3} A/cm^2$. para um eletrodo com $h/s < 5$ a relação entre K e j_{H_2} é um tanto irregular, K , pode mostrar máximos e mínimos, indicando assim uma convecção mais complexa do que descrito acima, ou uma distribuição de corrente não uniforme.

É importante frisar, que a evolução simultânea do gás tem sido recomendada como um meio eficiente para intensificar a transferência de massa. E, avaliações que apoiam esta idéia tenham sido apresentadas (95, 57).

Os dados para a evolução simultânea, do oxigênio (Tabela XI-2 do apêndice XI) obtidos com o mesmo sistema ($0,2M K_3Fe(CN)_6$, $0,2M K_4Fe(CN)_6$, $6 M KOH$), igualmente, podem ser correlacionados por

$$K = 479,14 J_{O_2}^{0,325} \quad (4.9)$$

para a oxidação do íon indicador $Fe(CN)_6^{-4}$. Também a equação (4.9), em comum com a equação (4.8), aplica-se para $h/s > 5$ e para $J_{O_2} > 2,5 \times 10^{-2} A/cm^2$.

O valor do expoente n , para a evolução do hidrogênio concorda com o valor encontrado por Fouad e Sedahmed (57), eles trabalharam com eletrodos verticais de 20, 35 e 50 cm de altura, utilizando um sistema similar ao usado no presente tra

balho.

O expoente n , para a evolução do oxigênio concorda com o valor obtido pelos mesmos pesquisadores [57]. Estes valores são muito inferiores aos obtidos por Ibl e Venczel [44] e Janssen e Hoogland [43].

A intensificação do coeficiente de transferência de massa em sistemas com evolução gasosa é de 4 a 5 vezes maior do que num sistema sem evolução gasosa.

Em eletrodos com evolução de O_2 gasoso em meio alcalino é frequente que ocorra coalescência das bolhas, este fato já foi mencionado na seção 2.6.3. Para efeitos de comparação, aplicaremos nossos resultados no modelo de coalescência proposto por Janssen e van Stralen [76], segundo a equação (2.44) para determinar a espessura da camada de difusão, δ_c

$$\delta_c = 0,6 \bar{R}_c^{-1/2} n^{-1/2} D_i^{1/2} v^{-1/2} \quad (2.44)$$

Utilizando os dados da referência [76] para o fator $\bar{R}_c^{-1/2} n^{-1/2} D_i^{1/2}$, como igual a: $1,894 \times 10^{-4} \text{ cm}^{3/2} / \text{s}^{1/2}$, em 6M de KOH a 25°C obtem-se δ_c em função da evolução gasosa

$$\delta_c = 1,1382 \times 10^{-4} v^{-1/2} \quad (2.44')$$

Os valores encontrados para δ_c , ao substituir os dados da velocidade v , são inferiores em torno de 40 %, em relação aos obtidos através da primeira lei de Fick (vide Tabela XI-2, Apêndice XI). A não concordância entre estes modelos decorre do fato de que a equação [2.44'] é aplicável aos processos em regime variável desde que ela foi deduzida a partir da equação de Cottrell (vide Apêndice III).

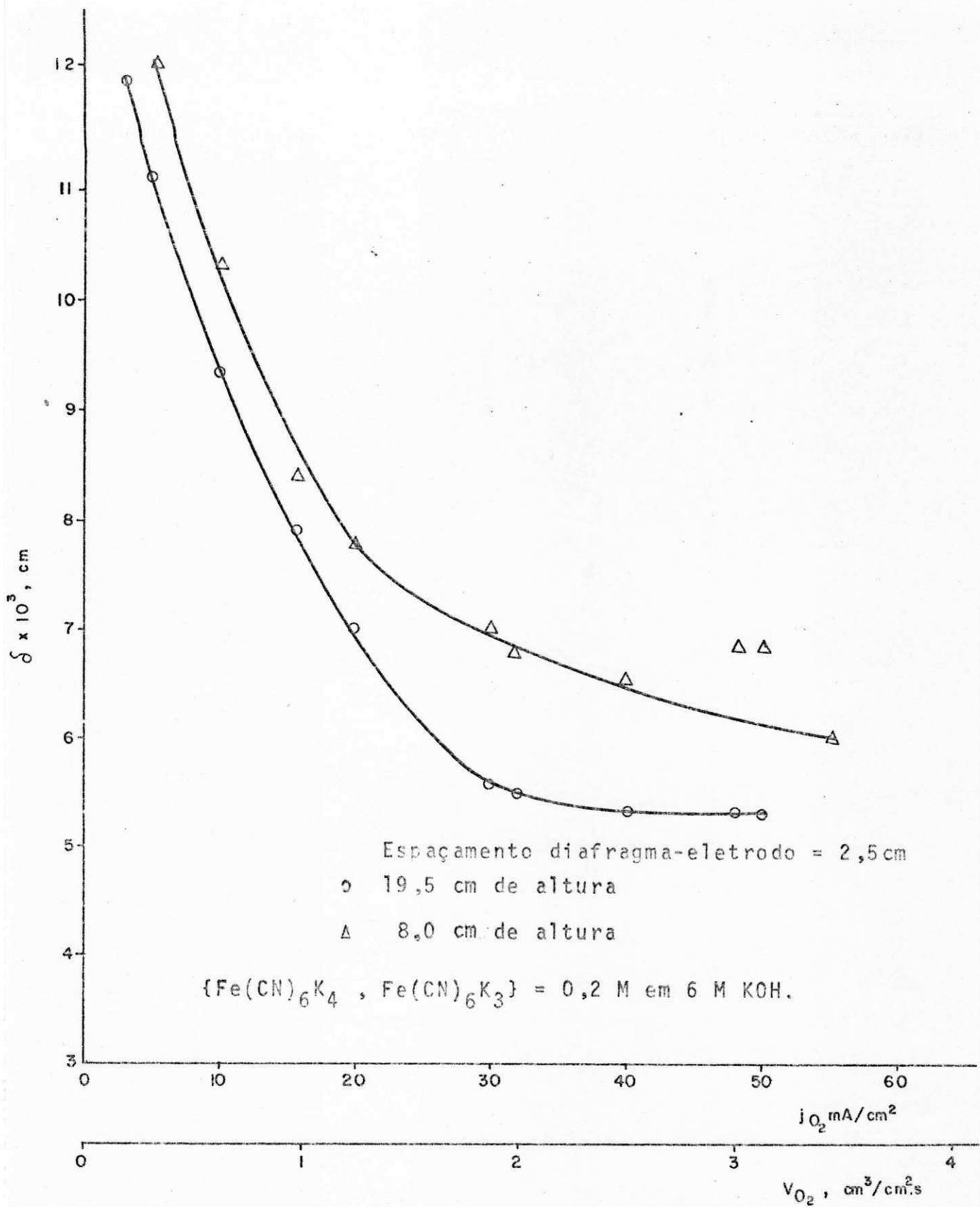


FIG. 4.17 EFEITO DA VELOCIDADE DE EVOLUÇÃO DO H_2 SOBRE A ESPESSURA DA CAMADA DE DIFUSÃO para ELETRODOS DE NIQUEL.

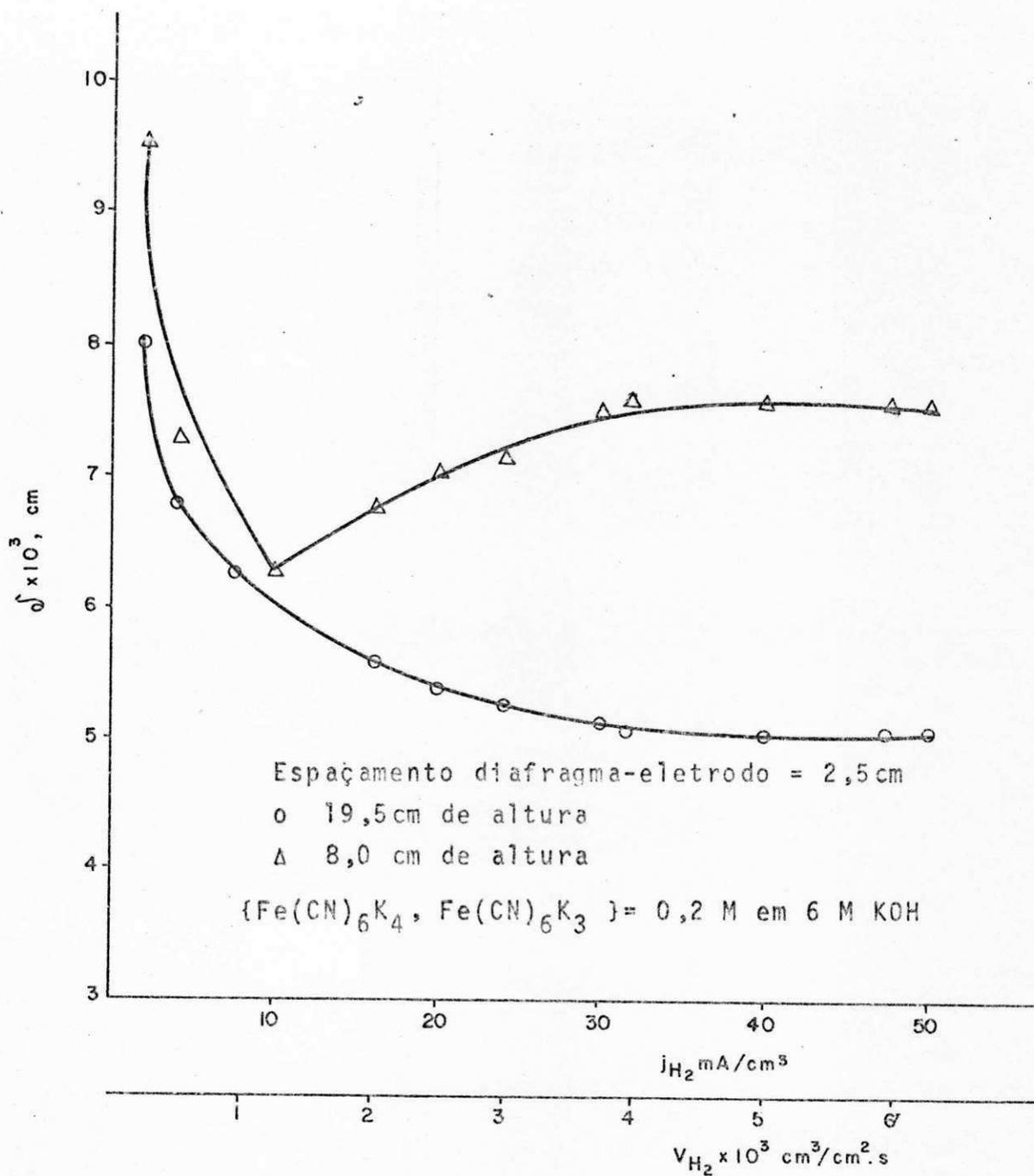


FIG. 4.18 EFEITO DA VELOCIDADE DE EVOLUÇÃO DO O_2 SOBRE
 A ESPESSURA DA CAMADA DE DIFUSÃO para ELETRODOS DE NIQUEL.

