

## UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA ENERGIA

### Samara Abou Arabi Pineschi

### DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA COMPACTO DE PRODUÇÃO DE GÁS RICO EM HIDROGÊNIO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Engenharia de Energia.

Área de concentração:

Exploração do Uso Racional de Recursos Naturais e Energia

Orientador: Prof. Dr. Vladimir Rafael Mélian Cobas

Agosto de 2013

Itajubá -MG

### Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB\_6/1700

#### P651d

Pineschi, Samara Abou Arabi

Desenvolvimento de sistema compacto de produção de gás rico em hidrogênio / Samara Abou Arabi Pineschi. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2013.

185 p.: il.

Orientador: Prof. Dr. Vladimir Rafael Mélian Cobas. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Eletrólise. 2. Gás rico em hidrogênio. 3. Produção em de\_manda. 4. Eletrolisador compacto. 5. Gás produto de eletrólise. I. Cobas, Vladimir Rafael Mélian, orient. II. Universidade Federal de Itajubá. III. Título.

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA ENERGIA

### Samara Abou Arabi Pineschi

### DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA COMPACTO DE PRODUÇÃO DE GÁS RICO EM HIDROGÊNIO

Dissertação aprovada por banca examinadora em 09 de agosto de 2013, conferindo ao autor o título de *Mestre em Ciências em Engenharia de Energia*.

#### **Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Vladimir Rafael Mélian Cobas (orientador)

Prof. Dr. José Luz Silveira

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Elena Leyva González

### **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

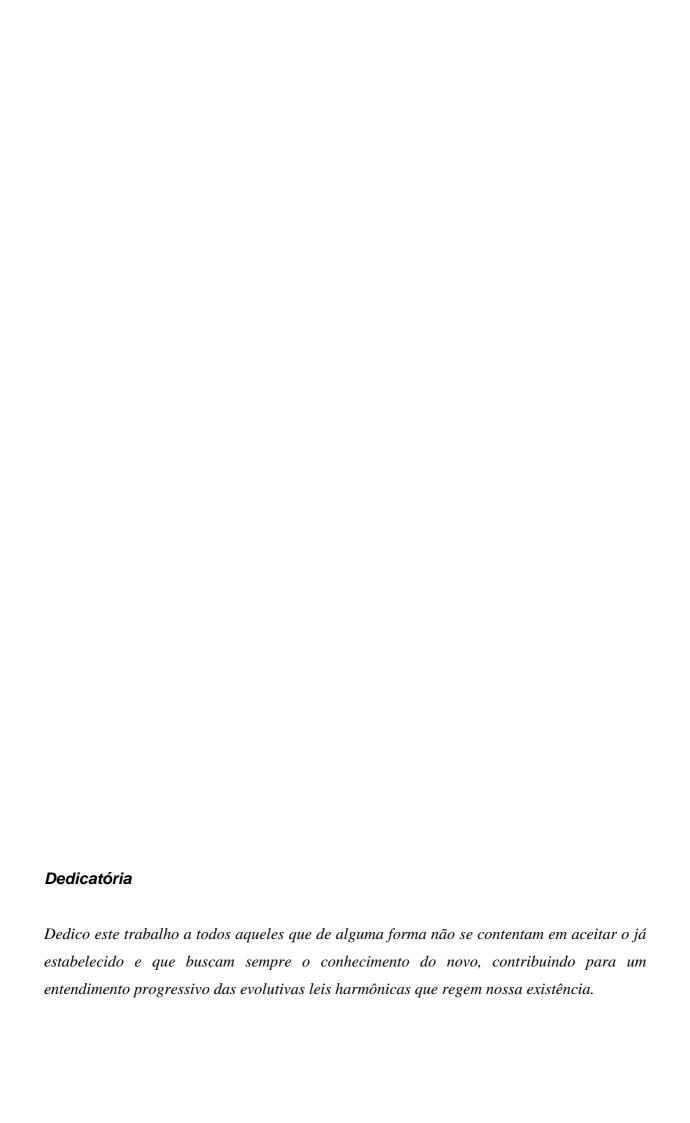
# DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA COMPACTO DE PRODUÇÃO DE GÁS RICO EM HIDROGÊNIO

Autor: Samara Abou Arabi Pineschi

Orientador: Prof. Dr. Vladimir Rafael Mélian Cobas

ITAJUBÁ

2013





Que luz é essa que vem vindo lá do céu?

Brilha mais que a luz do sol

Vem trazendo a esperança

Prá essa terra tão escura

Ou quem sabe a profecia das divinas escrituras

Quem é que sabe o que é que vem trazendo esse clarão

Se é chuva ou ventania, tempestade ou furação

Ou talvez alguma coisa que não é nem Sim nem Não

(Raul Seixas)

### **RESUMO**

**PINESCHI, S. A. A.** (2013), Desenvolvimento de Sistema Compacto de Produção de Gás Rico em Hidrogênio, Itajubá, 185p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Energia – Instituto de Engenharia de Energia, Universidade Federal de Itajubá.

O Hidrogênio possui potencial para desenvolver expressivo papel na matriz energética mundial e se apresenta como uma interessante solução, capaz de suprir demandas energéticas e padrões sustentáveis de emissões ambientais e segurança. Neste trabalho, o processo de eletrólise sem separação de gases foi investigado visando à produção de Gás Rico em Hidrogênio em demanda para aplicação em processos de combustão. Um protótipo de eletrolisador de placas paralelas foi projetado, desenvolvido e fabricado (Célula SeedStar). Outro protótipo foi montado e adaptado a partir de projeto de pesquisa da empresa norteamericana MarchLabs (Célula NanoStar). Um modelo comercial da empresa D&N Engineering foi montado e também submetido a testes (Célula Mighty-Mite). Análise técnico-energética comparativa entre estes três modelos é apresentada a partir dos resultados da realização de ensaios de bancada. Indicativo da relação entre tensão aplicada e distância dos eletrodos foi gerado e mostrou que quanto maior a distância entre os eletrodos maior deve ser a tensão aplicada entre eles para que boas taxas de produção de gás [ml/min] sejam alcançadas. Os maiores valores de produção e produtividade [ml/Wmin] foram alcançados para concentrações de 20% de KOH na solução. Uso de simeticona como anti-espumante foi testado e resultados satisfatórios não foram alcançados com seu emprego. A adição de pequenas quantidades de ácido cítrico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> e uréia CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O na solução eletrolítica mostrou-se eficiente como anti-espumante. Indicadores do desenvolvimento e otimização de eletrolisadores compactos sem separação de gases foram gerados e discutidos. Eficiência para os três diferentes arranjos submetidos a ensaios foi calculada sob a hipótese de que o Gás Rico em Hidrogênio é composto por uma mistura de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> na razão estequiométrica de 2:1,

conforme reação química básica de dissociação da água, apesar de indícios, ainda não comprovados, de que o gás produzido por eletrólise sem separação de gases possui composição diferenciada, organizada na forma de clusters. Os melhores valores de eficiência obtidos durante os testes foram de 60,38%, 63,70% e 56,32% para as células chamadas de NanoStar, Mighty-Mite e SeedStar, respectivamente.

#### **PALAVRAS CHAVES:**

Eletrólise; Gás Rico em Hidrogênio; Produção em Demanda; Eletrolisador Compacto; Gás Produto de Eletrólise; Análise Experimental;

### **ABSTRACT**

**PINESCHI, S. A. A. (2013)**, Development of Compact System on Demand Generation of Hydrogen Rich Gas, Itajubá, 185p. MSc. Dissertation in Energy Engineering – Energy Engineering Institute, Federal University of Itajubá.

Hydrogen has the potential to play a significant role in global energy matrix and presents itself as an interesting solution, capable of supplying energy demands respecting standards of sustainable environmental emissions and safety. The electrolysis process without gas separation aiming Hydrogen Rich Gas production on demand for combustion process applications has been investigated. A prototype of parallel plates electrolysers was designed developed and manufactured (SeedStar Cell). Another prototype was assembled and adapted from a research project of USA Company MarchLabs (NanoStar Cell). A commercial model from D&N Engineering Company was assembled and also tested. Technical and energetic analysis was carried out between these three electrolyser models through results of the laboratorial tests. Relation between applied voltage and distance between the electrodes was determined and showed that as much bigger is the distance between the electrodes more the applied voltage shall be in order to reach good gas production rates [ml/min]. Best ranges for gas production and productivity [ml/Wmin] were found to KOH 20% solution. Simethicone use was tested as anti-foam and didn't show satisfactory results for this application. Small quantities of citric acid C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> and urea CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O has shown good results instead. Indicative points for developing and optimization of the proposed systems were determined and discussed. Efficiency range for all three models under test was determined considering a conservative hypothesis that Hydrogen Rich Gas is made of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on stechiometric ratio 2:1, according to water dissociation chemical reaction, although evidences, not yet proven, indicate that the gas produced by electrolysis processes without gas separation has a different composition, organized as

clusters. The best efficiency values obtained during tests were 60,38%, 63,70% e 56,32% for the electrolyser cells called NanoStar, Mighty-Mite and SeedStar, respectively.

### **KEY WORD:**

Electrolysis; Electrolysis without Gas Separation; Hydrogen Rich Gas; Production on Demand; Compact Electrolyser; HHO; Brow's Gas, Gas Produced by Electrolysis; Experimental Analysis;

### **SUMÁRIO**

RESUMO	
ABSTRACT	III
SUMÁRIO	ν
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABELAS	X
NOMENCLATURA	XI
1.INTRODUÇÃO	1
OBJETIVO GERAL	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1EMISSÕES DE CO2	7
2.20 HIDROGÊNIO COMO ALTERNATIVA	10
2.3TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	14
2.40 GÁS RICO EM HIDROGÊNIO	43
2.5SISTEMAS COMPACTOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	55
3.METODOLOGIA	61
3.1METODOLOGIA E PROPÓSITO DOS ENSAIOS	61
3.2MATERIAIS E ENSAIOS	66
4.RESULTADOS E ANÁLISE DOS DADOS	102
4.1ANÁLISE COMPARATIVA DE PARÂMETROS EM UM MESMO ARRANJO	102
4.2ANÁLISE COMPARATIVA DE PARÂMETROS ENTRE DIFERENTES ARRAI	NJOS117
5.CONCLUSÕES	150

6.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	156
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
ANEXOS – Tabelas de Resultados dos Ensaios	162

### **ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1 – Evolução nas Emissões de CO2 no mundo (adaptado e traduzido de (IPCC, 2007)) (a)
Emissões anuais de GEE de 1970 a 2004. (b) Distribuição dos diferentes antropogênicos no total de
emissões em 2004, em equivalentes de CO <sub>2</sub> 8
Figura 2 - Consumo Setorial de Derivados de Petróleo no Mundo (EPE - Empresa de Pesquisa
Energética, 2012)9
Figura 3– Consumo Final por Fonte no Brasil (EPE - Empresa de Pesquisa Energética, 2012)9
Figura 4 - Consumo Total de Derivados de Petróleo e Gás Natural no Brasil (EPE - Empresa de
Pesquisa Energética, 2012)
Figura 5-Diagrama Produção & Uso Final - (adaptado e traduzido de (Edwards, et al., 2007))15
Figura 6 – Processo de Reforma a Vapor para Produção de Hidrogênio (Ogden, 1999)16
Figura 7 – Processo de Gaseificação da biomassa para produção de hidrogênio (Ogden, 1999)20
Figura 8-Produção Biológica de Hidrogênio através de processo microbiano (traduzido de (Making-
Hydrogen.com, 2013))23
Figura 9 – Evolução da Energia Consumida para Eletrólise Ideal em função da Temperatura
(traduzido de (Úrsua, et al., 2012))30
Figura 10- Curva I x V para célula alcalina ideal, temperaturas de 25°C e 65°C, pressão 20 [bar]
(traduzido de (Úrsua, et al., 2012))32
Figura 11-Processo de Eletrólise com Separação de Gases - Modelo de Célula Alcalina (Ogden,
1999)34
Figura 12-Eletrolisador PEM (traduzido de (Industry Canada Oficial Website, 2013))37
Figura 13–Eletrolisador de Óxido Sólido (adaptado e traduzido de (Green Car Congress, 2004))39
Figura 14– Produção de Hidrogênio através de Célula Eletrolítica com Alimentação Combinada
Turbina Eólica/ Rede Elétrica (Sherif, et al., 2005)42
Figura 15- Análise de Massa Molecular do Gás Rico em Hidrogênio produzido através de
eletrolisador sem separação de gases (traduzido de (Eckman, 2010))
Figura 16-(a)Estrutura molecular da molécula de água com angulo de 105º entre os dímeros OH; (b)
Estrutura molecular proposta para a molécula de água denominada "água linear"; (Santilli, 2006)49
Figura 17- Diagrama de exemplificação de um Rydberg Cluster que compõe o Gás Rico em
Hidrogênio (traduzido de (Eckman, 2010))51

Figura 18-Espectro de massa do Gás Rico em Hidrogênio obtido pelo Adsorption Re	esearch
Laboratory (Santilli, 2006)	51
Figura 19 – Fotos de um Maçarico de Gás Rico em Hidrogênio (Alkem Eq. Industriais Ltda, 20	13).52
Figura 20 – (a)Chama de Gás Rico em Hidrogênio Realizando Oxicorte e (b) Chama de Gás R	ico em
Hidrogênio Furando Tijolo Refratário (Alkem Eq. Industriais Ltda, 2013).	53
Figura 21 - Eletrolisador de Arames (hho101, 2013)	56
Figura 22 – Eletrolisador Tipo Célula Seca (hhocarfuelcell, 2013)	57
Figura 23 – Eletrolisador Tubular (DigitalSweetWater, 2013)	58
Figura 24 – Eletrolisador Mighty-Mite (D&N Automotive Engineering, 2012)	58
Figura 25 – Eletrolisador (http://www.bubblews.com, 2013)	59
Figura 26 – Eletrolisador (Virgins Technology Ltd, 2013)	60
Figura 27- Bancada de Teste	66
Figura 28 – Fonte de Tensão Regulável utilizada para Alimentação Elétrica do Sistema	67
Figura 29 - Esquemático da Fonte de Tensão Variável utilizada para alimentação elétrica dura	ante os
testes de bancada	68
Figura 30 - Sistema de Medição de Volume para os testes de bancada	69
Figura 31 - Reservatório de 3 Bicos Utilizado nos Testes das Células NanoStar e SeedStar	70
Figura 32 - Alturas entre conectores da célula e do reservatório durante todas as sequências de	testes
Medida em [mm]	71
Figura 33 – Foto das 3 células eletrolíticas submetidas a testes nesta pesquisa. Da esquerda	para a
direita: Célula Mighty-Mite, Célula NanoStar e Célula SeedStar.	72
Figura 34 - Célula SeedStar Conf.A, Montada com Arruelas de Sustentação	73
Figura 35 – Placa Neutra de Aço 304 da Célula SeedStar. Medidas em [mm]	74
Figura 36 – Borracha da Célula SeedStar. Medidas em [mm]	<b>7</b> 5
Figura 37-Esquemático da Célula SeedStar – Configuração A.	76
Figura 38 -Borrachas Espaçadoras da Célula SeedStar.	77
Figura 39 – Detalhes da Montagem da Célula SeedStar Conf. A.	78
Figura 40 - Arruela de Sustentação em Aço e Detalhe das Placas de Policarbonato com Rachadu	ıras.79
Figura 41 – Célula SeedStar na Conf.A após Aperto	81
Figura 42 - Célula SeedStar Conf.B3, Montada com Arruelas de Sustentação.	82
Figura 43-Esquemático da Célula SeedStar – Configuração B3.	83
Figura 44-Célula SeedStar Conf. B3 com os eletrodos conectados à bateria do Gol CHT 1.0	84
Figura 45 – Detalhe dos Eletrodos da Célula SeedStar Conf.B3.	85
Figura 46 - Vista Frontal e Lateral da Célula NanoStar	87
Figura 47 - Esquemático da Célula NanoStar.	88

Figura 48- Placa Neutra de Aço 316 da Célula NanoStar. Medidas em [mm]	89
Figura 49 –Borracha da Célula NanoStar. Medidas em [mm]	90
Figura 50 -Borracha Espaçadora da Célula SeedStar.	91
Figura 51 – Etapas de Montagem da Célula NanoStar (MarchLabs, 2009)	91
Figura 52 – Detalhe do Calço Utilizado nos Testes da NanoStar	93
Figura 53 – Célula Mighty-Mite	94
Figura 54 – Elementos Constituintes da Célula Mighty-Mite.	96
Figura 55- Esquemático da Célula Mighty-Mite.	96
Figura 56 - Detalhe do Arranjo Interno entre Placas e Espaçadores na Célula Mighty-Mite	98
Figura 57 –(a) Anel Espaçador da Célula Mighty-Mite antes de corte; (b) Detalhe do Corte Ro	ealizado
para Aumento do Espaço de Circulação do Gás Produzido	99
Figura 58 –Etapas de Montagem da Célula Mighty-Mite	100
Figura 59- Diagrama das Tensões Envolvidas nos Eletrodos de uma Célula Eletrolítica (ada	ıptado e
traduzido de (Stuve, 2005))	103
Figura 60 – Tensão entre Placas x Produtividade para Células NanoStar e Mighty-Mite	108
Figura 61 – Relação Tensão entre Placas [V] x Distância entre Placas [mm]	109
Figura 62 – Produção de Espuma durante testes na Célula SeedStar com 20% de concentraçã	io (teste
6A)	113
Figura 63 – Produtividade [ml/Wmin] x Concentração de Eletrólito [%] da Célula SeedStar	115
Figura 64 Produção de Gás Rico em Hidrogênio [ml/min] x Concentração de Eletrólito	[%] da
Célula SeedStar	116
Figura 65 – Tomadas de Temperatura do Sistema	118
Figura 66 – Comportamento da Temperatura no Teste 2A Célula NanoStar	121
Figura 67– Comportamento da Temperatura no Teste 1 Célula NanoStar	121
Figura 68– Comportamento da Temperatura no Teste 8 Célula NanoStar;	122
Figura 69– Comportamento da Temperatura no Teste 3 Célula NanoStar;	122
Figura 70 – Comportamento da Temperatura no Teste11 Célula NanoStar;	123
Figura 71 – Comportamento da Temperatura no Teste 7 Célula NanoStar;	123
Figura 72 - Comportamento da Temperatura no Teste 2B SeedStar;	125
Figura 73 - Comportamento da Temperatura no Teste 4 SeedStar;	125
Figura 74 - Comportamento da Temperatura no Teste 5 SeedStar;	126
Figura 75 - Comportamento da Temperatura no Teste 6A SeedStar;	126
Figura 76 - Comportamento da Temperatura no Teste 6B SeedStar;	127
Figura 77 - Comportamento da Temperatura no Teste 17 SeedStar;	127
Figura 78- Comportamento da Temperatura no Teste 18 SeedStar;	

Figura 79 - Comportamento da Temperatura no Teste 19 SeedStar;	. 128
Figura 80 - Comportamento da Temperatura no Teste 12 Mighty-Mite	.131
Figura 81- Comportamento da Temperatura no Teste 16 Mighty-Mite	.131
Figura 82 - Comportamento da Temperatura no Teste 14 Mighty-Mite	.132
Figura 83- Comportamento da Temperatura no Teste 15 Mighty-Mite	.132
Figura 84 - Comportamento da Temperatura no Teste 13 Mighty-Mite	.133
Figura 85 - Comportamento da Temperatura no Teste 9 Mighty-Mite	.133
Figura 86- Comportamento da Temperatura no Teste 10 Mighty-Mite	.134
Figura 87 - Comportamento da Temperatura no Teste 20 Mighty-Mite	.134
Figura 88- Comportamento da Temperatura no Teste 21 Mighty-Mite	.135
Figura 89 – Diagrama de Ligação do CCPWM	.135
Figura 90 – CCPWM Utilizado nos Ensaios de Bancada	. 136
Figura 91 – Atuação de um PWM no Sinal Elétrico Entregue ao Sistema.	. 136
Figura 92 – Esquemático do CCPWM utilizado nos Testes de Bancada	. 137
Figura 93 – Vista Interna do CCPWM	.138
Figura 94 – Coloração da Solução após Ensaio - Eletrodos de Aço 304 x Eletrodos de Aço 316L.	140

### **ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1 – As Propriedades do Hidrogênio (traduzido de (Yilmaz, et al., 2010))	12
Tabela 2 – Tabela Resumo da Metodologia Aplicada aos Ensaios.	65
Tabela 3 – Tabela Resumo dos Testes com a Célula NanoStar	104
Tabela 4 – Comparação entre as Temperaturas de Operação dos Testes 8 e 11 nos primeiros 5 mi	inutos
de operação	106
Tabela 5- Tabela Resumo dos testes com a Célula Mighty-Mite.	106
Tabela 6 – Tabela Resumo dos Testes com a Célula SeedStar	110
Tabela 7- Tabela Resumo das Temperaturas Medidas para Sequências de Testes NanoStar	120
Tabela 8- Tabela Resumo das Temperaturas Medidas para Sequências de Testes SeedStar	124
Tabela 9– Tabela Resumo das Temperaturas Medidas para Sequências de Testes Mighty-Mite	130
Tabela 10– Tabela Resumo Eficiência nos Ensaios com a célula NanoStar.	146
Tabela 11 - Tabela Resumo Eficiência nos Ensaios com a célula SeedStar.	147
Tabela 12- Tabela Resumo Eficiência nos Ensaios com a célula Mighty-Mite	148
Tabela 13 – Melhores Eficiências Encontradas para Cada Arranjo	154

### **NOMENCLATURA**

A	Área [ $m^2$ ]
$E_{CEL}$	Energia total fornecida à Célula Eletrolítica [KJ]
F	Constante de Faraday [C/mol]
H	Entalpia [KJ/mol]
$P_{er}$	Perdas [KJ]
Q	Energia térmica [KJ/mol]
S	Entropia [J/K]
T	Temperatura [°C]
$E_{act}$	Tensão de ativação no processo de eletrólise [V]
$E_{con}$	Tensão de concentração no processo de eletrólise [V]
$E_{ohm}$	Tensão ôhmica no processo de eletrólise [V]
$E_{OP}$	Tensão de operação da célula eletrolítica [V]
$E^o$	Tensão reversível do processo de eletrólise [V]
$E^o_{tn}$	Tensão termo-neutra do processo de eletrólise [V]
N	Número de elétrons transferidos [adm]
$\Delta G^{O}$	Variação da energia livre de Gibb's [KJ/mol]
$\Delta H_{v}$	Entalpia de vaporização [KJ/mol]
$\sigma$	Condutividade elétrica [S/cm]
J	Densidade de corrente [A/cm²]
$\mu$	Massa atômica / molecular [u]
ho	Densidade relativa [adm]
$\Delta H^o$	Variação da Entalpia do processo de eletrólise [KJ/mol]
$\Delta S^o$	Variação da Entropia da reação [KJ/mol]
$I_{OP}$	Corrente de Operação [A]
$A_{ELETRODO}$	Área efetiva de cada eletrodo [cm²]
$A_{TOTAL}$	Área total de cada eletrodo [cm²]

 $A_{FUROS}$  Área dos furos de cada eletrodo [cm<sup>2</sup>]  $A_{CORTE}$  Área dos cortes de cada eletrodo [cm<sup>2</sup>]

 $A_{\text{\'U}TIL}$  Área útil de cada eletrodo [cm<sup>2</sup>]

D<sub>CÉLULA</sub> Distância entre placas externas da célula sem compressão [mm]
 D'<sub>CÉLULA</sub> Distância entre placas externas da célula após compressão [mm]

 $D_{C\acute{ ext{E}LULA}}^{\prime\prime}$  Distância de compressão total sofrida pela célula [mm]

C<sub>borr</sub> Compressão sofrida por cada borracha [mm]

D<sub>entre placas</sub> Distância entre cada par de eletrodo [mm]

P Pressão [atm]V Volume [l];

R Constante de Avogrado [atm l/mol/K]

### 1. INTRODUÇÃO

Inúmeras previsões e avaliações sobre o futuro energético global defendem a necessidade de que o crescimento na demanda energética mundial deve ser suprido por uma matriz energética variada, incluindo uma progressiva participação de fontes de energias renováveis e sustentáveis.

As crescentes manifestações climáticas observadas atualmente são reflexos de um comportamento explorador e desequilibrado praticado pelo homem a centenas de anos. Frente a estas manifestações, forças são dirigidas no sentido de acelerar o desenvolvimento de novas tecnologias e aplicações para sistemas baseados em fontes renováveis de energia, na tentativa de minimizar ou até mesmo reverter tais impactos. A emissão e acumulação na atmosfera de dióxido de carbono -CO<sub>2</sub> - e de outros gases, amplamente conhecidos como gases de efeito estufa (GEF) são apontados como principais responsáveis pelo aumento na temperatura média global observado nas ultimas décadas.

Recentes estudos indicam que as concentrações dos gases responsáveis pelo efeito estufa (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O e PFC's) na atmosfera apresentam nível bastante superior quando comparados aos níveis pré-industriais. O IPCC apresentou em seu 4° Relatório de Avaliação das Mudanças Climáticas, aumento nos valores de concentração de CO<sub>2</sub> de 280 PPM para 385 PPM no período do século XX (IPCC, 2007). As concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no ano de 2005 ultrapassaram de forma significante qualquer valor já medido ou projetado nos últimos 650.000 anos (IPCC, 2007). O aumento global nas concentrações de CO<sub>2</sub> é causado principalmente pelo uso de combustíveis fósseis nos setores de transporte e de geração de energia.

Tais preocupações estão, sem duvida, transformando a forma como o mundo começa a encarar e usar energia, deslocando a matriz energética, de tradicional base em combustíveis fósseis, na direção de fontes de energia renováveis e/ou sustentáveis.

Algumas importantes metas a serem alcançadas para o desenvolvimento de sistemas baseados em energia sustentável e seu crescimento na matriz energética são:

- o redução nas emissões de dióxido de carbono e melhoria na qualidade de ar local (grandes centros urbanos e industriais);
- o assegurar o fornecimento da energia com o crescimento da demanda, diversificando a matriz energética na direção de fontes limpas de energia;
- o criação de uma nova indústria e de tecnologia de base energética limpa, crucial para o desenvolvimento sustentável futuro;
- o incentivo e regulamentação de políticas de desenvolvimento, com base no conceito de sustentabilidade e disseminação de alternativas tecnológicas de grande impacto e baixo custo;

Além da busca em sincronizar desenvolvimento e progresso mundial às práticas sustentáveis do uso da terra e dos recursos naturais do planeta, tais transformações significam expandir a valorização dos processos, agregando ao valor econômico e à rentabilidade das ações os ideais de respeito ao planeta e às pessoas.

Com olhar no futuro e compromisso com tais metas, observa-se nos últimos anos o surgimento de inúmeras iniciativas de pesquisa nas mais variadas áreas de atuação, desde áreas tecnológicas de produção de energia e eficiência de processos.

Como veremos de forma mais detalhada a frente, diversos estudos práticos e teóricos têm surgido de forma espontânea em Instituições amplamente reconhecidas de P&D bem como através de iniciativas privadas, no que tange ao uso de Gás Rico em Hidrogênio como catalisador ou até mesmo, em alguns casos, como substituto dos combustíveis fósseis em processos de combustão em geral.

Muitos estudos a respeito da expansão do uso de hidrogênio como combustível para os processos humanos têm sido publicados e apontam grandes barreiras econômicas e tecnológicas para uma real adoção deste insumo a curto e médio prazo. Tais barreiras definem-se principalmente aos sistemas de armazenamento e distribuição do hidrogênio, elemento que apresenta características físico-químicas particulares para armazenamento além

de alto risco de acidentes no que concerne à segurança dos usuários e sistemas. Entretanto faz-se necessário observar que as barreiras apontadas em grande número das análises realizadas a respeito da exploração do potencial do hidrogênio como alternativa ao uso de combustíveis fósseis baseia-se na cultura dominante de produção centralizada, armazenamento em grandes blocos e sistema de distribuição regional ou nacional até o consumidor final.

Buscando encontrar soluções práticas e exequíveis, em caráter tanto técnico quanto econômico para o deslocamento da matriz energética principalmente no setor de transporte, propõe-se a produção local em demanda de Gás Rico em Hidrogênio através de células eletrolíticas compactas (com dimensões aproximadas às de uma torradeira) de baixo custo (valores menores a R\$ 2,000,00), que apresentem confiável grau de segurança e satisfatória produção de gás (de acordo com o processo a que o gás será aplicado).

Sendo assim, são apresentados os resultados dos testes de bancada a que foram submetidas 3 células eletrolíticas compactas de placas paralelas, que diferem entre si em configuração e material. Análise comparativa destes resultados com o intuito de estabelecerem-se indicadores dos mecanismos de desenvolvimento e otimização desta tecnologia foi realizada com o intuito de contribuir, com informações práticas, no desenvolvimento de sistemas capazes de explorar este imenso potencial que o hidrogênio apresenta como combustível eficiente e consequentemente menos poluente.

O trabalho é dividido em 6 capítulos. Sendo o presente *Capítulo 1 - Introdução* onde são apresentadas justificativas e o cenário de contexto da pesquisa, a divisão e organização do presente documento, bem como seus objetivos geral e específicos.

No *Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica* será apresentada pesquisa realizada nas áreas de interesse deste estudo. Na seção 2.1 - *Emissões de CO*<sub>2</sub> é apresentada uma visão do cenário atual no que concerne ao uso de combustíveis fósseis e à emissão de poluentes no mundo e Brasil. Na seção 2.2 - *O Hidrogênio como Alternativa* são analisados os possíveis caminhos na expansão da "Economia do Hidrogênio", discutindo-se algumas das principais propriedades do hidrogênio e especulando sua potencialidade como combustível.

Na seção 2.3 - Tecnologias para Produção de Hidrogênio é apresentado um resumo dos métodos existentes de produção de hidrogênio, apresentando principio de funcionamento, características de operação, e pertinentes considerações sobre cada um deles. Já na sub-seção 2.3.3 - Eletrólise são discutidos primeiramente os fundamentos e conceitos físico-químicos envolvidos no processo de eletrólise bem como as relações termodinâmicas e das grandezas elétricas do sistema. Estado de desenvolvimento atual da tecnologia de eletrolisadores com separação de gases, comercialmente disponíveis também é apresentada e a direção indicada por recentes pesquisas no desenvolvimento destes sistemas é discutida e explorada.

Na seção 2.4 – O Gás Rico em Hidrogênio são apresentados recentes estudos e hipóteses ainda sob pesquisa a respeito da composição e propriedade do gás produzido em demanda através do processo de eletrólise sem separação de gases. Por fim, na seção 2.5 - Sistemas Compactos de Produção de Hidrogênio é apresentado o estado da arte dos eletrolisadores compactos sem separação de gases, alguns disponíveis comercialmente outros ainda sob desenvolvimento em pesquisas acadêmicas bem como em iniciativas independentes.

O Capítulo 3 - Metodologia descreve detalhadamente todo o desenvolvimento prático dos sistemas propostos bem como a metodologia aplicada aos ensaios de bancada a que os eletrolisadores de placas paralelas chamados de NanoStar, SeedStar e Mighty-Mite foram submetidos. A seção 3.1 - Metodologia e Propósito dos Ensaios apresenta, principalmente, os objetivos almejados na realização de cada sequência de testes. Já na seção 3.2 - Materiais e Ensaios é apresentada uma completa descrição dos materiais empregados para a montagem dos 3 eletrolisadores, desenhos esquemáticos de seus arranjos, parâmetros de desenvolvimento, fotos dos detalhes de montagem e procedimentos realizados antes destes serem submetidos a teste.

No Capítulo 4 – Resultados e Análise dos Dados além de serem apresentadas as tabelas resumos dos resultados de cada sequência de testes é também realizado estudo destes através de uma análise comparativa visando-se a determinação de certos indicadores e comportamentos de operação. Esta análise foi dividida em 5 frentes, sendo elas:

#### A. Testes Comparativos para Determinação da Tensão de Operação;

- B. Testes Comparativos para Determinação da Influência da Concentração de Eletrólito;
- C. Análise do Comportamento Térmico do Sistema;
- D. Considerações sobre os Arranjos Propostos Desempenho das Células;
- E. Análise Energética Determinação da Eficiência Global do Sistema;

Já no *Capítulo 5- Conclusões* os principais pontos da análise realizada são resumidos, apresentando uma visão geral do comportamento dos sistemas desenvolvidos sob as condições de operação propostas. No *Capítulo 6 – Sugestões para Trabalhos Futuros* pertinentes estudos futuros para a continuidade da pesquisa no campo de desenvolvimento dos eletrolisadores compactos sem separação de gases e suas aplicações são sugeridos.

Sendo assim, os objetivos deste trabalho são:

### **OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral deste trabalho é realizar uma análise técnica-energética de diferentes arranjos das chamadas células eletrolíticas compactas. É objetivo também deste trabalho apresentar através da realização de testes de bancada com 3 protótipos diferentes de eletrolisadores compactos sem separação de gases (dois deles projetados e fabricados pela equipe de pesquisa), indicadores de operação e de resposta do sistema para contribuição no desenvolvimento e otimização de tais células almejando-se fatores como: baixo custo, boa eficiência, padrões de segurança aceitáveis e soluções inteligentes de uso dos recursos naturais.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Apresentar o "estado da arte" referente às tecnologias de produção de Gás
 Hidrogênio e conceitos envolvidos;

- Realizar estudo a respeito do cenário atual de produção em demanda de Gás Rico em Hidrogênio

  – tipos de sistemas desenvolvidos;
- Apresentar considerações sobre o gás produzido através do processo de eletrólise sem separação de gases— Gás Rico em Hidrogênio;
- o Levantar Parâmetros e Curvas de Operação das Células Eletrolíticas Propostas;
- o Realizar Análise Comparativa entre os Protótipos;
- o Gerar Indicadores de Desempenho do Sistema Proposto;

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 EMISSÕES DE CO2

Dióxido de carbono CO<sub>2</sub> é produto da combustão de hidrocarbonetos e carvão. Hoje, a vasta maioria dos veículos deriva da combustão de hidrocarbonetos a energia mecânica necessária para seu movimento. Combustão é a reação entre combustível e ar que libera calor e gases produtos. O calor é convertido em energia mecânica através de um motor e os gases produtos da combustão são liberados na atmosfera. Um hidrocarboneto é uma molécula composta por átomos de carbono e hidrogênio. Em operação ideal, a combustão de hidrocarbonetos libera apenas dióxido de carbono CO<sub>2</sub> e água H<sub>2</sub>O. Porém, o processo de combustão em um motor de combustão interna nunca é ideal e além de CO<sub>2</sub> e água, os gases produtos da reação contém óxidos de nitrogênio NOx, monóxido de carbono CO e certa quantidade de hidrocarbonetos não queimados HC, dos quais os três últimos são tóxicos para a saúde humana (Ehsani, et al., 2009).

A Figura 1 apresenta o histórico de emissões antropogênicas entre os anos de 1970 e 2004 e demonstra como as emissões de CO<sub>2</sub> cresceram no período pós-revolução industrial constituindo 56,66% das emissões de gases de efeito estufa em 2004.

#### Emissões Antropogênicas de GEF

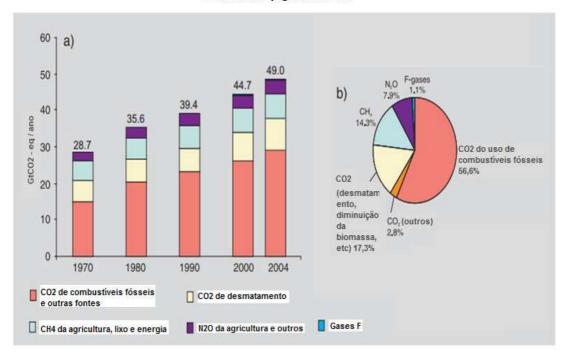


Figura 1 – Evolução nas Emissões de CO2 no mundo (adaptado e traduzido de (IPCC, 2007)) (a) Emissões anuais de GEE de 1970 a 2004. (b) Distribuição dos diferentes antropogênicos no total de emissões em 2004, em equivalentes de CO<sub>2</sub>.

A Figura 2 ilustra o setor de transporte como maior consumidor de combustíveis fósseis no mundo nos anos de 1973 e 2009, destacando-se consequentemente como maior contribuidor das emissões de CO<sub>2</sub> nas ultimas décadas e aqui pode-se afirmar, sem receio, no ultimo século. A participação do setor de transporte no consumo de derivados de petróleo, segundo o BEN 2012, foi de 43,2% no ano de 1973 e de 61,7% no ano de 2009, apresentando dessa forma, o setor de transporte, aumento relativo em sua participação no consumo total de derivados de petróleo de 15,9% (EPE - Empresa de Pesquisa Energética, 2012).

#### CONSUMO SETORIAL DE DERIVADOS DE PETRÓLEO - BEN 2012

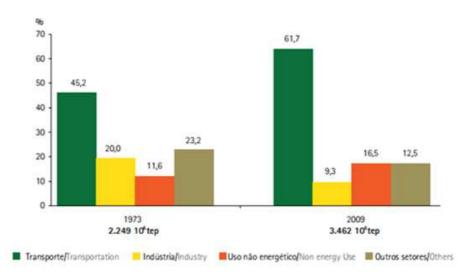


Figura 2 – Consumo Setorial de Derivados de Petróleo no Mundo (EPE - Empresa de Pesquisa Energética, 2012)

No Brasil, apontado como uma das economias mais prósperas nas próximas décadas, o uso de combustíveis fósseis constitui aproximadamente 50% no consumo final por fonte (EPE - Empresa de Pesquisa Energética, 2012), o que demonstra um alinhamento com a média mundial. A participação do setor de transporte na demanda de derivados de petróleo e gás natural vem crescendo e ultrapassa a soma para os outros setores. A Figura 3 e a Figura 4 mostram as curvas de Consumo Final por Fonte e por Setor no Brasil.



Figura 3– Consumo Final por Fonte no Brasil (EPE - Empresa de Pesquisa Energética, 2012)

#### CONSUMO TOTAL DE DERIVADOS DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL - BEN 2012

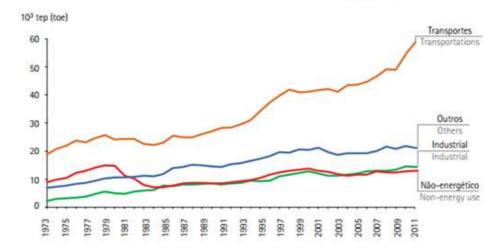


Figura 4 – Consumo Total de Derivados de Petróleo e Gás Natural no Brasil (EPE - Empresa de Pesquisa Energética, 2012)

Importante destacar que recentes estudos apontam que atualmente no Brasil a maior parcela das emissões estimadas de CO<sub>2</sub> é proveniente da mudança nos padrões de uso da terra, em particular da conversão de florestas para uso agropecuário (Cerri, et al., 2009). Em função da considerável participação de energias não-fósseis na matriz energética brasileira, como por exemplo, geração de eletricidade a partir de hidrelétricas, o uso de álcool no transporte, bagaço de cana-de-açúcar e carvão vegetal na indústria, a parcela das emissões de CO<sub>2</sub> pelo uso de combustíveis fósseis ainda é consideravelmente menor que os valores mundiais.

### 2.2 O HIDROGÊNIO COMO ALTERNATIVA

Uma variedade de combustíveis tem sido proposta como alternativa para substituir os combustíveis derivados do petróleo e se aproximar da solução deste desafio, incluindo o metanol, etanol, metano, combustíveis líquidos sintéticos oriundos do gás natural ou carvão e o hidrogênio.

De todas estas possíveis alternativas, o hidrogênio talvez seja a que ofereça o maior potencial de benefícios, em termos da redução de emissões de poluentes e de gases de efeito

estufa, e uma diversidade de fontes de energia primária para sua produção, porém é também a alternativa que apresenta os maiores desafios técnicos e econômicos de inserção em larga escala.

Vale ressaltar, que hidrogênio não é uma alternativa para substituição de fontes primárias de energia. Mais precisamente, as características do hidrogênio se aproximam às características da energia elétrica, como fonte secundária de energia, onde primeiramente, necessita-se de energia oriunda de fonte primária para sua produção, para depois poder ser transportado para uso final, onde sua latente energia química poderá ser convertida em energia útil. Hidrogênio promete ser uma fonte altamente eficiente de energia secundária, com grande valia em situações onde a eletricidade é ineficiente, impraticável ou impossível (Maugjh, 1992).

De acordo com (Maugjh, 1992), quando analisado em termos energéticos de combustão, hidrogênio pode ser classificado como um combustível ideal. Em sua queima no ar, o único poluente emitido são os óxidos de nitrogênio -NO<sub>x</sub>- derivados do nitrogênio contido no próprio ar e assim mesmo, em concentrações mais baixas do que as emitidas pela queima de combustíveis oriundos do petróleo. Quando hidrogênio é queimado em oxigênio puro, seu único produto é água e não existem poluentes. A energia de ignição do hidrogênio é aproximadamente 0,02 [milijoules], menos que 7% da energia de ignição do gás natural (Yilmaz, et al., 2010).

A energia contida por unidade de massa no hidrogênio liquido é aproximadamente 2,75 vezes maior do que para combustíveis fosseis. O volume do hidrogênio liquido é muito maior quando comparado ao mesmo peso de hidrocarbonetos, uma vez que sua densidade relativa ρ é apenas 0,07. A Tabela 1 mostra os valores de diversos parâmetros químico-energéticos para Diesel, Gasolina e Hidrogênio.

Tabela 1 – As Propriedades do Hidrogênio (traduzido de (Yilmaz, et al., 2010))

Propriedades	Diesel	Gasolina	Hidrogênio
Temperatura de Ignição (K)	530	533-733	858
Mínima Energia de Ignição (mJ)	-	0.24	0.02
Limites de Flamabilidade ( %volume no ar)	0.7-5	1.4-7.6	4-75
Razão Estequiométrica Ar/Combustível em base de massa	14.5	14.6	34.3
Limites de Flamabilidade (razão equivalente)	-	0.7-3.8	0.1-7.1
Densidade a 16C e 1.01bar (kg/m3)	833-881	721-785	0.0838
Poder Calorífico Líquido (MJ/kg)	42.5	43.9	119.93
Velocidade de Chama (cm/s)	30	37-43	265-325
Gap de Extinção em Ar (cm)	-	0.2	0.064
Difusidade no Ar (cm2/s)	:	0.08	0.63
Octanagem	30	92-98	130

Outra característica é sua baixa viscosidade que permite um aumento na capacidade de transmissão em dutos, apesar da transmissão de hidrogênio em dutos requerer uma maior capacidade de bombeamento (Maugih, 1992).

