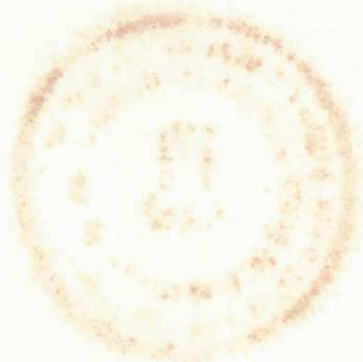


[REDACTED]



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIENCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DE PARAMETROS DA COMBUSTÃO H_2/O_2 OBTIDOS A PARTIR DE
UM REATOR ELETROQUÍMICO BIPOLAR

JOSÉ JAILSON NICÁCIO ALVES

Campina Grande - Paraíba

1992

OSÉ JAILSON NICÁCIO ALVES

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DA COMBUSTÃO H₂/O₂ OBTIDOS A PARTIR DE
UM REATOR ELETROQUÍMICO BIPOLAR**

Dissertação apresentada ao curso
de mestrado em Engenharia Química
da Universidade Federal da Parai-
ba, em cumprimento às exigências
para obtenção do Grau de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

SUB-ÁREA: ELETROQUÍMICA

ORIENTADOR: Prof. GUILLERMO NAHUI PALOMINO (Ph. D.)

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

Campina Grande

1992



A474a Alves, Jose Jailson Nicacio
Avaliacao de parametros da combustao H2O2 obtidos a partir de um reator eletroquimico bipolar / Jose Jailson Nicacio Alves. - Campina Grande, 1992.
126 f.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

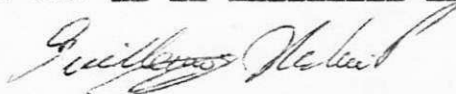
1. Eletroquimica 2. Eletroquimica Bipolar 3. Dissertacao I. Palomino, Guillermo Nahui, Dr. II. Goldfarb, Julio, M.Sc. III. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB)

CDU 544.6(043)

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DA COMBUSTÃO H_2/O_2 OBTIDOS A PARTIR DE
UM REATOR ELETROQUÍMICO BIPOLAR

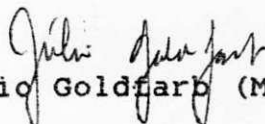
JOSÉ JAILSON NICÁCIO ALVES

Dissertação aprovada em: 07 de fevereiro de 1992



Prof. Guillermo Nahui Palomino (Ph. D.)

- Orientador -



Prof. Júlio Goldfarb (M. Sc.)

- Co-orientador -



Prof. Kepler Borges França (Ph. D.)

- Examinador -

Campina Grande - Paraíba

1992

DEDICATÓRIA

A meus Pais José Alves e Eunice

A meus irmãos

A Analúcia

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo estímulo e apoio financeiro.

A Universidade Federal da Paraíba e Coordenação do Mestrado em Engenharia Química, na pessoa do coordenador Kepler Borges França, que tornaram possível esta realização.

Ao Núcleo de Energia - NERG, na pessoa do seu coordenador Edgar R. B. Filho, pelo acolhimento, apoio, materiais e serviços, excenciais para a realização deste trabalho.

Ao Professor Guillermo Nahui Palomino, pela orientação segura, disposição incansável e amizade.

Ao Professor Júlio Goldfarb, pelo carisma, atenção, incentivo, sugestões e incansável dedicação na construção do equipamento e elaboração deste trabalho.

Ao professor Michel F. Fossy, chefe do Departamento de Engenharia Química, pelo empenho para minha realização profissional, trazendo muito incentivo para a conclusão deste Trabalho.

Ao professor Ramdayal Swarnakar pelas observações e colaboração.

Ao engenheiro João Bosco Marinho da Costa, pela contribuição na construção do equipamento, sugestões e amizade.

Aos Funcionários do NERG, em especial a Jorge E. S. Serey, Sérgio B. Gusmão e Cândido S. Filho, pela contribuição e dedicação para esta realização.

Aos professores e colegas de curso, pela consideração, convívio e participação direta ou indireta nesta realização.

RESUMO

O presente trabalho consistiu no projeto, desenvolvimento e aperfeiçoamento de um sistema eletroquímico para produção dos gases hidrogênio e oxigênio a partir da água, para fins de corte e solda de metais, tendo como núcleo principal um reator eletroquímico bipolar onde são gerados os gases. Os elementos periféricos responsáveis pela pressão e modificações da chama tornam o sistema altamente seguro. O hidrogênio (combustível) e o oxigênio (comburente) são produzidos no eletrolisador de água pela passagem de corrente elétrica através deste e, após serem tratados em outras unidades do sistema, são então queimados em um maçarico. O produto desta combustão é essencialmente a água, não promovendo assim, qualquer traço de poluição ao meio ambiente.

Levantou-se dados de rendimento do sistema, curva de polarização e efeito de alguns fluidos orgânicos e água na chama H_2/O_2 , que permitiram a avaliação do sistema.

O trabalho desenvolvido, pioneiro e único no Nordeste brasileiro, é mais um passo no domínio nacional da tecnologia do hidrogênio e desejamos que venha contribuir para tal.

ABSTRACT

The present work consists of projecting, developing and improving of an electrochemical system for the production of hydrogen and oxygen gases from water, which are used for metal cutting and soldering, using a bipolar electrochemical reactor where the gases are generated, as the principal nucleus. The peripherics units of the reactor responsible for the pressure and flame control makes the system highly secure. The hydrogen (fuel) and the oxygen (causing combustion) are produced in a water electrolyzer by passing an electric current through it and after getting treated in other units of the system are burnt in welding torch. The product of the combustion is essentially water that does not pollute the environment.

Data on the system efficiency, polarization curves and effect of some organic liquids and water were obtained for H_2/O_2 flame that enabled the evaluation of the system.

The work developed, unique and pioneer in the northeast of Brazil, is a step forward in national domination of the hydrogen technology and we hope that it contributes in this objective.

INDICE

I - Introdução	1
II - Fundamentos teóricos	6
2.1 - Uma visão geral da tec. de produção de hidrogênio	6
2.2 - Princípios de eletrólise da água	7
2.2.1 - Reações na eletrolise da água	7
2.2.1.1 - Reação de evolução do hidrogênio ...	8
2.2.1.2 - Reação de evolução do oxigênio	11
2.2.3 - A tensão de decomposição	12
2.2.4 - Eficiência de corrente e de tensão	17
2.2.5 - Sobretensões	19
2.2.5.1 - Sobretensão de ativação	20
2.2.5.2 - Sobretensão de concentração	23
2.2.5.3 - Sobretensão de resistência	29
2.2.6 - Energia requerida na eletrólise	30
2.2.7 - Efeito da pressão na voltagem de decompo- sição	36
2.3 - Aspectos relativos ao projeto de um eletrolisador..	41
2.3.1 - Componentes básicos de um sistema de ele- trólise da água	42
2.3.1.1 - Eletrólito	42
2.3.1.2 - Eletrodos	43
2.3.1.3 - Reservatorio	44

2.3.1.4 - Separador	45
2.3.2 - Tipos básicos de eletrolisadores	46
2.3.2.1 - Eletrolisadores convencionais ...	47
2.3.2.1.1 - Eletrolisadores unipolares	47
2.3.2.1.2 - Eletrolisadores bipolares .	48
2.3.2.2 - Eletrolisadores avançados	48
III - Trabalho experimental.....	52
3.1 - Objetivos	52
3.2 - Descrição do sistema	53
3.2.1 - Eletrolisador	55
3.2.2 - Reservatório	58
3.2.3 - Trocador de calor	58
3.2.4 - Sistema de purificação	60
3.2.4.1 - Vaso de tomada de medidas	60
3.2.4.2 - Selo de óleo	62
3.2.5 - Selos controladores de chama	62
3.2.5.1 - Selo de álcool	64
3.2.5.2 - Selo de benzina	64
3.2.6 - Pressostato	66
3.2.7 - Fonte de alimentação	66
3.2.8 - Disposição espacial do sistema	66
3.3 - Operação com a máquina oxi-hidrogênica	68
3.3.1 - Instalação	68

3.3.2 - Procedimentos para partida	68
3.3.3 - Acendimento e regulagem da chama	68
3.3.4 - Apagamento e procedimentos de parada	70
3.4 - Manutenção	70
3.4.1 - Água de alimentação	71
3.4.2 - Álcool e benzina	71
3.4.3 - Limpeza interna	71
3.5 - Segurança	71
3.6 - Material Utilizado	72
IV - Resultados e discussões	74
4.1 - Curva de polarização	74
4.1.1 - Efeito da temperatura	74
4.1.2 - Efeito da concentração	80
4.2 - Aspectos de chama	83
4.2.1 - Água	83
4.2.2 - Éter	83
4.2.3 - Benzina	84
4.2.4 - Gasolina	84
4.2.5 - Acetona	84
4.2.6 - Álcool	85
4.3 - Rendimento do sistema	86

4.4 - Tempo de estabilização e flutuações na corrente ...	89
V - Conclusões e recomendações	92
Bibliografia	95
Apêndice A	101
Apêndice B	104
Apêndice C	106
Apêndice D	108
Apêndice E	109
Apêndice F	110
Apêndice G	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Variação da corrente com a tensão aplicada	14
Figura 2.2 - Camada de difusão sobre a superfície do eletrodo	25
Figura 2.3 - A aproximação de Nerst	26
Figura 2.4 - Variação da densidade de corrente de difusão com a sobretensão de concentração	28
Figura 2.5 - Curvas de voltagem versus temperatura para a eletrólise	35
Figura 2.6 - Esquemas dos arranjos unipolares (a) e bipolares para células eletrolíticas convencionais ...	49
Figura 2.7 - Esquema de operação de uma célula eletrolítica avançada utilizando polímero sólido como eletrólito	51
Figura 3.1 - Fluxograma do Processo	54
Figura 3.2 - Eletrolizador	56
Figura 3.3 - Eletrodo em aço inoxidável	57

Figura 3.4 - Gacheta em borracha comercial	57
Figura 3.5 - Reservatório e Trocador de calor	59
Figura 3.6 - Vaso de tomada de medidas	61
Figura 3.7 - Selo de óleo	63
Figura 3.8 - Selos controladores de chama	65
Figura 3.9 - Disposição espacial do sistema	67
Figura 4.1 - Relação tensão corrente na temperatura inicial de operação (25 °C)	75
Figura 4.2 - Relação tensão corrente numa temperatura ligei- ramente superior a temperatura ambiente	76
Figura 4.3 - Relação tensão corrente para uma temperatura um pouco maior que a ambiente	77
Figura 4.4 - Relação tensão corrente numa temperatura bas- tante superior a temperatura inicial	78
Figura 4.5 - Relação tensão corrente na temperatura normal de operação do eletrolisador (70 °C)	79

Figura 4.6 - Comparação das curvas de polarização a uma concentração de 3% em peso de KOH nas temperaturas inicial (25 °C) e normal de operação (70 °C) ...81

Figura 4.7 - Comparação das curvas de polarização a temperatura ambiente (25 °C) nas concentrações de 3 e 5% em peso de KOH82

Figura 4.8 - Rendimento do eletrolisador em função da concentração de KOH e da temperatura88

Figura 4.9 - Tempo de estabilização do sistema e flutuações na corrente90

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1 - Tensão de decomposição e sobretensão na
eletrólise de soluções aquosas 1N com
eletrodos de platina13
- Tabela 4.1 - Dados de produção dos gases, consumo de
energia elétrica e cálculo da eficiência
térmica do eletrolisador86

LISTA DE SÍMBOLOS

- Ao - Energia padrão de Helmholtz
- a, a', b, b' - Constantes da equação de Tafel
- C - Concentração
- Ce - Concentração do eletrólito na superfície do eletrodo
- Cs - Concentração do eletrólito no seio da solução
- D - Coeficiente de difusão de íons
- E - Tensão prática
- E^o - Tensão de decomposição padrão da água
- E₁ - Tensão de decomposição nas condições ambientes (25 °C e 1 atm)
- Ep - Tensão de decomposição como função da pressão
- Erev - Tensão mínima de decomposição
- Et - Energia teórica
- Er - Energia real
- e⁻ - elétron livre
- ef_e - Eficiência energética
- ef_i - Eficiência de corrente
- ef_v - Eficiência de voltagem
- F - Constante de Faraday = 96.500 C
- G - Vasão volumétrica dos gases
- Gr, Gp - Energia livre padrão de reagentes e produtos
- ΔGo - Variação da energia livre de Gibbs
- H - Hidrogênio
- ΔH - Variação de entalpia
- Hads - Hidrogênio adsorvido
- i_t - corrente útil
- i_r - Corrente total fornecida

I - intensidade de corrente
J - Densidade de corrente total
J_o - Densidade de corrente de troca
J_l - Densidade de corrente limite
K - Condutividade elétrica do eletrólito
k - Percentual oxigênio/gás combustível sem inertes
k_i - Percentual volumétrico do constituinte gasoso combustível
"i" na mistura gás/oxigênio com inertes
K_i - Percentual volumétrico da espécie "i" combustível na mistura gás/oxigênio sem inertes
M - Metal do eletrodo
n - número de moles
N_A - Fluxo difusional de massa
Ox - Forma oxidada de uma espécie
P H₂ - Pressão do hidrogênio
P O₂ - Pressão do oxigênio
P - pressão de operação do eletrolisador
Q - Quantidade de energia elétrica
REH - Reação de evolução do hidrogênio
REO - Reação de evolução do oxigênio
R - Constante universal dos gases
R' - Resistência elétrica
ΔS - Variação de entropia
T - Temperatura
ΔV - Variação de volume
V_c - Velocidade de chama
z - Número de elétrons transferidos

ALFABETO GREGO

α - Coeficiente de transferência de massa

δ_c - Espessura da camada de concentração

η_{total} - Sobretensão total

η_A - Sobretensão de ativação

η_c - Sobretensão de concentração

η_o - Sobretensão de Resistência

1 - INTRODUÇÃO

Uma classificação da história da humanidade em períodos segundo as fontes de energia predominantemente utilizadas, levaria necessariamente à classificação do presente momento como a Era do Petróleo. De fato, esta é a fonte básica de produção de combustíveis e geração de energia da maior parte das nações do mundo atualmente. Iniciada no começo do século XX, esta era tem final indeterminado, mas que seguramente ocorrerá, no mais tardar, com a redução das reservas mundiais de petróleo. Sempre existiu muita polêmica sobre a extensão destas reservas, conhecidas ou estimadas, e o tempo que o homem levará para esgotá-las. Entretanto, um fato é incontestável: poder-se-a levar 20, 30 ou até 100 anos, mas a quantidade de petróleo existente é finita, esgotável e impossível de ser reposta. A diminuição da produção mundial de petróleo seguir-se-à o aparecimento de uma nova etapa para a humanidade, onde outro(s) energético(s) deverá(ão) ser produzido(s) ou explorado(s), suprimindo a demanda de energia, aliás sempre crescente. Muitos pesquisadores e estudiosos acreditam, entretanto, que o fim da Era do Petróleo se dará antes do esgotamento das reservas mundiais deste energético. De fato, o surgimento desta era se deu muito antes do esgotamento da principal fonte de energia que caracterizou a etapa anterior, no caso o carvão. Esta antecipação foi devida ao desenvolvimento tecnológico, que propiciou um grande salto em termos de eficiência, operacionabilidade, economia e diversificação, obtidos com o uso dos derivados do petróleo.

Como substitutos aos combustíveis derivados do petróleo muitos energéticos têm sido considerados como possíveis. Entre esses, o hidrogênio tem reunido uma quase unanimidade como um dos mais promissores e prováveis combustíveis do futuro, devendo ocupar um lugar de destaque na matriz energética de diversas nações. Imagina-se que o hidrogênio, já no início do próximo século, poderá antecipar o final da Era do Petróleo, uma vez que apenas recentemente esta tecnologia vem sendo pesquisada de forma intensiva, o que possibilitará, mesmo a curto prazo, descobertas e aperfeiçoamentos importantes, talvez suficientes para dar início a uma nova revolução nos meios e sistemas de utilização de energia. O hidrogênio, apesar de conhecido desde o século XVI, só a partir do desenvolvimento do processo de síntese da amônia em 1913 e da primeira Guerra Mundial (1914-1919), passou a apresentar um interesse industrial, sendo produzido em maior quantidade. Entretanto, apenas a partir da segunda Guerra Mundial (1939-1945), através da redução de custos devido ao desenvolvimento tecnológico e aos baixos preços do gás natural é que passou a ser produzido e utilizado em larga escala. De fato, a partir daí, o crescimento de seu consumo tem sido notadamente acentuado: $2 \times 10^9 \text{ m}^3$ em 1945; $60 \times 10^9 \text{ m}^3$ em 1962; $140 \times 10^9 \text{ m}^3$ em 1968; $260 \times 10^9 \text{ m}^3$ em 1973 (valores estimados), chegando atualmente por volta de $1000 \times 10^9 \text{ m}^3$ (SILVA, 1991). As tecnologias modernas de geração e utilização do hidrogênio são ainda mais recentes, datando dos anos 60, a partir dos programas espaciais. O grande volume de recursos dispendidos por diversas nações, associado ao número de pesquisadores e técnicos atualmente envolvidos na pesquisa e

desenvolvimento da tecnologia do hidrogênio, tem sido responsável pelos enormes avanços ocorridos nesta área, permitindo prever-se para breve novas aplicações e tecnologias de geração e utilização do hidrogênio.

Entretanto, faz-se necessário ressaltar que o hidrogênio não é uma fonte primária de energia, não sendo encontrado em minas ou jazidas, nem produzido, pelo menos em quantidades consideráveis, 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, potencial, etc. Reciprocamente, o hidrogênio pode ser reconvertido em muitos casos na fonte primária original, ou em outra forma de energia, ou ainda outro energético. Tudo isso com elevados ou razoáveis graus de eficiência. Esses fatos fazem do hidrogênio um excelente vetor energético, servindo de elo de ligação e meio de conversão entre diferentes fontes e formas de energia, além de poder ser utilizado como meio de armazenamento de energia. Esta característica, prevê-se, reserva ao hidrogênio o futuro papel de uma "moeda" energética, integrando a atual tendência de diversificação de fontes de energia, e mantendo ativo o comércio mundial de energia.

Porém, nos dias de hoje, o emprego energético do hidrogênio é ainda bastante reduzido, devendo-se situar abaixo dos 20% de sua produção total. Mais de 80% seria consumido como insumo químico em processos industriais. Do total produzido atualmente, estima-se ainda que 80% do hidrogênio provenha de

fontes primárias não renováveis de energia (carvão, gás natural e petróleo) sendo os 20% restantes oriundos principalmente de biomassa (madeira) e eletricidade, grande parte desta última na forma de subproduto industrial. A tendência mundial deverá ser no sentido de inverter esta relação, uma vez que o hidrogênio gerado a partir de fontes renováveis fecha um ciclo na natureza, o ciclo do hidrogênio, de mínimos efeitos ambientais, eficiências de processo relativamente altas, e sem perspectivas de esgotamento, uma vez que depende apenas da duração das fontes primárias renováveis tais como energia solar, eólica, disponibilidade de terras agriculturáveis, etc (GOLDFARB, 1988).

Por todos os aspectos citados é que o hidrogênio é conhecido como o combustível do futuro, futuro este hoje imaginado já para o início do próximo século, ou seja, dentro de 20 ou 30 anos.

Por fim, não se pode deixar de alertar para a posição ocupada pelo Brasil neste cenário, presente e futuro. A disponibilidade de um enorme potencial de fontes renováveis de energia torna o Brasil uma nação privilegiada no que se refere ao aproveitamento e utilização da tecnologia do hidrogênio. Apesar disso, atualmente o atraso tecnológico do país nessa área é grande, existindo apenas o esforço individual, sem qualquer coordenação, de algumas empresas e grupos em universidades. Dessa forma o país corre o risco de permanecer totalmente dependente do exterior em uma área que poderá tornar-se estratégica. Este risco torna-se particularmente grave quando se verifica o avanço e o acúmulo de patentes e

segredos industriais sobre a tecnologia do hidrogênio já alcançados por vários países, alguns até não mais desenvolvidos que o Brasil (SILVA, 1991).

O Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba-UFPb, juntamente com o Núcleo de Energia- NERG, tem desenvolvido desde 1980 pesquisas na área de geração de Hidrogênio eletrolítico a partir das fontes alternativas eólicas e solar.

A presente pesquisa trata da aplicação do hidrogênio e oxigênio eletrolíticos em máquinas de solda e corte. Desde 1987 alguns grupos estão desenvolvendo pesquisas nesta direção. Um eletrolisador bipolar para fins de corte e solda foi desenvolvido recentemente na COPPE.

A geração de H_2/O_2 eletrolíticos e sua utilização em solda e corte envolve muitos parâmetros e encontra-se, no Brasil, em fase de desenvolvimento. Desejamos que a presente pesquisa seja uma contribuição ao domínio da tecnologia de produção do H_2/O_2 eletrolíticos e nas suas aplicações como combustível.

2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 - UMA VISÃO GERAL DA TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Existem muitos processos através dos quais o hidrogênio é produzido. Tradicionalmente, os processos de produção de são classificados segundo o insumo básico utilizado na sua geração. O quadro E. 1 do apêndice E traz um resumo destas tecnologias indicando o seu estágio atual de evolução. Mas, basicamente, o hidrogênio é obtido pelos seguintes processos:

Eletrólise da água

- convencional
- avançada

Gaseificação de combustíveis fósseis e biomassa

- gaseificação do carvão
- reforma-vapor de hidrocarbonetos leves
- oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados
- gaseificação de madeira e resíduos agrícolas
- reforma do metanol e do etanol

Outros processos

- decomposição térmica da água
- decomposição termoquímica da água
- a partir de energia eólica
- a partir de energia solar

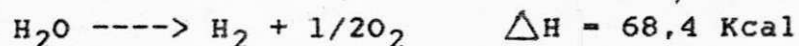
A produção de hidrogênio pela eletrólise da água é, teoricamente, muito simples. Uma célula básica de eletrólise consiste de um par de eletrodos imersos numa solução de um eletrólito dissolvido em água. Uma corrente contínua passa através da célula de um eletrodo a outro. O hidrogênio evolui em um eletrodo, o oxigênio no outro enquanto a água é consumida da solução. Numa operação contínua, a água pura alimenta continuamente a célula eletrolítica, enquanto os gases H₂ e O₂ são continuamente obtidos nos eletrodos.

Na prática, porém, as células eletrolíticas são mais complicadas, contendo vários outros componentes para funcionarem de maneira eficiente e econômica.

2.2 - PRINCÍPIOS DE ELETRÓLISE DA ÁGUA

2.2.1 - Reações na eletrólise da água

Quando uma corrente contínua passa através da água entre dois eletrodos, esta decompõe-se de acordo com a reação:

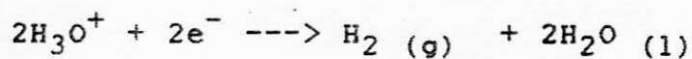


A água é um mau condutor de eletricidade, então, para a reação acima ocorrer, um eletrólito condutor é adicionado a água para aumentar a condutividade elétrica do meio. Este eletrólito poderá ser um ácido ou uma base. A reação global de produção dos gases é a mostrada acima, porém, os mecanismos intermediário da reação é diferente para os meios ácido e

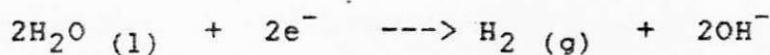
alcalino. Para o caso dos eletrólitos ácido, neutro, ou alcalino, as seguintes reações ocorrem nos eletrodos.

(i) No cátodo

(a) em soluções ácidas

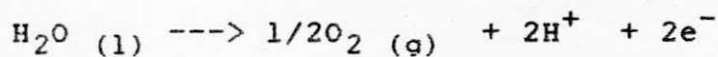


(b) em soluções neutras ou alcalinas

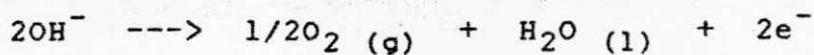


(ii). No anodo

(a) em soluções ácidas e neutras



(b) em soluções alcalinas



2.2.1.1 - Reação de evolução do hidrogênio

A evolução catódica do hidrogênio elementar é uma das reações eletroquímicas mais estudadas. BOCKRIS & REDDY (1970) e

ERDEY'CRUZ (1972) discutiram esta reação em detalhe. Do estudo do mecanismo da reação resultaram as seguintes etapas parciais para a reação global de evolução do hidrogênio (REH):

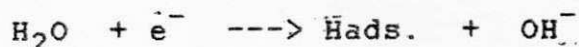
1 - Transporte dos íons H^+ (meio ácido) à dupla camada eletroquímica.

2 - Descarga dos íons H^+ solvatados.

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

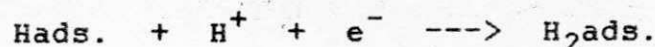


se o meio for ácido, ou pela reação



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

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

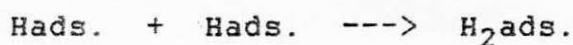


em meio ácido, ou



para o meio alcalino.

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



4 - desorção das moléculas de hidrogênio

5 - Afastamento das moléculas de hidrogênio

- (a) Por difusão
- (b) como bolhas de gás

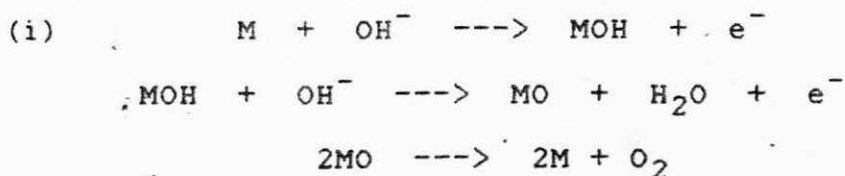
Como foi dito anteriormente, a REH tem sido amplamente estudada por diversos autores e as etapas prováveis da reação foi demonstrado linhas acima. Entretanto, convém ressaltar que a cinética da REH é muito complexa.

Um dos fatores importantes que afetam o processo é a natureza do metal do eletrodo e suas propriedades superficiais. A exigência sob este aspecto é a procura de metais que adsorvam fortemente átomos de hidrogênio. Tal característica apresenta-se numa forma mais adequada pelo grupo de metais da platina bem como do níquel, ferro e cobre. Estes são os metais mais amplamente usados para o estudo da REH. Em outras palavras, estes metais são catalisadores da reação de decomposição da

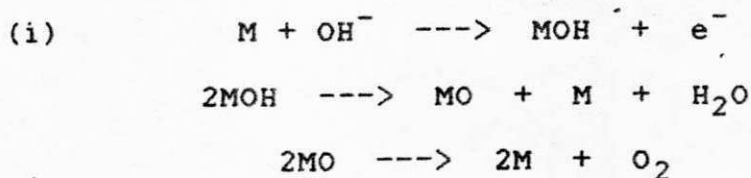
água por eletrólise.

