



OTIMIZAÇÃO DE REATOR ELETROLÍTICO PARA GERAÇÃO DE GÁS HIDRÓXI

Recebido: 22/06/2018 Aprovado: 14/11/2018

Marlon Orlando Canal¹
Everton Aurélio Frinhani Soares da Silva¹
Gérlisson Negrís¹
Wanderson Valentim Alves dos Santos²
Felipe Oliveira Souza³

RESUMO

O método eletrolítico utilizado para romper as moléculas de água e produzir simultaneamente os gases oxigênio e hidrogênio é denominado eletrólise, que consiste na utilização de uma corrente elétrica contínua aplicada nos eletrodos, a qual ficam submersos em uma solução condutora. Conforme é fornecida uma tensão aos eletrodos, iniciam-se concomitantemente reações de redução na área catódica do reator e oxidação na área anódica, gerando como produto o gás hidróxi (hidrogênio: oxigênio). O objetivo do trabalho é avaliar as mais adequadas configurações operacionais de um reator eletrolítico na geração de gás hidroxila. Para obtenção dos dados foram feitos experimentos em um protótipo, a fim de avaliar como o comportamento dos constituintes do meio reacional pode influenciar a geração de gás. Nos experimentos foram avaliados: o uso de diferentes eletrólitos, a concentração da solução eletrolítica e a distância entre eletrodos, mantendo-se a potência aplicada ao sistema sempre inferior a 144 Watts. Foram realizados testes com hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, em concentrações variando de 0,1 a 1 mol.L⁻¹ e espaçamento entre os eletrodos de 5mm a 35 mm. A melhor condição obtida foi utilizando o KOH com concentração de 0,20 mol.L⁻¹, sendo obtido uma produção de 22,80 L.h⁻¹ com consumo de 2,88 Wh.L⁻¹, mostrando-se com uma eficiência de 64,10 %, comparando a energia consumida no processo com a energia química obtida pelo produto.

Palavras-chave: Energia; Hidrogênio; Eletrólise.

¹ Engenheiro Químico pela Faculdade Multivix de São Mateus, Espírito Santo (Brasil).

² Bel. e Lic. em Química Graduado em Engenharia Química pela Faculdade Multivix Norte Capixaba de São Mateus, Espírito Santo (Brasil).

³ Doutorando em Química, Mestre em Energia pela UFES, Bel. e Lic. Em Química pela UESC e docente na Faculdade Multivix de São Mateus, Espírito Santo (Brasil).



ELECTROLYTIC REACTOR OPTIMIZATION TO GENERATE GAS HYDROXYL

ABSTRACT

The electrolytic method used to break down the water molecules and simultaneously produce the oxygen and hydrogen gases is called electrolysis. It consists of the use of a continuous electric current applied to the electrodes, which are submerged in a conductive solution. As a voltage is supplied to the electrodes, reactions of reduction in the cathodic area of the reactor and oxidation in the anodic area are initiated concomitantly, generating hidróxi gas (hydrogen: oxygen) as the product. The objective of the work is to evaluate the most suitable operational configurations of an electrolytic reactor in the generation of hidróxi gas. To obtain the data, experiments were carried out on a prototype, in order to evaluate how the behavior of the constituents of the reaction medium can influence gas generation. In the experiments were evaluated the type of electrolyte, concentration of the electrolytic solution and distance between electrodes, maintaining the power applied to the system always lower than 144 Watts. Tests were carried out with sodium hydroxide and potassium hydroxide, in concentrations ranging from 0.1 to 1 mol.L⁻¹ and spacing between the electrodes from 5 mm to 35 mm. The best obtained condition was the KOH with a concentration of 0.20 mol.L⁻¹ and a yield of 22.80 Lh⁻¹ was obtained with consumption of 2.88 Wh.L⁻¹, showing an efficiency of 64,10%, comparing the energy consumed in the process with the chemical obtained by the product.

Keywords: Energy; Hydrogen; Electrolysis.

INTRODUÇÃO

Atualmente há uma grande busca por novas tecnologias na matriz energética e fontes de energia renováveis, visto que os recursos ambientais são finitos. As fontes de energia limpa são aquelas que se renovam a cada ciclo e não causam impactos ao meio ambiente. Podem ser citadas como fontes de energia limpa as energias solar, eólica, marítima e outras fontes com baixo e médio impacto ambiental, como o álcool e as usinas hidrelétricas.

Em contrapartida, as fontes de energia não renováveis são aquelas que não são recuperadas ou produzidas, podendo assim ter um fim. A principal fonte primária de energia não renovável utilizada atualmente é o petróleo. Com o crescimento populacional e a expansão industrial, cresce cada vez mais o consumo dessa fonte de energia. O petróleo e seus derivados são responsáveis pela maior parte das emissões de tóxicos e poluentes que dão origem a vários fenômenos climáticos e doenças respiratórias, impactando severamente a vida humana, além dos impactos ambientais causados no processo de extração e refino. Com o aumento progressivo do consumo desta fonte de energia, é de se esperar que o preço de seus derivados se eleve conforme a extração se torne mais difícil e conseqüentemente mais onerosa. (MEDEIROS, 2015).

Segundo Botton (2007), a utilização de uma fonte de energia limpa e renovável mostra a grande solução para esse preocupante quadro na matriz energética mundial.

O hidrogênio possui características físico-químicas que o tornam uma alternativa promissora. Uma delas é a combustão limpa, liberando apenas água e energia como subprodutos de reação, além de possuir diversas formas de obtenção (SANTOS, F. M; SANTO, F, A, 2005).

Outra fonte de energia utilizada de maneira crescente é a nuclear, que apesar da grande densidade energética obtida no processo de fissão, apresenta o grande e antigo problema dos rejeitos radioativos. Este material resultante precisa ser devidamente armazenado, devendo permanecer isolado durante todo o período de decaimento radioativo (GONÇALVES; ALMEIDA, 2005).

A célula a combustível é atualmente a tecnologia mais eficiente para converter a energia química do gás hidróxi em energia elétrica, no entanto, possuem valor de mercado muito alto, sendo o mesmo problema da energia gerada pelos painéis fotovoltaicos, no que diz respeito ao investimento inicial para a instalação de um sistema (WENDT; GOTZ; LINARDI, 2000).