É a capacidade de armazenamento de energia do hidrogênio que proporciona esta potencial relação entre tecnologias de produção e a economia de energia sustentável, geralmente chamada de "economia do hidrogênio" (Edwards, et al., 2007). Hidrogênio pode ser obtido através de diversas fontes de energia, sendo elas, renováveis (hidráulica, eólica, mares, solar, biomassa e geotérmica) ou não renováveis (carvão, gás natural e nuclear). Pode ser armazenado na forma de gás ou liquido e usado no setor de transporte, aquecimento ou em sistemas geradores de potência usando tecnologias de conversão como, células combustíveis, motores de combustão interna, turbinas, etc., sendo em condições ideais, seu único co-produto a água.

A habilidade do hidrogênio em ocupar gradativamente o papel dos combustíveis fósseis no setor de transporte pode contribuir de forma significante na solução de problemas ambientais que ameaçam o planeta. Emissões de exaustão dos automóveis estão entre as maiores fontes de poluição do ar no mundo hoje, especialmente em áreas urbanas (Jacobson, et al., 2005).

Gás hidrogênio pode ser usado também como ferramenta na armazenagem de eletricidade gerada por fontes intermitentes e renováveis, como solar, eólica, ondas e força das marés. Além disso, o desenvolvimento de tecnologias para produção local de hidrogênio pode permitir a introdução do conceito de energia sustentável no setor de transporte, proporcionando potencial crescimento econômico, aumento na segurança de fornecimento de combustível e os benefícios de uma nova infra-estrutura baseada na geração distribuída.

Grande variedade de combinações veiculo+combustível tem sido desenvolvidas e testadas e possuem potencial para melhorar, significantemente, a economia de combustível e reduzir o ciclo de emissões, se comparados à tecnologia atual de veículos. Entre elas estão: células combustíveis, motores híbridos de combustão interna, regimes de alimentação bicombustível e carros elétricos a bateria. O que fará com que o Hidrogênio ao invés de outros combustíveis seja adotado como alternativa para o transporte?

Segundo (Edwards, et al., 2007) a aplicação mais provável, a curto e médio prazo, para o hidrogênio como combustível é no setor de transporte, pois para este setor se faz necessária uma fonte de energia armazenável, além da potencial redução nas emissões de poluentes na exaustão dos veículos, citadas acima. Um estudo da Universidade de Oklahoma já demonstrava, a mais de 20 anos atrás, que torque, potência e eficiências em motores alimentados a hidrogênio são comparáveis aos de motores alimentados à gasolina apenas com pequenas modificações (Schoeppel, 1992).

A possibilidade de separar e sequestrar carbono durante a produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis é outro beneficio possível de um sistema de energia baseado em hidrogênio. Outros combustíveis menos poluentes produzidos através de combustíveis fósseis, como por exemplo, o metanol, carregam carbono em sua composição e emitem esse carbono na atmosfera em forma de CO<sub>2</sub> ou CO durante seu processo de combustão, este fato se torna um fator limitante nas possibilidades de redução dos gases de efeito estufa para tais alternativas (Ogden, 1999).

Outra aplicação a ser explorada para o mercado de hidrogênio pode ser o aumento da eficiência de plantas geradoras. Devido às grandes variações em demanda (usinas geradoras operam frequentemente com um fator de carga na faixa de 0,5) e às dificuldades de se armazenar energia elétrica, uma vez que o hidrogênio pode ser armazenado mais facilmente

que a energia elétrica (conforme o desenvolvimento de novas tecnologias de armazenamento para o hidrogênio), as usinas geradoras poderiam operar perto de 100% de sua capacidade, produzindo gás hidrogênio a partir da energia elétrica gerada e não consumida fora dos horários de pico do sistema, armazenar este gás e usá-lo para produzir energia elétrica nos horários de alta demanda do sistema elétrico.

Talvez, tal aplicação em sistemas de geração de energia possa obter uma competitividade em larga escala primeiro que para a automotiva, uma vez que as barreiras e desafios são menos severos do que para o setor automotivo. O domínio científico da tecnologia através de iniciativas de pesquisa e desenvolvimento, o aperfeiçoamento de meios de produção e políticas de incentivo serão determinantes aos novos rumos tomados da chamada economia do hidrogênio e à criação de alternativas sustentáveis de produção de energia que acompanhem nosso desenvolvimento tecnológico e social.

### 2.3 TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Como já citado anteriormente, hidrogênio pode ser produzido através de uma grande variedade de fontes, tais como, gás natural, carvão, biomassa, lixo doméstico, fonte solar, fontes eólicas e fontes nucleares. Se hidrogênio puder ser produzido através de fontes de energia livres de hidrocarbonetos ou até mesmo a partir de combustíveis fosseis com separação e sequestro de CO<sub>2</sub>, será possível a criação de um sistema energético de larga escala, com baixa emissão de poluentes (p.ex. NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, particulados e hidrocarbonetos).

Hidrogênio é produzido nos dias atuais oriundo de gás natural em sua maior parte, para uso em processos químicos, como por exemplo, refino de óleo e produção de amônia. Um considerável número de processos de produção é comercialmente disponível atualmente, destacando-se dentre eles os métodos termoquímicos - usados para produzir hidrogênio a partir de hidrocarbonetos - e a eletrólise da água. Potenciais métodos de produção envolvendo conversão direta de luz do sol em hidrogênio através de células eletroquímicas e a produção de hidrogênio através de fontes biológicas estão sendo pesquisados nos meios acadêmicos e indústrias de tecnologia. O diagrama da Figura 5 a seguir sintetiza as principais possibilidades para a produção e uso final do hidrogênio como fonte de energia.

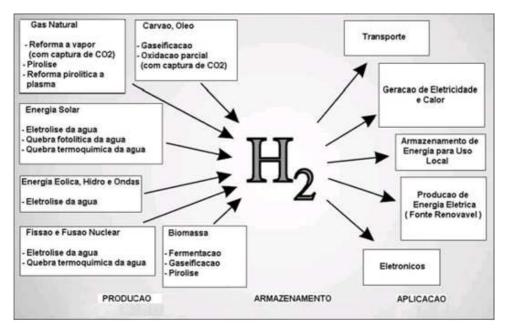


Figura 5-Diagrama Produção & Uso Final - (adaptado e traduzido de (Edwards, et al., 2007))

Nesta seção, serão apresentados os principais métodos de produção de hidrogênio, algumas importantes características dos processos e, pertinentes considerações técnico-econômicas.

### 2.3.1 Métodos Termoquímicos

A maior parte do hidrogênio produzido hoje no mundo se dá através da reforma de hidrocarbonetos, que consiste em uma operação química que pode-se dizer "extrai" gás hidrogênio dos hidrocarbonetos. Hidrocarbonetos como a gasolina, metano e metanol são as matérias primas mais usadas neste processo por apresentarem facilidade de reforma.

Esta reação termoquímica se dá a partir do processamento de hidrocarbonetos em reatores químicos, gerando como produto um gás conhecido como "gás sintético", composto por H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Maluf, et al., 2008). O "gás sintético" é então processado para aumentar a concentração de H<sub>2</sub> que é depois separado da mistura conforme padrões de pureza para cada tipo de aplicação.

#### Reforma a vapor

A reforma a vapor de metano é um processo de tecnologia madura e comercialmente disponível para a produção de hidrogênio. Nos Estados Unidos, a maior parte da produção atual de hidrogênio (> 90%) é através da reforma a vapor do metano (principal componente do gás natural). Por este processo, o produto final gás hidrogênio é alcançado depois de várias etapas de processamento: reforma a vapor e reação de deslocamento do gás da água ou reação de "shift" e por último, purificação do hidrogênio.

A Figura 6 abaixo mostra as etapas de uma típica planta industrial para produção de hidrogênio baseado no método termoquímico de reforma a vapor.

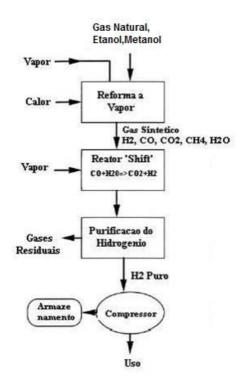


Figura 6 – Processo de Reforma a Vapor para Produção de Hidrogênio (Ogden, 1999).

Segundo (Silveira, et al., 2009) reforma a vapor pode ser acontecer sob alta pressão com valores de até 16 [bar] ou sob baixa pressão com valores típicos de aproximadamente 1,5 [bar]. É comum neste processo que o combustível sofra um pré-tratamento antes de sua reforma a vapor. Este pré-tratamento tem por principal objetivo retirar os componentes orgânicos de enxofre do gás. A retirada de enxofre acontece através da hidrogenação assim, o enxofre é dissociado e liberado na forma de H<sub>2</sub>S (Molburg, et al., 2003), que em sequência é

enviado para uma "cama de zinco" onde a reação entre enxofre, zinco e oxigênio acontece e forma sulfato de zinco, que por ultimo é retirado como resíduo sólido.

A reação de reforma a vapor de metano

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \tag{1}$$

é endotérmica, ou seja, demanda entrada externa de calor para ocorrer. O calor externo requerido para que a reação ocorra é usualmente fornecido pela combustão de uma fração da reserva da massa a ser reformada ou pela queima dos gases que sobram no processo de purificação do hidrogênio.

Depois da reforma, o "gás sintético" resultante é conduzido para um ou mais reatores de deslocamento (Reator Shift), onde a concentração de hidrogênio aumenta segundo a reação:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \tag{2}$$

O gás produto desta reação é composto por grande concentração de H<sub>2</sub> (70 a 80 %), CH<sub>4</sub> e pequenas quantidades de H<sub>2</sub>O e CO (Wang, et al., 2002). O Hidrogênio é então purificado. O grau de pureza depende das exigências da aplicação em que o gás será utilizado.

Reforma do etanol é um dos processos mais comuns para produção de hidrogênio na indústria química (Souza, et al., 2006). Alguns estudos defendem o uso preferencial do metanol como combustível primário para a produção de hidrogênio através da reforma a vapor. Os principais argumentos na defesa do metanol como combustível são que, para o processo de reforma a vapor do metanol não existe a necessidade da reação de "shift" (Ehsani, et al., 2009).

Temperaturas requeridas para a reforma do metano se encontram na faixa de 250 °C a 800 °C (Wang, et al., 2002). Temperaturas menores de operação correntemente se apresentam

como valiosa vantagem nos processos no que concerne à simplificação dos sistemas e às propriedades dos materiais utilizados.

A eficiência destas conversões de energia (hidrogênio produzido / energia consumida) é de 75 a 80%. Eficiências de ate 85% podem ser alcançadas com uma boa captação e reutilização do calor gerado no processo (Molburg, et al., 2003). Para aplicação em processos químicos de larga escala, como por exemplo, o refino de óleo, a reforma a vapor produz atualmente valores entre 0,6 e 2,7 milhões de Nm³ de hidrogênio / por dia.

## Oxidação parcial de hidrocarbonetos (PO<sub>X</sub>)

Outro método termoquímico de produção de hidrogênio comercialmente disponível é a derivação de hidrogênio através da oxidação parcial de hidrocarbonetos (PO<sub>X</sub>). Neste processo, metano ou outras fontes de hidrocarbonetos, como o óleo ou gasolina, são oxidados para produzir monóxido de carbono e hidrogênio.

A reação de oxidação parcial para o metano

$$CH_4 + 1/2 O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2 \tag{3}$$

é exotérmica, ou seja, calor externo não é necessário para que a reação ocorra. Não existe também, a necessidade de catalisadores devido às altas temperaturas em que a reação ocorre, entretanto a eficiência do processo pode ser significantemente aumentada com o uso de catalisadores (Loftus, et al., 1994). Uma planta deste processo inclui reator de oxidação parcial, seguido de um reator de deslocamento (Reator Shift) e equipamento para purificação do hidrogênio.

Sistemas em larga escala de oxidação parcial já vêm, há anos, sendo usados comercialmente para produzir hidrogênio a partir de hidrocarbonetos, como por exemplo, oxidação parcial de óleo residual produto do processo de refino de óleo combustível. Grandes sistemas geralmente incorporam uma planta de oxigênio, pois segundo (Loftus, et al., 1994) a operação com oxigênio puro ao invés de ar reduz o tamanho e o custo dos reatores. Em pequena escala, sistemas de oxidação parcial usando o oxigênio do ar vêm recentemente

sendo utilizados e se tornando disponíveis, porém esses sistemas continuam sob intensiva pesquisa e desenvolvimento.

Em ambas as dimensões, pequena ou larga escala, estes sistemas possuem resposta rápida de operação, fazendo deles uma atrativa alternativa para operar em sistemas de carga variável. Outra vantagem do processo de oxidação parcial é a capacidade de operar com uma grande variedade de combustíveis, como metano, óleo, etanol, metanol, gasolina, etc.

Por serem sistemas mais compactos quando comparados à reforma a vapor e por não requererem alimentação externa de calor, tem-se sido sugerido, em muitos trabalhos a respeito da "economia do hidrogênio" que, os custos para pequenos sistemas de oxidação parcial tendem a ser menores do que para o sistema de reforma a vapor de mesma dimensão. O desenvolvimento de tecnologias de baixo custo para purificação do hidrogênio é o ponto principal para que o sistema PO<sub>X</sub> se desenvolva amplamente em aplicações de pequena escala na produção estacionária de hidrogênio (Ogden, 1999).

Outro ponto importante é o uso de oxigênio puro na alimentação do sistema de  $PO_X$ , o que acarreta altos custos, porém elimina a necessidade de lidar com o nitrogênio contido no ar. O enriquecimento de oxigênio no ar é outra forma de reduzir, porém não eliminar, a presença de nitrogênio no processo. Tecnologias inovadoras em membranas apresentam uma alternativa a baixo custo para a questão do oxigênio em reatores  $PO_X$ .

#### Gaseificação da biomassa, carvão e lixo doméstico

Nos sistemas de gaseificação, fontes de hidrocarboneto sólido conhecidas por biomassa (resíduos da agricultura, sobras orgânicas de processos, etc.), carvão e lixo doméstico são gaseificadas a altas temperaturas para produzir "gás sintético" que, depois é processado para aumentar a concentração de hidrogênio e purificado para produzir hidrogênio nos padrões requeridos de pureza.

Segundo (Martínez, et al., 2011), gaseificação é o processo de qualquer material sólido, composto de carbono, em combustível através de oxidação parcial com ar, oxigênio, vapor de água ou a mistura deles. A reação ocorre com valores de relação ar/combustível menores que

o valor estequiométrico, uma vez que a escassez de ar no processo evita que o carbono e hidrogênio presentes no combustível sólido se convertam totalmente em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e assim possa ocorrer a formação do gás combustível composto por diversos elementos, dentre eles CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

A Figura 7 abaixo mostra as etapas de uma típica planta industrial para produção de hidrogênio através da gaseificação da biomassa.

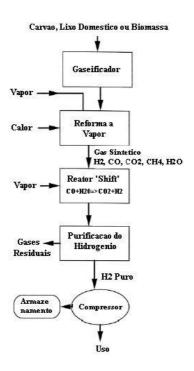


Figura 7 – Processo de Gaseificação da biomassa para produção de hidrogênio (Ogden, 1999).

Nos Estados Unidos a gaseificação do carvão foi o processo mais utilizado para produção de hidrogênio por bastante tempo, antes da viabilidade técnica e principalmente econômica do emprego do gás natural. A gaseificação do carvão continua sendo amplamente praticado na Europa e em países com grandes reservas de carvão, como é o caso da China.

Sistemas de gaseificação da biomassa são semelhantes a aqueles para o carvão, porém a biomassa apresenta algumas vantagens, como menores temperaturas de operação, por exemplo. Gaseificadores para o lixo doméstico têm sido desenvolvidos e aplicados à geração

de energia elétrica e podem ser adaptados para a produção de hidrogênio. Sistemas para a produção de hidrogênio baseados na gaseificação de biomassa e lixo sólido não estão disponíveis comercialmente hoje, porém, é bem provável que o serão em poucos anos, uma vez que a tecnologia necessária para este processo já esta disponível e muitas iniciativas neste campo já ocorrem.

A eficiência na conversão de biomassa em hidrogênio depende de alguns fatores como composição da biomassa, configuração/tamanho do reator, granulação do material, etc. e apresenta valores entre 50% e 70% (Martínez, et al., 2011). Estudos comparando o custo de produção de hidrogênio, em larga escala, através do processo de gaseificação de biomassa ou via reforma a vapor têm sido publicados e indicam, geralmente, maiores custos para o primeiro.

# 2.3.2 Métodos Experimentais

Uma extensa gama de inovadoras tecnologias para a produção de hidrogênio tem sido investigada, pesquisadas e desenvolvidas atualmente. Algumas destas técnicas experimentais de produção de hidrogênio são resumidamente descritas abaixo.

# Inovações tecnológicas na derivação termoquímica de hidrogênio a partir de fontes de hidrocarbonetos

Inovações nesse campo incluem avançadas tecnologias em reforma como: a "sorbent enhanced reforming", tecnologia que reduz os custos do processo, combinando os estágios de reforma, shift e purificação (van Selow, et al., 2009). O "cracking" catalítico do gás natural (Mann, et al., 2001) e avançados sistemas para produzir hidrogênio a partir de carvão.

Novas tecnologias para a separação de gases, como por exemplo, a membrana de transporte iônico (ITM), podem simplificar o design dos sistemas de produção de hidrogênio baseados na oxidação parcial ou na gaseificação (Hong, et al., 2012). Também inclusos aqui

estão: o desenvolvimento de tecnologias avançadas de gaseificação e os sistemas de pirólise de carvão, lixo domestico e biomassa que foram descritos acima.

## Avanços na produção de hidrogênio através de processos eletroquímicos

Aqui estão inclusos sistemas avançados de eletrólise, como aqueles que utilizam membranas de troca de próton (PEM) ou óxidos sólidos como substância eletrolítica. Inclui também, fotocatalisadores e sistemas fotoeletroquimicos (Hoshino, et al., 2012), tais sistemas utilizam energia solar para produzir reações químicas de produção de hidrogênio em células eletroquímicas.

Algumas dessas alternativas em desenvolvimento, como por exemplo, "sorbent enhanced reforming", gaseificações da biomassa e do lixo doméstico e eletrolisadores PEM, já se encontram disponíveis comercialmente. Opções de longo e médio prazo incluem métodos fotoeletroquimicos, onde atualmente, a curta vida útil das células, causada pela corrosão limita sua praticidade (Hoshino, et al., 2012).No que diz respeito à produção biológica de hidrogênio, vida útil dos organismos produtores e a eficiência da conversão de luz em hidrogênio são questões ainda em desenvolvimento.

#### Produção biológica de hidrogênio

Recentes pesquisas demonstram que hidrogênio pode ser produzido através do produto final do processo de fermentação (acetato) (Hallenbeck, et al., 2012). A produção biológica consiste resumidamente na produção controlada de hidrogênio a partir de algas ou bactérias em bio-reatores.

A Figura 8 abaixo ilustra um dos processos possíveis para produção biológica de hidrogênio.

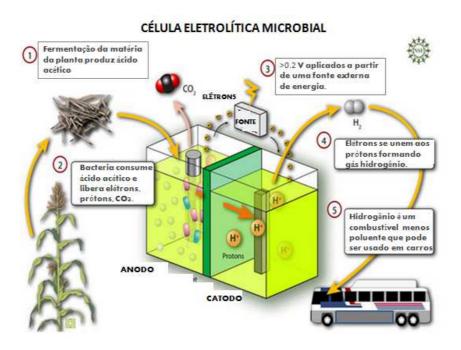


Figura 8–Produção Biológica de Hidrogênio através de processo microbiano (traduzido de (Making-Hydrogen.com, 2013))

A Figura 8 mostra o uso de acido acético produzido por fermentação de biomassa, bactérias se alimentam deste ácido acético e no processo de decomposição liberam elétrons, prótons H+ e dióxido de carbono CO<sub>2</sub>. Pequena quantidade de energia elétrica é então suprida ao sistema permitindo a formação de gás hidrogênio H<sub>2</sub>. Nesta configuração o anodo é composto de microrganismos vivos enquanto o catodo é composto de metal, ocorrendo a reação de oxido-redução característica do processo de eletrólise.

O processo microbiano de produção de hidrogênio encontra-se atualmente em pesquisa. No Instituto de Biodesign da Universidade Estadual do Arizona células combustíveis e eletrolisadores, ambos baseados na ação bacteriana, têm sido estudados e prometem bons resultados tanto no campo de produção de energia como também no tratamento de água e esgoto através da eletrólise.

## 2.3.3 Eletrólise

Na eletrólise da água, eletricidade é conduzida através de uma solução eletrolítica, "quebrando" a molécula da água em seus elementos constituintes, hidrogênio H+ e oxigênio O-, segundo reação básica:

$$H_2O_{(l)} + Energia \rightarrow H_{2(g)} + 1/2 O_2$$
 (4)

A dissociação da molécula da água H<sub>2</sub>O em moléculas de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> se dá através da aplicação de corrente elétrica direta que flui entre dois eletrodos sem ligação física e imersos em solução aquosa eletrolítica. Diversas fontes de eletricidade podem ser usadas para alimentar o processo de eletrólise da água, incluindo fontes intermitentes (solar, eólica, mares), como também usinas hidroelétricas, termoelétricas, nucleares ou até mesmo baterias. Uma enorme gama de configurações de eletrolisadores existe atualmente e é constantemente otimizada para aplicação na produção de hidrogênio.

No processo de eletrólise, os elétrons são capturados ou liberados por íons na superfície dos eletrodos criando dessa forma, um sistema de mistura gás - liquido. Uma vez que água pura não apresenta boa condutividade de íons, a adição de reagente alcalino ou ácido (Stolten, et al., 2010) usado como eletrólito faz-se necessária pra o aumento da propriedade de condução de íons do meio, favorecendo assim, a ocorrência da reação química de dissociação da água.

Segundo (Úrsua, et al., 2012) os eletrodos devem ser feitos de material que apresente boa resistência à corrosão, alta condutividade elétrica, com propriedades catalíticas adequadas para a reação e que apresente também integridade estrutural conveniente para a aplicação em questão. Já o eletrólito deve manter-se inerte durante todas as etapas da reação, ou seja, não deve sofrer nenhum tipo de mudança química ou estrutural e principalmente não deve reagir com o material dos eletrodos.

No processo de eletrólise acontece reação de óxido-redução. A reação de redução se dá no catodo, os elétrons fluem nesta direção e se concentram neste eletrodo polarizando-o,

dessa forma, negativamente. A reação de oxidação ocorre no outro eletrodo chamado de anodo, os elétrons deixam o anodo em direção ao catodo o polarizando positivamente. Dessa forma, gás hidrogênio H<sub>2</sub> é formado no catodo com a interação dos íons H+ e dos elétrons livres e gás oxigênio O<sub>2</sub> e água H<sub>2</sub>O são formados no anodo a partir dos íons OH- conduzidos ao anodo através da solução eletrolítica.

Eletrodos e diafragma (eletrólise com separação de gases) são os elementos que configuram basicamente uma célula eletrolítica. Água e eletrólito compõem a solução eletrolítica por onde corrente e íons circulam entre um eletrodo e outro.

Sistemas comercialmente disponíveis hoje são, em sua maioria, baseados em tecnologia alcalina. Eletrolisadores alcalinos convencionais operam em temperaturas inferiores a 90°C e têm, usualmente, seus catodos formados por placas de aço e seus anodos por placas de liga de níquel e aço (Vanags, et al., 2007). Variada gama de ligas metálicas pode ser utilizada como matéria prima de eletrodos.

Eletrolisadores providos de membranas de troca de íons (PEM) têm sido desenvolvidos e começam a ser comercializados com promessa de baixo custo. Designs experimentais de eletrolisadores usando óxidos sólidos com altas temperaturas de operação (de 100°C a 900°C) têm apresentado valores interessantes de eficiência. Sistemas eletrolisadores a altas temperaturas oferecem uma maior eficiência de conversão de energia, pois parte do trabalho de "quebra" da molécula da água é realizado pelo calor, entretanto este tipo de tecnologia requer materiais com características mais específicas e apresentam um custo mais elevado quando comparada aos eletrolisadores alcalinos (Florio, et al., 2006).

O processo de eletrólise da água possui normalmente faixa típica de eficiência de 40 a 85 % (Vanags, et al., 2007). Dentre os fatores que mais afetam a taxa de produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água e a eficiência deste processo estão: a seleção de materiais para os eletrodos, a configuração das células eletrolíticas e as temperaturas de operação do sistema.

Eletrólise da água pode ser usada para produção de hidrogênio em uma ampla escala de valores, de alguns quilowatts a centenas de Megawatts. O custo de produção do hidrogênio através da eletrolise é fortemente dependente do custo da eletricidade.

Sistemas de eletrólise são geralmente mais competitivos em relação a sistemas de reforma de gás natural apenas onde existe um baixo custo na geração de energia elétrica. Além da de aplicação direcionada nesta pesquisa – Gás Rico em Hidrogênio utilizado no Setor de Transporte. Outro nicho para o desenvolvimento do mercado de hidrogênio a partir da eletrólise da água é a implementação de seu uso como combustível em localidades de difícil acesso, onde combustíveis convencionais apresentam alto custo de transporte, e energia oriunda de fontes renováveis locais pode ser implementada para a produção de

Fundamentos do processo de eletrólise

Aqui serão apresentados os fundamentos básicos da eletrólise, suas relações termodinâmicas e algumas relações entre as grandezas elétricas envolvidas neste processo.

Relações termodinâmicas

hidrogênio.

Uma célula eletrolítica é um equipamento que converte energia elétrica em energia química armazenada através de um processo de decomposição ou dissociação da molécula de  $H_2O$  mediante passagem de corrente elétrica. Parte da energia necessária para que tal dissociação ocorra é conhecida como Energia livre de Gibb's ( $\Delta G^o$ ), esta representa a *demanda energética teórica*, considerando-se apenas a energia requerida pela reação química em si, e é dada pela seguinte equação (Úrsua, et al., 2012):

$$\Delta G^O = nFE^O \tag{5}$$

onde:

n= número de elétrons transferidos por molécula [-]

*F*= *constante de Faraday [C/mol]* 

 $E^{o}$ = tensão reversível do processo de eletrólise [V]

A tensão reversível  $E^o$  é a tensão mínima necessária, aplicada entre dois eletrodos, para que a eletrólise ocorra, considerando-se apenas a parcela exigida pela reação química. É a tensão em aberto da célula, ou seja, sem nenhuma passagem de corrente.

Através da Lei de Faraday, esta grandeza pode ser expressa como função da Energia Livre de Gibb's ( $\Delta$ G), o numero de elétrons transferidos n - no processo de eletrólise, para cada mol de hidrogênio (n=2) segundo reação catódica  $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$  - e a constante de Faraday F, que representa o valor de carga elétrica para um mol de elétrons (F= 96 485 C/mol) (Maia, et al., 2007).

$$E^o = \frac{\Delta G^O}{nF} \tag{6}$$

A entalpia da reação eletrolítica representa a quantidade ideal de energia requerida em um eletrolisador. Neste caso, a entalpia é a *demanda energética ideal* para a dissociação da molécula de água em gás hidrogênio  $H_2$  e gás oxigênio  $O_2$  em termos adiabáticos. Quando uma célula eletrolítica opera em condições adiabáticas, ou seja, sem receber ou fornecer energia em forma de calor de/para o meio ambiente, a energia consumida pela reação de eletrólise da água é dada pela diferença da Entalpia do processo  $\Delta H$ , expressa pela seguinte equação:

$$\Delta H^0 = nFE_{tn}^o \tag{7}$$

onde:

 $E_{tn}^o = tens\~ao$  termo-neutra do processo de eletrólise [V]

É chamada de tensão termo-neutra ( $E_{tn}^o$ ) a tensão ideal exigida para que o processo de eletrólise ocorra pela passagem de corrente elétrica, desconsiderando-se quaisquer perdas. Esta é conhecida também como Tensão de Equilíbrio. Pela Lei de Faraday pode ser expressa da seguinte maneira:

$$E_{tn}^{o} = \frac{\Delta H^{o}}{nF} \tag{8}$$

Eletrólise é um processo endotérmico ( $\Delta H > 0$ ) e não espontâneo ( $\Delta G > 0$ ). Relação reversa à que ocorre em uma célula combustível ( $\Delta H < 0$  e  $\Delta G < 0$ ) (Ehsani, et al., 2009). De fato, muitas células combustíveis baseadas nas tecnologias PEM e SOFC podem operar como célula combustível tanto quanto como célula eletrolítica dependendo apenas da polarização aplicada à célula, ou seja, da direção da corrente elétrica fornecida (Stolten, et al., 2010).

Desta forma, considerando-se um processo ideal, a energia requerida dada pela variação da entalpia do sistema  $\Delta H^o$  é composta pela soma da Energia livre de Gibb's  $\Delta G^o$  e da Energia Térmica Q exigida pelo processo. Esta ultima é dada pelo produto da temperatura em que a reação ocorre T e a variação de Entropia da reação  $\Delta S^o$ , onde esta ultima corresponde à energia irreversível do processo e é dependente da temperatura em que o processo ocorre.

A relação entre tais magnitudes termodinâmicas é mostrada na seguinte equação:

$$\Delta H^o = \Delta G^o + Q = \Delta G^o + T. \Delta S^o \tag{9}$$

Na grande maioria dos eletrolisadores alcalinos comerciais energia é suprida ao sistema através de fonte de energia elétrica apenas, suprindo dessa forma, as duas parcelas  $\Delta G^o$  e Q. Entretanto em um processo real de eletrólise a tensão de operação  $E_{OP}$  apresenta relação:  $E_{OP} > \frac{\Delta H^O}{nF}$ , ou seja, para que a dissociação da água realmente ocorra os eletrodos não podem operar sob a tensão de equilíbrio. O processo real apresenta perdas e, portanto a tensão aplicada entre os eletrodos deve ser deslocada para valores mais favoráveis à ocorrência das reações de oxidação e redução de forma a suprir tais perdas (Stuve, 2005).

A razão é um consumo adicional de energia, tanto elétrica quanto térmica, causado por irreversibilidades termodinâmicas. Tais irreversibilidades estão relacionadas principalmente pelo fato do processo não ser adiabático, ocorrendo assim perdas térmicas por convecção e radiação e considerando-se o processo de eletrólise com separação de gases, também pelas baixas temperatura e pressão da água que entra no sistema, quando comparadas a valores desejados de operação e à presença de vapor de água no gás produto, que neste caso se deseja com alta pureza tanto de H<sub>2</sub> no catodo quanto de O<sub>2</sub> no anodo (Diéguez, et al., 2008).

Nas condições normais de pressão e temperatura ( $25^{\circ}$ C e 1 atm) tem-se, para o processo de eletrólise,  $\Delta H^{o} = 285,84$  KJ/mol e  $\Delta G^{o} = 237,12$  KJ/mol (Ehsani, et al., 2009). Substituindo estes valores na Equação (9) tem-se:

$$\Delta H^{o} - \Delta G^{o} = Q = 48.72 \text{ [KJ/mol]}$$
 (10)

Logo a Equação (4) pode ser rescrita da seguinte forma:

$$H_2O_{(l)} + 237,2(KJ \, mol^{-1} \, Eletricidade) + 48,6(KJ \, mol^{-1} \, Calor)$$

$$\rightarrow H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)}$$
(11)

Substituindo os valores acima nas Equações ( $5E^o = \frac{\Delta G^o}{nF}$ ) e ( $8E^o_{tn} = \frac{\Delta H^o}{nF}$ ) determinamse valores para condições normais de pressão e temperatura de  $E^o = 1,229$  [V] e de  $E^o_{tn} = 1,481$  [V]. Tais valores de  $E^o$  e  $E^o_{tn}$ , bem como o consumo de energia para o processo de eletrólise são dependentes das condições de temperatura e pressão. Mudanças nestas magnitudes implicam em diferentes valores para as duas tensões.

A Figura 9 abaixo mostra a relação entre energia consumida [KJ/mol] e temperatura da reação. Os valores mostrados são para pressão constante de 1 [atm].

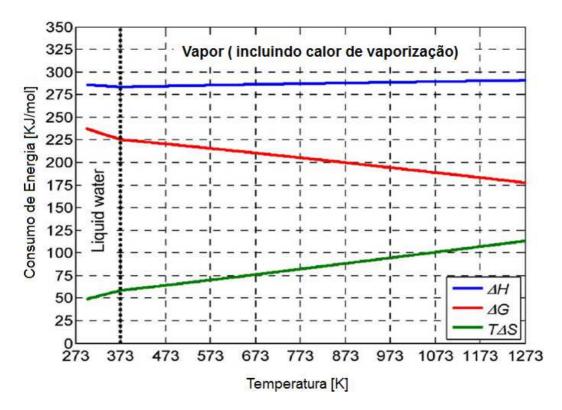


Figura 9 – Evolução da Energia Consumida para Eletrólise Ideal em função da Temperatura (traduzido de (Úrsua, et al., 2012))

O valor atribuído para a entalpia da água liquida considera além da energia necessária para a "quebra" da molécula de água também sua entalpia de vaporização  $\Delta Hv$ . Para processos ocorrendo em temperaturas mais elevadas, a parcela de energia térmica Q torna-se mais expressiva uma vez que parte do calor pode ser fornecida pelo ambiente enquanto a parcela de energia de Gibb's  $\Delta G$  diminui, fazendo com que a Entalpia  $\Delta H$ , ou seja, a energia requerida pelo processo ideal mantenha-se relativamente constante com a variação da temperatura. Uma vantagem da eletrólise a temperaturas mais elevadas está, na maioria dos casos, pelo baixo valor econômico da Energia Térmica quando comparado ao valor da Eletricidade.

#### Tensão de operação

Quando uma corrente continua (DC) é fornecida a uma célula eletrolítica com objetivo de produzir hidrogênio, a tensão de operação da célula  $E_{OP}$  possui valores maiores em relação à  $E_{tn}^o$ . Como dito anteriormente, esta diferença é causada pelas irreversibilidades do sistema

real, sendo uma destas irreversibilidades a presença de correntes parasitas, responsáveis por aquecimento e por perdas significativas que consequentemente limitam a eficiência da célula.

A tensão de operação  $E_{OP}$  pode ser expressa como a soma da tensão reversível  $E_{tn}^o$  e de tensões relativas às perdas do sistema, como mostra a equação a seguir:

$$E_{OP} = E_{tn}^{o} + E_{ohm} + E_{act} + E_{con}$$
 (12)

Onde,  $E_{ohm}$  é a tensão extra que precisa ser fornecida para compensar as perdas ôhmicas do sistema. As perdas ôhmicas são relacionadas principalmente à resistência elétrica dos diversos componentes da célula eletrolítica, como por exemplo, eletrodos e conexões, bem como a certa resistência elétrica da própria solução eletrolítica ao fluxo dos íons e elétrons que precisa ser vencida para que o processo ocorra.  $E_{ohm}$  é diretamente proporcional à corrente elétrica aplicada ao sistema.

A tensão de ativação  $E_{act}$  é a tensão extra que precisa ser fornecida para compensar as perdas devido à cinética das reações de oxidação e redução que ocorrem no anodo e no catodo, respectivamente. A transferência de carga elétrica que ocorre entre os elementos químicos (reagentes) e os eletrodos demanda certa energia. Esta barreira energética que a carga elétrica precisa transpassar, fluindo dos reagentes para os eletrodos ou, o contrário, dos eletrodos para os reagentes, é altamente dependente das propriedades catalíticas do material que compõe o eletrodo (Úrsua, et al., 2012). A reação de oxidação demanda uma tensão de ativação bem maior que a demandada pela ocorrência da reação de redução.  $E_{act}$  é não linear e se comporta com uma tendência logarítmica em relação à corrente que flui através da célula (Bard, et al., 2001).

A tensão de concentração representada pela parcela  $E_{con}$ é causada pelos processos de transporte de massa do sistema (convecção e difusão). Limites para tal transporte reduzem a concentração dos reagentes na solução e contribuem para acúmulo do gás produzido na superfície dos eletrodos. Em geral,  $E_{ohm}$  e  $E_{act}$  apresentam valores bem superiores a  $E_{con}$ , em especial tratando-se de células alcalinas (Úrsua, 2010).

#### Curva I x V

A relação entre a tensão de operação  $E_{OP}$  e a corrente que flui através da célula  $I_{OP}$  é dada pela curva característica I x V, que caracteriza o comportamento eletroquímico de um eletrolisador. A curva I x V é altamente dependente da temperatura em que o processo ocorre. Para uma dada corrente, a tensão de equilíbrio  $E_{tn}$ diminui com o aumento da temperatura do processo, logo,  $E_{OP}$  o faz também. Por outro lado, mudanças de pressão não apresentam influência significativa na curva I x V (Rivera-Tinoco, et al., 2010).

A Figura 10 a seguir apresenta duas curvas características  $I \times V$  de uma célula eletrolítica alcalina operando a pressão de 20 [bar] e a temperaturas de 25°C e 65°C. Curvas  $I \times V$  são geralmente representadas em termos de densidade de corrente  $J [A/cm^2]$  para tornar possível a comparação entre células com diferentes áreas de superfície dos eletrodos.

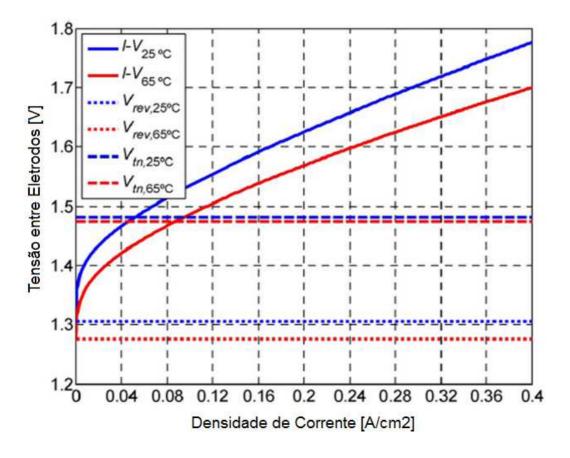


Figura 10- Curva I x V para célula alcalina ideal, temperaturas de 25°C e 65°C, pressão 20 [bar] (traduzido de (**Úrsua, et al., 2012**))

Observando-se o gráfico, tem-se que os valores de  $E^o$ e  $E_{tn}$  são ligeiramente menores para temperatura de operação de 65°C em comparação à temperatura de operação de 25 °C. Já

os valores de  $E_{OP}$  são expressivamente menores em 65°C do que em 25°C, sendo essa diferença acentuada com o aumento da corrente aplicada à célula. Dessa forma, tem-se que as tensões  $E^o$ ,  $E_{tn}$  e  $E_{OP}$  são inversamente proporcionais à temperatura, diminuindo com o aumento da temperatura de operação do sistema.

A tensão de operação da célula  $E_{OP}$  apresenta-se como uma curva de comportamento logarítmico no inicio do processo, isto é, quando a célula está sendo percorrida por uma pequena corrente I, e tende a um comportamento linear com o aumento da corrente. Na região de pequenos valores para densidade de corrente, a tensão de ativação  $E_{act}$  é responsável pela maior parte do valor de  $E_{OP}$ , enquanto que para altas correntes as perdas ôhmicas  $E_{ohm}$  e também as perdas por transporte de massa  $E_{con}$  (esta ultima em menor escala), respondem por grande parcela do valor de  $E_{OP}$ . Para qualquer valor de corrente I, a tensão de operação  $E_{OP}$  é menor em 65°C do que a 25°C.

A curva  $Ix\ V$  mostra que quando a tensão entre os eletrodos é menor que  $E^o$ , a corrente I que percorre a célula é nula e as reações de oxidação e redução não ocorrem, portanto a molécula da água não sofre "quebra". Quando a tensão aplicada se encontra entre  $E^o$  e  $E_{tn}$ , a aplicação de uma fonte de calor, fornecendo energia térmica, se faz necessária para que a reação ocorra. Esta energia térmica pode ser calculada através do produto da corrente do ponto de operação escolhido I e a diferença entre  $E_{tn}$  e  $E_{OP}$  para o ponto de operação em questão.

$$Q = (E_{tn} - E_{OP}') x I'$$
 (13)

Quando a tensão de operação  $E_{OP}$  alcança valores maiores que  $E_{tn}$ , a energia total fornecida à célula  $E_{cel}$  será sempre maior que o valor de equilíbrio dado pelo processo  $\Delta H^O$  e dessa forma, a reação de eletrólise pode ocorrer. Este valor total de energia  $E_{cel}$  é responsável pelo suprimento tanto da energia necessária para que a reação ocorra quanto pelo suprimento das perdas do sistema. Essa "energia extra" exigida devido às perdas do sistema  $P_{er}$  é facilmente reconhecida como calor, convertendo-se em aumento da temperatura de operação da célula.

#### Eletrolisadores com separação de gases

O processo de eletrólise com separação de gases, largamente utilizado, requer a implantação de um diafragma ou separador para evitar a recombinação do hidrogênio e do oxigênio liberados nos eletrodos. O diafragma deve apresentar como uma de suas principais características: alta condutividade de íons e alta estabilidade, tanto física quanto química (Úrsua, 2010).

Uma célula eletrolítica com separação de gases consiste em dois eletrodos separados por um diafragma imersos em solução eletrolítica. A molécula de água sofre processo de redução no catodo liberando íons OH- de acordo com a equação abaixo (célula alcalina).

$$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2H^+ + 2e^- + 2OH^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$$
 (14)

No catodo acontece a reação de oxidação de acordo com a equação abaixo:

$$20H^{-} \leftrightarrow \frac{1}{2}O_{2} + H_{2}O + 2e^{-} \tag{15}$$

O esquemático básico do processo de eletrólise é mostrado na Figura 11 abaixo.

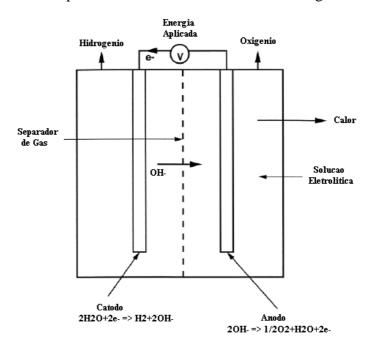


Figura 11-Processo de Eletrólise com Separação de Gases - Modelo de Célula Alcalina (Ogden, 1999)

#### Eletrolisadores alcalinos (passa OH-)

As células eletrolíticas alcalinas constituem tecnologia madura e comercialmente difundida. São os primeiros eletrolisadores desenvolvidos, usados a mais de século e são também os que apresentam atualmente maior número de unidades em operação. Por apresentar tecnologia madura e conhecida para o processo de eletrólise, este tipo de célula é considerada segura e confiável. As células alcalinas apresentam boa vida útil, podendo alcançar 15 anos de satisfatória operação, e possuem eficiência na faixa de 47 a 82% (Úrsua, et al., 2012).

