



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE  
AQUECIMENTO PARA COZIMENTO DE ARGILAS UTILIZANDO  
HIDROGÊNIO ELETROLÍTICO COMO COMBUSTÍVEL**

**FRANCINALDO DE FREITAS PEREIRA**

Campina Grande  
Dezembro de 1999

---

FRANCINALDO DE FREITAS PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE  
AQUECIMENTO PARA COZIMENTO DE ARGILAS UTILIZANDO  
HIDROGÊNIO ELETROLÍTICO COMO COMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada no curso de Mestrado  
em Engenharia Química da Universidade  
Federal da Paraíba, em cumprimento às  
exigências para obtenção do Grau de Mestre.

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : OPERAÇÕES E PROCESSOS**

**Prof. Kepler Borges França (Ph.D)**

Orientador

**Prof. Hervé Michel Laborde (Ph.D)**

Orientador

Campina Grande, PB

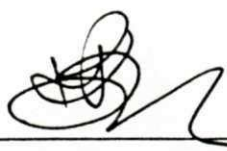
Dezembro de 1999

---

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE  
AQUECIMENTO PARA COZIMENTO DE ARGILAS UTILIZANDO  
HIDROGÊNIO ELETROLÍTICO COMO COMBUSTÍVEL

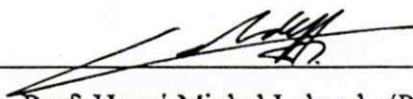
FRANCINALDO DE FREITAS PEREIRA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 27/12/1999



Prof. Kepler Borges França (Ph.D)

Orientador



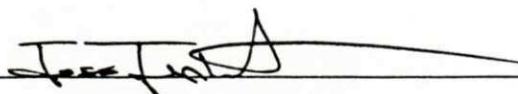
Prof. Hervé Michel Laborde (Ph.D)

Orientador



Prof. Hélio de Lucena Lira (Ph.D)

Examinador



Prof. José Jailson Nicácio Alves (Ph.D)

Examinador

Campina Grande, PB

Dezembro de 1999

DIGITALIZAÇÃO:  
SISTEMOTECA - UFCG

## DEDICATÓRIA

Aos meus queridos pais e irmãos.

*"Água decomposta em seus elementos constituintes... e decomposta sem dúvida pela eletricidade... Acredito que a água será um dia usada como combustível, que o hidrogênio e o oxigênio que a constituem, usados juntos ou separados, fornecerão uma fonte inesgotável de calor e luz, com intensidade bem maior do que o carvão é capaz."*

*Júlio Verne (A Ilha Misteriosa).*

## AGRADECIMENTOS

Aos amigos e orientadores professores Kepler Borges França e Hervé Michel Laborde, pela orientação, apoio e incentivo ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo e companheiro de trabalho Francisco Sérgio B. Gusmão pela colaboração, sugestões e discussões.

A Maria do Carmo A. Silva, pela amizade e colaboração.

Aos alunos amigos do Mestrado em Eng. Química.

A coordenação de Pós Graduação em Eng. Química, a Maria José B. Cavalcanti e Maricé P. da Silva, pelo apoio e dedicação ao curso de Pós Graduação em Eng. Química.

Ao Departamento de Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, por ter cedido suas instalações, possibilitando a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Eng. Dos Materiais, pelo fornecimento das argilas utilizadas neste trabalho.

Ao Ministério do Meio Ambiente (MMA), Secretaria de Recursos Hídricos (SRH), Programa Água Boa e ATECEL, pelo apoio financeiro.

A Deus pela imensa força.

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar o desempenho de um forno tipo mufla adaptado para fazer uso de hidrogênio eletrolítico como combustível, para o cozimento de argila vermelha utilizada na produção de tijolos e telhas. O forno possui volume interno de 14.000 cm<sup>3</sup>. O hidrogênio utilizado é gerado a partir da eletrólise da água em um sistema eletrolítico constituído de um reator bipolar que foi acoplado ao forno para receber o hidrogênio produzido. O reator bipolar apresenta 52 células separadas por espaçadores de PVC. Para cada par de célula foi aplicado um potencial elétrico de 1,75 volts. O eletrólito utilizado para geração do hidrogênio eletrolítico foi o hidróxido de potássio a 28%. O hidrogênio gerado foi introduzido no forno sob a forma de um fluxo contínuo sendo queimado, onde foi estudado o perfil de temperatura em função do tempo. A elevação de temperatura no interior do forno foi controlada através do controle da vazão dos gases produzidos. Atuando desta forma foram obtidos perfis de temperatura até 950°C, com os respectivos tempos de 90 e 120 minutos. Neste ponto são determinadas as características da argila para produção de tijolos e telhas.

## SIMBOLOGIA

A = Área da célula

AA = Absorção de Água

AC = Corrente alternada

b = Largura do corpo de prova

$C_{cm}$  = Custo de um módulo de eletrólise

$C_r$  = Custo por unidade de área

$C_p$  = Capacidade calorífica a pressão constante

$C_v$  = Capacidade calorífica a volume constante

CNTP = Condições normais de temperatura e pressão

E = voltagem teórica

$E_1$  = Voltagem reversível

$E_2$  = Voltagem termoneutra

$e^-$  = Elétrons

F = Constante de Faraday

h = Altura do corpo de prova

H = Entalpia

I = Corrente da célula

J = Densidade de corrente (Eq. 2.16)

K = Constante de proporcionalidade

L = Distância entre os apoios (5 cm)

$L_1$  = Comprimento do corpo de prova após seco a 100 °C

$L_2$  = Comprimento do corpo de prova após queima

MEA = Massa específica aparente

N = Número de Avogrado

n = Número de elétrons

P = Pressão

PA = Porosidade aparente

$P_{H_2}$  = Pressão do hidrogênio

$P_{O_2}$  = Pressão do oxigênio

PF = Perda ao fogo

$P_q$  = Peso do corpo de prova queimado



$P_i$  = Peso do corpo de prova imerso em água  
 $P_{sa}$  = Peso do corpo de prova saturado de água  
 $P_s$  = Peso do corpo de prova seco a 100 °C  
 $P_R$  = Carga de rompimento  
 $Q$  = Carga transferida a reação  
 $R$  = Constante dos gases  
 $R_o$  = Resistência da célula  
 $R_G$  = Taxa de geração de hidrogênio  
 $RL$  = Retração Linear de Queima  
 $R_t$  = Rendimento térmico  
 $TF$  = Temperatura do Forno  
 $TC$  = Temperatura da Chaminé  
 $TRF$  = Tensão de ruptura à flexão  
 $t$  = Tempo  
 $V$  = Voltagem real  
 $\eta_t$  = Sobretensão total da célula  
 $\eta_a$  = Sobretensão anódica  
 $\eta_c$  = Sobretensão catódica  
 $\Delta H$  = Variação de entalpia  
 $\Delta G$  = Variação da energia livre de Gibbs

## Sumário

<b>1.0 – Introdução</b>	<b>01</b>
<b>2.0 – Fundamentos Teóricos</b>	<b>02</b>
<b>2.1 – O Hidrogênio</b>	<b>02</b>
<b>2.1.1 – Propriedades Físicas e Químicas do Hidrogênio</b>	<b>03</b>
<b>2.2 – Processos de Obtenção do Hidrogênio</b>	<b>04</b>
<b>2.2.1 – A Eletrólise</b>	<b>06</b>
<b>2.2.2 – A Eletrólise da Água</b>	<b>06</b>
<b>2.2.3 – Reações na Eletrólise da Água</b>	<b>07</b>
<b>2.2.4 – Tensão na Célula Eletrolítica</b>	<b>09</b>
<b>2.2.5 – Sobretensões</b>	<b>11</b>
<b>2.2.6 – Densidade de Corrente</b>	<b>12</b>
<b>2.2.7 – Curvas de Polarização</b>	<b>13</b>
<b>2.2.8 – Efeito da Temperatura e da Pressão</b>	<b>14</b>
<b>2.2.9 – Energia Requerida na Eletrólise</b>	<b>15</b>
<b>2.3 – Componentes Básicos de uma Célula Eletrolítica</b>	<b>17</b>
<b>2.4 – Tipos Básicos de Eletrolisadores</b>	<b>19</b>
<b>2.4.1 – Eletrolisadores Convencionais</b>	<b>19</b>
<b>2.4.2 – Eletrolisadores Avançados</b>	<b>22</b>
<b>2.5 – Tipos de Fornos</b>	<b>22</b>
<b>2.5.1 – Fornos para Laboratórios</b>	<b>22</b>
<b>2.5.2 – Fornos para Cerâmica</b>	<b>23</b>
<b>2.5.3 – Fornos Industriais</b>	<b>23</b>
<b>2.5.3.1 – Fornos de Cadinho</b>	<b>23</b>
<b>2.5.3.2 – Fornos Rotativos</b>	<b>24</b>
<b>2.5.3.3 – Fornos a Muflas</b>	<b>24</b>
<b>2.5.3.4 – Fornos de Banho Metálico ou Salinos</b>	<b>24</b>
<b>2.5.3.5 – Fornos de Coque</b>	<b>25</b>
<b>2.5.3.5 – Fornos Elétricos</b>	<b>25</b>
<b>3.0 – Materiais e Métodos</b>	<b>27</b>
<b>3.1 – Introdução</b>	<b>27</b>

<b>3.2 – Material Utilizado</b>	<b>27</b>
<b>3.2.1 – Sistema Eletrolítico (Eletrolisador Bipolar)</b>	<b>28</b>
<b>3.2.2 - Sistema de Aquecimento (forno)</b>	<b>33</b>
<b>3.3 – Instalação dos Sistemas (eletrolisador e forno)</b>	<b>33</b>
<b>3.4 – Operação com os Sistemas Eletrolítico e de Aquecimento</b>	<b>34</b>
<b>3.5 – Finalização da Operação</b>	<b>35</b>
<b>3.6 - Ensaios Tecnológicos</b>	<b>35</b>
<b>4.0 - Resultados e Discussão</b>	<b>39</b>
<b>4.1 – Avaliação do Sistema de aquecimento antes da Modificação</b>	<b>39</b>
<b>4.2 – Avaliação do Sistema de aquecimento após a Modificação</b>	<b>40</b>
<b>4.3 – Avaliação do Sistema de aquecimento para</b>	
<b>Cozimento de Argilas</b>	<b>41</b>
<b>4.4 - Caracterização das Amostras de Argila</b>	<b>50</b>
<b>5.0 - Conclusão</b>	<b>58</b>
<b>6.0 - Perspectivas</b>	<b>60</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>61</b>
<b>APÊNDICE A</b>	<b>64</b>
<b>APÊNDICE B</b>	<b>65</b>
<b>APÊNDICE C</b>	<b>66</b>
<b>APÊNDICE D</b>	<b>70</b>

## 1.0 - Introdução

A humanidade em dilemas, esta mesma que possui a cabeça mais privilegiada entre os animais não quis compreender os mecanismos da natureza que nos regem, vive agora correndo com mais pressa para o futuro na tentativa de desenvolver e dominar fontes de energias alternativas que consigam iluminar o planeta e não destruí-lo.

Júlio Verne em seu livro "A Ilha Misteriosa", já vislumbrava o papel do hidrogênio no futuro, hoje o presente, onde o hidrogênio geraria energia e não nos sucumbiríamos em poluição dos gases resultantes de sua combustão, já que os mesmos, são compostos de apenas água. Surge desta questão a utilização de combustíveis que viriam a substituir os de origem orgânica (carbonáceos), que de sua queima incompleta liberam gases que poluem a nossa agora frágil atmosfera.

Neste sistema que se está focalizando, o hidrogênio não é uma fonte primária de energia mas, sim uma forma intermediária, por isso não podemos nos referir a ele como uma fonte energética, e sim um vetor energético, uma moeda energética.

Com este intuito o Departamento de Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, vem desenvolvendo um sistema de aquecimento (forno) movido a hidrogênio eletrolítico para ser aplicado em fornos de olarias e padarias, onde os mesmos utilizam combustíveis que poluem o ambiente e lenhas contribuindo para o desmatamento de nossas matas, bem como a extinção dos animais silvestres que nelas habitam.

## 2.0 – Fundamentos Teóricos

### 2.1 – O Hidrogênio

A descoberta do hidrogênio se deve a Theophrastus Bombastus Von Hcheinheim ( Paracelsus) em 1500. Foi recolhido e isolado por Cavendish em 1766, recebendo de Lavoisier o nome definitivo de hidrogênio ( hidro = água, genes = forma; formador da água) (SILVA 1991). Apresenta-se sobre a forma gasosa, inodora, sem sabor, e não tóxico à temperatura ambiente; ou líquido abaixo de  $-253^{\circ}\text{C}$ , a pressão normal o que indica ser de difícil liquefação. Seu valor energético à pressão constante é de 34.000 kcal/kg contra um valor médio de 10.000 kcal/kg para os derivados de petróleo (PERRIER, 1980). O hidrogênio, juntamente com o hélio, apresenta a particularidade de se aquecer ao sofrer uma expansão. Em função dessa peculiaridade vazamentos destes gases oferecem maiores condições de riscos a incêndios (SOBRINHO, 1995).

Muitas estrelas, cometas e planetas são feitos de hidrogênio ou contem grandes percentagens desse elemento. O hidrogênio quando coletado por forças gravitacionais pelas estrelas, é convertido em hélio, por fusão nuclear, sendo esta conversão a fonte da energia solar e de todas as estrelas. O planeta Júpiter é constituído de hidrogênio sólido, líquido e gasoso. Combinado com outros elementos, constitui-se no terceiro elemento mais abundante na Terra (após o oxigênio e o silício), é o primeiro no Universo, onde estima-se perfazer 90% dos átomos existentes (SILVA, 1991).

O hidrogênio não é uma fonte primária de energia, não sendo encontrado em minas ou jazidas, nem produzido, pelo menos em grandes quantidades, através de processos naturais espontâneos. Por outro lado, pode ser gerado, por meio de um grande número de processos artificiais envolvendo diversas fontes primárias, tais como o carvão, petróleo, energia solar, eólica, nuclear, etc. Reciprocamente o hidrogênio pode ser reconvertido em muitos casos na fonte primária original, ou em outra forma de energia (SILVA, 1991).

### 2.1.1 – Propriedades Físicas e Químicas do Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante no Universo e também o mais leve, sendo também o primeiro elemento da tabela periódica de Mendeleev, possuindo o símbolo químico **H**, número atômico 1, peso atômico 1,00797 e peso molecular 2,01594 g/mol, é formado por um próton e um elétron, possui dois outros isótopos, o deutério de massa 2 e o trítio de massa 3, valência 1 e estrutura cristalina cúbica. Seu átomo possui um potencial de ionização de 13,54 volts (PERRY, 1986).

Como substância, apresenta-se na forma de moléculas diatômicas. É a mais leve de todas as substâncias conhecidas, possuindo uma densidade de 0,08987 g/l (0°C e 1 atm) e 0,07 em relação ao ar. É pouco solúvel na água (0,0214 volumes/volumes de água a 0°C), apresentando maior solubilidade em solventes orgânicos (0,078 volumes/volumes de etanol a 25°C). Depois do hélio, é o que apresenta maior dificuldade para ser liquefeito; em temperaturas ordinárias ou baixas pressões aproxima-se bastante de um gás ideal (SILVA, 1991). Apresenta viscosidade menor que o ar e condutividade térmica sete vezes maior (PERRIER, 1980).

O hidrogênio queima na presença do ar com uma chama azul muito pálida quase invisível. A temperatura de ignição de mistura hidrogênio/ar e hidrogênio/oxigênio varia de acordo com a composição, pressão, umidade e temperatura inicial. A pressão atmosférica a temperatura de ignição dessas misturas encontra-se na faixa de 565 a 579°C (AMORIM, 1995). Os limites de inflamabilidade de misturas hidrogênio/ar e hidrogênio/oxigênio dependem da pressão e temperatura iniciais e da umidade. Em ar seco a pressão atmosférica o limite inferior é 4,1% de hidrogênio e o superior 74% de hidrogênio em volume. Em oxigênio seco à pressão atmosférica o limite inferior é 4,7% de hidrogênio e o superior 93,9% em volume de hidrogênio (AMORIM, 1995). Contrariamente a muitos gases comuns O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, e CO<sub>2</sub> o hidrogênio aquece se sua expansão for muito rápida (MANUAL CODETEC). As principais propriedades físicas e químicas do hidrogênio estão relacionadas no apêndice A.

Quimicamente o hidrogênio é pouco reativo a frio, tornando-se bastante reativo a quente, na presença de catalisadores. Na sua forma atômica apresenta-se como um forte agente redutor, mesmo em temperaturas ordinárias, reagindo com óxidos e cloretos de metais. Como maior constituintes dos compostos orgânicos, forma com estes um grande número de reações, sendo particularmente importante as de craqueamento de

compostos orgânicos, de redução de compostos insaturados e de hidrogenação. O hidrogênio na sua forma molecular, dissocia-se a altas temperaturas em átomos livres de acordo com a reação (2.1), cujo calor de dissociação é de 435,97 kJ/mol à 25°C (SILVA, 1991).



## 2.2 – Processos de Obtenção do Hidrogênio

Existem vários processos para se gerar o hidrogênio, onde é o ou um dos produtos resultantes. A opção por um deles vai depender de vários fatores, tais como (MOURA, 1980):

- Volume de hidrogênio a ser produzido;
- Usos do hidrogênio;
- Natureza de outras plantas e equipamentos;
- Pureza do hidrogênio.

Dentre esses processos, dois grupos podem ser distintos: aqueles em que o hidrogênio é o principal (ou um dos principais) produtos resultantes, e aqueles em que o hidrogênio é apenas um subproduto do processo em que, mesmo sendo aproveitado, não é o objetivo prioritário. Exemplos: na indústria de álcalis, principalmente na produção de soda cáustica, na petroquímica, em diversos processos, (principalmente na produção de benzeno, tolueno e xileno). Os processos em que o hidrogênio é um produto desejado, ou seja, os métodos de geração do hidrogênio propriamente dito, podem ser separados em dois grupos: os convencionais, com tecnologias consolidadas, e os avançados, cujas tecnologias ainda se encontram em desenvolvimento (SILVA, 1991). No apêndice B estão listados os principais processo de geração do hidrogênio, juntamente com o(s) respectivo(s) insumo(s) básico(s), e a fonte primária de energia utilizada.

O hidrogênio pode ser obtido através dos seguintes processos:

1. Eletrólise da Água:

- Convencional,
- Avançada.

2. Gaseificação de Combustíveis Fósseis e Biomassa:

- Gaseificação do carvão;
- Reforma-vapor de hidrocarbonetos leves;
- Oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados;
- Gaseificação da madeira e resíduos agrícolas;
- Reforma do metanol e do etanol.

3. Outros Processos:

- Decomposição térmica da água;
- Decomposição termoquímica da água;

4. PERRIER (1980), cita ainda:

- Biossíntese;
- Fotossíntese artificial;
- Produção por radiólise por laser;
- Produção por craqueamento do amoníaco;
- Separação dos gases dos fornos metalúrgicos.