Também será testado o modelo proposto por Stephan e Vogt [62], para o caso da evolução do gas hidrogênio. Para isto, a equação (2.76) da seção 2.6.3. precisa ser modificada. Dos experimentos de Venczel [55] para bolhas de H_2 , tomamos $\theta = 0,4$ (para densidades de corrente, j , desde 10^{-2} até 1 A/cm^2), com o qual $C_5 = 0,49$. Substituindo este valor em (2.76), e considerando a aproximação seguinte [para o intervalo $40 < N_{Sc} < 10^5$], com um erro menor que 1 % :

$$1 + \frac{0,29}{N_{Sc}^{1/6}} + 0,047 N_{Sc}^{0,053} = \frac{1,21}{N_{Sc}^{0,013}}$$

obtem-se a equação (2.83) (vide seção 2.6.4).

$$N_{Sh} = 0,93 N_{Re}^{0,5} N_{Sc}^{0,487} \quad (2,83)$$

Os números adimensionais são definidos pelas equações (2.60 - 2.62). O diâmetro, d , para a bolha de H_2 é tomado da referência [62] como igual a $40 \times 10^{-4} \text{ cm}$; a viscosidade cinemática da solução eletrolítica, $\nu = 0,0137 \text{ cm}^2/\text{s}$; o coeficiente de difusão do ion indicador, $D_{Fe(CN)_6^{-4}} = 4,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ em 6N KOH. Os valores obtidos para K pela equação [2,83] são superiores, em torno de 40 %, em relação com os mostrados da tabela XI-1 (vide Apêndice XI).

A discordância deve-se à natureza complexa dos microeventos na superfície eletrodica, razão pela qual o modelo de Stephan e Vogt não deve ser tomado como algo absoluto.

CAPITULO 5

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES
PARA TRABALHOS POSTERIORES

A partir dos experimentos conduzidos e dos resultados obtidos, podem-se tirar as seguintes conclusões:

(1) Mostrou-se que as equações de Tafel podem ser usadas para predizer as sobretensões a partir dos potenciais anódicos e catódicos. Também foram demonstradas as variações da sobretensão com a concentração e a dificuldade da obtenção de dados satisfatórios devido às mudanças da superfície eletródica.

(2) Tem sido demonstrado, que os parâmetros envolvidos na pesquisa dum sistema com evolução gasosa são numerosos e que o volume da retenção gasosa "gas hold up" na solução é muito importante.

O presente trabalho mostrou que para um sistema gasoso a lei de Stokes não pode ser utilizada para predizer a retenção gasosa. Uma análise baseada na lei de Stokes (49), até mesmo representa somente uma tentativa para descrever em forma empírica o sistema gasoso, portanto, esta lei não será adequada para propósitos de projeto. Os principais fatores que afetam a retenção gasosa são:

1) O tamanho da bolha do gás, como foi frisado é muito importante.

- ii) As variações na concentração do eletrólito, as quais afetarão às propriedades físicas do sistema.
- iii) A densidade de corrente da célula.
- iv) A temperatura do eletrólito.
- v) A configuração do eletrodo e da célula.

Também foi verificado que o efeito de aquecimento da célula em altas densidades de corrente é muito importante, e uma série de experiências foram efetuadas com as duas células na mesma densidade de corrente, as quais facilitaram a determinação da fração média em volume do gás a partir da produção de calor nas células.

(3) Verificou-se que a velocidade de evolução gasosa e a altura do eletrodo afetam aos parâmetros de transferência de Massa, i. e., a espessura da camada de difusão, e ao coeficiente de transferência de massa do Con indicador.

Observou-se a possibilidade do emprego da evolução gasosa como um meio para a agitação do eletrólito.

Recomenda-se desenvolver pesquisas sobre transferência de calor nos eletrodos com evolução gasosa, tanto em reatores estagnatários como em reatores com circulação do eletrólito, e exprimir os resultados em termos de grupos adimensionais.

Sugere-se utilizar células sofisticadas para determinar em forma separada as frações volumétricas do hidrogênio e do oxigênio, a fim de avaliar corretamente as contribuições destes gases sobre a fração volumétrica total em diferentes condições.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - KUHN, A. T. *Industrial Electrochemical Processes*. Elsevier, Amsterdam (1971).
- 2 - PRESSCOTT, J. H. *Chemical Engineering*, 72 (2): 238 (1965)
(Citado por KUHN, A. T. ref. nº 1).
- 3 - SCONCE, J. S. *Chlorine. Its Manufacture, Properties and Uses*. Robert E. Krieger Publishing Co., Huntington, New York (1962).
- 4 - MANTELL, C. L. *Electrochemical Engineering*. McGraw Hill, New York (1960).
- 5 - PERRY, J. H. (Ed.) *Chemical Engineer Handbook*. 4th. Ed., McGraw - Hill, Kogakusha, Tokyo (1963).
- 6 - COURET, F. - *Électrodes Volumiques Dispersées: En Lit Fixe En Lit Fluidisé, en Circulation*. *Revue Générale de l'Électricité*, tome 88, nº 12: 951 - 996 (1979).
- 7 - BAISER, M. M. - *Prospects for further Industrial applications of Organic Electrosynthesis*. *J. Applied. Electrochem.*, 10: 285 - 290 (1980).
- 8 - WAGNER, C. *The scope of Electrochemical Engineering. - Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Intersc. Publ., New York, Vol. II: 1 - 14 (1962).

- 9 - ROUSAR, I. - Calculation of Current Density Distribution and terminal voltage for Bipolar Electrolyzer; Application to chlorate Cells. *J. Electrochem. Soc.* 116: 676 - 683 [1969].
- 10 - PICKETT, D. J. - The analysis of a Batch Electrochemical Reactor with continuously Recirculating Electrolyte. *Electrochim. Acta*, 18: 835 - 837 [1973].
- 11 - IBL, N., KRAMER, K., PONTO, L.; ROBERTSON, P. M. Prospect for the indirect electrolytic Oxidation of Organics. *AIChE Symposium Series No. 185*, 75: 45 - 50 [1979].
- 12 - IBL, N.; KING, R.; ADAM, E. - Mass transfer at electrodes with gas stirring. *An. Quim.*, 71: 1008 - 1016 [1965].
- 13 - SIGRIST, L.; DOSSENBACH, O.; IBL, N. - Mass transport in electrolytic Cells with gas Sparging. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 22: 1393 - 1399 [1979].
- 14 - STEINBERG, M. - Production of Industrial Chemical by Chemonuclear Processes. *Am. Nucl. Soc. Meeting, San Francisco, Nov.* [1964].
- 15 - DUGGER, C. L. & FRANCIS, F. J. - Design of an Ocean thermal energy plant ship to produce ammonia via hydrogen. *IJHE*, 2: 231 - 249 [1977].
- 16 - COX, K. E. & WILLIAMSON, K. D. [Editors] - Hydrogen: Its technology and Implications. Vol. IV, Utilization of Hydrogen, Published by CRC Press, Cleveland, Ohio [1977].

- 17 - GARY, J. H.; BALDWIN, R. M.; BAO, C. Y.; BAIN, R. L.; KIRCHNER, M. S.; GOLDEN, J. O. - Removal of Sulfur from coal by treatment with hydrogen. *Energy Sources* 2 (1): 33 - 52 (1975).
- 18 - GREGORY, D. P. - Electrochemistry and the Hydrogen Economy. *Modern Aspects of Electrochemistry* (Ed. Bockris & Conway) Vol. 10: 239, Plenum Press, New York (1975).
- 19 - COSTA, P. L. & GRIMES, P. G. - Electrolysis as a Source of Hydrogen and Oxygen. *Chem. Eng. Progr. Symposium Ser.*, 63: 45 (1967).
- 20 - DOENITZ, W.; SCHMIDBERGER, R.; STEINHEIL, E. - Hydrogen Production by High Temperature Electrolysis of Water Vapor. *IJHE*, 5 (1): 55 - 63 (1980).
- 21 - RUSSEL, J. H. - A Update of solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis Program at general Electric. 3rd. World Hydrogen Energy Conference, Tokyo (1980).
- 22 - FISHER, J.; HOFFMANN, H.; LUFT, G.; WENDT, H. - Fundamentals Investigations and Electrochemical Engineering Aspects Concerning and Advanced Concept for alkaline water Electrolysis. *AIChE Journal*, 26: 794 - 802 (1980).
- 23 - MILES, M. H. - Evaluation of Electrocatalysis for Water Electrolysis in alkaline solution. *Electroanalytical Chem. And Interf. Electrochem.*, 60: 89 - 96 (1975).
- 24 - KUHN, A. T.; YOSOF, J. B.; HOSAN, P. - The Role of electrode Structure and Surface texture in the performance of gas involving electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, 9: 765-775 (1979).

- 25 - LU, P. W. T. & SRINIVASAN, S. - Nickel - based Alloy as Electrocalysts for oxygen evolution from alkaline Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 125: 265 - 270 (1978).
- 26 - CARUBELLI, A. - Estudos Básicos na produção de Hidrogênio por Eletrólise. Tese de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (1981).
- 27 - BOCKRIS, J. O. M.; POTTER, E. C. - The Mechanism of Hydrogen evolution at Nickel cathodes in aqueous solutions. *J. Chem. Physics*, 20: 614 - 628 (1952).
- 28 - PARSONS, R. - The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen. *Trans. Faraday Soc.*, 57: 1053 - 1063 (1958).
- 29 - CONWAY, B. E. & SALOMON, M. - Electrochemical Reactions Orders: Applications to hydrogen and Oxygen Evolution reactions. *Electrochim. Acta*, 9: 1599 - 1615 (1964).
- 30 - BOCKRIS, J. O. M. & REDDY, A. K. N. - *Modern Electrochemistry* Vol. 2, Plenum Press, New York (1970).
- 31 - ERDEY, GRUZ, T. - *Kinetics of Electrode Processes*. Adam Hilger Ltd., London (1972).
- 32 - CONWAY, B. E. & BOURGAULT, P. L. - The Electrochemical Behavior of the Nickel - Nickel Oxide Electrode. *CAN. J. Chem.*, 37: 292 - 307 (1959).
- 33 - CONWAY, B. E. - *Theory and Principle of Electrode Processes* P. 183, The Renold Press Co, New York, (1965).