Apesar de serem utilizadas há tanto tempo na produção de hidrogênio, nas ultimas décadas importantes avanços técnicos tem sido alcançados para eletrolisadores alcalinos. Tais avanços podem ser facilmente reconhecidos nos valores de eficiência alcançados e declarados por inúmeros fabricantes bem como no aumento dos valores de densidade de corrente destas células. Tanto os custos de investimento como de operação refletem as recentes conquistas técnicas neste campo. Estudos demonstram que custos de investimentos para eletrolisadores alcalinos são proporcionais à área de superfície dos eletrodos. Sistemas de produção de hidrogênio através da eletrólise em célula alcalina apresentam investimento na ordem de \$500/kW (Rajeshwar, et al., 2008).

Um dos pontos de grande avanço na otimização das células eletrolíticas alcalinas é a diminuição dos espaços entre os eletrodos. Hoje, é possível encontrar configurações que apresentam valores menores que 1 mm entre catodo e anodo, este tipo de arranjo é conhecido como "Zero-Gap Configuration" e contribui na diminuição da resistência elétrica e consequentemente das perdas ôhmicas da célula, permitindo maiores valores de densidade de corrente *J* [A/cm²]. Aumento nos valores de densidade de corrente *J* resulta em diminuição nos custos de investimento do sistema, uma vez que para uma mesma área se tem maior corrente e maior produção. Do mesmo modo, melhores valores de eficiência geram menores custos de operação, fazendo com que o custo global do sistema torne-se cada vez mais competitivo. Vale lembrar, que o aumento nos valores de densidade de corrente *J* apresenta limite prático, pois a passagem de correntes mais elevadas induz também a maiores valores para perdas, havendo, portanto um ponto de operação otimizado entre estes dois fatores.

A faixa de temperaturas típicas de operação para células alcalinas é de 5° a 100°C, dependendo do arranjo empregado, da capacidade do sistema e da alimentação elétrica que a

célula recebe. Segundo (Ganley, 2009), alguns protótipos recentemente desenvolvidos chegam a operar em temperaturas de até 400°C, porém uma temperatura típica de operação esperada para este tipo de célula é entre 65° e 90°C. Eletrolisadores alcalinos que operam a altas temperaturas (≥ 100°C) apresentam melhores eficiências uma vez que a condutividade do eletrólito é diretamente proporcional à temperatura e lembrando que calor contribui na cinética das reações envolvidas.

Uma parte dos modelos comercialmente de eletrolisadores alcalinos disponíveis no mercado opera a pressão atmosférica. Alguns sistemas, porém, trabalham a pressões mais elevadas ( $\geq$  30 bar) e com isso são capazes de dispensar o primeiro estágio de compressão dos gases produto  $H_2$  e  $O_2$ . Pureza alcançada para os gases  $O_2$  e  $H_2$  produzidos em células alcalinas é de 99,7% e 99,9% respectivamente quando se utiliza água pura com condutividade elétrica  $\sigma \leq 5$  [ $\mu$ S/cm] (Roy, 2006).

Outro aspecto importante a respeito dos recentes avanços para células alcalinas é a aplicação de novos materiais para constituição dos eletrodos com o objetivo de reduzir as sobretensões que surgem nestes elementos. No anodo as sobretensões alcançam maiores valores devido à reação de oxidação.

#### Eletrolisadores de membrana de troca de próton – PEM (passa H+)

Eletrolisadores PEM têm entre suas vantagens o pequeno tempo de resposta e a habilidade de funcionar bem em condições variáveis de alimentação. A taxa de transporte de íons através da membrana varia rapidamente em resposta a qualquer flutuação nos valores de tensão e corrente aplicados à célula. Esta característica dos eletrolisadores PEM apresenta-se como ponto positivo para sua aplicação quando comparados aos eletrolisadores alcalinos que por sua vez, apresentam grande inércia termodinâmica e, consequentemente, longo tempo de resposta.

A Figura 12 abaixo, exemplifica o funcionamento de uma célula eletrolítica de troca de próton PEM.

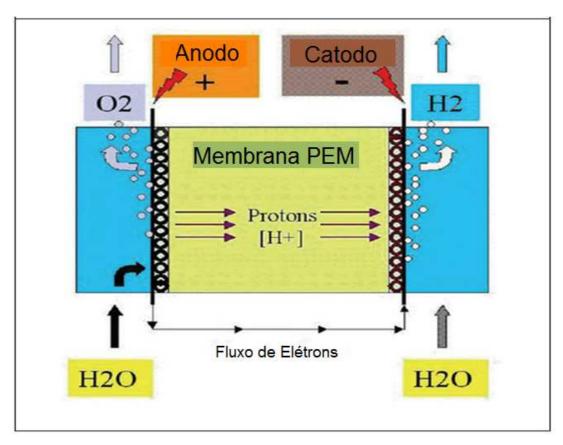


Figura 12–Eletrolisador PEM (traduzido de (Industry Canada Oficial Website, 2013))

Os primeiros eletrolisadores PEM começaram a ser comercializados por volta do ano de 1980, porém tem-se registro de que a primeira célula eletrolítica baseada no conceito de condutividade de prótons usando membrana polímera foi desenvolvida pela Empresa GE no ano de 1966 (Millet, et al., 2009).

Poucas empresas comercializam células eletrolíticas PEM, sendo em sua maioria empresas norte-americanas (Úrsua, 2010). Uma possível explicação para este curioso fato está relacionada ao custo de investimento de um eletrolisador PEM, que é bem mais alto quando comparado a um eletrolisador alcalino. Além de ser tecnologia mais recente, células eletrolíticas de membrana de troca de próton estão disponíveis comercialmente apenas para produção de hidrogênio em pequena escala, com produção máxima na ordem de 30 [Nm³/h] e apresentam uma curta vida útil (Roy, 2006).

A maioria dos eletrolisadores PEM apresenta configuração bipolar. Configuração bipolar consiste em um arranjo de vários conjuntos de pares de eletrodos (anodo e catodo)

conectados em série. O outro arranjo comum é chamado de unipolar onde por sua vez, os conjuntos de pares de eletrodos são arranjados e conectados em paralelo.

A membrana polímera apresenta espessuras menores que 0,2 [mm] e é a membrana mais comumente utilizada na composição de eletrolisadores PEM é o Nafton, fabricada pela empresa DuPont há aproximadamente 40 anos (DuPont Website, 2013). Os eletrodos são em geral feitos de metal nobre, uma dentre as principais razões para os altos custos de investimento dos eletrolisadores PEM. Os materiais comumente utilizados para composição dos eletrodos são platina e irídio (Millet, et al., 2009).

Segundo (Úrsua, et al., 2012) a presença da membrana limita a temperatura de operação da célula eletrolítica PEM, que se apresenta geralmente inferior a 80°C e também influencia nos padrões de segurança envolvidos com a aplicação de um eletrolisador PEM, isso devido à característica de permeabilidade de gás apresentada pela membrana ser muito baixa, diminuindo em muito o risco de ocorrer uma mistura inflamável de gases durante sua operação. Eficiência deste eletrolisadores encontra-se na faixa de 48% a 65%.

Outras duas importantes características positivas dos eletrolisadores PEM são: valores de densidade de corrente muito mais altos quando comparados aos valores apresentados pelas células alcalinas, estes chegam a alcançar valores superiores a 1,6 [A/cm2] (Rivera-Tinoco, et al., 2010), valor que representa até 4 vezes valores típicos de densidade de corrente para células alcalinas; e valores de pureza para o gás hidrogênio produzido, apresenta valores superiores a 99,99% de pureza sem necessidade de equipamentos auxiliares de purificação (Millet, et al., 2009). Pode-se afirmar que a maior desvantagem, em termos técnicos e ambientais, das células eletrolíticas de troca de próton é seu caráter extremamente ácido, determinado pela presença de grupos funcionais de ácido sulfúrico (SO<sub>3</sub>H), que por sua vez, são os responsáveis pela habilidade de conduzir os prótons através da membrana.

#### Eletrolisadores de óxido sólido (passa O<sub>2</sub>-)

Os eletrolisadores de óxido sólido são baseados no conceito de eletrólise da água a altas temperaturas, apresentam faixa de operação de 750°C a 950°C (Florio, et al., 2006) o que difere e muito das temperaturas de operação apresentadas para eletrolisadores alcalinos e de membrana de troca de próton. Outra diferença fundamental é que eletrólito é utilizado na

forma sólida, o que também consiste em diferença fundamental das tecnologias apresentadas acima.

Convencionalmente, o processo de produção de hidrogênio através de eletrólise ocorre dentro de eletrolisadores providos de membrana para a separação dos gases formados nos eletrodos. As reações de oxidação, formando gás  $O_2$  e de redução, formando gás  $H_2$ , acontecem no anodo e catodo respectivamente. Independente do tipo de eletrolisador utilizado: Alcalino, de Troca de Próton - PEM ou de Sólido Óxido, um diafragma é colocado entre dois eletrodos (positivo e negativo) para garantir a separação dos gases produto da reação de eletrólise, impedindo assim que ocorra mistura entre o  $O_2$  que se forma no anodo e o  $O_2$  que se forma no catodo. Este diafragma pode ser composto de inúmeros materiais, desde materiais orgânicos até ampla gama de materiais sintéticos.

A Figura 13 abaixo apresenta processo típico de uma célula eletrolítica de óxido sólido, que consiste normalmente em um arranjo tubular formado por tubos de cerâmica conectados em série. Estes tubos de cerâmica são compostos de óxido de cálcio (CaO), material que suporta altas temperaturas e são reforçados por um suporte de zircônia (CSZ), que confere resistência mecânica ao conjunto. Dimensões típicas são de 12 a 13 [mm] de diâmetro interno de 1,0 a 1,5 [mm] de espessura com até 1 [m] de comprimento (Úrsua, et al., 2012).

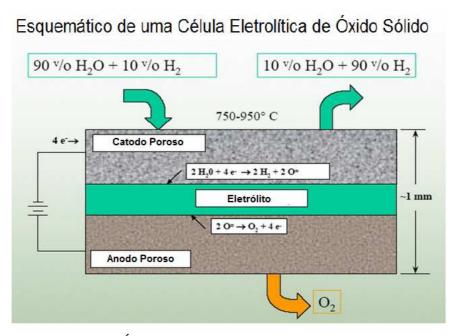


Figura 13–Eletrolisador de Óxido Sólido (adaptado e traduzido de (Green Car Congress, 2004))

Na parte externa deste tubo cerâmico uma fina camada de perovskita de lantânio é aplicada e irá funcionar como anodo de característica porosa. Sobre esta camada que compõe o anodo, uma fina camada de eletrólito sólido é aplicada, geralmente este eletrólito sólido é composto de zircônio. Finalmente sobre a camada de eletrólito, é aplicada uma camada também bastante fina de metalo-cerâmica (Ni/YSC) que constitui o catodo, também de característica porosa. A porosidade dos eletrodos aumenta a superfície de contato com os gases, contribuindo para maiores valores de eficiência da célula.

Além de apresentar ótima condutividade dos íons O<sub>2</sub>-, a camada de eletrólito sólido confere característica hermética entre os eletrodos, não permitindo que os gases produzidos no anodo e catodo se misturem. As reações químicas que representam o processo de eletrólise no eletrolisador de óxido sólido são:

(catodo) 
$$H_2O_{(g)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + O^{2-}$$
 (16)

(anodo) 
$$0^{2-} \rightarrow 1/2 \, O_{2(q)} + 2e^{-}$$
 (17)

A tecnologia de óxido sólido está em estágio de desenvolvimento tanto para eletrolisadores como para células combustíveis. Países como Japão, EUA, Alemanha em China lideram iniciativas de pesquisa neste campo. A Maioria dos dados existentes a respeito da tecnologia de eletrolisadores de óxido sólido foram obtidos através de estudos em células combustíveis de óxido sólido (FCSOx) operando em modo reverso (Zahid, et al., 2010).

Apresentam custos na faixa de valores de \$ 1000/kW (Rivera-Tinoco, et al., 2010). É tecnologia não madura, com produção atual apenas em nível de pesquisa e desenvolvimento. Além do desafio em termos de materiais que suportem as altas temperaturas de operação, principalmente no que se refere à estabilidade física e vedação, parte do alto custo pode ser responsabilizada pelo fato de que o gás produto do processo é uma mistura de gás hidrogênio H<sub>2</sub> e vapor de água, o que exige etapa de separação e purificação do hidrogênio quando se almeja a produção de hidrogênio puro.

Boa parte de energia necessária para que a reação de quebra da água ocorra é suprida pelo calor, diminuindo significantemente a demanda de energia elétrica requerida no

processo. Segundo (Zahid, et al., 2010) valores de tensão reversível  $E^{\circ}$  apresentam-se bastante reduzidos, diminuindo dos 1,23 [V] característicos da eletrólise convencional (a temperaturas de até 100°C) para 0,91 [V] no caso dos eletrolisadores de óxido sólido (faixa de operação de 750°C a 950°C), o que mostra que aproximadamente 40% da energia requerida pelo processo pode ser suprida por calor. Tais características indicam grandes possibilidades de aplicação da tecnologia de forma combinada a processos que ocorrem a altas temperaturas como é o caso dos reatores de uma usina nuclear.

Os maiores desafios no desenvolvimento da tecnologia de eletrolisadores de óxido sólido e sua consolidação a nível comercial são técnicos e encontram-se atualmente na limitada estabilidade e na rápida degradação dos materiais, em especial no que se refere aos eletrodos e eletrólito, além do desafio de diminuição das altas sobretensões que surgem nas interconexões da célula causando valores significantes de perdas ôhmicas.

#### Eletrólise através de fontes renováveis de energia elétrica

A produção de hidrogênio pode ser integrada a sistemas fotovoltaicos ou eólicos de geração para o suprimento da energia elétrica exigida pelo processo de eletrólise.

Para produção de hidrogênio em plantas, eletrolisadores podem ser alimentados a partir de geração eólica de energia elétrica e apresentar custos competitivos. Atualmente, em alguns países, como é o caso da Alemanha e Holanda, os custos da energia elétrica produzida através de turbinas eólicas são equiparados à eletricidade produzida por fontes fósseis convencionais ou à eletricidade proveniente de usina nuclear. Para que mais países apresentem este cenário, ou seja, uma produção difundida de energia elétrica proveniente de fontes eólicas a custos competitivos, torna-se imprescindível que possuam suficiente capacidade eólica, domínio da tecnologia, desenvolvimento da indústria nacional e principalmente políticas de incentivo para investimentos públicos e privados.

A produção eólica é a tecnologia em geração de energia elétrica de fontes renováveis que apresenta o mais rápido crescimento no setor eletro-energético. No ano de 2012 a potência eólica no Brasil atingiu 1,894 MW, o que significa praticamente o dobro de

participação desta fonte na matriz elétrica nacional quando comparado ao ano de 2011 (EPE - Empresa de Pesquisa Energética, 2013).

Apesar do processo de eletrólise da água ser um método para produção de hidrogênio conhecido, o seu uso em conjunto com energia eólica apresenta alguns desafios específicos de operação. A conexão direta de uma turbina eólica a uma célula eletrolítica implica em operação intermitente com grandes variações na saída da célula. O uso de uma fonte que apresenta tão grandes variações para energia entregue, quando acoplado a uma célula eletrolítica acarretará sem sombra de dúvidas em diminuição de eficiência.

De acordo com (Sherif, et al., 2005), uma solução para a questão de intermitência de operação em um sistema turbina eólica + célula eletrolítica pode ser alcançada através do acoplamento deste sistema à rede interligada de transmissão e distribuição, respeitando os requisitos técnicos para este tipo de ligação. O uso de um sistema de controle na alimentação do eletrolisador proporcionaria constante fornecimento de energia para a reação de eletrólise, permitindo dessa forma, que a célula opere constantemente em faixas nominais de temperatura e eficiência. A Figura 14 ilustra o esquemático desta configuração.

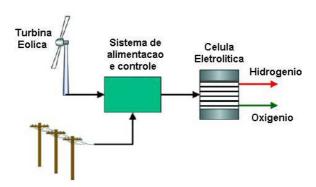


Figura 14— Produção de Hidrogênio através de Célula Eletrolítica com Alimentação Combinada Turbina Eólica/ Rede Elétrica (Sherif, et al., 2005)

Projetos pilotos combinando o uso de células fotovoltaicas em conjunto com eletrolisadores mostram que uma ligação direta entre eles, sem o uso de circuitos eletrônicos de interface, é possível. Tais estudos têm afirmado que é possível alcançar eficiências superiores a 93% para o conjunto eletrolisador alimentado por placas solares (Rajeshwar, et al., 2008). E aqui, é possível expandir o horizonte de uma produção de hidrogênio não

somente para plantas estáticas de produção em larga escala, como também para produção em sistemas compactos que podem ser instalados em automóveis, por exemplo. Apesar de possuirmos certo domínio de ambas as tecnologias (eletrólise e células fotovoltaicas), para este tipo de aplicação faz-se necessário o desenvolvimento e avanços no sistema de interface entre estas duas tecnologias para um sistema em conjunto.

# 2.4 O GÁS RICO EM HIDROGÊNIO

Em diversos segmentos da indústria, em especial na indústria química, aplica-se a eletrólise para produção de hidrogênio, este é um processo conhecido e dominado pelo homem a duas centenas de anos. Porém, uma nova abordagem desta madura tecnologia vem sendo proposta nas ultimas décadas, apresentando expressivo crescimento nos últimos 10 anos. Esta nova abordagem consiste na aplicação de um eletrolisador compacto bipolar de placas paralelas para produção em demanda (excluindo-se a necessidade de armazenamento) de Gás Rico em Hidrogênio sem existência de qualquer tipo de diafragma, ou seja, sem separação dos gases que se formam dentro da célula eletrolítica.

Várias definições e nomes têm sido propostos para o gás produto da reação de eletrólise sem separação de gases. Dentre eles, estão nomes como Brow's Gas, em referência à Yull Brown, um dos pioneiros na pesquisa do Gás Rico em Hidrogênio através do processo de eletrólise, que em março de 1977, registrou patente de um aparato usado para soldas alimentado por gás produzido através da dissociação eletrolítica da água em um eletrolisador (Brown, 1977). Outro nome dado a este gás é HHO, denominação amplamente difundida e muito utilizada nas iniciativas independentes neste campo, é também encontrada em diversas publicações da comunidade acadêmica. Outros nomes encontrados são GPE – Gás Produto da Eletrólise, MagneGás (Magnegas Corporation, 2013), Gás de Alta Energia (Alkem Eq. Industriais Ltda, 2013), entre outros.

Escolheu-se neste trabalho denominar o gás em estudo de "Gás Rico em Hidrogênio" com o intuito de evidenciar seu potencial como combustível através da presença de moléculas de hidrogênio em sua composição bem como para inseri-lo no contexto da "economia do hidrogênio".

George Wiseman (Wiseman, 2013), fundador da Eagle Research Institute, um grupo de pesquisa independente que desenvolve estudos no campo de tecnologias sustentáveis para produção de energia, apresenta em seus textos a seguinte definição para o Gás Rico em Hidrogênio: uma mistura de todos os gases produzidos a partir de um eletrolisador especialmente projetado para eletrólise da água sem separação dos gases produto deste processo.

Pesquisadores como (Eckman, 2010) e (Santilli, 2006), entre outros, defendem que o Gás produzido pelo processo de eletrólise quando não sofre separação apresenta uma composição molecular diferente, sendo composto não somente de gás H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> em proporções estequiométricas de 2:1, mas sim de aglomerados de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, íons H+ e O- e H<sub>2</sub>O que confiam a esse Gás Rico em Hidrogênio características energéticas distintas de uma mistura de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

Pesquisas e iniciativas neste campo têm demonstrado excelentes resultados na queima deste gás. O Gás Rico em Hidrogênio apresenta propriedades caloríficas altas quando aplicado a certos processos, em especial em processos de fundição e solda de metais. Experiências práticas em diversas partes do mundo têm comprovado características excelentes na aplicação deste gás para solda de materiais como vidro e quartz, substituindo os convencionais hidrogênio e oxigênio líquidos e para soldas em ferro, cobre e alumínio sem a necessidade de utilizar fluxo no processo e alcançando-se ótimo padrão de qualidade e vida útil da solda (Wiseman, 2013) (Eckman, 2010) (Santilli, 2006).

Outra grande área sendo explorada para aplicações do Gás Rico em Hidrogênio é a respeito de sua utilização em motores de combustão interna, criando-se um regime bicombustível, onde o gás produzido através de um eletrolisador sem separação de gases atua como um catalisador do processo de combustão de hidrocarbonetos (gasolina, diesel, etanol, etc..). Existem atualmente, em diversos países, estudos que afirmam alcançar ganhos significantes de eficiência em carros adaptados para funcionar em regime bi-combustível (fóssil + hidrogênio). Estados Unidos é hoje o país que apresenta mais iniciativas nestes campos.

Algumas destas pesquisas alcançaram valores significativos, de até 50%, na diminuição de consumo de combustível fóssil quando se alimenta o motor de combustão interna com uma mistura gasolina/diesel + Gás Rico em Hidrogênio, sem perda de torque ou potência do motor. Além de aumento na eficiência e diminuição no consumo de combustível, tais estudos defendem que a inserção de hidrogênio no processo de combustão em motores de combustão interna diminui as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos que não sofreram queima completa (Dulger, et al., 2000) (Yilmaz, et al., 2010) (Musmar, et al., 2011).

Neste capítulo são apresentados alguns resultados das pesquisas realizadas a respeito das aplicações acima listadas bem como são abordadas algumas hipóteses para a composição deste gás, tais hipóteses, ainda não comprovadas, almejam explicar porque o Gás Rico em Hidrogênio produzido através do processo de eletrólise sem separação de gás apresenta propriedades distintas de uma mistura de gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> quando sofre combustão.

# 2.4.1 Composição do Gás Rico em Hidrogênio

Quando aplicamos corrente elétrica a um conjunto eletrolisador composto basicamente de eletrodos e solução eletrolítica aquosa (H<sub>2</sub>O + eletrólito), as moléculas de água em estado líquido que formam a solução eletrolítica sofrem dissociação, a famosa "quebra da molécula". Os átomos de hidrogênio H e oxigênio O se separam e encontram-se neste exato momento na forma de íons H+, OH- e O<sub>2</sub>-. No catodo, eletrodo carregado negativamente, os íons H+ se recombinam formando a molécula H<sub>2</sub> em estado gasoso. Os íons OH- e O<sub>2</sub>- são atraídos pelo anodo, eletrodo carregado positivamente, movendo-se através da solução eletrolítica e quando alcançam o anodo, estes íons, também se separam e se recombinam formando além da molécula O<sub>2</sub> em estado gasoso, a molécula de água H<sub>2</sub>O.

Esta é a descrição básica dos processos de separação/recombinação que almejam explicar o que ocorre dentro de uma célula eletrolítica durante o processo de eletrólise. Entretanto, faz-se necessário lembrar aqui, que este fluir de elétrons, átomos e moléculas entre um estado e outro, liberando e consumindo energia, dissociando-se e se recombinando entre si, é bastante rico e dinâmico. Milhões de átomos, moléculas e elétrons são os protagonistas deste processo, passando por inúmeros estados transitórios entre uma forma e outra as quais podemos chamar de "em equilíbrio", respondendo aos efeitos elétricos e

termodinâmicos de todos os agentes envolvidos, formando ligações atômicas e intermoleculares, mudando entre os estados liquido e gasoso, enfim realizando uma imensa interação átomo-molecular.

Plasma é um dos estados físicos da matéria classificados, fisicamente similar ao gás, no qual certa porção das partículas encontra-se ionizada. Em resposta à dissociação de suas ligações moleculares e à ionização (ganho ou perda de elétrons) de moléculas e átomos do gás, o plasma contem partículas carregadas eletricamente. A presença de expressivo número de portadores de carga torna o plasma eletricamente condutor. O plasma possui propriedades bastante diferentes das de sólidos, líquidos e gases e é considerado um estado distinto da matéria (Wikipedia, 2013).

Este estado distinto de matéria chamado plasma pode ser entendido como um "gás" parcialmente ionizado onde certa proporção de elétrons está livre ao invés de ligada aos átomos e/ou moléculas. Estes elétrons livres conferem ao plasma condutividade elétrica e é por esta razão que ele apresenta capacidade de responder aos efeitos dos campos eletromagnéticos.

Em seu artigo "Plasma Orbital Expansion of Electrons in Water" (Eckman, 2010) afirma que no Gás Rico em Hidrogênio quando produzido através de um eletrolisador sem separação de gases alcança um estado que se chama de "plasma frio", onde os elétrons extras não estão totalmente livres, mas sim, ligados fracamente aos átomos e moléculas circundantes. Análise da massa atômica/molecular μ do Gás Rico em Hidrogênio produzido através de um eletrolisador alcalino compacto sem separação de gases foi realizada nesta pesquisa de (Eckman, 2010). A Figura 15 abaixo apresenta esta análise.

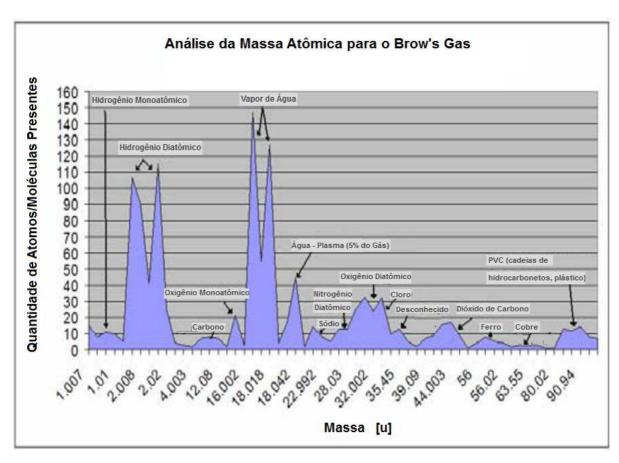


Figura 15- Análise de Massa Molecular do Gás Rico em Hidrogênio produzido através de eletrolisador sem separação de gases (traduzido de (Eckman, 2010))

Observando-se o gráfico que mostra a presença de átomos/moléculas no Gás Rico em Hidrogênio por unidade de massa atômica/molecular  $\mu$ , podemos fazer certa suposição sobre sua composição. Da esquerda para a direita, observando-se os valores de  $\mu$  de presença mais expressiva tem-se: Primeiramente, presença de isótopos do gás hidrogênio  $H_2$  com 2 picos no gráfico, sendo um para  $\mu$ = 2,008 g e o outro em 2,02 g, ambos os presentes com mais de 100 mil moléculas por mol de gás. Em seguida, têm-se vapor de  $H_2O$  apresentando pico de concentração em torno de 18,018 g. E para a massa molecular  $\mu$  de aproximadamente 32 g tem-se a presença do gás oxigênio  $O_2$  com um pouco mais de 30 mil moléculas por mol, valor bem inferior ao esperado para uma mistura estequiométrica de  $H_2$  e  $O_2$ .

A presença de aproximadamente 125 mil moléculas por mol de gás com massa molecular  $\mu=18,042$  g indica a presença de moléculas de vapor de  $H_2O$  com  $\mu$  significativamente maior do que os esperados 18 g para a  $H_2O$ . Esta medição de uma molécula de água que apresenta massa molecular ligeiramente superior ao esperado apresenta-se como importante ponto para incorporar uma hipótese que tem sido apresentada e

defendida recentemente por alguns pesquisadores do processo de eletrólise e em especial do Gás Rico em Hidrogênio produzido através de eletrolisadores sem separação de gases. Esta hipótese é apresentada a seguir.

Ruggero Santilli em seu artigo publicado no Int. Journal of Hydrogen Energy "A new gaseous and combustible form of water" (Santilli, 2006) sugere a hipótese de que o Gás Rico em Hidrogênio produzido através de eletrolisador especialmente desenvolvido para tal fim é composto por clusters formados por átomos e moléculas de H e O e que constituem grande novidade no gás Rico em Hidrogênio quando comparado aos gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> produzidos através de eletrolisador com diafragma. Segundo o próprio Santilli, trata-se de uma interpretação preliminar, porém plausível que inicia o entendimento a respeito de certas características deste gás e da potencialidade dos eletrolisadores sem separação de gases.

A hipótese defendida por pesquisadores como (Eckman, 2010) e (Santilli, 2006) e discutida nesta pesquisa é de que nestes eletrolisadores, formas diferenciadas de moléculas são formadas no que diz respeito à configuração geométrica de seus átomos e à ligações intermoleculares entre estas. Em especial, para a molécula de água, supõe-se um arranjo molecular diferenciado. Tal arranjo consiste em uma modificação da configuração estrutural entre os dois dímeros HO que formam a molécula de H<sub>2</sub>O que resulta em um isômero de arranjo estrutural diferenciado (Santilli, 2005) (Eckman, 2010)e que será referenciado neste trabalho como "água linear".

Ligações existentes entre os dímeros HO da molécula de H<sub>2</sub>O apresentam convencionalmente ângulo de 105° formando uma estrutura tetraédrica estável de 4 pares de elétrons. Na "água linear" este ângulo é de 180°, e por isso a denominação linear, onde, os dois dímeros HO se colapsam um contra o outro, pois apesar de constituírem carga neutra apresentam, contudo, certa polarização norte-sul devido ao efeito de forças e campos eletromagnéticos dentro do eletrolisador. E, portanto sofrem efeitos da força de atração entre suas polarizações opostas, fazendo dessa forma com que se aproximem e se estabeleça um arranjo geométrico diferenciado para a molécula de água (Santilli, 2006). A molécula de "água linear" apresenta estrutura trigonal bi-piramidal com 5 pares de elétrons (Eckman, 2010).

A Figura 16 abaixo ilustra as duas configurações para a molécula de H2O explicitadas acima.

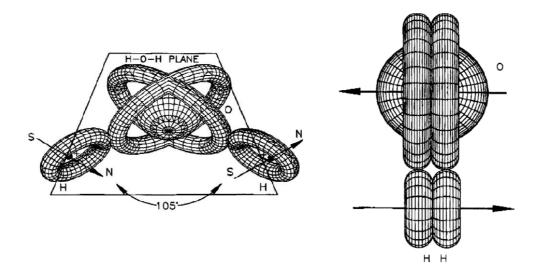


Figura 16-(a)Estrutura molecular da molécula de água com angulo de 105° entre os dímeros OH; (b) Estrutura molecular proposta para a molécula de água denominada "água linear"; (Santilli, 2006)

Isômeros são moléculas de mesma composição atômica, porém com diferentes arranjos físicos moleculares. Sendo assim, temos na hipótese apresentada, que além de vapor de água de arranjo molecular (a) está presente também no Gás Rico em Hidrogênio o isômero (b). Segundo os autores, este isômero é extremamente instável e sua existência por mais do que mero nano-segundos deve-se ao fato destas moléculas estarem contidas em conjuntos moleculares denominados "magnecules" (Santilli, 2003) ou clusters.

Rydberg Clusters são conjuntos de átomos e moléculas que apresentam fraca ligação molecular entre si, mas que, porém se mantém aglomerados devido a forças eletromagnéticas. Os Rydberg clusters tornam possível que o isômero da água aqui chamado de "água linear" mantenha-se em seu estado "não estável", potencializando dessa forma a condutividade elétrica do gás de organização molecular repleta destes clusters. Formando, consequentemente, uma espécie de plasma que apresenta em sua composição significante quantidade de água. Estes clusters são matéria altamente excitada, e responsáveis pela "água linear" não se dissociar em hidrogênio e oxigênio quase que instantaneamente. Uma vez que este isômero da água está cercado de íons H+, O- e vapor de H<sub>2</sub>O diversas forças elétricas

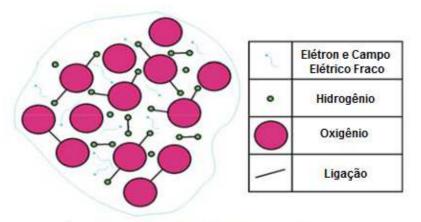
estão agindo neste conjunto de átomos/moléculas/íons e acabam por contribuir com sua estabilidade (Eckman, 2010).

A estabilidade do cluster depende dos componentes que o formam e varia de alguns nano-segundos a algumas horas. Experimentalmente obteve-se tempo de vida médio de 11 minutos (Eckman, 2010).

No livro "The New Fuels with Magnecular Structure" (Santilli, 2005) é apresentado o conceito de ligação magnecular, representada pelo símbolo "X", que segundo o autor são ligações resultantes do efeito de um campo magnético externo, suficientemente forte, nos elétrons periféricos de uma molécula de forma a manter átomos, moléculas ou dímeros, polarizados opostamente, ligados entre si.

Representando-se a ligação de valência pelo símbolo "-" temos a representação da molécula de água como H-O-H ou para a molécula de hidrogênio H-H, onde tais moléculas são incapazes de agregar elétrons extras, pois seus elétrons da camada de valência estão pareados resultando em uma polarização molecular neutra. Já as "magnecules", moléculas formadas por ligações "magneculares", são representadas, por exemplo, por OxO ou HxH e HxH-O, onde esta ultima representa a molécula da "água linear". As "magnecules" possuem a capacidade de agregar elétrons extras, pois apesar de terem seus elétrons pareados possuem polarização magnética Norte-Sul devido a um campo magnético externo.

Sendo assim, em apenas um dos Rydberg clusters, supõe-se a existência de centenas de milhares de átomos e moléculas. Vapor de água (H-O-H), "água linear" (HxH)-O, elétrons livres (e-), hidrogênio mono (H+) e diatômico (H<sub>2</sub>), oxigênio mono (O-) e diatômico (O<sub>2</sub>) além de vestígios de alguns outros elementos (contaminação por parte do eletrólito ou materiais que compõe a célula) estão contidos nesse conjunto conforme exemplifica a Figura 17 a seguir.



Possíveis Rydberg Clusters encontrados no Brown's Gas

Figura 17– Diagrama de exemplificação de um Rydberg Cluster que compõe o Gás Rico em Hidrogênio (traduzido de (Eckman, 2010))

Outras importantes medições que apontam para a hipótese de que o Gás Rico em Hidrogênio produzido através do processo de eletrólise é diferente de uma mistura estequiométrica de  $H_2$  e  $O_2$  foram realizadas pelo "Adsorption Research Laboratory of Dublin" na Irlanda em 2003. Em seu relatório dos testes, o laboratório irlandês declara o peso específico do Gás Rico em Hidrogênio como 12,3 g/mol. Comparando-se o peso de 3 mols de Gás Rico em Hidrogênio e de 2 mols de  $H_2$  + 1 mol de  $H_2$  + 1 mol de  $H_3$  + 1 mol de  $H_4$  + 2 mol de  $H_4$  + 3 mol de  $H_4$  + 3 mol de  $H_4$  + 3 mol de  $H_4$  + 1 mol de  $H_4$  + 3 mo

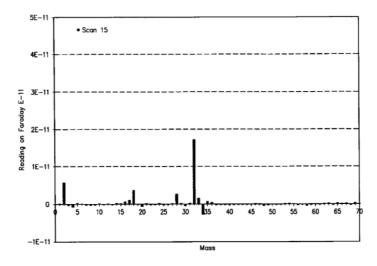


Figura 18–Espectro de massa do Gás Rico em Hidrogênio obtido pelo Adsorption Research Laboratory (Santilli, 2006)

A medição acima sugere que além da presença de gás hidrogênio  $H_2$  de  $\mu=2g$ , de vapor de água  $H_20$  de  $\mu=18g$  e de gás oxigênio  $O_2$  de  $\mu=32g$ , tem-se significante quantidade de íons O- ( $\mu=16g$ ), de íons OH- ( $\mu=17g$ ), de dois dímeros OH ligados ( $\mu=34g$ ), além de picos em  $\mu=28g$  e  $\mu=33g$  que se supõe serem arranjos moleculares diferenciados entre os átomos H e O.

# 2.4.2 Propriedades do Gás Rico em Hidrogênio

O Gás Rico em Hidrogênio é inodoro, incolor e apresenta densidade menor que a do ar. Uma das características verificadas experimentalmente a respeito do Gás Rico em Hidrogênio em recentes publicações é o fato de que quando sofre combustão, este gás apresenta temperatura de chama baixa, de aproximadamente 150 °C, ao mesmo tempo em que libera grande quantidade de energia dependendo do material/substância onde a chama é aplicada. A temperatura que o material alcança pode chegar a valores dezenas de vezes maiores que a temperatura da chama do gás, como por exemplo, derretimento instantâneo de tijolo, o que requer aproximadamente 9000° C para ocorrer e de tungstênio com seu ponto de fusão igual a 6000 °C (Santilli, 2003).

A Figura 19 mostra fotos de um maçarico de Gás Rico em Hidrogênio utilizado para processos industriais de corte de chapas de aço. Na imagem da esquerda é possível averiguar a característica de temperatura de chama baixa na ponta do bico do maçarico.



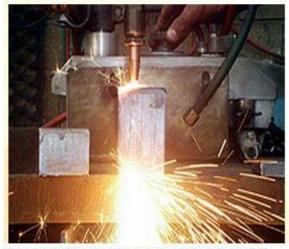
Chama de Ponta Fria do Maçarico de Gás Rico em Hidrogênio

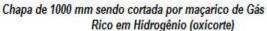


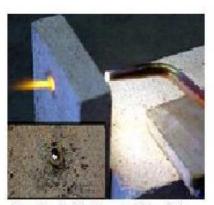
Mesma Chama aquecendo uma barra circular de liga

Figura 19 – Fotos de um Maçarico de Gás Rico em Hidrogênio (Alkem Eq. Industriais Ltda, 2013)

Segundo a *Alkem Equipamentos Industriais*, uma empresa nacional que fabrica eletrolisadores sem separação de gases para aplicação na indústria, a chama de um maçarico convencional de hidrogênio/oxigênio desenvolve uma temperatura de 2800 °C com um conteúdo energético da ordem de 57,8 Kcal/mol. Já a chama de um maçarico de Gás Rico em Hidrogênio queimando ao ar desenvolve uma temperatura de apenas 129°C com um conteúdo energético de 221,2 Kcal/mol. Há indicação do uso de maçarico de Gás Rico em Hidrogênio em oxicorte, para corte de barras de metal apresentando velocidade de corte de aproximadamente 25% maior quando comparado ao corte com chama de acetileno (Alkem Eq. Industriais Ltda, 2013). A Figura 20 exemplifica duas das aplicações correntes à que o maçarico de Gás Rico em Hidrogênio é aplicado pela empresa brasileira acima citada.







Maçarico de Gás Rico em Hidrogênio furando tijolo refratário

Figura 20 – (a)Chama de Gás Rico em Hidrogênio Realizando Oxicorte e (b) Chama de Gás Rico em Hidrogênio Furando Tijolo Refratário (Alkem Eq. Industriais Ltda, 2013).

O Gás Rico em Hidrogênio apresenta boa adesão a líquidos e a sólidos, seu uso como "aditivo" em combustíveis não gasosos é particularmente eficiente (Santilli, 2003). O gás causa uma espécie de efeito catalítico no processo de combustão dos combustíveis fósseis, como por exemplo, gasolina ou diesel, melhorando eficiência do processo e diminuindo a taxa de consumo destes para mesma potência (Yilmaz, et al., 2010) (Dulger, et al., 2000) (Wall, 2011). Consequentemente, contribuindo para a diminuição das emissões e impactos ambientais causados pelo uso dos mesmos. Esta característica de adesão não é observada quando se borbulha gás H<sub>2</sub> puro ou gás O<sub>2</sub> puro em combustíveis líquidos. Acredita-se que tal

característica está associada à presença de vapor de  $H_2O$  (molécula convencional + "água linear") no gás (Calo, 2007).

O *PdMA Corporation*, laboratório especializado em testes de motores, localizado em Tampa na Flórida – USA, realizou testes com Gás Rico em Hidrogênio no que se refere à sua característica de adesão à combustíveis líquidos. O laboratório mediu primeiramente o ponto de fulgor do diesel comercialmente disponível na região, o valor do ponto de fulgor para o diesel foi 75°C. Em seguida, Gás Rico em Hidrogênio foi borbulhado no diesel e o ponto de fulgor foi determinado novamente, agora sendo encontrada a temperatura de 79° C (Santilli, 2003). Ponto de fulgor é a mínima temperatura no qual o combustível consegue volatizar e formar vapor que misturado ao ar forma uma mistura inflamável (Wikipedia, 2013). Portanto, um aumento de valor para o ponto de fulgor indica um acréscimo no poder calorífico do diesel quando borbulhado por Gás Rico em Hidrogênio, pois para uma maior temperatura existe maior transporte de energia térmica para uma mesma quantidade de combustível.

Resultados de testes da adição de Gás Rico em Hidrogênio em motores de combustão interna indicaram que uma mistura de Gás Rico em Hidrogênio, ar e gasolina causam, em geral, redução na concentração de poluentes e produz melhoria na eficiência energética do motor. Algumas conclusões dos trabalhos citados são (Wall, 2011) (Yilmaz, et al., 2010) (Musmar, et al., 2011) (Dulger, et al., 2000):

- Aumento na eficiência térmica e diminuição no consumo de combustível (20% a 40% em média);
- 2) Diminuição nas quantidades de monóxido de carbono (13,5% a 20% em média) e de hidrocarbonetos (5% em média) encontrados nos gases de exaustão;
- 3) Aumento nas emissões de NO<sub>x</sub>, a menos que ajustes na relação da mistura combustível-ar sejam aplicados. Quando tais ajustes ocorrem, diminuições na faixa de 50% podem ser alcançadas para monóxido de nitrogênio NO e óxidos de nitrogênio NO<sub>x</sub>;
- 4) Diminuição nas quantidades de SFC (14% em média) encontrados nos gases de exaustão;
- 5) Aumento do torque entregue pelo motor, em média de 19,1%;

# 2.5 SISTEMAS COMPACTOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Existem dezenas de modelos de sistemas Compactos de Produção em Demanda de Gás Rico em Hidrogênio disponíveis atualmente no mercado (em sua maioria através do ecommerce). Na década de 2000 grande número de "pesquisadores independentes" iniciaram suas pesquisas e muitos deles desenvolveram eletrolisadores compactos para aplicação em motores de combustão interna e estabeleceram empresas para comercializá-los. Com o desenvolvimento da internet e sua globalização, ficou mais fácil a troca de informação e este mercado desenvolveu-se. O país pioneiro neste mercado, são os Estados Unidos, porém hoje em dia é possível encontrar iniciativas em todos os lugares do mundo. O Brasil teve seus eletrolisadores compactos comercializados a partir de 2010 (Batik Geradores HHO, 2012), sendo antes os agentes deste mercado no Brasil meros revendedores de sistemas produzidos fora do país. Inicialmente, só se era possível encontrar informações a respeitos de sistemas compactos de geração de Gás Rico em Hidrogênio desenvolvidos para aplicação automotiva, atualmente encontra-se grande expansão em aplicações como soldas industriais, trabalhos em vidro e tratamento de água - eletro floculação e flotação forçada (Alkem Eq. Industriais Ltda, 2013).