### 2.2.1 – A Eletrólise

A eletrólise é uma reação de decomposição de substâncias por efeito de uma corrente elétrica. Tal reação se processa a temperatura e pressão constante em um reator denominado célula eletrolítica. Esta é uma reação “forçada”, pois só se realiza mediante o consumo de trabalho elétrico útil, que é então armazenado na forma de energia livre de Gibbs (PILLA, 1980).

### 2.2.2 – A Eletrólise da Água

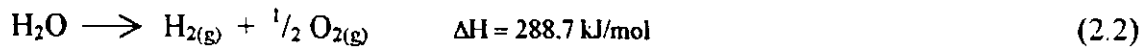
Em 1800, Nicholson e Carlisle produziram pela primeira vez o hidrogênio a partir da eletrólise da água. Todavia o primeiro eletrolisador de água comercial só foi instalado em 1902 pela Oerlikon Engineering Company. Um grande eletrolisador foi instalado na Noruega em 1927. Esta planta produzia originalmente menos que 10.000 m<sup>3</sup>/h, e foi aumentada em 1965 para a capacidade de 90.000 m<sup>3</sup>/h (COX & WILLIAMSON, 1977).

O processo pelo qual a água é decomposta pela passagem de corrente elétrica entre dois eletrodos em contato com um meio eletrolítico, é denominado eletrólise da água (BOCKRIS & CONWAY, 1976).

Em geral o fornecimento de tensão e corrente é feito através de eletrodos, entre os quais existe um meio condutor iônico, que pode ser líquido (solução eletrolítica, sal fundido) ou sólido (membranas de ácidos sólidos, cerâmicas permiônicas) (SILVA, 1991).

Um processo eletrolítico particular que utiliza eletrodos inertes e meio condutor ácido ou básico, aquoso, em que os produtos das reações desenvolvidas são apenas o hidrogênio e o oxigênio, ou seja, cujo balanço das reações químicas resulta unicamente na decomposição da água, é denominado eletrólise da água. Existem vários sistemas onde a eletrólise da água pode ser desenvolvida, diferenciando entre si, basicamente, através do tipo de condutor iônico utilizado. De qualquer forma, em todos eles, a reação final é a decomposição da água em seus elementos constituintes. Para destruir uma ligação química é necessário uma energia, cujo valor geralmente se

encontra no intervalo de 125,5 a 836,8kJ/mol. Na decomposição da molécula da água há uma absorção de 288,7kJ/mol (BUENO, 1978).



O esquema geral do processo é mostrado na Figura 2.1

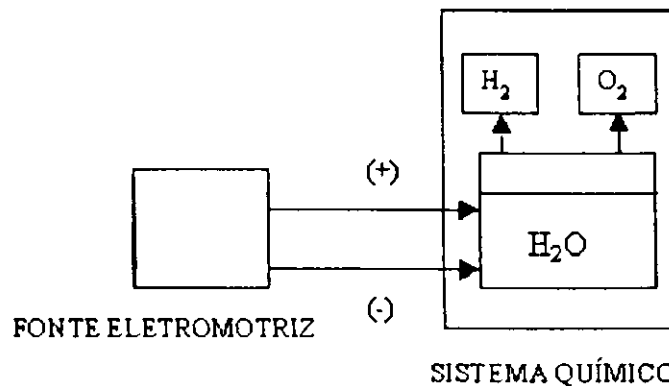


Figura 2.1 - Diagrama dos Processos de Eletrólise da Água

### 2.2.3 – Reações na Eletrólise da Água

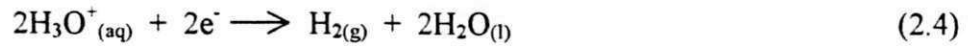
Em qualquer solução aquosa, ocorre auto ionização da água fazendo com que exista a presença dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  segundo o equilíbrio a seguir:



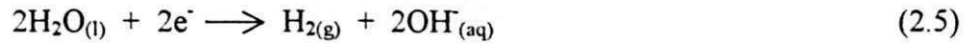
A produção do hidrogênio eletrolítico é gerado a partir de uma diferença de potencial nos eletrodos, gerando assim um campo elétrico no meio eletrolítico, produzindo um fluxo iônico direcionado; os íons de carga positiva se dirigem para o cátodo e os negativos para o ânodo. Para ocorrer as reações nos eletrodos se faz necessário atingir o potencial mínimo de eletrólise (SILVA, 1991). Para os eletrólitos ácido, neutro ou alcalino, as reações eletródicas são as seguintes:

## 1) Reações Catódicas

a) em eletrólito ácido

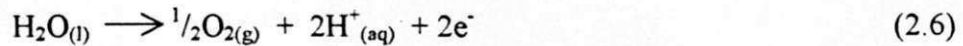


b) em eletrólito neutro ou alcalino

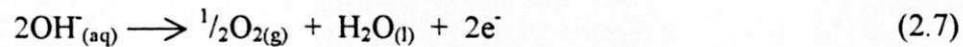


## 2) Reações Anódicas

a) em eletrólito ácido e neutro



b) em eletrólito alcalino



Considerando-se um processo reversível, o balanço energético indica:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energia elétrica} \\ \text{fornecida ao sistema} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Variação da energia} \\ \text{química do sistema} \end{array} \right\} \quad (2.8)$$

ou

$$E \cdot Q = -\Delta G \quad (2.9)$$

onde:

E = tensão mínima para a eletrólise

Q = carga transferida à reação

 $\Delta G$  = variação da energia livre de Gibbs da reação

### 2.2.4 – Tensão na Célula Eletrolítica

A aplicação da teoria termodinâmica ao processo conduz aos seguintes resultados:

$$E_1 = \frac{-\Delta G}{n.F} \quad \text{voltagem mínima para o desenvolvimento das reações (1,23 volts)} \quad (2.10)$$

$$E_2 = \frac{\Delta H}{n.F} \quad \text{voltagem termoneutra, onde não há troca de calor entre o sistema químico e o meio ambiente (1,47 volts)} \quad (2.11)$$

onde:

n: número de elétrons transferido na reação

F: constante de Faraday (96.489 Coulombs/equivalente)

$\Delta H$ : variação da entalpia da reação

Tanto  $E_1$  como  $E_2$  são funções diretas da temperatura em que se desenvolve o processo. Esses resultados implicam nas seguintes conclusões; apresentadas na Figura 2.2.

- a) a eletrólise da água não ocorre para tensões, fornecidas ao sistema químico, abaixo de  $E_1$  (curva 1);
- b) para tensões entre  $E_1$  e  $E_2$ , a eletrólise ocorre desde que o calor seja fornecido ao sistema (processo endotérmico);
- c) para tensões acima da voltagem termoneutra  $E_2$  (curva 2), o calor é transferido ao meio ambiente (processo exotérmico).

Na prática, os sistemas químicos descritos, conhecidos como células eletrolíticas, operam todos na Região C, com uma tensão aplicada acima do limite inferior determinada pela termodinâmica.

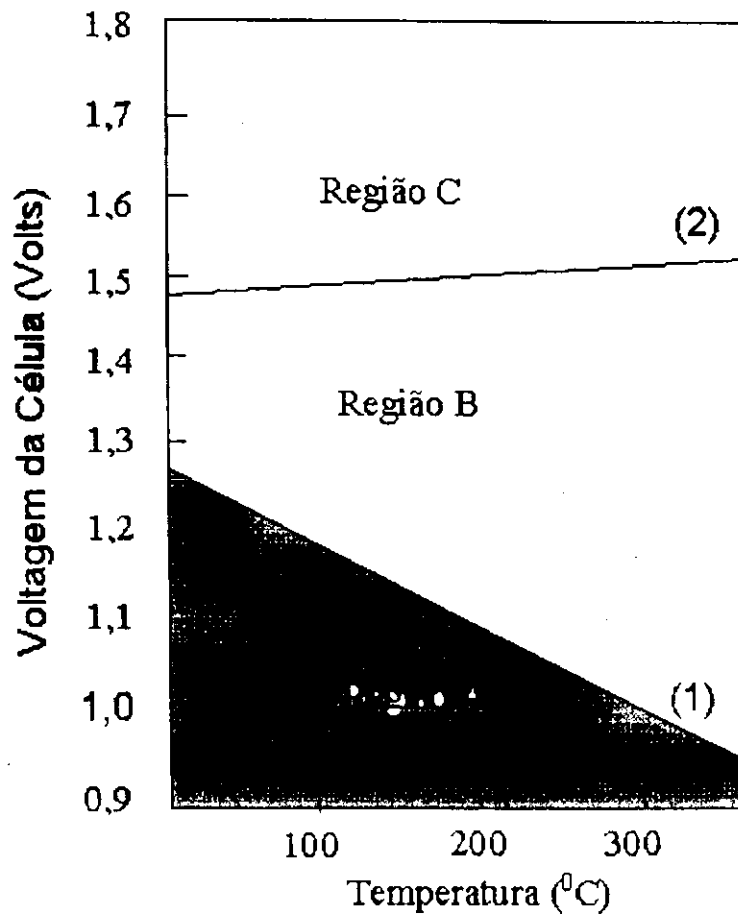


Figura 2.2 – Curvas de voltagem em função da temperatura para a eletrólise da água (CASPER, 1978)

Região A: Impossível a geração de  $H_2$

Região B: Geração de  $H_2$  através de calor e eletricidade

Região C: Geração de  $H_2$  e calor através de eletricidade

Curva (1) : Voltagem Reversível ( $E_1$ )

Curva (2) : Voltagem Termoneutra ( $E_2$ )

### 2.2.5 - Sobretensões

A diferença entre a tensão necessária para a operação de uma célula, a uma determinada pressão e temperatura, e a tensão mínima estabelecida termodinamicamente para as mesmas condições de operação é denominada sobretensão da célula e pode ser escrita da seguinte forma (ANDRADE, 1993):

$$\eta_{\text{total}} = V - E \quad (2.12)$$

Onde:

E – voltagem teórica requerida (volts)

V – voltagem real ou de operação (volts)

Os principais efeitos que geram a sobretensão podem ser:

- a) queda da condutividade do meio condutor iônico, causada pela concentração de ions junto aos eletrodos;
- b) aparecimento de “nuvens” de moléculas em tornos dos ions, reduzindo grandemente a mobilidade iônica;
- c) cinética de reação lenta nos eletrodos;
- d) acúmulo de gases juntos aos eletrodos, reduzindo a área disponível de reação.

A voltagem real de operação da célula é a soma da sobretensão anódica ( $\eta_a$ ), sobretensão catódica ( $\eta_c$ ) e da resistência elétrica da célula ( $R_o$ ):

$$V = E + \eta_a + \eta_c + IR_o \quad (2.13)$$

Cada uma destas contribuições poderá ser maior ou menor dependendo do sistema eletroquímico que está sendo considerado (GOLDFARB, 1989).

Dada a natureza desses fatores, o efeito produzido pela sobretensão na célula caracteriza-se por um processo irreversível, onde a energia necessária para vencer a sobretensão é dissipada na forma de calor. O maior objetivo dos programas de desenvolvimento da eletrólise é a redução do valor dos termos  $\eta_a$ ,  $\eta_c$  e  $IR_o$  com o propósito de obter elevada eficiência, uma vez que o rendimento térmico ( $R_t$ ) é dado pela seguinte equação:

$$R_i = \frac{|\Delta H|}{nFV} \quad (2.14)$$

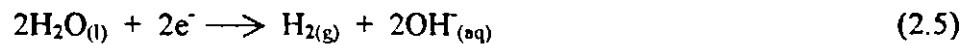
assim qualquer aumento de rendimento dependerá de  $\eta_a$ ,  $\eta_c$  e  $IR_o$ .

A eficiência de uma célula eletrolítica em termos tensão é representada pela seguinte equação:

$$\eta(\%) = \left\{ \frac{1,47}{V} \right\} \times 100 \quad (2.15)$$

### 2.2.6 – Densidade de Corrente

A taxa de geração de hidrogênio é proporcional à corrente que passa através de uma célula eletrolítica. Para uma célula operando em meio alcalino teremos:



logo precisa-se de 2F para produzir 1 mol (0,0224 m<sup>3</sup>) de hidrogênio. Onde F é a constante de Faraday (96.489 Coulombs). Tem-se que 1A = 1C/s = 3600 C/h, dividindo-se pela constante de Faraday teremos: 0,0373 F/h, fazendo-se a relação deste fator com a equação estequiométrica (2.5), obtém-se a taxa de geração de hidrogênio relacionada a corrente aplicada na célula, representada por:

$$R_G = 4,2 \cdot 10^{-4} \times I \quad (2.16)$$

onde  $R_G$  é a taxa de geração de hidrogênio em m<sup>3</sup>/h, e  $I$  é a corrente dada em Amperes.

Dividindo ambos os lados da equação (2.16) pela área da célula  $A$ , resulta numa relação correspondente entre a taxa de produção de hidrogênio por unidade de área de célula e a densidade de corrente:

$$\frac{R_G}{A} = 4,2 \cdot 10^{-4} \times J \quad (2.17)$$

onde,  $A$  é a área da célula (m<sup>2</sup>) e  $J$  é a densidade de corrente (Amperes/m<sup>2</sup>).

O custo de um módulo de eletrólise,  $C_{em}$  (dolares/kW de  $H_2$  produzido), é inversamente proporcional a  $R_c/A$  e diretamente proporcional ao custo por unidade de área  $C_f$  (dolares/m<sup>2</sup>). Por isso a densidade de corrente torna-se um parâmetro economicamente muito significativo quando:

$$C_{em} = K \frac{C_f}{J} \quad (2.18)$$

onde  $K$  representa a constante de proporcionalidade (COX & WILLIAMSON, 1977).

### 2.2.7 – Curvas de Polarização

Desde que a voltagem da célula e a densidade de corrente sejam muito importantes quando da otimização da célula eletrolítica ou do sistema, a relação desses parâmetros é especialmente significativa. A esta relação dá-se o nome de “Curva de Polarização” (COX & WILLIAMSON, 1977).

Pela Figura 2.3, observa-se que para baixos valores de densidades de corrente a tensão de operação aproxima-se da voltagem mínima termodinâmica. Ao contrário, com o aumento da densidade de corrente, ocorre uma maior contribuição dos termos  $\eta_o$ ,  $\eta_c$  e  $IR_o$ . Pode-se observar ainda que a curva A refere-se a uma célula de menor eficiência, enquanto a curva B mostra uma célula mais eficiente.

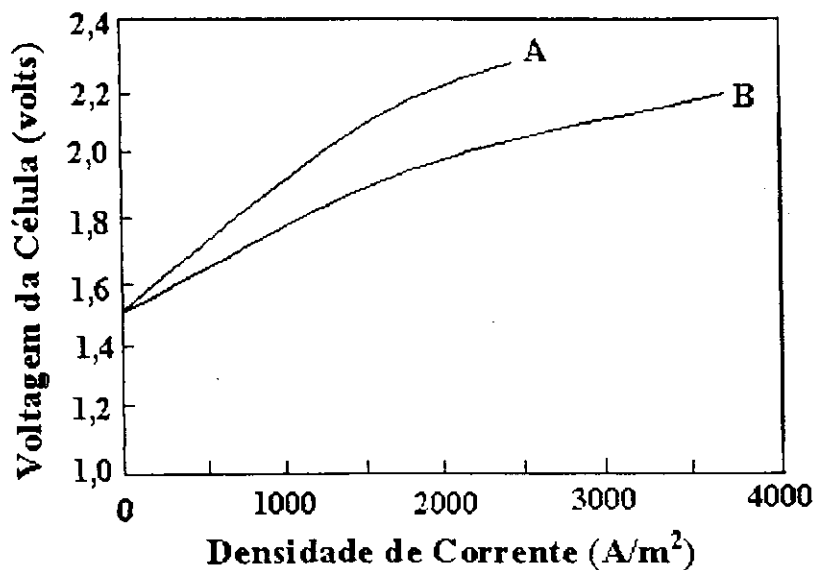


Figura 2.3 – Curvas típicas de voltagem versus densidade de corrente para células eletrolíticas (SILVA, 1991)



### 2.2.8 – Efeito da Temperatura e da Pressão

A Figura 2.2 mostrada anteriormente, relaciona as tensões termodinâmicas  $E_1$ ,  $E_2$  com a temperatura. Na prática os termos  $\eta_a$ ,  $\eta_c$  e  $IR_o$  reduzem-se consideravelmente com o aumento da temperatura. Como resultado os efeitos de polarização nas células são reduzidos com o aumento da temperatura (COX & WILLIAMSON, 1977).

Vários estudos mostram que as voltagens das células reduzem-se de uma forma linear com a temperatura, para densidades de corrente constantes. Por outro lado com o aumento da temperatura provoca-se uma maior evaporação da água e do eletrólito, causa o aumento da corrosão e diminui a resistência dos materiais utilizados na construção das células, reduzindo desta maneira sua vida útil (SILVA, 1991). Na prática células comerciais convencionais operam na faixa de temperatura de 70 a 120°C. Com o propósito de reduzir os efeitos do aumento da temperatura além da faixa de temperatura torna-se necessário pressurizar a célula para evitar a perda excessiva de água por evaporação e até mesmo, em alguns casos, a ebulição do eletrólito. A pressurização das células aumenta o consumo de energia durante o processo. Em compensação, aumenta a eficiência da célula, devido a diminuição do tamanho das bolhas de gás junto aos eletrodos. A variação da energia teórica exigida na pressurização dos produtos da reação de eletrolise no caso de um processo reversível pode ser obtida pela Equação 2.24 (LABORDE, 1995):

Considerando um processo onde ocorre a redução do oxigênio pela transferência de 4 elétrons:



O ganho do potencial devido à mudança de pressão do oxigênio é obtido pela relação de Nernst, e é determinado por:

$$\Delta E_{r,c} = \left( \frac{RT}{4F} \right) \ln \left( \frac{P^*_{O_2}}{P_{O_2}} \right) \quad (2.20)$$

De modo semelhante, para a oxidação do hidrogênio teremos:



o ganho do potencial é dado por:

$$\Delta E_{r,a} = -\left(\frac{RT}{2F}\right) \ln\left(\frac{P''_{\text{H}_2}}{P'_{\text{H}_2}}\right) \quad (2.22)$$

Logo o ganho total será dado pelo somatório do potencial do cátodo e do ânodo:

$$\Delta E_r = \Delta E_{r,c} - \Delta E_{r,a} \quad (2.23)$$

Para o caso especial onde a pressão dos dois reagentes são as mesmas teremos:

$$\Delta E_r = \left(\frac{3RT}{4F}\right) \ln\left(\frac{P''}{P'}\right) \quad (2.24)$$

sendo:

$\Delta E$ : Variação da voltagem (volts);

R: constante dos gases;

P': pressão inicial dos gases;

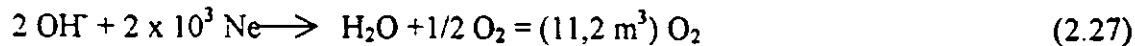
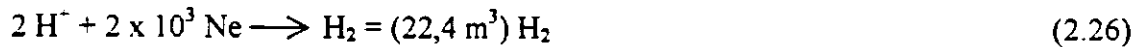
P'': pressão final dos gases;

F: constante de Faraday.