2.2.1.2 - Reação de evolução do oxigênio

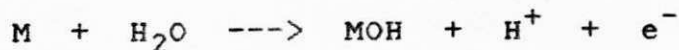
A evolução anódica do oxigênio (REO) na eletrólise da água é de pouca importância frente a REH. A cinética da REO é uma das mais importantes dos processos anódicos e tem sido amplamente estudada, apesar de que seu mecanismo é menos compreendida do que o mecanismo da REH. Diversos pesquisadores (BREITER (1961), CONWAY (1965), ERDEY'GRUZ (1972)) discutiram a REO e os seguintes mecanismos podem ser considerados para soluções alcalinas:



ou



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



Nestas reações MO e MOH representam espécies intermediárias. Dependendo da natureza do anodo metálico, estas espécies corresponderiam a uma camada quimissorvida de oxigênio ou uma camada de óxidos metálicos.

Dos diversos estudos conduzidos no eletrodo de oxigênio, o mecanismo do processo é fortemente dependente da natureza do metal eletródico, das condições da superfície do eletrodo, da concentração e pureza do eletrólito, da densidade de corrente e o potencial do eletrodo. Daí, o fato de que o estudo da cinética da REO ser extremamente complicada e pouco reproduzível (BREITER, 1961).

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

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

2.2.3 - A tensão de decomposição

Num sistema eletrolítico os eletrodos estão

inicialmente em equilíbrio com o eletrólito. Contudo, na maioria dos casos de eletrólise de interesse prático os eletrodos não estão inicialmente em equilíbrio com a solução. Considere-se por exemplo, a eletrólise da água com eletrodos de níquel em uma solução de hidróxido de potássio. Antes do início da eletrólise não haverá na solução gás hidrogênio, nem gás oxigênio, de modo que os eletrodos não podem estar em equilíbrio com a mesma. Nestas condições teremos uma curva de tensão de decomposição como na Figura 2.1.

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

TABELA 2.1 - Tensão de decomposição e sobretensão na eletrólise de soluções aquosas 1N com eletrodos de Pt (MORALES, 1982).

ELETRÓLITO	Vd (Volts)	PRODUTOS	- E° (Volts)	$\eta_{total} = E - E^{\circ}$ (Volts)
HNO ₃	1,69	H ₂ , O ₂	1,23	0,46
H ₂ SO ₄	1,67	" "	1,23	0,49
HCl	1,31	H ₂ , Cl ₂	1,37	-0,06
NaOH	1,69	H ₂ , O ₂	1,23	0,46
KOH	1,67	" "	1,23	0,44
CuSO ₄	1,49	Cu, O ₂	0,51	0,98

Curva de polarizacao teorica

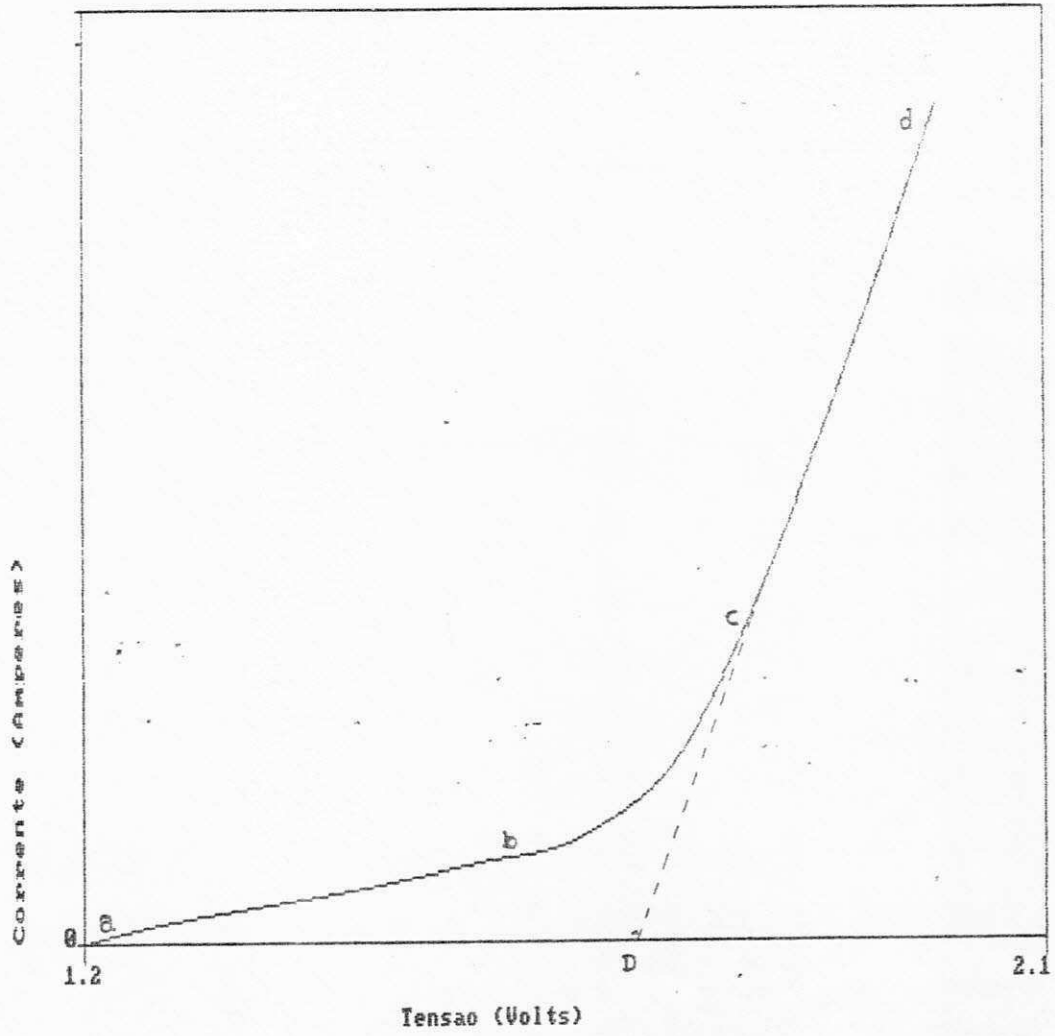


Figura 2.1 - Variação da corrente com a tensão aplicada.

Quando uma tensão elétrica muito pequena é aplicada aos eletrodos, os íons H^+ se movimentam em direção ao eletrodo negativo (catodo) e são descarregados para formar gás hidrogênio. De maneira similar os íons OH^- movimentam-se em direção ao eletrodo positivo (anodo) e são descarregados para formar gás oxigênio. Tão logo apareçam indícios destes produtos nos eletrodos, o sistema constitui-se em um sistema galvânico com uma tensão elétrica (denominada tensão química) em oposição a tensão elétrica aplicada.

Durante a aplicação inicial da tensão externa entre os pontos "a" e "b" na Figura 2.1, está presente uma corrente muito pequena que é denominada "corrente residual" e provém do fato de que os produtos da eletrólise difundem longe dos eletrodos. A corrente residual é portanto requerida para manter as concentrações apropriadas do hidrogênio e oxigênio nos eletrodos. Aumentando-se a tensão aplicada, as concentrações de hidrogênio e oxigênio necessárias para se oporem a tensão aplicada se tornam maiores, a difusão será mais rápida, e a corrente residual aumenta. Haverá uma etapa entre "b" e "c" na qual as pressões parciais de hidrogênio e oxigênio nos eletrodos passam de 1 atm. Neste ponto, os gases se desprendem nos eletrodos, a tensão química não pode mais aumentar e, se aumentarmos mais a tensão aplicada, a eletrólise prosseguirá, graças a uma tensão elétrica resultante que a favorece. Isso ocorre no segmento "c-d" da Figura 2.1, o qual é geralmente extrapolado até o ponto onde a corrente é nula para dar o valor da tensão mínima (D) a ser aplicada na qual ocorre correntes consideráveis que favorecem a eletrólise. A tensão em "D" é

conhecida como "tensão de decomposição", mas não tem significado teórico. Esse conceito tem alguma utilidade prática em eletrólise, e o valor em "D" pode ser chamado de tensão de decomposição prática. No caso de soluções aquosas de ácidos e álcalis com alguns metais como platina ou níquel como eletrodos, o valor da tensão de decomposição prática é de 1,7 volts aproximadamente (MORALES, 1982).

No sistema hidrogênio-oxigênio, se todos os constituintes da célula estiverem no estado padrão, e considerando o sistema como termodinamicamente reversível, a tensão de decomposição padrão (E^0), em temperatura e pressão constantes, está relacionada a variação da entalpia livre padrão (ΔG_0) ou a afinidade química (A_0) por:

$$A_0 = - \Delta G_0 = - z.F.E_0 \quad (2.1)$$

onde

z = numero de elétrons envolvidos em cada reação eletroquímica para produzir um mol de H_2 no catodo ou meio mol de O_2 no anodo.

F = constante de Faraday (96.500 coulombs)

Para este sistema a variação da entalpia livre padrão a 25 °C e 1 atm de pressão é 56,7 Kcal. Daí a tensão de decomposição padrão corresponde a 1.23 volts. A diferença de potencial reversível ou termodinâmico, ($E_{I=0} = E_{rev}$), da célula galvânica é dado pela conhecida equação de Nerst:

$$E_{I=0} = E_{rev} = E^{\circ} - (R.T/z.F) \ln (a_p/a_r) \quad (2.2)$$

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

Usando-se a Equação 2.2 para a eletrólise da água, resulta:

$$E_{rev} = E^{\circ} - (R.T/z.F) \ln (P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}) \quad (2.3)$$

a qual pode-se simplificar para dar:

$$E_{rev} = E^{\circ} - (R.T/z.F) \ln k' \quad (2.4)$$

Percebemos então, que o potencial reversível da célula é função da temperatura e das concentrações de equilíbrio, sendo este último função da concentração do eletrólito e de sua atividade, por isto a Equação 2.4 é importante na seleção do eletrólito.

2.2.4 - Eficiência de corrente e de tensão

O principal critério de avaliação de um processo é pela eficiência e economia do sistema. A eficiência energética do

processo de eletrólise da água é definida como:

$$ef_e = E_t/E_r \quad (2.5)$$

A energia elétrica é o produto da quantidade de eletricidade pela tensão elétrica aplicada. Se "z" é o número de Faradays de eletricidade teoricamente requerida para a reação de um mol de substancia e "p" é o número total de moles de substancia transformada, então:

$$ef_e = (E_{rev}/E) \cdot (z.F.p/Q) \quad (2.6)$$

onde

- E_{rev} = voltagem teórica requerida
- E = voltagem real de operação da célula
- $z.F.p$ = quantidade teórica de eletricidade
- Q = quatidade real de eletricidade consumida

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

$$ef_i = i_t/i_r = z.F.p/Q \quad (2.7)$$

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

A eficiência de voltagem define-se por:

$$ef_V = E_{rev}/E \quad (2.8)$$

A voltagem de operação da célula é sempre maior do que 1,23 volts. Com eletrodos de platina a evolução gasosa começa a 1,7 volts e numa célula industrial a voltagem real de operação é de 2,0 volts em média (apêndice D).

Como a eficiência de corrente é muito elevada, a eficiência energética da célula é fortemente dependente da eficiência de voltagem, a qual poderá ser tão baixa como 0,6 (MORALES, 1982).

2.2.5 - Sobretensões

A diferença entre as voltagens real e teórica nas células, deve-se as sobretensões que aparece quando há fluxo de corrente através da célula. Para a célula de eletrólise, a sobretensão total pode ser escrita:

$$\eta_{total} = E - E_{rev} \quad (2.9)$$

A sobretensão total pode ser subdividida em diferentes tipos, os quais tem sido amplamente discutidos por Kortum (21).

Para o sistema H_2/O_2 são de importância as sobretensões de ativação (η_A), concentração (η_C) e de resistência (η_O).

A voltagem real de operação da célula é, então, a soma destas contribuições:

$$E = E_{rev} + \eta_A + \eta_C + IR' \quad (2.10)$$

Cada uma destas contribuições poderá ser maior ou menor dependendo do tipo de sistema eletroquímico que está sendo considerado.

2.2.5.1 - Sobretensão de Ativação

A sobretensão de ativação ou sobretensão de transferência de carga, é particularmente importante na evolução gasosa de hidrogênio-oxigênio.

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

A sobretensão de ativação é basicamente um fenômeno da cinética eletródica e surge devido a irreversibilidade termodinâmica do processo eletródico. Se uma reação eletródica é conduzida a uma velocidade apreciável, o potencial do eletrodo deve ser alterado para manter o fluxo de corrente e, quanto maior for a diferença de potencial devido a passagem de corrente, mais irreversível será o processo. Por comparação entre a cinética eletródica e a teoria das velocidades absolutas das reações, que diz que haverá sempre uma etapa que determina a velocidade das reações, a sobretensão poderá, então, ser considerada como a tensão extra necessária para reduzir a barreira energética da etapa que determina a

velocidade de modo que a reação eletródica progrida a uma velocidade desejada.

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

A dupla camada eletroquímica tem sido estudada por diversos autores citados por MORALES (1982). Considerando as velocidades das reações e as densidades das correntes anódicas e catódicas, a sobretensão pode ser relacionada a densidade de corrente pela equação de Butler-Volmer:

$$J = J_0 \{ \exp(-\alpha z F \eta_A / RT) - \exp((1-\alpha) z F \eta_A / RT) \} \quad (2.11)$$

onde

- J = densidade de corrente total
- J_0 = densidade de corrente de troca
- α = coeficiente de transferência
- R = constante universal dos gases
- T = temperatura absoluta
- η_A = sobretensão de ativação

A Equação (2.11) corresponde ao modelo de reação representado por:



A Equação (2.11) pode ser simplificada para os seguintes casos:

i) sobretensão baixa

$$\eta_A = - R.T.J/z.F.J_0 \quad (2.12)$$

O sinal negativo indica que, se J for positivo, J deve ser negativo, mostrando que a corrente total é anódica. No caso de sobretensões baixas, J é diretamente proporcional a :

ii) sobretensão elevada

(a) Comportamento catódico (sobretensão catódica):

$$\eta_A = a - b.\log J \quad (2.13a)$$

com

$$a = (2,303.R.T/a.z.F).\log J_0$$

$$b = (2,303.R.T/a.z.F)$$

Esta ultima equação relaciona a sobretensão com a

densidade de corrente total catódica e é conhecida como "Equação de Tafel".

(b) Comportamento anódico (sobretensão anódica)

$$\eta_A = a' + b' \cdot \log J \quad (2.13b)$$

com

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

$$b' = 2,303RT / (1-a) \cdot z \cdot F$$

Essa equação é a forma da equação de Tafel aplicada ao comportamento anódico do eletrodo. As constantes de Tafel são determinadas experimentalmente usando um capilar de Luggin que é colocado tão próximo quanto possível do eletrodo-problema (MORALES, 1982).

2.2.5.2 - Sobretensão de Concentração

A origem desta sobretensão deve-se ao gradiente de concentração que existe entre a solução da superfície do eletrodo e o resto da solução. O gradiente é causado pela transferência iônica que ocorre na superfície eletródica quando uma corrente circula. A mudança na concentração pode ser causada pela difusão, migração iônica e convecção. A resistência por convecção pode ser eliminada pela agitação que conduz a homogeneização da solução. A resistência por migração

pode ser reduzida pela adição do eletrólito suporte de concentração suficientemente alta de íons. Assim a difusão através da camada de difusão seria o processo principal que controlaria a transferência de íons aos eletrodos. É preciso, contudo, assinalar que essas camadas de difusão são muito delgadas, com espessuras de apenas frações de milímetros. Podemos ver na Figura 2.2 que o gradiente de concentração varia com a distância x , para podermos usar a primeira lei de Fick para o cálculo da corrente de difusão, fazemos uma aproximação (introduzida por Nerst): numa certa distância consideramos o gradiente de concentração como sendo linear, tal como mostrado na Figura 2.3, sendo ξ_c a espessura da camada. Quando se estabelece o equilíbrio dinâmico no eletrodo, a velocidade de descarga dos íons pela corrente será igual a velocidade de difusão no eletrodo. Da primeira Lei de Fick, o fluxo difusional (N_A) pode ser expresso em termos de densidade de corrente por:

$$N_A = J/z.F = -D.(dC/dx)_{x=0} \quad (4.14)$$

sendo

$$(dC/dx)_{x=0} = (C_s - C_e)/\xi_c \quad (2.15)$$

então

$$J/z.F = -D.(C_s - C_e)/\xi_c \quad (2.16)$$

CAMADA DE DIFUSAO

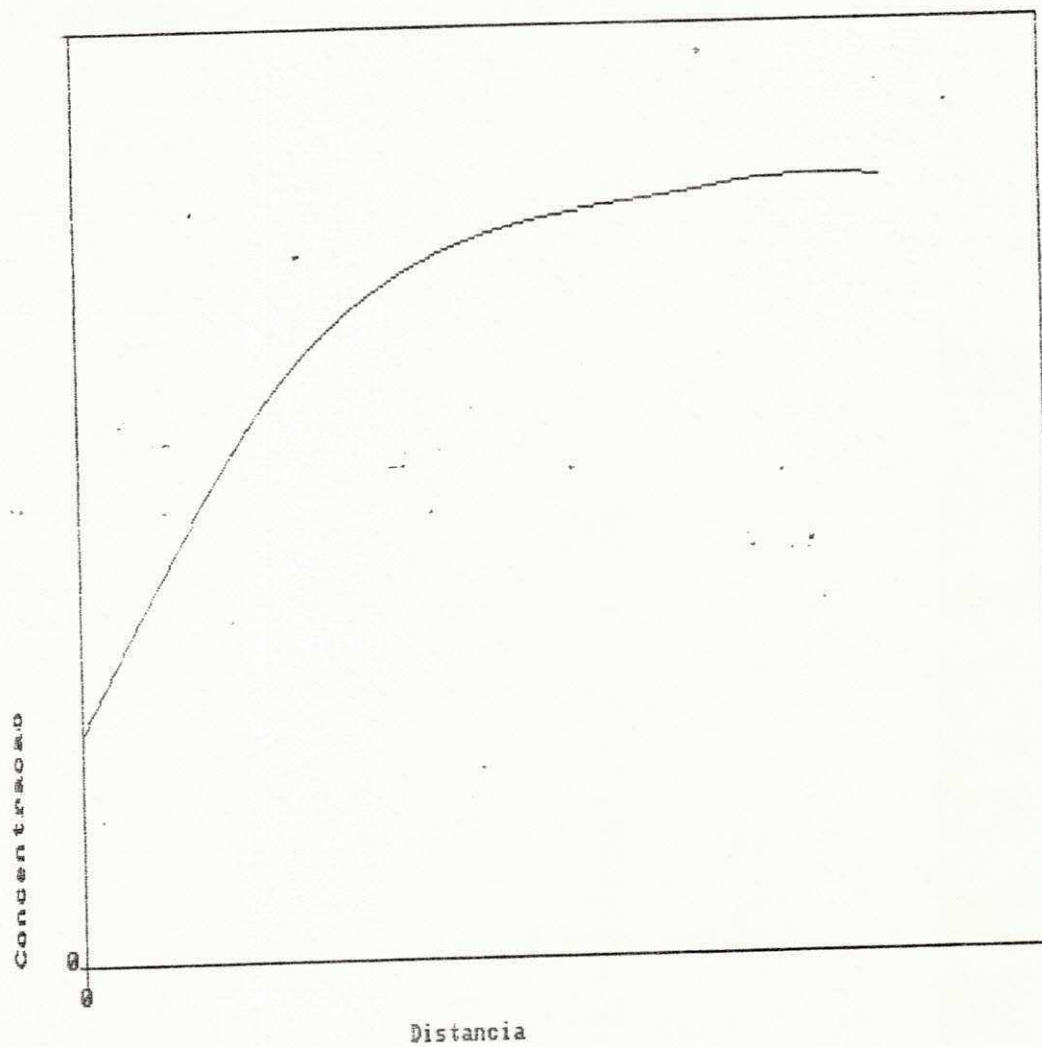


Figura 2.2 - Camada de difusão sobre a superfície do eletrodo.

APROXIMACAO DE NERST

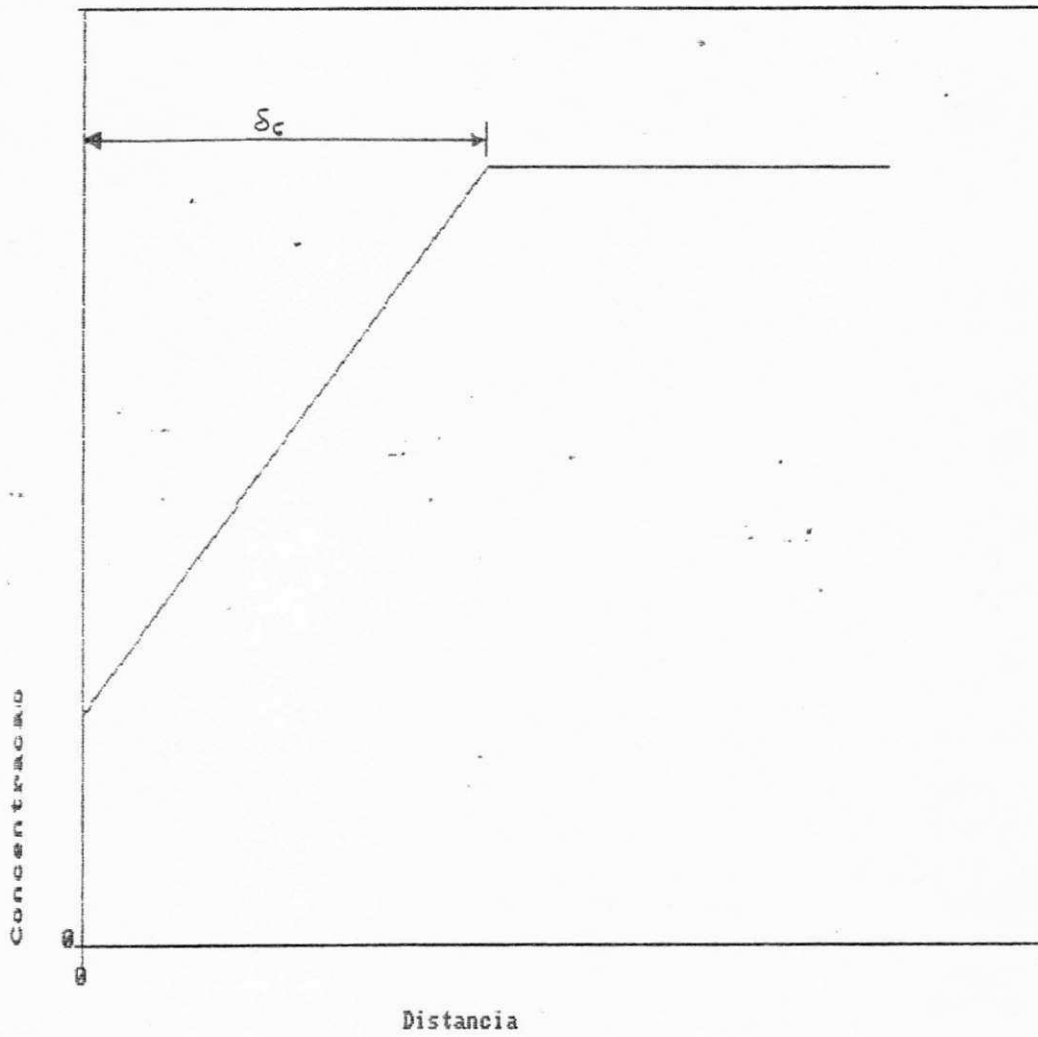


Figura 2.3 - A aproximação de Nerst: a partir de uma certa distância da superfície, o gradiente de concentração é aproximadamente linear.

onde

D = Coeficiente de difusão de íons

C_s = concent. do eletrólito no seio da solução

C_e = " " " " na superfície do
eletrodo

δ_c = espessura da camada de concentração

dC/dx = gradiente de concentração

A partir da Equação (2.16) se pode observar que o gradiente de concentração é máximo para $C_e=0$. Esta condição conduz a um valor máximo de corrente e é conhecida como a "corrente de difusão limite", ou limitante (J_1):

$$J_1 = D.z.F.C_s/\delta_c \quad (2.17)$$

J_1 mostra-se na Figura.2.4, a qual dá a relação entre a sobretensão e densidade de corrente. A densidade de corrente permanece estacionária em J_1 até que um novo processo eletródico comece ocorrer, isto é, a descarga de outra espécie iônica, caso exista possibilidades.