As principais diretrizes para o desenvolvimento destes sistemas são tamanho reduzido, sem presença de diafragmas de separação, robustez e condições de operação de temperaturas menores que 90° C e pressões próximas a atmosférica.

Nesta seção serão mostrados alguns dos modelos de eletrolisadores compactos sem separação de gases que podem ser encontrados no mercado atualmente.

#### 2.5.1 De Arames

O modelo de eletrolisador exibido na Figura 21 é um dos modelos que apresenta construção e materiais bem simplificados. Os eletrodos, formados por dois fios de metal enrolados, ficam imersos na solução eletrolítica dentro de um recipiente comumente de vidro. Na tampa do recipientes são instalados além dos bornes para conexão elétrica também um conector para saída do gás e uma válvula de pressão. Na maioria dos eletrolisadores deste tipo encontrados, catodo e anodo são compostos por dois arames trançados de aço inox 316L enrolados de forma a não se tocarem dentro do corpo da célula, cada qual conectado ao positivo ou negativo da fonte de alimentação elétrica. Este modelo é de baixo custo e apresenta vantagens didáticas, pois é possível observar facilmente a reação ocorrendo em seu interior. Entretanto, para aplicações não estacionárias (como automotiva) não apresenta grau de segurança satisfatório, pois em alguns casos a célula pode quebrar por aumentos de pressão ou temperatura e até mesmo por choques mecânicos. Mesmo para aplicações estacionárias (bancada, por exemplo) deve-se usar todos os EPI's durante a operação deste tipo de eletrolisador.



Figura 21 - Eletrolisador de Arames (hho101, 2013)

## 2.5.2 DryCell – Placas Paralelas

"DryCell" ou Célula Seca é um termo usado para certos Geradores de Gás Rico em Hidrogênio. Este tipo de gerador é geralmente de placas paralelas e conta com reservatório para a solução eletrolítica. As placas apresentam furos para circulação interna da solução e do gás produzido entre elas e borrachas são usadas como espaçadores e vedação do sistema. As células NanoStar e SeedStar submetidas a testes nesta pesquisa são do tipo célula seca. A Figura 22 mostra dois modelos deste tipo de eletrolisador.



Figura 22 – Eletrolisador Tipo Célula Seca (hhocarfuelcell, 2013)

#### 2.5.3 Placas Concêntricas

As células de placas concêntricas são popularmente conhecidas como tubulares, pois possuem formato de um tubo. São também do tipo célula seca, pois contam com reservatório. Sua principal diferença quando comparadas às drycells é que os eletrodos são concêntricos e ficam alojados dentro de um tubo. A Figura 23 mostra um modelo deste tipo de eletrolisador.





Figura 23 – Eletrolisador Tubular (DigitalSweetWater, 2013)

# 2.5.4 Mighty-Mite

A célula eletrolítica chamada de Mighty-Mite é um dos arranjos mais recentes no mercado. Não necessita de reservatório e seus eletrodos são alojados paralelamente dentro de tubos de PVC. Este arranjo de célula foi estudado e testado nesta pesquisa e será mais bem descrito na seção 4.2 – Ensaios do Capitulo 4 - Metodologia. A Figura 24 mostra dois modelos de célula Mighty-Mite – modelo em T e modelo em Y.



Figura 24 – Eletrolisador Mighty-Mite (D&N Automotive Engineering, 2012)

#### 2.5.5 De Placas Submersas

Eletrolisadores Compactos de placas submersas são similares às drycells, pois seus eletrodos são compostos geralmente de placas paralelas de aço inox, entretanto neste arranjo dispensa-se o uso de reservatório externo e utiliza-se um único recipiente para eletrodos e solução. São mais indicados para aplicações estacionárias, como a tocha de Gás Rico em Hidrogênio, por exemplo, do que para aplicações automotivas, uma vez que geralmente apresentam maiores dimensões que o conjunto drycell + reservatório. A Figura 25 mostra um modelo de eletrolisador de placas submersas.



Figura 25 – Eletrolisador (http://www.bubblews.com, 2013)

A Figura 26 mostra um modelo de placas submersas mais compacto e melhor adequado para aplicações não-estacionárias, onde apenas um borbulhador é acoplado externamente à célula.



Figura 26 – Eletrolisador (Virgins Technology Ltd, 2013)

# 3. METODOLOGIA

# 3.1 METODOLOGIA E PROPÓSITO DOS ENSAIOS

#### 3.1.1 Testes de Bancada

Com intuito de determinar indicativos para configuração de uma célula eletrolítica compacta sem separação de gases que apresente bons valores de produtividade e eficiência, foi realizado estudo comparativo entre 3 diferentes arranjos de células. São eles:

- Célula SeedStar de placas paralelas, do tipo seca, com reservatório externo.
   Projetada, desenvolvida e fabricada como parte da pesquisa;
- Célula NanoStar de placas paralelas, do tipo seca, com reservatório externo. Montada e adaptada a partir de projeto de eletrolisador compacto da empresa norte-americana MarchLabs:
- Célula Mighty-Mite de placas paralelas, sem reservatório externo. Comercializada pela empresa norte-americana *D&N Automotive Engineering*;

Através dos ensaios realizados definiu-se a relevância de certos parâmetros, observaram-se comportamentos e tendências, e por fim, indicativos foram gerados através da metodologia de testes descrita a seguir.

#### Análise Comparativa de Parâmetros em um mesmo Arranjo

A. Testes Comparativos para Determinação da Tensão de Operação  $E_{\mathit{OP}}$  entre Eletrodos

Objetivo do Teste: Comprovar relevância do parâmetro  $E_{OP}$  na taxa de produção do gás. Determinar valores de tensão aplicada entre os eletrodos, superiores ao valor de  $E_{tn}$ , de forma a suprir as perdas do sistema e obter-se produção e produtividade melhoradas de Gás Rico em Hidrogênio;

#### Testes realizados na célula NanoStar;

Número de sequências\* de testes considerados: 6;

Tensão média aplicada entre os eletrodos foi variada entre 1,69V e 2,66V. O que representa respectivamente tensões médias de 6,74V e 10,63V aplicadas à célula NanoStar;

#### Testes realizados na célula Mighty-Mite;

Número de sequências\* de testes considerados: 9;

Tensão média aplicada entre os eletrodos foi variada entre 2,0V a 2,60V. O que representa respectivamente tensões médias de 10,0V e 13,0V aplicadas à célula Mighty-Mite;

Concentração de eletrólito na solução eletrolítica mantida constante. Valor escolhido: 10% de concentração de eletrólito em peso;

Parâmetro de Comparação: Produção do Gás (volume/tempo) [mL/min] e Produtividade do Sistema (volume/tempo/potência entregue) [mL/Wmin];

#### B. Testes Comparativos da Influência da Concentração de Eletrólito

Objetivo do Teste: Determinar faixa de valores da concentração de eletrólito para produção de gás otimizada. Ou seja, para que valores de concentração obtêm-se as melhores produção e produtividade do sistema;

#### Testes realizados na célula SeedStar Conf.A e Conf.B3;

Número de sequências\* de testes considerados: 7;

Concentração de eletrólito a ser variada para valores de 10%, 15%, 20% e 30%; Composição da Solução variada;

Tensão aplicada à célula mantida constante. Valor de tensão média aplicada entre eletrodos de acordo com indicador definido na Análise A;

Parâmetro de Comparação: Produção do Gás (volume/tempo) [mL/min] e Produtividade do Sistema (volume/tempo/potência entregue) [mL/Wmin];

#### Análise Comparativa de Parâmetros entre Diferentes Arranjos

#### C. Análise do Comportamento Térmico do Sistema;

Número de sequências\* de testes considerados: todas as sequências realizadas; Objetivo da Análise: Traçar curva da evolução da temperatura de operação do sistema ao longo do tempo. Determinar comportamento térmico do sistema e avaliar a necessidade de limitação de corrente para operação em curto-médio e longo prazos;

Análise realizada nos resultados dos testes das células NanoStar, SeedStar Conf.A e Conf.B3 e Mighty-Mite;

Parâmetros Analisados: Temperatura [°C];

#### D. Testes Comparativos de Desempenho das Células;

Número de sequências\* de testes considerados: todas as sequências realizadas; Objetivo do Teste: Realizar análise comparativa entre os diferentes arranjos da célula, observando comportamentos e características de operação de forma a obter-se indicativos para operação otimizada do sistema;

# Testes realizados nas células NanoStar, SeedStar Conf.A e Conf.B3 e Mighty-Mite;

Sequências de testes selecionadas para comparação com mesmos valores dos parâmetros de alimentação e concentração de eletrólito para os três arranjos;

Parâmetros de Comparação: Densidade Média de Corrente [A/cm²], Produção do Gás (volume/tempo) [mL/min] e Produtividade (volume/tempo/potência consumida) [mL/Wmin];

#### E. Determinação da Eficiência Global do Sistema;

Número de sequências\* de testes considerados: todas as sequências realizadas; Objetivo da Análise: Determinar eficiência dos sistemas propostos com base na hipótese para a composição química do Gás Rico em Hidrogênio em estequiométrica 2:1. Realizar análise comparativa da eficiência apresentada pelos diferentes arranjos;

Análise realizada nos resultados dos testes das células NanoStar, SeedStar Conf.B3 e Mighty-Mite;

Parâmetros Analisados: Eficiência do Sistema (Poder Calorífico do Gás Rico em Hidrogênio x Quantidade de Gás Produzida / Energia Consumida) [kWh/kWh];

\*Uma sequência de teste corresponde a 3 repetições do ensaio sob as mesmas condições. Todos os ensaios foram repetidos 3 vezes e os valores médios foram tomados como resultado de cada um dos testes.

A Tabela 2 a seguir resume a organização e metodologia dos ensaios realizados com os três diferentes arranjos de eletrolisadores testados e analisados.

Tabela 2 – Tabela Resumo da Metodologia Aplicada aos Ensaios.

	Objetivo do Ensaio/Análise	Célula	Sequências de Testes Consideradas/Analisadas	Parâmetros Mantidos Constantes	Parâmetros Variados/Analisados
А	Determinação da Tensão Ótima entre Eletrodos Eop	NanoStar	1; 2A; 3; 7; 8; 11;	Concentração da Solução: 10% de Eletrólito em Peso	1,69 [V]≤ Eop ≤ 2,66 [V]
		Mighty-Mite	9; 10; 12; 13; 14; 15; 16; 20; 21;		2,0 [V]≤ Eop ≤ 2,60 [V]
В	Determinação da Concentração Ótima da Solução	SeedStar	2B; 4; 5; 6A; 6B; 17; 18; 19;	Tensão entre Eletrodos Eop de acordo com resultados da Análise A	KOH Puro: 10%, 15% e 20%
					KOH + Simeticona: 20%
					E-22: 15%, 20% e 30%
С	Análise do Comportamento Térmico do Sistema	NanoStar	1; 2A; 3; 7; 8; 11;	ł X	Temperaturas de Operação da Célula [ºC]
		SeedStar	2B; 4; 5; 6A; 6B; 17; 18; 19;		
		Mighty-Mite	9; 10; 12; 13; 14; 15; 16; 20;		
			21;		
D	Análise de Desempenho das Células	NanoStar	1; 2A; 3; 7; 8; 11;	X	Densidade Média de Corrente [A/cm2]; Produção do Gás [mL/min]; Produtividade [mL/min/W];
		SeedStar	2B; 4; 5; 6A; 6B; 17; 18; 19;		
		Mighty-Mite	9; 10; 12; 13; 14; 15; 16; 20;		
			21;		
E	Determinação da Eficiência dos Sistemas Propostos	NanoStar	1; 2A; 3; 7; 8; 11;	Х	Eficiência do Sistema (Poder Calorífico do Gás Rico em Hidrogênio x Quantidade de Gás Produzida / Energia Consumida) [kWh/kWh];
		SeedStar	2B; 4; 5; 6A; 6B; 17; 18; 19;		
		Mighty-Mite	9; 10; 12; 13; 14; 15; 16; 20; 21;		

# 3.2 MATERIAIS E ENSAIOS

## 3.2.1 Composição da Bancada de Testes

Os testes foram realizados desta pesquisa foram realizados em Bancada especialmente montada para tais como mostra a Figura 27.

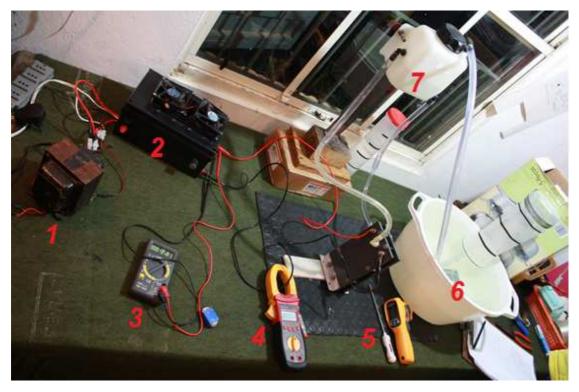


Figura 27- Bancada de Teste

Os componentes da bancada enumerados são:

- 1) Transformador 127V/24Vrms;
- 2) Fonte de Tensão Variável 1,5 a 15V, 15A, projetada e montada pela equipe de pesquisa para realização dos testes de bancada;
- 3) Multímetro para Medição de Tensão Aplicada à Célula Icel MD-1000;
- 4) Alicate Amperímetro para Medição de Corrente Minipa ET-3880, AC/DC 1000V/1000A;

- 5) Termômetros para Medição de Temperatura:

  Termômetro tipo Espeto ITTE350, Escala de Temperatura: -50°C a 300°C, Resolução:
  0,1 °C, Precisão: +/-2°C (faixa de O a 80°C);

  Termômetro Infravermelho Fluke 62 MAX, Escala de Temperatura -30°C a 500/°C,

  Precisão: +/-1,5°C ou +/-1,5% da leitura (o que for maior), Faixa de Emissividade:
  0.10 a 1.00;
- 6) Sistema de Medição do Volume de Gás Produzido. Descrito a Seguir;
- 7) Reservatório de Solução, plástico, com tampa de rosca, 3 entradas/saída de 3/8", 1,51;

Algumas considerações sobre os itens 2) Fonte de Tensão Variável , 6) Sistema de Medição de Volume de Gás e 7) Reservatório são apresentadas a seguir.

#### Fonte de Tensão Variável

Fonte regulável de 1,5V A 15V X 15 A, foi projetada, construída e adaptada pela equipe de pesquisa para alimentação das células nos testes de bancada, de forma a proporcionar controle sob os parâmetros de alimentação elétrica do sistema. A Figura 28 mostra uma foto da fonte de tensão utilizada.



Figura 28 – Fonte de Tensão Regulável utilizada para Alimentação Elétrica do Sistema.

A fonte possui ponte retificadora para possibilitar a alimentação do sistema com sinal CC. R2 é um potenciômetro de 10k para ajuste da tensão de saída da fonte. A saída é de 1,5

V a 15 V x 15 A. Além dos componentes constantes no esquemático, dois coolers foram instalados na tampa da caixa da fonte para dissipação do calor gerado pela passagem de significante potência em seus elementos. A Figura 29 abaixo apresenta o esquemático da fonte.

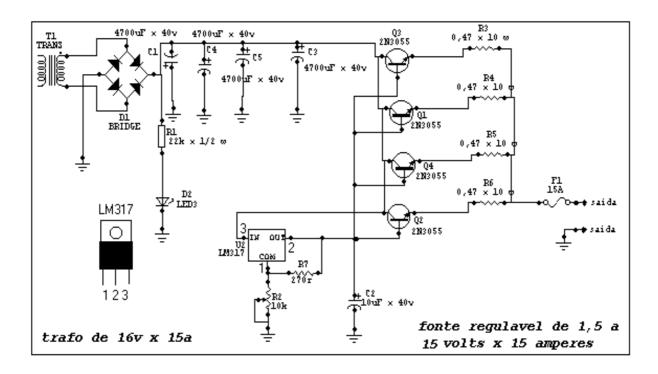


Figura 29 - Esquemático da Fonte de Tensão Variável utilizada para alimentação elétrica durante os testes de bancada

#### Sistema de Medição de Volume de Gás

Sistema de Medição de Volume consiste em dois reservatórios. O primeiro, de plástico transparente, com graduação de 500 ml, inicialmente todo preenchido por água com o cuidado de não haver bolhas de ar em seu interior, fixado de forma nivelada por uma braçadeira ao suporte. Neste reservatório o gás produzido pelo eletrolisador era inserido através da abertura inferior, preenchendo-o até seu volume total de 2 litros. Cada vez que o gás produzido alcançava as marcas de 500 ml medições de tempo, tensão, corrente e temperaturas eram realizadas, preenchendo-se dessa maneira, as tabelas constantes dos Anexos de A-W deste trabalho. O segundo reservatório, também de plástico foi utilizado como reservatório de água, garantindo que nenhum ar pudesse entrar no reservatório

graduado e recebendo a água expulsa do reservatório graduado pela entrada do gás. A Figura 30 mostra o sistema de medição de volume de gás utilizado nos experimentos.



Figura 30 - Sistema de Medição de Volume para os testes de bancada

#### Reservatório

O tipo de célula conhecida por célula seca ou "drycell" tem por definição um arranjo onde as placas não ficam submersas na solução eletrolítica. Este tipo de célula possui um reservatório externo onde a solução fica armazenada (como descrito na subseção 2.5.2 – DryCell), conectada à célula em dois pontos: um na parte inferior por onde água+eletrólito fluem do reservatório para a célula e um na parte superior por onde o gás produzido no processo de eletrólise juntamente com certa quantidade de solução fluem da célula para o reservatório.

Além destas conexões à célula o reservatório apresenta mais uma saída, em sua parte mais superior, destinada à conexão do sistema ao equipamento a ser alimentação pelo Gás Rico em Hidrogênio (sistema de medição de volume, câmara de combustão de um motor a combustão interna, bico de tocha, etc.). É por este conector que o gás produzido deixa o sistema. A Figura 31 a seguir exemplifica o arranjo descrito.



Figura 31 - Reservatório de 3 Bicos Utilizado nos Testes das Células NanoStar e SeedStar.

O Reservatório é feito de plástico com tampa de rosca. Ele foi instalado em suporte que garanta que este fique a uma altura superior a da célula. Descobriu-se durante a realização dos testes práticos que esta diferença de alturas colabora com a dinâmica do sistema com expressiva melhora no fluxo solução-gás entre reservatório e célula. Devido ao acréscimo de pressão dado pelo aumento da "coluna de água" entre os dois componentes do sistema observou-se um fluxo mais rápido e dinâmico e que dessa forma a solução consegue vencer mais facilmente a barreira criada pela produção de gás no interior da célula, empurrando o gás para fora da célula.

Após experimentação, testando-se diferentes alturas entre os dois elementos e mantendo a necessidade do sistema ser de característica compacta (menor distância entre os elementos possível), praticou-se nos experimentos realizados o seguinte arranjo célula-reservatório exibido na Figura 32.

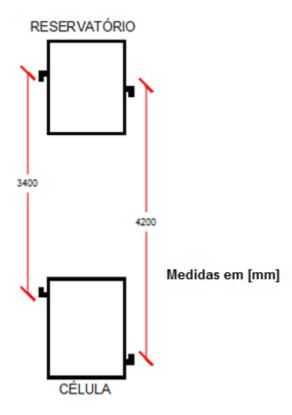


Figura 32 – Alturas entre conectores da célula e do reservatório durante todas as sequências de testes. Medida em [mm].

#### 3.2.2 Eletrolisadores

Os ensaios foram realizados em 3 arranjos diferentes de eletrolisadores compactos. A Figura 33 mostra os três eletrolisadores compactos em questão. Dois deles, as células SeedStar e NanoStar são do tipo célula seca de placas paralelas. A célula SeedStar foi projetada, desenvolvida e produzida pela equipe de pesquisa. A célula NanoStar montada e adaptada para a realização dos testes. Diversos arranjos e experimentações foram realizados até se chegar aos materiais e arranjos aqui apresentados para estas duas células, que são de: 4 gaps para a célula NanoStar e 6 gaps para a célula SeedStar. Detalhes de materiais e configurações serão mais bem explicitados a seguir.



Figura 33 – Foto das 3 células eletrolíticas submetidas a testes nesta pesquisa. Da esquerda para a direita: Célula Mighty-Mite, Célula NanoStar e Célula SeedStar.

Já a célula Mighty-Mite foi desenvolvida e fabricada nos Estados Unidos pela *Empresa D&N Automotive Engineering*, que desenvolve pesquisa na área e possui eletrolisadores compactos sem separação de gases comercialmente disponíveis. A seleção deste tipo de eletrolisador para fazer parte deste estudo baseou-se em dados de produção e produtividade

declarados pelo fabricante, além do objetivo de se testar uma configuração de sistema que dispense o uso de reservatório externo. Esta célula apresenta número de gaps igual a 5.

#### Célula SeedStar - Configuração A

Célula do Tipo Seca, de 7 placas paralelas de Aço Inox 304, com reservatório separado, configuração tipo célula bipolar, com arranjo de 1 conjunto de dois eletrodos conectados à fonte de tensão, uma placa conectada ao positivo da fonte e uma placa conectada ao negativo, demais placas operando como placas neutras (5 no total). Totalmente desenvolvida durante a pesquisa. Foi a primeira célula montada para os testes. A Figura 34 mostra a célula SeedStar na Configuração A.

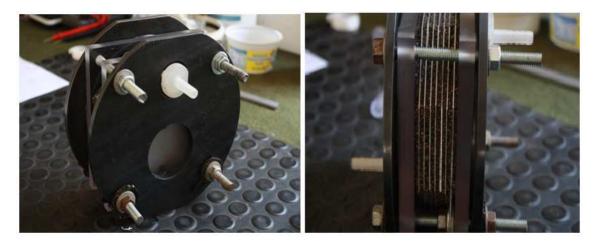


Figura 34 - Célula SeedStar Conf.A, Montada com Arruelas de Sustentação

#### Materiais e Configuração da Célula

A Célula SeedStar na Configuração A é composta de:

- ➤ Eletrodos de Aço Inox 304 de 0,9 [mm] de espessura;
- ➤ Borrachas Espaçadoras de Cortiça de 2,9 [mm] de espessura;
- > Parafusos, Porcas, Arruelas
- ➤ 2 Placas de Policarbonato Transparente de 10 mm de espessura;
- Arruelas de Sustentação
- Conectores de Silicone

#### Arranjo da Célula

A fonte de tensão construída para alimentação elétrica das células durante testes de bancada foi projetada para um nível de tensão de 13,8 V a vazio. Para operação com carga foi previsto, de acordo com projeto, que a fonte manterá um nível de tensão mínimo de 10 V fornecendo corrente mínima de 10 A.

Baseado nesta previsão e com intuito de aplicar entre dois eletrodos da célula (entre duas placas) valores próximos às tensões de operação indicadas na literatura, em especial faixas de tensão próximas às curvas apresentadas na Figura 10, definiu-se a primeira configuração da célula SeedStar para os testes de bancada – Configuração A. Para definição do número de placas neutras entre os eletrodos alimentados eletricamente seguiu-se os seguintes parâmetros:

Seja a área de cada eletrodo igual a (ver Figura 35):

$$A_{ELETRODO} = A_{TOTAL} - A_{FUROS} - A_{CORTE}$$

$$A_{ELETRODO} = 120 \ x \ 120 - \pi \ x(5)^2 \ x \ 3 - \left(\frac{35 \ x \ 35}{2}\right) x \ 4 \quad [mm^2]$$

$$A_{ELETRODO} = 11714,38 \ mm^2 = 117,144 \ cm^2$$
(18)

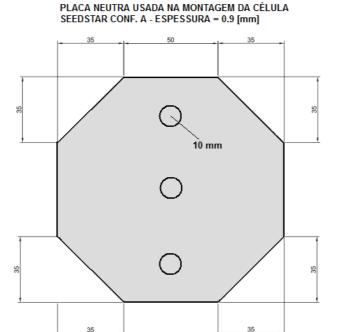


Figura 35 – Placa Neutra de Aço 304 da Célula SeedStar. Medidas em [mm].

Para definirmos a área útil de cada eletrodo é necessário descontar a área coberta pelas borrachas espaçadoras responsáveis pela vedação entre as placas:

$$A_{\text{\'I}TIL} = A_{ELETRODO} - A_{BORRACHA} \tag{19}$$

Onde,

$$A_{BORRACHA} = 2268,94 \text{ } mm^2 = 22,689 \text{ } [cm^2] \text{ (ver Figura 36)}$$

Tem-se dessa maneira a área útil de cada eletrodo sendo:

$$A_{III} = 117,144 - 22,689 = 94,454 \ [cm^2]$$
 (20)



Figura 36 – Borracha da Célula SeedStar. Medidas em [mm].

Para a corrente prevista de 10 A têm-se uma densidade de corrente J em [A/cm²] dada por:

Densidade de Corrente 
$$J = \frac{10}{94,454} = 0,10587 \ [^{A}/_{cm^{2}}]$$
 (21)

Sendo assim, de acordo com a Figura 10 tem-se uma  $E_{tn} \approx 1,5$  [V]. Dividindo-se os 10 [V] previstos de alimentação proveniente da fonte e almejando obter entre os eletrodos tensão levemente superior ao valor de  $E_{tn}$  indicado, a célula SeedStar na Configuração A tem seu arranjo e número de placas mostrados na Figura 37 a seguir:

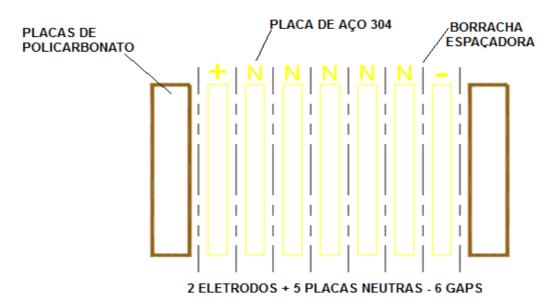


Figura 37-Esquemático da Célula SeedStar – Configuração A.

Assim, para uma tensão aplicada à célula de 10 V temos a tensão entre cada catodo e anodo de:

$$E_{OP} = \frac{10}{6} = 1,67 [V] \tag{22}$$

#### **Borrachas Espaçadoras**

A borracha espaçadora utilizada na SeedStar Configuração A para distanciamento entre eletrodos é do tipo borracha de cortiça. Apresenta 2,9 mm de espessura sem compressão. A Figura 36 mostra suas dimensões bem como sua área total.

A borracha foi adquirida em forma de placa e precisou ser cortada acompanhando as dimensões dos eletrodos. Com a ajuda de um estilete para corte e utilizando as próprias placas, que mais tarde iriam compor a célula como molde, as borrachas espaçadoras foram

cortadas com largura de 6 [mm]. As fotos abaixo na Figura 38 mostram parte o processo de preparação das borrachas espaçadoras da célula SeedStar.



Figura 38 -Borrachas Espaçadoras da Célula SeedStar.

#### Preparação das Placas

A remoção de qualquer sujeira, gordura ou impureza da superfície das placas faz-se de extrema importância, uma vez que é na superfície que a solução eletrolítica entra em contato com o eletrodo e onde irão ocorrer as reações de oxi-redução. Impurezas depositadas na placa além de diminuírem a superfície de contato podem também contaminar a solução. E, portanto diminuir a eficiência do processo, apresentando o risco de até mesmo criar sub-produtos indesejáveis no processo como espuma por exemplo.

Dessa forma limpeza, preparação e manuseio das placas de aço 304 até o término da montagem da célula e seu fechamento, foram feitos com uso de luvas, em ambiente limpo e com cuidado, buscando-se minimizar o quanto possível a presença de possíveis contaminantes. Estes passos foram basicamente:

- 1) Lavagem com detergente e esponja limpa;
- 2) Imersão em solução de água e vinagre;
- 3) Enxague em água corrente sem adição de cloro;
- 4) Secagem;

#### Montagem da célula

A Figura 39 mostra a montagem da célula SeedStar – Conf.A montada com placas de policarbonato transparente e arruelas de sustentação. Note na primeira foto da esquerda detalhe da placa eletrodo, diferente da placa neutra, pois possui um corte a menos em sua lateral para contato físico, e consequentemente elétrico, com o parafuso que será conectado ao positivo/negativo da alimentação.



Figura 39 – Detalhes da Montagem da Célula SeedStar Conf. A.

Depois de recém-montada, primeira sequência de testes era realizada e após desligamento da célula e diminuição de sua temperatura até a temperatura ambiente, rachaduras surgiam na placa de policarbonato em 100% dos casos.

Observou-se assim, que o policarbonato não apresenta boas características mecânicas para esta aplicação. A escolha inicial pelo material baseou-se na intenção de utilizar material

transparente que possibilitasse inspeção visual do fluxo de gás e solução dentro da célula. Diversas células no mercado atualmente utilizam placas de acrílico para este fim, o policarbonato foi escolhido por apresentar características semelhantes ao acrílico e ter sido facilmente encontrada no mercado da cidade de Itajubá com custos menores do que o acrílico. Entretanto, diferenças entre as propriedades mecânicas do acrílico e policarbonato, como dureza principalmente, mostraram-se determinantes neste caso. Uma significante quantidade de placas de policarbonato foi inutilizada por conta desta ocorrência. A Figura 40 mostra detalhe das placas de acrílico que sofreram rachaduras após resfriamento.

Primeiramente, acreditou-se que as rachaduras eram produto do esforço mecânico aplicado às placas pelos parafusos de aperto, uma vez que as rachaduras surgiram na extremidade da placa a partir do furo roscado destinado ao conector de silicone, entre os parafusos de aperto. Na tentativa de solucionar o problema, arruelas de sustentação em aço foram confeccionadas e usadas para fornecer suporte mecânico ao policarbonato. Outra vantagem esperada da utilização das arruelas de sustentação foi sua ação como bom dissipador de calor. A Figura 40 mostra também a arruela em aço confeccionada para sustentar a célula, reduzindo os esforços mecânicos aplicados ao policarbonato.



Figura 40 - Arruela de Sustentação em Aço e Detalhe das Placas de Policarbonato com Rachaduras.

#### **Aperto**

Após montagem da célula tipo seca faz-se necessário comprimir as borrachas espaçadoras para garantir que não haverá vazamentos da solução durante operação. O aperto foi feito com a ajuda de um paquímetro e uma chave de boca nas porcas dos 4 parafusos da célula de forma a manter a mesma distância entre placas em todos os pontos. Para a SeedStar – Conf.A foram realizados 5 apertos na célula chegando-se em 23,3 [mm] de distância entre as placas de policarbonato, ao final. A Figura 41 mostra a largura total da célula SeedStar na Conf.A após aperto. A compressão sofrida pelas borrachas e a distância entre as placas da célula submetida aos ensaios foi, portanto de:

Seja,

Espessura das Placas = 0,9 [mm]; Número de Placas = 7;

Espessura da Borracha = 2,9 [mm]; Número de Borrachas=8;

Distância entre placas de policarbonato após compressão  $D'_{c\'elula}=23,3$  [mm];

Tem-se que a distância entra as placas de policarbonato D<sub>célula</sub> sem compressão é:

$$D_{c\acute{e}lula} = 7 \times 0.9 + 8 \times 2.9 = 29.5 [mm]$$
 (23)

Sendo a compressão total aplicada de:

$$D_{c\acute{e}lula}^{"} = D_{c\acute{e}lula} - D_{c\acute{e}lula}' = 29.5 - 23.3 = 6.2 [mm]$$
 (24)

A compressão sofrida por cada borracha vale:

$$C_{borr} = 6.2 \div 8 = 0.775[mm] \tag{25}$$

Logo, a distância entre placas, que é dada pela espessura da borracha espaçadora, é de:

$$D_{entre\ placas} = 2.9 - 0.775 = 2.125\ [mm]$$
 (26)



Figura 41 – Célula SeedStar na Conf. A após Aperto.

#### **Resultados Obtidos**

A Célula SeedStar – Configuração A foi projetada e montada como descrito acima. Uma sequência de testes foi realizada com concentração KOH 10%. A tabela do Anexo A mostra os valores médios para grandezas como Tensão [V], Corrente [A], Tempo [h:mm:ss] e Temperaturas [°C] medidos durante o ensaio de *Determinação da Influência da Concentração de Eletrólito*.

Após esta primeira sequência de testes a célula foi desligada e as placas de policarbonato, mesmo com a utilização das arruelas de sustentação, sofreram rachaduras em resposta ao resfriamento do sistema após operação. Por este motivo, apenas uma sequência de testes foi realizada para este arranjo. Solução para as rachaduras foi elaborada e desenvolvida e então se iniciou experimentações de arranjos. De diversos arranjos testados, a célula SeedStar – Configuração B3, descrita a seguir, foi selecionada para a continuação dos ensaios.

#### Célula SeedStar - Configuração B3

Célula do Tipo Seca, de 13 placas paralelas de Aço Inox 304, com reservatório separado, configuração tipo célula bipolar, com arranjo de 2 conjuntos em paralelo constituídos de dois eletrodos e 5 placas neutras, formando 6 gaps cada conjunto. 1 eletrodo positivo na posição central e 2 eletrodos negativos nas extremidades. Totalmente desenvolvida durante a pesquisa. A Figura 42 mostra a célula SeedStar Configuração B3.

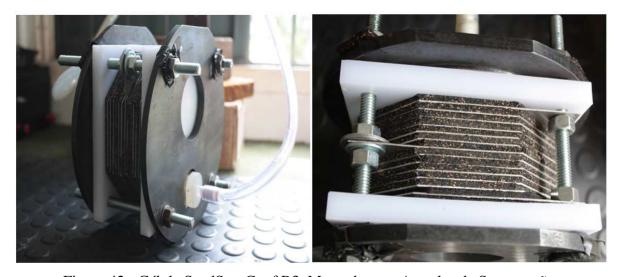


Figura 42 - Célula SeedStar Conf.B3, Montada com Arruelas de Sustentação.

Célula do Tipo Seca, de 13 placas paralelas de Aço Inox 304, com reservatório separado, configuração tipo célula bipolar, com arranjo de 2 conjuntos em paralelo constituídos de dois eletrodos e 5 placas neutras, formando 6 gaps cada conjunto. 1 eletrodo positivo na posição central e 2 eletrodos negativos nas extremidades. Totalmente desenvolvida durante a pesquisa.

Foram duas as principais modificações sofridas pela SeedStar Conf.B3 em relação a Conf. A. Primeiramente as placas de policarbonato foram substituídas por placas de Nylon branco que apresentaram ótimo desempenho como sustentação mecânica e isolação elétrica da célula, resolvendo o problema de rachaduras e vazamentos da Configuração A. Outra modificação fundamental foi montagem com dois conjuntos em paralelo, o que conferiu maior produtividade ao sistema (este ponto será melhor abordado no *Capítulo 4 – Resultados e Análise de Dados*). É preciso aqui notar que a Célula SeedStar Conf.B3 foi o terceiro dos 4

arranjos a ser submetida a testes, o que justifica boa parte das modificações sofridas, pois resultados dos testes realizados anteriormente atuaram como diretriz no desenvolvimento e otimização deste arranjo.

#### Materiais e Configuração da Célula

A Célula SeedStar Configuração B3 é composta de:

- ➤ Eletrodos de Aço Inox 304 de 0,9 [mm] de espessura;
- ➤ Borrachas Espaçadoras de Cortiça de 2,9 [mm] de espessura;
- > Parafusos, Porcas, Arruelas
- ➤ 2 Placas de Nylon Branco de 10 mm de espessura;
- Arruelas de Sustentação
- Conectores de Silicone

#### Arranjo da Célula

Após a realização dos Testes de Determinação de Tensão de Operação com a célula NanoStar chegou-se a um valor de tensão desejável entre as placas de 2,0 [V] como descrito no *Capítulo 4 - Resultados e Análise de Dados*. Dessa forma, a célula SeedStar – Configuração B3 foi projetada e montada almejando-se esta condição com uma tensão aplicada à célula de 12 [V], que é um nível de tensão esperado quando alimentada eletricamente tanto pela fonte como também pela bateria de um carro ligada ao alternador deste. Sendo assim, a célula SeedStar Configuração B3 tem seu arranjo e número de placas mostrados na Figura 43 a seguir:

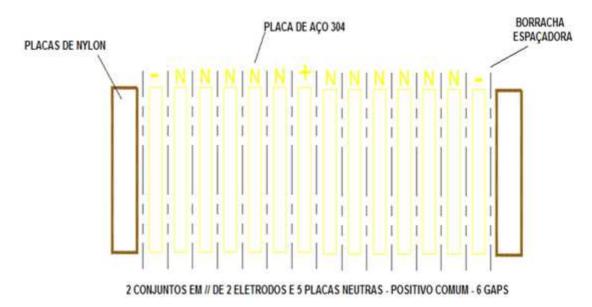


Figura 43-Esquemático da Célula SeedStar – Configuração B3.

Assim, para uma tensão aplicada à célula de 12 V temos a tensão entre cada catodo e anodo de:

$$V_{OP} = \frac{12}{6} = 2,00 \ [V] \tag{27}$$

Formato, tamanho e consequentemente área total e útil das placas é a mesma apresentada para a SeedStar Conf.A.

#### **Borrachas Espaçadoras**

A borracha espaçadora utilizada na SeedStar Configuração B3 para distanciamento entre eletrodos é do mesmo material, tipo e tamanho que para a Configuração A e sofreu os mesmos processos de corte, limpeza e montagem.

#### Preparação das Placas

As placas constituintes da célula SeedStar Conf.B3 sofreram o mesmo processo de preparação a que foram submetidas as placas da SeedStar Conf.A.

#### Montagem da célula

O processo de montagem da célula B3 seguiu basicamente os mesmos passos da montagem da Configuração A. A Figura 44 mostra a célula SeedStar – Conf.B3 pronta para início dos ensaios, com os eletrodos conectados, através de um cabo chupeta, à bateria do Gol CHT 1.0 utilizado em alguns dos ensaios realizados.



Figura 44-Célula SeedStar Conf. B3 com os eletrodos conectados à bateria do Gol CHT 1.0

Abaixo na Figura 45 detalhe da conexão dos eletrodos na célula. À esquerda, o eletrodo positivo com arruelas que garantem contato elétrico entre parafuso e placa. E à direita detalhe dos eletrodos negativos nas extremidades da célula.

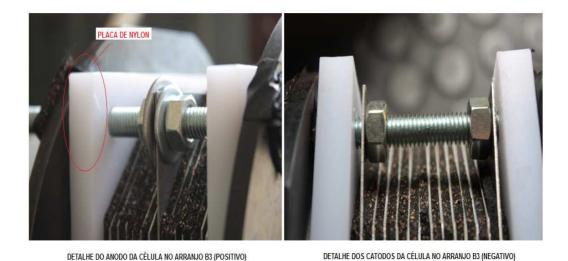


Figura 45 – Detalhe dos Eletrodos da Célula SeedStar Conf.B3.

Na foto acima pode-se observar que as placas de policarbonato transparente foram substituídas por placas de nylon de mesmas dimensão e espessura que as anteriores. O nylon apresentou-se como material resistente aos esforços mecânicos e às variações de temperatura bem como ótimo isolador elétrico. Optou-se por manter as arruelas de sustentação no arranjo do eletrolisador para aumento da robustez do sistema.

#### **Aperto**

De acordo com o já explicitado, a célula SeedStar Config.B3 sofreu 4 apertos chegando-se em 42,0 [mm] de distância entre as placas de nylon, ao final. A compressão sofrida pelas borrachas e a distância entre as placas da célula submetida aos ensaios foi, portanto de:

```
Seja,

Espessura das Placas = 0,9 [mm]; Número de Placas = 13;

Espessura da Borracha = 2,9 [mm]; Número de Borrachas=14;

Distância entre placas de nylon após compressão D'_{célula} = 42,0 [mm];
```

Tem-se que a distância entra as placas de nylon  $D_{c\'elula}$  sem compressão 'e:

$$D_{c\acute{e}lula} = 13 \times 0.9 + 14 \times 2.9 = 52.3 [mm]$$
 (28)

Sendo a compressão total aplicada de:

$$D_{c\acute{e}lula}^{"} = D_{c\acute{e}lula} - D_{c\acute{e}lula}' = 52,3 - 42,0 = 10,3 [mm]$$
 (29)

A compressão sofrida por cada borracha vale:

$$C_{borr} = 10.3 \div 14 = 0.7357[mm]$$
 (30)

Logo, a distância entre placas, que é dada pela espessura da borracha espaçadora, é de:

$$D_{entre\ placas} = 2.9 - 0.7357 = 2.164\ [mm] \tag{31}$$

#### **Resultados Obtidos**

A Célula SeedStar – Configuração B3 foi projetada e montada como descrito acima e foi submetida a 7 sequências de *Testes para Determinação da Influência da Concentração de Eletrólito*. Os Anexo B, Anexo C, Anexo D, Anexo E, Anexo F, Anexo G e Anexo H mostram os valores médios para grandezas como Tensão, Corrente, Tempo e Temperaturas medidas durante os ensaios de *Determinação da Influência da Concentração de Eletrólito* com concentrações de 10%, 15%, 20% e 30% de eletrólito em peso.

#### Célula NanoStar

Célula do Tipo Seca, de 9 placas paralelas de Aço Inox 316, com reservatório separado, configuração tipo célula bipolar, tendo seu arranjo constituído de 2 conjuntos em paralelo de dois eletrodos e 3 placas neutras, formando 4 gaps cada uma. 1 eletrodo positivo na posição central e 2 eletrodos negativos nas extremidades. Montada durante a pesquisa com base em um dos primeiros eletrolisadores compactos sem separação de gases de que o grupo de pesquisa teve acesso em 2009 fabricado pela *MarchLabs*, empresa americana que já não se encontra no mercado. A Figura 46 mostra a célula NanoStar.