### 2.2.9 – Energia Requerida na Eletrólise

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

Para fazer a eletrólise de 1 kg mol (18 kg) de água, teremos:



onde,  $N = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  é o número de Avogrado;  $e = 1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$  é a carga do elétron. Assim a quantidade  $Ne = F = 96,494 \times 10^3 \text{ C}$  é a quantidade de eletricidade movimentada para realizar o processo. Que também pode ser expressa por:

$$Ne \times 10^3 / 3600 = 26,80 \text{ kAh} \quad (2.28)$$

Logo, para produzir  $22,4 \text{ m}^3$  de  $\text{H}_2$  e  $11,2$  de  $\text{O}_2$  nas CNTP, são necessários 18 kg de água e deve-se transportar  $2 \times 26,80 \text{ kAh} = 53,61 \text{ kAh}$  de eletricidade. Para produzir  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  de  $\text{H}_2$  e  $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$  de  $\text{O}_2$ , nas CNTP uma célula de eletrólise deverá ser atravessada por uma corrente elétrica de  $2,393 \text{ kAh}$  ( $53,61/22,4$ ) e consumirá  $0,803 \text{ kg/h}$  ( $18/22,4$ ) de água. Do mesmo modo uma corrente de  $1 \text{ kA}$  produzirá  $0,418 \text{ m}^3/\text{kAh}$  ( $1/2,393$ ). Então a energia despendida no processo para manter uma produção de  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  será:

$$E_s = 2,393 \times V \left( \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3 \text{H}_2} \right) \quad (2.29)$$

onde,  $V$  é a tensão aplicada à célula (volts) (AMORIM, 1995).

Para uma célula de eletrólise da água pode-se calcular, pela Equação 2.11, que a voltagem correspondente a mudança de entalpia, ou calor de combustão do hidrogênio, é de 1,47 volts a  $25^\circ\text{C}$ , enquanto a voltagem correspondente a mudança da energia livre é somente 1,23 volts calculado pela Equação 2.10 (SILVA 1991). No caso ideal, 1,47 volts aplicados para a eletrólise da água, por célula, a  $25^\circ\text{C}$ , deveria gerar hidrogênio e oxigênio isotermicamente, isto é, com uma eficiência térmica de 100% onde o calor produzido não seria desperdiçado. Entretanto, uma voltagem tão baixa como 1,23 volts deveria, assim mesmo, gerar hidrogênio e oxigênio mas a célula deveria absorver calor de suas vizinhanças (ALVES, 1992).

A energia elétrica requerida para o processo é somente 83,7% da energia de combustão do hidrogênio; os outros 16,3% são fornecidos como energia térmica. As células, na prática operam a voltagem maiores do que 1,47 volts e liberam calor por causa da perda de eficiência que existe nas células.

### **2.3 – Componentes Básicos de uma Célula Eletrolítica**

Na sua forma construtiva mais simples uma célula eletrolítica, consta de um reservatório que contém a solução eletrolítica ou eletrólito; eletrodos nos quais ocorrem a evolução dos gases e diafragmas ou separadores posicionados entre os eletrodos.

- **Reservatório**

Serve para comportar o eletrólito. Em algumas células, é um tanque de aço com níquel e platina provido de uma tampa, que possui a entrada de água e a saída para os produtos da eletrólise.

- **Eletrólito**

O eletrólito constitui-se de uma solução aquosa de um sal ou outro composto de boa condutividade elétrica quando em solução. O eletrólito deve possuir alta condutividade iônica; não deve decompor-se quimicamente por maior que seja a diferença de potencial aplicada à célula; não pode ser volátil a ponto de ser removido facilmente junto com os gases de saída; deve apresentar uma alta resistência a mudanças instantâneas de pH, uma vez que as concentrações dos íons hidrogênio mudam de forma contínua e rapidamente na superfície dos eletrodos. Estas características são conseguidas com o uso de um ácido forte, como o ácido sulfúrico, ou de uma base forte, como o hidróxido de potássio. A maior parte dos sais apresentam a tendência de se decompor-se quimicamente quando submetidos a altas tensões nas células, o que impossibilita seu uso. Os eletrólitos ácidos apresentam sérios problemas de corrosão. Assim a maioria dos eletrolisadores comerciais operam com um eletrólito alcalino. Uma exceção ao uso de eletrólitos alcalinos, é o uso de um material sólido polimérico de

troca iônica que também apresenta boa condutividade iônica. O maior êxito em trabalho com eletrólito sólido de troca iônica, tem utilizado polímero ácido fluór poliestireno sulfônico (Nafion) (LABORDE, 1985).

- **Eletrodos**

Os eletrodos são os pólos onde ocorrem as reações de oxidação e redução. Devem ser condutores elétricos; devem apresentar uma superfície catalítica adequada para a descarga dos ions hidrogênio e hidroxila sendo, em células alcalinas, o níquel mais comumente utilizado como catalisador de superfície. Devem ter uma grande área de interface com o eletrólito a qual pode ser obtida pelo uso de diversas estruturas sinterizadas, como juntas finas, telas, pratos perfurados e planos com superfície eletroquímica rugosa e mais recentemente eletrodos volumétricos tipo esponjas.

Em células alcalinas, o níquel é mais comumente utilizado como catalisador de superfície, visto que, eletrodos de níquel puro é muito caro, então aço recoberto com platina-níquel é mais freqüentemente utilizado.

- **Separadores**

Os separadores estão posicionados entre os dois eletrodos afim de evitar o contato de um com outro, evitando assim um curto circuito e impedir a mistura dos gases oxigênio e hidrogênio dentro da célula. Com o propósito de cumprir sua função satisfatoriamente, o separador deve ser feito de um diafragma poroso através do qual a solução de eletrólito passa proporcionando a condução dos íons de um compartimento da célula para outro. Estes poros devem permanecer cheios de líquidos, de forma que os gases não possa penetrar neles. O material do separador deve resistir a corrosão pelo eletrólito na presença de gases hidrogênio e oxigênio, e devem ter uma estrutura estável para uma longa vida de operação, como também para que os poros não se fechem com o tempo.

É feito usualmente na forma de chapas, cuja espessura é determinada pelo esforço mecânico e limitações de misturas dos gases, para manter uma resistência a passagem de ions a menor possível. O material usado em caso de células alcalinas tem sido o "asbesto". No caso da resina ácida polimérica de troca iônica, este material atua

como próprio separador. Para os casos onde não há necessidade de separar os gases os separadores são desnecessários (CASPER, 1978).

Além dos componentes citados anteriormente, o sistema eletrolítico deve conter uma grande variedade de componentes. Alguns deles são: fonte de alimentação, incluindo transformadores e retificadores de corrente AC para DC; sistemas de refrigeração; sistema auxiliares para condicionamento do gás produzido incluindo purificação, secagem e compressão (TICIANELLI, 1985).

## **2.4 – Tipos Básicos de Eletrolisadores**

Os eletrolisadores podem ser classificados em duas categorias: clássicos, também conhecidos como convencionais e modernos ou avançados (BOCKRIS & CONWAY, 1976).

### **2.4.1 – Eletrolisadores Convencionais**

Os eletrolisadores convencionais, utilizam uma solução eletrolítica, em geral hidróxido de potássio dissolvido em água deionizada, como meio condutor iônico e distinguem-se essencialmente por suas maiores dimensões e menores densidades de corrente. Em geral operam a uma temperatura entre 70 e 80°C e classificam-se de acordo com a disposição dos eletrodos em unipolar e bipolar. A principal diferença entre os dois tipos é que na configuração unipolar, células individuais são agrupadas em paralelo e dividem um eletrólito comum, enquanto na configuração bipolar, as células estão conectadas em série e cada célula têm seu próprio eletrólito (SILVA, 1991).

De acordo com a Figura 2.4, no eletrolisador convencional unipolar, também conhecido como tipo tanque, cada um de seus eletrodos tem a mesma polaridade em ambas as faces de modo que nela, ocorre apenas uma única reação ou seja, há evolução de hidrogênio ou oxigênio. Devido a ligação em paralelo dos eletrodos de mesma polaridade, a voltagem total da célula é equivalente a um par ânodo-cátodo (aproximadamente 2 volts). O eletrolisador é formado por um número suficiente de

células ligadas em paralelo, de modo a fornecer a quantidade de gás desejada. A maior desvantagem da configuração unipolar é que cada célula requer altas amperagens e baixas voltagens devido ao número de células conectadas em paralelo, o que implica em custos mais elevados (devido aos retificadores, barras condutoras caras e elevado volume). Entretanto são de construção mais simples e manutenção mais fácil, possuindo menor custo por unidade de área da célula (SILVA,1991).

Os arranjos bipolares algumas vezes são chamados de filtro prensa, no qual são conectados de forma alternada os eletrodos e diafragmas. Cada lado do eletrodo tem polaridade diferente, de modo que uma face serve de ânodo em uma célula e a outra serve como cátodo a célula adjacente. Todos os eletrodos estão isolados eletricamente de seus vizinhos e um par sucessivo juntamente com um diafragma de separação formam uma célula, como pode ser observado na Figura 2.5; a tensão global é o produto do número de célula pela tensão de cada célula, isto implica maior tensão global e menor amperagem. Os eletrolisadores bipolares apresentam a vantagem de menores custos com a célula e fonte retificadora de menores volumes e a desvantagem do projeto da célula ser mais complexo.

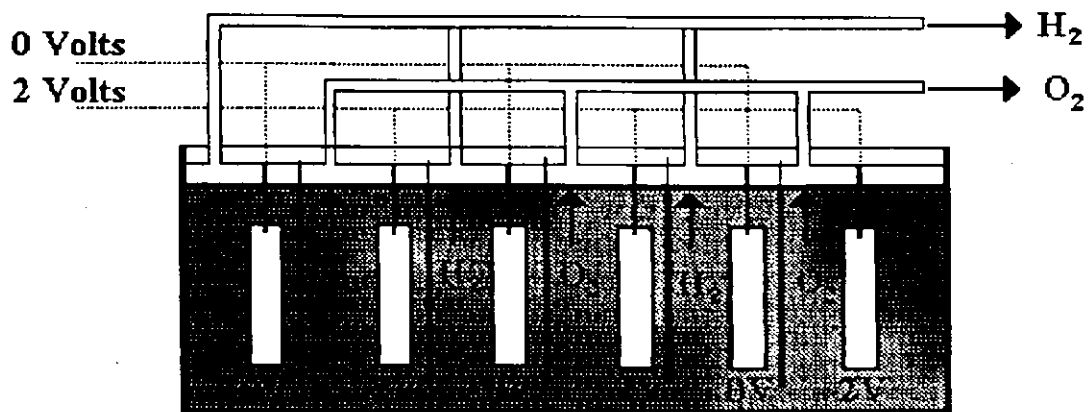


Figura 2.4 – Esquema de Arranjo de Eletrolisadores Unipolares Para Células Eletrolíticas Convencionais

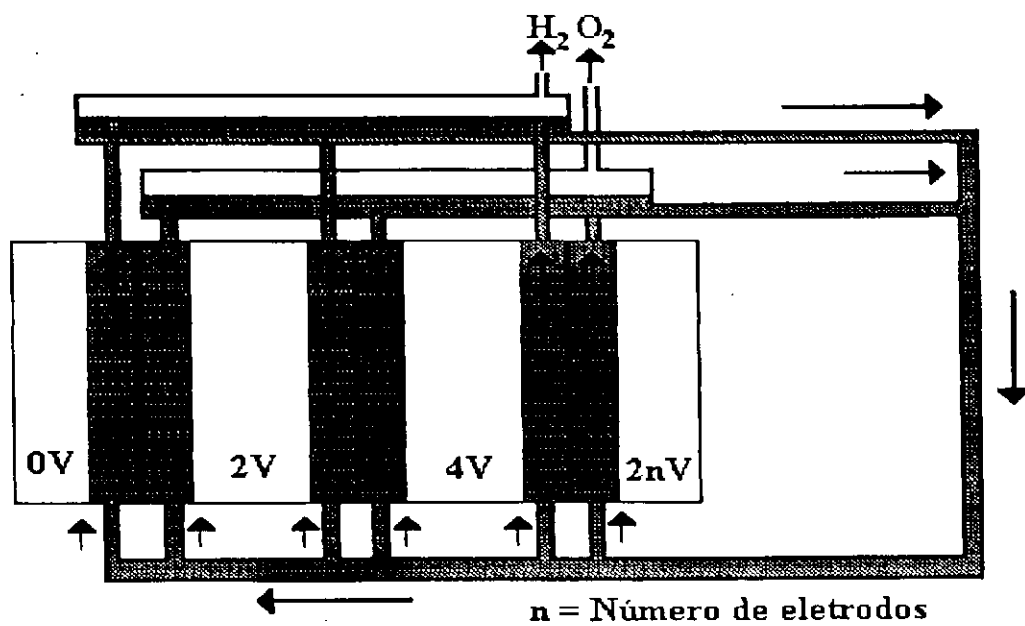


Figura 2.5 – Esquema de Arranjo de Eletrolisadores Bipolares para Células Eletrolíticas Convencionais



## 2.4.2 – Eletrolisadores Avançados

Este tipo de eletrolisador é bastante semelhante aos modelos convencionais, porém apresentam coberturas especiais nos eletrodos, com a disposição de catalisadores e superfícies rugosas. Alguns modelos utilizam membranas separadoras à base de teflon ou outros materiais, permitindo a operação do eletrolisador em temperaturas mais elevadas, entre 80 e 120°C e, conseqüentemente sob pressão.

Os eletrolisadores avançados caracterizam-se basicamente por serem compactos com altas densidades de corrente e uso de catalisadores e metais nobres. O mais conhecido é um tipo especial da configuração bipolar, chamado de eletrolisador de eletrólito polimérico sólido (SPE), cuja principal característica é o emprego de uma membrana polimérica sólida com estrutura similar ao teflon, denominada Nafion, que também atua como membrana separadora, permitindo uma grande proximidade dos eletrodos, além de necessitar apenas de circulação de água deionizada no interior da célula, que fornece água para a eletrólise, umedece a membrana, retira os gases e resfria a célula (SILVA, 1991).

## 2.5 - Tipos de Fornos

### 2.5.1 - Fornos para Laboratório

Destacam-se os fornos tipo mufla, tubulares e especiais. Alguns modelos chegam a ter taxa de aquecimento na ordem de 100° C/min. O controle de temperatura é efetuado por aparelhos eletrônicos digitais que opcionalmente poderão executar automaticamente curvas de aquecimento. Alcançam temperatura entre 1000 a 1200°C. Tais fornos apresentam as seguintes características:

- Isolação térmica de fibras cerâmica premoldada e tijolos isolantes super leves.
- Estrutura total em aço inox.
- Resistência em kanthal "A1".

- Uniforme distribuição de temperatura.
- Controle de segurança para quebra de termopar ou excesso de temperatura.
- Controlador microprocessador , PID.

### **2.5.2 - Fornos para Cerâmica**

Os fornos de produção de peças cerâmicas em geral possuem longos ciclos de processamento, com um controle estreito do perfil de temperatura dentro do forno. O enriquecimento do ar de combustão dos queimadores, ou a substituição de parte destes por queimadores oxi-combustíveis, permite o fornecimento de uma energia adicional ao forno. Este fator é especialmente importante nos casos em que são utilizados combustíveis de baixo poder calorífico.

### **2.5.3 - Fornos Industriais**

#### **2.5.3.1 - Fornos de Cadinho**

Usados na metalurgia, são constituídos de um corpo aproximadamente cilíndrico, às vezes em forma de cone, ou formado de dois troncos de cone unidos pela base maior; às vezes são de planta retangular. Na parte inferior está colocado o cadinho, no qual se recolhe o metal fundido e as escórias são extraídas por furos adequados. Frequentemente o forno é revestido externamente com chapas de ferro, eventualmente refrigerada a água.

### **2.5.3.2 - Fornos Rotativos**

São empregados nos estabelecimentos com aparelhagem moderna para produzir o klinker de concreto. São formados por um tubo de aço com diâmetro de até 4 metros e comprimento até 150 metros, revestido internamente de material silico-aluminoso e, nos pontos mais quentes, a base de magnésio. A velocidade de rotação é de 1 a 2 giros por minuto. Os produtos da combustão sobem ao longo do tubo e saem na extremidade superior, em quanto os materiais que devem ser cozidos descem misturando-se entre si. A temperatura que nas proximidade dos queimadores é de aproximadamente 1500°C, na parte superior do tubo desce a 200°C. Entre esses fornos inclui-se também as instalações para o cozimento de telhas, de cerâmicas, de porcelanas, etc. O material a ser cozido é carregado sobre pequenos vagões que entram por um lado da galeria e a percorrem, encontrando temperaturas crescentes até o centro e decrescente do centro à saída.

### **2.5.3.3 - Fornos a Muflas**

Empregados especialmente na metalurgia do zinco. São diversos recipientes refratários, às vezes até algumas centenas, em forma de gaveta com fecho hermético, que contém em seu interior o material a ser elaborado. Mesmo sendo de funcionamento descontínuo, são os únicos empregados na metalurgia do zinco.

### **2.5.3.4 - Fornos de Banho Metálico ou Salinos**

Empregado para aquecer os metais que devem sofrer a têmpera, são constituídos de uma caldeira metálica na qual um metal ou um sal é levado a fusão pelo calor produzido por um combustível sólido, líquido ou gasoso. Como metal fundido usa-se geralmente o chumbo. Os sais mais usados são: sal marinho para temperatura até

1.000°C, cloreto de bário par temperaturas de 1.300°C. Para temperaturas mais baixas, de 300 a 350°C usam-se nitrato de sódio e nitrato de potássio.

#### **2.5.3.5 - Fornos de Coque**

Servem para a destilação do carvão fóssil e a sua transformação em coque. Existem numerosos tipos (Koppers, Otto, Klonne etc.). São constituídos por um maciço de material refratário, no qual são recavadas as câmaras compridas e altas, mas muito estreitas (aproximadamente 15 X 8 X 0,4 m), ladeadas em baterias de 20 a 30; no interior delas é carregado o combustível a ser destilado. Entre as câmaras são recavados canais onde se faz queimar um gás, cujo calor de combustão produz a destilação do carvão fóssil. Os produtos da destilação são recuperados através de tubulações e o coque é periodicamente extraído.

#### **2.5.3.6 - Fornos Elétricos**

Apresentam numerosas vantagens: 1) possibilidade de alcançar temperaturas elevadíssimas na ordem de 2.000 a 2.500°C nos grandes fornos, até 3.500°C nos pequenos fornos; 2) facilidade de regulação de temperatura; 3) ausência de poluição do material a ser tratado; 4) possibilidade de trabalhar com ausência de ar, ou em atmosfera especial; 5) elevado rendimento térmico, que anula a desvantagem do alto custo de energia elétrica. Dependendo da maneira pela qual é utilizada a energia elétrica par a produção de calor, os fornos elétricos se distinguem em

- Fornos de resistência;
- Fornos de arco;
- Fornos de indução com núcleo de frequência ordinária;
- Fornos a indução sem núcleo à alta frequência.

**Fornos de Resistência.** Neles a transmissão do calor ocorre por irradiação, por condução ou por convecção. Existem três tipos: a) por aquecimento direto, nos quais o material a ser tratado faz parte do circuito da corrente e funciona como resistência; b) de aquecimento indireto, nos quais o calor é produzido por resistências metálicas, por carvão ou por carborundum, as quais transmitem o calor o calor por irradiação e por convecção; c) fornos mistos, nos quais o calor é produzido em partes por resistências elétricas, em parte pelo material que está sendo tratado que é atravessado pela corrente.