O motor a combustão interna apresenta grande potencial para converter a energia química do hidróxi em energia mecânica, embora possua uma eficiência de trabalho pequena baseada no ciclo de Carnot (30%). Poderá ser uma solução a curto prazo, dependendo apenas da melhoria da eficiência do processo de obtenção do gás combustível pela eletrólise, tornando-se uma alternativa mais viável financeiramente (GOLDENSTEIN; AZEVEDO, 2006).

Tais condições mostram que o fator impeditivo de uma grande revolução energética atualmente é a eficiência do processo de eletrólise.

Após a montagem do reator, foram testadas algumas configurações entre os constituintes do sistema, com objetivo de maximizar a eficiência da reação de eletrólise. Dentre estas configurações, foram testados diferentes tipos e concentrações de eletrólitos, e a distância entre os eletrodos.

Desta forma, preocupados com o cenário atual, diante da maneira desenfreada com que são utilizados os recursos naturais, a fim de promover a redução dos impactos ambientais e ajudar a garantir às futuras gerações um meio ambiente saudável, esse trabalho teve como objetivo construir um reator eletrolítico e avaliar a influência das variáveis de reação sobre a produção de modo a obter-se o melhor perfil reacional, ou seja, a melhor configuração operacional do reator, com o intuito de maximizar a eficiência da produção de gás hidróxi em condições estáveis e operação, para que posteriormente o produto gerado possa ser utilizado como fonte de energia, para geração de gás hidróxi, tal como sua otimização e apresentação das melhores condições de operação, para que posteriormente o produto da reação possa ser utilizado como fonte de energia.

REFERENCIAL TEÓRICO

MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA

A principal fonte de energia do Brasil se baseia na geração hidrelétrica, seguida da termoelétrica, sendo esta segunda apenas utilizada no caso de escassez de recursos hídricos prolongados. A geração de energia elétrica pela hidrelétrica parte do princípio do aproveitamento da energia cinética das águas para movimentar turbinas e, assim, os geradores elétricos. Segundo Miranda (2001), a demanda pelo recurso requer o represamento das águas em grandes espaços territoriais, um dos maiores problemas deste setor. Pode-se dizer que em comparação com outras fontes de energia, tal como a termoelétrica e nuclear, apresenta

algumas vantagens que são: baixa emissão de gases que causam efeito estufa, não produz resíduos radioativos e não utiliza combustíveis não renováveis.

Em contrapartida, os impactos ambientais ocasionados por esta fonte podem ser: supressão da vegetação nativa, perda do habitat natural e possível perda de espécies endêmicas.

As termoelétricas são unidades geradoras de energia elétrica. O seu princípio de funcionamento é a utilização de algum combustível (geralmente de origem fóssil) para o aquecimento do fluido de trabalho (água), produzindo vapor superaquecido que será utilizado para mover as turbinas que estão acopladas aos geradores elétricos e, assim, ser distribuída (FARIAS, 2009).

No Brasil, as termoelétricas atuam como usinas de reforço no caso da indisponibilidade de recursos hídricos utilizados pelas hidrelétricas (ROSA, 2007). A energia advinda das termoelétricas em comparação com a das hidrelétricas é mais cara e poluente, apesar da necessidade do seu uso (BOARATI, 1998).

A energia nuclear é obtida por meio da fissão nuclear. Neste processo um átomo grande (geralmente de Urânio-235) é bombardeado por nêutrons, tal perturbação faz com que o átomo de urânio seja dividido em dois átomos menores, liberando energia na forma de radiação eletromagnética e partículas alfa e beta. Esta divisão também origina dois ou três novos nêutrons que se chocarão contra outros átomos de urânio-235, iniciando uma reação em cadeia que irá consumir todo o material de fissão (GONÇALVES; ALMEIDA, 2005).

Esta reação é controlada dentro do reator nuclear, onde são utilizadas barreiras de cádmio que possuem alto potencial de absorção de nêutrons. Estas barreiras são barras metálicas, denominadas barras de controle, inseridas em meio ao material físsil que é disposto em forma de hastes ou varetas, interrompendo a reação em cadeia e controlando a geração térmica (FARIAS; SELLITTO, 2011).

Atualmente existem aproximadamente 450 reatores nucleares operacionais voltados para a produção de energia elétrica, representando 17% da produção total de energia elétrica mundial (GONÇALVES; ALMEIDA, 2005).

Fonte de energia limpa e renovável, a energia fotovoltaica é uma das tecnologias mais cotadas para encabeçar a matriz energética mundial no futuro, estando sempre nas pautas das reuniões internacionais voltadas ao futuro da humanidade. A energia fotovoltaica é obtida por meio da conversão de energia solar em energia elétrica, fenômeno denominado efeito fotovoltaico, este efeito ocorre quando há incidência de luz solar sobre os painéis

fotovoltaicos, também chamados de módulos solares. Os fótons presentes nos raios solares são em parte absorvidos pelas células fotovoltaicas que são compostas de material semicondutor, geralmente silício. Ao absorver os fótons, inicia-se uma transferência de elétrons entre os componentes do painel fotovoltaico, gerando, assim, a corrente elétrica (SAUER *et al*, 2006).

Esta fonte alternativa de obtenção de energia elétrica possui um grande fator impeditivo, que é o investimento inicial para a instalação de um sistema fotovoltaico. Mesmo sendo produzido com a tecnologia atual ainda é encontrado no mercado somente com preços altíssimos, mostrando-se opção viável apenas à longo prazo pela sua alta eficiência (SHAYANI; OLIVEIRA; CAMARGO, 2006).

O Brasil está entre os quatro países que mais crescem no desenvolvimento de energia eólica. Atualmente 3,5% da energia vem das torres eólicas. Segundo o Ministério de Minas e Energia, até 2023 é previsto um aumento de 23% com a estação dos parques eólicos. Esta energia é produzida pelos ventos, que ao girarem as pás da turbina acoplada a um gerador transformam energia mecânica em energia elétrica (BRASIL, 2016).