- 34 - BREITER, M. - *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Vol. 1, p. 123, Ed. P. Delahay. Interscience Publishers, New York (1961).
- 35 - HOARE, J. P. - *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Vol. 6, p. 201, Ed. P. Delahay, C. W. Tobias, Interscience Publishers, New York (1967).
- 36 - FISHER, H., HAUFFE, K.; WIEDERHOLT, W. (Ed.) - *Passivierende Filme and Deckschichten*, Berlin-Heidelberg Gottingen Springer (1956).
- 37 - KORTUM, G. - *Treatise on Electrochemistry*. Second Edition, p. 441, Elsevier Publishing Co. Amsterdam (1965).
- 38 - HELMHOLTZ VON, H. - *Wiss. Abh. Phys. Techn. Reichsanst.* 1: 925 (1879). (Citado por Bockris, J. O'M. & Reedy, A. K. N., ref. nº 30).
- 39 - GOUY, G. J. *Physique*, 9 (4): 457 (1970). (Citado por Kortum G. ref. nº 37).
- 40 - CHAPMAN, L. D. *Phil. Mag.* 25: 475 (1913). (Citado por Conway B. E., ref. nº 33).
- 41 - STERN, O. *Z. Elektrochem.*, 30: 568 (1924). (Citado por Conway B. E., ref. nº 33).
- 42 - GRAHAME, D. C. - *The electrical Double Layer and the theory of Electrocapilarity*. *Chemical Reviews*, 41: 441 - 501 (1947).
- 43 - JANSSEN, L. J. J. & Hoogland, J. G. - *The effect of Electrolytically evolved Gas Bubbles on the thickness*

of the Diffusion Layer. *Electrochim. Acta*, 15: 1013 - 1023 [1970], 18: 543 - 550 [1973].

- 44 - IBL, N. & VENCZEL, E. - Untersuchung des Stofftransportes an gasentwickelnden Electroden. *Metalleneroberfläche*, 24: 365 - 374 [1970].
- 45 - MAXWELL, J. C. - *A treatise on Electricity and Magnetism*. Vol. I. 3rd. Ed. Oxford, Clarendon Press (1892).
- 46 - WAGNER, K. W. *Arch. Electrotech.*, 2: 371 [1914]. (citado por Meredith, R. E. & Tobias, C. W., ref. nº 50).
- 47 - BRUGGEMAN, D. A. G. - *Ann. physik*, 24: 636 [1935]. (Citado por Meredith, R. E. & Tobias, C. W. ref. nº 50).
- 48 - DE LA RUE, E. R. & Tobias, C. W. - On the conductivity, of Dispersions. *J. Electrochem. Soc.*, 106: 827 - 833 [1959].
- 49 - TOBIAS, C. W. - Effect of Gas evolution on Current Distribution and ohmic Resistance in Electrolyzer. *J. Electrochem. Soc.*, 106: 833 - 838 [1959].
- 50 - MEREDITH, R. E. & TOBIAS, C. W. - Conductivities in Emulsions. *J. Electrochem. Soc.*, 108: 286 - 290 [1961].
- 51 - MEREDITH, R. E. & TOBIAS, C. W. - Conduction in Heterogeneous Systems. Delahay, P. Ed., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Intersc. Publi., New York, Vol. 2: 15 - 47 [1962].
- 52 - MEREDITH, R. E. & TOBIAS, C. W. - Evaluating the effective Resistances of Diaphragms or Electrolytic Separators. *J. Electrochem. Soc.* 110: 1257 - 1260 [1963].

- 53 - FUNK, J. E. & THORPE, J. F. - Void Fraction and Current density Distributions in a Water Electrolysis Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 116: 48 - 54 (1969).
- 54 - FUNK, J. E.; THROPE, J. F.; BONG, T. Y. - Void Fraction and Pressure Drop in Water Electrolysis Cell. *J. Basic Eng.*, 92: 173 - 182 (1970).
- 55 - VENCZEL, J. - Über den Stofftransport an Gasentwickelnden Elektroden. These n° 3019, ETH Zurich (1961).
- 56 - IBL, N. - Probleme des Stofftransportes in der angewandten Electrochemie. *Chemie - Ing. - Technik*, 35: 353 - 361 (1963).
- 57 - FOUAD, M. G. & SEDAHMED, G. H. - Effect of Gas Evolution on the rate of Mass. Transfer at Vertical Electrodes. *Electrochim. Acta*, 17: 665 - 672 (1972).
- 58 - FOUAD, M. G. & SEDAHMED, G. H. - Mass. Transfer at horizontal Gas-Evolving Electrodes. *Electrochim. Acta*, 18: 55-58 (1973).
- 59 - FOUAD, M. G. & SEDAHMED, G. H. - Mass. transfer at gas Evolving Screen Electrodes. *Electrochim. Acta*, 20: 615 - 618 (1975).
- 60 - VOGT, H. - Mass. transfer at gas Evolving Electrodes with Superposition of hydrodynamic flow. *Electrochim. Acta*, 23: 203 - 205 (1978).
- 61 - JANSSEN, L. J. J. - Mass. Transfer at Gas Evolving Electrodes. *Electrochim. Acta*, 13: 81 - 86 (1968).

- 62 - STEPHAN, K. & VOGT, H. - A Model for Correlating Mass Transfer Data at Gas Evolving Electrodes. *Electrochim. Acta*, 24: 11 - 18 (1978).
- 63 - JANSSEN, L. J. J. & BARENDRECHT, E. - The effect of Electrolytic Gas Evolution on Mass Transfer at Electrodes. *Electrochim. Acta*, 24: 693 - 699 (1979).
- 64 - IBL, N. - Note on Mass Transfer at Gas Sparged Electrodes. *Electrochim. Acta*, 24: 1105 - 1108 (1979).
- 65 - SIGRIST, L.; DOSSENBACH, O.; IBL, N. - Mass Transfer in Electrolytic Cells with gas Sparged. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 22: 1393 - 1399 (1979).
- 66 - MAGRINI, U. - Tentativo di Correlazione delle Variabili nella trasmissione del Calore in Fluidi Bifasi con Aerieforme di Origine Elethrolitica - *Il Calore*, 37 (4): 125 - 134 (1965).
- 67 - MACMULLIN, R. B., MILLS, K. L.; RUEHLEN, F. N. - Enhancement of liquid Film Heat Transfer by Electrolytic Gas Evolution. *J. Electrochem. Soc.*; 118: 1582 - 1587 (1971)
- 68 - VOGT, H. - Heat Transfer at gas Evolving electrodes. *Electrochim. Acta*, 23: 1019 - 1022 (1978).
- 69 - BAKER, W. J. Master's thesis, University of California, Berkeley (1951) (Citado por Tobias C. W., ref. n° 49).
- 70 - MURAKAWA, T. & NAGAURA, S. J. *Electrochem. Soc, Japan*, 23: 223 (1955). (Citado por Tobias, C. W. ref. n° 49).
- 71 - UNO, SEIJI & KINTER, R. C. - Effect of Wall Proximity on

- the rate of Rise of Single air bubble in a Quiescent Liquid. *AICHE. Journal*, 2: 420 - 425 (1956).
- 72 - SIGRIST, L. DOSSENBACH, O.; IBL, N. - On the Conductivity and Void fraction of gas dispersions in Electrolyte solutions. *J. Appl. Electrochem.*, 10: 223 - 228 (1980).
- 73 - ADAM, E. - Zur Kenntnis des Stoff transportes an Gasblasen-bespülten Elektroden und deren Optimierung. Diss. Nr. 4047, ETH Zürich (1967).
- 74 - MOHANTA, S. & FAHID, J. Z. - The effect of Anodic Bubble formation on Cathodic mass transfer under natural convection Conditions. *J. Appl. Electrochem.*, 7: 235 - 238 (1977).
- 75 - VOGT, H. - Ein Beitrag Zum Stoffübergang an gasentwickelnden Elektroden. Diss. Universität; Stuttgart (1977).
- 76 - JANSSEN, L. J. J. & VAN STRALEN, S. J. D. - Bubble Behavior on and Mass transfer to an Oxygen-Evolving Transparent Nickel Electrode in alkaline solution, 26: 1011 - 1022 (1981).
- 77 - STEPHAN, K. - Beitrag zur thermodynamik des Wärmeübergangs beim Sieden. (Abh. Dt. Kältechn. Ver. Nr. 18.), C. F. Müller, Karlsruhe (1964).
- 78 - SCHLICHTING, H. *Boundary-Layer Theory. Sixth Edition*, McGraw Hill, Inc. New York, p. 270 (1968).
- 79 - POHLAUSEN, E. - Der Wärmeaustausch Zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten mit kleiner Reibung und kleiner

- Wärmeleitung. *Z. angew. Math. Mech.*, 1: 115 (1921).
- 80 - LEVICH, V. G. *Physicochemical Hydrodynamics*, p. 124 - 135, Prentice. Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1962).
- 81 - FISHER, F. D. & KNUDSEN, J. G. *Chem. Engng. Prog. Symp. Ser. n° 29*, 55: 209 (1959). (Citado por Stephan, K. & Vogt, H. ref. n+ 62).
- 82 - ZUBER, N. - Nucleate Boiling. The region of Isolated Bubbles and the Similarity with Natural Convection. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 6: 53 - 78 (1963).
- 83 - BIRKHÖFF, G.; MARGULIES, R. S.; HORNING, W. A. - Spherical Bubble Growth. *The Physics of Fluids*, 1: 201 - 204 (1958)
- 84 - SCRIVEN, L. E. - Ont the Dynamics of Phase Growth, *Chem. Engng. Sci.*, 10: 1 - 13 (1939).
- 85 - VAN STRALEN, S. J. D. - Boiling Phenomena. (Editors VAN STRALEN S. J. D. & COLE, R.) Hemisphere, Washington, Mc Graw Hill, New York (1979).
- 86 - WESTERHEIDE, D. E. & WESTWATER, J. W. - Isothermal Growth of Hydrogen Bubbles during Electrolysis. *AIChE JOURNAL* 7 (3): 357 - 362 (1961).
- 87 - GLAS, J. P. & WESTWATER, J. W. - Measurements of the Growth of Electrolytic Bubbles. *Int. J. Heat Mass. Transfer*, 7: 1427 - 1443 (1964).
- 88 - VOGT, H. *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie*. 4th. Ed. Vol. 9. p. 553 - 563, Verlag Chemie, Weinheim (1975).