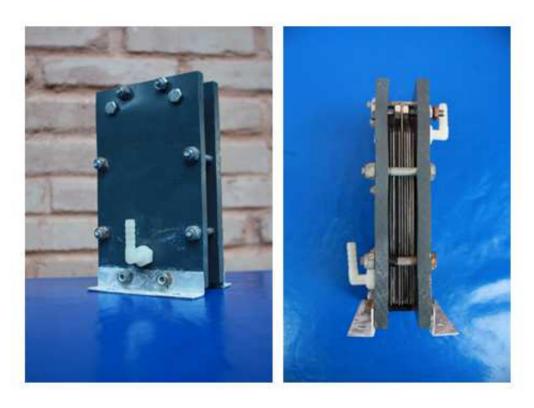


Figura 46 - Vista Frontal e Lateral da Célula NanoStar

#### Materiais e Configuração da Célula

A Célula NanoStar é composta de:

- Eletrodos de Aço Inox 316 de 1 [mm] de espessura;
- ➤ Borrachas Espaçadoras de 1,5 [mm] de espessura sem compressão;
- Parafusos, Porcas, Arruelas de Aço 316;

- ➤ 2 Placas de Acrílico cinza de 10 [mm] de espessura;
- ➤ Conectores de Silicone;
- Suporte de Fixação de Alumínio (em sua base);

#### Arranjo da Célula

A célula NanoStar foi montada e aplicada na realização dos *Testes de Determinação da Tensão de Operação*. Assim, optou-se por número de gaps inferior ao calculado para a célula SeedStar (6) para que dessa forma, fosse possível submeter a célula à faixa de valores de tensão entre placas mais larga nos ensaios alimentados pela fonte de tensão variável. Com 4 gaps foi possível submeter a célula NanoStar a uma faixa de valores de 1,48 [V] até valores superiores a 3 [V] entre placas (E<sub>OP</sub> aproximadamente duas vezes maior que E<sub>tn</sub> encontrado na literatura) através de ajustes no potenciômetro da fonte de tensão para a correspondente tensão aplicada à célula. Garantir a possibilidade de se testar larga faixa de valores fez-se fundamental para a determinação dos valores de E<sub>OP</sub> do sistema apresentados no *Capítulo 4 - Resultados e Análise de Dados*. Sendo assim, a célula NanoStar tem seu arranjo e número de placas mostrados na Figura 47 a seguir:

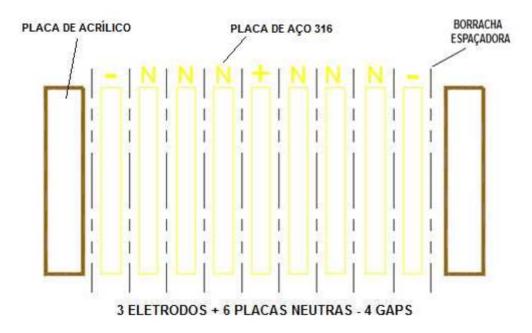


Figura 47 - Esquemático da Célula NanoStar.

A área útil por placa, neste arranjo, é dada por:

Seja a área de cada eletrodo igual a (ver Figura 48):

$$A_{ELETRODO} = A_{TOTAL} - A_{FUROS}$$

$$A_{ELETRODO} = 77,5 \ x \ 127,4 + 25 \ x \ 25,25 + 2 \ x \ (26,25 \ x \ 25,5) - \pi \ x (3,3)^2 \ x \ 6$$

$$A_{ELETRODO} = 11167,56 \ [mm^2] = 111,67 \ [cm^2]$$
(32)

Para definirmos a área útil de cada eletrodo é necessário descontar a área coberta pelas borrachas espaçadoras responsáveis pela vedação entre as placas:

$$A_{IITIL} = A_{ELETRODO} - A_{BORRACHA} \tag{33}$$

Onde,

$$A_{BORRACHA} = 1688,56 \text{ } mm^2 = 16,89 \text{ } [cm^2] \text{ (ver Figura 49)}$$

Tem-se dessa maneira a área útil de cada eletrodo sendo:

$$A_{\acute{0}TIL} = 111,67 - 16,89 = 94,78 \ [cm^2]$$
 (34)

PLACA NEUTRA USADA NA MONTAGEM DA CÉLULA NANOSTAR. ESPESSURA = 1 [mm]

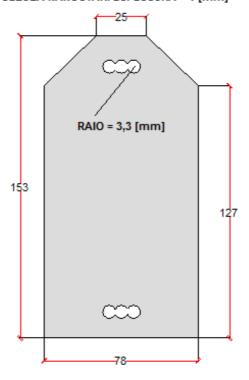


Figura 48– Placa Neutra de Aço 316 da Célula NanoStar. Medidas em [mm].

## **Borrachas Espaçadoras**

A borracha espaçadora utilizada na célula NanoStar para distanciamento entre eletrodos apresenta 1,5 mm de espessura sem compressão. A Figura 49 mostra suas dimensões bem como sua área total.

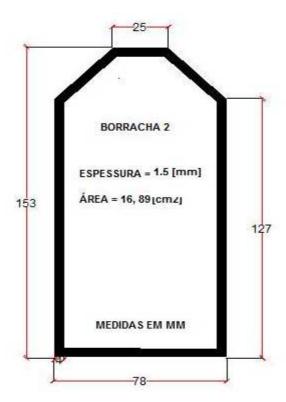


Figura 49 –Borracha da Célula NanoStar. Medidas em [mm].

A borracha foi reutilizada de um eletrolisador adquirido em 2009 da Empresa *MarchLabs* e por este motivo não foi preciso qualquer tipo de corte ou preparação nas borrachas. As borrachas espaçadoras da célula NanoStar apresentam 4 [mm] de espessura e acompanham as dimensões e formato da placa de aço 316. A Figura 50 apresenta detalhe da borracha espaçadora da célula NanoStar.



Figura 50 -Borracha Espaçadora da Célula SeedStar.

## Preparação das Placas

As placas constituintes da célula NanoStar sofreram o mesmo processo de preparação a que foram submetidas as placas da SeedStar Conf.A e SeedStar Conf.B3.

## Montagem da célula

O processo de montagem da célula NanoStar seguiu basicamente os mesmos passos da montagem das células SeedStar, evitando-se da mesma forma qualquer contaminação dos eletrodos com impurezas, gorduras e sujeira em geral. A Figura 51 mostra algumas das etapas de montagem da célula NanoStar.



Figura 51 – Etapas de Montagem da Célula NanoStar (MarchLabs, 2009).

As placas de acrílico apresentaram também, como as placas de nylon, ótimo desempenho, sem rachaduras ou vazamentos.

## **Aperto**

A célula NanoStar sofreu 3 apertos chegando-se em 21,45 [mm] de distância entre as placas de acrílico, ao final. A compressão sofrida pelas borrachas e a distância entre as placas da célula submetida aos ensaios foi, portanto de:

Seja,

Espessura das Placas = 1,0 [mm]; Número de Placas = 9;

Espessura da Borracha = 1,5 [mm]; Número de Borrachas=10;

Distância entre placas de policarbonato após compressão  $D'_{célula} = 21.45$  [mm];

Tem-se que a distância entra as placas de acrílico  $D_{c\'elula}$  sem compressão 'e:

$$D_{c\acute{e}lula} = 9 \ x \ 1.0 + 10 \ x \ 1.5 = 24.0 \ [mm] \tag{35}$$

Sendo a compressão total aplicada de:

$$D_{c\acute{e}lula}^{"} = D_{c\acute{e}lula} - D_{c\acute{e}lula}^{\prime} = 24,0 - 21,45 = 2,5 [mm]$$
 (36)

A compressão sofrida por cada borracha vale:

$$C_{borr} = 2.5 \div 10 = 0.25[mm] \tag{37}$$

Logo, a distância entre placas, que é dada pela espessura da borracha espaçadora, é de:

$$D_{entre\,nlacas} = 1.5 - 0.25 = 1.25 [mm] \tag{38}$$

#### **Resultados Obtidos**

A Célula NanoStar foi adaptada e montada como descrito acima e então submetida a 6 sequências de testes para *Determinação da Tensão de Operação do Sistema*.

Observou-se durante os ensaios que ao inclinar-se a célula ligeiramente, de modo a produzir desnível entre suas faces, a dinâmica do fluxo solução-gás apresentava-se melhorada, com aumento na velocidade de circulação. A melhora observada se deve ao fato de que esta ligeira mudança é convertida em maior facilidade do gás produzido na superfície das placas de circular dentro da célula em direção ao bico de saída. Implicações a respeito deste ponto são abordadas no *Capítulo 4- Resultados e Análise de Dados* em conjunto com discussão a respeito do efeito que a distância entre placas causa na dinâmica do fluxo. A Figura 52 mostra detalhe do calço utilizado.



Figura 52 – Detalhe do Calço Utilizado nos Testes da NanoStar.

Os Anexo I, Anexo J, Anexo K, Anexo L, Anexo M e Anexo N mostram os valores médios para grandezas como Tensão [V], Corrente [A], Tempo [h:mm:ss] e Temperaturas [°C] medidos durante o ensaio de  $Determinação de Tensão de Operação E_{OP}$  entre Eletrodos.

## Célula Mighty-Mite

A Célula Mighty-Mite é composta de 12 placas de aço 316L e difere bastante em arranjo das células até aqui apresentadas. Como nas anteriores, é do tipo bipolar de placas paralelas, opera com solução eletrolítica ácida, porém não é do tipo seca. Seus eletrodos ficam mergulhados na solução eletrolítica, que não circula para dentro e/ou para fora da célula. A Figura 53 mostra a célula Mighty-Mite.



Figura 53 – Célula Mighty-Mite.

Foi projetada pela Empresa americana *D&N Automotive Engineering* para que não haja necessidade de reservatório externo para a solução. Este tipo de design evita problemas de vazamento nas mangueiras e conectores bem como no próprio corpo da célula. As células SeedStar e NanoStar, compostas de placas paralelas, contavam com a ação da borracha espaçadora para sua vedação. Em alguns casos, problemas de vazamento são enfrentados quando se submete a célula do tipo seca a condições de movimento e balanço, como é o caso de uma aplicação automotiva.

Além do fato de não haver reservatório no sistema (a própria célula opera como reservatório), é feita externamente de PVC e apresenta diferenças no corte de placas e anéis espaçadores, aumentando o espaço para a circulação interna do gás produzido, o que demonstrou melhorias na produtividade do sistema e maior continuidade nos valores de

tensão e corrente demandados pela célula durante sua operação como será discutido no *Capítulo 4 - Resultados e Análise dos Dados*. Os componentes, materiais, arranjo e características da célula Mighty-Mite serão explicados a seguir.

## Materiais e Configuração da Célula

A Célula Mighty-Mite é composta de:

- Eletrodos de Aço Inox 316L de 0,95 [mm] de espessura;
- Anéis Espaçadoras de PVC de 7,95 [mm] de espessura;
- Parafusos, Porcas, Arruelas de Aço 316L;
- ➤ 2 Tubos de PVC de 3,85 [mm] de espessura;
- ➤ 1 Tubo de PVC Transparente de 4,4 [mm] de espessura;
- ➤ 1 T de PVC de 4,3 [mm] de espessura;
- > 3 Tampas tipo CAP de PVC;
- ➤ Conector de Silicone:

## Arranjo da Célula

As placas de aço inox 316L que operam como eletrodos ficam alojadas paralelamente dentro de 2 tubos de PVC de diâmetro  $\phi$ =52 [mm]. Separadas por anéis espaçadores também de PVC de 7,95 [mm] de espessura. As dimensões das placas e dos anéis espaçadores são mostradas na Figura 54 abaixo.

É formada pelo arranjo de 2 conjuntos em paralelo constituídos de dois eletrodos e 4 placas neutras cada, formando 5 gaps cada conjunto. Possui 2 eletrodo positivos (cada conjunto possui positivo separado) na posição central e 2 eletrodos negativos nas extremidades.

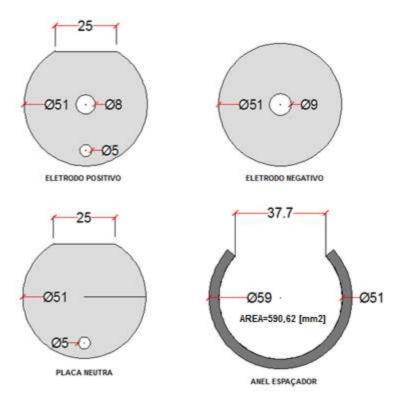


Figura 54 – Elementos Constituintes da Célula Mighty-Mite.

Sendo assim, a célula Mighty-Mite tem seu arranjo e número de placas mostrados na Figura 55 a seguir:

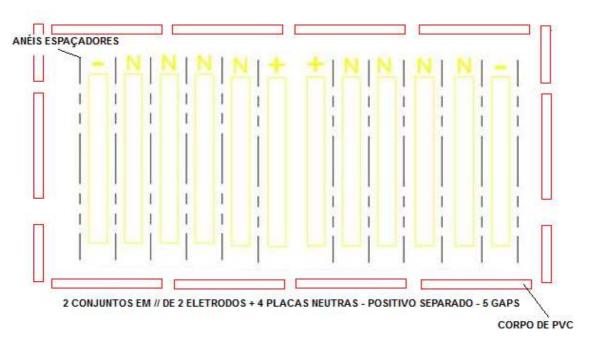


Figura 55- Esquemático da Célula Mighty-Mite.

A área útil por placa, neste arranjo, é dada por:

Seja a área de cada eletrodo positivo igual a (ver Figura 54):

$$A_{ELETRODO}^{+} = A_{TOTAL} - A_{FUROS} - A_{CORTE}$$

$$A_{ELETRODO}^{+} = \pi x (25,5)^{2} - \pi x (4)^{2} - \pi x (2,5)^{2} - 59,99 [mm^{2}]$$

$$A_{ELETRODO}^{+} = 1912,93 [mm^{2}] = 19,13 [cm^{2}]$$
(39)

Seja a área de cada eletrodo negativo igual a (ver Figura 54):

$$A_{ELETRODO}^{-} = A_{TOTAL} - A_{FURO}$$

$$A_{ELETRODO}^{-} = \pi x (25,5)^{2} - \pi x (4,5)^{2} [mm^{2}]$$

$$A_{ELETRODO}^{-} = 1979,20 [mm^{2}] = 19,79 [cm^{2}]$$
(40)

Seja a área de cada placa neutra igual a (ver Figura 54):

$$A_{ELETRODO}^{N} = A_{TOTAL} - A_{FURO} - A_{CORTE}$$

$$A_{ELETRODO}^{N} = \pi x (25,5)^{2} - \pi x (2,5)^{2} - 59,99 [mm^{2}]$$

$$A_{ELETRODO}^{N} = 1963,19 [mm^{2}] = 19,63 [cm^{2}]$$
(41)

Para definirmos a área útil de cada eletrodo é necessário descontar a área coberta pelos anéis espaçadores:

Onde, (ver Figura 54)

$$A_{ANEL} = 590,62 \ mm^2 = 5,91 \ [cm^2]$$

Tem-se:

$$A_{\text{U}TL}^{+} = A_{ELETRODO}^{+} - A_{ANEL} = 19,13 - 5,91 = 13,22 \ [cm^{2}]$$
 (42)

$$A_{\text{\'U}TIL}^{-} = A_{ELETRODO}^{-} - A_{ANEL} = 19,79 - 5,91 = 13,88 \ [cm^2]$$
 (43)

$$A_{UTIL}^{N} = A_{ELETRODO}^{N} - A_{ANEL} = 19,63 - 5,91 = 13,72 [cm^{2}]$$
 (44)

## Anéis Espaçadores

O anel espaçador utilizado na célula Mighty-Mite para distanciamento entre eletrodos é de PVC e apresenta 7,95 [mm] de espessura. A Figura 54 mostra suas dimensões bem como sua área total. Quando a célula foi adquirida, os espaçadores apresentavam distância de 24 [mm] entre suas pontas, o que implicava em um espaço pequeno destinado à circulação do gás dentro da célula. Todos os anéis espaçadores foram cortados para uma distância de 37,7 [mm] ao invés dos antigos 24 [mm]. Esta modificação produziu melhorias na dinâmica de saída do gás produzido na célula. Considerações sobre os efeitos de aumento do corte dos anéis espaçadores são elaboradas no *Capítulo 4 - Resultados e Análise dos Dados*.

A Figura 56 mostra o arranjo interno da Célula Mighty-Mite e o espaço destinado à circulação do gás produzido (parte de cima da célula) e à circulação da solução eletrolítica entre as placas (parte inferior da célula).

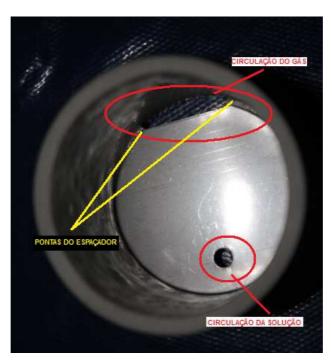


Figura 56 - Detalhe do Arranjo Interno entre Placas e Espaçadores na Célula Mighty-Mite.

A Figura 57 mostra o espaçador e detalhe do corte realizado durante montagem da célula para execução dos ensaios de desempenho.



Figura 57 –(a) Anel Espaçador da Célula Mighty-Mite antes de corte; (b) Detalhe do Corte Realizado para Aumento do Espaço de Circulação do Gás Produzido.

A distância entre placas na célula Mighty-Mite é dada pela espessura do anel espaçador, e vale:

$$D_{entre\ placas} = 7,95\ [mm] \tag{45}$$

## Preparação das Placas

As placas constituintes da célula Mighty-Mite sofreram o mesmo processo de preparação descrito para a célula SeedStar Conf.A, SeedStar Conf.B3 e NanoStar.

O fabricante desta célula recomenda processo de limpeza, condicionamento e passivação da célula antes da aplicação final ou realização de testes de produtividade. Estas recomendações consistem em:

- 1) Operar a célula por 48 horas contínuas a uma corrente controlada de 3 [A] em solução composta de 11 de água destilada, 80g de NaOH e 20g de Acido Cítrico;
- 2) Esvaziar a célula e lavá-la em água corrente;
- 3) Preencher a célula com solução de 50% de concentração de Ácido Cítrico e deixá-la em repouso por 24 hs;

## 4) Esvaziar a célula e lavá-la em água corrente;

Apesar da recomendação do fabricante, os ensaios contidos neste trabalho para determinação das taxas médias de produção e produtividade deste arranjo foram realizados sem submeter a célula a este procedimento, para que dessa forma, estudo comparativo confiável entre os 3 arranjos fosse possível (uma vez que os outros dois protótipos não sofreram tal processo).

## Montagem da célula

O processo de montagem da célula Mighty-Mite exigiu para sua montagem, além dos itens descritos como seus componentes, colas especiais com resistência a temperaturas de até 100°C e de característica inerte para não contaminar a solução. Todas as peças montadas receberam uma camada de cola para sua fixação. A Figura 58 mostra alguns dos passos de montagem.



Figura 58 – Etapas de Montagem da Célula Mighty-Mite.

## **Resultados Obtidos**

Os Anexo O, Anexo P, Anexo Q, Anexo R, Anexo S, Anexo T, Anexo U, Anexo V e Anexo W mostram os valores médios para grandezas como Tensão [V], Corrente [A], Tempo [h:mm:ss] e Temperaturas [°C] medidos durante os ensaios.

## 4. RESULTADOS E ANÁLISE DOS DADOS

## 4.1 ANÁLISE COMPARATIVA DE PARÂMETROS EM UM MESMO ARRANJO

## A. Testes Comparativos para Determinação da Tensão de Operação

Como citado na subseção 2.3.3 – Eletrólise do Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica, em um processo real de eletrólise os eletrodos não podem operar sob tensão de equilíbrio E<sup>o</sup><sub>tn</sub>, que de fato representa um valor de tensão aplicada à célula em um cenário de operação ideal. O processo real apresenta perdas, que podem ser representadas em termos de valores de tensão pelas componentes E<sub>ohm</sub>, E<sub>act</sub> e E<sub>con</sub>.

Estas "não idealidades do processo" aumentam a tensão requerida pelo sistema para seu funcionamento, fazendo com que maior tensão entre os eletrodos seja necessária para que a transferência de elétrons possa ocorrer.

O diagrama da Figura 59 abaixo mostra as tensões envolvidas neste processo e suas relações.

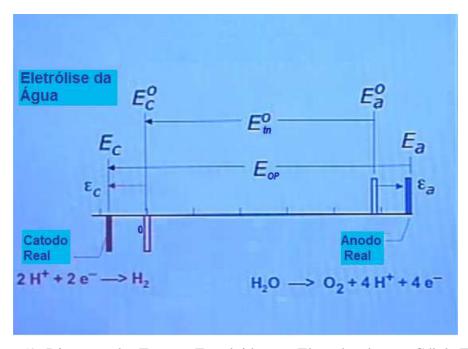


Figura 59- Diagrama das Tensões Envolvidas nos Eletrodos de uma Célula Eletrolítica (adaptado e traduzido de (Stuve, 2005))

## Onde:

 $E_C^o$  = Tensão no Catodo (Ideal). A condições normais de temperatura e pressão vale 0 [V];

 $E_a^o = \text{Tens}$ ão no Anodo (Ideal);

 $E^o_{tn}=$  Tensão de Equilíbrio =  $E^o_a-\ E^o_C\ [V]$  ;

 $E_C$  = Tensão no Catodo (Real);

 $E_a$  = Tensão no Anodo (Real);

 $E_{OP}$  = Tensão de Operação;

 $\varepsilon_a$  = Sobretensão no Anodo (Perdas);

 $\varepsilon_c$  = Sobretensão no Catodo (Perdas);

Nos testes realizados para Determinação da Tensão de Operação observou-se empiricamente que para que a reação de eletrólise ocorra de forma a produzir certa quantidade de gás, mesmo que apenas pequenas bolhas, o valor de tensão a ser aplicado entre os eletrodos necessita ser maior que a tensão termo-neutra  $E^o_{tn}=1,48$  [V]. Para a célula NanoStar o **valor mínimo** de tensão a ser aplicada para que a reação ocorra foi de 1,65 [V], o que representa 11,5% a mais que o valor teórico e uma sobretensão total  $\varepsilon_a + \varepsilon_c = 0,17$  [V]. Para a célula Mighty-Mite este valor foi de 2,0 [V] o que representa 35,1% a mais que o valor teórico e uma sobretensão total  $\varepsilon_a + \varepsilon_c = 0,52$  [V]. Para valores de tensão aplicada à célula

menores que os acima citados, não foi possível observar qualquer produção de gás e apenas correntes pequenas ( $\leq 0.8$  [A]) circulavam no sistema.

Já no que tange a operação otimizada da célula NanoStar determinou-se o valor da parcela ( $\varepsilon_a - \varepsilon_c$ ) onde o eletrolisador em questão apresentou melhor taxa de produtividade. Tem-se assim, que o potencial real aplicado entre eletrodos para que o processo de eletrólise ocorra no arranjo de eletrolisador proposto para expressiva produção de Gás Rico em Hidrogênio é:

$$E_{OP} = E_a - E_c = (E_a^0 + e_a) - (E_c^0 - e_c) = E_{tn}^0 + (\varepsilon_a - \varepsilon_c) = 1,65 + (2,0 - 1,65) = 2,0 [V]$$
(46)

Tal resultado foi estabelecido como parâmetro para os testes subsequentes de Determinação do Efeito da Concentração de Eletrólito.

A Tabela 3 abaixo mostra o resumo das Tabelas mostradas nos Anexos de I-N para as 6 sequências de testes realizados com a célula NanoStar, com os valores médios para Tensão entre Placas [V], Corrente Média aplicada à célula [A], Potência fornecida [W], Produção [ml/min], Produtividade [ml/Wmin] e Densidade de Corrente [A/cm²] para cada sequência utilizando-se solução de KOH 10%. Em amarelo, indicação dos resultados de menor e maior produtividade considerados para a análise comparativa.

Tabela 3 – Tabela Resumo dos Testes com a Célula NanoStar

TES	STE N.	CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO [%]	TENSÃO MÉDIA NA CÉLULA [V]	TENSÃO MÉDIA ENTRE PLACAS[V]	CORRENTE MÉDIA [A]	POTÊNCIA FORNECIDA[W]	PRODUÇÃO [ml/min]	PRODUTIVIDADE [ml/Wmin]	DENSIDADE DE CORRENTE [A/cm2]
	2A	10%KOH	6,74	1,69	3,26	21,99	46,54	2,12	0,03
	1	10%KOH	7,97	1,99	5,55	44,43	111,21	2,52	0,06
	3	10%KOH	8,25	2,06	7,6	62,67	195,97	3,12	0,08
	8	10%KOH	8,12	2,03	12,77	103,69	480,2	4,63	0,13
	11	10%KOH	9,33	2,33	12,63	117,87	486,14	4,12	0,13
	7	10%KOH	10,63	2,66	24,28	257,92	2696,24	10,43	0,26

### Pela Tabela 3, observa-se:

- A produção de Gás Rico em Hidrogênio dada em [ml/min] apresentou aumento diretamente proporcional ao aumento da tensão aplicada entre os eletrodos em todas as sequências de teste.
- 2. Valores de produção [ml/min] e produtividade [ml/Wmin] são diretamente proporcionais à densidade de corrente na célula.
- 3. A maior produção em [ml/min] e também a maior produtividade em [ml/Wmin] alcançadas neste conjunto de testes foi no teste 7 (Anexo L) alimentação através da bateria do Gol CHT 1.0 para Eop=2,66 e Im=24,3A. Entretanto, tais condições extrapolam os limites térmicos de operação do sistema (potência de operação ~ 300W), não permitindo o funcionamento do sistema a médio e longo prazo sob tais condições. No teste em questão houve aumento da temperatura média da solução de 6,7°C em apenas 48 segundos de operação (tempo gasto para produção de 2 litros de gás). Uma projeção da evolução da temperatura foi calculada para estas condições (progressão linear) e concluiu-se que para 10 minutos de operação o sistema alcançaria uma Top = 107,25°C. Tal temperatura inviabiliza o sistema proposto, pois este almeja operar a baixas pressões e a temperaturas inferiores a 90°C. Para 107,25°C a água que forma a solução eletrolítica sofre evaporação e muda para o estado gasoso inviabilizando totalmente o processo de eletrólise no arranjo em questão.
- 4. A partir do conjunto de ensaios realizados com a Célula NanoStar KOH 10% constatou-se valor de tensão entre placas de 2,0 V para operação otimizada do sistema. A taxa de produção de gás cresceu acompanhando o aumento da corrente e da tensão aplicadas à célula, porém comparando-se os valores de produção e produtividade dos testes 8 (Anexo M) e 11 (Anexo N), onde a corrente fornecida à célula, com a ajuda do CCPWM, foi mantida relativamente constante (~12,7A) e a tensão média entre placas sofreu aumento de 2,03V para 2,33 V, a produção apresentou aumento insignificante e a relação de produtividade diminui. Indicando que a parcela superior a 2,0V aplicada à célula não se transforma em energia de reação, ou seja, transforma-se em perdas do sistema. Esta afirmação é confirmada ao observar-se que o teste 11 apresentou aumento de temperatura maior ao observado em

mesmo período de tempo do teste 8. Tal comportamento pode ser mais bem observado na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4 – Comparação entre as Temperaturas de Operação dos Testes 8 e 11 nos primeiros 5 minutos de operação

		CÉLULA		SOLU	ÇÃO
TESTE N.	ΔT [h:mm:ss]	T[ºC]	ERRO [+/-ºC]	T[ºC]	ERRO [+/-ºC]
8	00:05:53	35	1,5	34,3	2
11	00:04:07	37	1,5	38,3	2

A Tabela 5 abaixo mostra o resumo das Tabelas mostradas nos Anexos O-W para as 9 sequências de testes realizados com a célula Mighty-Mite, com os valores médios para Tensão entre Placas [V], Corrente Média aplicada à célula [A], Potência fornecida [W], Produção [ml/min], Produtividade [ml/Wmin] e Densidade de Corrente [A/cm2] utilizando-se solução de E-22 e 1 sequência utilizando KOH puro como eletrólito. Em amarelo, indicação dos resultados de menor e maior produtividade considerados para a análise comparativa.

Tabela 5- Tabela Resumo dos testes com a Célula Mighty-Mite.

TESTE N.	CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO [%]	TENSÃO MÉDIA NA CÉLULA [v]	TENSÃO MÉDIA ENTRE PLACAS[V]	CORRENTE MÉDIA [A]	POTÊNCIA FORNECIDA[W]	PRODUÇÃO [ml/min]	PRODUTIVIDADE [ml/Wmin]	DENSIDADE DE CORRENTE [A/cm2]
12	10%E-22	10,21	2,04	2,19	47,87	47,87	2,15	0,16
16	10%E-22	10,43	2,09	5,02	52,32	163,34	3,12	0,37
14	10%E-22	11,51	2,30	4,78	54,97	196,17	3,57	0,35
15	10%E-22	11,50	2,30	4,91	56,52	210,89	3,73	0,36
13	10%E-22	11,53	2,31	4,33	49,86	129,30	2,59	0,32
20	20%E-22	11,78	2,36	7,93	93,35	382,43	4,10	0,58
10	10%E-22	12,76	2,55	5,99	76,36	290,64	3,81	0,44
21	20%E-22	12,89	2,58	8,09	104,36	514,41	4,93	0,59
9	10%KOH	13,01	2,6	4,93	64,13	237,87	3,70	0,36

Observa-se que na célula Mighty-Mite para um valor de tensão aplicada entre placas de 2,0 [V] as grandezas produção e produtividade apresentaram seus menores valores – Sequência de Testes 12 (Anexo Q) - com bastante similaridade aos valores encontrados no teste da NanoStar com 1,69 [V] entre placas – Sequência de Testes 2A (Anexo J). Testes com

tensão média entre placas de aproximadamente 2,30[V] e 2,60[V] foram realizados em seguida.

Pode-se notar através dos ensaios que o valor de tensão aplicada entre as placas de um eletrolisador varia com o valor da distância entre as placas deste, ou seja, varia para cada arranjo testado. De acordo com as equações (38) e (45) a distância entre placas da célula Mighty-Mite é de aproximadamente 6,4 vezes a distância entre placas da célula NanoStar, sendo elas de 1,25 [mm] e 7,95 [mm] respectivamente.

Quanto menor a distância entre placas de um eletrolisador menor será sua resistência elétrica e menor será também a tensão que deve ser aplicada à célula para que a reação de eletrólise ocorra. Sendo assim, busca-se no desenvolvimento de eletrolisadores distâncias pequenas para se alcançar uma diminuição da resistência elétrica entre os eletrodos e com isso minimizar as perdas e aumentar a eficiência do processo. As distâncias entre placas para os três arranjos aqui estudados são:

- 1) Distância entre placas da célula NanoStar: 1,25 [mm];
- 2) Distância entre placas da célula SeedStar: 2,125 [mm];
- 3) Distância entre placas da célula Mighty-Mite: 7,95 [mm];

A Figura 60 apresenta a produtividade em [ml/Wmin] das células NanoStar e Mighty-Mite concentração 10% para as diferentes tensões entre placas a que estas foram submetidas. Para a tensão entre placas de 2,30 V foi utilizada a média dos valores de produtividade da sequência de testes 13 (Anexo R), 14 (Anexo S) e 15 (Anexo T) com a célula Mighty-Mite (as diferenças de produção e produtividade observadas nestas 3 sequências serão discutidas na *seção 4.2 C- Análise do Comportamento Térmico do Sistema*).

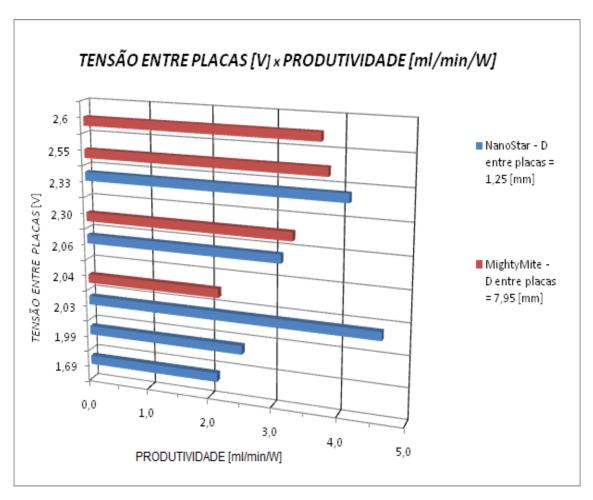


Figura 60 – Tensão entre Placas x Produtividade para Células NanoStar e Mighty-Mite

Observando o gráfico nota-se que maiores valores de produtividade do sistema Mighty-Mite foram alcançados para tensões entre eletrodos na faixa de 2,60 [V]. Encontrou-se na prática o valor mínimo de tensão a ser aplicada para que a reação ocorra de aproximadamente 2,0 [V] para o sistema eletrolisador utilizado neste teste. Para valores menores que 2,0 [V] entre placas, ou seja, para valores de tensão aplicada à célula menor que aproximadamente 10 [V] observou-se pequena produção gás e apenas pequenas correntes circulavam no sistema ( $\leq 1$  [A]). Dessa forma, tem-se para este arranjo:

$$E_{OP} = E_a - E_c = (E_a^0 + e_a) - (E_c^0 - e_c) = E_{tn}^0 + (\varepsilon_a - \varepsilon_c)$$
$$= 2.0 + (2.60 - 2.0) = 2.6 [V]$$
(47)

Ao selecionarmos as sequências de testes com maiores valores de produtividade para uma mesma concentração de eletrólito (10%) dos três arranjos propostos e ao se relacionar a distância entre placas com a tensão aplicada entre os eletrodos nestes testes gerou-se o gráfico da Figura 61 abaixo, que indica uma relação diretamente proporcional entre estas duas grandezas. Ou seja, quanto maior o espaçamento aplicado entre as placas de um eletrolisador sem separação de gases maior o valor de tensão que deve ser fornecido ao sistema. Para os arranjos propostos o gráfico representa a relação Tensão entre Placas V [V] x Distância entre placas d [mm].

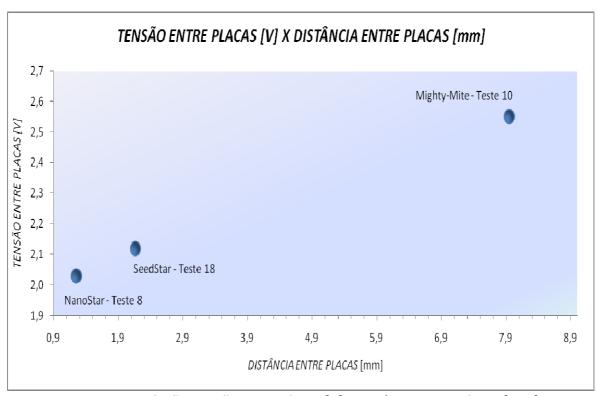


Figura 61 – Relação Tensão entre Placas [V] x Distância entre Placas [mm]

## B. Testes Comparativos para Determinação da Influência da Concentração de Eletrólito

A Tabela 6 a seguir mostra os valores médios para Tensão entre Placas [V], Corrente Média aplicada à célula [A], Potência fornecida [W], Produção [ml/min], Produtividade [ml/Wmin] e Densidade de Corrente [A/cm²] para as 8 sequências de testes realizados com a célula SeedStar, utilizando-se solução de KOH de 10%, 15% e 20%. Mostra também, os resultados dos ensaios onde uma mistura de KOH, ácido cítrico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> e Uréia CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O foi

utilizada como eletrólito com concentrações de 15%, 20% e 30%. Estes ensaios foram realizados com o intuito de se gerar indicativos a respeito da quantidade de eletrólito que deve ser adicionada à água destilada para composição da solução eletrolítica de modo a obter relação melhorada de produção de gás por unidade de tempo. Em amarelo, indicação dos resultados de menor e maior produtividade considerados para a análise comparativa.

Tabela 6 – Tabela Resumo dos Testes com a Célula SeedStar

TESTE N.	CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO [%]	TENSÃO MÉDIA NA CÉLULA [V]	TENSÃO MÉDIA ENTRE PLACAS[V]	CORRENTE MÉDIA [A]	POTÊNCIA FORNECIDA [W]	PRODUÇÃO [ml/min]	PRODUTIVIDADE [ml/Wmin]	DENSIDADE DE CORRENTE [A/cm2]
2B	10%KOH	9,96	1,66	3,28	32,63	49,54	1,52	0,03
4	10%KOH	12,36	2,06	9,35	115,60	251,26	2,17	0,10
5	15%KOH	12,06	2,01	12,19	147,07	284,95	1,94	0,13
17	15%E-22	12,59	2,10	11,93	150,12	406,07	2,70	0,13
6A	20%KOH	11,88	1,98	13,94	165,58	411,23	2,51	0,15
6B	20%KOH + SIMETICONA	12,17	2,03	11,99	145,89	414,69	2,84	0,13
18	20%E-22	12,72	2,12	12,23	155,48	674,95	4,34	0,13
19	30%E-22	12,49	2,08	12,76	159,37	712,04	4,47	0,13

#### Pela tabela acima observa-se:

- 1. A produção de Gás Rico em Hidrogênio dada em [ml/min] apresentou aumento diretamente proporcional ao aumento da concentração de eletrólito.
- 2. Comparando-se os resultados dos testes 5 (Anexo C) e 6B (Anexo E), onde tensão e corrente aplicados à célula foram mantidos relativamente constantes, tem-se um aumento de 47% na produção de gás [ml/min] e 46% na produtividade [ml/Wmin] para um aumento de 33% na concentração de eletrólito.

- 3. A sequência de teste 5 (15% KOH) apresentou produtividade menor que para uma concentração de 10% de eletrólito. Este comportamento deve-se à presença de quantidade significativa de espuma no sistema.
- 4. Comparando-se os resultados obtidos dos testes 6B e 18 (Anexo G), onde neste ultimo usou-se a mistura E-22 como eletrólito, os valores de produção de gás [ml/min] e produtividade [ml/Wmin] para a mesma concentração de 20% apresentaram crescimento de 64% e 52% respectivamente. Indicando que presença de espuma no sistema prejudica significativamente a operação do conjunto;
- 5. Todos os testes realizados com a mistura E-22 apresentaram valores maiores de produção e produtividade quando comparados ao testes com mesma concentração de KOH. Demonstrando o significante impacto que a presença de espuma gera e estabelecendo a necessidade de eliminação desta do sistema;
- 6. Acréscimo na concentração de eletrólito de 20% para 30% não resultou em proporcional aumento de produção de gás [ml/min], como observado nos acréscimos de 10% para 15% e depois para 20%, o que indica uma saturação da solução na concentração de 30%.
- 7. Valores de corrente exigidos pela célula além de serem proporcionais à tensão aplicada mostraram-se também com comportamento diretamente proporcional à quantidade de eletrólito na solução. Comparando-se os resultados dos testes 4 (Anexo B) e 6A (Anexo D), ambos sem aplicação do CCPWM, e onde a concentração de eletrólito passou de 10% para 20%, ou seja, um aumento de 100%, a corrente exigida pela célula apresentou crescimento de 50%.
- 8. Testes com concentração 30% de KOH não foram realizados como previsto na elaboração da metodologia dos ensaios, devido à produção de espuma dentro do eletrolisador durante os ensaios com concentração superior a 10%. Este ponto é mais bem elucidado a seguir.

De acordo com informações coletadas através de publicações de pesquisadores que já desenvolvem estudo neste campo, decidiu-se pela faixa de valores de 10% a 30% de concentração para realização dos testes de *Determinação da Influência da Concentração de Eletrólito* no sistema eletrolisador compacto sem separação de gases proposto. Esta decisão baseou-se, para seu limite inferior (10%), em certa unanimidade nas fontes de pesquisa de que para concentrações inferiores a esta não se alcança expressiva produção de gás. Isso pode ser facilmente entendido se considerarmos que valores inferiores a 10% de concentração não proporcionam à solução suficiente condutividade elétrica para que um transporte eficiente de íons ocorra entre os eletrodos. E no outro extremo, o seu limite superior (30%), foi determinado baseando-se em total falta de referência para valores acima deste.

Após tal determinação, iniciou-se a realização das sequências de testes e delicado problema foi enfrentado: o surgimento de espuma dentro do eletrolisador. No ensaio de 10% alguma espuma surgiu nos primeiros 1 ou 2 minutos de funcionamento e logo em seguida cessou-se a produção de espuma e o sistema operou normalmente em todas as sequências. Este comportamento foi observado inclusive nas sequências de teste da célula NanoStar KOH 10% entretanto, foi na célula SeedStar que maior quantidade de espuma foi observada.

Nos testes com concentração KOH 15% o volume de espuma produzida aumentou consideravelmente, principalmente nos primeiros 2 minutos de operação. Espuma esteve presente durante todos os testes KOH 15% porém, após momento inicial sua produção estabilizou-se apesar de estar presente em quantidade expressiva e indesejável no eletrolisador e reservatório durante todo o tempo de operação e prejudicou bastante os resultados de produção e produtividade desta sequência de ensaios.

Já nos testes com concentração KOH 20% a produção de espuma apresentou um aumento substancial quando comparada a 15% e não se estabilizou. Grande quantidade de espuma foi produzida no eletrolisador, preencheu todo o espaço livre no reservatório e começou a circular na mangueira de saída do gás do reservatório, impossibilitando medições de temperatura da solução com o termômetro espeto e contaminando com eletrólito todo o sistema de medição de volume de gás produzido. A Figura 62 mostra esta situação durante os testes da célula SeedStar Conf.B3 com concentração 20% de KOH. Note a presença de espuma em todas as mangueiras de conexão, em especial na mangueira de saída do gás (conector superior do reservatório).

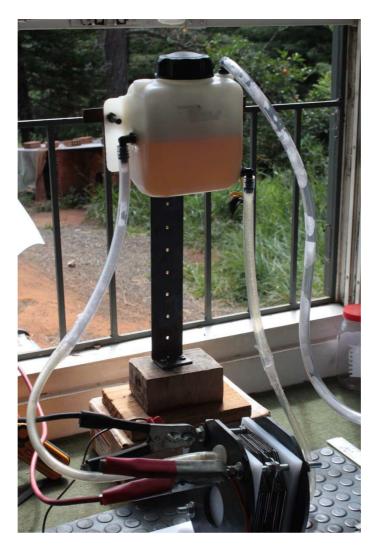


Figura 62 – Produção de Espuma durante testes na Célula SeedStar com 20% de concentração (teste 6A)

Em um cenário ideal tem-se como produto da eletrólise gás H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Na eventual presença de impurezas sejam elas presentes na água, eletrólito ou eletrodos outros subprodutos podem ser produzidos através do processo de eletrólise. Nos ensaios realizados, a presença de espuma deveu-se ao fato de contaminantes no interior do eletrolisador. O processo de limpeza a que todas as partes componentes do eletrolisador sofreram antes da montagem da célula, manuseio das peças com luva e em ambiente limpo e protegido, bem como o uso de água destilada para formar a solução condutora são medidas aplicadas para minimizar o quanto possível esta contaminação, principalmente por gorduras, e consequentemente a presença deste subproduto indesejável no sistema.

Apesar de tais medidas contribuírem na contenção deste efeito estas não garantiram um sistema livre de espuma quando operando a concentrações da solução maiores que 15%. Acredita-se que o principal responsável pela produção da espuma nos sistemas propostos são impurezas presentes na superfície do eletrodo, provenientes dos processos de fabricação, tratamento e corte a que as chapas de aço inox sofrem. Na tentativa de solucionar este problema uma pesquisa de mercado a respeito de substâncias que agem como anti-espumante foi realizada e encontrou-se algumas referências ao uso de simeticona como anti-espumante em sistemas compactos de produção de Gás Rico em Hidrogênio. As principais referências a esta possível solução foram encontradas em sites e fóruns bastante acessados pelos aqui chamados "pesquisadores independentes". A empresa comercializadora de simeticona para este fim e que forneceu a substância utilizada nesta pesquisa é a (No Hybrids Company, 2013).