A instalação de parques eólicos ainda é uma opção pouco utilizada por ser muito onerosa, contudo, este não é um quesito limitante para sua implantação, pois, ainda assim, essa energia se torna mais barata e limpa com o tempo. Também há necessidade de ventos constantes, por esse motivo o Brasil tem investido tanto nessa energia sustentável, pois o clima do Brasil e as extensas áreas permitem a implantação. Uma desvantagem é o ruído que pode chegar a 43 decibéis, fazendo com que as habitações mais próximas devam estar a uma distância de 200 metros (TERCIOTE, 2002).

A TECNOLOGIA DO GÁS HIDROGÊNIO (H₂): UM NOVO CONCEITO NA MATRIZ ENERGÉTICA

O gás hidrogênio foi o primeiro gás a ser produzido artificialmente por T. Von Hohenheim, conhecido como Paracelso (1493-1541). Ele percebeu que quando reagiam ácidos fortes com metais se produzia gás inflamável, denominando-se na época de ar inflamável, porém ainda não sabia que se tratava de um novo elemento químico (BRITO, 2008). Robert Boyle, em 1671, descreveu as reações que ocorriam entre os ácidos e metais e também verificou que o gás liberado na reação era inflamável e que, posteriormente, seria

descoberto como um novo elemento químico por Henry Cavendish e nomeado como hidrogênio por Antoine Lavoisier.

De acordo com Robert Boyle, conforme as reações ocorriam, apresentava-se uma rápida liberação de gás e uma forte oxidação do metal. Foi somente em 1766 que Henry Cavendish começou a perceber o hidrogênio como uma substância à parte, ao observar em suas experiências que o produto da combustão daquele ar inflamável resultava apenas em água e energia (CRUZ, 2010).

Frequentemente citado como “combustível do futuro”, o hidrogênio possui total potencial para esta denominação, tendo em vista seu grande poder calorífico de -121 kJ.g^{-1} , valor muito superior ao da gasolina e do álcool etílico ($-10,2 \text{ kJ.g}^{-1}$) e ($-6,5 \text{ kJ.g}^{-1}$) respectivamente (FRANCESQUETT et al., 2013). O hidrogênio gasoso não é uma fonte de energia, mas, sim, um vetor energético, ou seja, uma forma de armazenamento de energia. Isto se deve ao fato do gás ser praticamente inexistente na crosta terrestre em sua forma diatômica H_2 , sendo esta a configuração na qual é possível se retirar energia. Assim, para obter-se o gás, é necessário aplicar energia a uma fonte primária, como a água (SANTOS, F. M.; SANTOS, F. A, 2005).

Atualmente, o hidrogênio é utilizado em inúmeras áreas, dentre elas destaca-se o seu uso para aquecimento industrial, transporte, aplicações portáteis e propulsores de tecnologia aeroespacial. Na indústria química tem grande participação na síntese da amônia, metanol e refinamento do petróleo. No momento em que os métodos eletrolíticos se mostrarem financeiramente viáveis, o hidrogênio também atuará grandemente como método de armazenamento de energia (BOTTOM, 2007).

A utilização de células a combustível é a maneira mais eficiente na atualidade para a conversão de gás hidrogênio em energia elétrica. Cerca de 50% a 80% quando o calor gerado é reaproveitado no sistema (SERPA et al., 2004).

O grande problema que distancia a utilização do H_2 como vetor energético é justamente o fato da célula a combustível ainda estar em processo de desenvolvimento. Com os materiais e métodos utilizados atualmente, a obtenção de tal equipamento ainda se mostra financeiramente inviável (WENDT; GOTZ; LINARDI, 2000).

Uma tecnologia eficaz de obtenção de H_2 conectada a um dispositivo para conversão do gás em energia elétrica não só mudaria questões políticas e ambientais, como levaria a uma nova forma de distribuição de energia elétrica, na qual cada residência geraria a própria energia e enviaria o excedente às linhas principais. Tal mudança reduziria em muito as tarifas

de energia elétrica, visto que nela são inseridos valores de encargos (OLIVEIRA et al., 2000), diminuiria os gastos com manutenção e construção de novas redes, geraria um sistema elétrico mais confiável quanto aos apagões, além de permitir o acesso à energia elétrica para as pessoas que residem longe de uma rede de distribuição (WENDT; GOTZ; LINARDI, 2000).

O gás hidrogênio é incolor, inodoro e insípido, sendo composto por apenas um próton e um elétron, podendo ser encontrado com nenhum, um ou dois nêutrons. Apesar de simples, esse elemento possui um grande potencial energético, que pode ser evidenciado ao considerarmos como exemplo o sol que é um poderoso “reator” constituído da mescla gasosa de hidrogênio e hélio (LEE *et al*, 1999).

Vários estudos comprovam que o hidrogênio como combustível é seguro por não apresentar toxicidade e difundir-se facilmente no ambiente.

As características mais notáveis do hidrogênio como combustível, segundo Lee *et al* (1999) são:

- I. Baixa energia de ignição: facilita a ignição de forma rápida em misturas pobres;
- II. Alta temperatura de autoignição: resiste a altas taxas de compressão, o que significa maior potência e eficiência termodinâmica ideal;
- III. Alta velocidade de chama: de grandeza maior comparado à gasolina, tem combustão quase instantânea.

Para Santos (2005), o hidrogênio é uma excelente forma de energia, tendo em vista que na combustão do mesmo é liberada cerca de 12 vezes mais energia, se comparado com os outros combustíveis, como a gasolina, diesel, propano etc. Apesar de todo esse poder energético, o hidrogênio não é corrosivo, tampouco tóxico.

Segundo Botton (2007), o combustível com maior poder energético por unidade de peso é o hidrogênio, podendo ser obtido por eletrolise, utilizando energias renováveis provenientes de hidrelétricas, campos eólicos e solares.

Apesar da tecnologia das células a combustível ser mais eficiente que a dos motores a combustão, ela possui desvantagens, como vida útil reduzida, o fato de ser mais oneroso e também de não haver, atualmente, mão de obra especializada. Sendo, dessa forma, de difícil operação, viabilizando, então, o desenvolvimento do gás hidróxi para uso como combustível de motores a combustão interna (SILVEIRA, 2012). A principal limitação da utilização do

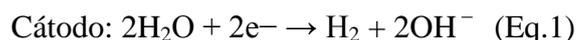
hidrogênio é sua obtenção, pois os métodos existentes ainda requerem um alto custo energético (BOTTON, 2007).