- 89 - SCHUMACHER, J. C. *Perchlorates: Their Properties Manufacture and Uses*. p. 81, Reinhold, New York (1960).
- 90 - CLARK, W. G. & MCGEOUGH, J. A. - Temperature distribution along the gap in electrochemical machining. *J. Appl. Electrochem*, 7: 277 - 286 (1977).
- 91 - MIXON, F. O.; CHON, W. Y. & BEATTY, K. O - The effect of Electrolytic gas evolution on heat transfer. *Chem. Ing Progr.* 55: 49 - 53 (1959).
- 92 - ROUŠAR, I. KÁČIN, J.; LIPEERT, E.; ŠMIROUS, F.; CEZNER, V. - Transfer of Mass or Heat to an Electrode in the Region of Hydrogen Evolution-II. Experimental Verification of Mass and Heat Transfer Equations. *Electrochim. Acta*, 20: 295 - 299 (1975).
- 93 - KUTATELADZE, S. S. & BORISHANSKII, V. M. *A Concise Encyclopedia of Heat Transfer*, p. 168, Pergamon Press. Oxford (1966).
- 94 - ROUŠAR, I. & CEZNER, V. - Transfer of Mass or Heat to an Electrode in the Region of Hydrogen evolution I. Theory. *Electrochim. Acta*, 20: 289 - 293 (1975).
- 95 - IBL, N.; ADAM, E.; VENCZEL, J.; SCHALCH, E. - Stofftransport bei der Elektrolyse mit Gasrührung *Chemie-Ing. Technik*, 43: 202 - 215 (1971).
- 96 - COEHN, A. & NEUMANN, H. - Elektrostatische Erscheinungen an elektrolytisch entwickelten Gasblasen. *Z. Phys.*, 20: 54 - 81 (1923).
- 97 - KABANOW, A. B. & FRUNKIN, A. - Über die grosse elektrolytisch

- entwickelter gasblasen. *E. Phys. Chem.*, 165: 433-452 [1933].
- 98 - MURAKAWA, TAKAO - Points on the electrode Surface where gas bubbles are most frequently formed during eletrolysis *J. Electrochem. Soc., Japan*, 25 (5): E-61 - 62 (1957).
- 99 - SILLEN, C. W. M. P.; BARENDRECHT, E., JANSSEN, L. J. J.; Van Stralen, S. J. D. - Gas bubble Bechaviour during Water Electrolysis. 3 rd World Hydrogen Energy Conference, Tokyo 175 - 183 (1980).
- 100 - DE JONGE, R. M.; BARENDRECHT, E.; JANSSEN, L. J. J.; Van Stralen, S. J. D. - Gas Bubble Behaviour and Electrolyte Resistance during water Electrolysis. 3 rd. World Hydrogen Energy Conference, Tokyo, 195 - 207 (1980).
- 101 - FRTIZ, W. - Berechnung des Maximalvolumes von Dampfblasen *Phys. Z.*; 36: 379 (1935). (Citado por Zuber, N.; ref. nº 82).
- 102 - UNO, FALK, S. & SALKING, A. J. - Alkaline Storage Batteries p. 581, John Wiley & Sons, New York (1969).
- 103 - MACMULLIN, R. B. - The problem of Scale - Up In Electrolytic Processes. *Electrochem. Technology*, 1 (1-2): 5 - 17 (1963).
- 104 - BESSON, J. & GUITTON, J. Manipulations D'Electrochimie. Masson et C^{ie}, Editeues, Paris, p. 9 - 16 (1972).
- 105 - MELLOR; J. W. - A Comprehensive Treatise on Inorganic and theoretical chemistry, Vol. 1, p. 329, Wiley New York [1960].

- 106 - VOGEL, A. I. *A Textbook of Quantitative Analysis*. 2nd Edn. Longmans (1960).
- 107 - LORBEER, P. & LORENZ, W. J. - *The Kinetics of Iron Dissolution and Passivation in Solution containing, oxygen. Electrochim. Acta.* 25: 375 - 384 (1980).
- 108 - VETTER, K. J. *Electrochemical Kinetics*. p. 188 - 198. Academic Press, New York (1967).
- 109 - LEE, T. S. - *Hydrogen Overpotential on Pure Metals in Alkaline Solutions*, *J. Electrochem. Soc.*, 118: 1278 - 1282 (1971).
- 110 - MARKOVIC, T. *Thermodynamic Kinetics of Metal/Solution system*, Editorial IPN, Mexico (1970).
- 111 - NAHUI, P. G. *Estudio Cinético - termodinámico del Potencial de Flade: Sistema Ni/H₂O a 25°C*. Tesis de M. Sc. Instituto Politécnico Nacional, México. D. F. (1974).
- 112 - PARSONS, R. - *Handbook of Electrochemical Constants* Butterworths (1959).
- 113 - KUNTI, D. & LEVENSPIEL, O. *Fluidization Engineering* p. 72, Wiley & Sons. Inc., New York (1969).
- 114 - LOOMBA, R. P. - *A study of some factors associated with the production of Gases in parallel plate. Electrochemical flow Cells*. Ph. D. Thesis, University of Manchester (1973).
- 115 - HINE, F.; YASUDA, M.; NANKAMURA, R.; NODA, T. - *Hydrodynamic Studies of Bubble Effects on the IR-Drops in a*

Vertical Rectangular Cell, J. Electrochem. Soc., 122

(9): 1185 - 1190 (1975).

- 116 - HINE, F.; MURAKAMI, K. - Bubble Effects on the solution IR Drop in a Vertical Electrolyzer Under Free and forced Convection. *J. Electrochem. Soc., 127 (2): 292 - 297 (1980).*

APÊNDICE I

DEMONSTRAÇÃO DA EQUAÇÃO DE NERNST E SUA APLICAÇÃO AO SISTEMA
HIDROGÊNIO/OXIGÊNIO

A aproximação clássica para a determinação da vol
tagem da eletrólise para um dado processo \bar{e} : considerar o pro
cesso em equilíbrio.

Por simplicidade consideremos um processo eletró
químico no qual somente ocorre uma reação em cada eletrodo (ele
trodo simples). Este processo será convenientemente repre
sentado pela equação estequiométrica correspondente à reação
global da célula de eletrólise:



onde, v , \bar{e} o coeficiente estequiométrico dos componentes
tomado como positivo para os produtos, e negativo para os

reagentes.

A reação (I-1) corresponde a um processo não espontâneo, como efetivamente representado pelo sinal da mudança da entalpia livre (ou afinidade química) da reação, isto é,

$$\Delta G = -A = \sum_i \nu_i \mu_i$$

ou

$$\Delta G = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B \quad (I-2)$$

onde μ_i , representa o potencial químico dos componentes i . O objetivo da eletrólise é incrementar as entalpias livres de A e B e de inverter o sinal de ΔG na equação (I-2). Com uma certa voltagem V , aplicada ao reator isto será conseguido e, a reação (I-1) procederá na direção mostrada.

A voltagem aplicada V está dada por

$$V = \phi_+ - \phi_- \quad (I-3)$$

onde ϕ_+ e ϕ_- são os potenciais elétricos dos terminais positivo e negativo da fonte de energia, à qual está ligada a célula de eletrólise. Um estado interessante ocorre quando a corrente é nula, isto é, o sistema está em equilíbrio termodinâmico, e a voltagem correspondente denomina-se voltagem mínima de eletrólise. Esta voltagem mínima de eletrólise, V_{min} , está dada pela relação*

$$\Delta G = zF V_{min} \quad (I-4)$$

ou

$$\Delta G = zF (\phi_+ - \phi_-) \quad (I-4')$$

O potencial químico da espécie i , μ_i com uma atividade a_i está relacionada a seu potencial químico padrão μ_i^0 , por

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (I-5)$$

Substituindo μ_i na equação (I-2) para todas as espécies presentes, e usando a relação (I-4), obtém-se

$$V_{\min} = V_{\min}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^{\nu C} a_D^{\nu D}}{a_A^{\mu A} a_B^{\mu B}} \quad (I-6)$$

a qual é a equação de Nernst. Aqui V_{\min}^0 , é a voltagem mínima padrão da eletrólise e que corresponde às atividades unitárias das espécies A, B, C e D, e está dada por:

$$V_{\min}^0 = \frac{\Delta G^0}{zF} = \frac{\sum \nu_i \mu_i^0}{zF} \quad (I-7)$$

(*) Em alguns textos de Eletroquímica, é frequente encontrar uma relação: $\Delta G = -zFE$. Esta relação é deduzida para uma célula galvânica (isto é, um gerador de eletricidade) a qual por convenção possui uma força eletromotriz, E , positiva associada com um processo espontâneo (ΔG negativo) neste caso E , é definida por uma equação similar à equação (I-3), mas exprimindo as diferenças nos termos de potenciais de eletrodo, g , isto é:

$$E = g_c - g_a$$

onde c , e a , indicam cátodo e ânodo respectivamente.

A equação de Nernst pode ser aplicada para calcular o potencial de cada terminal separadamente, isto é, o potencial do ânodo $V_a = \phi_+ = g_+$; e o potencial do cátodo $V_c = \phi_- = g_-$.

Para uma dada reação eletroquímica α , o potencial de eletrodo é calculado pela relação

$$g_\alpha = \frac{\sum v_i \mu_i}{z_\alpha F} = \frac{\sum v_i \mu_i^0}{z_\alpha F} + \frac{RT}{z_\alpha F} \ln \prod a_i^{v_i}$$

ou

$$g_\alpha = g_\alpha^0 + \frac{0,059}{z_\alpha} \log \prod a_i^{v_i} \quad (I-8)$$

onde, g_α , potencial de eletrodo, denominado também tensão de Galvani, da reação eletroquímica α); z_α , denomina-se número de carga da reação eletroquímica α) e, que pode ser calculada pela relação.

$$z_\alpha = -\sum_I v_i z_i = \sum_{II} v_i z_i$$

onde I indica a fase sólida, II indica a fase solução líquida, z_i , é a carga elétrica das espécies reagentes presentes nas fases I e II.

Estas relações serão ilustradas para cada reação eletroquímica do sistema da eletrólise d'água.

A reação catódica de evolução de $H_2(g)$ em meio al
calino é:



aquí a fase III indica a presença de gás hidrogênio.

O número de carga desta reação, \bar{e} ,

$$z_\alpha = -\sum_I \nu_i z_i = -\{(-2)(-1)\} = -2$$

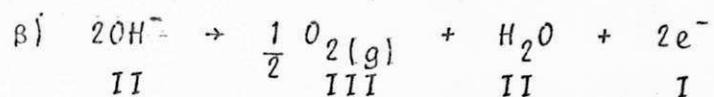
ou

$$z_\alpha = \sum_{II} \nu_i z_i = \{(-2)(0) + (+2)(-1)\} = -2$$

A tensão de eletrodo padrão, g_α^0 , para esta reação é encontrada na literatura (Latimer: Oxidation Potentials), com - 0,828 volts.

Considerando a atividade d'água e dos elétrons co
mo constantes, e a atividade do gás tomada igual a sua pres
são parcial; substituindo na equação (I-8), obtem-se a tensão
de Galvani para o cátodo como:

$$g_\alpha = g_- = -0,828 + \frac{0,059}{-2} \log p_{H_2} + \frac{0,059}{-2} \log a_{OH^-}^2$$



a tensão de eletrodo padrão g^0 é $+0,0401$ volts. (Latimer, op. cit.). Com as mesmas considerações anteriores, calculamos o número de carga da reação como $z_\alpha = +2$, bem como a tensão de Galvani.

$$g_B = g_f = +0,401 + \frac{0,059}{+2} \log p^{1/2} \text{O}_2 - \frac{0,059}{+2} \log a_{\text{OH}^-}^2$$

Se considerarmos os gases à pressão de 1 atm., e a atividade unitária do OH^- , encontramos a voltagem mínima padrão para a célula.

$$V_{\text{mín}}^0 = V_a^0 - V_c^0$$

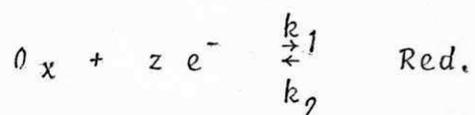
$$V_{\text{mín}}^0 = g_f^0 - g_-^0 = 1,23 \text{ V.}$$

$$V_{\text{mín}}^0 = 1,23 \text{ V.}$$

APÊNDICE II

DEMONSTRAÇÃO DA EQUAÇÃO BUTLER-VOLMER

Quando um eletrodo está com seu potencial reversível, existe um equilíbrio entre as formas oxidada que reduzida do sistema. Em geral, o equilíbrio pode ser representado por



Suponhamos que, na ausência de qualquer diferença de potencial, as velocidades das reações direta e inversa sejam v_1^0 e v_2^0 , respectivamente (o índice 0 indica condições iniciais). Essas velocidades podem ser expressas em termos de constantes de velocidade e atividades dos reagentes; assim

$$v_1^0 = k_1^0 a_o \quad \text{e} \quad v_2^0 = k_2^0 a_R \quad (\text{II-1})$$

sendo k_1^0 e k_2^0 as constantes de velocidade na ausência de qualquer potencial, e a_o e a_R as atividades das formas oxidada e reduzida, respectivamente. Da teoria da velocidade absolutas das reações, as constantes de velocidade podem ser expressas em termos da energia livre-padrão de ativação das reações ΔG^\ddagger .

$$k_1^0 = \frac{\kappa T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{e} \quad k_2^0 = \frac{\kappa T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{II-2})$$

Se $v_1^0 \neq v_2^0$, o eletrodo adquirirá um potencial U , proveniente de uma fonte externa, que irá alterar as velocidades das reações direta e inversa, provocando aceleração de uma, e retardamento de outra.