Simeticona é um composto químico de 93% a 96% de polidimetilsiloxano e sílica (Wikipedia, 2013). É bastante usado como fármaco para problemas gastro-intestinais, pois apresenta a característica de diminuir a tensão superficial dos líquidos em que entra em contato facilitando o rompimento de bolhas de gás aderidas ao líquido. Nas referências encontradas sugere-se a adição de 3 gotas de simeticona para cada 1,5 litros de solução (No Hybrids Company, 2013).

Tal substância foi então adicionada à solução eletrolítica KOH 20% na quantidade recomendada e a sequência de teste 6B foi realizada. Notou-se sutil diminuição na quantidade de espuma produzida, de forma a não operar grande efeito na situação "espumante" do sistema. Comparando-se os resultados das sequências de teste 6A com KOH 20% e 6B com KOH 20% + 3 gotas de simeticona, que apresentam tensão de operação relativamente constante, observa-se uma diminuição nos valores de corrente exigidos pela célula como também aumento na produtividade do sistema em [ml/Wmin]. Atribui-se este aumento de produtividade ao efeito da simeticona, que apesar de visualmente não ter sido notada efetiva melhora na quantidade de espuma (espuma continuou sendo produzida e continuou circulando em todas as mangueiras), apresentou aumento nos valores médios de produção e produtividade através de uma sutil diminuição na quantidade de espuma.

Após a realização da sequência de teste 6B a célula foi mantida em operação por aproximadamente 1 hora para observação da ação do anti-espuma. Gradualmente foram

adicionadas mais gotas de simeticona à solução, chegando-se a um total de 8 gotas para 1,5 l de solução. Não se alcançou um nível praticável de produção de espuma mesmo com a adição de quase 3 vezes a quantidade recomendada pelo vendedor.

Alternativas levantadas na pesquisa de soluções para a presença de espuma no eletrolisador compacto foram então, discutidas e testada na tentativa de diminuir a quantidade de espuma no sistema e até mesmo anulá-la. Esta pesquisa aconteceu principalmente entre material e fóruns de discussão bastante utilizados pelos chamados "pesquisadores independentes". Resultado bastante satisfatório foi alcançado com a adição de pequenas quantidades de ácido cítrico e uréia à solução. A presença de 50g de uréia e 90g de ácido cítrico em 1 litro de solução com concentração de 20% de KOH produziu ótimo efeito. Pequena produção de espuma aconteceu nos primeiros minutos de operação e estabilizou-se logo após, mantendo-se em nível bem pequeno e sem causar os efeitos indesejáveis antes presentes. Esta mistura de hidróxido de potássio KOH, ácido cítrico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> e uréia CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O recebe o nome de E-22 e é sugerida e comercializada pelo fabricante da célula Mighty-Mite, a empresa D & N Engineering (D&N Automotive Engineering, 2012).

O gráfico da Figura 63 a seguir resume o comportamento da produtividade do sistema em relação à concentração de eletrólito para a célula SeedStar.

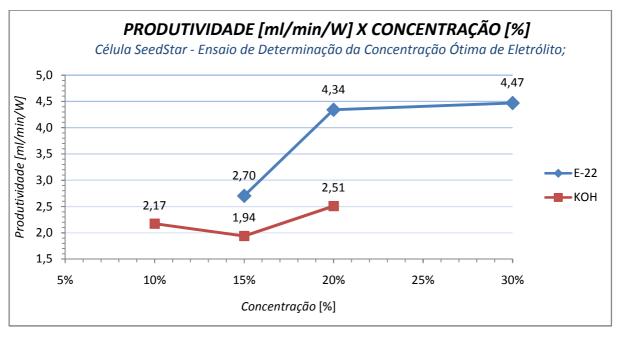


Figura 63 – Produtividade [ml/Wmin] x Concentração de Eletrólito [%] da Célula SeedStar

A Figura 64 abaixo mostra o comportamento da produção de Gás Rico em Hidrogênio em relação à concentração de eletrólito para a célula SeedStar.

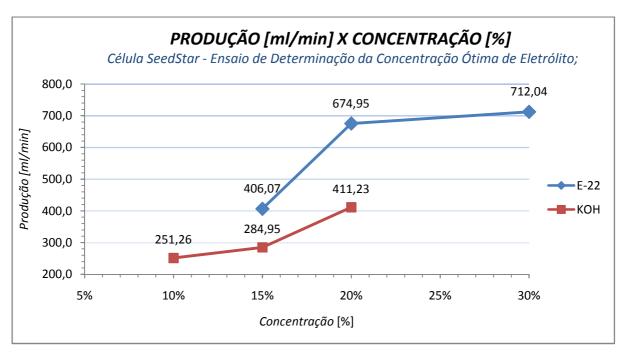


Figura 64 - Produção de Gás Rico em Hidrogênio [ml/min] x Concentração de Eletrólito [%] da Célula SeedStar

Observando ambos os gráficos nota-se comportamento similar dos parâmetros produção [ml/min] e produtividade [ml/Wmin] em relação à concentração da solução. Para concentração de KOH 15% houve uma diminuição nos parâmetros de produção devido à presença de espuma, problema que foi solucionado com a utilização da mistura E-22. Testes com concentração E-22 15% apresentaram acréscimo de 42,5% e 39,2% nos parâmetros produção [ml/min] e produtividade [ml/Wmin] respectivamente para as mesmas condições de alimentação da célula. A adição de 20% de eletrólito em peso na solução gerou as melhores respostas do sistema, apresentando resultados crescentes em relação à concentrações mais baixas e sem saturar a solução.

# 4.2 ANÁLISE COMPARATIVA DE PARÂMETROS ENTRE DIFERENTES ARRANJOS

## C. Análise do Comportamento Térmico do Sistema

Temperaturas de diversos pontos do sistema foram medidas durante as sequências de testes realizadas com os três diferentes arranjos de eletrolisadores compactos propostos neste estudo. As tabelas constantes dos Anexos mostram além dos valores das grandezas de alimentação elétrica do sistema e do tempo transcorrido para a produção de cada 500 ml de Gás Rico em Hidrogênio também as temperaturas medidas nos seguintes pontos do sistema:

- A. Corpo do eletrolisador (instrumento usado: termômetro infravermelho Fluke 62MAX);
- B. Pontos de contato elétrico positivo e negativo (instrumento usado: termômetro infravermelho Fluke 62MAX);
- C. Ponto de conexão entre eletrolisador e mangueiras para células NanoStar e
   SeedStar (instrumento usado: termômetro infravermelho Fluke 62MAX);
- D. Superfície do reservatório para células NanoStar e SeedStar (instrumento usado: termômetro infravermelho Fluke 62MAX);
- E. Solução eletrolítica (instrumento usado: termômetro de espeto ITTE350);

A Figura 65 apresenta exemplo de como foram medidas as temperaturas do sistema durante os ensaios. Para medidas de temperatura na superfície do reservatório bem como para o corpo da célula Mighty-Mite observou-se experimentalmente que as maiores temperaturas são registradas no nível correspondente ao topo da solução, ou seja, no limiar entre líquido e gás e, sendo assim todas as temperaturas registradas para tais componentes do sistema foram tomadas no ponto de maior valor, como mostrado nas fotos a seguir.



Figura 65 – Tomadas de Temperatura do Sistema

As Figuras de 66 a 88 a seguir mostram os gráficos gerados a partir das tabelas de testes (Anexos A-W) e mostram as curvas de Temperatura Média [°C] X Tempo Médio [h:mm:ss] para cada uma das sequências de testes realizadas com as células NanoStar, SeedStar e Mighty-Mite. Observa-se claramente que para operação em curto e médio prazo a evolução da temperatura de operação do sistema apresenta comportamento linear em relação ao tempo e é proporcional ao valor da corrente aplicada à célula.

Máximas temperaturas alcançadas durante os ensaios não ultrapassaram 60 °C. Entretanto considerações para operação em longo prazo ( $t \ge 2$  horas) a respeito da aplicação de elemento limitador de corrente fazem-se necessárias, pois, sem a presença deste existe um "efeito avalanche" no sistema que consiste basicamente na seguinte sequência de eventos: a célula inicia sua operação e sua temperatura começa a aumentar, este aumento de temperatura contribui para uma demanda maior de corrente no sistema, mais corrente mais calor, e assim continua até que os limites térmicos do sistema sejam ultrapassados e com isso operação e integridade física dos componentes fica comprometida. O componente limitador de corrente escolhido foi um CCPWM — Constant Current Pulse Width Modulation, sua aplicação e funcionamento serão explicados logo após os gráficos do comportamento térmico do sistema.

## Célula NanoStar

A Tabela 7 sintetiza os valores de temperaturas medidas nos pontos 1) e 5) bem como os respectivos erros destas medidas para as sequências de testes com a célula NanoStar. Para este arranjo temperatura máxima de operação alcançada pelo sistema foi de 41,5 [°C] na sequência de testes 8 (Anexo M) que teve tempo de operação de 20 minutos com corrente média passando pela célula de 12,77 [A].

As Figura 66, Figura 67, Figura 68, Figura 69, Figura 70 e Figura 71 mostram o comportamento da temperatura do sistema em relação ao tempo nos ensaios da célula NanoStar. O perfil linear de acréscimo da temperatura manteve-se inclusive para os testes com maior tempo de operação, de aproximadamente 1 hora (Figura 66 e Figura 67).

Tabela 7- Tabela Resumo das Temperaturas Medidas para Sequências de Testes NanoStar.

TESTE 2A	EVOLUÇÃO DAS TEMPERATURAS			
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	30,30	33,70	1,5	2
0:09:50	32,80	33,80	1,5	2
0:23:55	29,50	34,50	1,5	2
0:37:11	30,90	35,40	1,5	2
0:53:27	32,30	34,50	1,5	2
ΔT [ºC]	2,00	0,80		

TESTE 1	EVOLUÇÃO D	EVOLUÇÃO DAS TEMPERATURAS		
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	25,70	29,30	1,5	2
0:04:08	28,30	31,00	1,5	2
0:08:38	30,30	31,80	1,5	2
0:17:48	30,50	33,60	1,5	2
0:26:46	34,80	34,50	1,5	2
0:51:24	32,70	39,50	1,5	2
ΔT [ºC]	4,40	8,50		

TESTE 3	EVOLUÇÃO DA	AS TEMPERATURAS		
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	26,60	27,40	1,5	2
0:02:52	29,50	31,40	1,5	2
0:07:59	30,60	32,60	1,5	2
0:14:44	31,30	35,00	1,5	2
0:20:51	32,10	36,50	1,5	2
ΔT [ºC]	5,50	9,10		

TESTE 8	EVOLUÇÃO DAS TEMPERATURAS			
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	28,00	26,40	1,5	2
0:00:59	30,50	30,30	1,5	2
0:03:08	32,30	33,00	1,5	2
0:05:53	35,00	34,30	1,5	2
0:08:15	36,50	36,80	1,5	2
0:12:59	37,30	38,50	1,5	2
0:15:20	38,70	39,90	1,5	2
0:17:58	40,60	38,10	1,5	2
0:20:28	42,10	41,50	1,5	2
ΔT [ºC]	5,60	4,70		_

TESTE 11	EVOLUÇÃO D	AS TEMPERATURAS		
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-º॒C]
0:00:00	26,50	26,70	1,5	2
0:01:00	29,00	30,40	1,5	2
0:02:09	32,80	33,50	1,5	2
0:03:06	35,50	36,70	1,5	2
0:04:07	37,00	38,30	1,5	2
ΔT [ºC]	10,50	11,60		

TESTE 7	EVOLUÇÃO D	AS TEMPERATURAS		
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	23,30	23,50	1,5	2
0:00:15	24,70	25,90	1,5	2
0:00:28	26,50	26,46	1,5	2
0:00:39	27,10	28,60	1,5	2
0:00:48	27,40	30,20	1,5	2
ΔT [ºC]	4,10	6,70		

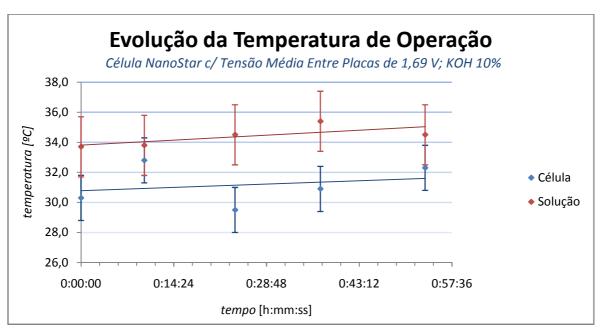


Figura 66 – Comportamento da Temperatura no Teste 2A Célula NanoStar

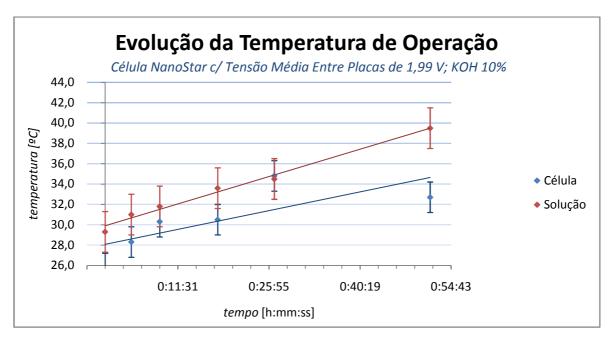


Figura 67- Comportamento da Temperatura no Teste 1 Célula NanoStar

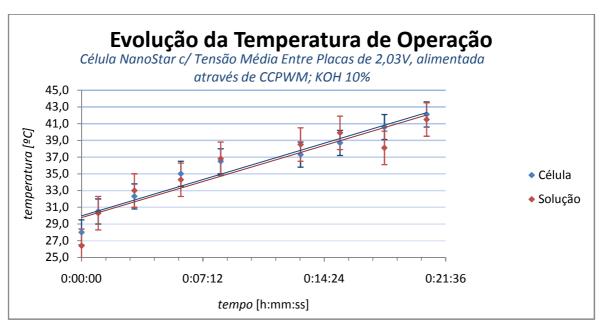


Figura 68– Comportamento da Temperatura no Teste 8 Célula NanoStar;

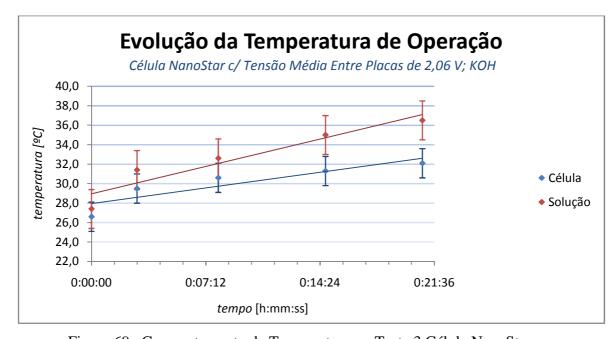


Figura 69- Comportamento da Temperatura no Teste 3 Célula NanoStar;

Maiores valores de ΔT [°C] foram alcançados para a sequência de testes 11 (Figura 70) com corrente média de 12,63 [V], o que representa uma densidade de corrente J de 0,13 [A/cm2] com tempo de operação de apenas 5 minutos. Ao compararmos o comportamento térmico do sistema para a sequência de testes 8 (Figura 68) aos resultados obtidos para a sequência de testes 11, tem-se que para uma mesma densidade de corrente (0,13 [A/cm2]),

mesma concentração de eletrólito (KOH 10%) e tempo de operação 5 vezes maior observouse menores variações de temperatura ΔT [°C]. A variação relativa entre estas duas sequências foi de 46% menor para temperatura da célula e 60% menor para temperatura da solução da sequência 8 em relação à sequência 11, esta significante diferença deve-se às sobretensões maiores sofridas pela célula para esta última sequência, que refletiram não apenas nas taxas de produção de gás como também no comportamento térmico do sistema eletrolisador.

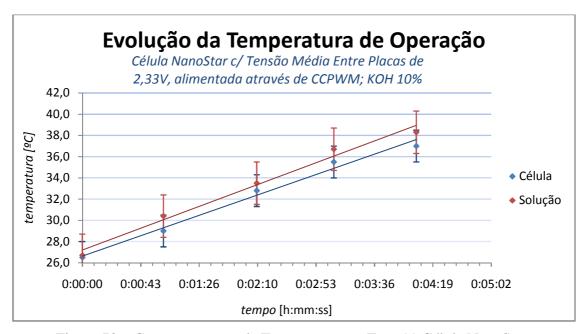


Figura 70 – Comportamento da Temperatura no Teste 11 Célula NanoStar;

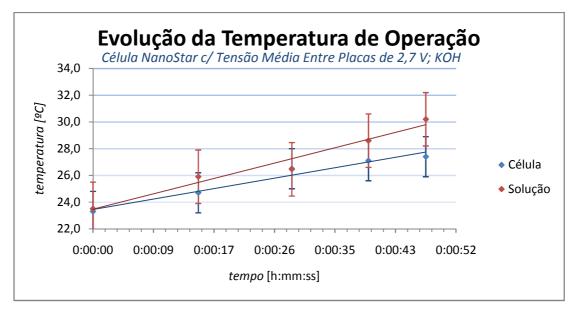


Figura 71 – Comportamento da Temperatura no Teste 7 Célula NanoStar;

## Célula SeedStar

A Tabela 8 sintetiza os valores de temperaturas medidas nos pontos 1) e 5) bem como os respectivos erros destas medidas para as sequências de testes com a célula SeedStar. Para este arranjo temperatura máxima de operação alcançada pelo sistema foi de 54,3 [°C] na sequência de testes 19 (Anexo H) que teve tempo de operação de apenas 2 e 1/2 minutos com corrente média passando pela célula de 12,76 [A].

Tabela 8- Tabela Resumo das Temperaturas Medidas para Sequências de Testes SeedStar.

TESTE 2B	EVOLUÇÃO DAS TEMPERATURAS			
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	29,10	29,70	1,5	2
0:13:11	30,80	29,90	1,5	2
0:27:27	35,90	35,40	1,5	2
0:42:32	39,20	38,70	1,5	2
0:55:44	39,30	39,30	1,5	2
ΔT [ºC]	10,20	9,60		

	TESTE 4	EVOLUÇÃO DAS TEMPERATURAS			
	ILJIL 4	EVOLUÇÃO D	AS TEIVIPENATURAS		
ı	TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA	ERRO SOLUÇÃO
	TEIVIPO [II.IIIII.55]	CELULA	SULUÇAU	[+/-ºC]	[+/-ºC]
	0:00:00	26,60	26,20	1,5	2
	0:02:10	28,10	31,10	1,5	2
	0:05:16	30,80	33,40	1,5	2
	0:08:48	33,60	36,20	1,5	2
	0:11:49	35,50	38,20	1,5	2
	Λτ [ <u></u> ΩΩ]	8 90	12 00		

TESTE 5	EVOLUÇÃO DAS TEMPERATURAS			
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	27,50	29,20	1,5	2
0:01:49	31,00	33,20	1,5	2
0:04:52	34,10	38,10	1,5	2
0:08:38	38,60	41,50	1,5	2
0:10:37	42,20	43,00	1,5	2
ΔT [ºC]	14.70	13.80		

TESTE 17	EVOLUÇÃO DAS TEMPERATURAS				
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA	ERRO SOLUÇÃO	
TENNI O [IIIIIII.55]	CLLODY	JOLOÇAU	LLOLA JOLOÇÃO	[+/-ºC]	[+/-ºC]
0:00:00	26,60	29,40	1,5	2	
0:01:12	29,50	35,00	1,5	2	
0:02:30	30,60	37,40	1,5	2	
0:03:35	31,30	38,30	1,5	2	
0:04:58	37,80	40,50	1,5	2	
ΔT [ºC]	11,20	11,10			

TESTE 6A	EVOLUÇÃO DAS TEMPERATURAS			
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	31,00	36,30	1,5	2
0:01:10	41,70	-	1,5	2
0:05:12	45,00	-	1,5	2
0:07:18	48,10	-	1,5	2
0:09:35	50,50	43,00	1,5	2
ΔT [ºC]	19,50	6,70		

TESTE 6B	EVOLUÇÃO DAS TEMPERATURAS			
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA	ERRO SOLUÇÃO
- 1		3020 9/10	[+/-ºC]	[+/-ºC]
0:00:00	34,00	33,70	1,5	2
0:01:26	35,10	-	1,5	2
0:04:02	37,20	-	1,5	2
0:06:58	42,60	-	1,5	2
0:09:00	47,00	42,80	1,5	2
ΔT [ºC]	13,00	9,10		•

TESTE 18	EVOLUÇÃO DAS TEMPERATURAS			
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	28,70	28,70	1,5	2
0:00:45	30,80	33,00	1,5	2
0:01:27	34,50	35,90	1,5	2
0:02:12	37,50	38,80	1,5	2
0:02:58	39,00	40,20	1,5	2
ΔT [ºC]	10,30	11,50		•

TESTE 19	EVOLUÇÃO DAS TEMPERATURAS			
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA	ERRO SOLUÇÃO
TEIVII O [II.IIIIII.33]	CLLOLA	JOLOÇÃO	[+/-ºC]	[+/-ºC]
0:00:00	45,40	43,00	1,5	2
0:00:46	47,60	48,30	1,5	2
0:01:28	49,50	51,80	1,5	2
0:02:08	51,50	52,00	1,5	2
0:02:49	54,00	54,30	1,5	2
ΔT [ºC]	8,60	11,30		

As Figura 72, Figura 73, Figura 74, Figura 75, Figura 76, Figura 77, Figura 78 e Figura 79 mostram o comportamento da temperatura do sistema em relação ao tempo nos ensaios da célula SeedStar. O perfil linear de acréscimo da temperatura manteve-se inclusive para os testes com maior tempo de operação, de aproximadamente 1 hora (Figura 72).

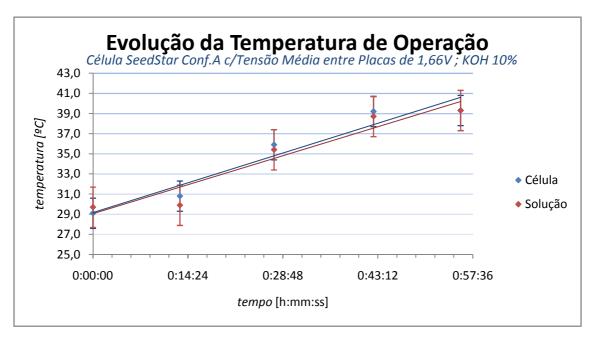


Figura 72 - Comportamento da Temperatura no Teste 2B SeedStar;

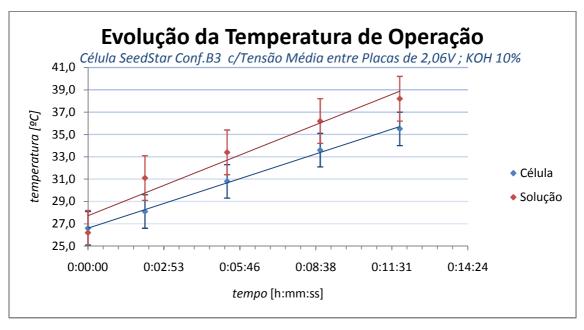


Figura 73 - Comportamento da Temperatura no Teste 4 SeedStar;

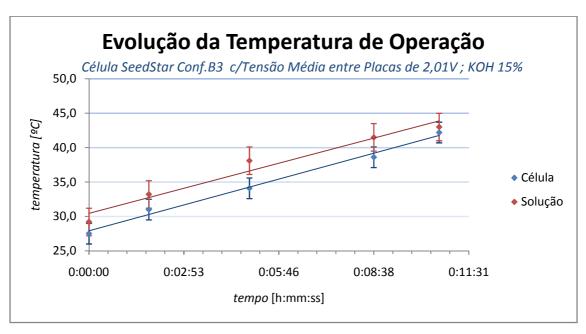


Figura 74 - Comportamento da Temperatura no Teste 5 SeedStar;

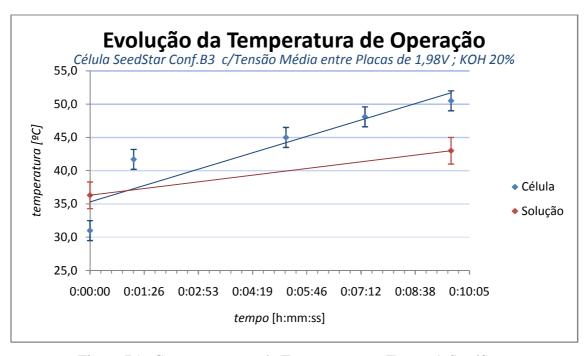


Figura 75 - Comportamento da Temperatura no Teste 6A SeedStar;

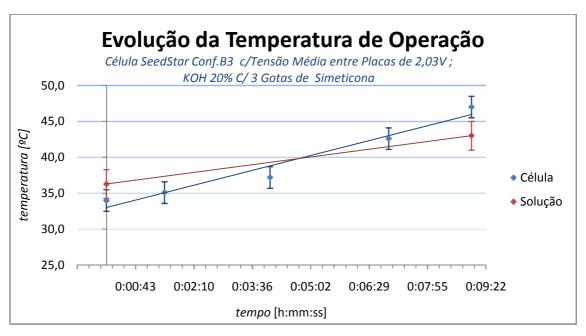


Figura 76 - Comportamento da Temperatura no Teste 6B SeedStar;

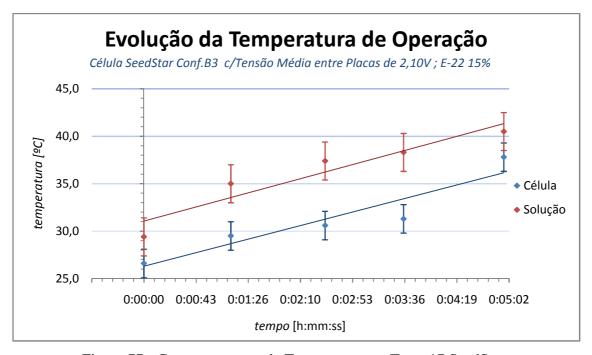


Figura 77 - Comportamento da Temperatura no Teste 17 SeedStar;

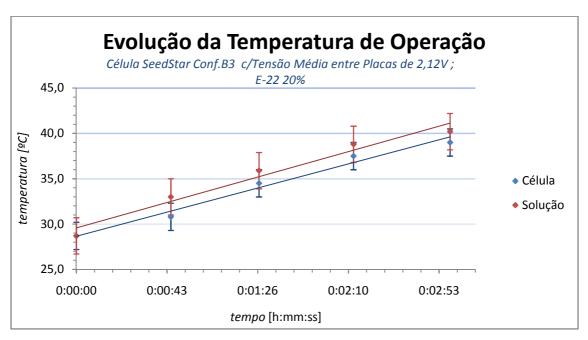


Figura 78- Comportamento da Temperatura no Teste 18 SeedStar;

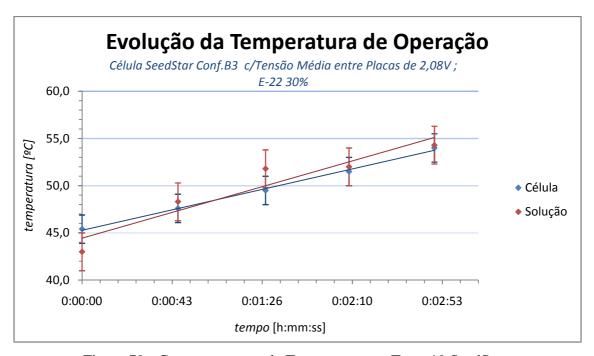


Figura 79 - Comportamento da Temperatura no Teste 19 SeedStar;

## Célula Mighty-Mite

A Tabela 9 sintetiza os valores de temperaturas medidas nos pontos 1) e 5) bem como os respectivos erros destas medidas para as sequências de testes com a célula Mighty-Mite. Para este arranjo temperatura máxima de operação alcançada pelo sistema foi de 60,2 [°C] na sequência de testes 16 (Anexo U) que teve tempo de operação de aproximadamente 27 minutos com corrente média passando pela célula de 5,02 [A].

As Figura 80, Figura 81, Figura 82, Figura 83, Figura 84, Figura 85, Figura 86, Figura 87 e Figura 88 mostram o comportamento da temperatura do sistema em relação ao tempo nos ensaios da célula Mighty-Mite. Aqui também o perfil linear de acréscimo da temperatura manteve-se inclusive para os testes com maior tempo de operação, de aproximadamente 40 minutos (Figura 80).

Tabela 9– Tabela Resumo das Temperaturas Medidas para Sequências de Testes Mighty-Mite.

TESTE 12	EVOLUÇÃO DAS	TEMPERATURAS		
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	29,40	33,80	1,5	2
0:10:51	31,00	-	1,5	2
0:21:23	33,20	-	1,5	2
0:31:50	32,30	-	1,5	2
0:41:49	35,20	39,20	1,5	2
ΔT [ºC]	5,80	5,40		

TESTE 14	EVOLUÇÃO DAS	TEMPERATURAS		
TEMPO [h:mm:s	s] CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	37,40	43,40	1,5	2
0:02:36	37,40	-	1,5	2
0:05:12	38,60	-	1,5	2
0:07:40	39,00	-	1,5	2
0:10:12	39,70	47,00	1,5	2
ΔT [ºC]	2,30	3,60		

TESTE 15	EVOLUÇÃO DAS	TEMPERATURAS		
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	38,70	44,70	1,5	2
0:02:32	39,00	-	1,5	2
0:05:00	39,20	-	1,5	2
0:07:32	40,00	-	1,5	2
0:09:55	41,20	48,60	1,5	2
0:12:00	41,20	48,40	1,5	2
0:14:13	41,50		1,5	2
0:16:35	42,30		1,5	2
0:18:49	42,40		1,5	2
0:21:06	42,40	52,10	1,5	2
ΔT [ºC]	3,70	7,40		

TESTE 16	EVOLUÇÃO DAS	TEMPERATURAS		
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	36,30
0:00:00	46,00	54,40	1,5	2
0:02:56	46,50	,	1,5	2
0:05:56	47,60	-	1,5	2
0:09:03	48,30	-	1,5	2
0:12:26	48,10	56,40	1,5	2
0:17:48	48,10	-	1,5	2
0:20:45	49,20	-	1,5	2
0:23:55	50,50	-	1,5	2
0:27:09	51,40	60,20	1,5	2
ΔT [ºC]	5,40	5,80		•

TESTE 21	EVOLUÇÃO DAS TEMPERATURAS			
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO
0:00:00	30,30	35,30	1,5	2
0:00:55	32,90	1	1,5	2
0:01:48	35,10	1	1,5	2
0:02:44	36,40	1	1,5	2
0:03:49	37,60	41,00	1,5	2
0:09:02	33,80	1	1,5	2
0:10:01	34,90	1	1,5	2
0:10:56	37,70	1	1,5	2
0:12:00	40,40	46,80	1,5	2
ΔT [ºC]	10,10	11,50		

TESTE 13	EVOLUÇÃO DA	AS TEMPERATURAS		
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	32,50	37,70	1,5	2
0:04:01	34,50	1	1,5	2
0:08:21	35,40	1	1,5	2
0:12:04	35,50	1	1,5	2
0:15:34	37,10	43,20	1,5	2
ΔT [ºC]	4,60	5,50		

TESTE 9	EVOLUÇÃO DA	AS TEMPERATURAS		
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	26,40	29,20	1,5	2
0:02:27	26,80	-	1,5	2
0:05:26	29,10	-	1,5	2
0:08:00	29,50	-	1,5	2
0:10:27	30,20	35,90	1,5	2
0:16:57	32,50	=	1,5	2
0:19:00	33,80	-	1,5	2
0:20:42	34,40	1	1,5	2
0:22:31	35,10	41,50	1,5	2
ΔT [ºC]	8,70	12,30		

TESTE 10	EVOLUÇÃO DAS TEMPERATURAS			
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	29,40	33,70	1,5	2
0:01:44	29,60	1	1,5	2
0:03:28	30,90	1	1,5	2
0:05:13	31,60	-	1,5	2
0:06:59	32,20	38,00	1,5	2
0:12:42	32,50	-	1,5	2
0:14:23	33,60	-	1,5	2
0:16:04	34,20	-	1,5	2
0:17:47	34,90	42,10	1,5	2
ΔT [ºC]	5,50	8,40		

			_	
TESTE 20	EVOLUÇÃO DA	AS TEMPERATURAS		
TEMPO [h:mm:ss]	CÉLULA	SOLUÇÃO	ERRO CÉLULA [+/-ºC]	ERRO SOLUÇÃO [+/-ºC]
0:00:00	32,80	39,00	1,5	2
0:01:20	33,30	=	1,5	2
0:02:42	34,20	=	1,5	2
0:04:28	36,30	-	1,5	2
0:05:27	37,60	44,90	1,5	2
0:11:22	33,80	1	1,5	2
0:12:47	33,20	1	1,5	2
0:14:17	35,10	-	1,5	2
0:15:20	39,40	47,00	1,5	2
ΔT [ºC]	6.60	8.00		

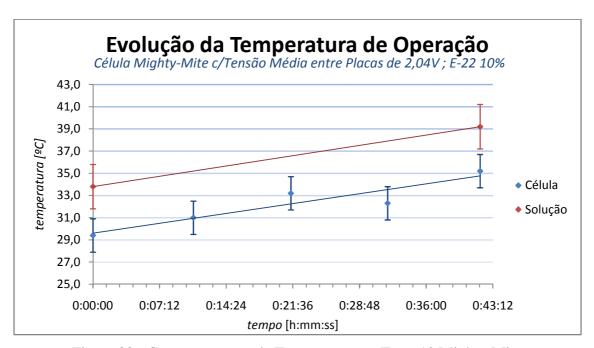


Figura 80 - Comportamento da Temperatura no Teste 12 Mighty-Mite

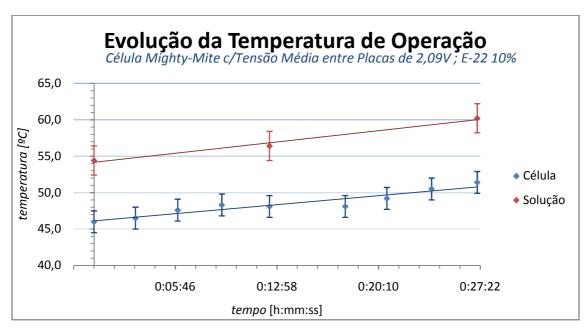


Figura 81- Comportamento da Temperatura no Teste 16 Mighty-Mite

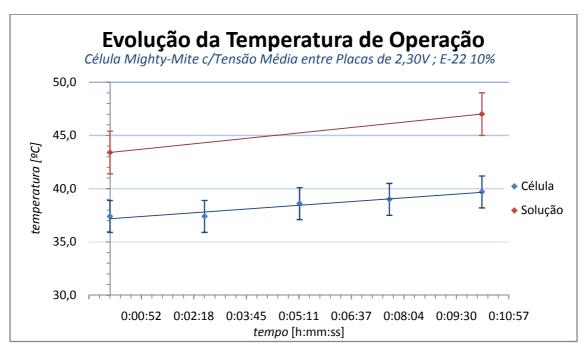


Figura 82 - Comportamento da Temperatura no Teste 14 Mighty-Mite

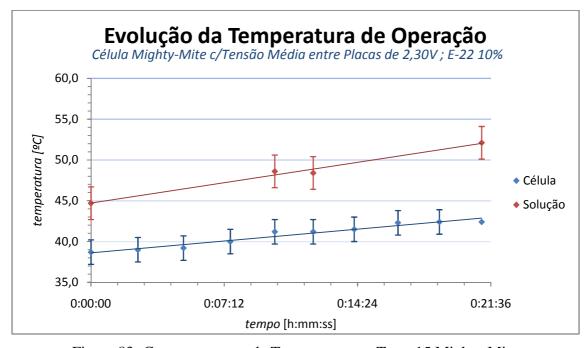


Figura 83- Comportamento da Temperatura no Teste 15 Mighty-Mite

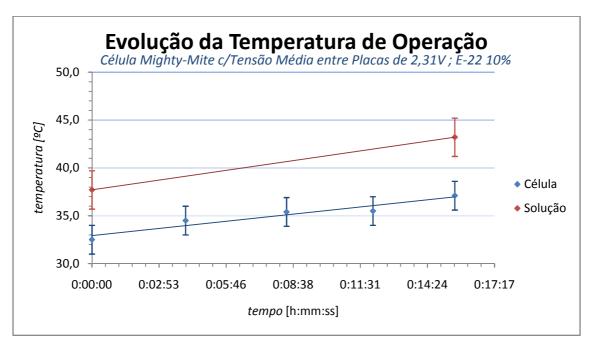


Figura 84 - Comportamento da Temperatura no Teste 13 Mighty-Mite

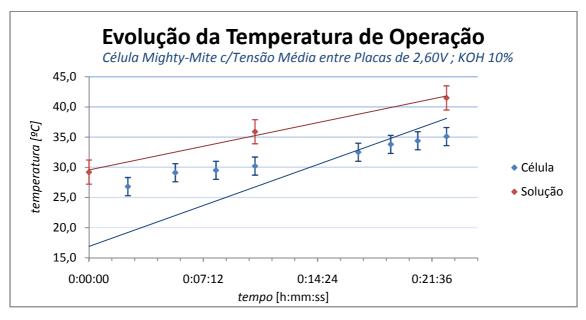


Figura 85 - Comportamento da Temperatura no Teste 9 Mighty-Mite

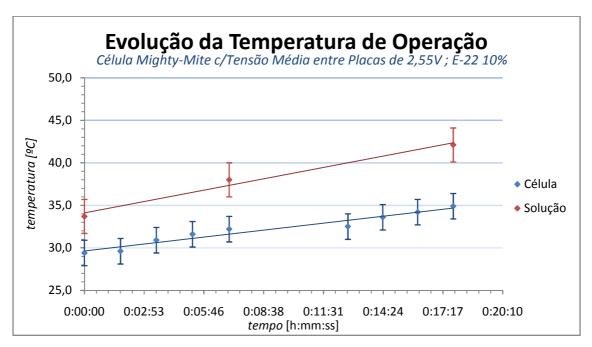


Figura 86- Comportamento da Temperatura no Teste 10 Mighty-Mite

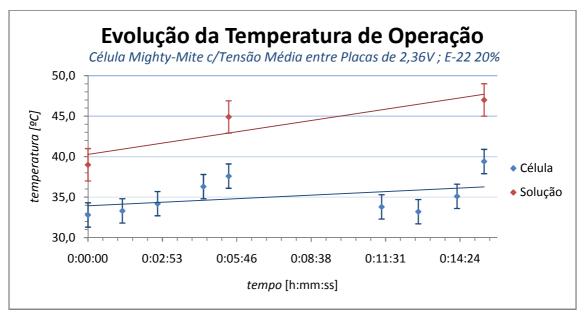


Figura 87 - Comportamento da Temperatura no Teste 20 Mighty-Mite

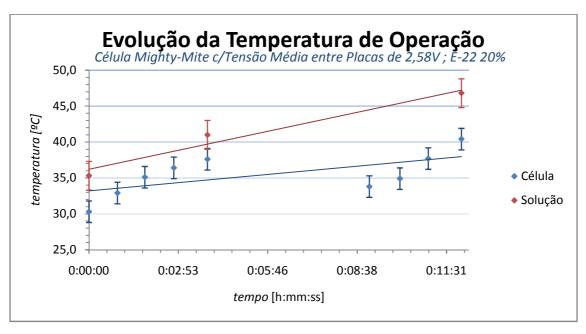


Figura 88- Comportamento da Temperatura no Teste 21 Mighty-Mite

#### Importância da Limitação de Corrente

Para que o "efeito avalanche" acima descrito não ocorra na operação em longo prazo utilizou-se um CCPWM para controle da corrente e consequentemente da potência entregue ao sistema. Este elemento limita a corrente que chega ao eletrolisador em um valor prédefinido e com isso limita também a temperatura que o sistema pode alcançar. A Figura 89 mostra como o CCPWM é ligado entre a fonte de tensão variável (ou bateria do carro quando for o caso) e a célula eletrolítica.

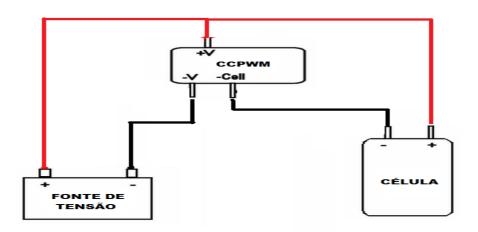


Figura 89 – Diagrama de Ligação do CCPWM

O funcionamento de um CCPWM pode ser explicado com analogia a um circuito imaginário formado por um interruptor de ação muito rápida e a carga que deve ser controlada (sistema eletrolisador). Quando o interruptor está aberto não há corrente no sistema e o valor da potência aplicada é zero. No instante em que o interruptor é fechado, a carga recebe a tensão total da fonte e o valor da potência aplicada é máximo. Variando-se entre estes dois estados obtém valores intermediários entre máximo e mínimo de potência entregue à carga.

A Figura 90 mostra o CCPWM utilizado nos testes de bancada desta pesquisa.

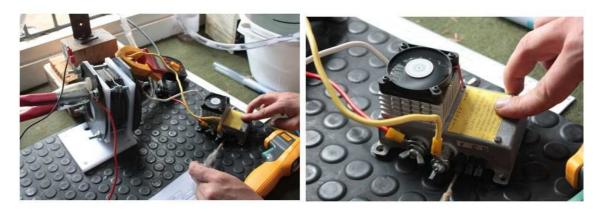


Figura 90 – CCPWM Utilizado nos Ensaios de Bancada

É possível neste elemento ajustar frequência, corrente e ciclo ativo através dos três potenciômetros que fazem parte do circuito. De acordo com o ajuste de limitação de corrente feito manualmente em um de seus potenciômetros o CCPWM varia a largura de pulso do sinal de tensão de forma a ajustar a tensão média entregue à célula. A Figura 91 mostra como um PWM em geral opera.

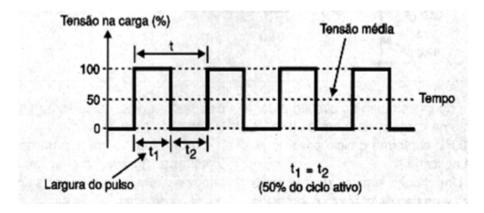


Figura 91 – Atuação de um PWM no Sinal Elétrico Entregue ao Sistema.