REATOR ELETROLÍTICO PARA PRODUÇÃO DE GÁS HIDRÓXI (H₂ + O₂)

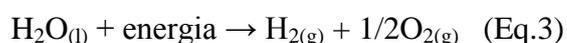
O reator eletrolítico é onde se processam as reações químicas para a produção do gás hidróxi que será utilizado como vetor energético futuramente. O processo é baseado na quebra da molécula de água por meio da passagem da corrente elétrica contínua, denominado eletrólise (BOTTON, 2007). Para que a reação ocorra no reator, é necessário aplicar corrente elétrica, ligada a módulos estabilizadores de tensão/corrente, conectados aos eletrodos, submersos em meio aquoso com solução eletrolítica. A água pura não conduz corrente elétrica, e o meio reacional ficaria comprometido, para tanto, usa-se sais, ácidos ou bases para tornar o meio condutor, adição denominada de eletrólito ou eletrocatalisador (BOTTON, 2007).

A solução eletrolítica é a mistura da água com o eletrólito. Os eletrodos constituídos de material inerte (grafite, platina ou aço inox) ficam imersos na solução eletrolítica conduzindo a corrente elétrica de um polo a outro.

Segundo Moreira (2007), o hidrogênio é formado no cátodo e o oxigênio é formado no ânodo, conforme apresentado nas semi-reações a seguir:



E a reação global será:



Segundo Cabral (2013), a eficiência do processo eletrolítico é geralmente 75%, e o hidrogênio produzido é de alta pureza, podendo assim ser utilizado em células a combustível, motores a combustão, entre outros (BOTTON, 2007).

Os eletrólitos são as substâncias utilizadas em reações eletrolíticas para aumentar a condutividade elétrica da água, permitindo que uma corrente contínua, com determinada diferença de potencial elétrico, flua de um polo a outro do reator provocando a eletrólise da água (MEDEIROS, 2015).

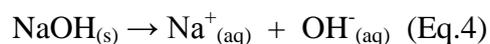
Os eletrólitos quando estão em meio aquoso se dissociam em seus íons (cátions e ânions), polarizando a água num processo denominado solvatação. Neste processo, a água, molécula fortemente polar, com densidade eletrônica negativa do lado do oxigênio e positiva no lado do hidrogênio, interage com os íons presentes no meio por atração eletrostática, desta forma, estando próximo ao hidrogênio os ânions e próximo ao oxigênio os cátions (SOLOMONS; FRYHLE, 2010).

Para processos eletrolíticos podemos utilizar eletrólitos que se constituem em sais, bases ou ácidos (WOLLMANN, 2013), ou então utilizar meios condutores do tipo sólido, como a membrana polimérica (MEDEIROS, 2015). No entanto, um estudo realizado por Botton (2007) demonstrou em vários testes que o eletrólito com maior eficiência em comparação aos outros é o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄).

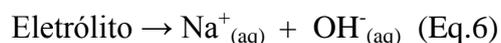
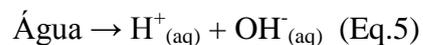
A escolha do eletrólito deve levar em consideração alguns fatores importantes, que são cruciais na determinação da eficiência do reator e pureza do gás hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) produzidos (BOTTON, 2007). Esses fatores são: estabilidade, facilidade de dissociar-se em meio aquoso, boa condutividade elétrica, similaridades com os produtos por parte do cátion ou ânion e potencial padrão de redução do cátion do eletrólito inferior ao do cátion H⁺.

Podemos citar os eletrólitos mais comumente utilizados: o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). Sais contendo cloro, como o NaCl não são utilizados, pois geram gás cloro como subproduto formado na oxidação do íon Cl⁻ (MEDEIROS, 2015).

Para as reações de dissociação iônica em meio aquoso, tomando como exemplo o hidróxido de sódio (NaOH), tem-se que:



E em meio aquoso tem-se uma mistura dos íons do eletrólito e da água:



Os cátions da água H⁺_(aq) competem em meio aquoso com os cátions Na⁺_(aq) para a obtenção dos elétrons que estão sendo enviados da corrente elétrica ao cátodo, ou seja, eles disputam pela redução ou ganho de elétrons. O potencial padrão de redução do cátion Na⁺_(aq) é -2,71 V e a do cátion H⁺_(aq) é 0 V (ATKINS, 2003). Podemos concluir, então, que o cátion H⁺_(aq) reduzirá primeiro no cátodo formando gás hidrogênio H₂ e o cátion Na⁺_(aq) permanecerá em solução.

Conforme as pesquisas se desenvolvem, surgem inúmeras combinações de eletrodos e eletrólitos, feitos com materiais catalíticos de grande complexidade e valores variados. A função principal dos eletrodos é conduzir a corrente elétrica que chega pelos fios, distribuindo-a no meio eletrolítico, sendo destacado que a composição do eletrodo dependerá da composição do eletrólito e esta combinação irá determinar a temperatura ótima de reação (PAULA, 1999).

O eletrodo ideal deve permanecer inerte, não sofrendo alterações estruturais ao longo das reações. Outro fator crítico são as reações indesejadas que podem ocorrer através da interação entre os eletrodos e impurezas quimicamente reativas que podem estar presentes nos eletrólitos ou na água de reação. Tal fator diminuirá a vida útil e eficiência dos eletrodos, também impactando na eficiência global de reação (OLIVEIRA, 2013).

Quando o sistema está eletricamente carregado, o eletrodo conectado ao polo negativo da fonte é denominado cátodo, onde em sua superfície ocorrerá a transferência de elétrons para os cátions (H^+) da solução eletrolítica, formando o gás hidrogênio, ocorrendo o processo de redução destes íons.

De maneira a manter o equilíbrio eletroquímico na solução, os íons hidróxido (ânions) difundem pela solução até o ânodo, onde perdem elétrons, que retornam ao polo positivo da fonte. Desta forma, quando o reator eletrolítico está em funcionamento, os íons (H^+) difundem até o cátodo e os íons hidróxido se difundem até o ânodo, assim, se os eletrodos forem separados por um diafragma ou membrana, é possível obter H_2 puro no lado do cátodo e O_2 puro do lado do ânodo (OLIVEIRA, 2013).