**Fornos a Arco.** Permitem alcançar temperatura elevadíssimas, até 3.500°C. O calor é gerado por efeito Joule com a passagem da corrente entre os eletrodos, ou entre esse e a carga; a transmissão do calor ocorre, portanto, principalmente por irradiação. São empregados especialmente para as produções do aço e do gusa.

**Fornos de Indução.** São providos de enrolamento primário com núcleo magnético, alimentado diretamente pela rede elétrica. Por indução eletromagnética suscita-se uma passagem de corrente na carga metálica, que funciona como secundário de um transformador. As vantagens são dadas pela ampla regulagem, rapidez de fusão do metal, menor perda por irradiação, menor consumo dos refratários, maior homogeneidade devido a mistura a mistura produzida pela passagem da corrente.

**Fornos de Alta Frequência.** Transformam a energia elétrica em calor através da indução eletromagnética. A energia de alta frequência, desenvolvida por um gerador de potência elevada ( geralmente de algumas dezenas de kilowatt ), é dirigida para uma bobina, feita com um condutor tubular de seção adequada, a qual cria internamente a si mesma um campo magnético da frequência da energia a ela fornecida.

### 3.0 – Materiais e Métodos

#### 3.1 – Introdução

Este Capítulo trata da metodologia empregada para se estudar o desempenho de um sistema de aquecimento (forno) para cozimento de argila. O forno utilizado é do tipo mufla o qual foi reciclado e adaptado no âmbito do Departamento de Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba. O forno faz uso de hidrogênio eletrolítico como combustível produzido a partir de um eletrolisador bipolar.

#### 3.2 – Material Utilizado

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes :

- **Equipamentos:**

- ↪ Eletrolisador bipolar
- ↪ Sistema de aquecimento (forno)

- **Produtos Químicos:**

- ↪ Hidróxido de potássio (28%)
- ↪ Benzina retificada
- ↪ Etanol
- ↪ Água destilada
- ↪ Argilas cedidas pelo Departamento de Engenharia de Materiais:
  1. Amostra A-0 (Proveniente da Cerâmica CACEL, Guarabira - PB)
  2. Amostra A-1 (Proveniente da Cerâmica Ney Arruda, Alagoa Grande - PB)
  3. Amostra A-2 (Proveniente da Cerâmica CINCERA, Santa Rita - PB)

- **Instrumentação**

- ↪ Termômetro digital TH 1200C da Instrutherm com 2 termopares de cromo- alumínio (faixa de operação  $-70$  a  $1200^{\circ}\text{C}$ ).
- ↪ Relógio medidor de energia.

### 3.2.1 – Sistema Eletrolítico (Eletrolisador Bipolar)

O sistema eletrolítico utilizado foi um eletrolisador bipolar com as seguintes características:

- ↪ Tipo: Bipolar
- ↪ Potência máxima: 2700W
- ↪ Tensão da rede: 220 V Ac
- ↪ Corrente máxima: 20 A
- ↪ Densidade de corrente  $15\text{A}/\text{dm}^2$
- ↪ Pressão de trabalho: 1 -  $1,5\text{ kgf}/\text{cm}^2$

O eletrolisador bipolar é constituído das seguintes unidades: um reator eletrolítico, um reservatório de eletrólito, um sistema de refrigeração, um purgador, selos controladores de chama, uma fonte de alimentação, além de um pressostato, um regulador de pressão e um manômetro. O fluxograma do sistema eletrolítico é mostrado na Figura 3.1.

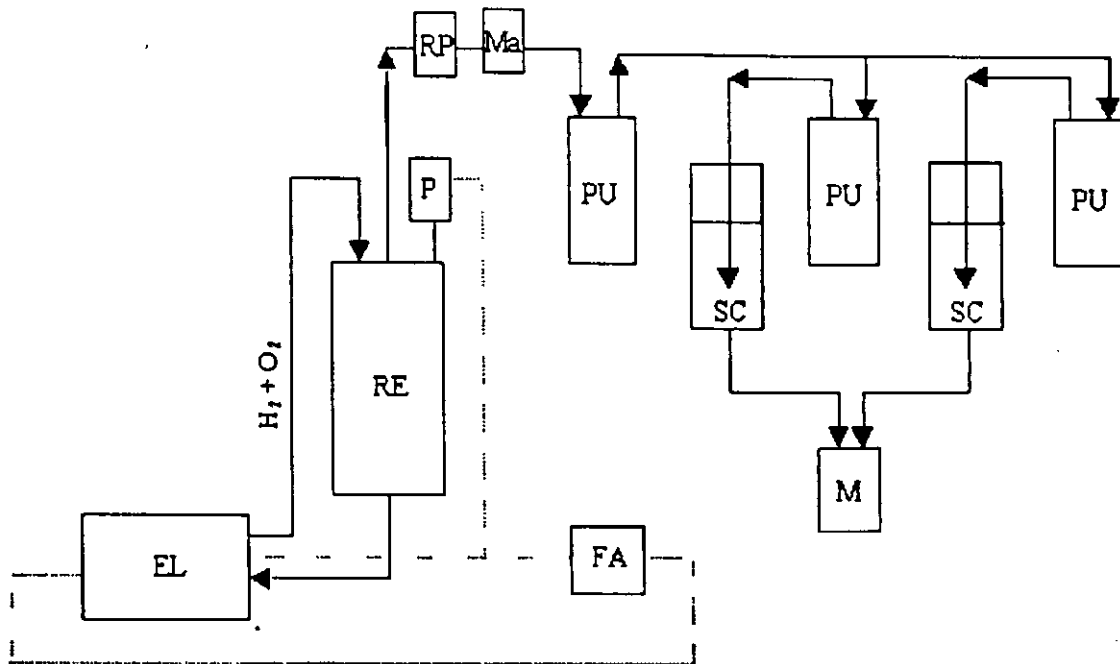


Figura 3.1 – Fluxograma do Processo Eletrolítico

Reator Eletrolítico (EL), Reservatório de Eletrólito (RE), Purgador (PU), Selos Controladores de Chama (SC), Pressostato (P), Regulador de Pressão (RP), Manômetro (Ma), Maçarico (M) e Fonte de Alimentação (FA).

O fluxo das substâncias no interior do sistema eletrolítico, representado na Figura 3.1, ocorre da seguinte forma: A solução de KOH a 28% desce do reservatório para o reator eletrolítico por gravidade, onde os gases hidrogênio e oxigênio são produzidos. Estes passam pelo reservatório de eletrólito para deixar o excesso de eletrólito, seguem pelo regulador de pressão, que irá controlar a vazão dos gases. Com auxílio de um manômetro obtêm-se a pressão de saída dos gases. Em seguida estes gases passam pelos purgadores, selos controladores de chama e saindo pelo maçarico através de um tubo flexível para o sistema de aquecimento.



Os principais componentes do sistema eletrolítico são:

- **Reator Eletrolítico Bipolar**

O reator eletrolítico ilustrado na Figura 3.2, é formado por 52 células ligadas em série, cada célula opera com uma diferença de potencial de 2,0 volts. As extremidades do reator são formadas por dois cabeçotes, um em cada extremidade, de 300 mm de diâmetro e são fixados com 6 parafusos.

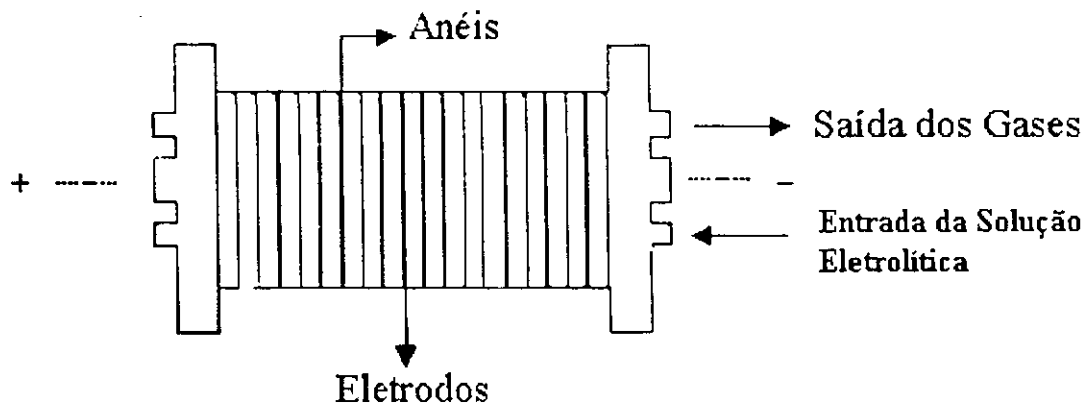


Figura 3.2 – Reator Eletrolítico

Entre os cabeçotes situam-se os eletrodos feitos com placas de aço 1020 niqueladas de 1,0 mm de espessura e 200 milímetros de diâmetro, que são separados entre si por um anel de PVC de 2,0 mm de espessura com 260 mm de diâmetro. O mesmo possui uma inclinação de 12 graus para que os gases formados saiam com mais facilidade, pelo tubo de coleta dos gases.

- **Reservatório de Eletrólito**

Os gases que são gerados no reator eletrolítico são conduzidos para o reservatório onde são jateados na superfície do eletrólito contido no reservatório para possibilitar a pré-remoção do eletrólito arrastado pelos gases e também eliminando a possibilidade de recuo de chama em direção ao eletrolisador (PEQUENO, 1996). O reservatório é constituído de um cilindro de aço com 180 mm de diâmetro e 400 mm de

altura. O reservatório é mostrado na Figura 3.3, pela qual pode-se observar que além da abertura de saída do eletrólito, o reservatório possui a abertura de reabastecimento. O reabastecimento é feito com água destilada que garante a autonomia do sistema.

- **Sistema de Refrigeração**

Como mostra a Figura 3.3, existe no interior do reservatório de eletrólito uma serpentina na qual circula água. Esta atua como trocador de calor, cuja função é baixar a temperatura de emulsão, gás-eletrólito que sai do reator eletrolítico, facilitando a condensação do eletrólito arrastado, minimizando assim, o arraste para os selos controladores de chama.

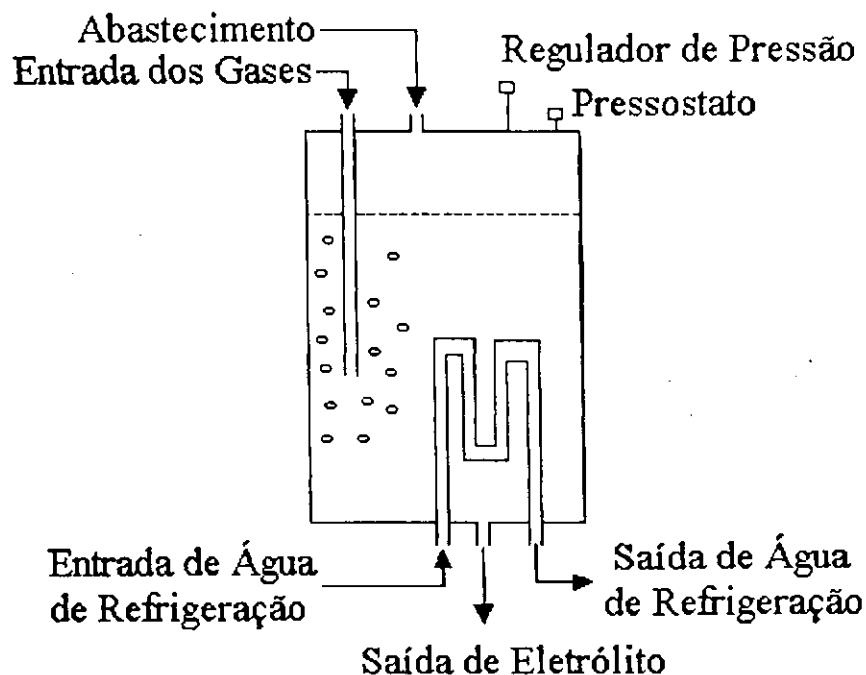


Figura 3.3 – Reservatório de Eletrólito e Sistema de Refrigeração

- **Purgador**

Este é um tubo cilíndrico constituído de aço, com 90 mm de diâmetro e 290 mm de altura, onde o gás com alguma quantidade de eletrólito entra na parte

superior, e sofrendo uma expansão, o eletrólito parte mais pesada da mistura gás-eletrólito é condensada e os gases são conduzidos para os selos controladores de chama.

- **Selos Controladores de Chama**

O gás purificado após sair do purgador, é borbulhado através de um fluido orgânico (benzina e ou álcool etílico PA) controlador de chama, que tem como objetivo evitar o recuo da chama e produzir uma chama mais branda e diminuir o caráter explosivo. O álcool e a benzina são dois fluidos orgânicos que atendem tais características, da mesma forma que a acetona quando é misturada ao acetileno (PEQUENO, 1996).

A benzina abranda a chama, permitindo a queima controlada, mantendo a temperatura da chama entre 600 e 1200°C, dando um formato aberto à chama. O álcool atribui uma propriedade de chama com temperatura mais alta que o a benzina, a mais de 2000°C e um formato pontual. A Figura 3.4 mostra o desenho do selo controlador de chama (ALVES, 1992).

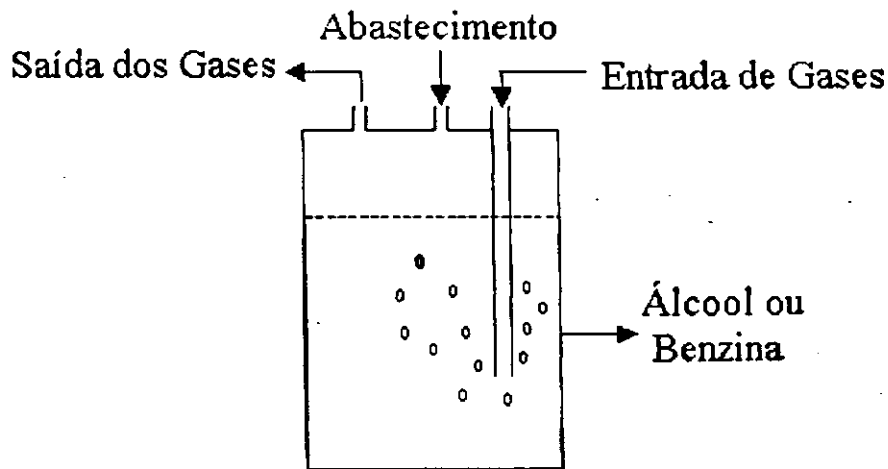


Figura 3.4 – Selo Controlador de Chama

- **Fonte de Alimentação**

A fonte de alimentação corresponde ao conjunto: transformador monofásico de 220V Ac para 110V Ac, retificador de corrente e disjuntor de segurança contra altas amperagens.

- **Pressostato**

Foi utilizado um pressostato, para controlar a pressão do sistema entre 1,0 e 1,5 kgf/cm<sup>2</sup>, durante a operação da máquina, com a finalidade de controlar o processo através da pressão dos gases.

### 3.2.2 – Sistema de Aquecimento ( forno )

O forno foi adaptado a partir de uma mufla, da mesma foi retirada toda a resistência elétrica interna, bem como o sistema de controle da temperatura. O forno foi testado para duas versões:

- Primeira versão: nesta primeira, na parte traseira do forno foram abertos dois orifícios de 3 cm de diâmetro. Em um dos orifícios foi inserido uma serpentina de ferro galvanizado (para receber a chama do maçarico), ligando-a ao outro orifício onde foi introduzido um tubo de ferro para servir como chaminé, para a saída do vapor de água gerado na combustão do hidrogênio. Desta forma a chama aquecia a serpentina que iria aquecer o interior do forno, enquanto que o vapor de água gerado circulava pelo interior da serpentina e saía pela chaminé.
- Segunda versão: nesta segunda versão a serpentina de ferro foi substituída por uma de aço inox, pois a mesma fundiu devido as altas temperaturas durante os experimentos. Nesta versão visando melhorar a eficiência do forno a serpentina de aço que recebeu a chama do maçarico não teve sua outra extremidade ligada diretamente a saída da chaminé, e sim dirigida para o interior do forno. Desta forma a chama do maçarico foi jogada diretamente no seu interior e o vapor de água gerado circulava dentro do forno antes de sair pela chaminé

O forno estudado possui um volume interno de 14.000 cm<sup>3</sup>.

### 3.3 – Instalação dos Sistemas (eletrolisador e forno)

O sistema eletrolítico foi instalado em local seco, e em plano horizontal. Deve-se evitar ambientes fechados para que não haja acúmulo dos gases produzidos e assim evitar riscos de incêndios ou mesmo explosões. A instalação elétrica deve estar

preparada para suportar um corrente de até 30 A. O sistema de aquecimento (forno), foi instalado em um plano horizontal, próximo ao sistema eletrolítico, ao alcance do maçarico.

### 3.4 – Operação com os Sistemas Eletrolítico e de Aquecimento

- **Sistema Eletrolítico**

O primeiro passo a ser dado é observar os níveis de água e benzina, verificar se as torneiras do painel traseiro, tampões de abastecimento e maçarico estão fechados e ligar o sistema de refrigeração (abrindo-se a torneira de água), logo após realiza-se a primeira leitura do medidor de energia. Em seguida liga-se a chave disjuntora e com a chave seletora, posiciona-se a corrente no máximo de 15 amperes. Após um certo intervalo de tempo, ocorre o desligamento automático da máquina (amperagem cai a zero) significando que os gases já estão na pressão de trabalho. Com o sistema eletrolítico em operação, realiza-se a leitura do medidor de energia em intervalos de 10 minutos para observa o consumo de energia e em função deste foi obtém-se o volume de gás hidrogênio produzido e consumido durante cada batelada. Durante toda operação da máquina, deve-se observar e controlar a pressão entre 1,0 a 1,5 kgf/cm<sup>2</sup>.

Se os níveis de água ou benzina estiverem baixos, faz-se o reabastecimento dos mesmos, isto é feito com o eletrolisador desligado. Abre-se completamente o maçarico e aguarda-se que a pressão caia a zero, em seguida abre-se os tampões de reabastecimento e coloca-se a quantidade de líquido que falta.

- **Sistema de Aquecimento (forno)**

A operação do sistema de aquecimento é bastante simples. Primeiro realiza-se a leitura da temperatura inicial do forno, em seguida coloca-se os corpos de prova de argila no interior do mesmo. Após o eletrolisador atingir a pressão de trabalho, o qual é registrado com o desligamento automático da máquina, acende-se o maçarico o qual é conectado na entrada da serpentina do forno. Com o forno fechado observa-se a taxa de elevação de temperatura do forno em função do tempo, para intervalos de 10 minutos com o auxílio de um termopar. Após atingida a temperatura escolhida para

cozimento da argila, o forno é desligado e toma-se o tempo final, o qual é denominado o tempo de queima para o cozimento das amostras. O controle interno de temperatura é feito manualmente direto, na válvula do maçarico através do controle do fluxo de gás.

### **3.5 – Finalização da Operação**

Ao término do período de cada experiência a finalização da operação é iniciada pelo apagamento da chama, seguindo do desligamento da chave seletora de amperagens e do desligamento da energia.