Continuando com a analogia de uma chave de atuação rápida, e aqui vale lembrar que ao invés de chave de atuação rápida o que temos na prática é um circuito eletrônico com dispositivos de estado sólido que agem como de forma a exercer o efeito de chaveamento muito rápido no sinal elétrico de saída. O intervalo de tempo  $t_1$  representa o tempo de condução do sinal de entrada e  $t_2$  representa o tempo de não condução. A composição destes dois tempos dá o ciclo ativo de operação, que no exemplo acima é de 50%, ou seja,  $t_1$ = $t_2$ : metade do tempo o circuito está conduzindo e a outra metade não.

Em outras palavras, para o exemplo acima, se a tensão de entrada for de 6 V, a célula recebe pulsos de 6 V mas se comporta como se, em média, recebesse uma alimentação de 3 V e através dela circulará uma corrente média que corresponde à metade da corrente máxima, que é aquela que circula quando 6 V são entregues. Através de um AmpOp o CCPWM compara o valor de corrente ajustado no potenciômetro com a corrente que passa pelo circuito, se esta for menor ou maior o CCPWM ajusta automaticamente o ciclo ativo, aumentando ou diminuindo respectivamente o tempo de condução, de forma a igualar os dois valores de corrente.

A Figura 92 mostra o esquemático do circuito do CCPWM utilizado e a Figura 93 mostra uma foto do circuito real do CCPWM utilizado.

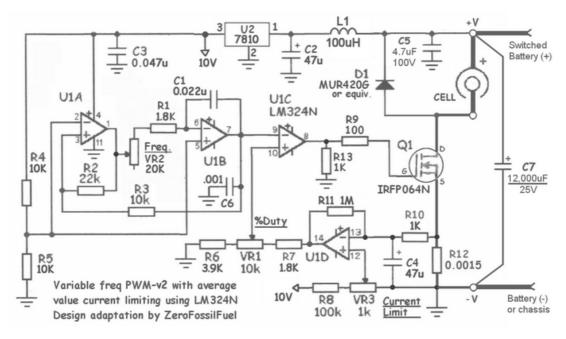


Figura 92 – Esquemático do CCPWM utilizado nos Testes de Bancada.



Figura 93 – Vista Interna do CCPWM.

Através da Análise do Comportamento Térmico do Sistema pode-se observar o comportamento linearmente crescente da temperatura de operação em função do tempo tanto no eletrolisador como na solução eletrolítica. Numa situação de operação em longo prazo sem nenhum tipo de controle de temperatura o sistema alcançaria invariavelmente temperaturas não desejáveis (>90°C), sendo que o intervalo de tempo para que isto ocorra irá depender da corrente aplicada à célula (quanto maior a corrente maior a variação da temperatura). Sendo assim, a utilização de um sistema de controle de temperatura demonstra essencial, neste caso através de limitação da corrente entregue ao sistema tem-se o controle desejado. O uso de um CCPWM para esta aplicação mostrou-se simples e eficiente.

O primeiro ponto a ser discutido trata-se dos materiais aplicados. As placas eletrodos dos três arranjos testados são de aço inox, porém diferem em grau entre si, sendo respectivamente 316 para NanoStar, 304 para SeedStar e 316L para Mighty-Mite. Observouse através da coloração da solução após os testes que o aço 304 contaminou bastante a solução, deixando-a escura logo após alguns segundos de operação. A célula com aço 304 (SeedStar) foi também a que apresentou maior produção de espuma durante os testes mesmo com baixas concentrações de eletrólito. Mesmo após diversas repetições dos ensaios os eletrodos de aço 304 continuam a contaminar e escurecer a solução. O aço grau 316 mostrouse mais adequado a aplicação mantendo pureza da solução satisfatória. O aço 316L mantém a solução clara e límpida mesmo após várias sequências de teste. Houve uma unificação recentemente e hoje já não se encontra o aço 316 no mercado brasileiro, apenas o 316L. O aço 316L apresenta em média custo 35% superior ao custo do aço 304. A Figura 66 mostra as

fotos da mesma solução de KOH 10% após testes na célula SeedStar (aço 304) e após testes na célula NanoStar (aço 316L).

# D. Considerações sobre os Arranjos Propostos – Desempenho das Células

O objetivo desta seção é registrar algumas considerações a respeito de materiais e arranjos utilizados no desenvolvimento dos sistemas testados e dos comportamentos observados durante os ensaios pertinentes a operação de um eletrolisador compacto sem separação de gases.

O primeiro ponto a ser discutido trata-se dos materiais aplicados. As placas eletrodos dos três arranjos testados são de aço inox, porém diferem em grau entre si, sendo respectivamente 316 para NanoStar, 304 para SeedStar e 316L para Mighty-Mite. Observouse através da coloração da solução após os testes que o aço 304 contaminou bastante a solução, deixando-a escura logo após alguns segundos de operação. A célula com aço 304 (SeedStar) foi também a que apresentou maior produção de espuma durante os testes mesmo com baixas concentrações de eletrólito. Mesmo após diversas repetições dos ensaios os eletrodos de aço 304 continuam a contaminar e escurecer a solução. O aço grau 316 mostrouse mais adequado a aplicação mantendo pureza da solução satisfatória. O aço 316L mantém a solução clara e límpida mesmo após várias sequências de teste. Houve uma unificação recentemente e hoje já não se encontra o aço 316 no mercado brasileiro, apenas o 316L. O aço 316L apresenta em média custo 35% superior ao custo do aço 304. A Figura 94 mostra as fotos da mesma solução de KOH 10% após testes na célula SeedStar (aço 304) e após testes na célula NanoStar (aço 316L).





Figura 94 – Coloração da Solução após Ensaio - Eletrodos de Aço 304 x Eletrodos de Aço 316L

O segundo aspecto a ser discutido trata-se da dinâmica de fluxo através do sistema de gás produzido dentro do eletrolisador. Claramente observou-se através dos ensaios que na célula Mighty-Mite houve um fluxo de saída do gás mais dinâmico e constante. Nas células NanoStar e SeedStar a dinâmica de fluxo do gás produzido apresentou comportamento intermitente. O fato de ambas serem espaçadas por borracha, apresentando pequena distância entre placas – para NanoStar 1,25 [mm] e para SeedStar 2,125 [mm] – foi um dos fatores do comportamento de operação observado, descrito a seguir:

A alimentação elétrica do sistema é ligada e a célula inicia sua operação. Observa-se um pico de corrente nos primeiros segundos de funcionamento. Gás começa a ser produzido no interior da célula, mais precisamente na superfície dos eletrodos. O gás produzido encontra algumas barreiras para fluir para fora da célula e vai se acumulando em seu interior. A área de contato entre placa e solução eletrolítica diminui pela presença de bolhas de gás na superfície das placas que não conseguem se desprender. A corrente vai gradualmente diminuindo e consequentemente a produção de gás também. Gás produzido alcança volume e pressão tais dentro da célula que consegue forçar sua saída, vencendo as barreiras, e sai da célula rumo ao reservatório. A corrente aumenta quase que instantaneamente. Gás é produzido rapidamente pois agora os íons da solução conseguem alcançar a superfície do eletrodo. Gás se acumula novamente no interior da célula. Área de contato diminui e corrente

exigida pela célula também. Gás acumulado deixa a célula. Corrente e produção crescem novamente. E o ciclo se repete mais uma vez.

Este comportamento cíclico foi observado em todos os testes com as células NanoStar e SeedStar e pode ser confirmado pela intermitência vista nos valores de tensão e corrente das tabelas de testes da seção Eletrolisadores. Os valores de corrente e tensão medidos durante os ensaios com a célula Mighty-Mite apresentaram uma variação bem menor. O uso de calço produzindo uma leve inclinação, de aproximadamente 6,5°, na célula como mostrado na Figura 52 exerceu efeito positivo nesta dinâmica e contribuiu para um melhor fluir do gás para fora do eletrolisador.

A "melhor" dinâmica observada na célula Mighty-Mite pode ser explicada pelo maior espaçamento entre as placas que esta apresenta, tendo, portanto espaço suficiente para que as bolhas de gás formadas na superfície possam ascender livremente em direção a parte superior da célula. Além do espaçamento entre as placas é também parâmetro de grande impacto na dinâmica de fluxo do gás a área destinada à sua circulação dentro da célula, pois após ascender para a parte superior o gás deve circular entre as placas no espaço para isso reservado de modo a alcançar o bico de saída do gás. O espaço reservado para a circulação do gás em cada um dos arranjos testados é dado por:

 Área para Circulação do Gás na célula SeedStar = Área dos furos superiores da placa;

Se considerarmos que o gás pode circular pelo furo superior e central temos essa área igual a 1,57 [cm²] (ver Figura 35). Sendo a área útil da placa igual a 94,45 [cm²] (ver Equação (20)) tem-se área de circulação do gás de menos de 2% da área proporcional onde gás é produzido. Esta área demonstrou-se insuficiente para uma dinâmica boa e constante de fluxo do gás.

 Área para Circulação do Gás na célula NanoStar = Área dos furos superiores da placa;

Se considerarmos que o gás pode circular pelos 3 furos superiores alinhados temos essa área igual a 1,03 [cm²] (ver Figura 48). Sendo a área útil da placa igual a 94,78 [cm²] (ver

Equação(34)) tem-se área de circulação do gás de aproximadamente de 1% da área proporcional onde gás é produzido. Esta área também demonstrou-se insuficiente para uma dinâmica boa e constante de fluxo do gás.

3) Área para Circulação do Gás na célula Mighty-Mite = Área do corte superior da placa;

Se considerarmos que os cortes na placa e nos anéis espaçadores são utilizados exclusivamente para a circulação do gás, temos essa área igual a 0,6 [cm²] (ver Figura 54). Sendo a área útil das placas igual a 13,6 [cm²], média entre os valores de área útil das placas neutra, eletrodo positivo e eletrodo negativo (ver Equações (42), (43) e (44) tem-se área de circulação do gás de aproximadamente de 4,4% da área proporcional onde gás é produzido. Esta área demonstrou-se suficiente para uma dinâmica boa e constante de fluxo do gás.

# E. Análise Energética – Determinação da Eficiência Global do Sistema

Apesar das recentes pesquisas e publicações a respeito do Gás Rico em Hidrogênio nas quais hipóteses sobre a composição deste gás vêm sendo levantadas e indicam uma composição diferenciada para este gás bem como dos resultados publicados em algumas pesquisas práticas no que diz respeito às características energéticas deste gás (de acordo ao exposto na seção 2.4 - O Gás Rico em Hidrogênio) tais afirmações continuam sob estudo e análise e ainda encontram-se sob a posição de hipóteses a serem investigadas. Diferenças e curiosidades relativas à composição do gás necessitam de mais pesquisa antes que se possa determinar precisamente em quais formatos e proporções encontram-se presentes no gás os possíveis arranjos químicos e físicos das combinações entre os átomos de hidrogênio e oxigênio discutidos principalmente por (Santilli, 2006) e (Eckman, 2010).

Há indícios de uma composição para o gás produzido através do processo de eletrólise sem separação de gases distinta da relação estequiométrica 2:1 (relação teórica a partir da equação de dissociação da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) e, certo número de pesquisadores, afirmam que este gás apresenta valor energético superior ao apresentado pela mistura estequiométrica.

Entretanto, no atual estágio de desenvolvimento desta ciência e tecnologia nem a composição do gás nem seu poder calorífico puderam ainda ser determinados com segurança.

Sendo assim, optou-se por uma abordagem conservadora para a realização dos cálculos de eficiência do sistema constantes aqui como análise energética dos três arranjos propostos. Cálculo das eficiências apresentadas a seguir foi realizado considerando-se que o Gás Rico em Hidrogênio produzido nas células NanoStar, Mighty-Mite e SeedStar durante os ensaios trata-se de uma mistura estequiométrica onde 2/3 de sua composição é de moléculas de gás H<sub>2</sub> e 1/3 restante de gás O<sub>2</sub> (ver Equação (4)).

Almeja-se dessa forma a geração de um patamar de comparação para futuros avanços neste campo. O raciocínio a seguir resultará nos valores de eficiência global encontrados nos ensaios desconsiderando-se qualquer possível benefício nas características energéticas do gás devido ao fato deste não sofrer separação e/ou armazenamento. Serão, portanto valores de eficiência aquém dos que poderão ser encontrados se as hipóteses discutidas para a composição e comportamento do Gás Rico em Hidrogênio forem comprovadas e podem atuar como valores para comparações com trabalhos futuros.

Seja a reação da eletrólise dada por:

$$H_2O_{(l)} + 237,2(KJ \, mol^{-1} \, Eletricidade) + 48,6(KJ \, mol^{-1} \, Calor) \rightarrow$$

$$H_{2\,(g)} + 1/2O_{2\,(g)} \tag{11}$$

Sendo esta uma reação reversível, ela pode ser reescrita da seguinte forma:

$$1 H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \leftrightarrow H_2 O_{(l)} + 285,8 [kJ]$$
 (48)

Assim, a queima de 1 mol de  $H_2$  na presença de ½ mol de  $O_2$  tem como produto 1 mol de  $H_2O$  e libera 285,8 [kJ] de energia. Ou seja, se produzirmos 1 mol de  $H_2$  teremos disponíveis 285,8 kJ de energia.

O número de mols contidos em 1 litro de gás pode ser determinado através de:

$$PV = nRT \to n = \frac{PV}{RT} \tag{49}$$

Onde,

P = Pressão [atm];

V = Volume [litro];

 $R = 0.082 [atm \ l / mol / K];$ 

T = Temperatura [K];

Dessa maneira, a condições normais de pressão e temperatura para 1 litro de gás temse:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 1}{0,082 \times 298} = 4,092 \times 10^{-2} [mols]$$
 (50)

Aqui vale lembrar que para cada sequência de testes tem-se pressão e temperatura específicas, porém para ambas as grandezas a diferença apresentada no ensaio em relação às adotadas na equação acima são bem pequenas (gás produzido a pressões muito próximas à atmosférica e com temperaturas não maiores que 30°C após troca de calor com reservatório, mangueiras e borbulhamento na água) e em cálculos individuais do número de mols para cada sequência de teste os resultados encontrados entre os valores específicos e para condições normais apresentou diferença centesimal e por questões de simplicidade nos cálculos as condições normais de pressão e temperatura foram adotadas para o cálculo do número de mols de H<sub>2</sub> contido em um litro de Gás Rico em Hidrogênio.

Sendo assim, considerando o Gás Rico em Hidrogênio como uma mistura estequiométrica de 2:1 de  $H_2$  e  $O_2$  tem-se que:

1 litro de Gás 
$$\rightarrow$$
  $(2/3)$  x 4,092 x  $10^{-2} = 2,73$  x  $10^{-2}$  mols de  $H_2$  (51)

1 litro de Gás 
$$\rightarrow (1/3) x 4,092 x 10^{-2} = 1,36 x 10^{-2} mols de O_2$$
 (52)

Considerando-se que a energia disponível no gás é única e exclusivamente proveniente das moléculas de H<sub>2</sub> contidas neste, temos para 1 litro de Gás Rico em Hidrogênio:

Se 1 
$$mol H_2 \sim 285,8 [kJ]$$
,  
logo, 2,73  $\times 10^{-2} mols de H_2 \sim 7,8 [kJ]$  (53)

Seja,

$$1 [J] = 2,7778 \times 10^{-4} [Wh]$$
 (54)

Tem-se que a energia contida em 2 e 4 litros de Gás Rico em Hidrogênio (medidas padrão das sequências de teste) em [Wh] valem:

$$2 x (7.8 x 10^{3}) x 2,7778 x 10^{-4} = 4,33 [Wh]$$
 (55)

$$4 x (7.8 x 10^{3}) x 2,7778 x 10^{-4} = 8,66 [Wh]$$
 (56)

As Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12 mostram os valores de eficiência calculados para cada sequência de testes realizadas em todas as três células testadas. Os valores de abaixo foram determinados através da relação entre energia contida por litro no gás produzido (de acordo ao exposto acima) e a energia consumida para sua produção (corrente x tensão x tempo de operação).

Para a célula NanoStar valores de eficiência do sistema variaram de 27,17% a 125,92%, esta última porém desconsiderada pois a célula operou por tempo muito pequeno (≤ 1 minuto) além de suas capacidades térmicas a longo prazo como explicitado na seção 4.1. A − Testes Comparativos para Determinação da Tensão de Operação. Para a célula SeedStar valores de eficiência variaram de 19,7% a 57,9% e para a célula Mighty-Mite de 20,2% a 63,7%.

Relativamente às sequências de teste que apresentaram melhores parâmetros de produção e produtividade para cada célula os valores de eficiência encontrados foram de 60,38% (sequência de testes 8 - Anexo M), 56,32% (sequência de testes 18 -Anexo G) e 63,70% (sequência de testes 21 - Anexo W) para as células NanoStar, SeedStar e Mighty-Mite respectivamente. Tais valores apresentaram-se dentro da faixa típica de eficiência dos

eletrolisadores alcalinos e bastante satisfatórios para os sistemas propostos que não apresentam em sua constituição materiais especiais, possuem baixo custo de fabricação e operam a baixas pressões e temperaturas.

## Célula NanoStar

Tabela 10- Tabela Resumo Eficiência nos Ensaios com a célula NanoStar.

NANOSTAR TESTE 1	
KOH 10%	
TEMPO TOTAL (4L)	0:34:57
TEMPO TOTAL (4L)	0,583
[fração de hora]	0,363
TEMPERATURA INICAL	29,30
DA SOLUÇÃO [ºC]	•
ΔT [ºC]	10,20
TENSÃO MÉDIA ENTRE	1,99
PLACAS [V]	1,55
CORRENTE MÉDIA [A]	5,55
POTÊNCIA MÉDIA [W]	44,24
ENERGIA	25.77
CONSUMIDA [Wh]	25,77
ENERGIA CONTIDA NO	9.66
GÁS [Wh] (4L)	8,66
EFICIÊNCIA:	33,602%

NANOSTAR TESTE 2A	
KOH 10%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:43:29
TEMPO TOTAL (2L)	0,725
[fração de hora]	0,725
TEMPERATURA INICAL	33,70
DA SOLUÇÃO [ºC]	,
ΔT [ºC]	0,80
TENSÃO MÉDIA ENTRE	1,69
PLACAS [V]	1,09
CORRENTE MÉDIA [A]	3,26
POTÊNCIA MÉDIA [W]	21,99
ENERGIA	45.04
CONSUMIDA [Wh]	15,94
ENERGIA CONTIDA NO	4.22
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	27,167%

NANOSTAR TESTE 3	
KOH 10%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:10:16
TEMPO TOTAL (2L)	0,171
[fração de hora] TEMPERATURA INICAL	
DA SOLUÇÃO [ºC]	27,40
ΔT [ºC]	9,10
TENSÃO MÉDIA ENTRE PLACAS [V]	2,06
CORRENTE MÉDIA [A]	7,60
POTÊNCIA MÉDIA [W]	62,67
ENERGIA	10.73
CONSUMIDA [Wh]	10,72
ENERGIA CONTIDA NO	4.22
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	40,381%

NANOSTAR TESTE 7	
KOH 10%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:00:48
TEMPO TOTAL (2L)	0,013
[fração de hora]	0,013
TEMPERATURA INICAL	23,50
DA SOLUÇÃO [ºC]	23,30
ΔT [ºC]	6,70
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,66
PLACAS [V]	2,00
CORRENTE MÉDIA [A]	24,28
POTÊNCIA MÉDIA [W]	257,92
ENERGIA	2.44
CONSUMIDA [Wh]	3,44
ENERGIA CONTIDA NO	4.22
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	125,913%

NANOSTAR TESTE 8	
KOH 10%	
TEMPO TOTAL (4L)	0:08:18
TEMPO TOTAL (4L)	0,138
[fração de hora]	0,138
TEMPERATURA INICAL	26,40
DA SOLUÇÃO [ºC]	20,40
ΔT [ºC]	15,10
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,03
PLACAS [V]	2,03
CORRENTE MÉDIA [A]	12,77
POTÊNCIA MÉDIA [W]	103,69
ENERGIA	14,34
CONSUMIDA [Wh]	14,54
ENERGIA CONTIDA NO	9.66
GÁS [Wh] (4L)	8,66
EFICIÊNCIA:	60,377%

NANOSTAR TESTE 11	
KOH 10%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:04:07
TEMPO TOTAL (2L)	0,069
[fração de hora]	0,069
TEMPERATURA INICAL	26,70
DA SOLUÇÃO [ºC]	,
ΔT [ºC]	11,60
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,33
PLACAS [V]	2,33
CORRENTE MÉDIA [A]	12,63
POTÊNCIA MÉDIA [W]	117,87
ENERGIA	8,09
CONSUMIDA [Wh]	8,09
ENERGIA CONTIDA NO	4.22
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	53,541%

## Célula SeedStar

Tabela 11 - Tabela Resumo Eficiência nos Ensaios com a célula SeedStar.

SEEDSTAR TESTE 2B	
KOH 10%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:40:23
TEMPO TOTAL (2L) [fração de hora]	0,673
TEMPERATURA INICAL	29,70
DA SOLUÇÃO [ºC] ΔT [ºC]	9,60
TENSÃO MÉDIA ENTRE PLACAS [V]	1,66
CORRENTE MÉDIA [A]	3,28
POTÊNCIA MÉDIA [W]	32,63
ENERGIA CONSUMIDA [Wh]	21,96
ENERGIA CONTIDA NO GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	19,719%

SEEDSTAR TESTE 4	
KOH 10%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:07:59
TEMPO TOTAL (2L) [fração de hora]	0,133
TEMPERATURA INICAL	26,20
DA SOLUÇÃO [ºC]	20,20
ΔT [ºC]	12,00
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,06
PLACAS [V]	2,00
CORRENTE MÉDIA [A]	9,35
POTÊNCIA MÉDIA [W]	115,55
ENERGIA	15.27
CONSUMIDA [Wh]	15,37
ENERGIA CONTIDA NO	4.22
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	28,163%

SEEDSTAR TESTE 5	
KOH 15%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:07:02
TEMPO TOTAL (2L)	0 117
[fração de hora]	0,117
TEMPERATURA INICAL	29,20
DA SOLUÇÃO [ºC]	23,20
ΔT [ºC]	13,80
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,01
PLACAS [V]	2,01
CORRENTE MÉDIA [A]	12,19
POTÊNCIA MÉDIA [W]	147,04
ENERGIA	47.24
CONSUMIDA [Wh]	17,24
ENERGIA CONTIDA NO	4.22
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	25,122%

SEEDSTAR TESTE 6A	
KOH 20%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:04:52
TEMPO TOTAL (2L)	0.001
[fração de hora]	0,081
TEMPERATURA INICAL	36,30
DA SOLUÇÃO [ºC]	30,30
ΔT [ºC]	6,70
TENSÃO MÉDIA ENTRE	1,98
PLACAS [V]	1,36
CORRENTE MÉDIA [A]	13,94
POTÊNCIA MÉDIA [W]	165,28
ENERGIA	42.44
CONSUMIDA [Wh]	13,41
ENERGIA CONTIDA NO	4.22
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	32,299%

SEEDSTAR TESTE 6B	
KOH 20% + SIMETICONA	١
TEMPO TOTAL (2L)	0:04:53
TEMPO TOTAL (2L)	0,081
[fração de hora]	0,061
TEMPERATURA INICAL	33,70
DA SOLUÇÃO [ºC]	-
ΔT [ºC]	9,10
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,03
PLACAS [V]	2,03
CORRENTE MÉDIA [A]	11,99
POTÊNCIA MÉDIA [W]	145,76
ENERGIA	11,86
CONSUMIDA [Wh]	11,00
ENERGIA CONTIDA NO	4 22
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	36,499%

SEEDSTAR TESTE 17	
E-22 15%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:04:58
TEMPO TOTAL (2L)	0.003
[fração de hora]	0,083
TEMPERATURA INICAL	29,40
DA SOLUÇÃO [ºC]	29,40
ΔT [ºC]	11,10
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,10
PLACAS [V]	2,10
CORRENTE MÉDIA [A]	11,93
POTÊNCIA MÉDIA [W]	150,12
ENERGIA	12.42
CONSUMIDA [Wh]	12,43
ENERGIA CONTIDA NO	4.00
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	34,845%

SEEDSTAR TESTE 18	
E-22 20%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:02:58
TEMPO TOTAL (2L)	0,049
[fração de hora]	0,049
TEMPERATURA INICAL	28,70
DA SOLUÇÃO [ºC]	28,70
ΔT [ºC]	11,50
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,12
PLACAS [V]	2,12
CORRENTE MÉDIA [A]	12,23
POTÊNCIA MÉDIA [W]	155,48
ENERGIA	7.60
CONSUMIDA [Wh]	7,69
ENERGIA CONTIDA NO	4.22
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	56,323%

SEEDSTAR TESTE 19	
E-22 30%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:02:49
TEMPO TOTAL (2L)	0,047
[fração de hora]	0,047
TEMPERATURA INICAL	43,00
DA SOLUÇÃO [ºC]	,
ΔT [ºC]	11,30
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,08
PLACAS [V]	2,00
CORRENTE MÉDIA [A]	12,76
POTÊNCIA MÉDIA [W]	159,37
ENERGIA	7,48
CONSUMIDA [Wh]	7,48
ENERGIA CONTIDA NO	4,33
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	57,877%

# Célula Mighty-Mite

Tabela 12- Tabela Resumo Eficiência nos Ensaios com a célula Mighty-Mite.

MIGHTY-MITE TESTE 9 KOH 10%	
TEMPO TOTAL (4L)	0:17:09
TEMPO TOTAL (4L) [fração de hora]	0,286
TEMPERATURA INICAL DA SOLUÇÃO [ºC]	29,20
ΔT [ºC]	12,30
TENSÃO MEDIA ENTRE PLACAS [V]	2,60
CORRENTE MÉDIA [A]	4,93
POTÊNCIA MÉDIA [W]	64,13
ENERGIA CONSUMIDA [Wh]	18,33
ENERGIA CONTIDA NO GÁS [Wh] (4L)	8,66
EFICIÊNCIA:	47,245%

MIGHTY-MITE TESTE 10 E-22 10%	
TEMPO TOTAL (4L)	0:13:45
TEMPO TOTAL (4L)	0,229
[fração de hora] TEMPERATURA INICAL	
DA SOLUÇÃO [ºC]	33,70
ΔT [ºC]	8,40
TENSÃO MEDIA ENTRE	2,55
PLACAS [V]	2,33
CORRENTE MÉDIA [A]	5 <b>,</b> 99
POTÊNCIA MÉDIA [W]	76,36
ENERGIA	47.50
CONSUMIDA [Wh]	17,50
ENERGIA CONTIDA NO	0.66
GÁS [Wh] (4L)	8,66
EFICIÊNCIA:	49,486%

MIGHTY-MITE TESTE 12	
E-22 10%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:41:49
TEMPO TOTAL (2L)	0,697
[fração de hora]	0,037
TEMPERATURA INICAL DA SOLUÇÃO [ºC]	33,80
ΔT [ºC]	5,40
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,04
PLACAS [V]	2,04
CORRENTE MÉDIA [A]	2,19
POTÊNCIA MÉDIA [W]	22,35
ENERGIA	15,58
CONSUMIDA [Wh]	15,56
ENERGIA CONTIDA NO	4 22
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	27,792%

MIGHTY-MITE TESTE 13	
E-22 10%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:15:34
TEMPO TOTAL (2L)	0,259
[fração de hora]	0,239
TEMPERATURA INICAL	37,70
DA SOLUÇÃO [ºC]	·
ΔT [ºC]	5,50
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,31
PLACAS [V]	2,31
CORRENTE MÉDIA [A]	4,33
POTÊNCIA MÉDIA [W]	49,86
ENERGIA	42.02
CONSUMIDA [Wh]	12,93
ENERGIA CONTIDA NO	4.22
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	33,476%

MIGHTY-MITE TESTE 14	
E-22 10%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:10:12
TEMPO TOTAL (2L)	0,170
[fração de hora]	0,170
TEMPERATURA INICAL	43,40
DA SOLUÇÃO [ºC]	ĺ
ΔΤ [ºC] TENSÃO MÉDIA ENTRE	3,60
	2,30
PLACAS [V]	
CORRENTE MÉDIA [A]	4,78
POTÊNCIA MÉDIA [W]	54,97
ENERGIA	9,34
CONSUMIDA [Wh]	3,34
ENERGIA CONTIDA NO	4,33
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	46,335%

MIGHTY-MITE TESTE 15	
E-22 10%	
TEMPO TOTAL (4L)	0:19:01
TEMPO TOTAL (4L)	0,317
[fração de hora]	0,317
TEMPERATURA INICAL	44,70
DA SOLUÇÃO [ºC]	44,70
ΔT [ºC]	7,40
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,30
PLACAS [V]	2,30
CORRENTE MÉDIA [A]	4,91
POTÊNCIA MÉDIA [W]	56,52
ENERGIA	17.00
CONSUMIDA [Wh]	17,92
ENERGIA CONTIDA NO	0.66
GÁS [Wh] (4L)	8,66
EFICIÊNCIA:	48,339%

MIGHTY-MITE TESTE 16	
E-22 10%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:24:35
TEMPO TOTAL (2L)	0,410
[fração de hora]	0,410
TEMPERATURA INICAL	54,40
DA SOLUÇÃO [ºC]	
ΔT [ºC]	5,80
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,09
PLACAS [V]	2,09
CORRENTE MÉDIA [A]	5,02
POTÊNCIA MÉDIA [W]	52,32
ENERGIA	21.44
CONSUMIDA [Wh]	21,44
ENERGIA CONTIDA NO	4 22
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	20,199%

MIGHTY-MITE TESTE 20	
E-22 20%	
TEMPO TOTAL (4L)	0:10:47
TEMPO TOTAL (4L)	0,179
[fração de hora]	0,179
TEMPERATURA INICAL	39,00
DA SOLUÇÃO [ºC]	·
ΔT [ºC]	5,90
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,36
PLACAS [V]	2,30
CORRENTE MÉDIA [A]	7,93
POTÊNCIA MÉDIA [W]	93,35
ENERGIA	16,75
CONSUMIDA [Wh]	10,75
ENERGIA CONTIDA NO	9 66
GÁS [Wh] (4L)	8,66
EFICIÊNCIA:	51,696%

MIGHTY-MITE TESTE 21	
E-22 20%	
TEMPO TOTAL (4L)	0:07:49
TEMPO TOTAL (4L)	0.130
[fração de hora]	0,130
TEMPERATURA INICAL	35,30
DA SOLUÇÃO [ºC]	33,30
ΔT [ºC]	11,50
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,58
PLACAS [V]	2,38
CORRENTE MÉDIA [A]	8,09
POTÊNCIA MÉDIA [W]	104,36
ENERGIA	12.60
CONSUMIDA [Wh]	13,60
ENERGIA CONTIDA NO	0.00
GÁS [Wh] (4L)	8,66
EFICIÊNCIA:	63,697%

# 5. CONCLUSÕES

A utilização de sistema composto por células eletrolítica compactas produtora de Gás Rico em Hidrogênio (eletrólise sem separação de gases) foi proposta e discutida como alternativa para diversificação e melhoria da matriz energética do setor de transporte. Características do Gás Rico em Hidrogênio foram apresentadas de acordo com as mais recentes pesquisas práticas no campo. Hipóteses para a composição do Gás Rico em Hidrogênio, que estão sob pesquisa e estudo, foram descritas com base em publicações acadêmicas da área.

Ensaios de Bancada com o intuito de gerar indicadores para operação otimizada deste sistema foram realizados com três diferentes arranjos de eletrolisadores. Os eletrolisadores são chamados de NanoStar, SeedStar e Mighty-Mite. Diferenças entre os eletrolisadores como: material de composição, arranjo (número de placas e gaps), formato e área útil dos eletrodos, espaçamento entre eletrodos, área interna destinada para a circulação do gás produzido, etc., foram experimentadas, testadas e avaliadas. Os três arranjos foram submetidos a diferentes condições de alimentação e operação e os resultados de tais testes são elucidados e discutidos no *Capítulo 4 - Resultados e Análise dos Dados*, e a partir dos resultados alcançados pode-se afirmar:

Da Análise de Dados dos *Testes Comparativos para Determinação da Tensão de Operação do Sistema* conclui-se que a tensão a ser aplicada entre os eletrodos de uma célula eletrolítica de modo a se obter boa produtividade e eficiência varia com a distância existente entre as placas deste eletrolisador. Para os arranjos propostos uma tensão de aproximadamente 2,0 [V], 2,1 [V] e 2,6 [V] aplicadas entre os eletrodos das células com espaçamento de 1,25 [mm], 2,125 [mm] e 7,95 [mm] respectivamente, demonstraram melhores resultados. Indicando que, quanto maior a distância, maior o nível de tensão que deve ser aplicado de modo a se obter uma operação estável com bons resultados de produção de gás.

As células NanoStar e SeedStar com borrachas espaçadoras de 1,25 [mm] e 2,125 [mm] respectivamente, apresentaram dinâmica de operação e de fluxo de gás intermitente, indicando que tais distâncias são insuficientes para uma livre circulação do Gás Rico em Hidrogênio produzido na superfície dos eletrodos quando não existe separação de gases no sistema. Estes dois arranjos apresentam furos para a circulação do gás bem como da solução eletrolítica entre as placas, de área igual a 2% e 1% respectivamente em relação à área útil do eletrodo. Além de uma distância entre placas insuficiente para a livre circulação das bolhas de gás, esta taxa de área para circulação entre placas demonstrou-se também muito pequena, contribuindo para a intermitência do fluxo de gás dentro do sistema. O que aqui se defende é que maiores espaços destinados à circulação de gás para as células NanoStar e SeedStar possivelmente seriam refletidos em melhores valores de produção e produtividade dos sistemas.

A célula Mighty-Mite com distância entre placas igual a 7,95 [mm] e área de circulação igual a 4,4% em relação à área útil do eletrodo não apresentou comportamento intermitente e teve uma ótima dinâmica de fluxo do gás observada em todas as sequências de testes. Entretanto, os eletrodos deste arranjo estão demasiadamente espaçados. Acredita-se que para distâncias menores, de aproximadamente 5 - 6 [mm] melhorias na eficiência do sistema serão alcançados uma vez que a resistência elétrica do sistema diminuirá com esta diminuição do espaçamento. Porém esta diminuição deve ocorrer sem comprometer a livre circulação das bolhas de gás pois, observou-se que obstrução na livre circulação do gás produzido até ao bico de saída do eletrolisador causa mais desvantagens proporcionais do que o aumento da resistência ôhmica da célula. Testes adicionais devem ser realizados para comprovar este indício aqui levantado. Indicador da área ótima de circulação de gás entre placas foi gerado e aponta faixa de 4 – 5 % em relação à área útil do eletrodo.

Através da Análise de Dados dos *Testes Comparativos para Determinação da Influência da Concentração de Eletrólito* conclui-se que os arranjos propostos operando com solução eletrolítica de concentração 20% apresentaram os melhores resultados de produção de Gás Rico em Hidrogênio [ml/min], produtividade [ml/Wmin] e eficiência. A célula SeedStar foi submetidas à testes com 10, 15, 20 e 30% de concentração para uma mesma tensão entre placas (~2,10V) e apresentou aumentos percentuais na produtividade de 24,4%,

60,7% e 3% <sup>1</sup> respectivamente, mostrando um expressivo aumento no acréscimo de 10% para 15% e de 15% para 20% na concentração, que não foi acompanhado no acréscimo de 20% para 30%, indicando saturação da solução a 30%. A célula Mighty-Mite também foi submetida a testes comparativos de 10% e 20% de concentração e apresentou aumento de 30% na produtividade <sup>2</sup>.

Valores de produção de Gás Rico em Hidrogênio em [ml/min] operando com 20% KOH apresentaram crescimento de 63,7% e 44,3% quando comparados aos testes com 10% e 15% de concentração respectivamente<sup>3</sup>.

Problemas com a produção de espuma dentro do eletrolisador foram enfrentados e solucionados com a adição de pequenas quantidades de Acido Cítrico  $C_6H_8O_7$  ( $\sim$ 6,0%) e Uréia  $CH_4N_2O$  ( $\sim$ 3,0%) na solução. A ação de simeticona como anti-espuma foi testada e apesar de apresentar alguma diminuição na quantidade de espuma produzida não se alcançou níveis desejáveis de espuma com seu uso. Adição de simeticona à solução de KOH não apresentou os efeitos esperados e através dos ensaios conclui-se que este composto não é indicado para a aplicação em questão.

Aço 304 demonstrou-se inadequado como material de composição dos eletrodos pois reagiu com a solução e escureceu-a em todas as sequências de testes em que foi empregado. Através dos ensaios com a célula SeedStar observou-se que maior produção de espuma ocorreu no caso de eletrodos de aço 304 quando comparado à quantidade de espuma produzida nos testes em que foram aplicados eletrodos de aço 316 ou 316L.

Placas de policarbonato não demonstraram possuir características mecânicas interessantes para aplicação como placas isoladoras externas do eletrolisador, pois apresentaram rachaduras após resfriamento. Acrílico e Nylon foram utilizados como substitutos ao policarbonato e apresentaram ótimas condições de aplicação para o sistema proposto.

\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Comparativo entre sequências de testes (4), (17), (18) e (19);

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> - Comparativo entre sequências de testes (10) e (21);

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Comparativo entre as sequências de testes (4), (5) e (6A);

Através da Análise do *Comportamento Térmico do Sistema* observa-se que para os arranjos propostos a temperatura de operação apresentou comportamento linear e diretamente proporcional ao tempo de operação do sistema. Taxa de variação da temperatura do sistema mostrou-se proporcional ao valor de corrente que circula no eletrolisador, quanto maior a corrente entregue ao eletrolisador maior parcela de energia se converte em calor. Temperaturas de operação nas sequências de ensaios realizados, em curto e médio prazo, não ultrapassaram 60,2 [°C].

Para baixas concentrações de eletrólito (< 10%) a temperatura de operação do sistema aumenta linearmente até alcançar faixa de 60[°C] – 70[°C] e aí se estabiliza. Já para maiores concentrações a utilização de componente limitador de corrente mostrou-se de extrema importância para que o sistema possa operar em longo prazo sem alcançar temperaturas maiores que 90 [°C]. Um CCPWM foi empregado para tal e demonstrou resultados satisfatórios de regulação e/ou limitação de corrente através de circuito eletrônico de comparação da corrente ajustada e da corrente circulando pelo sistema e seu ajuste proporcional do ciclo ativo.

À relação cíclica de aumento de temperatura e corrente observados deu-se o nome de "efeito avalanche". Conforme a temperatura de operação do sistema cresce, a resistência elétrica do conjunto diminui e a corrente demandada aumenta. Com este aumento de corrente ocorre maior aumento na temperatura de operação e consequentemente maiores valores de corrente são requeridos. Como dito anteriormente para baixas concentrações de eletrólito este efeito se estabiliza dentro de uma faixa de temperatura de operação aceitável para o proposto. Para maiores concentrações comprovou-se a aplicação do CCPWM como dispositivo controlador desta retroalimentação uma vez que este limita a corrente entregue ao sistema e conforme há o aumento na temperatura de operação diminui gradativamente o valor de tensão, ou seja, de energia elétrica entregue à célula de forma a compensar a maior parcela de energia térmica disponível no sistema e com isso resultar na estabilização da temperatura de operação dentro de faixas desejáveis para o sistema proposto.

Análise energética para os três arranjos foi realizada através da determinação da eficiência do sistema para cada sequência de testes. Apesar de indícios, em recentes pesquisas, de uma composição diferenciada para o Gás Rico em Hidrogênio produzido através da eletrólise em uma célula eletrolítica sem separação de gases e sem armazenamento

terem sido discutidos, a falta de mais resultados das pesquisas na área, como determinação exata da composição do gás ou de seu poder calorífico impossibilitaram a agregação destes indícios na análise energética realizada neste estudo. A presente análise baseou-se, para determinação da energia contida por unidade de volume do Gás Rico em Hidrogênio, na hipótese deste ser composto por uma mistura estequiométrica de 2/3 de gás H<sub>2</sub> e 1/3 de gás O<sub>2</sub> como é o caso do gás produzido através de eletrólise com separação de gases. A Tabela 13 abaixo mostra as condições de operação dos ensaios onde as melhores eficiências foram encontradas.

Tabela 13 – Melhores Eficiências Encontradas para Cada Arranjo

NANOSTAR TESTE 8	
KOH 10%	
TEMPO TOTAL (4L)	0:08:18
TEMPO TOTAL (4L)	0,138
[fração de hora]	0,136
TEMPERATURA INICAL	26,40
DA SOLUÇÃO [ºC]	20,40
ΔT [ºC]	15,10
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,03
PLACAS [V]	2,03
CORRENTE MÉDIA [A]	12,77
POTÊNCIA MÉDIA [W]	103,69
ENERGIA	1424
CONSUMIDA [Wh]	14,34
ENERGIA CONTIDA NO	0.00
GÁS [Wh] (4L)	8,66
EFICIÊNCIA:	60,377%

MIGHTY-MITE TESTE 21	
E-22 20%	
TEMPO TOTAL (4L)	0:07:49
TEMPO TOTAL (4L)	0,130
[fração de hora]	0,130
TEMPERATURA INICAL	35,30
DA SOLUÇÃO [ºC]	33,30
ΔT [ºC]	11,50
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,58
PLACAS [V]	2,36
CORRENTE MÉDIA [A]	8,09
POTÊNCIA MÉDIA [W]	104,36
ENERGIA	12.60
CONSUMIDA [Wh]	13,60
ENERGIA CONTIDA NO	0.00
GÁS [Wh] (4L)	8,66
EFICIÊNCIA:	63,697%

SEEDSTAR TESTE 18	
E-22 20%	
TEMPO TOTAL (2L)	0:02:58
TEMPO TOTAL (2L)	0.040
[fração de hora]	0,049
TEMPERATURA INICAL	28,70
DA SOLUÇÃO [ºC]	20,70
ΔT [ºC]	11,50
TENSÃO MÉDIA ENTRE	2,12
PLACAS [V]	2,12
CORRENTE MÉDIA [A]	12,23
POTÊNCIA MÉDIA [W]	155,48
ENERGIA	7,69
CONSUMIDA [Wh]	7,03
ENERGIA CONTIDA NO	122
GÁS [Wh] (2L)	4,33
EFICIÊNCIA:	56,323%

Faixa típica de eficiências para uma célula alcalina é de 47% a 82%. Não houve continuidade nos valores de eficiência encontradas para cada sequência de testes, estes se apresentaram diversos, uma vez que a cada sequência de testes modificações e ajustes foram feitos com o intuito de produzir otimização no sistema ensaiado. As eficiências acima mostradas são os melhores resultados para cada arranjo, 56,3% para a célula SeedStar operando com solução de E-22 concentração 20%; 60,4% para célula NanoStar operando com solução de KOH concentração 10%; e 63,7% para a célula Mighty-Mite operando com solução de E-22 concentração 20%; Apresentam-se dentro da faixa típica esperada e consistem em valores bastante satisfatórias para as condições de funcionamento a baixa pressão e temperatura, indicando este tipo de sistema como alternativa viável para produção de hidrogênio em demanda.