METODOLOGIA

Para realização deste trabalho foram utilizadas as técnicas de pesquisa bibliográfica e experimental.

ELETRÓLITOS

O presente trabalho avaliou a melhor concentração de dois eletrólitos alcalinos em meio aquoso, sendo eles: NaOH (hidróxido de sódio) e KOH (hidróxido de potássio). Os eletrólitos são as substâncias adicionadas na água para torná-la condutora elétrica, permitindo

o fluxo de uma corrente contínua entre os polos da célula (SILVEIRA, 2012) e assim promovendo a reação química eletrolítica de oxirredução.

Foram realizados testes com os eletrólitos acima mencionados nas concentrações: 0,1 molar, 0,2 molar, 0,3 molar, 0,5 molar e 1,0 molar. O objetivo de se utilizar diversas frações molares é alcançar a concentração ótima de trabalho, evitando desperdício de eletrólitos e perdas na eficiência energética do reator.

ELETRODO

O eletrodo utilizado foi a liga metálica de aço-inoxidável AISI-ABNT 304 (percentual mássico: C=0,08; Cr=18-20; Ni= 8-10; Mn=2,0; Si=1,0; S=0,03 e P=0,04), devido a sua boa condutividade elétrica, resistência a desgastes, elevado ponto de fusão e ebulição, boa condutibilidade térmica, elevado calor latente de fusão e ebulição, disponibilidade no mercado, estabilidade reacional e preço. De acordo com Rapelli (2012), eletrodos constituídos de ligas com baixo teor de carbono, como: aço carbono, níquel, molibdênio e níquel-molibdênio têm mostrado resultados satisfatórios em meio alcalino.

Realizaram-se testes de configuração da disposição dos eletrodos, demonstrando o quanto a distância entre os mesmos influenciou na tensão/corrente e rendimento em Wh.L⁻¹. Também foi possível avaliar como o eletrodo interagiu com o sistema elétrico da fonte alimentadora.

REATOR ELETROLÍTICO

O reator eletrolítico foi construído no formato tubular. Após a realização de testes de eficiência e dimensionamento, optou-se pelo modelo que opera na vertical para facilitar a saída de gás hidróxi (Figura 1). Constituiu-se de um recipiente de vidro temperado com espessura de 3 mm, diâmetro externo de 100 mm e diâmetro interno de 94 mm, com comprimento de 130 mm. Os eletrodos foram fabricados em aço inox na forma de chapas retangulares com espessura de 1 mm, altura de 120 mm e base de 58 mm. Os eletrodos foram conectados aos seus respectivos polos e dispostos de forma intercalada no reator, com espaçamento de 5 mm. A extremidade superior do reator foi fabricada em polipropileno, onde foram fixados os eletrodos e a tubulação para saída do gás produzido.

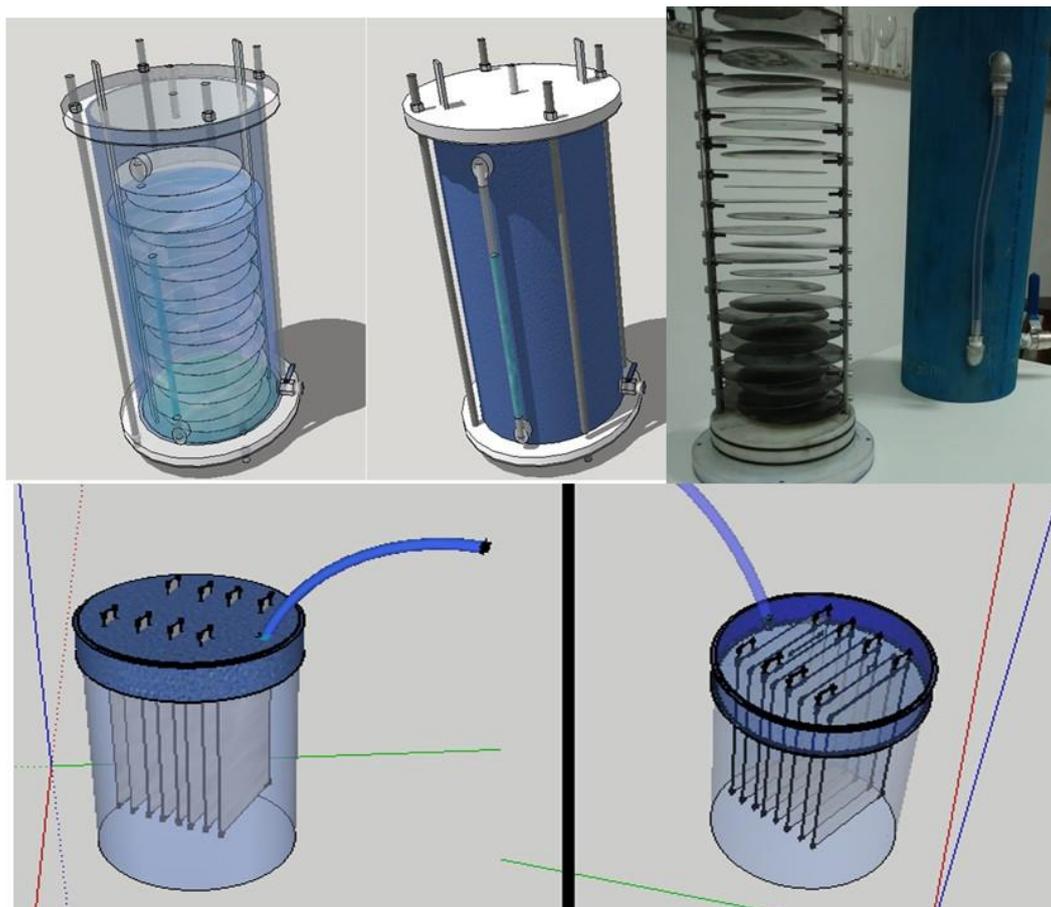


Figura 1. Projeto do reator eletrolítico tridimensional e em perspectiva de 2 modelos desenvolvidos. No canto direito superior, há a representação real do reator.