A maneira mais segura de apagar a chama é fechando primeiro a válvula do lado do álcool (se estiver utilizando o álcool), e em seguida abrir totalmente a válvula do maçarico do lado da benzina para que ocorra o descolamento da chama e logo depois fechando-a rapidamente. Após o desligamento da máquina as válvulas do maçarico devem ser mantidas abertas, para permitir a depressurização da máquina, com o objetivo de liberar os gases remanescentes no sistema.

### **3.6 - Ensaios Tecnológicos**

As amostras de argilas utilizadas neste trabalho foram submetidas aos ensaios preliminares visando à sua aplicação em cerâmica vermelha, segundo método proposto por (SOUZA SANTOS, 1989).

Os corpos de provas de cada amostra foram moldados em forma de lâminas prismáticas com dimensões segundo a ABNT de  $6,0 \times 2,0 \times 0,5 \text{ cm}^3$ , em molde de aço sobre a pressão estática de 20 MPa, em uma prensa com capacidade de 40t e a uma velocidade constante de 0,25 mm/min. Logo após todos os corpos de provas foram secos a  $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ , por um período de 24 horas. Em seguida os corpos de provas foram queimados em diferentes temperatura e tempo de queima para se analisar a influencia do combustível hidrogênio na queima das argilas. Após a queima os corpos de provas foram submetidos aos seguintes ensaios: cor, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente, retração linear, perda ao fogo e tensão de ruptura a flexão. Os valores dos ensaios foram comparados com os valores das argilas

brasileiras (SOUZA SANTOS, 1989) e com valores limites padronizados por (BARZAGHI E SALGE 1982), apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Valores limites para tensão de ruptura e absorção de água, padronizados por (BARZAGHI E SALGE 1982)

MASSA CERÂMICA	TIJOLOS MACIÇOS	TIJOLOS FURADOS	TELHAS
Tensão de ruptura (MPa) da Massa seca a 110°C (mínima)	1,5	2,5	3,0
Tensão de ruptura (MPa) da massa após queima	2,0	5,5	6,5
Absorção de água (%) da Massa após queima (máxima)	-	25	20
Cor após queima	vermelha	Vermelha	vermelha

### Ensaio Realizados

**Absorção de Água** - É a relação percentual entre a massa de água absorvida pelos poros abertos de um material e sua massa seca.

$$AA = \frac{P_{sa} - P_s}{P_s} \times 100 \quad (3.1)$$

AA = Absorção de Água (%)

P<sub>sa</sub> = Peso do corpo de prova saturado de água (g)

P<sub>s</sub> = Peso do corpo de prova seco a 100 °C (g)

**Massa Específica Aparente** - É a relação entre a massa seca de um material e seu volume aparente.

$$MEA = \frac{P_s}{P_{sa} - P_i} \quad (3.2)$$

MEA = Massa específica aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

Pi = Peso do corpo de prova imerso em água (g)

**Porosidade Aparente** - É a relação, normalmente expressa como percentagem de volume de vazios em um corpo de prova, para o volume aparente do corpo de prova incluindo os próprios vazios.

$$PA = \frac{P_{sa} - P_s}{P_{sa} - P_i} \times 100 \quad (3.3)$$

PA = Porosidade aparente (%)

**Retração Linear de Queima** - É a variação das dimensões lineares em percentagem após queima. Essa variação é positiva quando houver retração e negativa quando houver expansão.

$$RL = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \times 100 \quad (3.4)$$

RL = Retração Linear de Queima (%)

L<sub>1</sub> = Comprimento (cm) do corpo de prova após seco a 100 °C

L<sub>2</sub> = Comprimento (cm) do corpo de prova após queima

**Perda ao Fogo** - Ocorre, principalmente, devido as águas intercaladas, de coordenação e zeolíticas, à água de hidroxilas dos argilominerais e também à existência de hidróxidos, tais como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Estão também incluídos nesta determinação, quando presentes, os componentes voláteis de matéria orgânica, sulfetos, sulfatos e carbonatos

$$PF = \frac{P_s - P_q}{P_q} \times 100 \quad (3.5)$$

PF = Perda ao fogo (%)

Pq = Peso do corpo de prova queimado (g)



**Tensão de Ruptura à Flexão** - Também conhecida como módulo de ruptura à flexão, refere-se à resistência do material à ruptura por flexão simples.

$$TRF = \frac{3 * P_R * L}{2 * b * h^2} \quad (3.6)$$

TRF = Tensão de ruptura à flexão (MPa)

$P_R$  = Carga de rompimento (kgf)

L = Distância entre os apoios (5 cm)

b = Largura do corpo de prova (cm)

h = Altura do corpo de prova (cm)

As especificações segundo (SOUZA SANTOS, 1989), para cada ensaio se encontram nas tabelas de caracterização apresentadas no capítulo seguinte.

## 4.0 - Resultados e Discussão

Os dados experimentais deste Capítulo se referem as bateladas realizadas com o sistema de aquecimento. O desempenho do sistema foi analisado através da elevação de temperatura do forno e do consumo de energia. A partir de resultados preliminares, foram realizadas algumas modificações na primeira versão do sistema de aquecimento visando melhorar sua eficiência. As figuras relativas as experiências se encontram neste capítulo e as referentes tabelas se encontram no Apêndice C. O cálculo do consumo de hidrogênio para as bateladas se encontra no Apêndice D.

### 4.1 – Avaliação do Sistema de Aquecimento antes da Modificação

A Figura 4.1 representa a variação da temperatura no interior do forno e seu consumo de energia em função do tempo, referente aos resultados da média de duas primeiras bateladas. A temperatura interna do forno atingiu 400°C para 120 minutos de operação, apresentando um consumo de energia de 2,7 kWh. Nota-se que nos primeiros 30 minutos o forno apresenta a maior taxa de aquecimento, após este tempo a taxa de elevação de temperatura decresce. Observa-se no gráfico um consumo de energia de aproximadamente 0,2 kW a cada 10 minutos. A partir da Equação 2.29 obteve-se um consumo médio de hidrogênio de 0,24 m<sup>3</sup>/h.

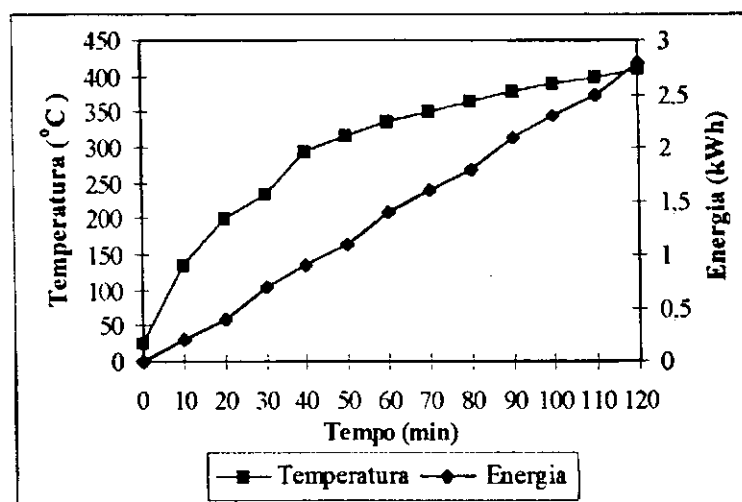


Figura 4.1 - Variação da temperatura do forno e consumo de energia em função do tempo.

## 4.2 – Avaliação do Sistema de Aquecimento após a Modificação

A Figura 4.2 mostra a variação da temperatura e o consumo de energia em função do tempo, que representa os resultados obtidos após a modificação no sistema de aquecimento, onde foi observado uma melhora do sistema. Neste caso o consumo de energia diminuiu para 1,4 kWh para as duas horas de bateladas. Observa-se que o comportamento foi semelhante ao caso anterior, para os primeiros 30 minutos o forno apresentou a maior taxa de aquecimento, após este tempo a taxa de elevação de temperatura decresce. A variação do consumo de energia foi de 0,1 kW a cada 10 minutos. Para este caso o consumo de hidrogênio foi reduzido aproximadamente pela metade comparado com o sistema de aquecimento anterior, conforme mostrado na Figura 4.1.

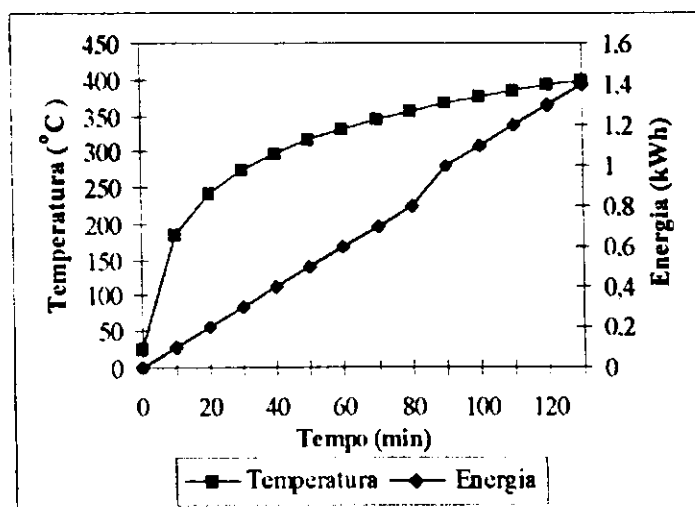


Figura 4.2 - Variação da temperatura do forno e consumo de energia em função do tempo.

### 4.3 – Avaliação do Sistema de Aquecimento para Cozimento de Argilas

Pelo fato do hidrogênio ser um combustível de elevado poder calorífico comparado com os demais combustíveis utilizados em fornos de olarias, onde a argila é queimada a uma temperatura de 950°C no período de 10 horas. Foram realizadas neste trabalho, bateladas sob diferentes gradientes de temperaturas durante períodos de queima de até 3 horas.

Considerando as características do forno (material e sua capacidade volumétrica interna) e conseqüentemente as perdas de calor, foram obtidos perfis de temperatura significativos entre 700 e 950°C. Para estes casos, a taxa de elevação de temperatura, no interior do forno foi controlada manualmente, através da válvula da chama do maçarico.

A Figura 4.3 mostra o comportamento dos perfis de temperatura interna do forno e da chaminé, bem como a variação do consumo de energia sem a presença de argila no interior do forno.

Observa-se que a temperatura no interior do forno para os 30 minutos a taxa de aquecimento se mostrou mais elevada, como os demais casos estudados anteriormente, diminuindo gradativamente até os 140 minutos. A partir deste ponto a taxa de elevação de temperatura aumentou devido ao acréscimo dado a chama do maçarico, visando atingir temperaturas mais elevadas. Aparentemente, o perfil da elevação de temperatura mostra-se semelhante aos primeiros 30 minutos iniciais de batelada. Todavia, a partir deste instante, a temperatura já se encontrava a 700°C. Considerando a elevação de temperatura durante toda a batelada em função do consumo de hidrogênio, o consumo de energia foi mais elevado, chegando atingir valores superior a 4,0 kWh para as três horas de experiência.

A curva que representa o perfil de temperatura da chaminé mostrou o mesmo efeito observado para temperatura no interior do forno, quando este sofreu alterações. A elevação da temperatura da chaminé é muito importante neste estudo, devido seu possível aproveitamento como fonte de calor ou condicionamento de água destilada.

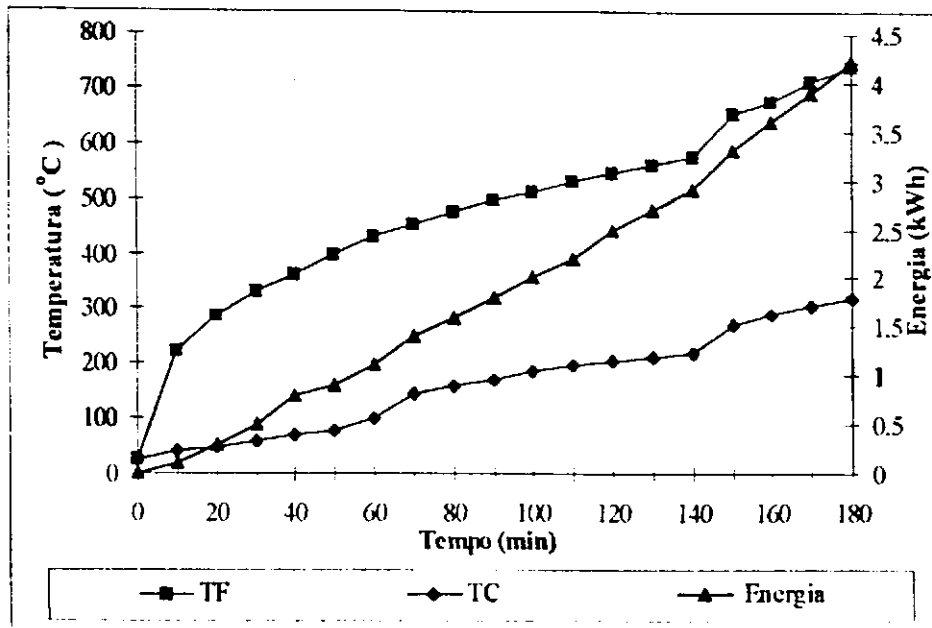


Figura 4.3 - Perfis de temperatura do forno (TF), da chaminé (TC) e consumo de energia em função do tempo (Batelada 01).

A Figura 4.4 apresenta o comportamento das curvas de temperatura interna do forno e da chaminé. Nesta batelada foram queimados 6 corpos de prova da argila (A-0). Na Tabela 4.1 está representada a caracterização dos mesmos após a queima. Neste experimento o fluxo de hidrogênio foi alterado aos 90 minutos, com o objetivo de acelerar o tempo de cozimento das argilas. Observa-se que o comportamento da variação de temperatura no interior do forno e na chaminé foram semelhantes a da Figura 4.3. As vantagens com estas alterações, foram o aumento da temperatura do forno que atingiu 820°C em 150 minutos e a temperatura da chaminé chegou a registrar 346°C, enquanto que para o mesmo intervalo de tempo do caso anterior a temperatura interna do forno atingida foi de 655 °C e da chaminé foi de 270°C.

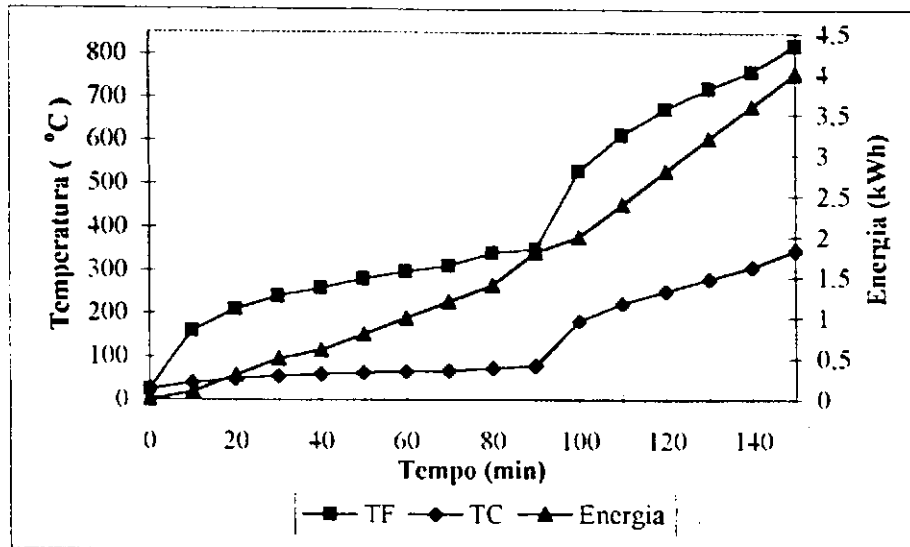


Figura 4.4 - Perfis de temperatura do forno (TF), da chaminé (TC) e consumo de energia em função do tempo (Batelada 02).

A Figura 4.5, apresenta uma taxa de aquecimento mais elevada nos primeiros 10 minutos, diminuindo em seguida até os 50 minutos. A partir deste instante, devido ao aumento do fluxo de hidrogênio a temperatura chegou a atingir 800°C em 140 minutos. Observa-se que a temperatura da chaminé também aumentou chegando a atingir 360°C, conseqüentemente a taxa de consumo de energia aumentou, conforme mostra a curva a partir dos 50 minutos, chegando a atingir 4,4 kW no final da batelada. Nesta batelada, foi realizada a queima de 6 corpos de prova de argila amostra (A-0). A caracterização das mesmas encontra-se na Tabela 4.2.

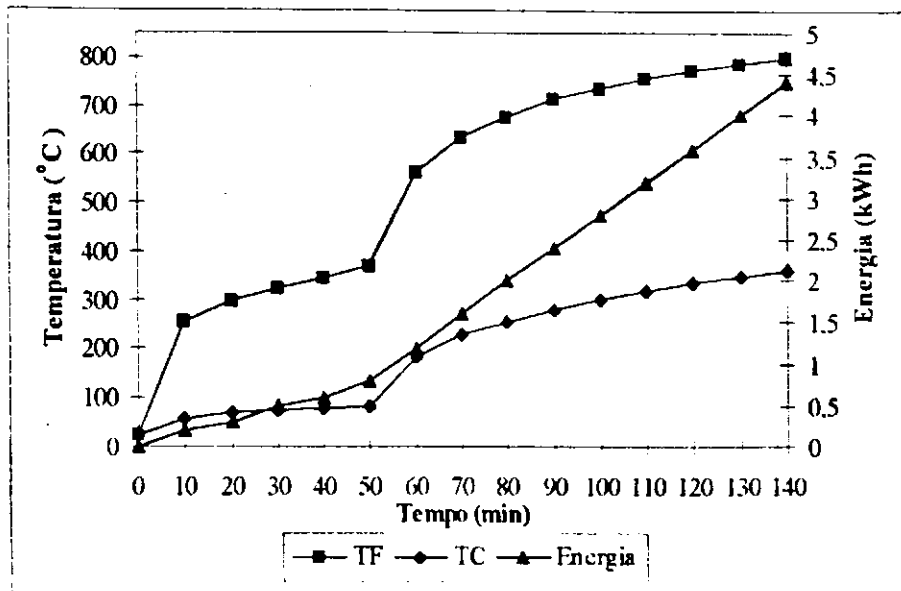


Figura 4.5 - Perfis de temperatura do forno (TF), da chaminé (TC) e consumo de energia em função do tempo (Batelada 03).

A Figura 4.6 mostra o comportamento da perturbação dada ao sistema nos primeiros 10 minutos de operação. Observa-se que a taxa de elevação de temperatura aumentou consideravelmente, ao ponto que a temperatura de 860 °C foi atingida em 120 minutos. Para esse caso foi realizada a queima de 6 corpos de prova da argila amostra (A-0). A caracterização das mesmas encontra-se na Tabela 4.3.