Suponhamos que inicialmente $v_1^0 < v_2^0$, de modo que o potencial acelere a reação direta e retarde a reação inversa. Suponhamos ainda que a energia de ativação da reação diminua em ΔG_1^E , e que a energia de ativação da reação inversa aumente segundo ΔG_2^E . Como resultado das variações nas barreiras energéticas, devidas ao potencial U , as velocidades das reações direta e inversa irão variar segundo:

$$v_1 = k_1 a_o \quad \text{e} \quad v_2 = k_2 a_R \quad (\text{II-3})$$

onde

$$k_1 = \frac{\kappa T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_1^E}{RT}\right)$$

$$k_2 = \frac{\kappa T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta G_2^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{II-4})$$

Suponha que uma fração α do potencial U leva a favorecer a reação direta, ao passo que a fração restante do potencial $(1-\alpha)$ leva a retardar a reação inversa. Temos então

$$\Delta G_1^\ddagger = -\alpha zFU \quad \text{e} \quad \Delta G_2^\ddagger = -(1-\alpha)zFU$$

Substituindo na equação (II-4),

$$k_1 = \frac{\kappa T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\ddagger}{RT} + \frac{\alpha zFU}{RT}\right),$$

$$k_2 = \frac{\kappa T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\ddagger}{RT} - \frac{(1-\alpha)zFU}{RT}\right) \quad (\text{II-5})$$

Comparando estas relações com a equação (II-2), podemos ver que

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha zFU}{RT}\right)$$

$$k_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zFU}{RT}\right) \quad (\text{II-6})$$

Como as reações direta e inversa são reações heterogêneas, pois elas ocorrem na superfície dum eletrodo, portanto, elas poderão ser expressas em termos de densidade de corrente, isto é, $J = zFv$.

Além disso, a reação direta é catódica, e a inversa é anódica, então, as velocidades serão expressas pelas densidades de corrente catódica J_c e anódica, J_a , respectivamente

te; fazendo uso das equações (II-3) e (II-2), obtêm-se:

$$J_a = zFa_0 k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha zFU}{RT}\right)$$

$$J_c = zFa_R k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zFU}{RT}\right) \quad (\text{II-7})$$

Sabe-se que, a sobretensão η pode ser dada por os potenciais U aplicada e U_{Rev} , reversível, do eletrodo,

$$\eta = U - U_{Rev}$$

daquã $U = U_{Rev} + \eta$

Substituindo na equação (II-7),

$$J_c = zFa_0 k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha zFU_{Rev}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right)$$

$$J_a = zFa_R k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zFU_{Rev}}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right) \quad (\text{II-8})$$

No caso do equilíbrio, $v_1 = v_2$; e, $\eta = 0$

$$J_c = J_a = J_0$$

onde, J_0 o valor comum para J_a e J_c , é denominado densidade de corrente de intercâmbio ou de troca. Assim,

$$J_0 = zF_0 k_1 \exp\left(-\frac{\alpha z F E_{Rev}}{RT}\right) = zF a_R k_2 \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F U_{Rev}}{RT}\right)$$

(II-9)

Substituindo este valor de J_0 na equação (II-8) para o caso irreversível

$$J_c = J_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)$$

$$J_a = J_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right)$$

(II-10)

É convenção escrever, para a densidade total de corrente,

$$J = J_c - J_a$$

(II-11)

Assim sendo, se $J_c > J_a$, J será positivo, de modo que as correntes catódicas são, por uma convenção, consideradas positivas. Se $J_c < J_a$, J será negativo, e as correntes anódicas são convencionalmente negativas.

A equação para o gráfico da densidade de corrente total pode ser obtida substituindo-se a equação (II-10) da equação (II-11). Portanto,

$$J = J_0 \left\{ \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right\}$$

a qual é a equação de Butler-Volmer.

APÊNDICE III

DEMONSTRAÇÃO DA EQUAÇÃO DE COTTRELL

Usaremos o modelo baseado na teoria de Penetração para transferência de massa para eletrodos com evolução gasosa introduzido por Ibl e Venczel (55, 44).

Suponhamos que a uma dada densidade de corrente i_G (para evolução gasosa) há disponível N_G Sítios sobre o eletrodo de área superficial P na qual se formam as bolhas. Cada bolha atinge um diâmetro R_k após um tempo τ_k , em seguida a bolha se afasta, com o qual o eletrólito, numa área proporcional a πR_k^2 é agitado intensamente. Assim, a área cedida pela bolha afastada é ocupada por porções de eletrólito de uma concentração praticamente igual àquela do seio da solução. Sobre esta área (πR_k^2) o íon indicador començarã a ser reduzido em um eletrólito aproximadamente estacionário e a densidade de corrente

instantânea nesta área, pode ser calculada a partir da solução da segunda lei de Fick (a migração do íon indicador é desprezível devido à presença do eletrólito suporte em excesso).

$$\frac{\partial C_R}{\partial \tau} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \quad (\text{III-1})$$

com as condições de contorno

$$\begin{array}{lll} 1) \tau > 0 & x = 0 & C_R = 0 \\ 2) \tau > 0 & x = \infty & C_R = C_{R\infty} \end{array}$$

A primeira condição implica a suposição de que o potencial do eletrodo é tão negativo de modo que se alcance a redução do íon R sob a densidade de corrente limite. A solução da equação (III-1) é a equação de Cottrell a qual para uma reação do tipo (com os coeficientes estequiométricos ν_i dos reagentes M_i):

$$\sum_i \nu_i M_i = n_R e \quad (\text{III-2})$$

toma a forma:

$$\nu_R \frac{i_R}{n_R F} = C_{R\infty} (D_R / \pi \tau)^{1/2} \quad (\text{III-3})$$

onde i_R é a densidade de corrente local na superfície πR_k^2 . I_n

tegrando a equação (III-3) desde $\tau = 0$ a $\tau = \tau_k$ e dividindo por τ_k obtem-se a densidade na corrente sobre a mencionada área. Uma vez que existem N_G sítios para o crescimento das bolhas (πR_k^2) sobre a área superficial P , a expressão para a densidade de corrente média, \bar{i}_R , toma a forma

$$\frac{v_R \bar{i}_R}{n_R F} = \frac{N_G \pi R_k^2}{P} \left(\frac{-1/2 C_{R\infty} D_R^{1/2}}{\tau_k} \right) \int_0^{\tau_k} \tau^{-1/2} d\tau \quad (\text{III-4})$$

ou

$$\frac{v_R \bar{i}_R}{n_R F D_R C_{R\infty}} = \frac{2 N_G \pi^{1/2} R_k^2}{P (D_R \tau_k)^{1/2}} \quad (\text{III-5})$$

A equação (III-5) pode ser adaptado para dois casos limites.

1) Quando $N_G \pi R_k^2 \ll 1$, isto é, as bolhas ocupam somente uma fração da área superficial do eletrodo. A equação (III-5) pode rearranjada para dar

$$\frac{v_R \bar{i}_R}{n_R F D_R C_{R\infty}} = \left(\frac{4 N_G \pi R_k^3}{3 P \tau_k} \right) \frac{\tau_k^{1/2}}{R_k (\pi D_R)^{1/2}} \frac{3}{2} \quad (\text{III-6})$$

O termo entre parênteses é igual ao volume das bolhas formadas por unidade de tempo e de área, e pode ser expresso como uma função da densidade de corrente da evolução

gasosa i_G e do volume molar do gas, \bar{V}_G .

Também é possível definir R_k em função de τ_k e de i_G (94).

$$\frac{4N_G \pi R_k^3}{3P\tau_k} = \frac{i_G \bar{V}_G}{n_G F} = v \quad (\text{III-7})$$

$$R_k = k\tau^{1/2} i_G^{1/3} \quad (\text{III-8})$$

onde k é a constante de crescimento da bolha.

Substituindo (III-7) e (III-8) em (III-6), obtem-se

$$\frac{v_R \bar{\lambda}_R n_G (\pi D_R)^{1/2}}{n_R D_R C_{R\infty} \bar{V}_G} \left(\frac{2}{3} \right) = \frac{1}{k} i_G^{2/3} \quad (\text{III-9})$$

2) Quando as bolhas ocupam a superfície inteira do eletrodo, $n_G \pi R_k^2 / P = 1$, a equação (III-5) simplifica-se a

$$\frac{v_R \bar{\lambda}_R}{n_R F D_R C_{R\infty}} = \frac{2}{(\pi D_R \tau_k)^{1/2}} \quad (\text{III-10})$$

Já que o recobrimento da superfície é completa as bolhas podem atingir o mesmo raio limite, R_k , independente da densidade da corrente. Daqui, o valor de R_k é característico para o sistema em estudo. Tirando τ , da equação (III-8) e substituindo na equação (III-10). Obtem-se:

$$\frac{v_R \bar{\lambda}_R (\Pi D_R)^{1/2}}{2\eta_R F D_R C_{R,\infty}} = \frac{k}{R_k} i_G^{1/3} \quad (\text{III-11})$$

Para deduzir a equação (2,43), para o coeficiente de transferência do íon indicador, $R = i$, devido à coalescência das bolhas de oxigênio gasoso, precisamos definir K_c , com ajuda da equação (III-5).