TESTES ELETROLÍTICOS

Os resultados obtidos neste trabalho foram organizados em termos de eficiência de geração de gás hidróxi e consumo elétrico.

Os testes com o reator eletrolítico foram feitos em triplicata para a obtenção da média aritmética, os dados levantados nos procedimentos experimentais foram dispostos em tabelas e gráficos. O eletrodo empregado foi o descrito no tópico 2.5 imerso em soluções eletrolíticas descritas no tópico 2.4. Prepararam-se previamente as soluções de eletrólitos seguindo a ordem crescente de concentração, adicionando a cada experimento uma nova concentração. Para cada concentração foram realizados testes com diferentes espaçamentos entre os eletrodos, podendo variar de 5 mm até no máximo 35 mm.

Para a alimentação do reator foi utilizada uma fonte chaveada de 12V/12A marca YGY modelo YGY-121200 com entrada de corrente alternada e conversão para corrente contínua. Mediu-se a tensão/corrente com multímetro marca Fluke, modelo 179. A solução foi

adicionada no reator eletrolítico, posicionaram-se os eletrodos nas configurações desejadas de testes, mediu-se a corrente, tensão e, por último, mediu-se a geração de gás hidróxi pela proveta graduada de 1000 ml, onde a geração é a vazão volumétrica expressa em $L.h^{-1}$. Fez-se a coleta dos dados que foram transferidos para as tabelas de resultados. Para todos os testes foram medidas as vazões durante dois minutos e seguindo as mesmas metodologias.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CONSUMO ELÉTRICO EM RELAÇÃO À PRODUÇÃO DO GÁS HIDRÓXI

Foram assumidos como variáveis de processo: tensão, corrente, potência de entrada e de saída, distância entre os eletrodos, tipos de eletrólitos e sua concentração, o critério de resposta, por sua vez, foi o volume de gás hidróxi produzido. Observações durante os experimentos tais como os resultados obtidos trouxeram algumas relações empíricas de parâmetros de operação.

Para todos os testes, iniciando com a menor distância possível entre os eletrodos e aumentando esta distância gradualmente, observou-se que a tensão (V) inicia baixa, aumentando ao longo do experimento e a corrente (A) inicia alta, diminuindo no decorrer do experimento, mostrando um padrão de variação para todas as concentrações de eletrólitos. Isto pode ser explicado pois ao distanciarmos os eletrodos criamos uma condição de maior resistência ao transito de elétrons, esta resistência faz diminuir o tráfego (corrente elétrica) e faz necessária uma maior impulsão (tensão) para o deslocamento dos elétrons.

A vazão em $L.h^{-1}$ iniciou com baixos valores, havendo um aumento até a condição ótima seguindo de um decréscimo, apresentando um comportamento semelhante em todos os testes.

Obteve-se um aumento significativo na eficiência quando os valores de tensão se aproximaram de 12V com distâncias entre 15 e 20mm.

Outro ponto importante observado foi a relação da concentração da solução eletrolítica com a distância entre os eletrodos. Para concentrações baixas e distâncias pequenas entre os eletrodos, o sistema apresentou-se estável, porém com baixa geração de gás hidróxi. À medida que se aumentou a concentração utilizando-se uma mesma distância, a geração aumentou, contudo, conforme a concentração continuou a ser acrescida, o sistema atinge a instabilidade, sendo observado um aumento na temperatura e redução na produção. Este fato pode ser explicado pela condutividade elétrica do meio reacional, conforme a concentração

aumenta, a condutividade da solução também aumenta, fazendo com que a proximidade dos eletrodos ocasione um efeito semelhante a um curto circuito (como se os polos estivessem literalmente conectados) desligando a fonte.

Foram feitos experimentos utilizando diferentes proporções entre ânodos e cátodos, variando as configurações de 1 cátodo:1 ânodo até 1 cátodo:7 ânodos e vice-versa. Porém, os resultados obtidos não mostraram alterações relevantes, pois não foram observadas mudanças significativas na produção de gás hidróxi ou na estabilidade do meio reacional. O mesmo resultado foi observado utilizando diferentes quantidades de pares de eletrodos com a mesma tensão de alimentação distribuída.

Realizaram-se testes com concentrações altas (16,0 M) e baixas (sem eletrólitos), a fim de avaliar os efeitos da concentração em casos extremos. Foi observado que ambas as configurações se mostraram desfavoráveis para a produção de gás hidróxi, sendo obtida uma variação notável na geração do gás apenas com as concentrações variando de 0,1 a 1 mol.L⁻¹, demonstrando que altas concentrações de eletrólitos não significam boa produção, além de aumentar os gastos com reagentes e riscos de acidentes.

Baseando-se nos resultados para cada concentração utilizada, obteve-se o consumo elétrico por litro de gás hidróxi produzido, calculando o produto da potência (W) pela vazão (L.h⁻¹). Desse modo, o melhor resultado obtido em termos de custo energético em (Wh).L⁻¹ foi o menor valor obtido nos testes, demonstrando a produção do gás com menor consumo de energia elétrica por litro produzido.

Utilizando a concentração de 0,30 mol.L⁻¹ de NaOH e distância de 20 mm entre os eletrodos, o sistema reacional apresentou a maior vazão, sendo de 23,70 L.h⁻¹, estando localizado no ponto máximo da parábola, mesmo ponto onde obteve-se o menor consumo por unidade de volume produzido: 3,01 Wh.L⁻¹.