A sobretensão de concentração pode ser encontrada considerando a Equação de Nerst (2.2). Antes de se aplicar qualquer potencial externo aos eletrodos, a concentração dos íons será uniforme em toda a solução e os eletrodos estarão em equilíbrio. Este potencial de equilíbrio será dado por:

$$E_{rev} = E^0 + (RT/zF) \ln C_s \quad (2.18)$$

CORRENTE DE DIFUSÃO x SOBRETENSAO DE CONCENTRACAO

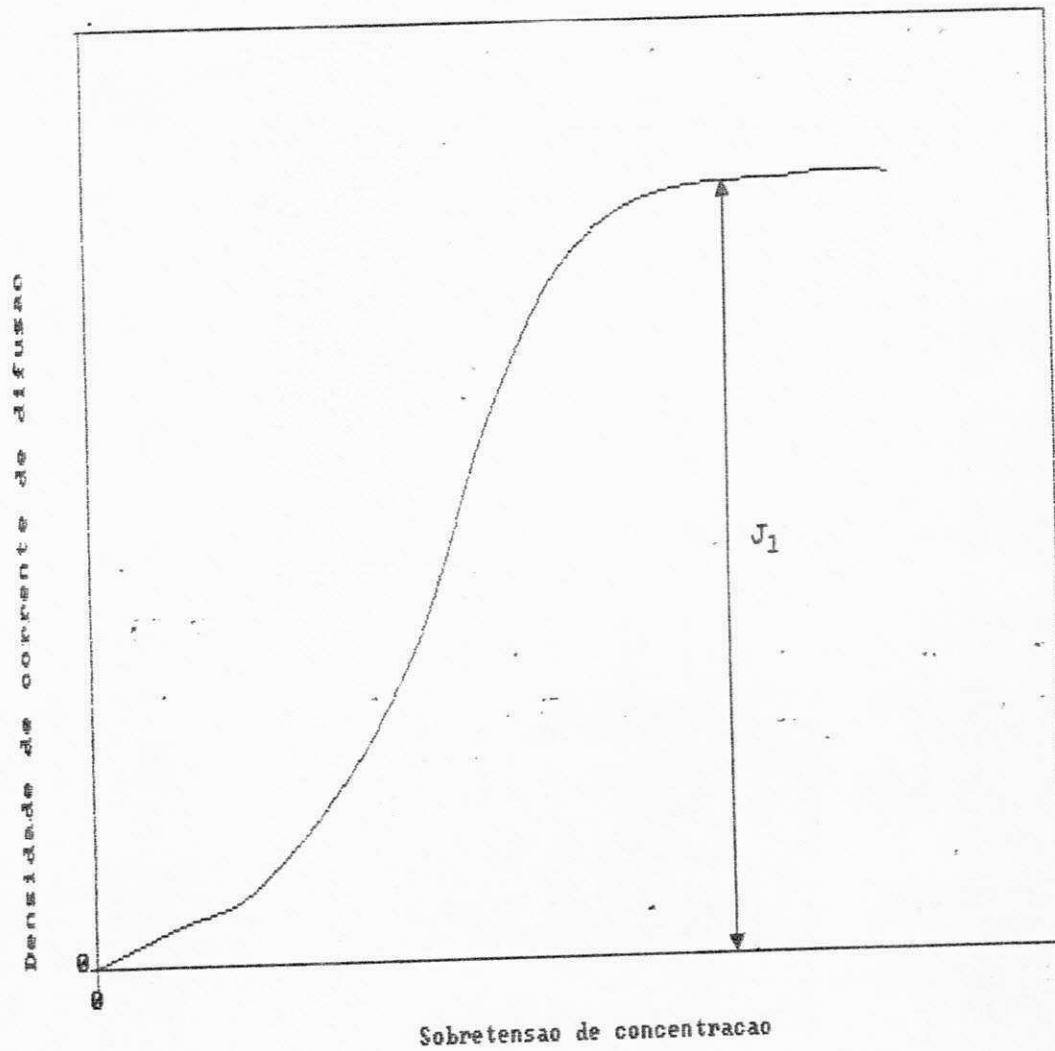


Figura 2.4 - Variação da densidade de corrente de difusão com a sobretensão de concentração

Se o potencial E é aplicado, a concentração iônica na superfície do eletrodo é C_e , então:

$$E = E^0 + (RT/zF) \ln C_e \quad (2.19)$$

E a sobretensão de concentração η_c é dada por:

$$\eta_c = E - E_{rev} = (RT/zF) \cdot \ln(C_e/C_s) \quad (2.20)$$

O efeito da sobretensão de concentração pode ser reduzido pela diminuição da espessura da camada de difusão resultando em um aumento da corrente limite. isto pode ser causado pelo aumento da temperatura do eletrólito ou pela agitação do mesmo. Em sistemas com evolução gasosa nos eletrodos, uma eficiente agitação geralmente é produzida pelos gases liberados. Assim, no caso da eletrólise da água, o efeito da sobretensão de concentração é frequentemente muito pequeno e pode ser desprezado, especialmente a densidades de correntes elevadas.

2.2.5.3 - Sobretensão de Resistência

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

significativa e muito maior que as sobretensões de ativação e concentração para o sistema.

A condutividade de um eletrólito (K) pode ser relacionada com a densidade de corrente nos eletrodos (J), a queda ohmica (η_0) e a distância entre os eletrodos (l) pela seguinte Equação:

$$K = J.l/\eta_0 \quad (2.21a)$$

ou rearranjando,

$$\eta_0 = J.l/K \quad (2.21b)$$

Qualquer mudança na condutividade do eletrólito, portanto, afetará a queda ohmica na célula. A variação da condutividade do eletrólito na célula devido a presença das bolhas gasosas tem sido estudado por diversos pesquisadores (DE LA RUE (1959), IBL & VENCZEL (1970), MEREDITH & TOBIAS (1961 e 1962) e TOBIAS (1959)).

2.2.6 - Energia requerida na eletrólise

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

adição de dois elétrons a dois ions, hidrogênio em solução, de forma que existe uma relação direta entre a corrente (velocidade de fluxo de elétrons) e a velocidade de produção de hidrogênio (é a lei de Faraday). Os desvios da lei de Faraday são caracterizados pela eficiência de corrente elétrica da célula (CASPER, 1978).

A eficiência de corrente em muitas células é próximo a 100%. Uma baixa eficiência de corrente é o resultado de reações paralelas nos eletrodos durante a eletrólise. Mas teoricamente, nenhuma outra reação poderá acontecer, a não ser a recombinação de hidrogênio e oxigênio em solução. Numa célula perfeitamente eficiente 94 kWh de energia elétrica são consumidos para cada 26,5 m³ de hidrogênio produzido. Destes 94 kWh, somente 79 são fornecidos como energia elétrica; o restante é fornecido como calor. A energia elétrica entra na célula na forma de potência (produto da tensão pela corrente), e cada processo eletrolítico tem uma voltagem teórica correspondente a energia necessária para a reação se proceder.

Na eletrólise, somente a energia livre de reação, G , pode ser transformada em energia elétrica a uma temperatura e pressão constante. A quantidade de carga elétrica correspondente a quantidade molar indicada no balanço químico da equação de produção de H₂ a partir da água pela eletrólise é $z.F$, onde z é o número de eletrons transferidos por molécula e F é a constante de Faraday. Se esta quantidade de carga elétrica é transportada através de uma diferença de potencial de E volts, a quantidade de trabalho necessário é dado por $z.F.E$. Como esta variação de energia elétrica não envolve

trabalho pressão-volume e é levado, isotermicamente, então a mudança na energia livre de Gibbs do sistema é dada pela Equação 2.1 aplicada a um sistema que encontra-se em um estado diferente do padrão:

$$\Delta G = - z.F.E \quad (2.1)$$

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

A variação de entropia para uma reação na célula eletrolítica pode ser calculada pelo coeficiente de temperatura da força eletromotriz (CASPER, 1978):

$$\Delta S = -(\partial \Delta G / \partial T)_p \quad (2.22)$$

Introduzindo a equação (2.1) na (2.22) tem-se:

$$\Delta S = z.F. (\partial E / \partial T)_p \quad (2.23)$$

A mudança de entalpia para a reação da célula pode ser calculada substituindo-se as equações (2.1) e (2.23) em:

$$\Delta H = \Delta G + T.\Delta S \quad (2.24)$$

Resultando:

$$\Delta H = - z.F.E + z.F.T. (\partial E / \partial T)_P \quad (2.25)$$

Da equação (2.25), a diferença entre a mudança da energia livre e a mudança da energia total (entalpia) é explicado pela mudança de entropia no processo. Devido a mudança de entropia, o termo $T \cdot S$ não é convertido em eletricidade, devendo ser liberado como calor.

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

No caso ideal, então, 1,47 volts aplicados para a eletrólise da água, por célula, a 25 °C deveria gerar hidrogênio e oxigênio isotermicamente, isto 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.

A energia elétrica requerida para o processo é somente 83,7% da energia de combustão do hidrogênio; os outros 16,3% é fornecido como calor. Outra maneira de expressar este fato é dizer que a quantidade de energia despreendida na combustão do H_2 produzido é 120% do valor da energia elétrica que é absorvida nesta forma.

Nas células práticas, existe usualmente uma perda de

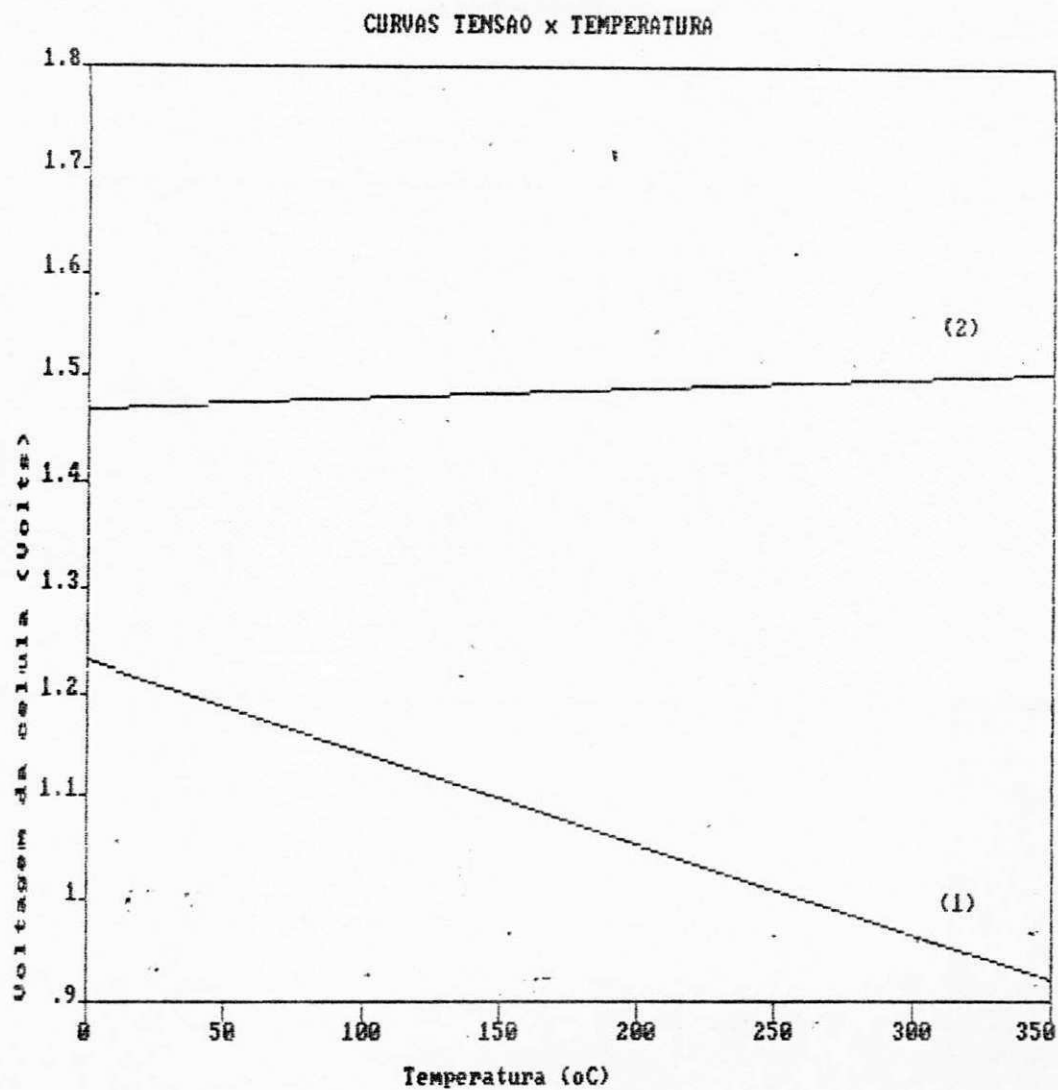
eficiência que é maior do que diferença entre a voltagem correspondente a energia livre e a voltagem correspondente a entalpia.

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

Entretanto, existe a possibilidade de se obter células operando a 1.47 volts. que representaria uma conversão de 100% de energia elétrica em energia de combustão do hidrogênio. Se uma célula com tal performance pode ser encontrada, então uma eficiência de 100% pode ser demonstrada e isto, ainda assim, representaria uma eficiência eletroquímica de 83%.

Isto é curioso, realmente, por que um aparelho prático produziria frio com uma eficiência de 100% o que violaria as leis básicas da termodinâmica. A voltagem de 1,47 volts é onde pretende chegar-se com o desenvolvimento de células de eletrolisadores avançados.

A voltagem correspondente a energia livre, E_{rev} , ou



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): Tensão reversível

Curva (2): Tensão termoneutra

Figura 2.5 - Curvas de tensão versus temperatura para a eletrólise da água.

voltagem reversível como ela é chamada, varia com a temperatura como mostra a figura 2.5. Como pode ser visto, aumentando-se a temperatura, a voltagem de decomposição da água diminui. Este fator operacional é favorável as células de eletrólise por que a temperaturas maiores o processo no eletrodo ocorre mais rapidamente, com menos perda, e desta forma, a energia necessária na alimentação é menor. Isto é o contrário no caso da célula combustível: a energia na saída (fornecida pela célula) diminui quando a temperatura aumenta. A voltagem correspondente a mudança de entalpia, ou "voltagem termoneutra", varia somente ligeiramente com a temperatura, indo de 1,47 volts a 25 °C para 1.5 volts a 340 °C. Isto também pode ser visto na figura 2.5. Três áreas podem ser identificadas nesta figura: (1) na qual o hidrogênio não evolui; (2) na qual o hidrogênio é produzido com uma eficiência aparente maior do que 100%; (3) na qual o hidrogênio é produzido com uma eficiência menor que 100% e há liberação de calor (CASPER, 1978).

2.2.7 - Efeito da pressão na voltagem de decomposição

Considerando os aspectos teóricos do efeito da pressão sobre a eletrólise, as informações sobre o efeito da pressão na voltagem de decomposição da água e sobre a perda de eficiência que a célula apresenta são os pontos a serem considerados. Durante a eletrólise, a mudança na energia livre pode ser escrita como:

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.26)$$

Para um processo a temperatura constante, então a Equação (2.26) torna-se:

$$\partial G_p / \partial P - \partial G_r / \partial P = V_p - V_r \quad (2.27)$$

Onde G_r , G_p , V_r , e V_p são a energia livre de Gibbs e os volumes dos reagentes e produtos respectivamente. Então a Equação (2.27) pode ser escrita:

$$\partial \Delta G / \partial P = \Delta V \quad (2.28)$$

Onde ΔV é a mudança no volume do sistema durante a reação. Substituindo ΔG na Equação (2.28), então a seguinte equação é obtida:

$$\partial E / \partial P = -\Delta V / z.F \quad (2.29)$$

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

$$P.V = n.R.T \quad (2.30)$$

onde n é o numero de moles, então a seguinte Equação pode ser obtida:

$$dE = (n.R.T/z.F) \cdot \{ (dP/P)_{H_2} + (dP/P)_{O_2} \} \quad (2.30)$$

Por integração entre as condições ambiente e a pressão de operação, a seguinte Equação é obtida:

$$E_p = E_1 + (0,058/2) \cdot \log P_{H_2} + (0,058/4) \log P_{O_2} \quad (2.32)$$

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

$$E_p = E_1 + 0,0435 \cdot \log P \quad (2.33)$$

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

A pressões, acima de 400 Psia, a economia de energia devido ao incremento da eficiência é maior do que a energia extra despendida para vencer a voltagem teórica. Assim, operações com eletrolisadores pressurizados é um caminho extremamente eficiente de geração de hidrogênio pressurizado; e para um incremento na pressão, estando esta acima de pressões

moderadas, isto pode ser feito com uma eficiência "aparente" maior que 100%.

Acrescenta-se ainda que para a corrente passar através do eletrolisador, a energia estática do sistema precisa ser vencida. Muitos sistemas de eletrólise prático contém bombas para circulação do eletrólito, ou fluido de refrigeração e estes consomem pouco, mas significativas quantidades de energia. A voltagem fornecida para a célula deve ser relativamente baixa voltagem DC, enquanto a voltagem disponível convencionalmente é de alta tensão AC trifásico. A conversão de linha de tensão AC para DC não é feita com uma eficiência de 100% na saída, e o equipamento de condicionamento da tensão, portanto, apresenta uma perda de energia no sistema (energia "parasita"). Esta energia inutilizada é em torno de menos de 5% do consumo total de energia do sistema.

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

Como uma célula prática opera a uma voltagem maior do que o valor teórico de 1,23 volts (a uma dada pressão e

temperatura), a diferença entre a voltagem real aplicada e a voltagem teórica necessária é comumente chamada de sobretensão. A mudança na voltagem dos eletrodos individuais é frequentemente chamada polarização, e os termos sobretensão e polarização são usados como sinônimos. A eficiência de voltagem da célula pode ser determinada comparando-se a voltagem real de operação com a voltagem teórica mínima necessária nas mesmas condições de operação. A voltagem de operação de uma célula varia de acordo com a corrente que passa através dela. Exatamente como em uma resistência ôhmica, um incremento na corrente resulta em um incremento na voltagem.

Assim, a eficiência de voltagem de um eletrolisador é função da corrente que passa através dele, diminuindo quando a corrente é aumentada.

Se a voltagem de operação de uma célula é plotada versus a corrente por unidade de área de eletrodo, comumente chamada densidade de corrente, uma curva característica, comumente chamada curva de polarização, é obtida. Esta curva é um parâmetro vital no projeto de um sistema de eletólise porque ela mostra a relação entre a voltagem (que dá a eficiência) e a densidade de corrente (que dá a velocidade de produção de hidrogênio). Claramente, dobrando-se a velocidade de densidade de corrente, e assim dobrando-se a velocidade de produção de hidrogênio, o custo de capital da célula é reduzido à metade, porém a eficiência da célula é prejudicada (diminui). A curva de polarização pode ser usada para mostrar um comportamento comercial contrário entre o custo de capital e a eficiência de corrente, permitindo assim, a determinação de um ponto ótimo de

operação.

A corrente requerida para decompor a água é determinada simplesmente pelo fato de que dois elétrons são necessários para descarga de uma molécula de hidrogênio. Isto corresponde a 22,4 l de H₂ produzido/79,5 Wh de energia. Nas células práticas, alta eficiência de corrente, próximo a 100%, são usualmente encontrados porque geralmente não há outro caminho para a corrente seguir. Quando múltiplas células são conectadas juntas em série e usam um eletrólito comum, alguma corrente pode passar através do canal de ligação entre as células. Projetos de células deste tipo apresentam resultados com uma ligeira perda de eficiência de corrente.

Outra fonte de perda de eficiência é a recombinação de hidrogênio e oxigênio dissolvidos no eletrólito. Esta perda é mais pronunciada quando as células operam a altas pressões porque há um aumento na solubilidade dos gases. Na prática, células que operam a baixas pressões com uma eficiência de corrente de 98% são usualmente encontradas.

A eficiência energética ou eficiência de potência, de uma célula é, entretanto, largamente dependente da perda de voltagem ou polarização da célula, que continua sendo a mais importante característica na determinação da energia necessária para o eletrolisador prático (BOCKRIS (1976), CASPER (1978)).

2.3 - Aspectos relativos ao projeto de um eletrolisador

Dentre os aspectos a serem considerados no projeto de um

sistema qualquer, é importante termos como referência, outros processos já desenvolvidos e experiências anteriores, seja de trabalhos por nós desenvolvidos, seja através de trabalhos de outros.

2.3.1 - Componentes básicos de um sistema de eletrólise da água

Uma célula eletrolítica básica consiste dos seguintes componentes:

2.3.1.1 - Eletrólito

Este é uma solução aquosa de um sal ou outro composto de boa condutividade elétrica quando em solução. A seleção do eletrólito é muito importante, pelo fato deste ter que apresentar as seguintes características: Deve ter uma alta condutividade iônica; não pode decompor-se quimicamente por maior que seja a diferença de potencial aplicada a célula (somente a água deve decompor-se); não pode ser volátil a ponto de ser removido facilmente junto com os gases de saída; como as concentrações do íon hidrogênio mudam continuamente e rapidamente na superfície dos eletrodos, o eletrólito deve apresentar uma alta resistência a mudanças instantâneas de pH, isto é, deve ser uma solução tampão ("buffer").

Nas aplicações práticas, estes critérios são conseguidos com o uso de um ácido forte, como o ácido sulfúrico, ou de uma base forte, como o hidróxido de potássio (KOH). A maior parte dos sais apresentam a tendência de

decompõem-se quimicamente quando submetidos as altas tensões nas células, o que praticamente impossibilita o seu uso. Os eletrólitos ácidos apresentam sérios problemas de corrosão e por isto não são usualmente selecionados para serem utilizados nos eletrolisadores. Assim, a maioria dos eletrolisadores comerciais operam com um eletrólito alcalino. A máxima condutividade ocorre em soluções de KOH numa concentração de 30% em peso, e esta é a concentração normalmente utilizada nos eletrolisadores comerciais.

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

2.3.1.2 - Eletrodos

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

A forma dos eletrodos varia consideravelmente do

projeto de uma célula para outro. Grandes áreas de contacto com o eletrólito são obtidas pelo uso de diversas estruturas sinterizadas, como juntas finas, telas, pratos perfurados e planos com superfície eletroquímica rugosas 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 caro, então aço recoberto com platina-níquel é mais frequentemente utilizado. A aplicação de metais preciosos como catalisadores, tais como platina, melhora consideravelmente o processo no eletrodo, permitindo que este se processe mais rapidamente do que com níquel, mas o custo extra do metal precioso não justifica sua aplicação.

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

2.3.1.3 - Reservatório

Serve para comportar o eletrólito. Em algumas células, um tanque de aço com níquel e platina com uma tampa é usado, enquanto em outros, as chapas do metal sólido são

interpostos entre os eletrodos, que são então empilhados juntamente com as gachetas na periferia, usados para lacrar as bordas externas. Desta maneira, o reservatório não é necessário e a corrente passa de um eletrodo ao próximo através da solução de eletrólito.

2.3.1.4 - Separador

Colocado entre os dois eletrodos, este serve para os seguintes propósitos: ele evita que dois eletrodos toquem um com o outro evitando curto-circuito e impede a mistura dos gases oxigênio e hidrogênio dentro da célula. Para cumprir sua função satisfatoriamente, o separador deve ser feito de um diafragma poroso através do qual a solução de eletrólito pode passar, proporcionando a condução de íons de um compartimento da célula para outro. Estes poros devem permanecer cheios de líquido, de forma que o gás não possa penetrar neles. Além disto, o material do separador não deve ser corroído pelo eletrólito na presença dos gases hidrogênio ou oxigênio, e deve ter uma estrutura estável para uma longa vida de operação da célula, como também para que os poros não se fechem com o tempo. Para manter uma resistência a passagem de íons a menor possível, o separador é feito usualmente na forma de chapas, cuja espessura é determinada pelo esforço mecânico e limitações de mistura dos gases. No caso de células alcalinas, asbestos têm sido comumente usadas como material separador. Tranças de tecidos de asbestos e emaranhados de fibras de asbestos são

bastante utilizados em células comerciais. Alguns materiais experimentais, incluindo titanato de potássio, têm sido empregados em outras células. No caso da resina ácida polimérica de troca iônica, este material atua como próprio separador, não sendo necessário, portanto, um material adicional. Existe também casos onde os gases não precisam ser separados como é o caso das máquinas de corte e solda, onde os separadores são desnecessários.

Além dos componentes citados anteriormente, os quais correspondem ao eletrolisador propriamente dito, o sistema completo requer outros componentes. Estes incluem fonte de tensão, o qual envolve transformador, retificador de corrente de AC para DC; dutos para conduzir os gases; sistema de separação do eletrólito arrastado; sistema de remoção de calor gerado na célula e sistemas de secagem e purificação dos gases hidrogênio e oxigênio, depois que tiverem sido gerados, de acordo com a necessidade.

2.3.2 - Tipos básicos de eletrolisadores

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

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

2.3.2.1 - Eletrolisadores convencionais

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

2.3.2.1.1 - Eletrolisadores unipolares

Na construção unipolar, cada eletrodo tem a mesma polaridade em ambas as faces, e nela tem lugar apenas uma única reação, ou seja, há evolução de hidrogênio ou de oxigênio. Todos os eletrodos de mesma polaridade são ligados em paralelo, (Figura 2.6a) de modo que a voltagem total da célula é equivalente a de um par anodo-catodo (aproximadamente 2 V). O eletrolisador é formado por um número suficiente de células ligadas em paralelo, de modo a fornecer a quantidade de gás desejada. Como a tensão por célula é de 2V, devido o tipo de associação das células, isto implica, na prática, baixa voltagem e alta amperagem. Por exemplo, para um eletrolisador com uma potência de 1 kW, temos 2V e 500 A. Os eletrolisadores unipolares apresentam a vantagem de maior simplicidade

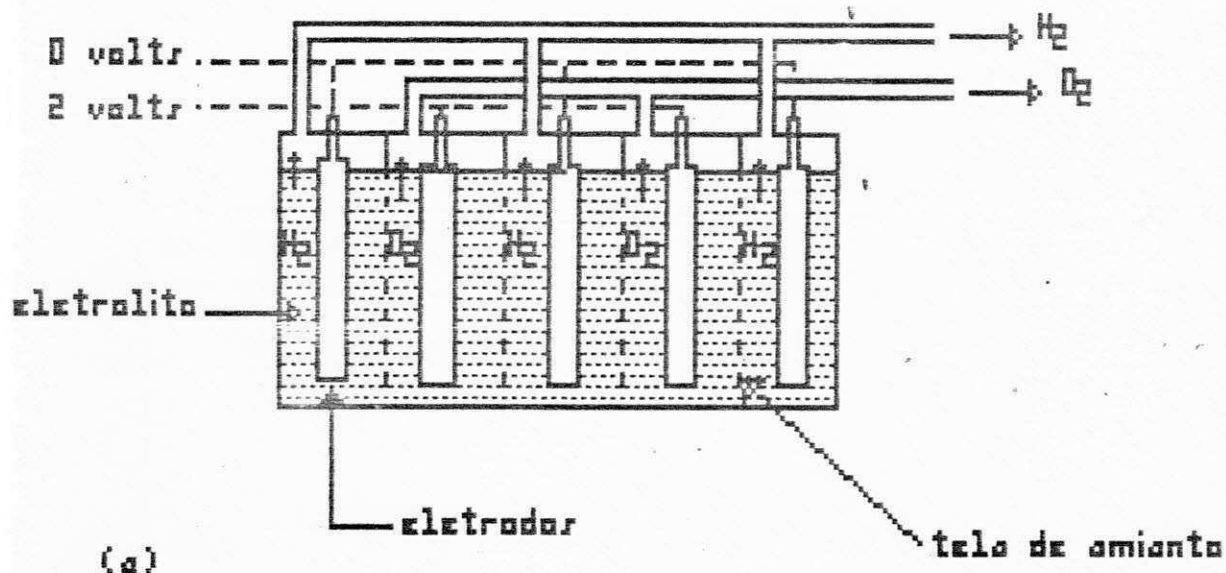
construtiva e serem estanques; por outro lado, têm a desvantagem de necessitarem de fontes retificadoras complexas e caras. As células unipolares tradicionais são também conhecidas como células tipo tanque com eletrólitos estagnados.