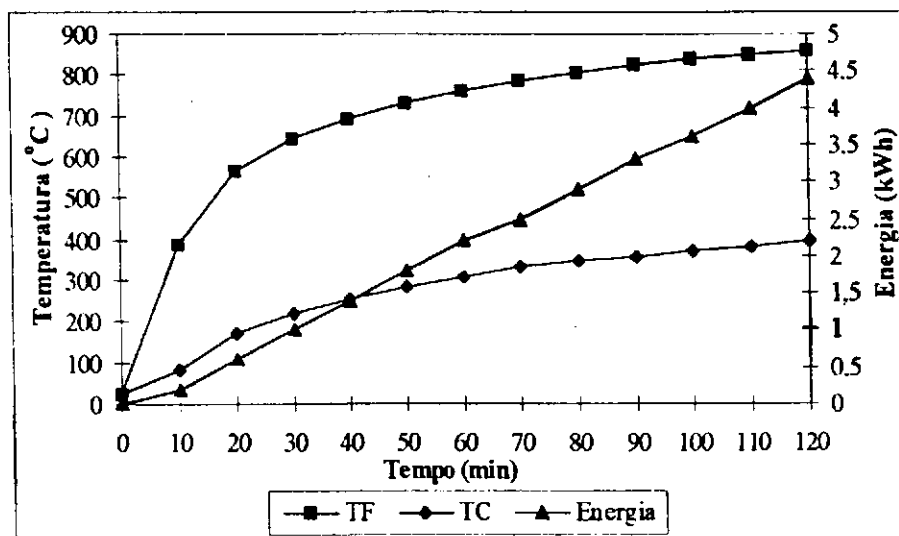


Figura 4.6 - Perfis de temperatura do forno (TF), da chaminé (TC) e consumo de energia em função do tempo (Batelada 04).

A Figura 4.7 representa uma batelada atípica, diferente das demais, nesta batelada o sistema foi utilizado da seguinte forma:

1. O fluxo de hidrogênio manteve-se e inalterado do início ao final da batelada.
2. O selo controlador de chama utilizado foi o de álcool, que oferece maior potencial de temperatura a chama (ALVES, 1992). Para as bateladas anteriores havia sido utilizado o selo de benzina.

Devido a estas alterações esta batelada apresentou melhor rendimento, consumindo menos energia e alcançando a temperatura de 860°C em menos tempo, 80 minutos. Nesta experiência foram utilizados dois tipos de argila, a argila A-0 e A-1. A caracterização das mesmas se encontra nas Tabelas 4.4. e 4.6.

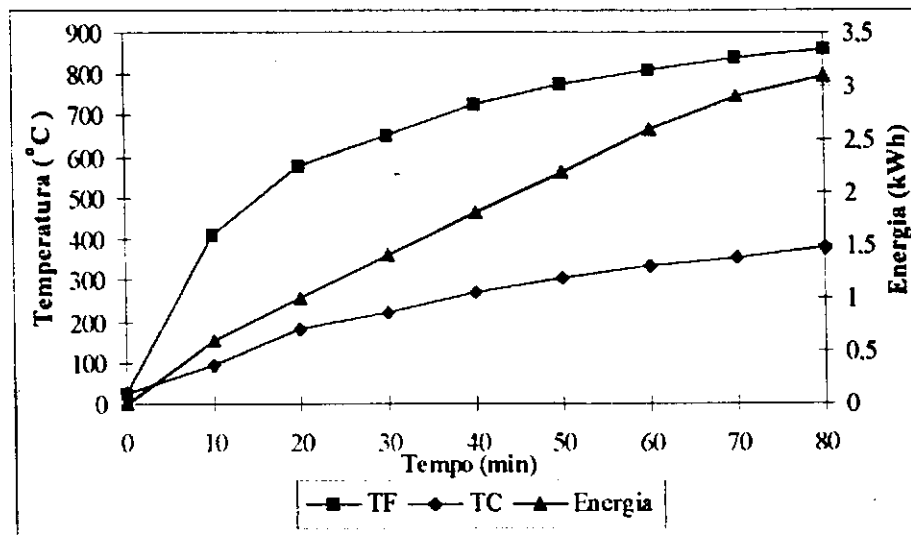


Figura 4.7 - Perfis de temperatura do forno (TF), da chaminé (TC) e consumo de energia em função do tempo (Batelada 05).

A Figura 4.8 representa uma batelada realizada até 700°C, com o objetivo de se analisar as características de 6 corpos de provas da argila A-1, para se comparar com a qualidade das mesmas queimadas a 860°C na batelada 05. A partir desta batelada foram utilizados os dois selos controladores de chama, ficando as válvulas dos dois selos abertas proporcionalmente iguais. Nesta mesma batelada também foram queimadas 6 corpos de provas da argila A-2. A caracterização das amostras estão representadas na tabela 4.7 e 4.10.



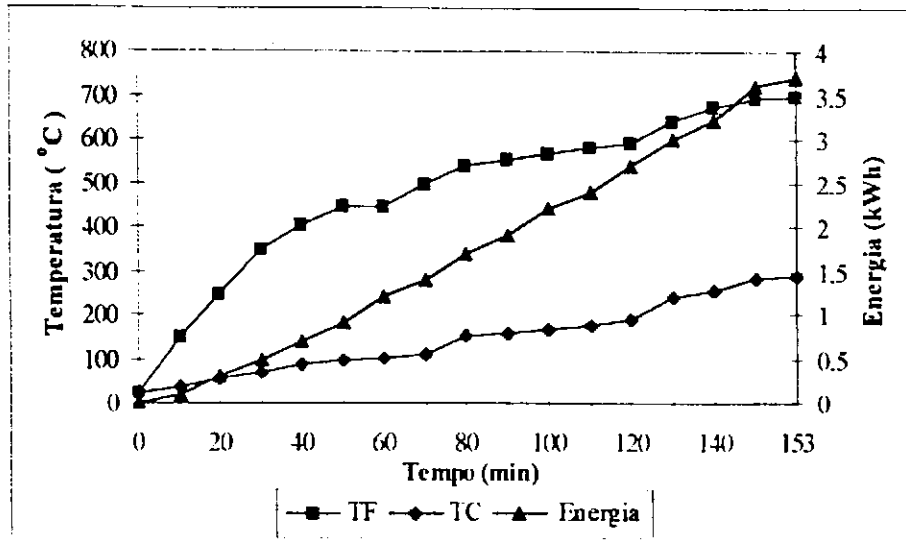


Figura 4.8 - Perfis de temperatura do forno (TF), da chaminé (TC) e consumo de energia em função do tempo (Batelada 06).

A Figura 4.9 representa uma batelada onde foram queimadas as amostras de argilas A-1 e A-2 a 800°C em um tempo de 70 minutos. Nesta batelada o fluxo de hidrogênio foi alterado para o máximo aos 40 minutos, onde se observa um acréscimo na taxa de elevação da temperatura do forno. As caracterizações das amostras estão apresentadas nas Tabelas 4.8 e 4.11.

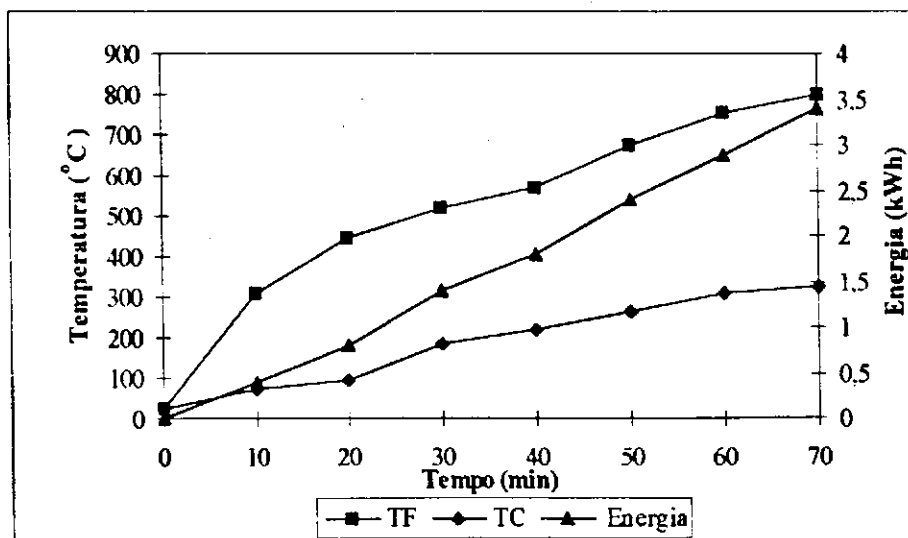


Figura 4.9 - Perfis de temperatura do forno (TF), da chaminé (TC) e consumo de energia em função do tempo (Batelada 07).

As Figuras 4.10 e 4.11, representam o comportamento do sistema sob o efeito da temperatura interna de 950°C recomendada para se queimar as argilas visando seu uso em cerâmica vermelha para a produção de tijolos e telhas (SOUZA SANTOS, 1992). Na Figura 4.10, observa-se que a temperatura desejada foi atingida aos 120 minutos de aquecimento, chegando a consumir 8,0 kW, para um consumo de 0,61 m<sup>3</sup>/h de hidrogênio. A Figura 4.11 representa uma batelada onde as válvulas do maçarico estavam completamente abertas, chegando a consumir 5,7 kW em 90 minutos de batelada, para um consumo de 0,58 m<sup>3</sup>/h de hidrogênio. Estas duas bateladas foram realizadas sem alterar o fluxo de hidrogênio durante o experimento. As equações obtidas com o auxílio do "software Excel", para as duas curvas de elevação de temperatura no interior do forno, considerando as perdas foram as seguintes:

$$TF = 324,1 \text{ Log}(t) + 181,45 \quad (\text{para a Figura 4.10}) \quad (4.1)$$

$$R = 0,97$$

$$TF = 370,58 \text{ Log}(t) + 180,26 \quad (\text{para a Figura 4.11}) \quad (4.2)$$

$$R = 0,96$$

Onde: T é a temperatura do forno (°C) e

t é o tempo (min)

Na batelada 08 foram queimadas as três amostras A-0, A-1 e A-2 e na batelada 09 apenas a amostra A-2. As caracterizações estão representadas respectivamente nas Tabelas 4.5, 4.9, 4.12 e 4.13.

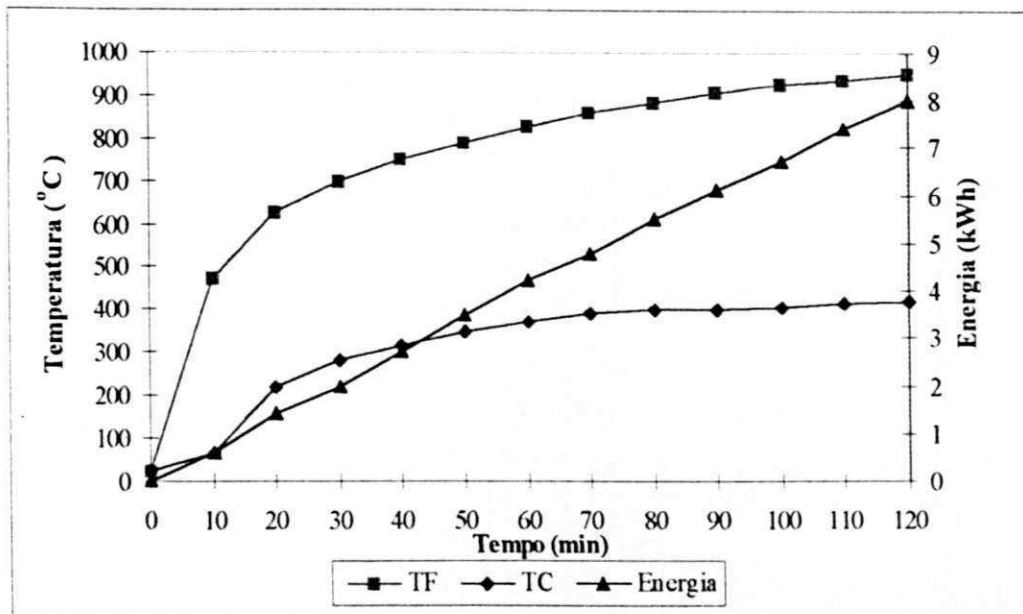


Figura 4.10 - Perfis de temperatura do forno, da chaminé e consumo de energia em função do tempo (Batelada 08).

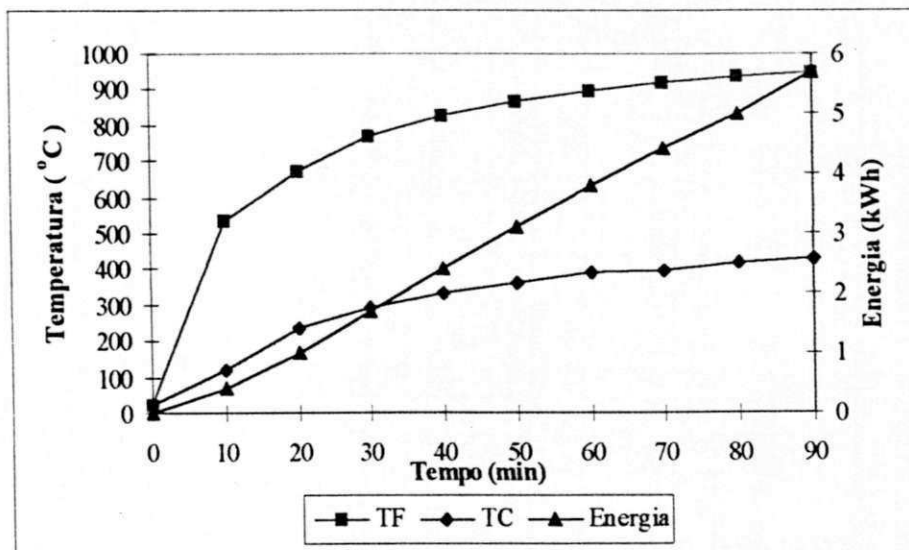


Figura 4.11 - Perfis de temperatura do forno (TF), da chaminé (TC) e consumo de energia em função do tempo (Batelada 09).

A título de ilustração a Figura 4.12 apresenta os perfis de temperatura do forno (TF), e da chaminé (TC), após o encerramento da batelada 09 com o forno fechado. Observa-se que ambas apresentam um comportamento exponencial decrescente. A curva da temperatura do forno mostra um taxa de resfriamento maior do que a taxa de resfriamento da chaminé, mesmo sabendo que a chaminé é uma das "fontes" de perda da temperatura do sistema. Obviamente, para esclarecer com mais detalhes, se faz necessário desenvolver um balanço de energia com o objetivo de determinar as perdas de calor do sistema durante o cozimento das argilas.

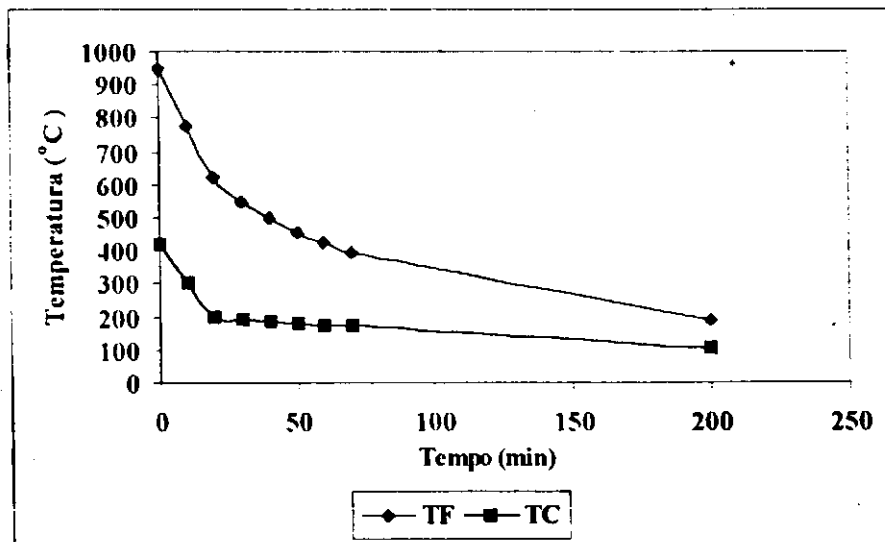


Figura 4.12 - Perfil de temperatura do forno (TF), e da chaminé (TC) em função do tempo (Batelada 09). Após o encerramento da batelada.

#### 4.4 - Caracterização das Amostras de Argilas

As amostras de argilas utilizadas neste trabalho, A-0, A-1, e A-2, rotuladas como amostras A-03, A-11 e A-05 no trabalho realizado por (MACEDO, 1997), foram secas a  $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  durante o período de 24 horas, e logo após foram realizados os ensaios preliminares de umidade de prensagem, retração linear e tensão de ruptura à flexão, para verificar sua possível aplicação para cerâmica vermelha. Os resultados dos ensaios apresentaram valores dentro do limite especificado por (SOUZA SANTOS, 1989).

Nas tabelas apresentadas a seguir apresentamos os resultados dos ensaios cerâmicos realizados nos corpos de prova queimados à diferentes temperaturas e tempos de queima.