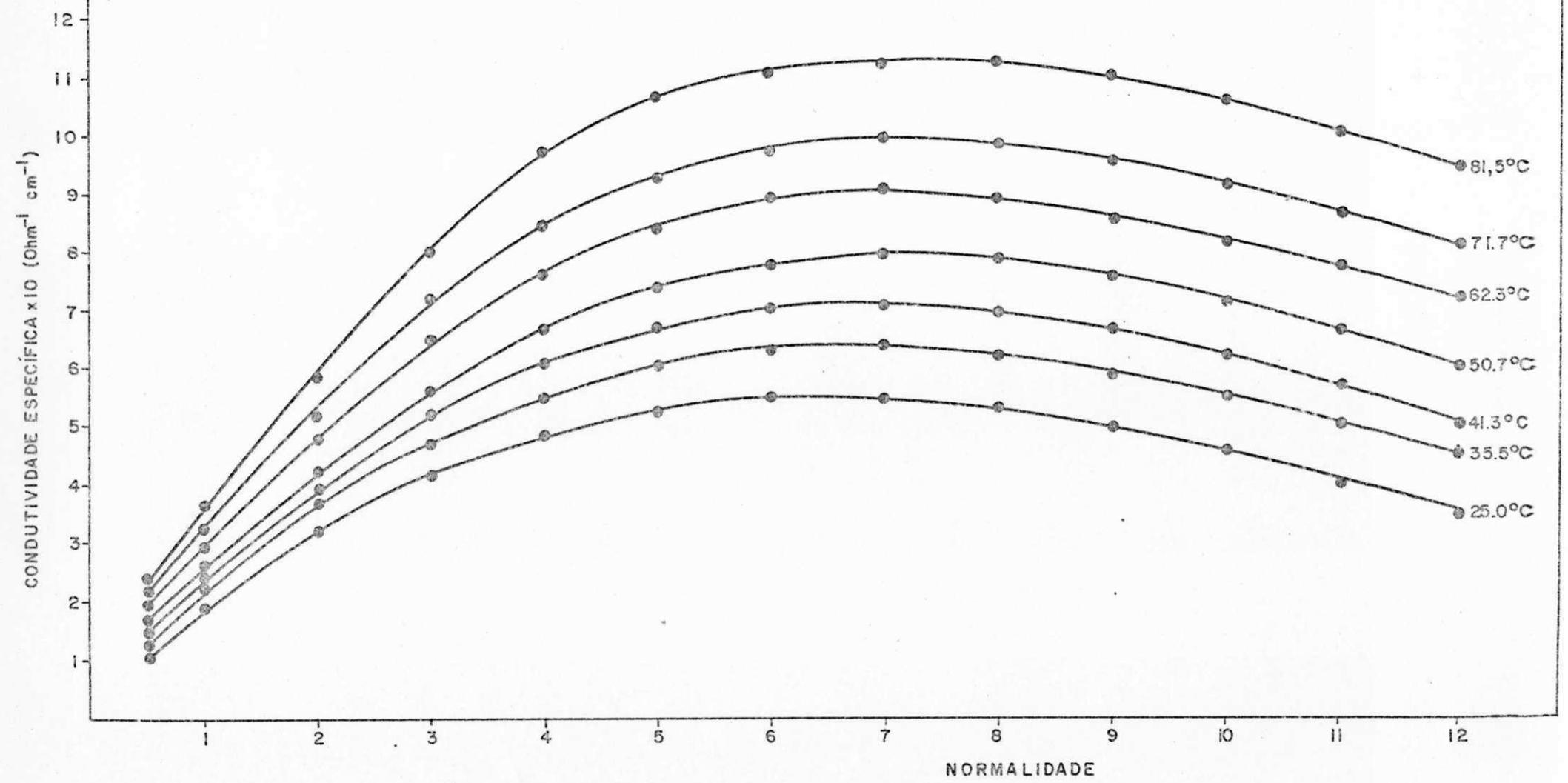
$$K_c = \frac{\bar{\lambda}_R}{\eta_R F C_{R,\infty}} = \frac{2 N_G}{P} (\Pi D_i)^{1/2} R_c^2 \tau^{-1/2}$$

fazendo a substituição de τ (equação III-7), e rearranjando, obtem-se finalmente

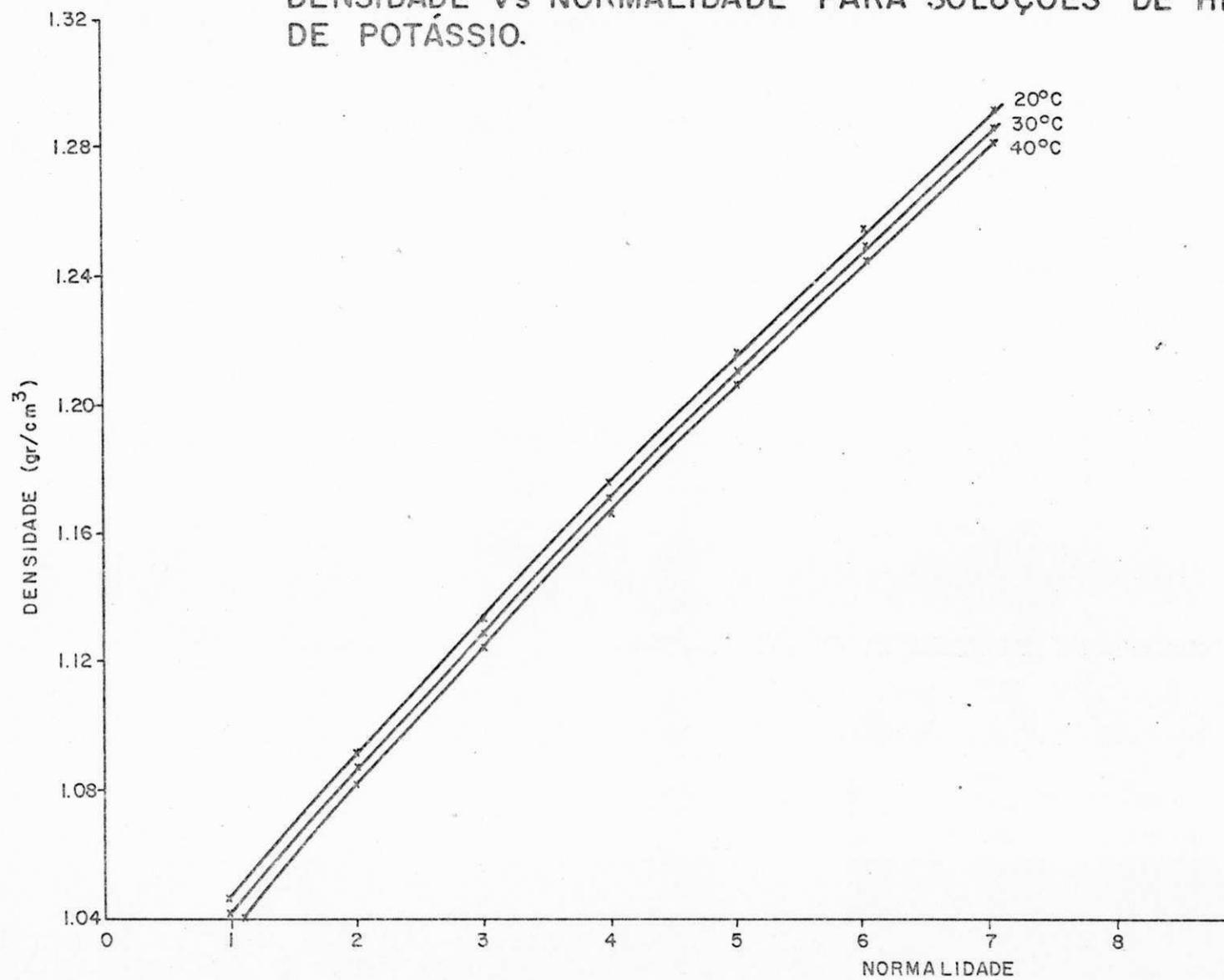
$$K_c = 3^{1/2} R_c^{1/2} \left(\frac{N_G}{P}\right) D_i^{1/2} v^{1/2} \quad (2,43)$$

onde $N_G/P = n$, densidade das bolhas sobre a superfície eletrônica e $\phi = 1$.

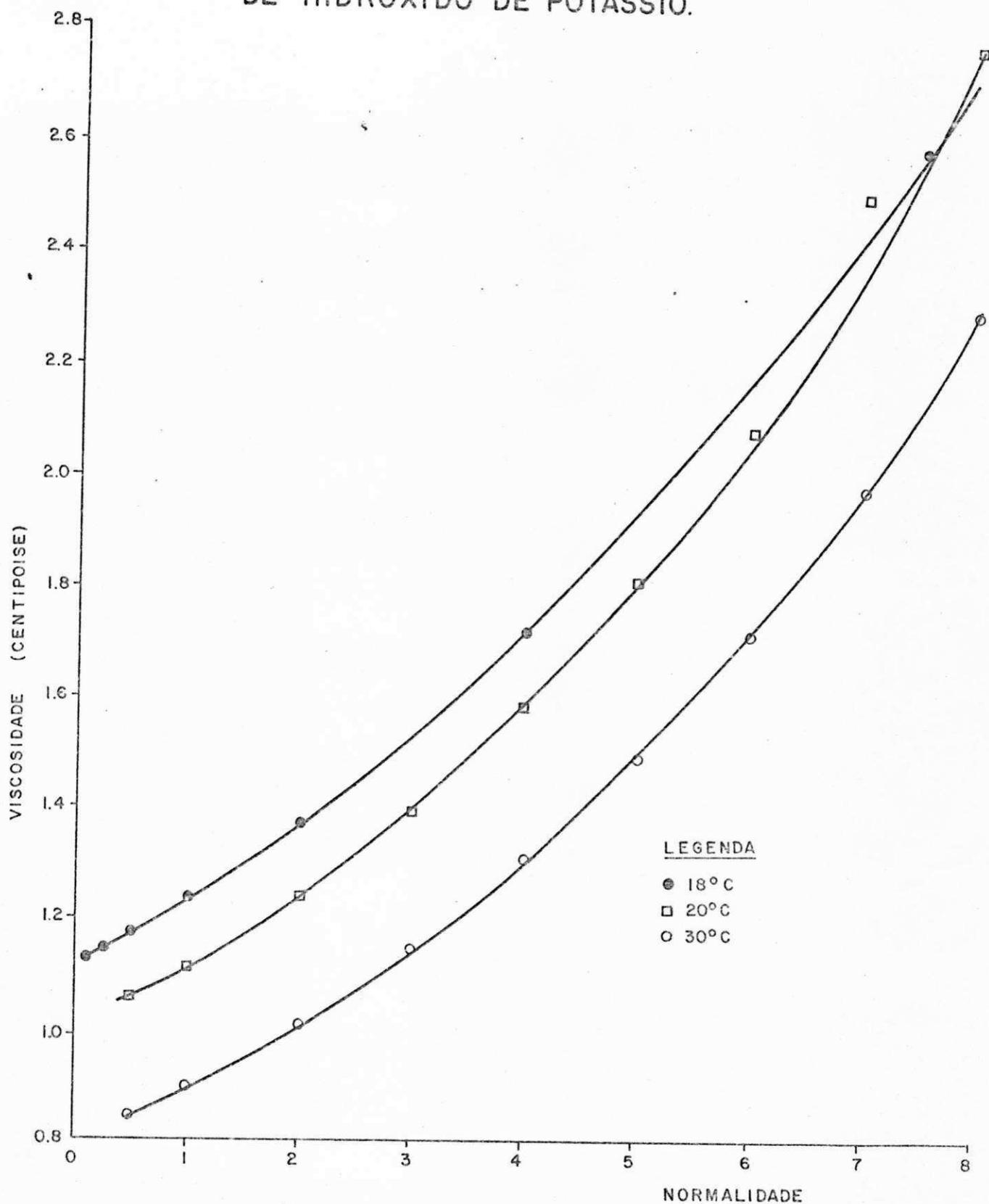
CONDUTIVIDADE Vs NORMALIDADE PARA SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO



DENSIDADE VS NORMALIDADE PARA SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO.