2.3.2.1.2 - Eletrolisadores bipolares

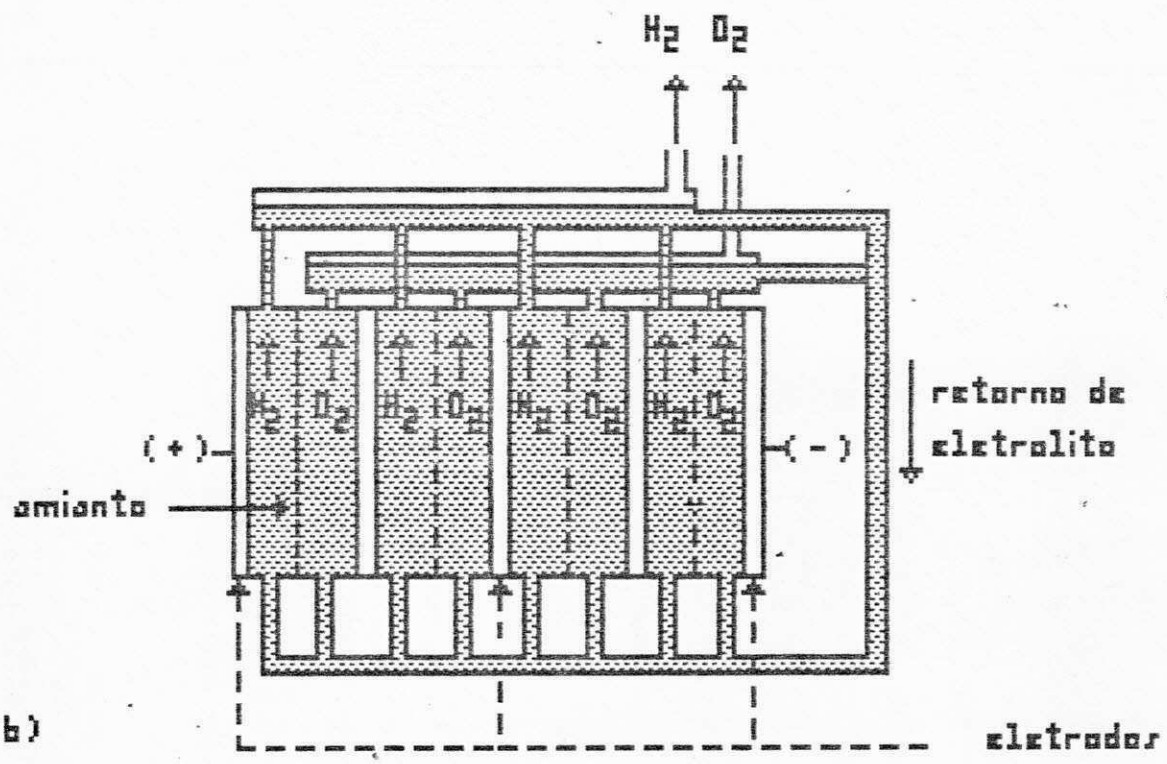
No arranjo bipolar, cada lado do eletrodo tem polaridade diferente, de modo que uma face serve como anodo em uma célula e a outra atua como catodo na célula adjacente. Cada eletrodo está isolado do seu vizinho e com ele ligado em série. Cada par de eletrodos separados pelo diafragma constitui uma célula (Figura 2.6b). A tensão global é o produto do número de pares de células multiplicado por 2V; isto implica em maior tensão global e menor amperagem. Os eletrolisadores bipolares apresentam a vantagem de menores custos com a célula e fonte retificadora e a desvantagem do projeto da célula ser mais complexo. A construção bipolar é também conhecida como filtro-prensa, por causa de sua semelhança a um filtro-prensa, pois camadas alternadas de eletrodos e diafragmas, estão fixados umas as outras. São os mais empregados e desenvolvidos atualmente.

2.3.2.2 - Eletrolisadores avançados

Os eletrolisadores avançados, de última geração, são todos bipolares, com eletrólito sólido; o eletrólito também é a membrana separadora. Os eletrodos, ânodo e cátodo são



(a)



(b)

Figura 2.6 - Esquema dos arranjos unipolares (a) e bipolares (b) para células eletrolíticas convencionais.

constituídos de níquel esponjoso com grande atividade eletrocatalítica. O eletrólito sólido é uma membrana dialítica, (Figura 2.7) que conduz a corrente elétrica deixando passar uma única espécie de íons, podendo ser cátions H^+ (membranas catiônicas) ou ânions OH^- (membranas aniônicas). A tecnologia dos eletrolisadores avançados foi desenvolvida a partir da célula combustível desenvolvida por Bacon em 1950, que empregou pela primeira vez um polímero plástico simultaneamente como eletrólito e membrana separadora (GOLDFARB, 1988).

Uma vez que as condições de projeto para um reator eletroquímico tenham sido satisfeitas, ou seja, havendo mais de um projeto tecnicamente possível, a escolha do tipo de reator e dos materiais para a construção deste sistema, como também do equipamento auxiliar, dependerá das considerações econômicas como em qualquer outro projeto de interesse comercial.

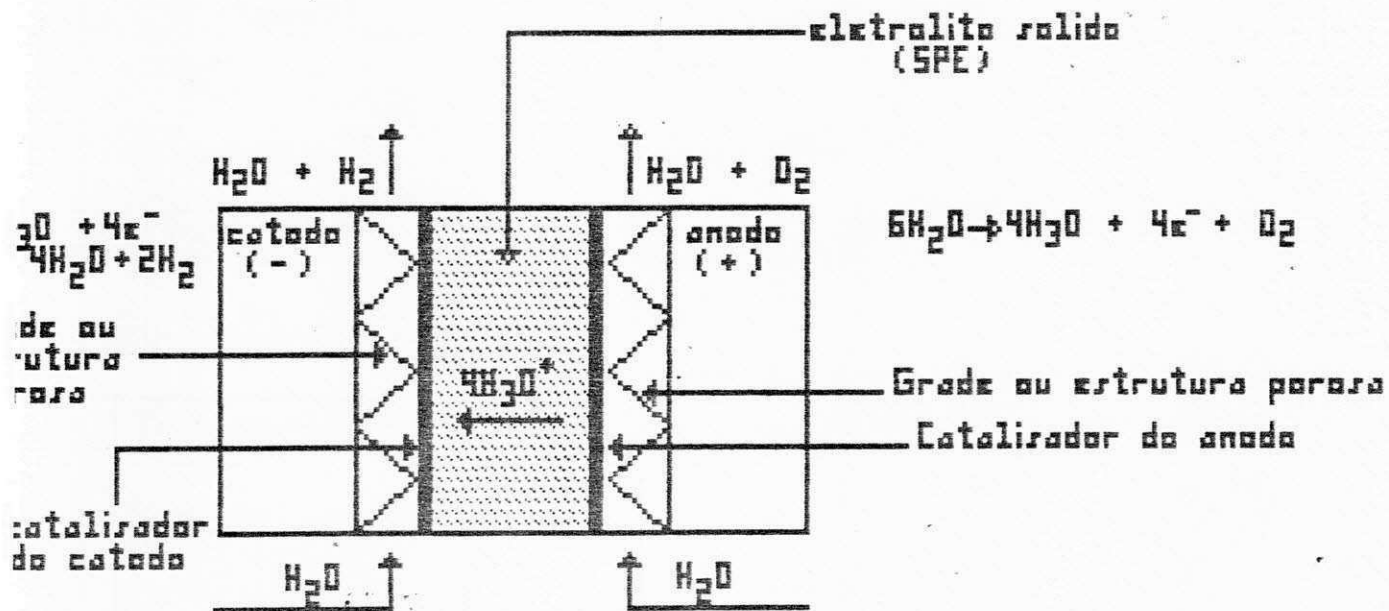


Figura 2.7 - Esquema de operação de uma célula eletrolítica avançada utilizando polímero sólido como eletrólito.

III - TRABALHO EXPERIMENTAL

3.1 - Objetivos

O presente trabalho desenvolvido no Núcleo de Energia (NERG) da Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande-Pb, iniciado em 1989, consistiu no desenvolvimento de um sistema de produção de H_2/O_2 via eletrolise da água (Figura 3.1) com as seguintes características :

Tipo: Bipolar

Potência de pico: 1,5 KWh

Tensão da rede: 220V ac

Tensão de alimentação: 110V

Densidade de corrente: 10 A/dm²

O atual estágio de desenvolvimento do sistema é fruto de uma série de tentativas e modificações anteriores, pois o domínio da tecnologia de produção destes equipamentos requer além do conhecimento teórico, bastante intuição prática.

No desenvolvimento do sistema, os nossos objetivos principais foram:

- Dominar a tecnologia de produção de H_2/O_2 eletrólíticos com o projeto, execução e aperfeiçoamento de um eletrolisador bipolar.

- Verificar a aplicabilidade de H_2/O_2 eletrólíticos para

fins de corte e solda de metais.

- Verificar a influência de fluidos controladores da chama H_2/O_2 nas operações de corte e solda.

1.2 = Descrição do Sistema

O sistema projetado para produção de até $0,4 \text{ m}^3/\text{h}$ de H_2 e $0,2 \text{ m}^3/\text{h}$ de O_2 simultaneamente, é composto das seguintes unidades (Figura 3.1 e Apêndice G):

- Eletrolisador
- Reservatório
- Trocador de calor
- vaso de tomada de medidas
- Selo de óleo
- Selo de álcool
- Selo de Benzina
- Periféricos: Fonte de alimentação
Pressostato
Manômetro
massarico

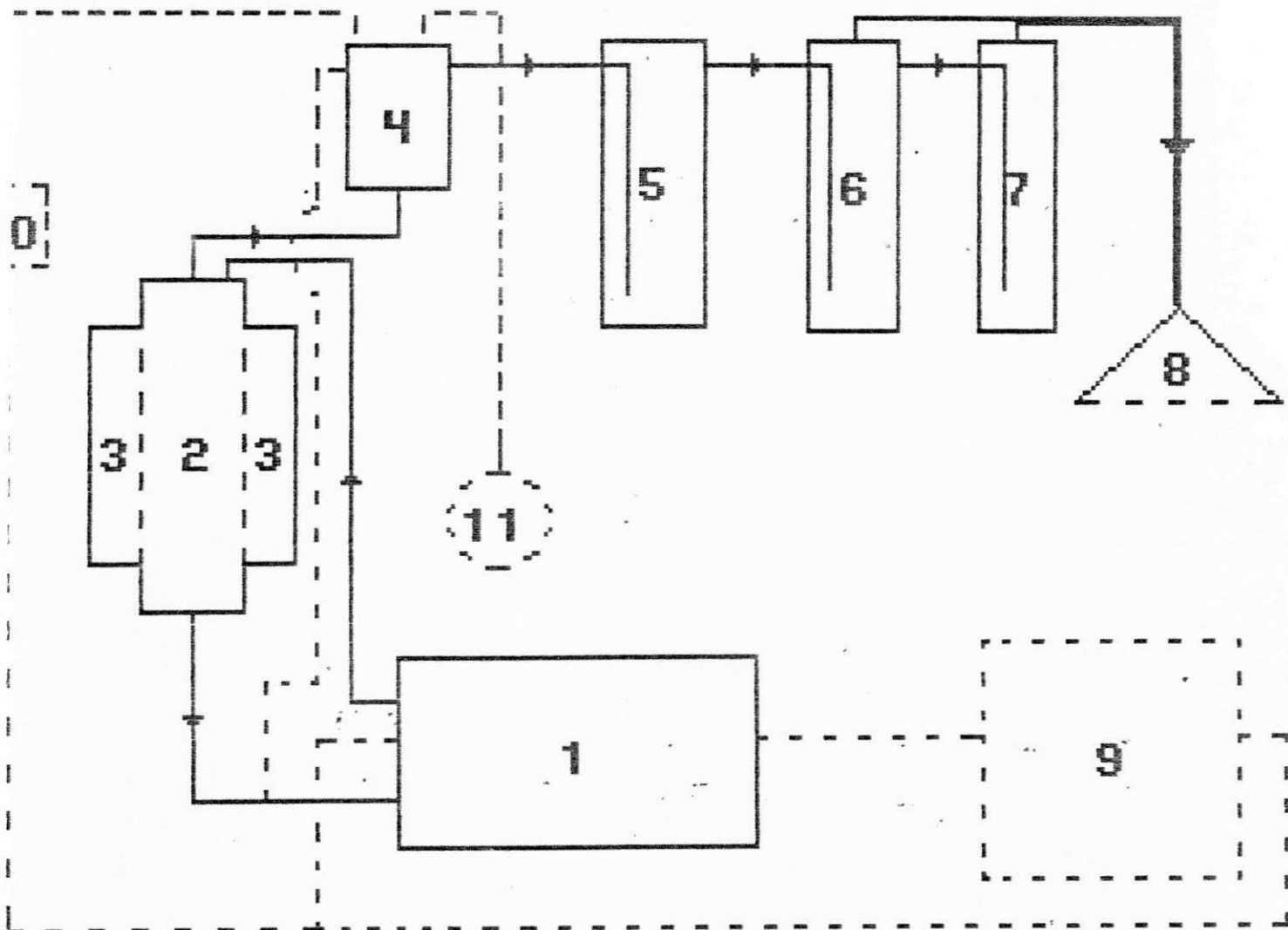


Figura 3.1 - Fluxograma do processo: (1) eletrolisador, (2) reservatório, (3) trocador de calor, (4) vaso de medidas, (5) selo de óleo, (6) selo de álcool, (7) selo de benzina, (8) massarico, (9) fonte de alimentação, (10) pressostato e (11) manômetro.

3.2.1 - Eletrolisador

O eletrolisador do sistema (Figura 3.2) é do tipo bipolar ou filtro prensa, constituído de 55 placas retangulares (Figura 3.3) separadas pela gacheta de borracha (Figura 3.4) de 2mm de espessura.

Dispensou-se o uso de um diafragma para separação dos gases, visto que são propositadamente misturados, já que são destinados a combustão em um massarico.

Uma inclinação de 9 graus com a horizontal foi imposta ao eletrolisador, para direcionar as bolhas de gases formados para o tubo de coleta (tubo de saída) dos gases.

A alimentação do eletrólito é feita pela entrada inferior em contra corrente com os gases produzidos, visto que este sentido de fluxo, após vários experimentos, foi o que apresentou melhor dinâmica de movimento no sistema, além de evitar fenômeno de "By Pass" de corrente elétrica através do eletrólito nas tubulações de ligações das diferentes unidades.

Uma tensão contínua de 110V é aplicada entre as extremidades do eletrolisador, em condições normais de operação, implicando em uma tensão de 2V por célula.

As placas dos eletrodos (Figura 3.3) foram fabricadas em aço inoxidável com 0.5 mm de espessura, por este material apresentar uma relativa resistência a oxidação, principalmente no anodo, onde há evolução de oxigênio, e apresentar um custo dentro do orçamento para o projeto. Entretanto, convém lembrar que melhor rendimento do sistema seria conseguido com superfície dos eletrodos platinizados ou mais comumente de

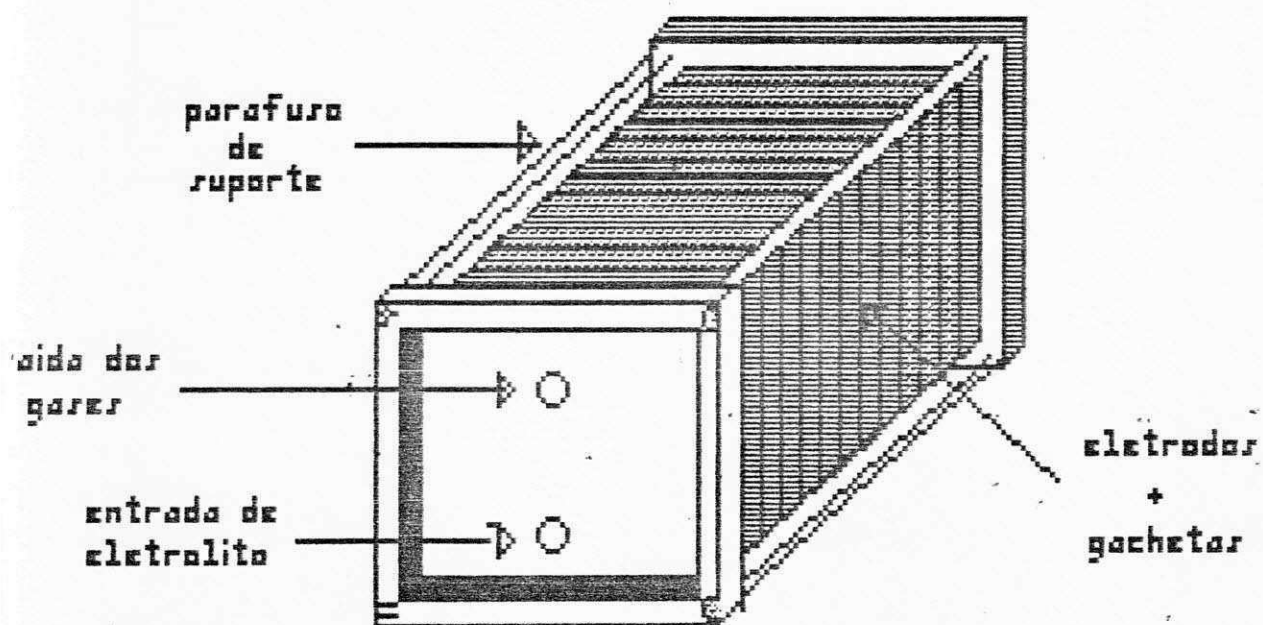


Figura 3.2 - Eletrolisador: tipo bipolar ou filtro prensa com 55 placas paralelas.

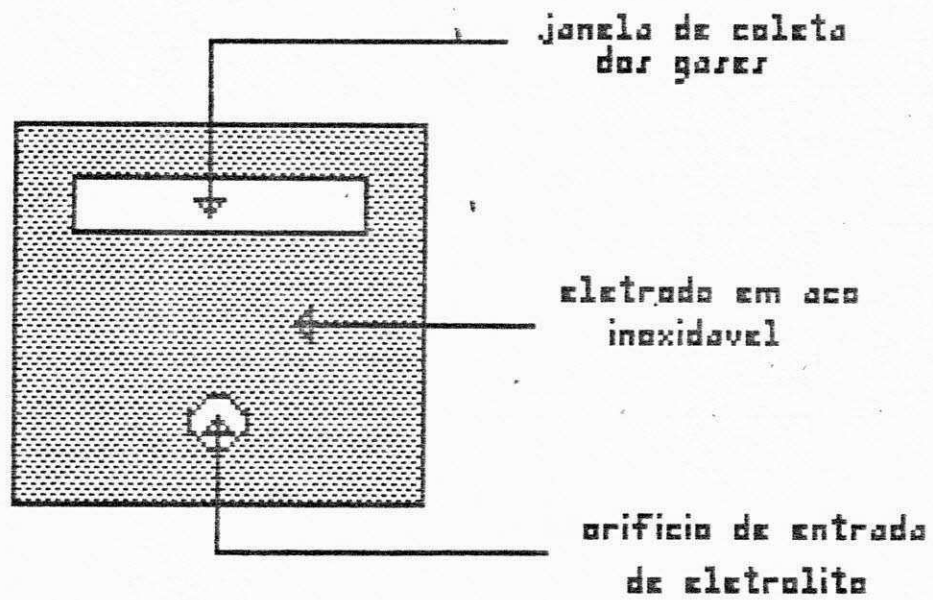


Figura 3.3 - Eletrodo em aço inoxidável.

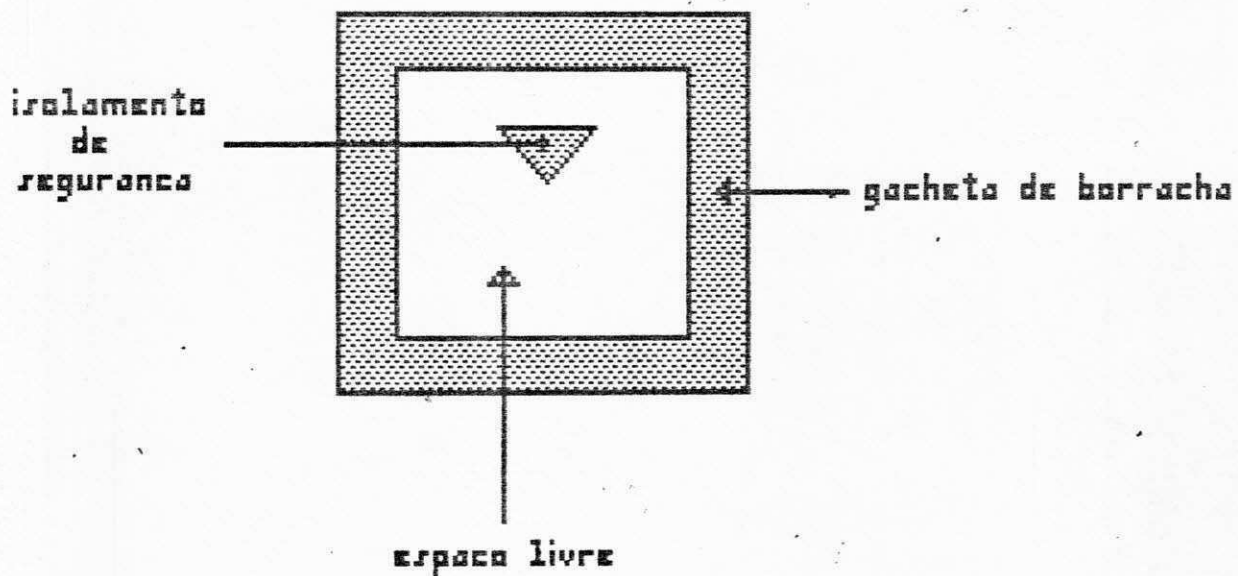


Figura 3.4 - Gacheta em borracha comercial.

menor custo, niquelados.

3.2.2 - Reservatório

Destinado a manter a autonomia do sistema, é constituído de um cilindro em aço com 13 cm de diâmetro e 20 cm de altura. O eletrólito que sai da parte inferior do reservatório (Figura 3.5) alimenta o eletrolisador continuamente enquanto os gases produzidos são jateados na superfície do eletrólito contido no reservatório para que haja uma pré-remoção do eletrólito arrastado pelo gases. Em torno do reservatório existe uma camisa de água que atua como trocador de calor, baixando a temperatura da emulsão que sai do eletrolisador favorecendo a condensação do eletrólito arrastado.

A água destilada contida no reservatório garante certa autonomia de operação contínua ao sistema. A terceira abertura vista na Figura 3.5 é a de reabastecimento do reservatório, enquanto a outra, também indicada na figura, serve como dispositivo de controle de nível máximo ou purgador do reservatório.

3.2.3 - Trocador de calor

Tem como função baixar a temperatura da emulsão gás-eletrólito que sai do eletrolisador, facilitando a condensação do eletrólito arrastado. O trocador de calor é acoplado com o reservatório (figura 3.5), tendo como superfície de troca de

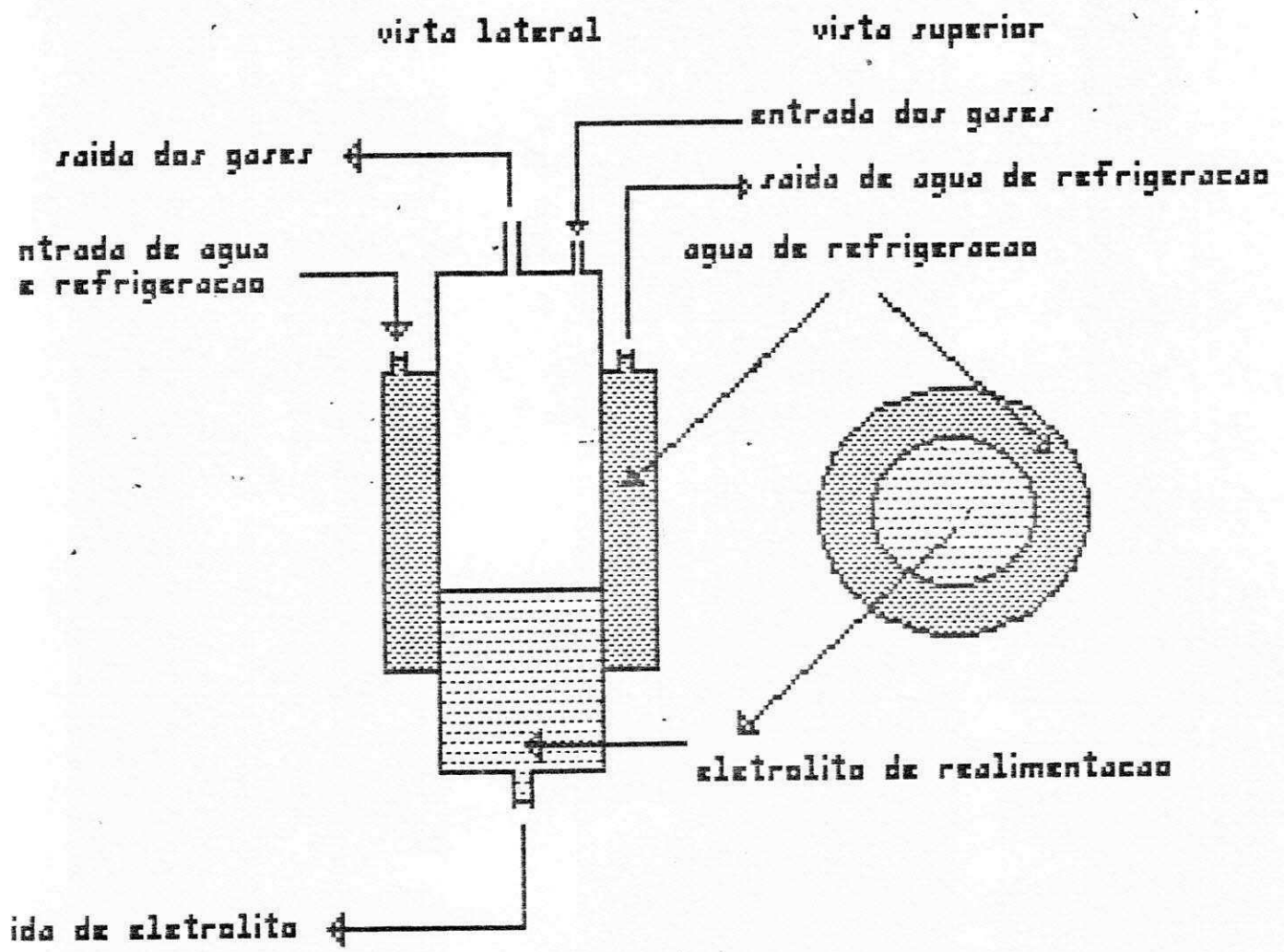


Figura 3.5 - Reservatório de eletrólito e trocador de calor.

calor o próprio reservatório, pois desta forma, o eletrólito condensado já está em ponto de realimentar o eletrolisador.

O trocador é do tipo casco-tubo, onde na carcaça a água é circulada, enquanto, na parte do tubo que é o próprio reservatório, a emulsão gás-eletrólito é resfriada. A parte do tubo é o próprio reservatório cilíndrico, de 27 cm de comprimento e 12 cm de diâmetro. Por razões econômicas, apenas 11 cm do comprimento total encontra-se encamisado com a carcaça, por onde circula água de refrigeração, que também tem forma cilíndrica com diâmetro de 22 cm (Figura 3.5).

3.2.4 - Sistema de Purificação

Embora uma pré-purificação dos gases, e talvez a que remova a maior quantidade de eletrólito arrastado seja feito no sistema trocador-reservatório, ainda há uma quantidade de eletrólito remanescente que deve ser removida. Esta remoção se dá em dois pontos principais: vaso de tomada de medidas e selo de óleo.