**Tabela 4.1 - Características cerâmicas de argilas para cerâmica vermelha queimadas a  $820^{\circ}\text{C}$ , (A-0), tempo de queima 150 minutos (Batelada 02)**

Corpo de Prova	Cor	AA (%)	MEA ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	PA (%)	RL (%)	PF (%)	TRF ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )	TRF (Mpa)
1	Vermelho	6,66	2,11	14,06	0,25	4,61	-	-
2	Vermelho	5,62	2,08	11,69	0,76	4,72	42,95	4,38
3	Vermelho	5,13	1,96	10,08	0,93	4,77	32,01	3,26
4	Vermelho	8,82	2,00	17,69	0,20	4,84	18,80	1,91
5	Vermelho	6,14	2,12	13,02	0,17	4,61	39,80	4,05
6	Vermelho	4,86	2,10	10,21	0,65	4,88	34,81	3,55
<b>Média</b>	<b>Vermelho</b>	<b>6,21</b>	<b>2,06</b>	<b>12,79</b>	<b>0,49</b>	<b>4,74</b>	<b>33,67</b>	<b>3,43</b>
<b>E</b>	<b>Vermelho</b>	<b><math>\leq 25,00</math></b>	<b><math>\geq 1,70</math></b>	<b><math>\leq 35,00</math></b>	<b>NE</b>	<b>NE</b>	<b><math>\geq 58,86</math></b>	<b><math>\geq 6,00</math></b>

NE = não especificado

**Tabela 4.2 - Características cerâmicas de argilas para cerâmica vermelha queimadas a  $800^{\circ}\text{C}$ , (A-0), tempo de queima 140 minutos (Batelada 03)**

Corpo de Prova	Cor	AA (%)	MEA ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	PA (%)	RL (%)	PF (%)	TRF ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )	TRF (MPa)
7	Vermelho	7,78	2,10	16,32	0,08	4,89	26,11	2,66
8	Vermelho	7,89	2,10	16,54	0,17	4,28	30,22	3,08
9	Vermelho	8,17	2,10	16,92	0,13	4,28	24,41	2,49
10	Vermelho	8,54	2,07	17,65	0,05	4,49	24,77	2,53
11	Vermelho	7,54	2,07	16,02	0,13	4,09	37,15	3,78
12	Vermelho	7,38	2,12	15,74	0,13	4,22	38,34	3,91
<b>Média</b>	<b>Vermelho</b>	<b>7,93</b>	<b>2,09</b>	<b>16,53</b>	<b>0,11</b>	<b>4,37</b>	<b>30,17</b>	<b>3,07</b>
<b>E</b>	<b>Vermelho</b>	<b><math>\leq 25,00</math></b>	<b><math>\geq 1,70</math></b>	<b><math>\leq 35,00</math></b>	<b>NE</b>	<b>NE</b>	<b><math>\geq 58,86</math></b>	<b><math>\geq 6,00</math></b>

NE = não especificado

**Tabela 4.3 - Características cerâmicas de argilas para cerâmica vermelha queimadas a 860 °C (A-0), tempo de queima 120 minutos (Batelada 04)**

Corpo de Prova	Cor	AA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	RL (%)	PF (%)	TRF (kgf/cm <sup>2</sup> )	TRF (MPa)
13	Vermelho	6,04	2,15	12,96	0,02	4,71	44,67	4,55
14	Vermelho	6,87	2,11	14,49	0,02	4,84	33,94	3,46
15	Vermelho	5,71	2,13	12,17	0,12	4,86	53,89	5,49
16	Vermelho	6,71	2,13	14,26	0,17	4,84	40,32	4,11
17	Vermelho	7,24	2,11	15,24	-0,12	4,51	35,85	3,65
18	Vermelho	7,32	2,10	15,38	0,18	4,69	36,08	3,68
<b>Média</b>	<b>Vermelho</b>	<b>6,65</b>	<b>2,12</b>	<b>14,08</b>	<b>0,11</b>	<b>4,74</b>	<b>40,79</b>	<b>4,16</b>
<b>E</b>	<b>Vermelho</b>	<b>≤ 25,00</b>	<b>≥ 1,70</b>	<b>≤ 35,00</b>	<b>NE</b>	<b>NE</b>	<b>≥ 58,86</b>	<b>≥ 6,00</b>

NE = não especificado

**Tabela 4.4 - Características cerâmicas de argilas para cerâmica vermelha queimadas a 860 °C, (A-0), tempo de queima 80 minutos (Batelada 05)**

Corpo de Prova	Cor	AA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	RL (%)	PF (%)	TRF (kgf/cm <sup>2</sup> )	TRF (MPa)
19	Vermelho	5,39	2,10	11,30	0,17	4,72	45,72	4,66
20	Vermelho	5,72	2,09	11,95	0,12	4,66	61,78	6,30
21	Vermelho	6,46	2,05	13,25	0,13	5,15	69,59	7,09
22	Vermelho	8,17	1,99	16,22	-0,02	5,07	21,87	2,23
23	Vermelho	5,91	2,06	12,16	0,66	4,90	52,84	5,39
24	Vermelho	5,61	2,09	11,72	0	4,95	59,55	6,07
<b>Média</b>	<b>Vermelho</b>	<b>6,21</b>	<b>2,06</b>	<b>12,77</b>	<b>0,18</b>	<b>4,91</b>	<b>51,89</b>	<b>5,29</b>
<b>E</b>	<b>Vermelho</b>	<b>≤ 25,00</b>	<b>≥ 1,70</b>	<b>≤ 35,00</b>	<b>NE</b>	<b>NE</b>	<b>≥ 58,86</b>	<b>≥ 6,00</b>

NE = não especificado

**Tabela 4.5 - Características cerâmicas de argilas para cerâmica vermelha queimadas a 950 °C (A-0), tempo de queima 120 minutos (Batelada 08)**

Corpo de Prova	Cor	AA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	RQ (%)	PF (%)	TRF (kgf/cm <sup>2</sup> )	TRF (Mpa)
25	Vermelho	5,19	2,22	11,55	0,08	5,10	73,60	7,50
26	Vermelho	4,50	2,13	9,58	0,05	5,20	69,53	7,09
27	Vermelho	3,03	2,34	7,10	0,08	5,88	68,96	7,03
28	Vermelho	3,33	2,43	8,09	0,08	4,43	71,28	7,26
29	Vermelho	4,32	2,13	9,19	0,08	5,71	69,33	7,07
30	Vermelho	3,94	2,12	8,38	0,08	5,55	75,53	7,70
<b>Média</b>	<b>Vermelho</b>	<b>4,05</b>	<b>2,23</b>	<b>9,98</b>	<b>0,08</b>	<b>5,31</b>	<b>71,37</b>	<b>7,27</b>
<b>E</b>	<b>Vermelho</b>	<b>≤ 25,00</b>	<b>≥ 1,70</b>	<b>≤ 35,00</b>	<b>NE</b>	<b>NE</b>	<b>≥ 58,86</b>	<b>≥ 6,00</b>

NE = não especificado

Analisando-se os dados obtidos das características cerâmicas queimadas conforme mostram as Tabelas 4.1 a 4.5 correspondentes a amostra A-0, com relação as especificações segundo (SOUZA SANTOS, 1989). Observa-se o seguinte:

1. **Com relação à absorção de água**, a amostra A-0 satisfaz para todas as temperaturas de queima a especificação que exige um valor máximo de 25%. Os valores obtidos ficaram entre 4,05 a 7,93%.
2. **Com relação à massa específica aparente**, a amostra A-0 satisfaz para todas as temperaturas de queima a especificação que exige um valor mínimo de 1,70 g/cm<sup>3</sup>. Os valores obtidos ficaram entre 2,06 a 2,23 g/cm<sup>3</sup>.
3. **Com relação à porosidade aparente**, a amostra A-0 satisfaz para todas as temperaturas de queima a especificação que exige um valor máximo de 35%. Os valores obtidos ficaram entre 9,98 a 16,53%.
4. **Com relação à tensão de ruptura à flexão**, a amostra A-0 apresentou valor superior a 6,00 MPa que é o mínimo especificado, para somente a temperatura de queima de 950°C (Batelada 08).

Comparando-se agora os resultados obtidos para a amostra A-0 com valores limites determinados em laboratório por (BARZAGI E SALGE, 1982).

1. **Para tijolos maciços**, a amostra A-0 satisfaz para todas as temperaturas de queima a especificação que exige um valor mínimo de 2,00 MPa.
2. **Para tijolos furados**, a amostra A-0 apresentou valor superior a 5,50 MPa que é o mínimo especificado, para apenas a temperatura de queima de 950°C (Batelada 08). Com relação a absorção de água a especificação foi atendida para todas as temperaturas de queima que é de no máximo de 25%.
3. **Para telhas**, a amostra A-0 apresentou valor superior a 6,50 MPa que é o mínimo especificado, para apenas a temperatura de queima de 950°C (Batelada 08). Com relação a absorção de água a especificação foi atendida para todas as temperaturas de queima que é de no máximo de 20%.

## Caracterização da amostra A-1

Tabela 4.6 - Características cerâmicas de argilas para cerâmica vermelha queimadas a 860 °C, (A-1), tempo de queima 80 minutos (Batelada 05)

Corpo de Prova	Cor	AA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	RL (%)	PF (%)	TRF (kgf/cm <sup>2</sup> )	TRF (MPa)
1	Vermelho	3,35	1,93	6,47	0,08	7,27	201,44	20,53
2	Vermelho	5,18	1,91	9,90	0,13	6,75	213,86	21,80
3	Vermelho	5,09	1,93	9,81	0,03	7,51	213,48	21,76
4	Vermelho	0,12	2,05	0,25	-0,32	7,22	203,37	20,73
5	Vermelho	2,79	1,94	5,43	-0,12	7,24	195,39	19,92
6	Vermelho	4,27	1,93	8,25	-0,13	7,52	212,42	21,65
<b>Média</b>	Vermelho	<b>4,14</b>	<b>1,95</b>	<b>7,97</b>	<b>0,14</b>	<b>7,25</b>	<b>206,49</b>	<b>21,05</b>
<b>E</b>	Vermelho	<b>≤ 25,00</b>	<b>≥ 1,70</b>	<b>≤ 35,00</b>	<b>NE</b>	<b>NE</b>	<b>≥ 58,86</b>	<b>≥ 6,00</b>

NE = não especificado

Tabela 4.7 - Características cerâmicas de argilas para cerâmica vermelha queimadas a 700 °C, (A-1), tempo de queima 150 minutos (Batelada 06)

Corpo de Prova	Cor	AA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	RL (%)	PF (%)	TRF (kgf/cm <sup>2</sup> )	TRF (MPa)
7	Vermelho	6,90	2,16	14,90	0,20	4,99	94,70	9,65
8	Vermelho	6,72	2,16	14,52	0,10	5,24	83,16	8,48
9	Vermelho	6,60	2,14	14,14	0,13	16,3	72,18	7,36
10	Vermelho	6,90	2,15	14,88	0,15	5,12	61,42	6,26
11	Vermelho	8,31	2,08	17,29	0,50	5,07	44,23	4,51
12	Vermelho	6,94	2,16	15,01	0,06	4,75	71,70	7,31
<b>Média</b>	Vermelho	<b>7,06</b>	<b>2,14</b>	<b>15,12</b>	<b>0,19</b>	<b>5,03</b>	<b>71,23</b>	<b>7,26</b>
<b>E</b>	Vermelho	<b>≤ 25,00</b>	<b>≥ 1,70</b>	<b>≤ 35,00</b>	<b>NE</b>	<b>NE</b>	<b>≥ 58,86</b>	<b>≥ 6,00</b>

NE = não especificado

Tabela 4.8 - Características cerâmicas de argilas para cerâmica vermelha queimadas a 800 °C (A-1), tempo de queima 70 minutos, (Batelada 07)

Corpo de Prova	Cor	AA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	RL (%)	PF (%)	TRF (kgf/cm <sup>2</sup> )	TRF (MPa)
13	Vermelho	5,12	2,16	11,08	-0,42	7,38	83,21	8,48
14	Vermelho	5,24	2,14	11,24	-0,52	7,09	77,52	7,90
15	Vermelho	5,38	2,15	11,58	-0,43	7,17	77,23	7,87
16	Vermelho	4,90	2,15	10,53	-0,43	7,04	54,11	5,51
17	Vermelho	4,37	2,07	9,05	-0,79	7,45	81,45	8,30
18	Vermelho	6,14	2,13	13,05	-0,44	7,36	98,79	10,07
<b>Média</b>	Vermelho	<b>5,19</b>	<b>2,13</b>	<b>11,09</b>	<b>-0,51</b>	<b>7,25</b>	<b>78,72</b>	<b>8,50</b>
<b>E</b>	Vermelho	<b>≤ 25,00</b>	<b>≥ 1,70</b>	<b>≤ 35,00</b>	<b>NE</b>	<b>NE</b>	<b>≥ 58,86</b>	<b>≥ 6,00</b>

NE = não especificado



**Tabela 4.9 - Características cerâmicas de argilas para cerâmica vermelha queimadas a 950 °C (A-1), tempo de queima 120 minutos (Batelada 08)**

Corpo de Prova	Cor	AA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	RL (%)	PF (%)	TRF (kgf/cm <sup>2</sup> )	TRF (MPa)
19	Vermelho	3,91	2,11	8,24	-0,94	7,73	106,09	10,81
20	Vermelho	4,63	2,19	10,16	-1,01	7,54	110,25	11,24
21	Vermelho	4,88	2,16	10,55	-0,72	7,58	116,48	11,87
22	Vermelho	5,04	2,18	10,99	-0,89	7,50	115,06	11,73
23	Vermelho	4,85	2,17	10,55	-0,72	7,58	108,58	11,07
24	Vermelho	5,46	2,04	11,15	-0,84	7,67	116,36	11,86
<b>Média</b>	Vermelho	<b>4,80</b>	<b>2,14</b>	<b>10,27</b>	<b>-0,85</b>	<b>7,6</b>	<b>112,14</b>	<b>11,43</b>
<b>E</b>	Vermelho	<b>≤ 25,00</b>	<b>≥ 1,70</b>	<b>≤ 35,00</b>	<b>NE</b>	<b>NE</b>	<b>≥ 58,86</b>	<b>≥ 6,00</b>

NE = não especificado

Analisando-se os resultados da amostra **A-1**, com relação as especificações segundo (SOUZA SANTOS, 1989). Observa-se que:

1. **Com relação à absorção de água**, a amostra **A-1** satisfaz para todas as temperaturas de queima a especificação que exige um valor máximo de 25%. Os valores obtidos ficaram entre 4,14 a 7,06%
2. **Com relação à massa específica aparente**, a amostra **A-1** satisfaz para todas as temperaturas de queima a especificação que exige um valor mínimo de 1,70 g/cm<sup>3</sup>. Os valores obtidos ficaram entre 1,95 a 2,14 g/cm<sup>3</sup>
3. **Com relação à porosidade aparente**, a amostra **A-1** satisfaz para todas as temperaturas de queima a especificação que exige um valor máximo de 35%. Os valores obtidos ficaram entre 7,97 a 15,12%.
4. **Com relação à tensão de ruptura à flexão**, a amostra **A-1** apresentou valor superior a 6,00 MPa que é o mínimo especificado, para todas as temperatura de queima. Os valores obtidos ficaram entre 7,26 a 21,05 MPa.

Comparando-se agora os resultados obtidos para a amostra **A-1** com valores limites determinados em laboratório por (BARZAGI E SALGE, 1982).

1. **Para tijolos maciços**, a amostra **A-1** satisfaz para todas as temperaturas de queima a especificação que exige um valor mínimo de 2,00 MPa.
2. **Para tijolos furados**, a amostra **A-1** apresentou valor superior a 5,50 MPa que é o mínimo especificado, para todas as temperaturas de queima. Com relação a absorção de água a especificação que é de no máximo de 25% e foi atendida para todas as temperaturas de queima.

3. Para telhas, a amostra A-1 apresentou valor superior a 6,50 MPa que é o mínimo especificado, para todas as temperaturas de queima. Com relação a absorção de água a especificação que é de no máximo de 20% foi atendida para todas as temperaturas de queima.

Caracterização da amostra A-2.

**Tabela 4.10 - Características cerâmicas de argilas para cerâmica vermelha queimadas a 700 °C, (A-2), tempo de queima 150 minutos (Batelada 06)**

Corpo de Prova	Cor	AA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	RL (%)	PF (%)	TRF (kgf/cm <sup>2</sup> )	TRF (MPa)
1	Vermelho	10,39	1,93	20,11	0,07	6,58	30,54	3,11
2	Vermelho	9,965	1,93	19,30	0,07	7,09	49,45	5,04
3	Vermelho	10,47	1,90	19,90	0,05	7,71	35,84	3,65
4	Vermelho	11,41	1,88	21,46	0,07	6,89	32,34	3,30
5	Vermelho	12,56	1,84	23,20	0,05	6,77	33,20	3,38
6	Vermelho	11,06	1,92	21,24	0,07	3,20	23,81	2,42
<b>Média</b>	<b>Vermelho</b>	<b>10,98</b>	<b>1,90</b>	<b>20,87</b>	<b>0,06</b>	<b>6,37</b>	<b>34,20</b>	<b>3,49</b>
<b>E</b>	<b>Vermelho</b>	<b>≤ 25,00</b>	<b>≥ 1,70</b>	<b>≤ 35,00</b>	<b>NE</b>	<b>NE</b>	<b>≥ 58,86</b>	<b>≥ 6,00</b>

NE = não especificado

**Tabela 4.11 - Características cerâmicas de argilas para cerâmica vermelha queimadas a 800 °C (A-2), tempo de queima 70 minutos, (Batelada 07)**

Corpo de Prova	Cor	AA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	RL (%)	PF (%)	TRF (kgf/cm <sup>2</sup> )	TRF (MPa)
7	Vermelho	10,92	1,91	20,92	-0,40	9,08	38,15	3,89
8	Vermelho	11,09	1,91	21,23	-0,38	9,01	37,76	3,85
9	Vermelho	8,94	2,00	17,87	-0,68	9,47	50,54	5,15
10	Vermelho	10,21	1,95	19,95	-0,36	8,85	31,76	3,24
11	Vermelho	9,50	1,98	18,84	-0,42	8,82	49,00	4,99
12	Vermelho	10,26	1,95	20,00	-0,56	9,05	38,09	3,88
<b>Média</b>	<b>Vermelho</b>	<b>10,15</b>	<b>1,95</b>	<b>19,80</b>	<b>-0,47</b>	<b>9,05</b>	<b>40,88</b>	<b>4,17</b>
<b>E</b>	<b>Vermelho</b>	<b>≤ 25,00</b>	<b>≥ 1,70</b>	<b>≤ 35,00</b>	<b>NE</b>	<b>NE</b>	<b>≥ 58,86</b>	<b>≥ 6,00</b>

NE = não especificado

**Tabela 4.12 - Características cerâmicas de argilas para cerâmica vermelha queimadas a 950 °C (A-2), tempo de queima 120 minutos, (Batelada 08)**

Corpo de Prova	Cor	AA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	RL (%)	PF (%)	TRF (kgf/cm <sup>2</sup> )	TRF (MPa)
13	Vermelho	9,14	1,98	18,08	-1,05	9,70	100,64	10,26
14	Vermelho	7,55	2,05	15,46	-0,90	9,84	117,31	11,96
15	Vermelho	7,14	2,05	14,62	-1,11	9,81	93,46	9,53
16	Vermelho	6,76	2,07	13,97	-1,04	9,73	85,44	8,71
17	Vermelho	7,77	2,03	15,76	-1,13	9,74	82,74	8,43
18	Vermelho	5,88	2,10	12,33	-1,10	9,84	101,29	10,32
<b>Média</b>	<b>Vermelho</b>	<b>7,37</b>	<b>2,05</b>	<b>15,04</b>	<b>-1,06</b>	<b>9,78</b>	<b>96,81</b>	<b>9,87</b>
<b>E</b>	<b>Vermelho</b>	<b>≤ 25,00</b>	<b>≥ 1,70</b>	<b>≤ 35,00</b>	<b>NE</b>	<b>NE</b>	<b>≥ 58,86</b>	<b>≥ 6,00</b>

NE = não especificado

**Tabela 4.13 - Características cerâmicas de argilas para cerâmica vermelha queimadas a 950 °C (A-2), tempo de queima 90 minutos, (Batelada 09)**

Corpo de Prova	Cor	AA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	RQ (%)	PF (%)	TRF (kgf/cm <sup>2</sup> )	TRF (MPa)
19	Vermelho	6,07	1,88	11,39	-0,08	13,47	97,95	9,98
20	Vermelho	6,45	1,99	12,82	-0,13	11,39	84,96	8,66
21	Vermelho	5,61	1,99	11,21	-0,25	9,94	82,30	8,39
22	Vermelho	5,29	2,11	11,18	-0,17	5,92	106,17	10,82
23	Vermelho	6,09	1,95	11,89	-0,33	5,55	91,34	9,31
24	Vermelho	6,08	1,93	11,76	-0,25	7,74	91,84	9,36
<b>Média</b>	<b>Vermelho</b>	<b>5,93</b>	<b>1,98</b>	<b>11,71</b>	<b>0,20</b>	<b>9,00</b>	<b>92,43</b>	<b>9,42</b>
<b>E</b>	<b>Vermelho</b>	<b>≤ 25,00</b>	<b>≥ 1,70</b>	<b>≤ 35,00</b>	<b>NE</b>	<b>NE</b>	<b>≥ 58,86</b>	<b>≥ 6,00</b>

NE = não especificado

Analisando-se os resultados da amostra A-2, com relação as especificações segundo (SOUZA SANTOS, 1989). Observa-se que:

1. **Com relação à absorção de água**, a amostra A-2 satisfaz para todas as temperaturas de queima a especificação que exige um valor máximo de 25%. Os valores obtidos ficaram entre 5,93 a 10,98%.
2. **Com relação à massa específica aparente**, a amostra A-2 satisfaz para todas as temperaturas de queima a especificação que exige um valor mínimo de 1,70 g/cm<sup>3</sup>. Os valores obtidos ficaram entre 1,90 a 2,05 g/cm<sup>3</sup>.
3. **Com relação à porosidade aparente**, a amostra A-2 satisfaz para todas as temperaturas de queima a especificação que exige um valor máximo de 35%. Os valores obtidos ficaram entre 11,71 a 20,87%.