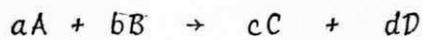
VISCOSIDADE VS NORMALIDADE PARA SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO.



APÊNDICE IV

O EFEITO DA PRESSÃO NO POTENCIAL REVERSÍVEL DA CÉLULA

Considerando a reação global química



com

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (\text{IV.1})$$

onde ν_i e μ_i possuem seus respectivos significados.

$$\text{O potencial químico } \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, n_j}$$

Então, aplicando esta identidade à equação (1):

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right]_T = \sum_i \nu_i \frac{\partial [\partial G]}{\partial p \partial n_i} T, n_j = \sum_i \nu_i \frac{\partial [\mu_i]}{\partial p} T, n_j \quad \text{(IV.2)}$$

também

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right]_T = \frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right] = \left[\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n_i} \right] T, n_j \neq i = \left[\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial p} \right] T, n_j \neq i \quad \text{(IV.3)}$$

e

$$\left[\frac{\partial G}{\partial p} \right]_T = V \quad \text{(IV.4)}$$

Combinando as equações (3) e (4) dá:

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right]_T = \left[\frac{\partial V}{\partial n_i} \right]_{n_j \neq i} = \bar{V}_i \quad \text{(IV.5)}$$

onde \bar{V}_i é o volume molar parcial dos componentes i -ésima da mistura reagente.

Combinando as equações (2) e (5) dá

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right]_T = \sum_i \nu_i \bar{V}_i \quad \text{(IV.6)}$$

Se, como no caso do eletrólito, o reagente é líquido e os produtos são gases, então haverá uma mudança líquida apreciável nos volumes molares parciais e daqui uma dependên

cia significativa de ΔG na pressão.

O volume molar parcial de qualquer "i" numa mistura de gases ideais é dado por

$$\left[\frac{\partial V}{\partial n_i} \right]_{n_j \neq i} = \frac{RT}{p} = \bar{V}_i \quad (\text{IV.7})$$

substituindo a equação [7] em [6]

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right]_T = \sum_i \nu_i \left[\frac{RT}{p} \right] = \frac{RT}{p} \sum_i \nu_i = (\Delta n)_g \frac{RT}{p} \quad (\text{IV.7'})$$

onde $(\Delta n)_g = \sum_i \nu_i [g]$, a variação no número de moles gasosos.

Portanto, integrando a equação [7']

$$[\Delta G]_{p_2} - [\Delta G]_{p_1} = (\Delta n)_g \frac{RT}{p} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{IV.8})$$

ou em termos dos potenciais reversíveis

$$E_{p_2}^0 - E_{p_1}^0 = (\Delta n)_g \frac{RT}{p} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

APÊNDICE V

PROPRIEDADES FÍSICAS DAS SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO

Os dados de condutividade, viscosidade e densidade graficados contra a normalidade são mostrados nos gráficos(V-1, V-2, V-3).

Para baixas concentrações de hidróxido de potássio a condutividade foi calculado usando a seguinte equação tira da da referência [112].

$$\lambda = \lambda_0 \left[1 - a \frac{1/2}{c + bc} \right]$$

onde

λ = condutividade equivalente

λ_0 = 271

a = 0,45

$$b = 0,4$$

c = concentração em g. equiv/litro.

Na concentração de 0,5 N, $\lambda = 238$

κ [Condutividade específica] = condutividade equivalente \times concentração

$$\kappa = 0,119 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

No entanto a resistência do eletrólito pode ser obtido considerando as dimensões da célula.

$$\text{Area de eletrodo} = 97,5 \text{ cm}^2$$

$$\text{Espaçamento entre eletrodos} = 3,5 \text{ cm}$$

$$R = \frac{1}{\kappa} \frac{L}{S} = \frac{1}{\kappa} c$$

$$c = \frac{3,5}{97,5} = 3,58 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Resistência} = 0,301 \text{ ohms.}$$

A resistência elétrica específica superficial do diafragma de amianto é 0,3 - 0,4 $\Omega \text{ cm}^2$ [22]

$$\text{Resistência do amianto} = 0,3/97,5 = 3,076 \times 10^{-3} \Omega$$

$$\text{Resistência Total} = 0,3040 \Omega$$

APÊNDICE VI

CÁLCULO DA CORRENTE LIMITE PARA A REAÇÃO
DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO

A reação de redução de oxigênio é controlada pela transferência de massa e a corrente limite define-se pela seguinte equação:

$$\frac{j_L}{zF} = \frac{D}{\delta} [C_{sO_2} - C_{eO_2}] \text{ quando, } C_{eO_2} = 0, \text{ concentração}$$

na superfície eletródica.

Com a finalidade de obter uma aproximação para o valor da corrente limite para a reação de redução de oxigênio num eletrólito estagnatário, o valor de $\delta = 0,05 \text{ cm}$ é recomendado para soluções de hidróxido de potássio [80].

Os valores dos coeficientes de difusão para o oxigênio em diferentes normalidades da solução de hidróxido de po

tãssio foram obtidos a partir da literatura (5).

N	0	0,5	2,0	4,3	7,1
D	$1,85 \times 10^{-5}$	$1,80 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$0,75 \times 10^{-5}$	$0,45 \times 10^{-5}$

Para calcular a concentração do oxigênio no seio da solução, a solubilidade do oxigênio em hidróxido de potássio deve ser conhecido, como aqui estamos tratando com uma solução bem diluída 0,5 N então consideremos a solubilidade de oxigênio em água pura como: $1,16 \times 10^{-6}$ mol/cm³ (5).

Neste caso o ar foi dissolvido na solução, de modo que a pressão parcial do oxigênio será de aproximadamente 0,2 atm, querendo dizer que as solubilidades devem ser multiplicadas por 0,2.

Para 0,5 N de Hidróxido de potássio.

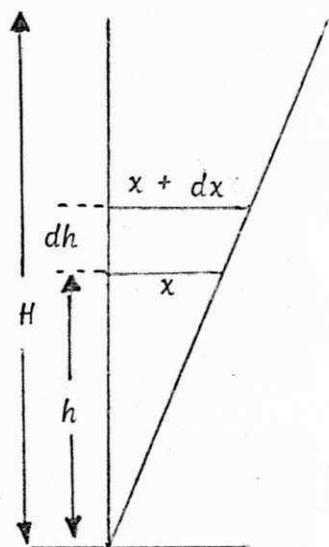
C_{O_2}	$= 1,16 \times 10^{-6} \times 0,2$	g.mol. cm ⁻³ concentração, no seio da solução.
z	= 4	equiv/mol _g
F	= 96500	coulombs/equiv.g
D	= $1,80 \times 10^{-5}$	cm ² /s
δ	= 0,05	cm

Portanto,

$$j_L = \frac{4 \times 96500 \times 1,16 \times 10^{-6} \times 1,80 \times 10^{-5} \times 0,2}{0,05}$$

$$j_L = 3,22 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$$

APÊNDICE VII

FORMAÇÃO DA CUNHA DE GÁS PELAS CONSIDERAÇÕES
DO BALANÇO DE MASSA

O gás é produzido num eletrodo de H unidades de altura e de B unidades de largura e numa densidade de corrente j .

M_g = peso molecular do gás

ρ_g = densidade do gás

v_r = velocidade de elevação do gás

δ = fração em volume do gás na camada do gás.

A espessura média da camada gasosa é x_m .

Considerando um elemento mostrado no diagrama tere

mos:

Massa [Saída - Entrada] = massa produzida na entrada.

$$\text{Massa produzida} = \frac{j M_g}{zF} (B \cdot dh)$$

$$\text{Massa na entrada} = \delta \rho_g V_n (B \cdot x)$$

$$\text{Massa na saída} = \delta \rho_g V_n B(x + dx)$$

a qual dá

$$\frac{j M_g}{zF} dh = \delta \rho_g V_n dx$$

Portanto

$$x = \int_0^h \frac{j}{zF} M_g \frac{dh}{\delta \rho_g V_n} = \frac{j}{zF} M_g \frac{h}{\delta \rho_g V_n}$$

Daqui

$$x_m = \frac{1}{H} \int_0^H x dh = \frac{1}{H} \int_0^H \frac{j}{zF} M_g \frac{h}{\delta \rho_g V_n} dh$$

$$x_m = \frac{j}{zF} M_g \frac{H}{\delta \rho_g V_n 2}$$

Isto mostra a predição teórica de uma cunha. Os limites da análise foram discutidos na seção 4.3.3.

APÊNDICE VIII

CÁLCULO DO FLUXO DE CALOR
 NA DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO EM VOLUME
 DO GÁS.

a) Para 1 N até 3 N.

Coefficiente global de transferência de calor U : (67)

$$U = kI^n \quad (4.1)$$

$$U = 7,56 I^{0,344}$$

$$U = \text{watts} / \text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$I = 8 \text{ A}$ constante em todo os experimento.

$$\text{Fluxo de Calor: } Q = UA\Delta T \quad (4.2)$$

$A = \text{área de transferência de calor da célula grande}$

$$A = 97,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$\text{Resistência efetiva: } Q = I^2 R_{\text{eff}} \quad (4.3)$$

$$R_{\text{eff}} = Q/I^2$$

$$R_{\text{eff}} = \text{ohms.}$$

b] Para 4 N até 7 N.

$$\text{Fluxo de calor. } Q = [VI - \frac{\Delta H I}{F}] \quad (4.4)$$

V = tensão elétrica lida [volts]

ΔH = entalpia de reação 142,88 KJ/equiv. g

F = constante de Faraday $\frac{96500 \text{ C}}{\text{eq. g}}$

A resistência efetiva \bar{r} é calculada da equação (4.2)
A resistência livre do eletrólito R é tirado dos dados do apêndice V.

Finalmente calcula-se a fração volumétrica dos gases usando as equações de Maxwell e Bruggeman 2.34 e 2.16 respectivamente.

Os resultados encontram-se tabelados a continuação:

N	Q	R _{eff}	R	R/R _{eff}	δ_1^*	δ_2^{**}
	WATTS	OHMS	OHMS			
1	11,987	0,1873	0,1601	0,8547	0,097	0,099
2	9,504	0,1485	0,1180	0,7946	0,137	0,142
3	8,648	0,1351	0,0856	0,6336	0,244	0,262
4	9,1654	0,1432	0,0744	0,520	0,320	0,353
5	9,280	0,1450	0,06935	0,478	0,348	0,388
6	9,760	0,1525	0,06706	0,440	0,373	0,421
7	9,880	0,1543	0,06598	0,4276	0,3816	0,432

* δ_1 = fração volumétrica calculada usando a equação de Maxwell

** δ_2 = fração volumétrica calculada usando a equação de Bruggeman

APÊNDICE IX

CÁLCULO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DOS GASES PELA LEI DE STOKES

Os diâmetros promédios das bolhas foram calculados a partir dos dados de Funk, Thorpe e Bong (54).