3.2.4.1 - Vaso de tomada de medidas

Tubo cilíndrico onde o gás com alguma quantidade de eletrólito entra na parte inferior (Figura 3.6) e, sofrendo uma expansão, o eletrólito, parte mais pesada da mistura gás-eletrólito é condensado, retornando ao reservatório em sentido contrário ao gás que alimenta o vaso de medidas, quando o fluxo dos gases for suficientemente baixo para permitir o retorno.

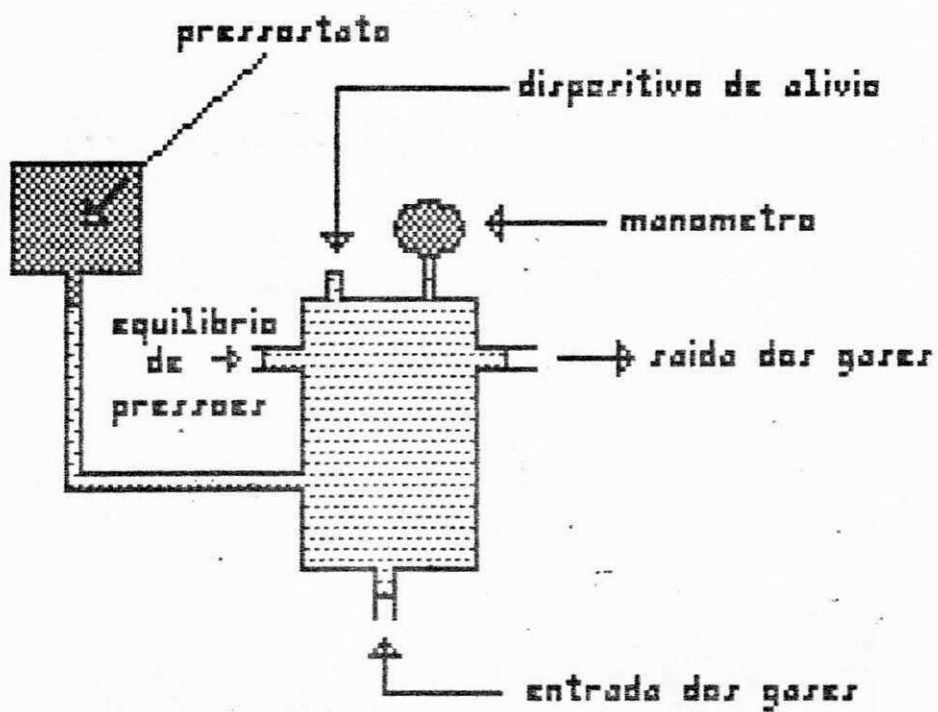


Figura 3.6 - Vaso de tomada de medidas: mais um ponto de purificação dos gases.

Os gases seguem saindo pela parte lateral superior do vaso de tomada de medidas de onde seguem para o selo de óleo.

3.2.4.2 - Selo de óleo

O eletrólito ainda remanescente do vaso de tomada de medidas, é quimicamente removido no selo de óleo, embora tenhamos observado na prática, que a maior separação se dá por precipitação ou decantação do eletrólito, significando que a utilização ou não do óleo no selo do próprio nome, é opcional.

Quando o óleo está presente no selo (Figura 3.7), o gás é borbulhado através deste, o eletrólito é extraído da corrente gasosa inerte, reage com o óleo, pela conhecida reação de saponificação, onde o produto, sabão, muito pesado não mais segue junto com os gases, ficando decantado no selo de óleo, de onde deverá ser purgado posteriormente.

Como foi dito antes, a utilização ou não do óleo é opcional, pois observou-se na prática que quando da ausência deste, o eletrólito era mesmo assim decantado e separado dos gases, ficando no selo de óleo para posteriormente ser purgado.

Além disto, o selo de óleo serve também como selo de segurança para evitar engolimento de chama e possíveis explosões, embora que pequenas, no sistema, já que a possibilidade de grandes explosões foi totalmente eliminada.

3.2.5 - Selos controladores de chama

O gás purificado que deixa o selo de óleo, antes de ser

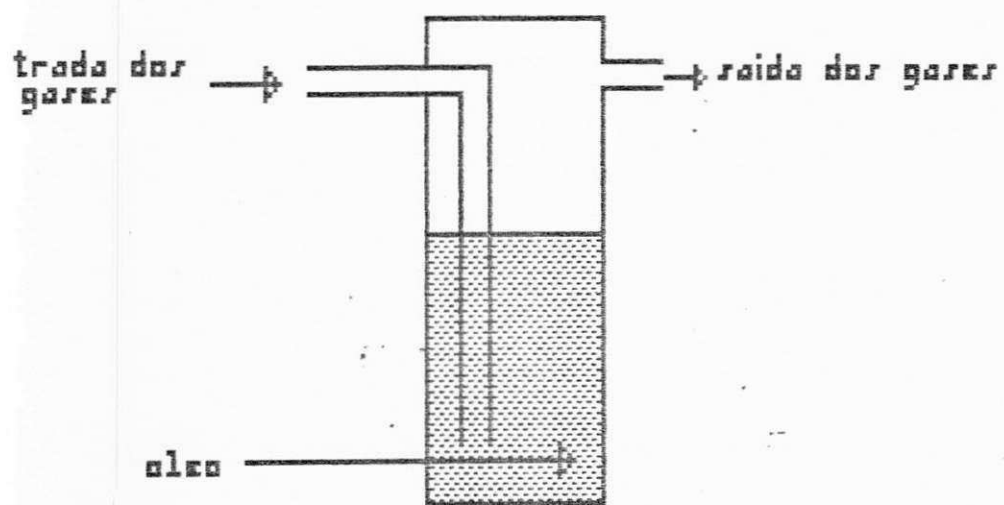


Figura 3.7 - Selo de óleo: remove quimicamente o eletrólito remanescente

queimado no maçarico, é borbulhado através de um fluido orgânico controlador de chama, que confere ao gás uma propriedade de chama mais branda e pouco caráter explosivo (apêndice C). Os fluidos orgânicos que melhor confere esta característica para fins de corte e solda, são o álcool e a benzina, respectivamente.

3.2.5.1 - Selo de álcool

A presença de vapor de álcool na mistura H_2/O_2 é feita através do borbulhamento dos gases no álcool líquido contido no selo (Figura 3.8a).

O álcool abranda a chama, permitindo a queima controlada, mantendo uma chama de temperatura alta e formato pontudo ou pontual, o que é apropriado para o corte de metais (Apêndice G).

3.2.5.2 - Selo de benzina

De forma análoga ao selo de álcool (Figura 3.8b), neste é colocado a benzina através da qual os gases são borbulhados. A benzina atribui uma propriedade de chama com temperatura mais baixa que o álcool e ao mesmo tempo mais aberta (ou menos pontual) o que é mais apropriada para a solda de metais (Apêndice G).

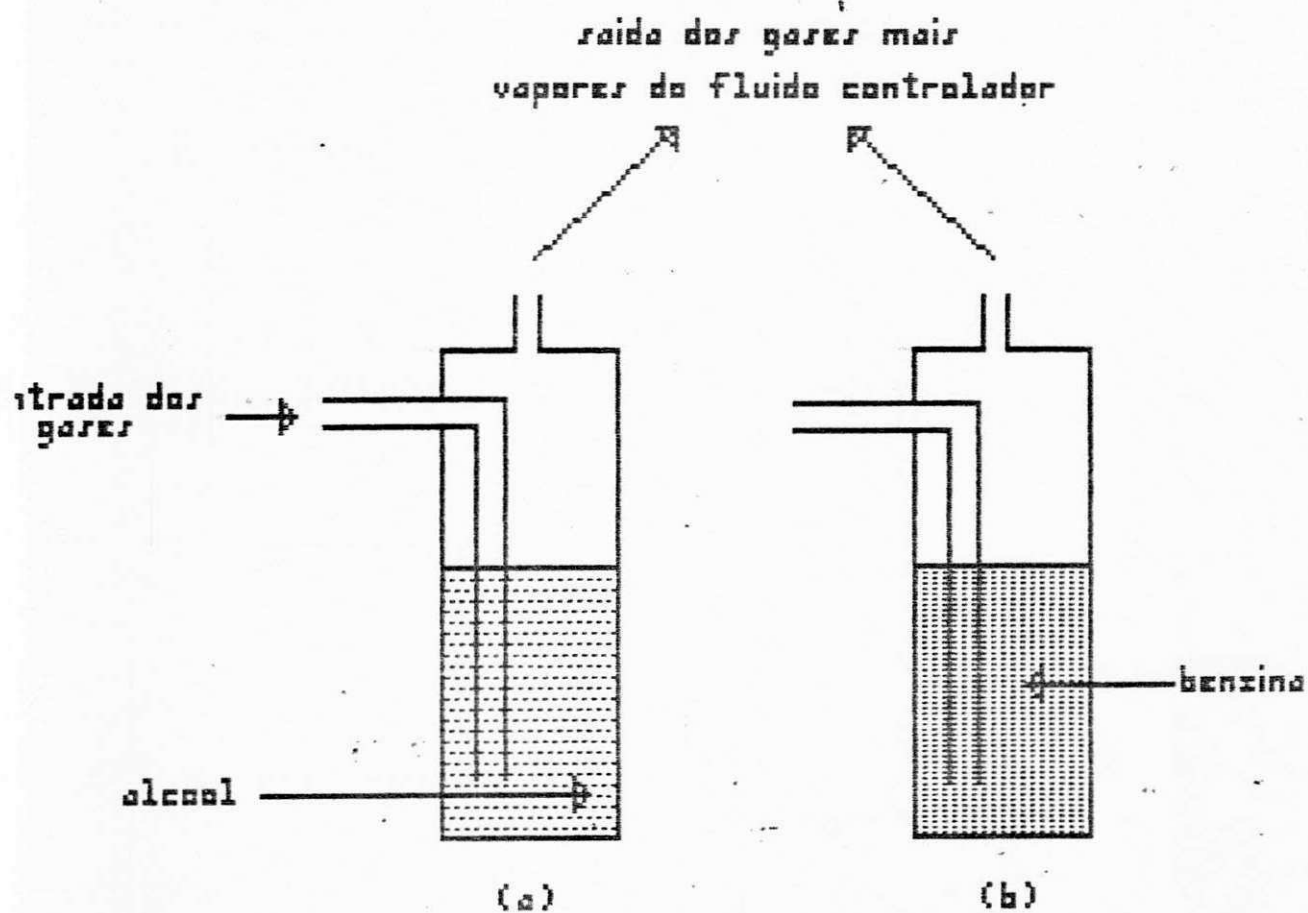


Figura 3.8 - Selos controladores de chama: (a) selo de álcool e (b) selo de benzina

3.2.6 - Pressostato

Com a finalidade de controlar o processo através da pressão dos gases, utilizou-se um pressostato da marca Fligor, São Paulo-SP, para controlar a pressão do sistema entre 1 e 1,5 Kgf/cm² durante a operação da máquina.

3.2.7 - Fonte de alimentação

A fonte de alimentação compreende o conjunto: transformador de 220V para 110V, retificador de corrente A.C para D.C e fusível de segurança contra altas amperagens.

3.2.8 - Disposição espacial do sistema

O sistema desenvolvido está distribuído espacialmente em três planos horizontais indicados na Figura 3.9. No plano 1, o mais baixo, está situado o eletrolisador que deverá ser alimentado pelo eletrólito que desce por gravidade do plano 2. Acima deste plano, temos um outro, o terceiro, onde está o sistema de purificação dos gases e selos controladores de chama.

Esta distribuição espacial das diferentes unidades do sistema, permite a alimentação do eletrolisador por gravidade, como também facilita a separação do eletrólito arrastado pelo gás gerado, durante o seu percurso da célula até o selo de óleo (Apêndice G).

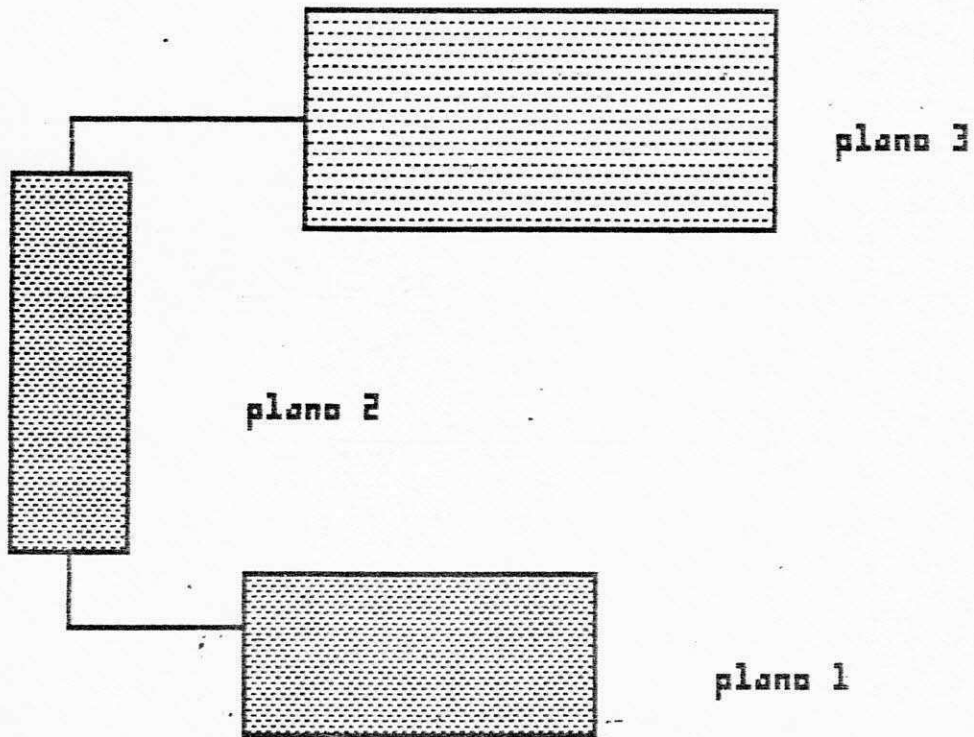


Figura 3.9 - Disposição espacial do sistema.

3.3 - Operação com a máquina oxi-hidrogênica

3.3.1 - Instalação

A máquina de solda oxi-hidrogênica deve ser instalada em lugar seco, arejado e em plano horizontal. Deve-se evitar ambientes fechados para que não haja o acúmulo dos gases produzidos e assim evitar o risco de incêndios ou mesmo explosões (vide apêndice A).

A instalação elétrica deve estar preparada para suportar uma corrente de pico de até 30 A.

3.3.2 - Procedimentos para partida

- Verificar se as válvulas do maçarico estão fechadas.
- Ligar a fonte de alimentação.
- Posicionar a chave seletora no máximo de 10 A.
- Aguardar até o desligamento automático da máquina (a amperagem cai a zero), verificando a pressão no manômetro que deve indicar 1,5 Kgf/cm², a pressão máxima de operação.

3.3.3 - Acendimento e regulagem da chama

A máquina oxi-hidrogênica gera os gases H₂/O₂ já misturados, portanto pode-se acender o fogo em qualquer um dos registros do maçarico.

A regulagem da chama é semelhante ao sistema oxiacetilênico convencional.

Em uma das mangueiras de saída saem os gases H_2 e O_2 mais vapor de benzina, que dá um penacho azul na chama. Na outra saem os gases H_2 e O_2 mais vapor de álcool, que dá uma chama mais fechada e cor menos intensa.

A chama que sai do lado da benzina tem menor temperatura do que a que sai do lado do álcool e, com isto, temos todas as possibilidades de regulagem, desde que a chama mais fraca, do lado só da benzina, por exemplo para soldas em estanho, chumbo ou latão, até a mais forte, só do lado do álcool, por exemplo para fundir aço ou corte por fusão.

A calibragem da chama para soldagem de chapa de aço difere um pouco do sistema oxiacetilênico. A chama produzida pela máquina oxi-hidrogênica possui uma temperatura (potência calorífica) maior que a outra, por isso ao regular a chama, deve-se deixar um penacho azul (benzina) menor que o da solda oxi-acetilênica. O penacho deve ter 1 cm aproximadamente e a chama não deve estar soprando muito; é uma chama silenciosa.

O aspecto visual da solda em chapas de aço parece que fica queimada nas bordas, mas não há o que se preocupar, pois a solda é bem feita e de boa resistência.

Pode-se usar diversos tipos de bicos e maçaricos, desde que, quando em uso, a máquina produza mais do que se está consumindo, isto é, em operação, a máquina oxi-hidrogênica tem que ficar ligando e desligando automaticamente.

3.3.4 - Apagamento da chama e procedimentos de parada

Deve-se tomar certos cuidados ao fechar as válvulas do maçarico para o apagamento da chama. Como os gases oxigênio e hidrogênio estão misturados, existe uma maior facilidade para o engolimento da chama. Não deve haver preocupação com o pequeno "estampido" provocado pelo retorno da chama.

A maneira mais segura de apagar a chama é abrindo bem as duas válvulas do maçarico e apagar a chama com um sopro forte sobre ela.

Caso o bico não possibilite o apagamento por sopro, deve-se fechar um lado do maçarico e fechar e abrir o outro com um movimento rápido. Sempre que se utilizar esta técnica, após o fechamento da última válvula, devemos abri-la novamente para se certificar de que a chama está extinta.

Ao desligar a máquina, para a hora de repouso, deixe as válvulas do maçarico abertas, com estes direcionados para o ambiente livre, para deixar a máquina despressurizada, evitando-se possíveis acidentes.

3.4 - Manutenção

O principal ponto na manutenção da máquina refere-se as operações de reabastecimento de água e dos fluidos controladores de chama, embora após um longo período de utilização da máquina, a limpeza das suas partes internas, particularmente dos eletrodos, venha a melhorar o rendimento da mesma.

3.4.1 - Água de alimentação

Sempre que o visor de nível indicar "mínimo", proceder o reabastecimento com água destilada. Isto deve ser feito com a máquina desligada.

3.4.2 - Alcool e benzina

Os selos devem ter uma coluna de líquido entre 15 e 20 cm e devem ser verificados a cada quinze dias. Caso haja necessidade, completar o selo de álcool e/ou benzina. Isto deve ser feito com a máquina desligada.

3.4.3 - Limpeza interna

Com o tempo, é comun haver oxidação dos eletrodos, principalmente no anodo, onde há evolução de oxigênio e, por isto, faz-se necessário a limpeza dos eletrodos, que poderá ser feita com ácido muriático comercial.

3.5 - Segurança

O manuseio com o gás hidrogênio (Apêndice A) requer todos os cuidados necessários a qualquer gás combustível, sendo que o hidrogênio apresenta uma alta velocidade de chama (apêndice C) e como no caso da máquina de solda ele se encontra na relação estequiométrica precisa com o oxigênio, requer um maior cuidado. Porém, por outro lado, a máquina de solda desenvolvida

não acumula o gás hidrogênio, ou seja, o gás é consumido a medida que vai sendo produzido de modo que o volume de gás é apenas o contido no espaço não ocupado pelo eletrólito entre a máquina de solda e o bico do massarico. Com isto, ou seja, com este pequeno volume de gás presente, mesmo no caso de haver alguma explosão, ela seguramente não trará consequências graves. O máximo que poderá haver é um pequeno susto com o estalo seco provocado pela explosão. Com isto, pode-se operar seguramente com a máquina, tomando-se porém as medidas necessárias na operação com gases combustíveis, como por exemplo o acetileno, que apresenta velocidade de chama próxima a do hidrogênio (apêndice C) e, portanto, os mesmos cuidados na operação com o acetileno devem ser seguidos quando da operação com hidrogênio.

3.6 - MATERIAL UTILIZADO

Os seguintes equipamentos foram utilizados no levantamento de dados do sistema:

- Fonte de tensão variável na determinação da curva de polarização, Tipo VM - 230, No. 1080 Fabricado pela Soc. Tecnica Paulista LTDA com tensão de entrada de 220 V e tensão de saída variável entre 0 e 240 V e frequência de 60 HZ.

- Amperímetro tipo HB com corrente máxima de 25 A, na leitura da corrente fornecida pela fonte.

- Multímetro SANWA tipo 320 - XB, na leitura da tensão fornecida pela fonte.

- Rotômetro LANDA No 78287, fabricado pela OMEL S/A ind. brasileira, com escala de 2 a 20 SCFH, na medição da vazão dos gases.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma vez construído e testado o sistema, levantou-se dados sobre o funcionamento do mesmo para um maior domínio da tecnologia, comparação com outros trabalhos e avaliação do sistema. Os dados levantados consistiram basicamente no levantamento da curva de polarização, que permite acompanhar o desempenho do eletrolisador; o cálculo do rendimento do sistema, que determina a viabilidade operacional do sistema e estágio de evolução da pesquisa; e o efeito dos fluidos controladores de chama nas operações de corte e solda.

4.1 - Curva de polarização

Foi obtida a curva de polarização da máquina, em função da concentração e da temperatura do eletrólito. O apêndice F traz os dados relativos as figuras apresentadas no texto.

4.1.1 - Efeito da Temperatura

As Figuras 4.1 à 4.5 mostram a curva de polarização da máquina para uma concentração de 3% de KOH em peso. Observa-se que no início da operação, quando a temperatura de operação do eletrolisador é praticamente a temperatura ambiente, neste caso de 25 °C, a tensão mínima de decomposição da água é de 1,2 volts por célula. Neste ponto há uma queda na corrente do sistema causada pelo fenômeno de polarização e formação de bolhas que aumenta a impedância do sistema. Até neste ponto o

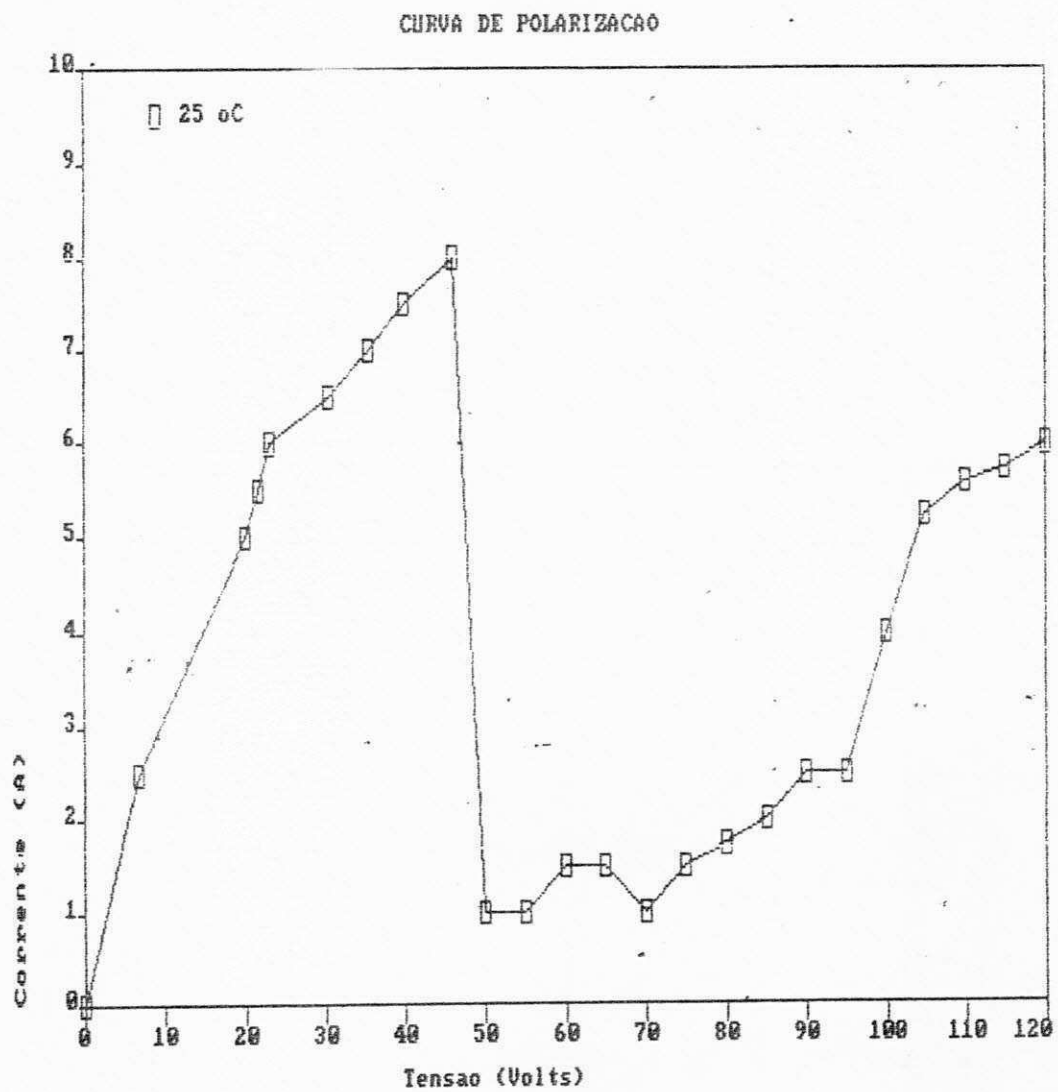


Figura 4.1 - Relação tensão corrente na temperatura inicial de operação (temperatura ambiente = 25 °C).