4. **Com relação à tensão de ruptura à flexão**, a amostra **A-2** apresentou valor superior a 6,00 MPa que é o mínimo especificado, somente para a temperatura de queima de 950°C (Batelada 08 e 09).

Comparando-se agora os resultados obtidos para a amostra **A-2** com valores limites determinados em laboratório por (BARZAGI E SALGE, 1982).

1. **Para tijolos maciços**, a amostra **A-2** satisfaz para todas as temperaturas de queima a especificação que exige um valor mínimo de 2,00 MPa.
2. **Para tijolos furados**, a amostra **A-2** apresentou valor superior a 5,50 MPa que é o mínimo especificado, somente para a temperatura de queima de 950°C (Batelada 08 e 09). Com relação a absorção de água a especificação que é de no máximo de 25% foi atendida para todas as temperaturas de queima.
3. **Para telhas**, a amostra **A-2** apresentou valor superior a 6,50 MPa que é o mínimo especificado, somente para a temperatura de queima de 950°C (Batelada 08 e 09). Com relação a absorção de água a especificação que é no máximo de 20% foi atendida para todas as temperaturas de queima.

## 5.0 - Conclusão

A partir da avaliação experimental do sistema de aquecimento e caracterização das argilas, conclui-se que:

- 1 - O eletrolisador operando na sua potência máxima, o forno atingirá a temperatura de queima de 950°C em 90 minutos, consumindo 6,4 kW de energia par um consumo de 0,89 m<sup>3</sup>/h de hidrogênio.
- 2 - A taxa de elevação de temperatura do forno é maior nos primeiros 30 minutos de operação, chegando a atingir aproximadamente 750°C. A partir deste ponto a taxa de elevação de temperatura diminui, aumentando apenas 200°C nos últimos 60 minutos de batelada até atingir 950°C em 90 minutos.
- 3 - A temperatura do vapor de água gerado que deixa a chaminé atingiu a temperatura máxima de 430°C.
- 4 - Foram estudadas três amostras de argilas do Estado da Paraíba, que foram queimadas para diferentes tempos e temperaturas visando a sua caracterização tecnológica para a aplicação em cerâmica vermelha. Após a caracterização as amostras apresentaram os seguintes resultados:

**Amostra A-0** - Apresentou condições satisfatórias para uso provável em cerâmica vermelha, segundo os critérios de (SOUZA SANTOS,1989), apenas para a temperatura de queima de 950°C. Para os critérios adotados por (BARZAGHI E SALGE, 1982), esta amostra apresentou para tijolos maciços condições satisfatórias em todas as temperaturas de queima, em relação aos tijolos furados e telhas essa amostra apresentou condições satisfatórias apenas para a temperatura de 950°C.

**Amostra A-1** - Apresentou condições satisfatórias para uso provável em cerâmica vermelha, segundo os critérios de (SOUZA SANTOS,1992), para todas as temperatura de queima. Tijolos maciços, tijolos furados e telhas essa amostra

apresentou condições satisfatórias para todas as temperaturas de queima, segundo os critérios adotados por (BARZAGHI E SALGE, 1982).

**Amostra A-2** - Apenas para a temperatura de queima de 950°C, esta amostra apresentou condições satisfatórias para uso provável em cerâmica vermelha, segundo os critérios de (SOUZA SANTOS,1989). Para os critérios adotados por (BARZAGHI E SALGE, 1982), em relação aos tijolos maciços, foi atendida para todas as temperaturas de queima, já para os tijolos furados e telhas essa amostra apresentou condições satisfatórias apenas para a temperatura de 950°C.

## 6 - Perspectivas

Em função dos dados obtidos onde se fez o uso do hidrogênio eletrolítico como combustível, se propõe as seguintes sugestões:

- 1 - Testar o forno com outros tipos de combustíveis usados em olarias, como o gás natural, para se comparar o rendimento térmico e a viabilidade econômica do sistema.
- 2 - Realizar um balanço de energia do sistema de aquecimento para se determinar as perdas de calor pelas paredes do forno e melhorar seu rendimento.
- 3 - Implantar um sistema de automação para se controlar a temperatura interna do forno em função da produção de hidrogênio.
- 4 - Introduzir um sistema de recuperação da carga térmica do vapor efluente do sistema de aquecimento, visando sua aplicação em outros processos ou até mesmo aproveitamento de energia.
- 5 - Introduzir painéis fotovoltaicos como fonte de energia para a produção de hidrogênio eletrolítico.
- 6 - Testa o sistema de aquecimento para produtos derivados do trigo.

---

**Referências Bibliográficas**

- ALVES, J.J., *Avaliação de Parâmetros de Combustão  $H_2 O_2$  obtidos a partir de um Reator Eletroquímico Bipolar* (Dissertação de Mestrado), DEQ/UFPB/ Campina Grande - PB, 1992.
- AMORIM, M. C. C., *Avaliação de um Sistema de Aquecimento fazendo uso de Hidrogênio Eletrolítico como Fonte de Energia* (Dissertação de Mestrado) DEQ/UFPB/ Campina Grande - PB, 1995.
- ANDRADE, N. C., *Avaliação de uma Soldadora Oxi-Hidrogênica com Adição de Oxigênio* (Dissertação de Mestrado)DEQ/UFPB/Campina Grande- PB, 1993.
- BARZAGHI, L. e SALGE A., *Argilas para Materiais de Construção*, Cerâmica 28(151), 289(1982)
- BOCKRIS, J. O. M., *Energy, The Solar - Hydrogen Alternative*. The Architectural Press Ltd. , London, 1976.
- BUENO, W. A., *Ligação de Hidrogênio*, Editora McGraw-Hill do Brasil, São Paulo, SP, 1978.
- CAMPOS, R. F., *Tecnologia Brasileira na Produção de Hidrogênio*. Equipamentos Villares, 1985.
- CASPER, M. S., *Hydrogen Manufacture by Electrolisis, Thermal Decompositional Unusual Techiniques*, Noyes Data Corporation, Park Ridje, New Jersey, USA., 1978.
- COX, K. E. & WILLIAMSON, Jr. K. D, *Hydrogen: It's Technology and Implications*, vol. 1 CRC Press, Clereland, 1977.
- GOLDFARB, J., FRANÇA, K., PALOMINO, G. N. e ALVES, J. J. N., *Opção Alternativa para produção de Energia em Alta Escala no Nordeste*, IV Encontro Regional de Química, Aracajú, SE, novembro, 1989.



- LABORDE, H. M., LAMY, C. e LEGER, J. M., *Etud Prospective Sur Léetat Actuel De La Connaissance Dans Le Domaine Des Piles à Combustible Hydrogène Oxygène À Electrolyte Polymère Cationique*, Contrat nº 896/CNES/93/0990. Rapport Final, Avril 1995.
- MACEDO, S. R., *Estudo das Matérias Primas e Tijolos Cerâmicos Furados Produzidos no Estado da Paraíba*, (Dissertação de Mestrado) DEQ/UFPB/Campina Grande- PB, 1997
- Manual de Segurança para o Hidrogênio, CODETEC - *Companhia de Desenvolvimento Tecnológico*, Campinas - SP.
- MOURA, J. C., *Manual de Segurança para o Hidrogênio*. CODETEC, UNICAMP, Campinas, SP, 1980.
- PEQUENO, F. S., *Aplicação do Hidrogênio Eletrolítico para fins de Aquecimento de Ambiente Através de um Trocador de Calor Convectivo* (Dissertação de Mestrado) DEQ/UFPB/ Campina Grande - PB, 1996.
- PERRIER, J. L., *Energia solar e Hidrogênio*. Editorial Presença, Lisboa, Portugal, 1980.
- PERRY, R. H. e CHILTON, C. H., *Manual de Engenharia Química*, 5ª Edição, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro - RJ, 1986.
- PILLA, L., *Físico Química, volume 2*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, RJ, 1980.
- PLETCHER, D. E WALSCH, F. C., *Industrial Electrochemistry*. Edit. Blackie Academic e Professional, Edition 1993.
- SOBRINHO, M. A. M., *Estudo de Sistema de Aquecimento de Ambiente Utilizando Hidrogênio Eletrolítico como Combustível* (Dissertação de Mestrado) DEQ/UFPB/ Campina Grande - PB, 1995.

SILVA, E.P., *Introdução à Tecnologia e Economia do Hidrogênio*, Editora da Unicamp, Campinas, SP, 1991.

SOUZA SANTOS, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª Edição, v. 1 Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo - SP, 1989.

TICIANELLI, E. A., *Sistemas Eletroquímicos de Geração e Aproveitamento de Hidrogênio, Eletrolisadores e Células Combustíveis*. Fontes Alternativas de Energia, Projeto FINEP/PNDU/UNESCO, Brasil, 1985.

## APÊNDICE A

## Propriedade Físicas e Químicas do Hidrogênio

Símbolo Químico	H
Peso Molecular	2,016
Estado de Agregação CNTP (0°C, 760mmHg)	gás incolor
Massa Específica (kg/Nm <sup>3</sup> )	0,08987
Ponto de Ebulição a 760mmHg (°C)	-252,78
Calor Específico (C <sub>p</sub> ) cal/mol K	
C <sub>p</sub> = a + b(T) + c (T) <sup>2</sup>	a = 6,424 b = 0,1039 x 10 <sup>-2</sup> c = -0,0078 x 10 <sup>-5</sup>
Limites de Inflamabilidade	95% H <sub>2</sub> + 5% O <sub>2</sub>
Limites de Inflamabilidade com o Ar	4,1 a 75% H <sub>2</sub>
Temperatura de ignição com Oxigênio	450°C
Temperatura de ignição com Ar	510°C
Umidade do Gás Saturado a 760 mmHg	
g H <sub>2</sub> O/Nm <sup>3</sup> gás seco	32°C 40 g H <sub>2</sub> O/Nm <sup>3</sup> 25°C 26,64 g H <sub>2</sub> O/Nm <sup>3</sup>
Calor de Combustão	25°C -241,8kJ/mol
Massa Específica do H <sub>2</sub> liq. (-253°C, 1atm)	0,0708g/cm <sup>3</sup>
Calor de Vaporização (-253°C, 1atm)	107,0cal/g
Calor de Fusão (-259,21°C, 1atm)	14,0cal/g
C <sub>p</sub> /C <sub>v</sub> a 21°C	1,41
Temperatura Crítica	-240,0°C
Pressão Crítica	12,8atm
Densidade Crítica	0,0301g/cm <sup>3</sup>
Solubilidade em Água (0°C)	0,0214v/v H <sub>2</sub> O
Solubilidade em Água (15°C)	0,019v/v H <sub>2</sub> O

MANUAL COMPANHIA DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

## APÊNDICE B

## Principais Processos de Geração de Hidrogênio

<b>Processo</b>	<b>Insumos Básicos</b>	<b>Fonte Primária de Energia</b>
Eletrólise Convencional	Água	Eletricidade
Eletrólise Avançada	Água	Eletricidade
Reforma – Vapor de Hidrocarbonetos	Hidrocarbonetos Leves (metano, nafta) + Água	Calor Gerado pela Queima de Hidrocarbonetos
Oxidação Parcial de Óleos Pesados	Hidrocarbonetos Pesados + Água	Calor Gerado pela Queima de Hidrocarbonetos
Oxidação Parcial de Carvão	Carvão + Água	Calor Gerado pela Queima do Carvão
Termoquímica	Água	Calor Gerado por Usinas Nucleares
Quebra da Água a Altas Temperaturas	Água	Calor Gerado por Usinas Nucleares
Eletrólise Fotovoltaica	Água	Radiação Solar

(SILVA, 1991)

## APÊNDICE C

Tabela C.1 – Dados Relativos a Figura 4.1

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Energia (kWh)
0	25	0.0
10	136	0.2
20	200	0.4
30	263	0.7
40	295	0.9
50	316	1.1
60	336	1.4
70	352	1.6
80	366	1.8
90	379	2.1
100	390	2.3
110	400	2.5
120	410	2.7

Tabela C.2 – Dados Relativos a Figura 4.2

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Energia (kWh)
0	25	0.0
10	186	0.1
20	243	0.2
30	275	0.3
40	298	0.4
50	317	0.5
60	332	0.6
70	345	0.7
80	357	0.8
90	368	1.0
100	377	1.1
110	386	1.2
120	393	1.3
130	400	1.4

Tabela C.3 – Dados Relativos a Figura

4.3

Tempo (min)	TF (°C)	TC (°C)	Energia (kWh)
0	25	25	0.0
10	225	40	0.1
20	287	50	0.3
30	330	60	0.5
40	360	70	0.8
50	400	80	0.9
60	430	100	1.1
70	455	144	1.4
80	475	159	1.6
90	497	173	1.8
100	515	185	2.0
110	532	196	2.2
120	548	204	2.5
130	562	211	2.7
140	575	219	2.9
150	655	270	3.3
160	678	290	3.6
170	716	305	3.9
180	740	321	4.2

Tabela C.4 – Dados Relativos a Figura

4.4

Tempo (min)	TF (°C)	TC (°C)	Energia (kWh)
0	25	25	0.0
10	160	40	0.1
20	210	48	0.3
30	240	54	0.5
40	259	59	0.6
50	280	62	0.8
60	296	66	1.0
70	310	67	1.2
80	340	73	1.4
90	350	79	1.8
100	530	183	2.0
110	615	224	2.4
120	675	253	2.8
130	722	280	3.2
140	762	307	3.6
150	822	346	4.0

Tabela C.5 – Dados Relativos a Figura

4.5

Tempo (min)	TF (°C)	TC (°C)	Energia (kWh)
0	25	25	0.0
10	257	57	0.2
20	300	70	0.3
30	323	74	0.5
40	346	79	0.6
50	370	84	0.8
60	565	187	1.2
70	637	230	1.6
80	678	257	2.0
90	714	283	2.4
100	738	301	2.8
110	758	319	3.2
120	773	338	3.6
130	786	350	4.0
140	800	360	4.4

Tabela C.6 – Dados Relativos a Figura

4.6

Tempo (min)	TF (°C)	TC (°C)	Energia (kWh)
0	25	25	0.0
10	390	83	0.2
20	564	174	0.6
30	643	221	1.0
40	695	257	1.4
50	732	284	1.8
60	761	308	2.2
70	786	332	2.5
80	806	349	2.9
90	824	361	3.3
100	839	374	3.6
110	852	385	4.0
120	860	396	4.4

Tabela C.7 – Dados Relativos a Figura

4.7

Tempo (min)	TF (°C)	TC (°C)	Energia (kWh)
0	25	25	0,0
10	410	92	0,6
20	580	184	1,0
30	653	225	1,4
40	729	274	1,8
50	775	307	2,2
60	812	335	2,6
70	842	358	2,9
80	860	380	3,1

Tabela C.8 – Dados Relativos a Figura

4.8

Tempo (min)	TF (°C)	TC (°C)	Energia (kWh)
0	25	25	0,0
10	149	<b>39</b>	0,1
20	245	<b>57</b>	0,3
30	349	<b>70</b>	0,5
40	406	<b>88</b>	0,7
50	448	<b>99</b>	0,9
60	447	101	1,2
70	500	113	1,4
80	538	153	1,7
90	554	156	1,9
100	568	168	2,2
110	580	178	2,4
120	593	190	2,7
130	643	240	3,0
140	675	255	3,2
150	693	285	3,6
153	700	290	3,7

Tabela C.9 – Dados Relativos a Figura

4.9

Tempo (min)	TF (°C)	TC (°C)	Energia (kWh)
0	25	25	0,0
10	312	75	0,4
20	447	95	0,8
30	520	183	1,4
40	568	219	1,8
50	674	267	2,4
60	754	308	2,9
70	800	324	3,4

Tabela C.10 -Dados Relativos a Figura

4.10

Tempo (min)	TF (°C)	TC (°C)	Energia (kWh)
0	25	25	0,0
10	473	<b>65</b>	0,6
20	627	<b>220</b>	1,4
30	699	<b>283</b>	2,0
40	752	<b>318</b>	2,7
50	790	<b>347</b>	3,5
60	828	<b>375</b>	4,2
70	861	<b>394</b>	4,8
80	887	<b>400</b>	5,5
90	908	<b>403</b>	6,1
100	928	<b>405</b>	6,7
110	940	<b>416</b>	7,4
120	950	<b>420</b>	8,0

Tabela C.11 - Dados Relativos a Figura

4.11

Tempo (min)	T.F (°C)	TC (°C)	Energia (kWh)
0	25	25	0,0
10	534	118	0,4
20	670	235	1,0
30	770	295	1,7
40	828	335	2,4
50	866	364	3,1
60	896	391	3,8
70	922	396	4,4
80	939	418	5,0
90	950	430	5,7

Tabela C.12 – Dados Relativos a Figura

4.12

Tempo (min)	TF (°C)	TC (°C)
0	950	420
10	780	300
20	626	196
30	552	189
40	499	185
50	459	180
60	424	175
70	395	171
200	192	105



## APÊNDICE D

### Produção de hidrogênio

A tensão prática aplicada na célula é de aproximadamente 2,0 volts e a energia despendida no processo eletrolítico para manter uma produção de 1 m<sup>3</sup>/h de hidrogênio é:

$$E_o = 2,393 \times V \left( \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3 \text{H}_2} \right) \quad (2.29)$$

$$E_n = 4,786 \text{ kWh}$$

De acordo com os dados experimentais do consumo de energia, em 90 minutos (1,5 horas) batelada 09, são consumidos 6,4 kWh, então:

$$4,786 \text{ kWh} \longrightarrow 1 \text{ m}^3 \text{ H}_2$$

$$5,70 \text{ kWh} \longrightarrow X \text{ (m}^3 \text{ H}_2)$$

$$X = 1,19 \text{ m}^3 \text{ de H}_2 \text{ em 90 minutos (1,5 horas)}$$

Logo em uma hora são consumidos 0,79 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h. Calculando-se a eficiência da célula eletrolítica pela Equação 2.15, obtém-se o valor de  $\eta = 74\%$ . Multiplicando-se a eficiência por 0,79 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h, o volume real da produção de hidrogênio de 0,58 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h.

Aplicando o mesmo procedimento para as demais bateladas, obtemos a tabela abaixo.

Tabela D.1 - Consumo de Energia e Hidrogênio

Batelada	Temp. do Forno (°C)	Tempo (min)	Cons. de Energia (kWh)	Cons. de H <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /h)
01	740	180	4,2	0,23
02	820	150	4,0	0,24
03	800	140	4,4	0,29
04	860	120	4,4	0,34
05	860	80	3,1	0,36
06	700	153	3,7	0,22
07	800	70	3,4	0,31
08	950	120	8,0	0,61
09	950	90	5,7	0,58