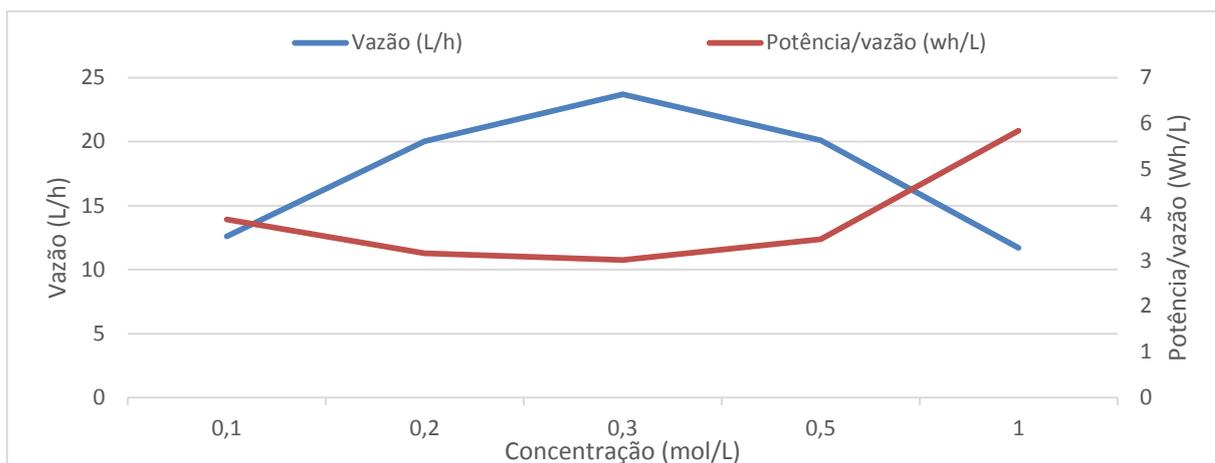


Figura 1. Relação da vazão do gás hidróxi e consumo do reator utilizando como eletrólito NaOH e distância fixa em 20 mm.

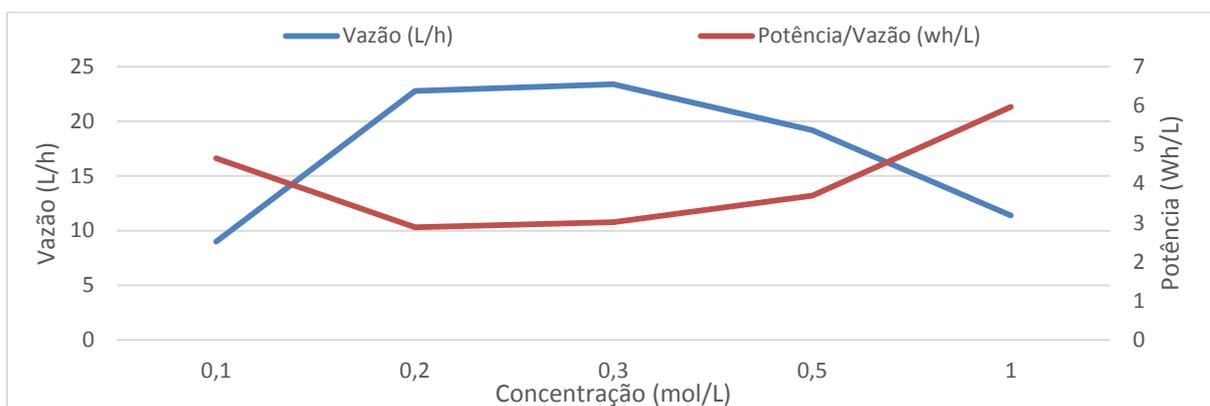


Figura 2. Relação da vazão gás hidróxi e consumo do reator utilizando o eletrólito KOH e distância fixa em 20 mm.

Houve semelhanças entre os dados obtidos com NaOH e o KOH, sendo que a maior produção do gás em ambos os eletrólitos foi obtida com concentração de $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ e distância de 20 mm, e o consumo de $3,01 \text{ Wh.L}^{-1}$. No Figura 2, observou-se a maior eficiência utilizando a concentração de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH, visto que houve uma produção de $22,8 \text{ L.h}^{-1}$ e consumo de apenas $2,88 \text{ Wh.L}^{-1}$, sendo este último a melhor condição para o reator eletrolítico.

EFICIÊNCIA DE PRODUÇÃO DE GÁS HIDRÓXI

A eficiência energética fundamental pode ser calculada dividindo-se o total de energia química contida no gás hidrogênio (presente no gás hidróxi gerado) pelo total de energia imposta no sistema para sua geração, ou seja, a potência de saída pela potência de entrada. De acordo com Liberato e Moreira (2007), para calcular a energia de saída foram necessários os seguintes dados:

- Poder Calorífico Inferior do Hidrogênio: $119,6\text{kJ.g}^{-1}$
- Densidade do Hidrogênio: $0,083\text{kg.m}^{-3} = 0,083\text{g.L}^{-1}$ (temperatura ambiente)
- Equação global da eletrólise da água: $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$

Observa-se por meio da estequiometria da reação global de eletrólise da água que em termos de frações molares, 67% do produto é formado por H_2 , dessa maneira, é possível obter o volume de H_2 puro produzido por meio da seguinte equação.

$$\text{Volume produzido de } H_2 = \text{Volume produzido de gas hidróxi} * 0,67 \quad (\text{Eq.7})$$

O cálculo da energia de saída e entrada é dado por:

$$E_{\text{Saída}} = \text{Poder calorífico } H_2 * \text{Densidade } H_2 * \text{Volume produzido } H_2 \quad (\text{Eq.8})$$

$$E_{\text{Entrada}} = \text{Potência fornecida pela fonte de alimentação (valores informados nas Tabelas 1 e 2)}$$

Para o cálculo da eficiência temos:

$$N\% = \frac{E_{\text{Saída}}}{E_{\text{Entrada}}} * 100 \quad (\text{Eq.9})$$

Tabela 1. Eficiência da reação eletrolítica utilizando hidróxido de potássio (KOH)

Vazão de gás	$E_{\text{Saída}}$	E_{Entrada}	N%
22,80 L.h ⁻¹	42,13W	65,72W	64,10%

Tabela 2. Eficiência da reação eletrolítica utilizando hidróxido de sódio (NaOH)

Vazão de gás	$E_{\text{Saída}}$	E_{Entrada}	N%
15,88L.h ⁻¹	43,79W	71,37W	61%

Tabelas 1 e 2: Vazão de gás: obtida experimentalmente por meio da medição da vazão volumétrica gerada no duto de saída do reator; **Esáida:** energia disponível no

hidrogênio contido na vazão de saída do reator, ***Eentrada***: potência aplicada pela fonte no reator.