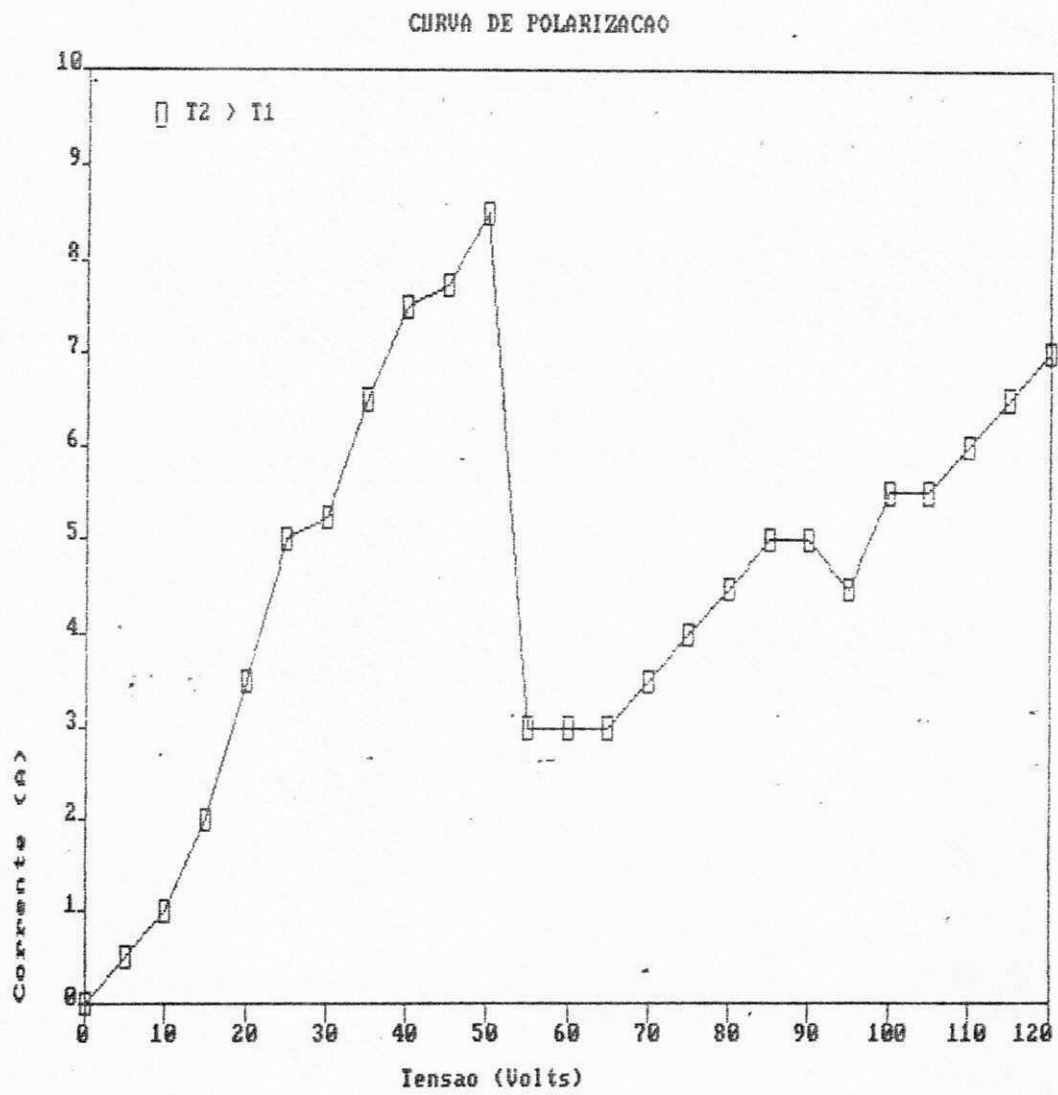


Figura 4.2 - Relação tensão corrente numa temperatura ligeiramente superior a temperatura ambiente.

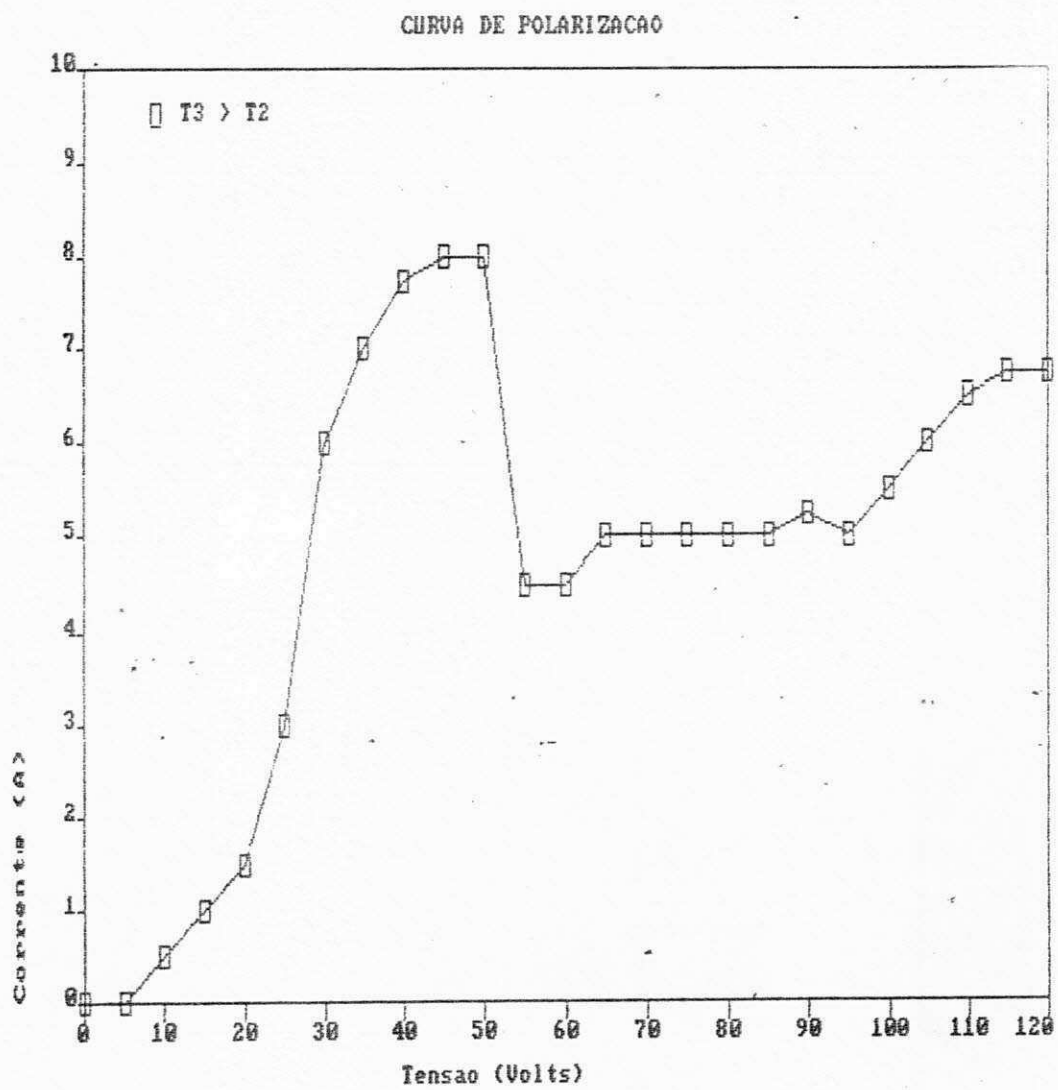


Figura 4.3 - Relação tensão corrente para uma temperatura um pouco maior que a ambiente.

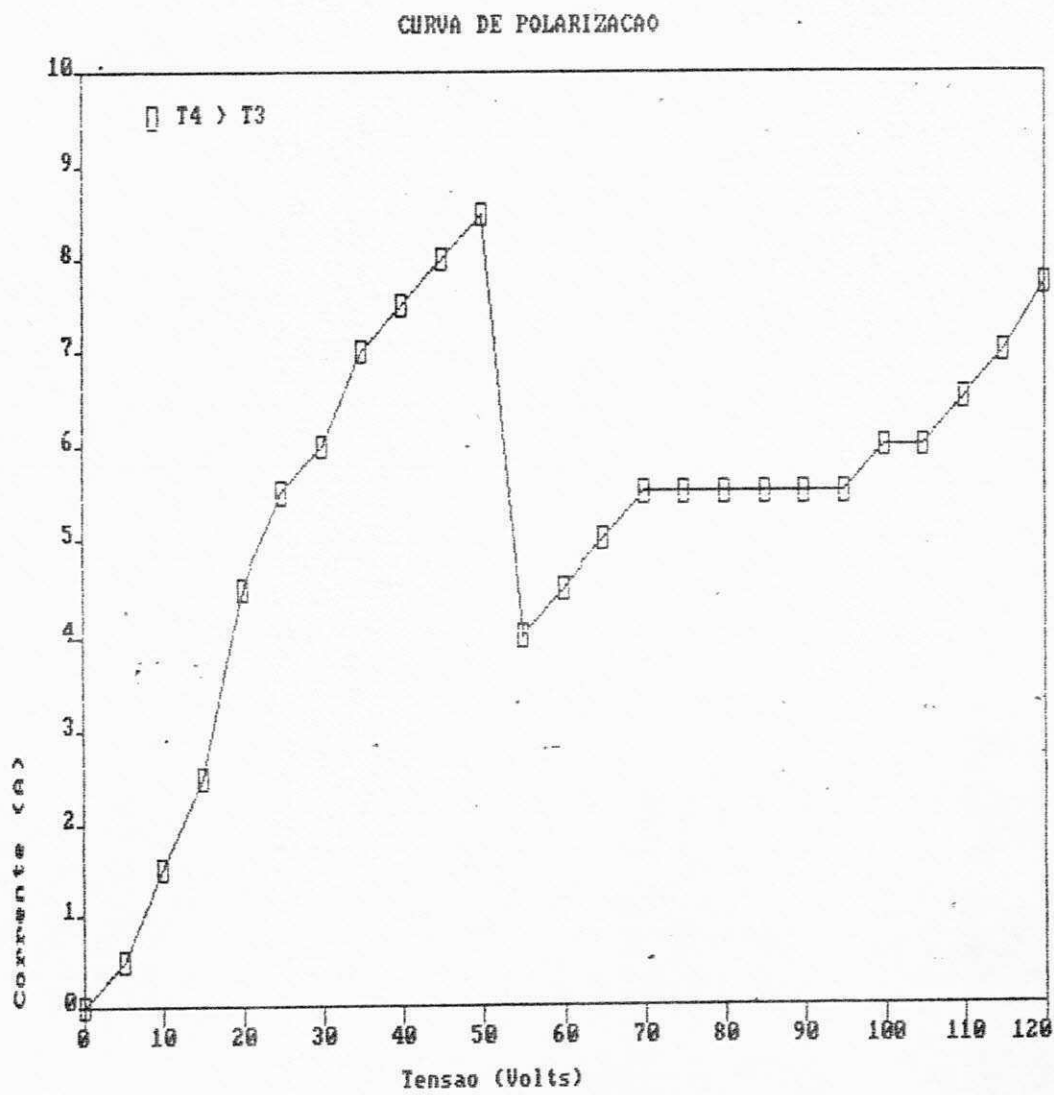


Figura 4.4 - Relação tensão corrente para uma temperatura bastante superior a temperatura inicial.

CURVA DE POLARIZACAO

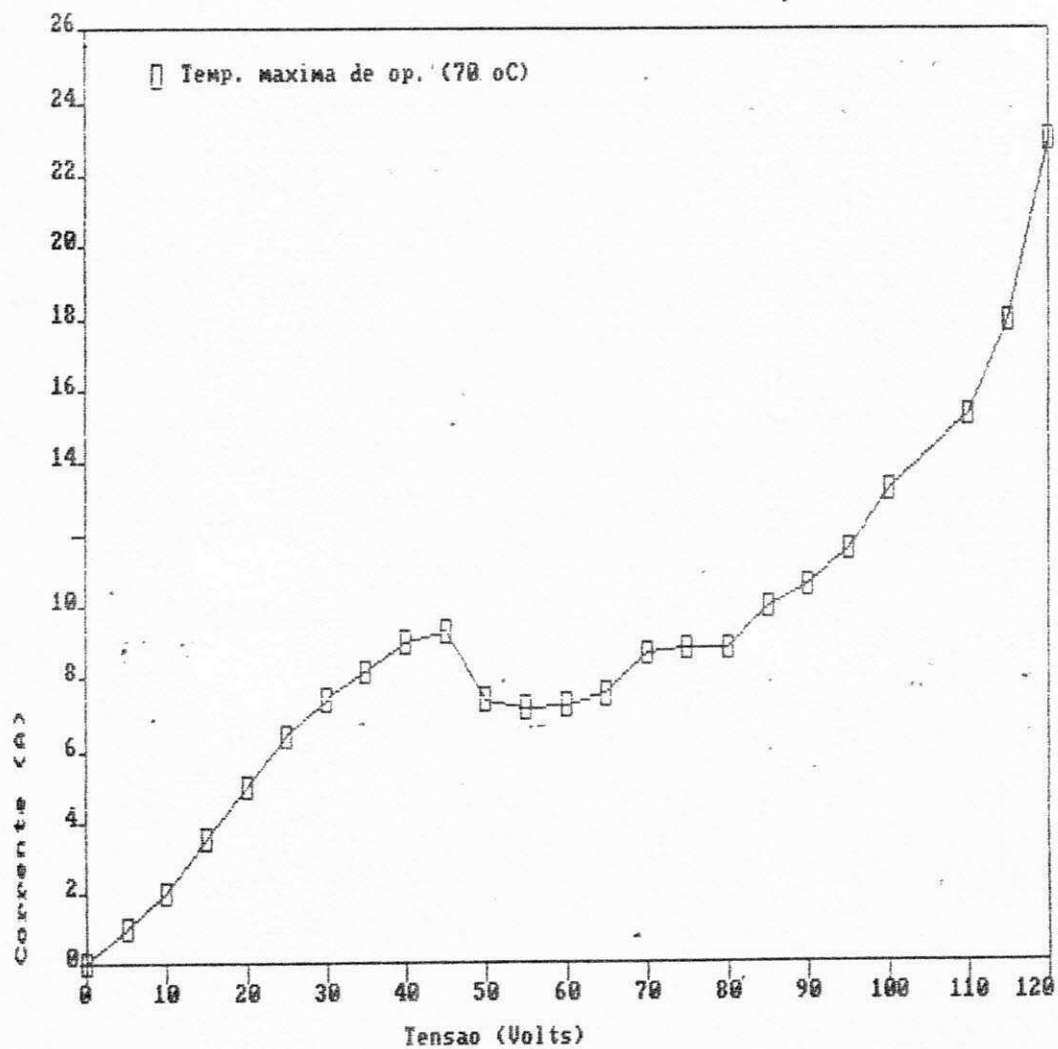


Figura 4.5 - Relação tensão corrente para a temperatura de regime estabelecido ou temperatura de operação normal (70 °C).

sistema se comporta como uma resistência ôhmica, obedecendo a lei de Ohm, porém a partir deste, o sistema passa a obedecer as leis de Faraday da eletrólise e o comportamento ôhmico não mais existe. A Figura 4.6 compara as curvas de polarização no início da operação da máquina, quando a temperatura interna da máquina é praticamente a temperatura ambiente e a curva de polarização da máquina em regime totalmente estabelecido, que está em torno de 70 °C. A temperatura interna do eletrolisador não foi medida por limitações técnicas e excessos de equipamentos apropriados. Da Figura 4.6 observa-se que para uma mesma tensão aplicada, tem-se uma maior corrente com o aumento da temperatura da célula. Observa-se também que a queda na corrente na transição do comportamento ôhmico para o faradaico, será tanto menor quanto maior for a temperatura.

Um fator com reprodutibilidade de 100% e que não consta na bibliografia pesquisada é a queda na corrente na transição do comportamento ôhmico para o faradaico. O apêndice D mostra algumas curvas de polarização típicas de alguns eletrolisadores comerciais existentes no mundo.

4.1.2 - Efeito da concentração

A Figura 4.7 mostra as curvas de polarização da máquina nas concentrações de 3 e 5 % em peso de KOH. As duas curvas foram levantadas a temperatura ambiente (25) °C. Observa-se que para uma mesma temperatura, a corrente para uma dada tensão, será maior tanto quanto maior for a concentração do eletrólito. Isto deve-se ao fato de que as concentrações maiores, a

CURVA DE POLARIZACAO

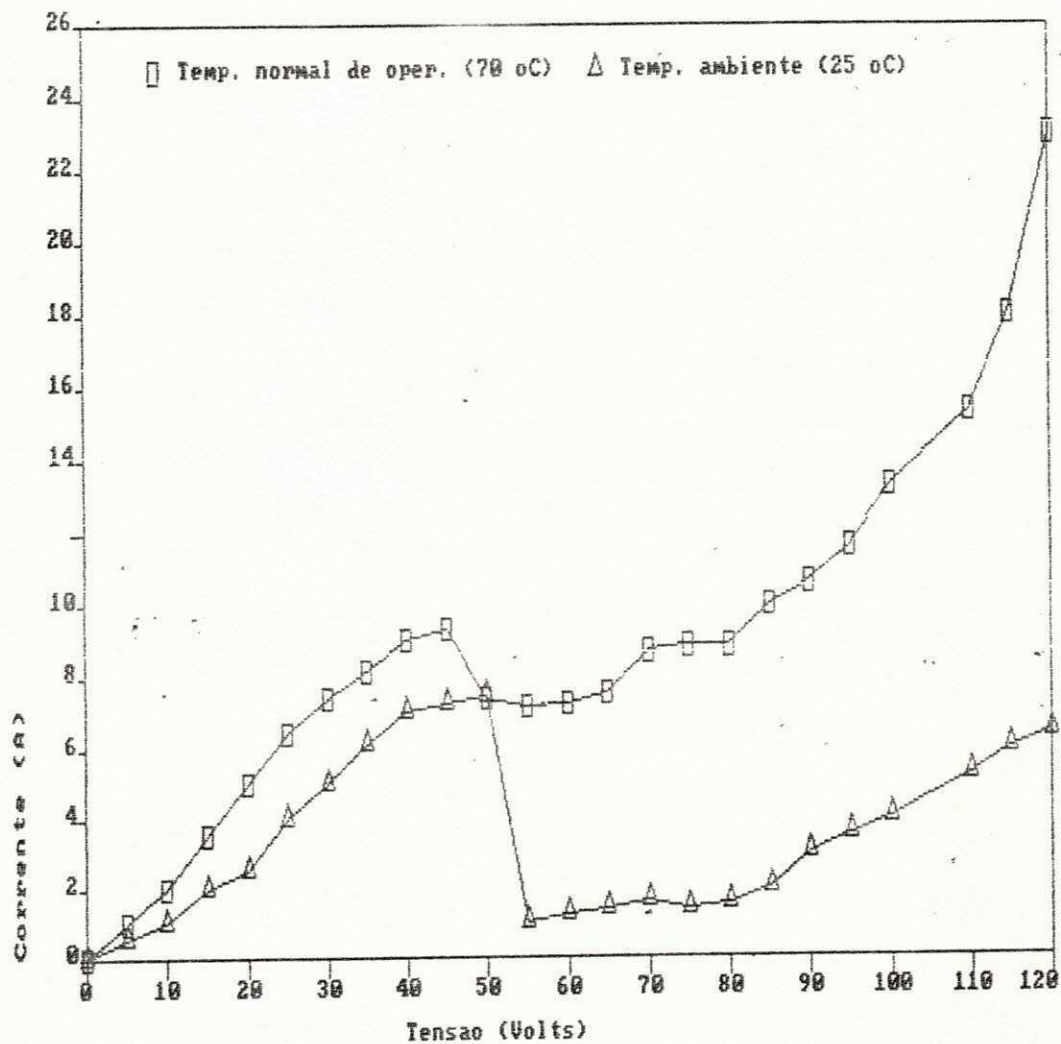


Figura 4.6 - Comparação das curvas de polarização a uma concentração de 3% em peso de KOH nas temperaturas inicial (25 °C) e normal de operação (70 °C).

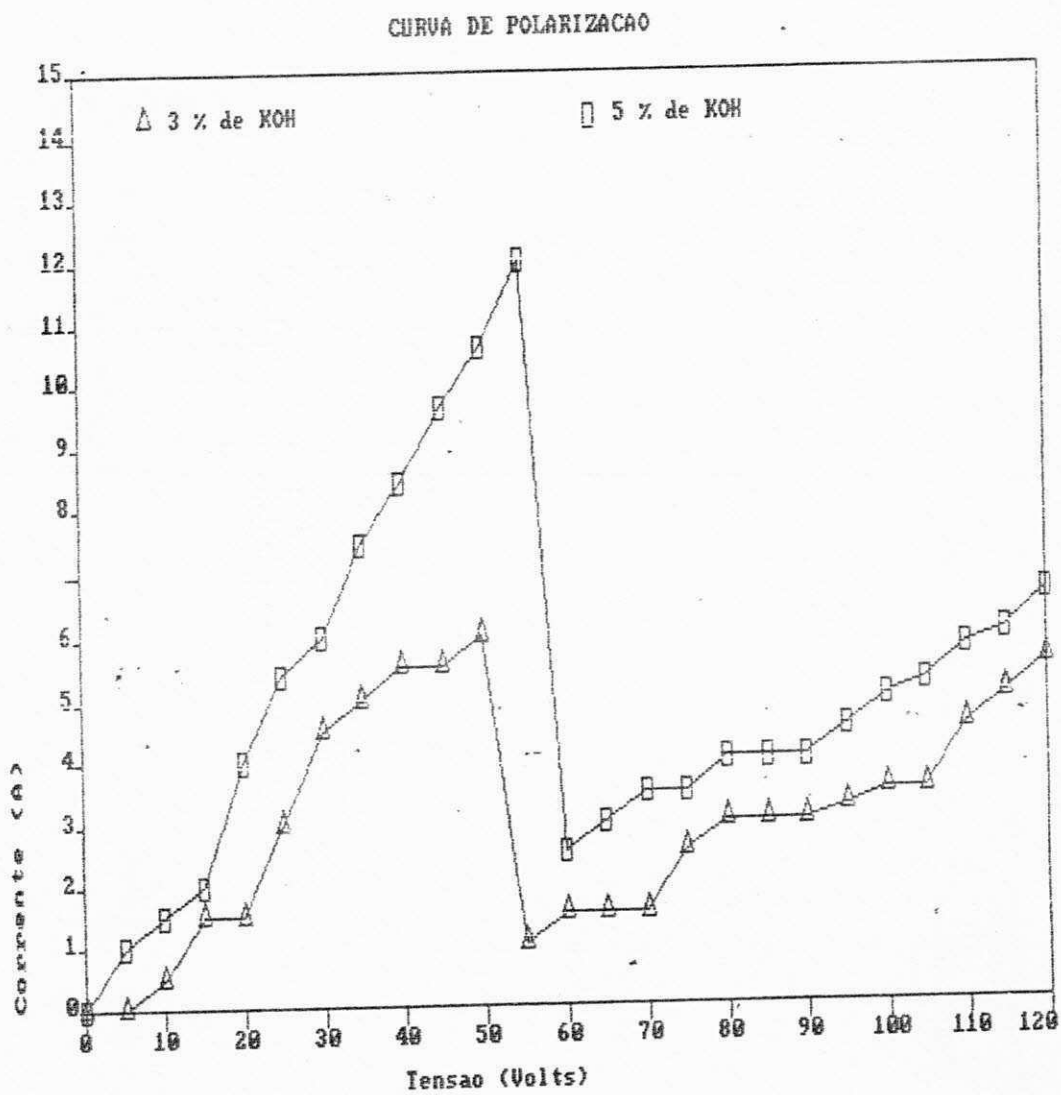


Figura 4.7 - Comparação das curvas de polarização a 25 °C nas concentrações de 3 e 5 % em peso de KOH.

impedância total do sistema é menor, pois a condutividade da solução aumenta com a concentração do eletrólito.

4.2 - Aspectos da Chama

Foram experimentados vários fluidos orgânicos e água como controladores da chama H_2/O_2 . Uma comparação entre a forma da chama (vide apêndice B) para os diferentes fluidos e o efeito do fluido controlador sobre as operações de corte e solda foi observado.

As seguintes características podem ser encontradas, para água, álcool, gasolina, éter, gasolina e acetona.

4.2.1 - Água

Apresenta uma chama de coloração pouco intensa, quase transparente, comprida e fina ou pontuda. Este fluido não tem efeito controlador sobre a chama e por isto não deve ser utilizado, pois embora possa atuar como selo de segurança, é frequente o engolimento de chama. Dentre os fluidos analisados é o que apresenta maior temperatura de chama.

4.2.2 - Éter

É o fluido que apresentou a chama mais aberta e de cor mais intensa entre os fluidos pesquisados. A chama deste fluido tem forma arredondada tipo "bico de Bussen". Dá uma chama com temperatura demasiadamente baixa, e embora apresente um

exelente efeito controlador sobre a combustão do hidrogênio, evitando o engolimento de chama, não serve para operação.

4.2.3 - Banzina

Este fluido apresenta uma chama mais fechada e de cor menos intensa que o éter. Dá uma temperatura de chama própria para solda de metais, principalmente com varetas de solda de latão. É um excelente controlador de chama, minimizando o efeito de engolimento de chama (Apêndice G).

4.2.4 - Gasolina

Apresenta uma chama pouco menos aberta que a da benzina. É também apropriada para solda de metais principalmente o latão e é um bom controlador de chama com características idênticas a da benzina.

4.2.5 - Acetona

Apresenta uma chama com características idênticas a do éter, porém, é o único composto orgânico dentre os analisados que é completamente impróprio para uso na máquina de solda como controlador de chama, pois ela altera as propriedades mecânicas do material plástico do sistema, como o PVC, deteriorando estes materiais.

4.2.6 - Álcool

Dentre os fluidos orgânicos experimentados é o que apresenta a chama mais fechada e com maior temperatura. É apropriada para corte de metais. Apresenta uma chama fina, um pouco mais intensa e mais larga que a da água. É um excelente controlador de chama, evitando engolimentos de chama (Apêndice G).

Com base nos experimentos e observações nas operações de corte e solda, verificou-se que a água é inadequada para ser utilizada como controlador de chama, visto que ela não apresenta qualquer efeito sobre a combustão do hidrogênio, permitindo a ocorrência de engolimentos de chama. Já os fluidos orgânicos experimentados, álcool, éter, gasolina e benzina, apresentam todos efeitos controladores sobre a combustão do H_2 e podem, portanto, serem utilizados para controlarem a temperatura da chama e a velocidade de queima, evitando-se engolimento de chama. Entretanto, o álcool e a benzina, de acordo com técnicos especialistas em solda e corte, são os fluidos de melhor performance nestas operações com a máquina oxi-hidrogênica. O álcool é mais apropriado para o corte por fusão de metais, enquanto a benzina é mais apropriada para as operações de solda (Apêndice G).

Deve-se, entretanto, ressaltar que a operação de solda em ferro carbonizado, requer uma técnica apurada para uma operação satisfatória, pois do contrário, a solda não é perfeita, ou seja, não apresenta uma boa resistência mecânica, ou fica "fria" na linguagem dos técnicos especialistas.

4.3 - Rendimento do Sistema

O consumo teórico de energia elétrica para um eletrolisador de água é de 3,55 kWh/Nm³ de H₂. Foi feito um levantamento do consumo de energia elétrica a diferentes concentrações entre 3 e 7% de KOH em peso para as temperaturas interna da célula de 25 e 70 °C. Os resultados são mostrados na Tabela 4.1, juntamente com a eficiência e a vazão média dos gases calculados a partir dos dados experimentais. A Figura 4.8 mostra a curva de eficiência da máquina em função da concentração do eletrólito e da temperatura.

Para cada concentração de KOH indicada na Tabela 4.1, a uma temperatura fixa, mediu-se a quantidade de energia elétrica consumida na produção de um certo volume de gás armazenado em um gasômetro improvisado e o tempo necessário para produção dos gases. A utilização desta técnica deveu-se ao fato da dificuldade em se medir a corrente e a vazão volumétrica dos gases H₂ + O₂ devido as flutuações que ocorrem durante a operação do sistema. Com a técnica utilizada, é possível calcular a vazão média dos gases e a eficiência global do sistema em função da concentração e da temperatura do eletrólito, como mostra a Tabela 4.1. Observa-se que o rendimento é função da concentração e da temperatura do eletrólito. Quanto maior a concentração para uma temperatura fixa, maior o rendimento e quanto maior a temperatura para uma dada concentração, maior o rendimento. Nas condições experimentais a máquina apresentou rendimento que varia entre 0,24 e 0,54, dependendo da concentração e da temperatura.