Tamanho da bolha de oxigênio = $1,022 \times 10^{-2}$ cm.

Tamanho da bolha de Hidrogênio = $8,890 \times 10^{-3}$ cm.

Supor tamanho constante na faixa de concentração de

1-7N.

Para calcular a velocidade da bolha usamos a Lei de Stokes:

$$v_r = \frac{(\rho_L - \rho_g) d^2 g}{18\mu}$$

onde:

$$d^2 = 1,040 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ para oxigênio}$$

$$d^2 = 7,810 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ para hidrogênio}$$

$$\rho_g = 1,4289 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3 \text{ para oxigênio}$$

$$\rho_g = 0,0898 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3 \text{ para hidrogênio}$$

A viscosidade do líquido é obtida a partir do gráfico (V-3) no apêndice V.

A densidade do líquido é obtido do gráfico do Apêndice V, daqui o termo $(\rho_l - \rho_g)$ pode-se calcular para cada gás. O gas retido "Gas hold up" pode ser calculado usando a lei de Faraday que a 25°C dá:

$$\text{Hidrogênio produzido por seg. a 4,75 amps} = 0,613 \text{ cm}^3$$

$$\text{Oxigênio produzido por seg. a 4,75 amps} = 0,307 \text{ cm}^3$$

O tempo médio de residência das bolhas foi calculada supondo que as bolhas percorrem uma distância de $h/2$, onde h é a altura do eletrodo (9,75 cms).

$$t = \frac{h/2}{V_r} = \frac{9,75}{V_r}$$

Daqui, o volume do gás retido foi calculado multiplicando o gás produzido por segundo vezes o tempo de residência média.

A fração volumétrica dos gases foi calculada ao dividir o gás retido total "Total gas held up" ($H_2 + O_2$) pelo volume de cada uma das células.

Volume da Célula grande = 487 cm^3

Volume da Célula pequena = 341 cm^3

Com estes dados podemos calcular tanto para o Oxigênio como para o Hidrogênio.

a) Oxigênio.

N	$(\rho_L - \rho_g)$ g/cm ³	μ_L Cp	V_R cm/s	t s	Gas Retido "Gas held up" cm ³
1N	1,022	1,11	0,521	18,71	5,74
2N	1,070	1,24	0,488	19,97	6,13
3N	1,110	1,40	0,451	21,61	6,63
4N	1,154	1,58	0,414	23,55	7,23
5N	1,950	1,82	0,372	26,20	8,04
6N	1,235	2,09	0,335	29,10	8,93
7N	1,270	2,41	0,229	42,57	10,00

b) Hidrogênio.

N	$(\rho_L - \rho_g)$ g/cm ³	μ_L Cp	V_R cm/s	t s	Gas retido "Gas held up" cm ³
1N	1,023	1,11	0,396	24,62	15,09
2N	1,071	1,24	0,372	26,20	16,06
3N	1,112	1,40	0,346	28,18	17,27
4N	1,155	1,58	0,314	31,05	19,03
5N	1,196	1,82	0,282	34,57	21,19
6N	1,235	2,09	0,254	38,38	23,53
7N	1,273	2,41	0,227	42,95	26,32

c) Cálculo da fração de vazio.

N	Gás Retido Total "Total Gas held up" (cm ³)	FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DOS GASES	
		Célula grande	Célula Pequena
1N	20,83	0,042	0,060
2N	22,19	0,045	0,065
3N	23,90	0,049	0,070
4N	26,26	0,053	0,077
5N	29,23	0,060	0,085
6N	32,46	0,066	0,095
7N	36,32	0,074	0,106

APÊNDICE X

TABELA X-1

Comparação entre a R_{eff} e R .

Os cálculos (para η_a , η_c , η_Ω , R_G , R_{eff}/R e δ) são efetuados como foi descrito na seção 4.34 e os resultados estão mostrados na tabela seguinte.

Concentração de KOH = 7 N; $R = 6,66 \text{ ohm cm}^2$; $R_D = 0,3 \text{ ohm cm}^2$

V	$j \times 10^2$ (A/cm ²)	η_a (V)	$ \eta_c $ (V)	η_Ω (V)	R_G ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{eff}/R	δ
2,74	6,18	0,2311	0,3019	0,977	9,55	1,479	0,23
2,84	7,18	0,2344	0,3096	1,071	9,05	1,404	0,20
2,94	8,20	0,2373	0,3162	1,156	7,90	1,231	0,13
3,02	9,20	0,2399	0,3220	1,230	7,01	1,097	0,06
3,10	10,20	0,2422	0,3272	1,300	7,25	1,133	0,08

APÊNDICE XI

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA
DE MASSA COM EVOLUÇÃO GASOSA

a) Reação de evolução do hidrogênio.



Velocidade de evolução de Hidrogênio $v = \frac{j}{zF} \frac{RT}{P}$

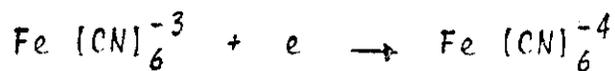
onde: $z = 2$ eq/molg; $F = 96500$ C/equi-g.; j (A/cm²)

$R = 82$ cm³ - atm/molg °K; $T = 298$ °K, $P = 1$ atm.

$$v = 1,26 \times 10^{-1} j$$

onde v em $\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \text{S}}$

Reação eletrodica simultânea:



A espessura da camada de difusão $\bar{\delta}$ é obtida da lei de Fick.

$$\bar{\delta} = \frac{z_R F D C_S}{j}$$

aqui, $\bar{\delta}$, em cm; z_R é 1 equiv/molg do íon indicador do ferricianeto; C_S é concentração do íon indicador (ferricianeto) no seio da solução eletrolítica, em mol. cm^{-3} ; D , é o coeficiente de Difusão do íon indicador $D_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}} = 4,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ em 6 N KOH a $T = 298^\circ\text{K}$.

Substituindo estes dados na equação de Fick:

$$\bar{\delta} = 0,4632 \cdot \frac{C_S}{j}$$

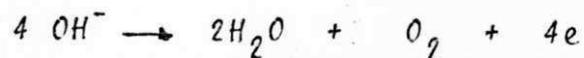
Para determinar o coeficiente de transferência de massa usamos a relação:

$$K = \frac{D}{\bar{\delta}}$$

K é exprimida em cm s^{-1}

Os valores de $\bar{\delta}$ e K a diferentes densidades de corrente e para eletrodos de 19,5 e 8,0 cm estão mostrados na tabela XI-1.

b) Reação de evolução de Oxigênio,

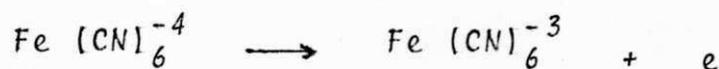


Velocidade de evolução do oxigênio

$$v = 0,63 \times 10^{-1} \text{ j} \quad (\text{em cm}^3/\text{cm}^2 \text{ s})$$

aqui Z é 4 equiv/molg.

Reação eletródica simultânea.



A espessura da camada de difusão é obtida da mesma forma do item a) com:

$$D_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}} = 4,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ em } 6\text{N KOH a } T = 298^\circ\text{K}$$

A relação para calcular a espessura da camada de difusão e o coeficiente de transferência de massa.

$$\delta = 0,386 \frac{C_S}{j}$$

$$K = \frac{D}{\delta}$$

A tabela XI-2 mostra os resultados obtidos para a evolução do oxigênio.

TABELA XI-1 PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DEVIDO À EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO NUM ANODO VERTICAL COM SOLUÇÃO ESTAGNATÁRIA.

Altura do eletrodo = 19,5 cm				Altura do eletrodo = 8,0 cm			
$C_S \times 10^5$ molg/cm ³	$j \times 10^3$ A/cm ²	$\delta \times 10^3$ cm	$K \times 10^3$ cm/s	$C_S \times 10^5$ molg/cm ³	$j \times 10^3$ A/cm ²	$\delta \times 10^3$ cm	$K \times 10^3$ cm/s
4,31	2,5	7,98	0,600	5,12	2,50	9,50	0,505
5,87	4,0	6,79	0,705	6,30	4,00	7,30	0,657
10,70	7,9	6,27	0,768	13,50	10,0	6,25	0,768
19,17	15,8	5,61	0,857	22,94	15,87	6,69	0,716
23,30	20,0	5,39	0,888	30,64	20,00	7,09	0,676
27,20	23,8	5,29	0,905	36,98	23,80	7,19	0,666
33,66	30,0	5,19	0,920	48,55	30,00	7,49	0,640
34,88	31,7	5,09	0,940	51,64	31,70	7,54	0,635
43,59	40,0	5,04	0,950	65,60	40,00	7,59	0,631
51,87	47,6	5,04	0,950	78,06	47,60	7,59	0,631
54,48	50,0	5,04	0,950	82,00	50,00	7,59	0,631

TABELA XI-2 - PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DEVIDO À EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO NUM ANODO VERTICAL EM SOLUÇÃO ESTAGNATÁRIA.

Altura do eletrodo = 19,5 cm				Altura do eletrodo = 8,0 cm			
$C_S \times 10^5$ molg/cm ³	$j \times 10^3$ A/cm ²	$\delta \times 10^3$ cm	$K \times 10^3$ cm/s	$C_S \times 10^3$ molg/cm ³	$j \times 10^3$ A/cm ²	$\delta \times 10^3$ cm	$K \times 10^3$ cm/s
9,09	3,0	11,69	0,342	15,54	5,0	11,99	0,333
14,37	5,0	11,09	0,360	26,68	10,0	10,29	0,388
24,22	10,0	9,34	0,427	34,78	15,8	8,49	0,472
32,47	15,8	7,93	0,506	39,89	20,0	7,70	0,519
36,26	20,0	6,99	0,571	54,40	30,0	6,99	0,571
43,52	30,0	5,59	0,714	55,84	31,7	6,80	0,588
45,16	31,7	5,49	0,727	67,35	40,0	6,50	0,515
54,92	40,0	5,29	0,754	83,85	47,6	6,79	0,588
65,35	47,6	5,29	0,754	88,08	50,0	6,79	0,588
67,35	50,0	5,19	0,769	82,64	55,0	5,79	0,689

OBSERVAÇÕES

Em virtude da dificuldade em se encontrar termos adequados no idioma português para caracterizar o exato sentido das expressões inglesas utilizadas neste trabalho, elas foram traduzidas como segue:

Gas hold up	= retenção do gás
Voidage	= fração em volume do gás numa dispersão gás-líquido.
Break-off radius	
bubble	= raio de ruptura da bolha.

As referências bibliográficas citadas, obedecem ao que recomenda a NB - 66/1978.