Ao comparar os melhores resultados dos experimentos utilizando como eletrólito KOH e NaOH, notou-se que o tipo do eletrólito influencia consideravelmente na eficiência do reator, o KOH apresentou 3,1% a mais de eficiência em comparação com o NaOH, também produzindo uma maior vazão. A eficiência do KOH como eletrólito obtida pelos experimentos acima demonstrados também foi observada por Liberato, Moreira (2007), onde a utilização desta base apresentou uma produção de gás hidróxi com 62% de eficiência energética, em condições operacionais similares.

CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos experimentalmente foi possível determinar os melhores parâmetros operacionais para o reator eletrolítico em questão, utilizando como eletrólito o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio, com eletrodos de aço inox AISI-ABNT 304.

A melhor condição de operação do reator eletrolítico foi utilizando hidróxido de potássio com concentração de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e distância entre os eletrodos de 20 mm, com tensão fornecida pela fonte de 12,40 V e corrente de 5,30 A, produzindo-se nestas condições 22,80 L.h^{-1} de gás hidróxi, e sendo consumido apenas 65,66 Wh. Nessas condições obteve-se uma eficiência satisfatória de 64,10%.

Observou-se a influência do tipo e concentração do eletrólito, assim como a distância entre eletrodos em relação a eficiência do processo eletrolítico, permitindo desta forma estabelecer melhores configurações para o reator.

Os resultados contribuem em direção ao desenvolvimento de uma matriz energética sustentável, tendo em vista que as reservas energéticas atuais são finitas e parte delas, por meio de seu uso, tornam-se causadoras de impactos ambientais.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P. *Físico-química fundamentos*. 3. ed. Universidade de Oxford: LTC, 2003.

BOARATI, J. H et al. *Hidrelétricas e termelétricas a gás natural estudo comparativo utilizando custos completos*. Projeto de formatura, EPUSP, 1998.

BOTTON, J. P. *Líquidos iônicos como eletrólitos para reações eletroquímicas*. Tese de Doutorado. Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

BRASIL, *Portal. Energia eólica*. São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2016/01/brasil-e-um-dos-principais-geradores-de-energia-eolica-do-mundo>> Acesso em: 29 jun. 2019.

BRITO, A. A. *Flogisto, Calórico & Éter*. Ciência & Tecnologia dos Materiais, v. 20, n. 3-4, p. 51-63, Lisboa, 2008..

CABRAL, E. L. L. *Uso do hidrogênio no transporte público da cidade de São Paulo*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013.

CRUZ, F. E. da. *Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergética e custo de produção*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2010.

FARIAS, L. M.; SELLITTO, M. A. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. *Revista Liberato*, Novo Hamburgo, 2011.

FARIAS, S. R. A. *Protótipo de um microgerador termoelétrico de estado sólido: cogeração a gás*. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

FRANCESQUETT, J.; DOPKE, H.; COSTA, A.; KIPPER, L.; FERRÃO, M. Determinação do poder calorífico de amostras de gasolina utilizando espectroscopia no infravermelho próximo e regressão multivariada. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, North America, 5, jul. 2013. Disponível em: <<http://orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/502>>. Acesso em: 29 jun. 2019.

GOLDENSTEIN, M.; AZEVEDO, R. L. S. *Combustíveis alternativos e inovações no setor automotivo: será o fim da "era do petróleo"?*, BNDES setorial, Rio de Janeiro, 2006.

GONÇALVES, O. D.; ALMEIDA, I. P. S. *A energia nuclear. Ciência hoje*. Rio de Janeiro: 2005.

LEE, J D et al. *Química inorgânica não tão concisa*. Edgard Blucher, 1999.

LIBERATO, R.; MOREIRA, J. R. S. Geração e combustão do hidrogênio obtido através do processo de eletrólise da água. *Portal de química*. Leis da Eletrólise, 2007.

MARIANO, J. B. *Impactos ambientais do refino de petróleo*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2001.

MEDEIROS, W. B.; BOTTON, J. P. *Métodos e eletrólitos utilizados na produção de hidrogênio*. UNILA, Foz do Iguaçu, PR, 2015.

MIRANDA, R. M. *Custos ambientais associados à geração elétrica: hidrelétricas x termelétricas a gás natural*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2001.

OLIVEIRA, D. et al. Considerações da análise energética em tarifas de energia elétrica. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. Campina Grande, PB, 2013.

PAULA, M. M. S. et al. *Preparação e caracterização físico-química de eletrodos inertes e sinterizados, modificados por polímeros redox, empregando técnicas eletroquímicas*. Florianópolis, 1999.

RAPELLI, R. M. *Eletrodos porosos de níquel/zinco para produção de hidrogênio por eletrólise da água*. 2012. 64 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/250024>>. Acesso em: 29 jun. 2019.

ROSA, L. P. *Geração hidrelétrica, termelétrica e nuclear*. Estudos Avançados, v. 21, n. 59, p. 39-58, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ea/v21n59/a04v2159.pdf>>. Acesso em: 29 jun. 2019.

SANTOS, F. M.; SANTOS, F. A. *Combustível 'hidrogênio'*. Millenium, p. 252-270, 2005. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10400.19/435>>. Acesso em: 29 jun. 2019.

SAUER, I. L. et al. *Energias renováveis: ações e perspectivas na Petrobrás*. Bahia Análise e Dados, 2006.

SERPA, L. A. et al. *Estudo e implementação de um sistema gerador de energia empregando células a combustível do tipo PEM*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Santa Catarina, 2004.

SHAYANI, R. A.; OLIVEIRA, M. de; CAMARGO, I. de T. *Comparação do custo entre energia solar fotovoltaica e fontes convencionais*. In: Congresso Brasileiro de Planejamento Energético (V CBPE). p. 60. Brasília. 2006.

SILVEIRA, V. F. *Avaliação da injeção de gás HHO em um gerador a gasolina para fins de energização rural*. Cascavel, PR, 2012.

SOLOMONS, T. W.; FRYHLE. C. B. *Química orgânica I*. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2010.

TERCIOTE, R A *energia eólica e o meio ambiente*. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 4. 2002, Campinas. Proceedings online. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022002000100002&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 29 jun. 2019

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. *Tecnologia de células a combustível*. Química Nova, v. 23, n. 4, p. 538-546, São Paulo, 2000.

WOLLMANN, F. *Estudo da utilização de gás hidrogênio em veículos automotores*, Panambi, 2013.