% KOH	V(l)	Er (Wh)	Et (Wh)	t (min)	efe=Et/Er	G=V/t (l/m)
3	27,3	270,0	64,61	14,7	0.24	1,86
5	27,9	206,3	66,03	12,2	0.32	2,29
7	27,4	175,3	64,85	9,1	0.37	3,00

(a) 25 °C

% KOH	V(l)	Er (Wh)	Et (Wh)	t (min)	efe=Et/Er	G=V/t (l/m)
3	27,6	211,0	65,32	6,8	0.31	4,06
5	27,2	143,0	64,37	4,2	0.45	6,48
7	27,7	121,4	65,56	3,8	0.54	7,29

(b) 70 °C

Tabela 4.1 - Dados de produção dos gases e consumo de energia elétrica e cálculo da eficiência térmica do eletrolisador: (a) temperatura de 25 °C e (b) temperatura de 70 °C

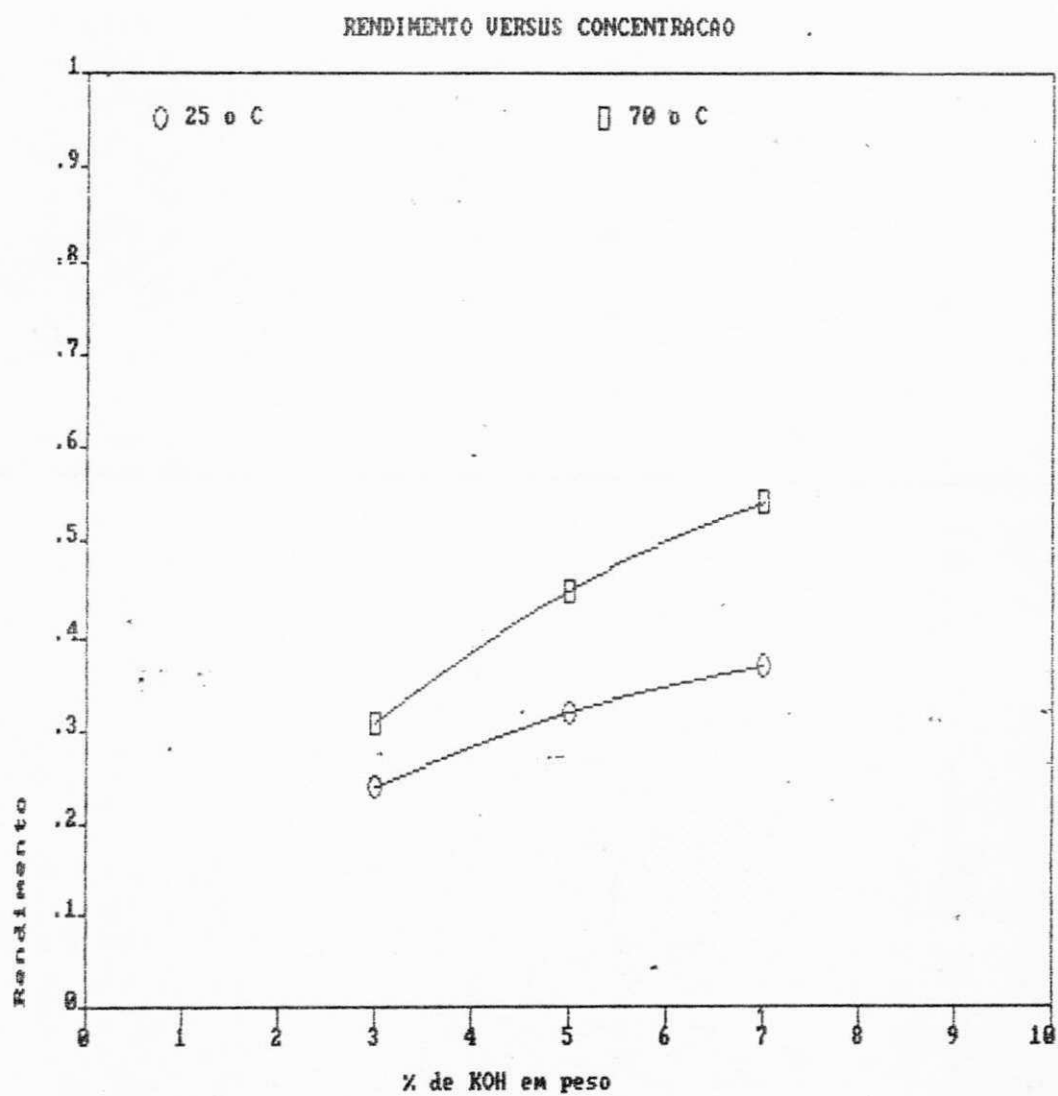


Figura 4.8 - Rendimento do eletrolisador em função da concentração de KOH e da temperatura interna da célula.

4.4 - Tempo de estabilização do sistema e flutuações na corrente

A Figura 4.9 mostra a variação na corrente do sistema durante a operação da máquina, para uma concentração de 3% em peso de KOH. Inicialmente, quando a máquina é ligada, uma corrente muito alta (superior a escala do amperímetro da fonte -15 A-) é imposta ao sistema e rapidamente em menos de 30 segundos a corrente já baixa dos 10 A, atingindo o nível de 1 A em 2 minutos. A partir deste instante a corrente volta a crescer e após 3 minutos de operação da máquina, flutua entre 4 e 6 A, inicialmente, atingindo a faixa de 10 a 11 A após cerca de 37 minutos de operação. Neste instante, a máquina já encontra-se em regime estabelecido e a corrente permanece flutuando nesta faixa como pode ser visto na Figura 4.9. Esta flutuação na corrente deve-se provavelmente a variações na concentração do eletrólito durante o reabastecimento do eletrolisador. Rigorosamente, o sistema funciona de modo semi-contínuo: inicialmente o gás é gerado a partir do eletrólito contido no eletrolisador. A formação das bolhas de gás aumenta a impedancia do sistema o que provoca uma queda na corrente inicial. O gás vai sendo expulso do eletrolisador enquanto a corrente cai a taxas menores até o ponto em que começa haver uma realimentação ao eletrolisador e a corrente volta a subir, começa produzir mais gás e volta a cair. Este processo se repete ciclicamente, caracterizando o aumento (quando o eletrolisador é alimentado) e a queda (quando o eletrólito é consumido) na corrente do sistema.

Observa-se também da figura 4.9 que a oscilação na

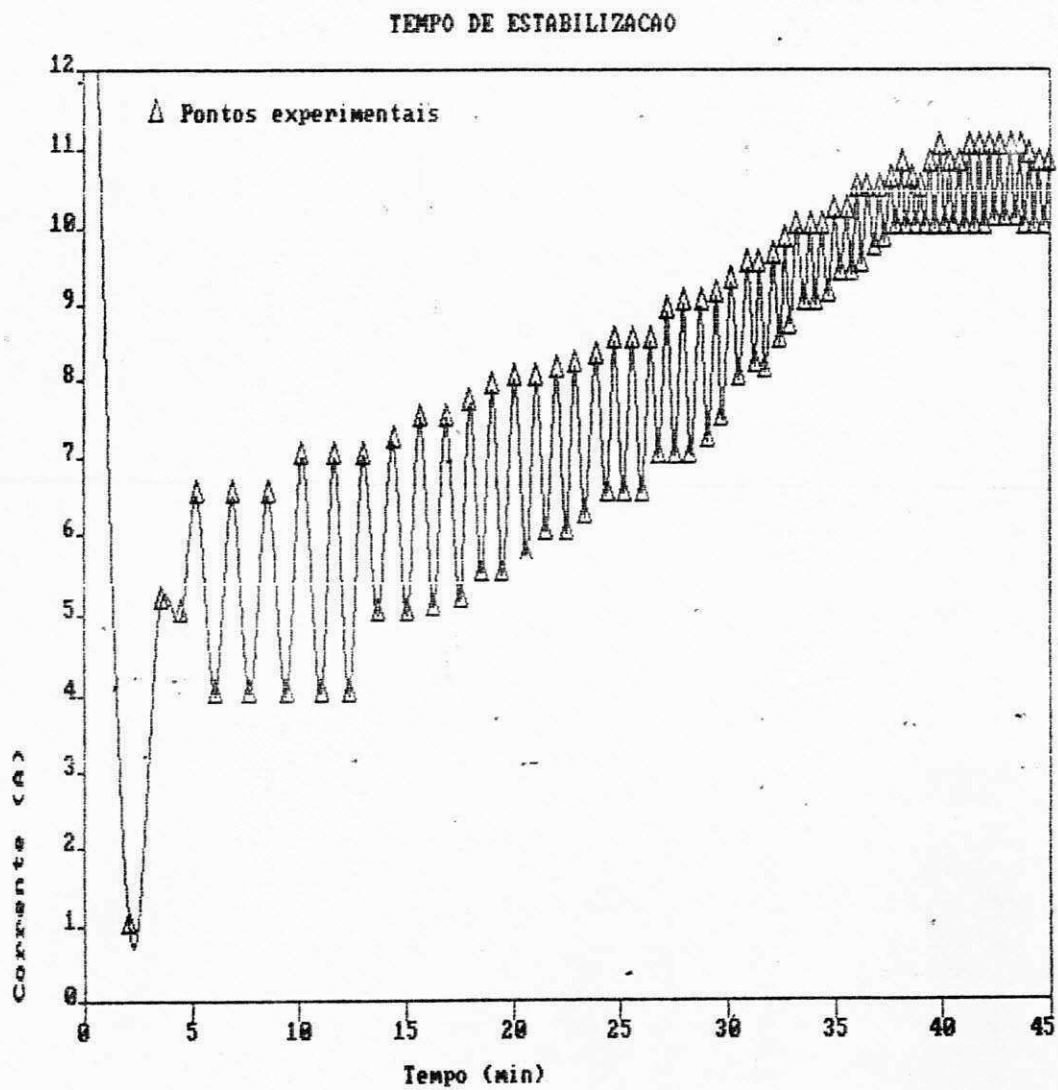


Figura 4.9 - Tempo de estabilização do sistema e flutuações na corrente durante a operação da máquina

corrente será tanto menor quanto maior for a temperatura do eletrolisador.

V - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base no desenvolvimento do sistema apresentado, levando-se em conta a série de tentativas de funcionamento do protótipo incluindo erros e acertos, pode-se concluir que:

1 - A solda oxi-hidrogênica no Brasil já é uma realidade.

2 - Praticamente todos os problemas que ocorrem no domínio da tecnologia de utilização do hidrogênio para fins de corte e solda, como equilíbrio de pressões internas do sistema, perda de fluidos (KOH, Benzina e Alcool), recuo de chama, queima controlada do H_2 e controle da temperatura interna do eletrolisador já têm solução conhecida.

3 - A refrigeração é fundamental para a separação do eletrólito arrastado com os gases e controle da temperatura interna do eletrolisador.

4 - Os selos controladores de chama agem no sentido de diminuir a velocidade de queima e temperatura da chama do H_2 , evitando o engolimento de chama. Os fluidos orgânicos em geral, são bons controladores de chama. A água não é apropriada. Ela não evita engolimento de chama. Como apenas os fluidos combustíveis modificam a velocidade da chama, conclui-se que os vapores destes fluidos são transferidos ao H_2 atribuindo a chama uma propriedade de chama da mistura H_2 /fluido controlador com menor velocidade de queima e menor temperatura. A

velocidade de queima e a temperatura da chama dependem do fluido utilizado. O álcool e a benzina foram os melhores controladores dentre os pesquisados.

5 - O custo operacional das operações de corte e solda de metais com hidrogênio e oxigênio obtidos eletroquimicamente é comercialmente viável, e seu consumo é equivalente ao de um chuveiro elétrico (1,5 kW).

6 - A combustão de H_2 com O_2 produz apenas água, e portanto, não polue o ambiente, estando de acordo com os movimentos ecológicos.

Porém, como o trabalho de pesquisa é uma tarefa seguramente infinita, ou, seja, há sempre o que se melhorar, investigar, dominar, desenvolver, este trabalho que pode ser considerado como concluído para os propósitos pré-estabelecidos, está sujeito ainda a modificações posteriores.

Daí, sugere-se o seguinte:

1 - Sugere-se uma mudança na forma do eletrolisador de retangular para cilíndrica, pois esta última forma deverá apresentar uma melhor orientação das bolhas para o duto de coleta dos gases.

2 - Sugere-se também que a janela dos eletrodos seja substituída por pequenos furos, para diminuir a flexibilidade

do eletrodo e evitar curto circuito.

3 - Sugere-se um maior número de furos de alimentação de eletrólito entre as células para uma menor perda de carga e melhor alimentação ao eletrolisador.

4 - Sugere-se a niquelação dos eletrodos para diminuir o efeito de sobretensões e se operar a uma menor tensão por célula, e principalmente, eliminar problemas de corrosão no anodo (evolução de oxigênio) observado nos eletrodos em aço inox.

5 - Sugere-se uma análise mais detalhada do mecanismo de modificação da chama. Supõe-se neste trabalho que os vapores do fluido combustível são misturados ao H_2 atribuindo a chama uma propriedade de mistura combustível com menor velocidade de queima e menor temperatura.

6 - Sugere-se também modificações no eletrolisador para se obter melhores resultados na operação de solda com o metal ferro-carbonizado, em função deste material ter apresentado uma certa fragilidade na região soldada com a máquina oxi-hidrogênica. Deve-se também procurar desenvolver uma técnica mais apropriada na solda com ferro, pois uma má qualidade na solda pode ser resultado de técnica inadequada na operação de solda.

7 - Sugere-se ainda o desenvolvimento de eletrolisadores mais avançados com polímero eletrólito sólido de maior rendimento e conseqüentemente menor custo operacional.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Antropov, L. I., Theoretical Electrochemistry, 2a Edição, Mir Publishers, Moscow, 1977.
- 2 - Bockris, J. O'M., The economics of hydrogen as a fuel. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 6, No 3: 223 - 242 (1981).
- 3 - Bockris, J. O'M. & Reddy, A. K. N., Modern Electrochemistry, vol 2, Plenum Press, New York, 1970.
- 4 - Bockris, J. O'M., Energy. The Solar-hydrogen Alternative, The Architectural Press Ltd, London, 1976.
- 5 - Bonugli, L. O. & Teschke O., Measurements of electrode polarization applied to full-size electrolyser equipment by means of frontal Luggin Capillaries. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 15, No 12: 861 - 865 (1990).
- 6 - Brewer, G. D., Some environmental and safety aspects of using hydrogen as a fuel. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 3, No. 4: 461 - 474 (1978).
- 7 - Breiter, M., Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Vol. 1, Ed. P. Delahay, Interscience Publishers, New York (1961).

- 8 - Casper, M. S., Hydrogen Manufacture by Electrolisis, Thermal Decomposition and Unusual Techniques, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1978.
- 9 - CESP - Centrais Elétricas de São Paulo S.A - , Aproveitamento da Energia Secundária no Sistema CESP, Estudo de Viabilidade Técnico-econômico-financeira, São Paulo, 1977.
- 10 - Chen, D. Z., Weng, Z. M. e Li, X. H., Theoretical performance evaluation of hydrogen flames. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 13, No 11: 701 - 710 (1988).
- 11 - Conway, B. E., Theory and Principles of Eelectrode Processes, Modern Concepts in Chemistry, The Ronald Press Company, New York, 1965.
- 12 - De La Rue, E. R. & Tobias, C. W., On the Conductivity of Dispersions. Journal Electrochemistry Soc., 106: 827 - 833 (1959).
- 13 - Dinga, G. P., Hydrogen: the ultimate fuel and energy carrier. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 14, No 11: 777 - 784 (1989).
- 14 - Erdey'Gruz, T., Kinetics of Eelectrode processes. Adam

Hilger Ltd., London, 1972.

- 15 - Fiori, G. & Mari, C. M., Electrocatalysis of oxygen evolution. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 7, No 6: 489 - 494 (1982).
- 16 - Goldfarb, J., Hidrogênio: Perspectivas de Sua Utilização no Nordeste Brasileiro, Curso de Planejamento Energético Global, COELCE/FINEP/UFC, Fortaleza, agosto de 1988.
- 17 - Goldfarb, J., França, K. B., Palomino, G. N., e Alves, J. J. N., Opção Alternativa Para Produção de Energia em Alta Escala no Nordeste. 4o Encontro Regional de Química, Aracajú, sergipe, novembro de 1989.
- 18 - Haruta, M., Sano, H., Catalytic combustion of hydrogen I - its role in hydrogen utilization system and screening of catalyst materials. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 6, No. 6: 601 - 608 (1981).
- 19 - Ibl, N. & Venczel, E., Untersuchung des Stofftransportes an gasentwickelnden Electroden. Metalloberfläche, 24: 365-374 (1970)
- 20 - Jonge, R. M., Barendrecht, Gas bubble behaviour and electrolyte resistance during water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 7, No 11: 883 - 894 (1982).

- 21 - Kortum, G., Treatise on Electrochemistry, Second Edition, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1965.
- 22 - Leroy, R. L., Stuart, A. K., Advanced unipolar electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 6, No. 6: 589 - 600 (1981).
- 23 - Manual de Segurança para Hidrogênio, CODETEC - Companhia de Desenvolvimento Tecnológico, Campinas - SP.
- 24 - Maxwell, J. C., A Treatise on Electricity and Magnetism, Vol. I, 3a Ed. Oxford, Clarendon Press (1892).
- 25 - Mercea, J., Grecu E., Fodor, T., Heating of a testing room by use of hydrogen-fueled catalytic heater. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 6, No. 4: 389 - 398 (1981).
- 26 - Meredith, R. E. & Tobias C. W., Conductivities in Emulsions. J. Electrochem. Soc., 108: 286 - 290 (1961).
- 27 - Meredith, R. E. & Tobias C. W., Conduction in Heterogeneous Systems. Delahay, 1a Ed., Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Intersc. Publi., New York, Vol. 2: 15 - 47 (1962).
- 28 - Meredith, R. E. & Tobias C. W., Evaluating the Effective

Resistances of Diafragmas or Electrolytic Separators. J. Electrochem. Soc. 110: 1257 - 1260 (1963).

- 29 - Moore, W. J., Fisico-química, vol. 2, 4a Edição, Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 1976.
- 30 - Morales, Flora Nelly Bravo, Alguns Aspectos do Projeto de Reatores Eletroquímicos para a produção de Gases, Campina Grande, 1982 (Tese de Mestrado).
- 31 - Perry, R. H. e Chilton, C. H., Manual de Engenharia Química, 5ª Edição, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1986.
- 32 - Petrobrás Distribuidora S.A., Gás Natural Para Fins Industriais, 1988.
- 33 - Pshennichnikov, A. G., Hydrogen evolution on cathodes with a surface skeleton catalyst. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 7, No 1: 51 - 60 (1982).
- 34 - Reider, R., Edeskuty, F. J., Hydrogen safety problems. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 4, No. 1: 41 - 46 (1979).
- 35 - Seferian, D., Las Soldaduras Técnica Control; Solubilidad de Los Metais, la Edição, Urmo S.A. de Ediciones, Espartero, 10 - Bilbao, Espana, 1977.

- 36 - Silva, E. P., Introdução à Tecnologia e Economia do Hidrogênio, Editora da Unicamp, Campinas, 1991.
- 37 - Sillen, C. W. M. P., Barendrecht, E., Gas bubble behaviour during water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 7, No 7: 577 - 588 (1982).
- 38 - Souche, I. & Chatalic A., Kinetics of OH recombination in the post combustion zone of an atmospheric pressure hydrogen-oxygen flame. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 14, No 9: 677 - 680 (1989).
- 39 - Spirig E., Un Procédé de Soudage Utilisant L'électrolyse de L'eau, Assemblages, No 79, France, Février 1984.
- 40 - Suzuki, Y., On hydrogen as fuel gas. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 7, No 3: 227 - 230 (1990).
- 41 - Tobias, C. W., Effect of Gas Evolution on Current Distribution and Ohmic Resistance in Electrolyzer. J. Electrochem. Soc., 106: 833 - 838 (1959).

APENDICE A.

PROPRIEDADES FÍSICAS E CARACTERÍSTICAS DO HIDROGÊNIO

O hidrogênio é um elemento gasoso que em temperatura ambiente e pressão atmosférica, apresenta-se sem cor, sem odor, sem sabor, não é tóxico, porém inflamável. É o gás mais leve e sua densidade em relação ao ar é apenas 0,0655. Encontra-se no ar em altitude normal em concentrações muito baixas: 1 a 2 ppm.

O hidrogênio queima com o ar com uma chama azul muito pálida, quase invisível.

A temperatura de ignição de misturas 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.

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 74,2 % de hidrogênio em volume. Em oxigênio seco à pressão atmosférica, o limite inferior é 4,7 % de hidrogênio e o superior é de 93,9% em volume.

O hidrogênio é um gás difícil de ser liquefeito, pois seu ponto de ebulição à pressão atmosférica é - 253 °C.

O hidrogênio é transparente, sem odor e não é corrosivo nem reativo. Sua densidade é cerca de 14 vezes menor que a da água. Todos os gases, com exceção do hélio, tornam-se sólidos

à temperatura do hidrogênio líquido. O hidrogênio líquido possui coeficiente de expansão térmica alto quando comparado com outros líquidos criogênicos.

Em temperatura e pressão normais, os gases mais comuns (O_2, N_2, CO_2) esfriam-se por expansão em estrangulamentos de tubulação de alta para baixa. O hidrogênio, porém, é excessão e se aquece um pouco nestas condições (Ex.: a expansão do hidrogênio de 130 atm para a pressão atmosférica eleva a temperatura do gás de aproximadamente $5\text{ }^\circ\text{C}$.).

O hidrogênio se difunde rapidamente através de materiais porosos e através de alguns metais aquecidos ao rubro. Ele pode vazar em sistemas bem vedados para o ar ou outros gases em pressão equivalente.

Do ponto de vista químico, o hidrogênio é fundamentalmente um agente redutor e como tal é aplicado frequentemente na tecnologia química, tanto orgânica como inorgânica. O quadro seguinte trás as principais propriedades físicas e químicas do hidrogênio (MANUAL CODETEC).

CONSTANTES FÍSICAS DO HIDROGÊNIO

Simbolo	H ₂
Peso molecular	2,016
Estado de agregação nas CNTP	gás incolor
Massa específica (Kg/Nm ³)	0,08987
Ponto de ebulição normal (°C)	-252,78
Calor específico (Cal/mol K)	a = 6,424
	b = 1,039 x 10 ⁻³
$C_p = a + b.T + c.T^2$	c = -7,8 x 10 ⁻⁸
Limites de inflamabilidade:	
Com o ar	4,1 a 75 % de H ₂
Temperatura de ignição com o O ₂	450 °C
Temperatura de ignição com o ar	510 °C
Calor de combustão a 25 °C	-241,8 KJ/mol
Calor de vaporização (cal/g)	107
C _p /C _v	1,41
Temperatura crítica (°C)	-240
Pressão crítica (atm)	12,8
Solubilidade em água a 15 °C (v/v)	0,019

APENDICE B

A CHAMA OXICOMBUSTÍVEL

A chama oxicombustível pode se apresentar de três formatos (Figura B.1):

Chama Neutra - quando a proporção oxigênio/gás for correta e as chamas carburante e oxidante quando houver deficiência ou excesso de oxigênio, respectivamente.

A chama neutra é largamente utilizada na maioria dos processos de corte e solda, ao passo que a chama redutora tem uso específico em certos casos de solda acetilênica e a oxidante se utiliza, unicamente, na realização de soldas de latões e bronzes.

Uma chama oxicombustível possui três regiões distintas (Figura B.2):

Cone interno de iluminação intensa, zona interna ou de redução em que todo oxigênio advém do maçarico é avidamente queimado pelo gás e a zona externa em que parte do gás se queima em contato com o oxigênio do ar (PETROBRAS, 1988).

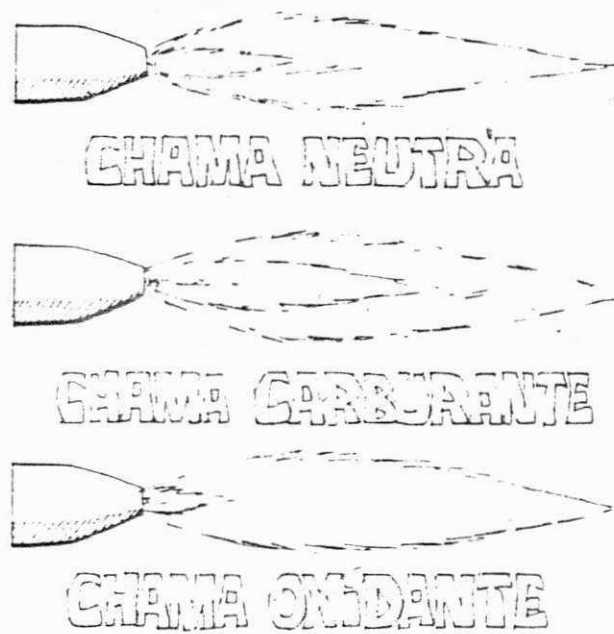


Figura B.1 - Tipos de chama oxi-combustível

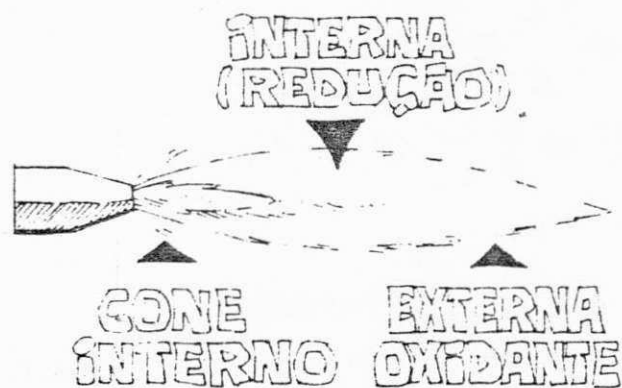


Figura B.2 - Principais regiões da chama oxi-combustível

APENDICE C

VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DA CHAMA

A velocidade de propagação é uma medida da aptidão que a massa de um gás possui de queimar-se na unidade de tempo. O quadro C.1 compara este parâmetro de queima de alguns gases combustíveis.

Com base na velocidade de chama, a combustão pode ser classificada em três tipos:

- Queima gradual $V_c < 15 \text{ m/seg}$
- Deflagração $100 < V_c < 1000 \text{ m/seg}$
- Detonação $V_c > 1000 \text{ m/seg}$

A velocidade de chama é uma característica do gás combustível e depende da pressão, da composição do gás-mistura com ar ou oxigênio puro e do espaço onde está contida a mistura.

A máxima velocidade de chama pode ser determinada pela expressão:

$$V_c = \frac{(k_i/K_i) \cdot V_{ci}}{k_i/K_i} - 5 \times 10^4 \cdot k$$

onde, V_c = Máxima velocidade de chama em m/seg

k_i = Percentuais volumétricos dos constituintes gasosos combustíveis na mistura gás-oxigênio

K_i = Percentuais volumétricos dos constituintes dos gases combustíveis, particularmente isolados dos inertes na mistura

gás-oxigênio condizente com a máxima velocidade de chama.

V_{ci} = Máxima velocidade de chama dos constituintes gasosos, quando queimados com oxigênio puro, em m/seg.

k = Proporção de oxigênio/gás-combustível, sem a participação dos inertes.

A fórmula é aplicável para uma quantidade limite de até 35% de inertes (PETROBRAS, 1988).

PARAMETROS DA QUEIMA DE GÁSES COMBUSTÍVEIS

GÁS	% Vol. gás na mistura gás/ar	Máx. vel. de chama gás/ar (m/s)	Proporção gás/oxig. - k -	% vol. gás na mistura gás/oxig.	Máx. vel. de chama gás/oxig. (m/s)
Meta no	9,70	0,66	1,95	33,90	3,40
Etano	5,80	0,86	3,41	22,67	3,75
Propa no	4,10	0,84	4,91	16,92	3,70
Buta no	3,70	0,87	5,46	15,48	3,80
Aceti lêno	10,20	1,4	1,84	35,21	13,30
Hidro gênio	42,00	2,46	0,29	77,51	8,80

Quadro C.1 - Velocidade de queima dos gases combustíveis mais comuns

APENDICE D.

CURVAS TENSÃO-CORRENTE TÍPICAS DE ELETROLISADORES COMERCIAIS

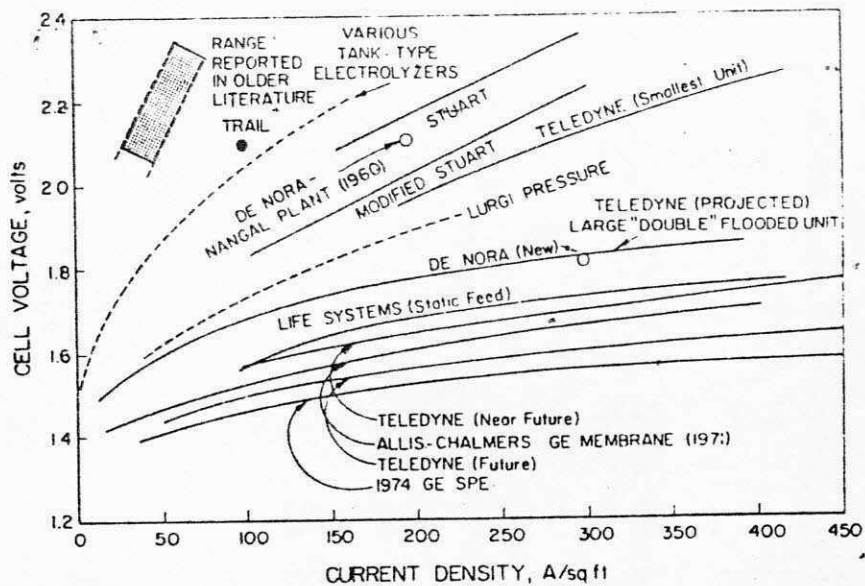
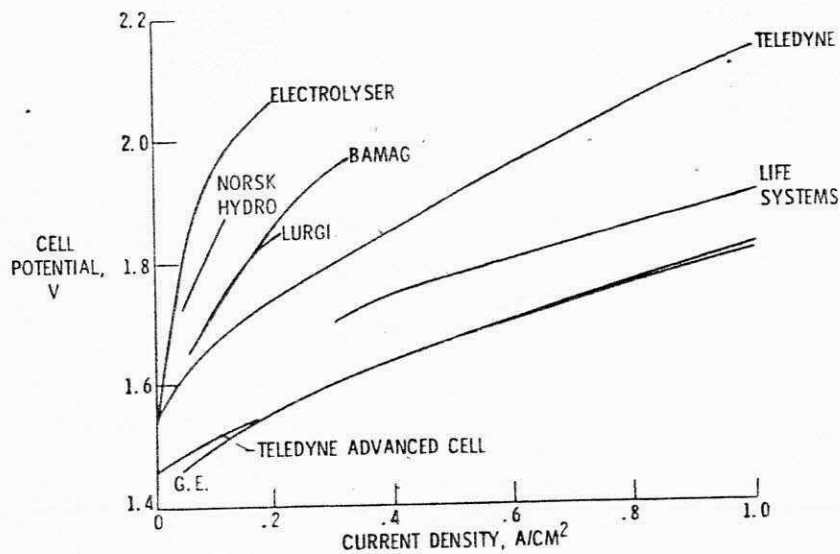


Figura D.1 - Curvas típicas de eletrolisadores industriais (CASPER, 1978)

APENDICE E

PRINCIPAIS PROCESSOS DE GERAÇÃO DE HIDROGENIO

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

Quadro E.1 - Principais processos de geração de hidrogênio
(SILVA, 1991)

APENDICE F

DADOS RELATIVOS AS FIGURAS APRESENTADAS NO TEXTO

Tensao (Volts)	Corrente (A)
0	0.0
7	2.5
20	5.0
22	5.5
23	6.0
30	6.5
35	7.0
40	7.5
46	8.0
50	1.0
55	1.0
60	1.5
65	1.5
70	1.0
75	1.5
80	1.7
85	2.0
90	2.5
95	2.5
100	4.0
105	5.2
110	5.6
115	5.7
120	6.0

Tabela F.1 - Dados experimentais de tensão versus corrente plotados na Figura 4.1.

Tensao (Volts)	Corrente (A)
0	0.0
5	0.5
10	1.0
15	2.0
20	3.5
25	5.0
30	5.2
35	6.5
40	7.5
45	7.7
50	8.5
55	3.0
60	3.0
65	3.0
70	3.5
75	4.0
80	4.5
85	5.0
90	5.0
95	4.5
100	5.5
105	5.5
110	6.0
115	6.5
120	7.0

Tabela F.2 - Dados de tensão x corrente relativos a Figura 4.2

Tensao (Volts)	Corrente (A)
0	0.0
5	0.0
10	0.5
15	1.0
20	1.5
25	3.0
30	6.0
35	7.0
40	7.7
45	8.0
50	8.0
55	4.5
60	4.5
65	5.0
70	5.0
75	5.0
80	5.0
85	5.0
90	5.2
95	5.0
100	5.5
105	6.0
110	6.5
115	6.7
120	6.7

Tabela F.3 - Dados de tensão x corrente relativos a Figura 4.3

Tensao (Volts)	Corrente (A)
0	0.0
5	0.5
10	1.5
15	2.5
20	4.5
25	5.5
30	6.0
35	7.0
40	7.5
45	8.0
50	8.5
55	4.0
60	4.5
65	5.0
70	5.5
75	5.5
80	5.5
85	5.5
90	5.5
95	5.5
100	6.0
105	6.0
110	6.5
115	7.0
120	7.7

Tabela F.4 - Dados de tensão x corrente relativos a Figura 4.4

Tensao (Volts)	Corrente (A)
0	0.0
5	1.0
10	2.0
15	3.5
20	5.0
25	6.4
30	7.4
35	8.2
40	9.0
45	9.3
50	7.4
55	7.2
60	7.3
65	7.6
70	8.7
75	8.9
80	8.9
85	10.0
90	10.6
95	11.6
100	13.2
110	15.3
115	18.0
120	23.0

Tabela F.5 - Dados de tensão x corrente relativos a Figura 4.5

Tensao (Volts)	Corrente (A)	
	70 oC	25 oC
0	0.0	0.0
5	1.0	0.5
10	2.0	1.0
15	3.5	2.0
20	5.0	2.5
25	6.4	4.0
30	7.4	5.0
35	8.2	6.1
40	9.0	7.0
45	9.3	7.3
50	7.4	7.5
55	7.2	1.0
60	7.3	1.2
65	7.6	1.4
70	8.7	1.6
75	8.9	1.4
80	8.9	1.5
85	10.0	2.0
90	10.6	3.0
95	11.6	3.5
100	13.2	4.0
110	15.3	5.2
115	18.0	6.0
120	23.0	6.4

Tabela F.6 - Efeito da temperatura na curva de polarização. Dados relativos a Figura 4.6 ?

Tensão (Volts)	Corrente (A)	
	3 % de KOH	5 % de KOH
0	0.0	0.0
5	0.0	1.0
10	0.5	1.5
15	1.5	2.0
20	1.5	4.0
25	3.0	5.4
30	4.5	6.0
35	5.0	7.4
40	5.5	8.4
45	5.5	9.6
50	6.0	10.6
55	1.0	12.0
60	1.5	2.5
65	1.5	3.0
70	1.5	3.5
75	2.5	3.5
80	3.0	4.0
85	3.0	4.0
90	3.0	4.0
95	3.2	4.5
100	3.5	5.0
105	3.5	5.2
110	4.5	5.8
115	5.0	6.0
120	5.5	6.6

Tabela F.7 - Dados experimentais relativos a Figura 4.7

% de KOH	Rendimento	
	25 °C	70 °C
3	0.24	0.31
5	0.32	0.45
7	0.37	0.54

Tabela F.8 - Dados de rendimento do sistema em função da concentração de eletrólito, plotados na Figura 4.8

t (min)	i (A)	t (min)	i (A)	t (min)	i (A)	t (min)	i (A)	t (min)	i (A)
0.00	-	19.07	7.9	29.50	9.1	36.50	10.5	42.18	11.0
2.08	1.0	19.50	5.5	29.72	7.5	36.83	9.7	42.43	10.1
3.58	5.2	20.12	8.0	30.18	9.3	37.08	10.5	42.63	11.0
4.52	5.0	20.67	5.7	30.53	8.0	37.33	9.8	42.87	10.1
5.25	6.5	21.12	8.0	30.95	9.5	37.58	10.6	43.15	11.0
6.08	4.0	21.58	6.0	31.30	8.2	37.87	10.0	43.37	10.1
6.92	6.5	22.08	8.1	31.47	9.5	38.12	10.8	43.60	11.0
7.72	4.0	22.53	6.0	31.78	8.1	38.30	10.0	43.79	10.0
8.57	6.5	22.92	8.2	32.13	9.6	38.58	10.6	44.03	10.9
9.43	4.0	23.38	6.2	32.47	8.5	38.78	10.0	44.25	10.0
10.15	7.0	23.88	8.3	32.67	9.8	39.00	10.5	44.43	10.8
11.03	4.0	24.43	6.5	32.93	8.7	39.18	10.0	44.67	10.0
11.65	7.0	24.75	8.5	33.23	10.0	39.45	10.8	44.93	10.8
12.32	4.0	25.17	6.5	33.60	9.0	39.67	10.0		
13.00	7.0	25.58	8.5	33.88	10.0	39.93	11.0		
13.70	5.0	26.02	6.5	34.13	9.0	40.15	10.0		
14.43	7.2	26.43	8.5	34.38	10.0	40.37	10.8		
15.08	5.0	26.82	7.0	34.72	9.1	40.53	10.0		
15.67	7.5	27.18	8.9	34.98	10.2	40.80	10.8		
16.33	5.1	27.55	7.0	35.25	9.4	41.07	10.0		
16.88	7.5	27.93	9.0	35.55	10.2	41.27	11.0		
17.57	5.2	28.28	7.0	35.82	9.4	41.50	10.0		
18.00	7.7	28.75	9.0	36.00	10.5	41.73	11.0		
18.55	5.5	29.08	7.2	36.27	9.5	41.93	10.0		

Tabela F.9 - Dados experimentais de variação e flutuações da corrente com o tempo, relativos a Figura 4.9

APENDICE G

FOTOGRAFIAS DA MAQUINA OXI-HIDROGENICA E SUAS CHAMAS

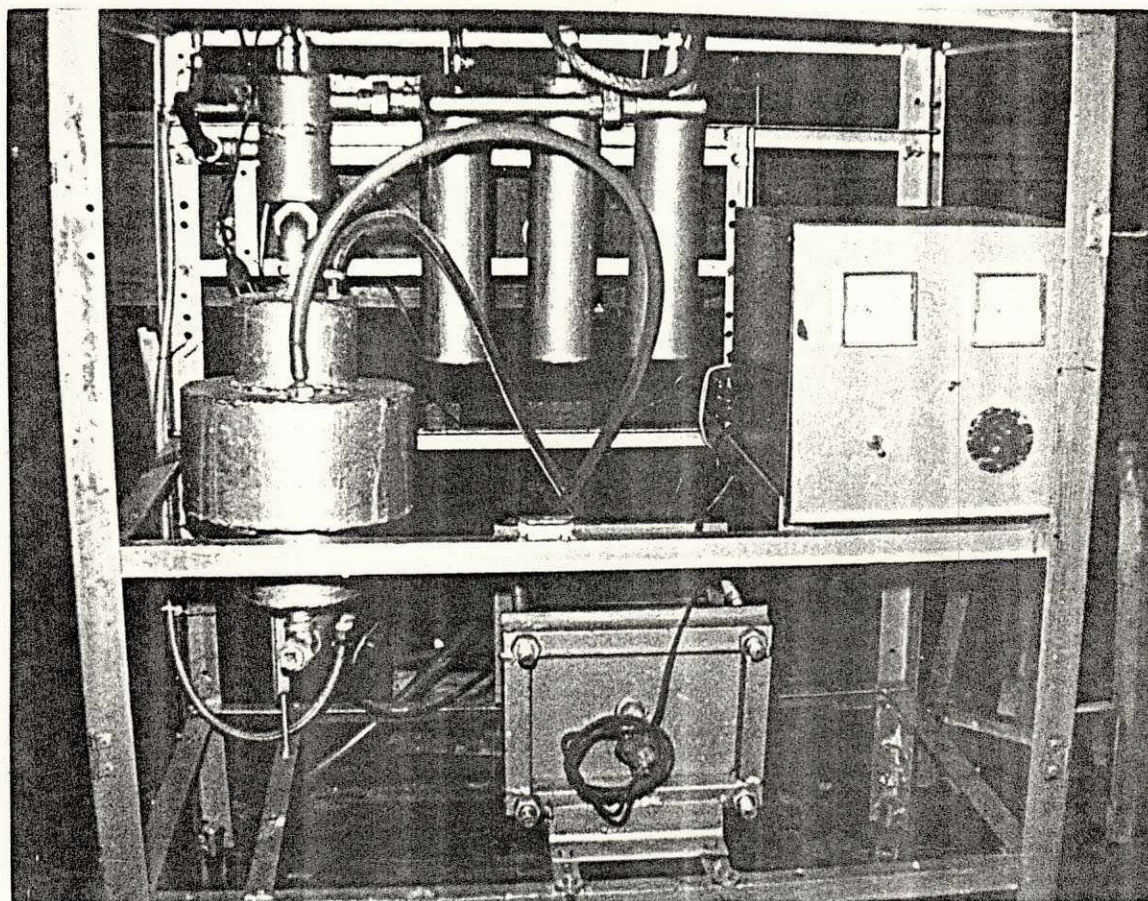


Figura G.1 - Fotografia da máquina oxi-hidrogênica vista de frente

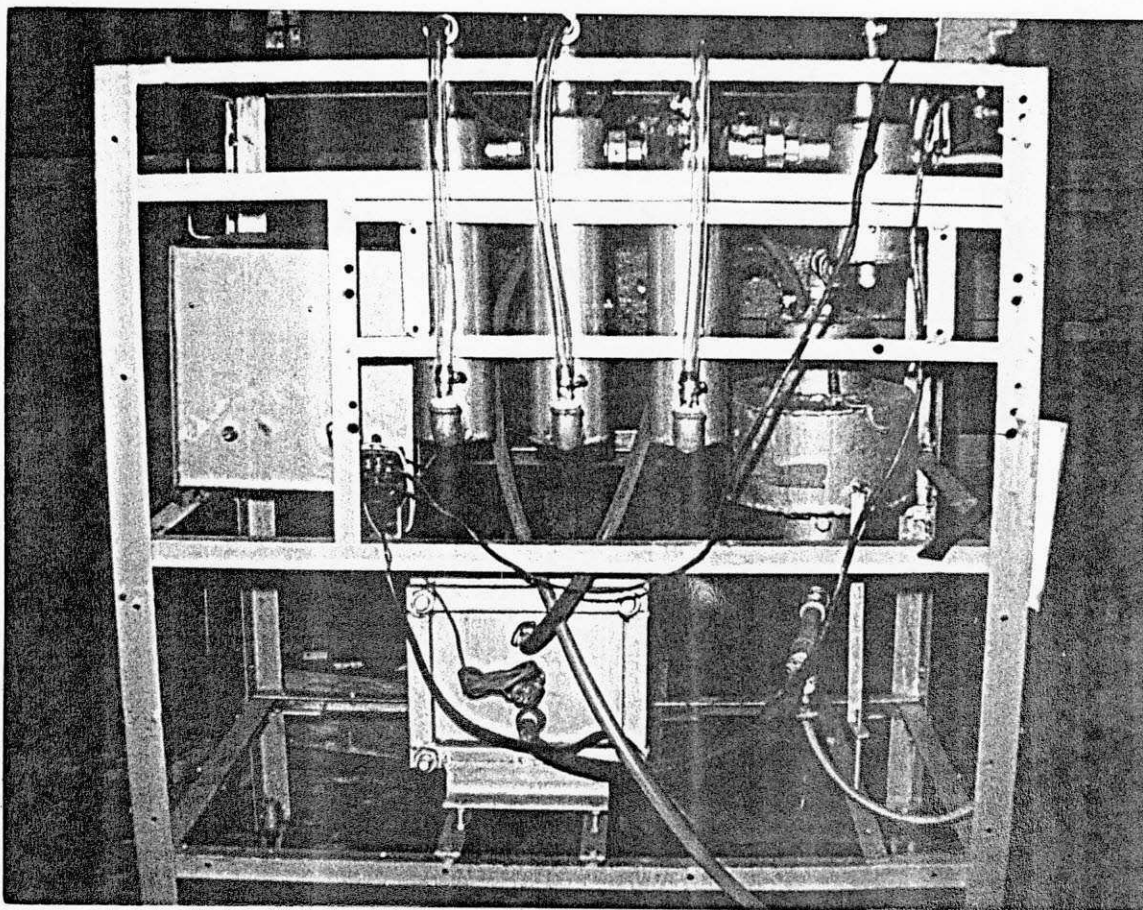


Figura G.2 - Fotografia da máquina oxí-hidrogênica vista de tras.



Figura G.3 - Fotografia da chama da benzina

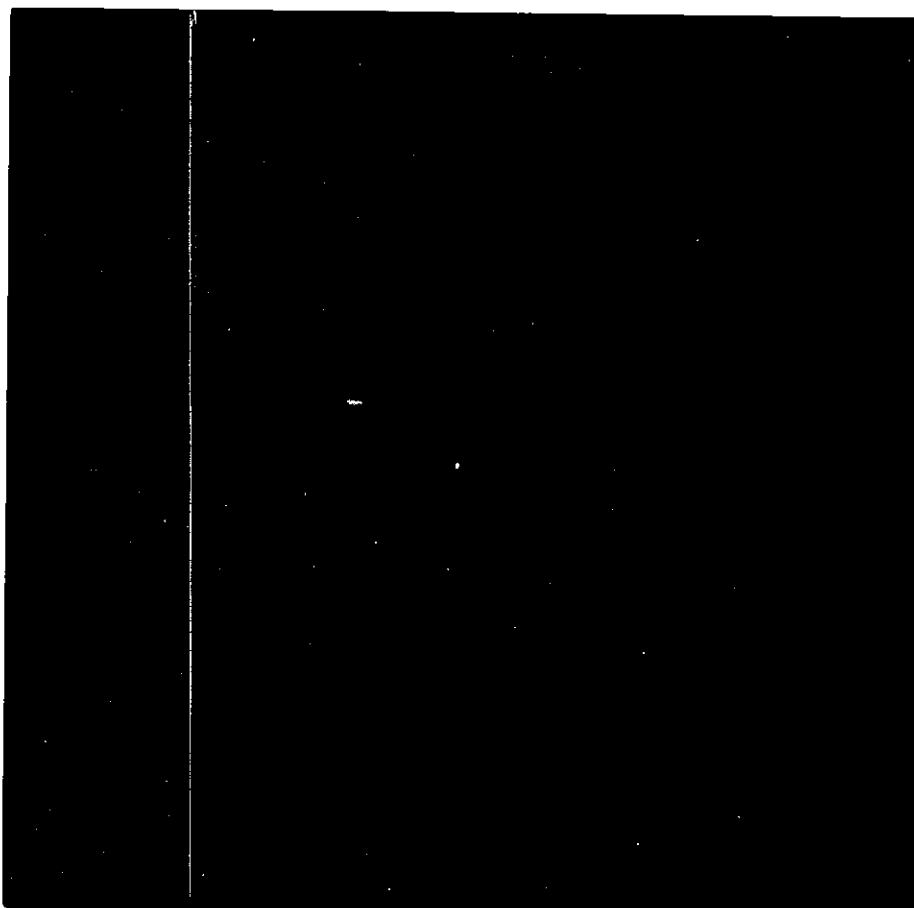


Figura G.4 - Fotografia da chama do álcool

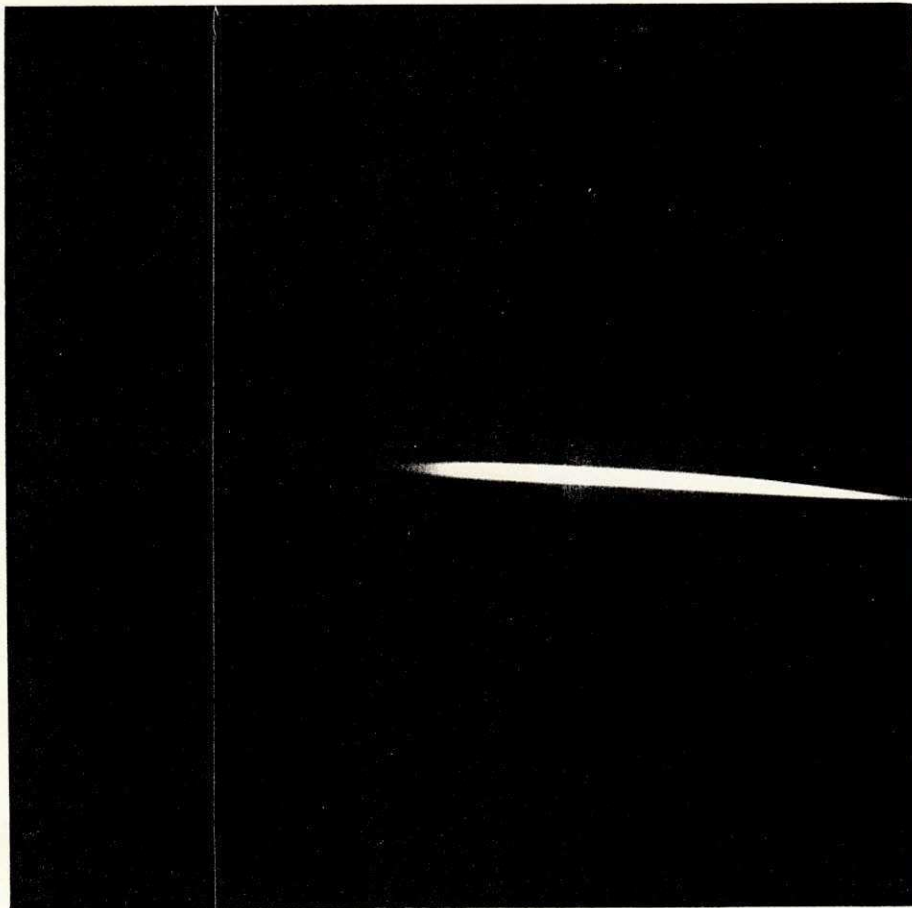


Figura G.5 - Fotografia da chama mista alcool/benzina

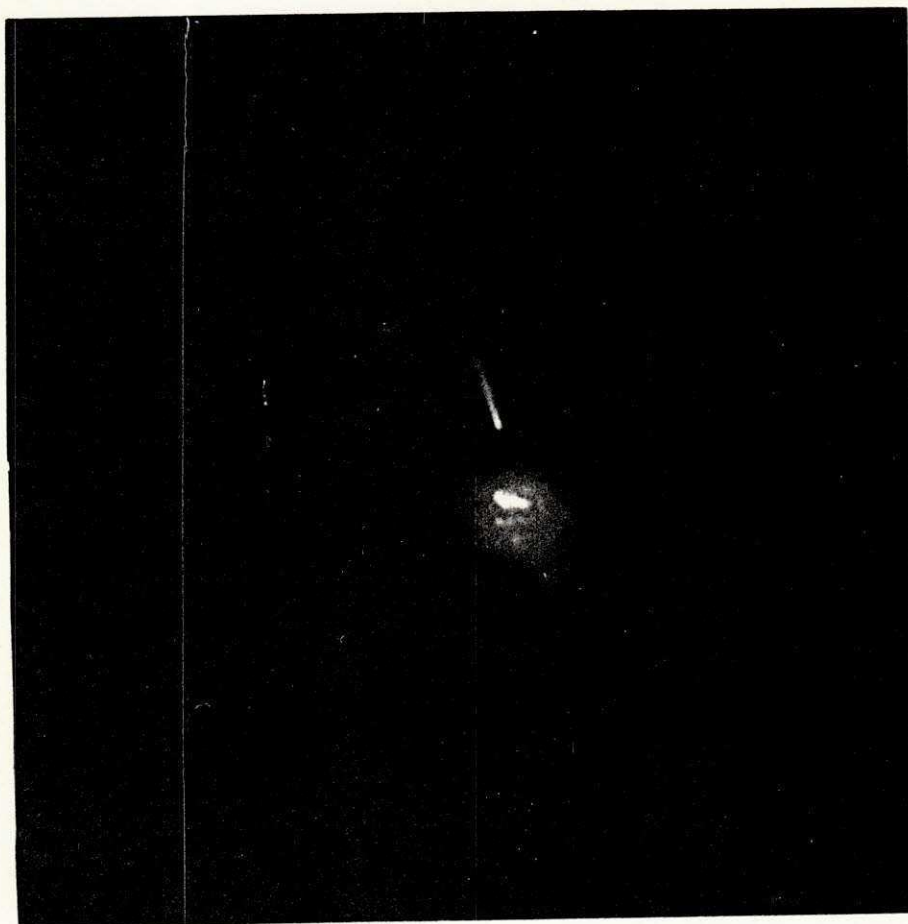


Figura G.6 - Fotografia de uma região de aço aquecida com a máquina oxi-hidrogênica.