Os valores de eficiência e os indicadores de operação e comportamento encontrados e apresentados neste estudo representam, acima de tudo, estudo de base para futuras pesquisas práticas e para a exploração das hipóteses a respeito das características do Gás Rico em Hidrogênio e de seu uso como combustível. O uso da eletrólise da água para produção de hidrogênio e sua aplicação na alimentação de motores de combustão interna operando em regime bi-combustível deve ser completamente investigada antes de ser classificada como ineficiente ou impraticável pois do ponto de vista do sistema de produção de Gás Rico em Hidrogênio alcançou-se resultados satisfatórios de produção e eficiência.

# 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões de pesquisas futuras para complementação e continuidade do presente estudo são:

- Continuação nas pesquisas de determinação das características de operação e comportamento dos eletrolisadores compactos sem separação de gases através de experimentos laboratoriais;
- 2) Estudos sobre a composição do gás devem ser realizados de forma a se determinar sua composição e seu poder calorífico específico;
- 3) Parâmetros da alimentação elétrica devem ser extensamente averiguados pois são de extrema importância os sinais das grandezas elétricas entregues ao eletrolisador como por exemplo alimentação através de energia pulsada (aplicação de grandes picos de tensão em curtíssimo intervalo de tempo).
- 4) E por ultimo, porém não menos importante, a aplicação do Gás Rico em Hidrogênio produzido através de eletrolisador sem separação de gases em motores de combustão interna deve ser investigada;

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alkem Eq. Industriais Ltda http://www.alkem.com.br/ [Online]. - 2013. - 09 de 02 de 2013.

**Bard J. Allen e Faulkner R. Larry** Eletrochemical Methods, Fundamentals and Applications [Livro]. - New York: John Wiley & Sons, 2001. - Vol. 2: pp. 235-242.

**Batik Geradores HHO** http://produto.mercadolivre.com.br/MLB-479692829-gerador-de-hidrogenio-batik-ps4-20-a-60-de-economia\_\_JM [Online]. - 2012. - 03 de 12 de 2012.

**Brown Yull** Welding U.S. Patent [Patente]: 4014777. - USA, 29 de 03 de 1977.

**Calo J. M.** Comments on "A new gaseous and combustible form of water" [Artigo] // International Journal of Hydrogen Energy. - Providence - USA: Science Direct, 2007. - Elselvier: Vol. 32. - pp. 1309-1312.

**D&N Automotive Engineering** Mighty Mite Assembly Manual [Relatório]. - Jim Falls: D&N, 2012.

**Diéguez P.M., Ursúa A. e Sanchis P.** Thermal Performance of a Commercial Alkaline Water Electrolyzer: Experimental Study and Mathematical Modeling [Artigo] // International Journal of Hydrogen Energy. - Navarra - Spain : Science Direct, 2008. - Elselvier : Vol. 33. - pp. 7338-7354.

**DigitalSweetWater** http://www.digitalsweetwater.com [Online]. - 2013. - 08 de 07 de 2013.

**Dulger Z. e Ozçelik k.R.** Fuel Economy Improvement by On Board Electrolytic Hydrogen Production [Artigo] // International Journal of Hydrogen Energy. - Istanbul - Turkey: Pergamon, 2000. - Elselvier: Vol. 25. - pp. 895-897.

**DuPont Website** http://www2.dupont.com/FuelCells/en\_US/products/nafion.html [Online]. - 2013. - 10 de 06 de 2013.

**Eckman Chris** Plasma Orbital Expansion of the Electrons in Water [Conferência] // Proceedings of the NPA. - Long Beach: 17th Annual Natural Philosophy Alliance Conference, 2010. - Vol. 6.

**Edwards P. P., Kuznetsov V.L. e David W.I.F.** Hydrogen Energy [Artigo] // Philosophical Transactions of The Royal Society. - Oxford : Royal Society, 2007. - Vol. 365. - pp. 1043-1056.

**Ehsani Mehrdad, Gao Yimin e Gay Sebastien E.** Modern Electric, Hybrid Electric, and Fuel Cell Vehicles: Fundamentals, Theory and Design [Livro]. - Florida: CRC Press, 2009. - Vol. 2: pp. 1-19;347-372.

**EPE - Empresa de Pesquisa Energética** BEN 2012 - Balanço Energético Nacional [Relatório]. - Brasília : Ministério de Minas e Energia - Brasil, 2012.

**EPE - Empresa de Pesquisa Energética** BEN 2013 - Relatório Síntese [Relatório]. - Brasília : Ministério de Minas e Energia, 2013.

Florio D. Z., Fonseca F. C. e Franca Y. V. Fabricação e Testes de Célula Combustível de Óxido Sólido Suportada no Anodo [Conferência] // CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. - Foz do Iguaçu : Metallum, 2006. - Vol. 1.

**Ganley Jason C.** High Temperature and Pressure Alkaline Eletrolysis [Artigo] // International Journal of Hydrogen Energy. - Washington: Science Direct, 2009. - Elselvier: Vol. 34. - pp. 3604-3611.

**Green Car Congress** Milestone for H2 Production by High-Temperature Electrolysis [Conferência]. - http://www.greencarcongress.com/2004/11/milestone\_for\_h.html: 03/11/2012, 2004.

Hallenbeck Patrick C., Abo-Hashesh Mona e Ghosh Dipankar Strategies for improving biological hydrogen production [Artigo] // Bioresource Technology. - Montréal : Science Direct, 2012. - Elselvier : Vol. 110. - pp. 1-9.

**hho101** http://www.hho101.com [Online]. - 2013. - 08 de 07 de 2103.

hhocarfuelcell http://www.hhocarfuelcell.com [Online]. - 2013. - 08 de 07 de 2013.

**Hong Jongsup, Kirchen Patrick e Ghoniem Ahmed F.** Numerical simulation of ion transport membrane reactors: Oxygen permeation and transport and fuel conversion [Artigo] // Journal of Membrane Science. - [s.l.] : Science Direct, 2012. - Elselvier : Vol. 407/408. - pp. 71-86.

Hoshino Takanori, Johnson Daniel J. e Cuello Joel L. Design of new strategy for green algal photo-hydrogen production [Artigo] // Bioresource Technology. - Tucson: Science Direct, 2012. - Elselvier: Vol. 120. - pp. 233-240.

http://www.bubblews.com http://www.bubblews.com/news/489585-hydrogen-fuel-systems [Online]. - 2013. - 08 de 07 de 2013.

**Industry Canada Oficial Website** http://www.ic.gc.ca/eic/site/wei-iee.nsf/eng/00177.html#figure8.2.1 [Online]. - 2013. - 20 de 01 de 2013.

**IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change** Synthesis Report of Climate Change [Relatório] / http://www.ipcc.ch/. - 18/09/2012 : United Nations Environment Programme (UNEP), 2007.

Jacobson M.Z., Colella W. G. e Golden D. M. Cleaning the Air and Improving Health with Hydrogen Fuel-Cell Vehicles [Artigo] // Science. - New York: American Association for the Advancement of Science, 2005. - Vol. 308. - pp. 1901-1905.

**Loftus T., Thijssen J. e Bentley J.** Development of a multi-fuel partial oxidation reformer for transportation applications [Conferência]. - San Diego: Fuel Cell Seminar & Energy Exposition, 1994. - Vol. 14.

Magnegas Corporation http://magnegas.com/ [Online]. - 2013. - 22 de 04 de 2013.

Maia Daltamir Justino e Bianchi J.C. de A. Química Geral - Fundamentos [Livro]. - São Paulo : Person Prentice Hall, 2007. - Vol. 9 : p. 378.

**Making-Hydrogen.com** http://www.making-hydrogen.com/hydrogen-fuel-cell.html [Online]. - 2013. - 07 de 02 de 2013.

Maluf S.S., Assafi E. M. e Assafi J. M. Catalisadores Ni/Al2O3 Promovidos com Molibdênio para Reação de Reforma a Vapor de Metano [Relatório]. - São Paulo : Instituto de Química - Universidade de São Paulo, 2008.

Mann M. K. e Spath P. L. A life cycle assessment of biomass cofiring in a coal-fired power plant [Artigo] // Clean Products and Processes. - Golden: National Renewable Energy LAboratory, 2001. - Vol. 3. - pp. 81-91.

MarchLabs NanoStar Assembly Manual [Relatório]. - 2009.

Martínez Juan D., Mahkamov Khamid e Andrade Rubenildo V. Syngas Production in Downdraft Biomass Gasifiers and its Application Using Internal Combustion Engines [Artigo] // Renewable Energy. - Itajubá: Science Direct, 2011. - Elselvier: Vol. 38. - pp. 1-9.

Maugjh Thomas H. Hydrogen: Synthetic Fuel of the Future [Artigo] // Science. - New york: American Association for the Advancement of Science, 1992. - Vol. 178. - pp. 849-852.

**Millet P., Dragoe D. e Grigoriev S.** GenHyPEM: A research program on PEM water eletrolysis supported by European Comission [Artigo] // International Journal of Hydrogen Energy. - Orsay: Science Direct, 2009. - Elselvier: Vol. 34. - pp. 4974-4982.

**Molburg J. C. e Doctor R. D.** Hydrogen from Steam Methane Reforming with CO2 capture [Conferência] // Annual International Pittsburgh Coal Conference. - Pittsburgh: Argonne National Laboratory, 2003. - Vol. 20.

**Musmar Sa'ed A. e Al-Roussan Ammar A.** Effect of HHO gas on combustion emissions in gasoline engines [Artigo] // Fuel. - Mutah : Science Direct, 2011. - Elselvier : Vol. 90. - pp. 3066-3079.

No Hybrids Company http://www.nqhybrids.com/ [Online]. - 2013. - 11 de 05 de 2013.

**Ogden Joan M.** Prospects for Building a Hydrogen Energy Infrastructure [Periódico] // Annu. Rev. Energy Environ. - Princenton : Annual Reviews, 1999. - Vol. 24. - pp. 228-279.

**Rajeshwar K., McConnell R. e Licht S.** Solar Hydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future [Conferência] // Springer-Verlag. - New York: [s.n.], 2008.

Rivera-Tinoco R., Mansilla C. e Bouallou C. Competitiviness of Hydrogen Production by High Temperature Eletrolysis: Impact of heat source and indentification of key parameters to achieve low production costs [Artigo] // Energy Conversion Management. - Paris: Science Direct, 2010. - Elselvier: Vol. 51. - pp. 2623-2634.

**Roy A.** Dynamic and Transient Modelling of Electrolysers Powered by Renewable Energy Sources and Cost Analysis of Electrolytic Hydrogen [Relatório]. - Loughborough - U.K.: Ph.D. Dissertation, Loughborough University, 2006.

**Santilli Ruggero Maria** A New Gaseous and combustible Form of Water [Artigo] // International Journal of Hydrogen Energy. - Palm Harbor - Florida - USA: Science Direct, 2006. - Elselvier: Vol. 31. - pp. 1113-1128.

**Santilli Ruggero Maria** The new fuels with magnecular structure [Livro]. - Palm Harbor: International Academic Press, 2005. - Vol. 1: pp. 19-45;106-142.

**Santilli Ruggero Maria** The novel magnecular species of hydrogen and oxygen with increased specific weight and energy density [Artigo] // International Journal of Hydrogen Energy. - Palm Harbor: Science Direct, 2003. - Elselvier: Vol. 28. - pp. 177-196.

**Schoeppel R. J.** The internal Combustions Engines and Fuel Cells [Relatório]. - Stillwate: Oklahoma State University, 1992.

**Sherif S.A., Barbir F. e Veziroglu T. N.** Wind Energy and the Hydrogen Economy - review of the technology [Artigo] // Solar Energy. - Gainesville : Science Direct, 2005. - Elselvier : Vol. 78. - pp. 647-660.

Silveira José Luz, Braga Lúcia Bollini e Souza Antonio Carlos Caetano de The benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation [Artigo] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - Guaratinguetá: Science Direct, 2009. - Elselvier: Vol. 13. - pp. 2525-2534.

**Souza AC C, Silveira J L e Sosa M I** Physical—chemical and thermodynamic analyses of ethanol steam reforming for hydrogen production [Periódico] // Revista Ciências Exatas. - Taubaté: UNITAU, 2006. - Vol. 12. - pp. 35-40.

**Stolten Detlef e Krieg Dennis** Hydrogen and Fuel Cells [Livro]. - Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. - Chapter 12.

**Stuve Eric** Fuel Cell Engineering Senior Course [Relatório]. - 2005.

**Úrsua A.** [et al.] Influence of the power supply on the energy efficiency of an alcaline water electrolyser [Artigo] // International Journal of Hydrogen Energy. - Pamplona : Science Direct, 2009. - Elselvier : Vol. 34. - pp. 221-233.

**Úrsua Alfredo** Hydrogen Production with alkaline electrolyzers: Electrochemical modelling, electric power supplies and integration with renewable energies // Ph.D. Dissertation, Dept Electr.Engineering. - Pamplona: [s.n.], 2010.

**Úrsua Alfredo, Gandía Luis M. e Sanchis Pablo** Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends [Artigo] // Proceedings of the IEEE. - Pamplona: [s.n.], 2012. - IEE: Vol. 100. - pp. 410-426.

van Selow E.R., Cobden P.D. e Verbraeken P.A. Carbon capture by sorption-enhanced watergas shift reaction process using hydrotalcite-based material [Artigo] // Industrial and Engineering Chemistry Research. - Petten: American Chemical Society, 2009. - Vol. 48. - pp. 4184-4193.

**Vanags M [et al.]** Water Electrolysis using Electrodes with Modified Surface/Volume [Artigo] // Journal of Physics. - 2007. - IOP Publishing Ltd: Vol. 93. - pp. 1-6.

Virgins Technology Ltd http://zeemotech.webs.com/ [Online]. - 2013. - 08 de 07 de 2013.

**Wall Jacob** Effect of Hydrogen Enriched Hydrocarbon Combustion on Emissions and Performance [Relatório]. - Idaho - USA: Departament of Biological and Agricultural Engineering - University of Idaho, 2011.

Wang Y. [et al.] Methane and Methanol Steam Reforming using Catalytic Microchannel Reactores [Relatório]. - Richland: Chemical and Biological Processing Group of Pacific Northwest National Laboratory, 2002.

Wikipedia http://en.wikipedia.org/wiki/Flash\_point [Online]. - 2013. - 12 de 03 de 2013.

Wikipedia http://en.wikipedia.org/wiki/Simethicone [Online]. - 2013. - 39 de 06 de 2013.

Wikipedia http://pt.wikipedia.org/wiki/Plasma [Online]. - 2013. - 20 de 12 de 2012.

Wikipedia http://pt.wikipedia.org/wiki/Simeticona [Online]. - 2013. - 30 de 06 de 2013.

Wiseman George www.eagle-research.com [Online]. - 2013. - 27 de 05 de 2013.

Yilmaz Ali Can, Uludamar Erinç e Aydin Kadir Effect of Hydroxy (HHO) Gas Addition on Performance and Exhaust Emissions in Compression Ignition Engines [Artigo] // International Journal of Hydrogen Energy. - Adana : Science Direct, 2010. - Elselvier : Vol. 35. - pp. 366-372.

**Zahid M., Schefold J. e Brisse A.** Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications [Livro]. - Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2010. - Vol. 1: pp. 227-242. - Capítulo:High-temperature water electrolysis using planar solid oxide fuel cell technology: A review.

# **ANEXOS – Tabelas de Resultados dos Ensaios**

Anexo A– Sequência de Testes nº 2B com a Célula SeedStar - Configuração A, KOH 10%;

TESTE Nº:[	2B	CÉLULA: SEEDSTAR - CONF	F. A	ELETRÓLITO: K	ОН
№ DE GAPS:	6	MEDIDA DE VOLUME:	500 mL	CONCENTRAÇÃO [%]:	10%

	TENSÃO	רון ר	CORRENTE	[٨]	TEMPO	O P/ PRODUÇÃO			TEI	MPERATURA [ºC]				
	TLINSA	J [V]	CORRENTE	[A]		[h:mm:ss]		CONTA	TOS	MANGUEIR	AS	SUPERFÍCIE	SOLU	JÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	CÉLULA	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVATÓ RIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	29,10	26,30	25,80	25,60	25,60	28,00	29,70	-
2	9,97	10,00	3,30	3,10	03:15,2	0:13:11	30,80	26,40	26,40	25,70	27,30	27,70	29,70	29,90
3	10,01	9,90	3,00	3,40	0:17:12	0:27:27	35,90	26,90	26,90	26,30	25,00	27,80	29,10	35,40
4	9,95	10,02	3,30	3,20	0:32:45	0:42:32	39,20	29,10	28,50	26,10	26,10	32,00	35,40	38,70
5	9,86	9,99	3,70	3,20	0:45:18	0:55:44	39,30	30,00	28,50	31,00	37,00	36,70	38,70	39,30
6*	9,83	-	3,7	-	-	0:59:17	42,00	29,00	29,00	39,30	39,30	37,60	-	-
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	9,95	9,98	3,40	3,23		ΔT [ºC]	12,90	2,70	3,20	13,70	13,70	9,60	9,	60
	9,9	6	3,45											

\* ADICIONAL MEDIDA DE TEMPERATURA; SEM MEDIDA DE PRODUÇÃO;

NÃO HOUVE VAZAMENTOS; SOLUÇÃO COMEÇOU A ESCURECER;

INÍCIO DE ESPUMA NOS PRIMEIROS 5 MINUTOS DE OPERAÇÃO (MODERADA);

PRIMEIRA E ÚNICA VEZ QUE A CÉLULA RODOU DEPOIS DE MONTADA; PLACA DE POLICARBONATO RACHOU DEPOIS QUE A CÉLULA ESFRIOU;

Anexo B- Sequência de Testes nº 4 com a Célula SeedStar - Configuração B3, KOH 10%;

TESTE Nº:	4	CÉLULA: SEE	DSTAR - CONF. B3	ELETRÓLITO: K	ЮН
№ DE GAPS:	6	MEDIDA DE VOLUME:	500 mL	CONCENTRAÇÃO [%]:	10%

	TENSÃ	∩ [V]	CORRENTE	[4]	TEMP	O P/ PRODUÇÃO			TE	MPERATURA [ºC]				
	TENSA	O [V]	CORREINTE	[A]		[h:mm:ss]		CONTA	TOS	MANGUEIR	AS	SUPERFÍCIE	SOLU	JÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	CÉLULA	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVATÓ RIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	26,60	24,10	22,70	23,00	22,70	25,50	26,20	-
2	12,57	12,49	8,50	8,80	00:00,0	0:02:10	28,10	23,80	23,50	22,80	23,50	28,00	26,20	31,10
3	12,43	12,41	9,20	9,40	0:03:16	0:05:16	30,80	23,80	23,60	23,10	23,10	31,30	31,10	33,40
4	12,20	12,31	9,60	9,70	0:06:51	0:08:48	33,60	24,90	25,20	23,40	23,80	33,40	33,40	36,20
5	12,26	12,24	9,70	9,90	0:09:57	0:11:49	35,50	24,80	25,20	23,50	23,60	35,90	36,20	38,20
6														
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	12,37	12,36	9,25	9,45		ΔT [ºC]	8,90	0,80	2,50	0,50	1,10	10,40	12	,00
	12.3	36	9.35	•								•		

PRODUÇÃO CONSIDERAVEL DE ESPUMA NOS PRIMEIROS MINUTOS DE FUNCIONAMENTO; SOLUÇÃO ESCURECEU CONSIDERÁVELMENTE; PRIMEIRA VEZ QUE A CÉLULA RODOU DEPOIS DE MONTADA; QUANDO A ALIMENTAÇÃO DA CÉLULA É DESLIGADA, ESTA MANTÉM TENSÃO DE 1,0V (EFEITO CAPACITIVO);

Anexo C- Sequência de Testes nº 5 com a Célula SeedStar - Configuração B3, KOH 15%;

TESTE Nº:	5	CÉLULA: SEE	DSTAR - CONF. B3	ELETRÓLITO: K	ОН
Nº DE GAPS:	6	MEDIDA DE VOLUME:	500 mL	Concentração [%]:	15%

	TENSÃO	רון ר	CORRENTE	[٨]	TEMPO	O P/ PRODUÇÃO			TE	MPERATURA [ºC]				
	TLNSA	J [V]	CORRENTE	[A]		[h:mm:ss]		CONTA	TOS	MANGUEIR	AS	SUPERFÍCIE	SOLI	JÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	CÉLULA	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVATÓ RIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	•	-	-	-	27,50	23,00	23,00	23,70	22,50	27,30	29,20	-
2	12,24	12,15	11,30	12,00	00:00,0	0:01:49	31,00	24,00	24,80	22,50	24,40	32,00	29,20	33,20
3	12,11	12,06	12,10	12,10	0:03:14	0:04:52	34,10	25,10	23,20	22,80	24,60	32,50	33,20	38,10
4	12,04	12,00	12,30	12,35	0:06:48	0:08:38	38,60	25,40	23,40	23,30	23,40	39,60	38,10	41,50
5	11,96	11,93	12,60	12,80	0:10:37	0:12:22	42,20	25,80	26,20	24,00	25,50	42,90	41,50	43,00
6														
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	12,09	12,04	12,08	12,31		ΔT [ºC]	14,70	2,80	3,20	0,30	3,00	15,60	13	,80
	12,0	16	12,19								•		•	

PRODUÇÃO DE ESPUMA AUMENTOU BASTANTE; MUITA ESPUMA NOS PRIMEIROS MINUTOS DEPOIS ESTABILIZOU; ESPUMA O TEMPO TODO;

Anexo D- Sequência de Testes nº 6A com a Célula SeedStar - Configuração B3, KOH 20%;

TESTE Nº:	6A	CÉLULA: SEED	OSTAR - CONF. B3	ELETRÓLITO: K	ОН	
Nº DE GAPS:	6	MEDIDA DE VOLUME:	500 mL	Concentração [%]:	20%	_

	TENSÃO	) [V]	CORRENTE	[٨]	TEMP	O P/ PRODUÇÃO			TE	MPERATURA [ºC]				
	TENSA	J[V]	CORREINTE	[A]		[h:mm:ss]		CONTA	TOS	MANGUEIR	RAS	SUPERFÍCIE	SOLU	UÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	CÉLULA	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVATÓ RIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	31,00	24,30	23,60	22,30	24,30	35,30	36,30	-
2	12,28	12,20	11,00	12,50	00:00,0	0:01:10	41,70	24,90	25,50	23,00	24,70	34,60	36,30	Χ
3	11,80	11,74	14,10	15,00	0:03:59	0:05:12	45,00	26,30	27,90	23,90	32,30	39,10	Χ	Χ
4	11,91	11,88	14,60	13,80	0:06:03	0:07:18	48,10	25,70	26,30	23,60	31,70	42,80	Χ	Χ
5	11,65	11,58	15,50	15,00	0:08:21	0:09:35	50,50	27,80	28,70	-	-	43,70	Χ	43,00
6														
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	11,91	11,85	13,80	14,08		ΔT [ºC]	19,50	3,50	5,10	1,60	8,00	8,40	6,	,70
	11,8	38	13,94				•	_		_	•		•	

X - MEDIDA IMPOSSIBILITADA PELA PRESENÇA DE ESPUMA

TESTE RODADO NA SEQUÊNCIA DO TESTE 5 (KOH15%) - MAIOR TEMPERATURA INICIAL
PRODUÇÃO DE ESPUMA AUMENTOU BASTANTE COMPARADO AO TESTE 5;
NÃO ESTABILIZOU E MEDIÇÃO DA TEMPERATURA DA SOLUÇÃO NÃO FOI POSSÍVEL DURANTE O TESTE POIS ESPUMA CHEGOU AO TOPO DO RESERVATÓRIO E COMEÇOU A CIRCULAR NA MANGUEIRA ENTRE RESERVATÓRIO E MEDIDOR DE VAZÃO;

Anexo E - Sequência de Testes nº 6B com a Célula SeedStar - Configuração B3, KOH 20% + 3 gotas de simeticona;

TESTE Nº:	6B	CÉLULA: SEE	DSTAR - CONF. B3	ELETRÓLITO: KOH + SIMETICONA
№ DE GAPS:	6	MEDIDA DE VOLUME:	500 mL	CONCENTRAÇÃO [%]: 20% + 3 GOTAS

	TENSÃO	o [v]	CORRENTE	[4]	TEMP	O P/ PRODUÇÃO			TEI	MPERATURA [ºC]				
	TENSA	J [V]	CORRENTE	[A]		[h:mm:ss]		CONTA	TOS	MANGUEIR	AS	SUPERFÍCIE	SOLU	JÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	CÉLULA	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVATÓ RIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	=	34,00	25,50	24,90	22,70	22,10	31,90	33,70	-
2	12,50	12,32	10,20	11,10	00:00,0	0:01:26	35,10	23,30	22,90	23,10	24,10	31,80	Χ	Χ
3	12,25	12,17	11,70	12,20	0:02:47	0:04:02	37,20	23,80	23,10	22,80	22,60	31,80	Χ	Х
4	12,08	12,10	12,70	12,70	0:05:50	0:06:58	42,60	25,90	27,50	23,50	23,20	34,00	Χ	Х
5	12,02	11,92	13,10	12,20	0:07:56	0:09:00	47,00	26,70	27,30	22,30	22,60	40,00	Χ	42,80
6														
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	12,21	12,13	11,93	12,05		ΔT [ºC]	13,00	1,20	2,60	0,80	1,10	8,10	9,	10
	12,17 11,99													

X - MEDIDA IMPOSSIBILITADA PELA PRESENÇA DE ESPUMA

TESTE RODADO APÓS ALGUM TEMPO DE DESCANSO DA CÉLULA PORÉM NÃO O SUFICIENTE PARA Q ELA ATINGISSE T AMBIENTE INICIALMENTE; 3 GOTAS DE ANTIESPUMA NÃO RESOLVEU; GRANDE PRODUÇÃO DE ESPUMA; NÍVEL INDESEJADO; NÃO ESTABILIZOU E MEDIÇÃO DA TEMPERATURA DA SOLUÇÃO NÃO FOI POSSÍVEL DURANTE O TESTE POIS ESPUMA CHEGOU AO TOPO DO RESERVATÓRIO E COMEÇOU A CIRCULAR NA MANGUEIRA ENTRE RESERVATÓRIO E MEDIDOR DE VAZÃO; TESTES SEM MEDIÇÃO DE PRODUÇÃO DE GÁS FORAM RODADOS NA SEQUÊNCIA PARA TESTAR EFEITO DO ANTIESPUMA;

Anexo F- Sequência de Testes nº 17 com a Célula SeedStar - Configuração B3, c/ PWM; E-22 15%;

TESTE №: 17 CÉLULA: SEEDSTAR - CONF. B3 C/CCPWM ELETRÓLITO: E-22

Nº DE GAPS: 6 MEDIDA DE VOLUME: 500 mL CONCENTRAÇÃO [%]: 15%

					TEM	PO P/			-	TEMPERATU	JRA [ºC]			
	TENS	ÃO [V]	CORRE	NTE [A]		OUÇÃO m:ssl	CÉLULA	CONTA	TOS	MANG	JEIRAS	SUPERFÍCIE RESERVATÓ	SOLU	JÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL		+	-	ENTRADA	SAÍDA	RIO	ANTES	DEPOIS
1	=.	-	-	-	-	-	26,60	31,00	26,20	27,50	27,70	27,00	29,40	-
2	12,64	12,47	12,00	11,90	00:00,0	0:01:12	29,50	31,50	28,00	27,60	29,00	33,00	31,40	35,00
3	12,45	12,58	11,80	12,10	0:01:12	0:02:30	30,60	31,90	26,90	28,70	31,50	36,20	35,00	37,40
4	12,60	12,71	12,20	11,90	0:02:30	0:03:35	31,30	32,30	28,00	31,50	32,80	38,00	37,40	38,30
5	12,67	12,59	11,80	11,70	0:03:35	0:04:58	37,80	31,5	29,80	31,70	33,00	41,20	38,30	40,50
6														
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	12,59	12,59	11,95	11,90		ΔT [ºC]	11,20	0,90	3,60	4,20	5,30	14,20	11	,10
<u> </u>	12	.59	11	.93							•		•	

OBS:

SEM PRODUÇÃO SIGNIFICATIVA DE ESPUMA; CCPWM:CORRENTE LIMITADA/REGULADA A 12A

Anexo G - Sequência de Testes nº 18 com a Célula SeedStar - Configuração B3, c/ PWM; E-22 20%;

TESTE №: 18 CÉLULA: SEEDSTAR - CONF. B3 C/CCPWM ELETRÓLITO: E-22

Nº DE GAPS: 6 MEDIDA DE VOLUME: 500 mL CONCENTRAÇÃO [%]: 20%

					TEM	PO P/			-	TEMPERATU	JRA [ºC]			
	TENS	ŇO [V]	CORRE	NTE [A]		OUÇÃO m:ssl	CÉLULA	CONTA	TOS	MANG	JEIRAS	SUPERFÍCIE RESERVATÓ	SOLU	JÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL		+	-	ENTRADA	SAÍDA	RIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	28,70	24,90	25,10	24,80	23,70	28,00	28,70	-
2	12,70	12,76	12,10	12,00	00:00,0	0:00:45	30,80	28,40	26,20	23,70	25,40	31,30	29,20	33,00
3	12,69	12,64	12,40	12,30	0:00:45	0:01:27	34,50	29,30	27,00	25,40	30,20	34,90	33,00	35,90
4	12,73	12,75	12,20	12,10	0:01:27	0:02:12	37,50	31,00	27,70	30,20	30,80	37,80	35,90	38,80
5	12,75	12,73	12,30	12,40	0:02:12	0:02:58	39,00	32,10	28,30	31,50	30,70	39,30	38,80	40,20
6														
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	12,72	12,72	12,25	12,20	-	ΔT [ºC]	10,30	7,20	3,20	6,70	7,00	11,30	11	,50
<u> </u>	12	,72	12	,23										

OBS:

SEM PRODUÇÃO SIGNIFICATIVA DE ESPUMA; CCPWM:CORRENTE LIMITADA/REGULADA A 12A

Anexo H - Sequência de Testes nº 19 com a Célula SeedStar - Configuração B3, c/ PWM; E-22 30%;

TESTE Nº:	19	CÉLULA: SEEDSTA	R - CONF. B3 C/CCPWM	ELETRÓLITO:	E-22	
Nº DE GAPS:	6	MEDIDA DE VOLUME:	500 mL	CONCENTRAÇÃ	O [%]: 30%	

					TEM	PO P/			-	TEMPERATU	JRA [ºC]			
	TENS	ÃO [V]	CORRE	NTE [A]		OŲÇÃO	CÉLLII A	CONTA	TOS	MANGI	IFIRΔS	SUPERFÍCIE	SOLI	JÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	m:ssl FINAL	CÉLULA		103		,	RESERVATÓ RIO		
	ANTES	DEI OIS	ANTES	DEI OIS	INICIAL	IIIIAL		+	-	ENTRADA			ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	45,40	31,70	29,20	32,30	35,60	38,40	43,00	-
2	12,59	12,57	12,80	12,70	00:00,0	0:00:46	47,60	32,20	32,40	28,00	32,10	39,20	45,90	48,30
3	12,55	12,52	12,60	12,60	0:00:46	0:01:28	49,50	31,00	31,50	29,10	31,00	45,70	48,30	51,80
4	12,37	12,46	12,80	12,90	0:01:28	0:02:08	51,50	33,00	29,60	33,40	33,30	48,80	51,80	52,00
5	12,40	12,44	12,90	12,80	0:02:08	0:02:49	54,00	33,60	32,80	37,60	37,90	50,90	52,00	54,30
6														
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	12,48	12,50	12,78	12,75		ΔT [ºC]	8,60	1,90	3,60	5,30	2,30	12,50	11	,30
	12	,49	12	,76			•					_		<u> </u>

#### OBS:

SEM PRODUÇÃO SIGNIFICATIVA DE ESPUMA; CCPWM:CORRENTE LIMITADA/REGULADA A 12,8A TESTE NA SEQUÊNCIA DO TESTE 18;

Anexo I- Sequência de Testes nº 1 com a Célula NanoStar, KOH 10%;

	TESTE Nº:	TESTE №: 1			CÉLULA:		NANOSTAR			ELETRÓLITO:	КОН			
	№ DE GAPS:	4			М	EDIDA DE VOLUME:	5	00 mL		C	ONCENTRAÇÃO [%]	: 10	%	]
	TEN	NSÃO [V]	CORRE	NTE [A]		P/ PRODUÇÃO				TEMPERATURA		ī		
		( )			[	h:mm:ss]		CONTA	TOS	MANG	UEIRAS	SUPERFÍCIE	SOLU	JÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	CÉLULA	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVATÓ RIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	25,70	25,20	26,00	24,80	24,70	28,40	29,30	-
2	7,95	8,00	4,80	5,60	00:00,0	0:04:08	28,30	27,00	27,00	27,10	27,70	28,60	29,30	31,00
3	7,94	7,95	5,30	5,50	0:04:08	0:08:38	30,30	27,80	26,90	27,50	30,80	30,30	31,00	31,80
4	8,03	7,97	5,50	5,60	0:13:03	0:17:48	30,50	28,90	28,10	28,70	32,00	32,80	31,80	33,60
5	8,00	7,96	5,50	5,60	0:21:35	0:26:46	34,80	28,00	28,30	29,00	32,40	33,80	33,60	34,80
6*	8	7,92	5,7	6,4	0:35:00	0:51:24	32,70	26,60	27,30	29,50	33,80	38,00	34,50	39,50
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	7,98	7,96	5,36	5,74		ΔT [ºC]	9,10	2,80	2,30	4,20	7,70	5,40	10	,20

OBSERVAÇÕES: \* MEDIDAS PARA PRODUÇÃO CONTINUA DE 2 LITROS DE GÁS

7,97

PRODUÇÃO DE ESPUMA DESDE O PRINCIPIO, NORMALIZOU E DIMINUIU DEPOIS DOS 3 PRIMEIROS MINUTOS; QUANDO A ALIMENTAÇÃO DA CÉLULA É DESLIGADA, ESTA MANTÉM TENSÃO DE 1,09V (EFEITO CAPACITIVO);

5,55

Anexo J - Sequência de Testes nº 2A com a Célula NanoStar, KOH 10%;

TESTE №:	2A	CÉLULA:	NANOSTAR	ELETRÓLITO:	КОН	
№ DE GAPS:	4	MEDIDA DE VOLUME:	500 mL	CON	ICENTRAÇÃO [%]:	10%

	TE	NSÃO [V]	CODDE	NTE [A]	TEMPO	P/ PRODUÇÃO				TEMPERATURA	[ºC]			
	ILI	NOAO [V]	CONNE	INIL [A]	]	h:mm:ss]		CONTA	TOS	MANG	UEIRAS	SUPERFÍCIE	SOL	JÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	CÉLULA	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVATÓ RIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	30,30	26,00	26,80	25,80	27,40	32,00	33,70	-
2	6,83	6,70	3,10	3,40	0:00:00	0:09:50	32,80	26,10	27,70	29,90	31,80	32,50	33,70	33,80
3	6,74	6,67	3,40	3,20	0:13:43	0:23:55	29,50	26,50	27,60	31,00	32,10	32,90	33,80	34,50
4	6,78	6,74	3,20	3,30	0:26:41	0:37:11	30,90	26,70	27,10	30,10	32,50	33,80	34,50	35,40
5	6,76	6,71	3,20	3,30	0:40:29	0:53:27	32,30	26,60	27,80	31,00	31,70	34,10	35,40	34,50
6														
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	6,78	6,71	3,23	3,30		ΔT [ºC]	2,00	0,60	1,00	5,20	4,30	2,10	0,	80
		6,74	3,	26										

CALÇO NA CÉLULA LADO DE SAÍDA DE 9 mm; FAZ BASTANTE DIFERENÇA NA DINÂMICA DE MOVIMENTO DO GÁS; DINÂMICA RESPONDE A VARIAÇÃO DAS GRANDEZAS TENSÃO, CORRENTE, SAÍDA DE GÁS (ÁREA DA PLACA EM CONTATO COM H20)

Anexo K- Sequência de Testes nº 3 com a Célula NanoStar, KOH 10%;

TESTE Nº:	3	CÉLULA:	NANOSTAR	ELETRÓLITO:	КОН	]
№ DE GAPS:	4	MEDIDA DE VOLUME:	500 mL	CON	icentração [%]: 1	0%

	TEI	NSÃO [V]	CODDE	NTE [A]	TEMPO	P/ PRODUÇÃO				TEMPERATURA	[ºC]			
	ILI	NOAO [V]	CORNE	INIL [A]	[	h:mm:ss]		CONTA	TOS	MANG	UEIRAS	SUPERFÍCIE	SOLU	UÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	CÉLULA	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVATÓ RIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	26,60	26,80	26,20	27,50	27,70	26,50	27,40	-
2	8,28	8,23	6,80	7,00	0:00:00	0:02:52	29,50	31,00	28,00	27,60	28,70	31,00	27,40	31,40
3	8,33	8,31	7,90	8,00	0:05:36	0:07:59	30,60	31,50	26,90	29,00	31,50	33,00	31,40	32,60
4	8,30	8,22	8,00	7,80	0:12:22	0:14:44	31,30	29,80	28,00	29,40	32,80	33,80	32,60	35,00
5	8,17	8,12	7,50	7,80	0:18:13	0:20:51	32,10	31,90	27,60	31,70	30,70	36,00	35,00	36,50
6														
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	8,27	8,22	7,55	7,65		ΔT [ºC]	5,50	5,10	1,40	4,20	3,00	9,50	9,	,10
		8 25	7	60										

RESISTÊNCIA ELÉTRICA MEDIDA DA CÉLULA = 700 ΚΏ

Anexo L- Sequência de Testes nº 7 com a Célula NanoStar, KOH 10%;

TESTE Nº:	7	CÉLULA:	NANOSTAR	ELETRÓLITO:	КОН	
№ DE GAPS:	4	MEDIDA DE VOLUME:	500 mL	CONCE	NTRAÇÃO [%]: 109	%

	TE	NSÃO [V]	CODDE	NTE [A]	TEMDO	P/ PRODUÇÃO				TEMPERATURA [	ōC]			
	ILI	NOAU [V]	CORRE	.NIL [A]	TLIVIFO	r/ rhodoçao	CÉLULA	CONTA	TOS	MANG	UEIRAS	SUPERFÍCIE	SOLI	JÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	CELULA	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVATÓ	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	23,30	24,70	23,60	23,70	23,70	22,50	23,50	-
2	10,00	11,58	22,80	24,62	0:00:00	0:00:15	24,70	24,90	25,30	25,30	25,10	24,30	23,50	25,90
3	11,18	10,30	23,15	23,70	0:00:15	0:00:28	26,50	24,90	27,60	26,10	24,79	27,23	25,90	26,46
4	10,23	10,72	24,20	26,00	0:00:28	0:00:39	27,10	25,50	28,00	26,90	25,50	28,30	26,46	28,60
5	9,79	11,20	24,80	25,00	0:00:39	0:00:48	27,40	25,10	28,40	25,10	25,50	29,00	28,60	30,20
6														
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	10,30	10,95	23,74	24,83		ΔT [ºC]	4,10	0,40	4,80	1,40	1,80	6,50	6,	.70
-		10.63	2/	.28								•		•

SIGNIFICANTE PRODUÇÃO DE ESPUMA; MAS COMO O TEMPO PARA PRODUÇÃO DOS 2 LITROS FOI DE MENOS DE 1 MINUTO NÃO CAUSOU GRANDES PROBLEMAS; VALORES DE POTÊNCIA EXCEDEM LIMITES DO ALTERNADOR DE UM CARRO PARA TEMPO SUPERIOR DE OPERAÇÃO E LIMITES TÉRMICOS DO SISTEMA ELETROLISADOR;

Anexo M- Sequência de Testes nº 8 com a Célula NanoStar, c/ CCPWM, KOH 10%;

TESTE Nº:	8	CÉLULA: NAN	OSTAR C/ CCPWM	ELETRÓLITO: KOH	
№ DE GAPS:	4	MEDIDA DE VOLUME:	500 mL	CONCENTRAÇÃO [%]:	10%

	TEI	NSÃO [V]	CODDE	NTE [A]	TEMPO	P/ PRODUÇÃO				TEMPERATURA	[ºC]			
	ILI	NOAU [V]	CORRE	.INTL [A]	[	h:mm:ss]		CONTA	TOS	MANG	UEIRAS	SUPERFÍCIE	SOLU	JÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	CÉLULA	+	1	ENTRADA	SAÍDA	RESERVATÓ RIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	28,00	24,60	26,20	23,00	26,40	26,90	26,40	-
2	8,35	8,34	13,40	13,00	0:00:00	0:00:59	30,50	29,10	26,10	23,80	25,50	29,60	26,40	30,30
3	8,30	8,26	12,70	12,60	0:02:05	0:03:08	32,30	29,00	26,40	26,70	30,80	31,70	30,30	33,00
4	8,26	8,24	13,00	13,10	0:04:52	0:05:53	35,00	30,50	26,50	28,00	31,50	34,80	33,00	34,30
5	8,18	8,15	12,80	12,70	0:07:18	0:08:15	36,50	31,30	28,20	29,20	31,60	36,80	34,30	36,80
6	8,23	8,20	13,50	13,00	0:12:00	0:12:59	37,30	33,00	26,60	29,80	34,50	36,90	36,80	38,50
7	8,17	8,13	12,90	12,70	0:14:18	0:15:20	38,70	33,50	30,70	32,30	34,30	39,00	38,50	39,90
8	8,08	8,04	12,60	12,50	0:16:50	0:17:58	40,60	35,60	31,70	32,40	37,00	41,30	39,90	38,10
9	8,01	7,99	12,50	12,50	0:19:20	0:20:28	42,10	36,90	28,70	32,30	36,20	41,40	38,10	41,50
10														
VALOR MÉDIO	8,20	8,17	12,93	12,76		ΔT [ºC]	14,10	12,30	2,50	9,30	9,80	14,50	15	,10
		8,18	12	,84							•	•		

OBSERVAÇÃO:

CCPWM: PWM COM LIMITADOR DE CORRENTE; VALOR DE AJUSTE DA CORRENTE: 13,4A

Anexo N<br/>- Sequência de Testes  $n^{\underline{o}}$ 11 com a Célula NanoStar, c<br/>/ CCPWM , KOH 10%;

TESTE №:	11	CÉLULA: NAN	OSTAR C/ CCPWM	ELETRÓLITO: KOH	
№ DE GAPS:	4	MEDIDA DE VOLUME:	500 mL	CONCENTRAÇÃO [%]:	10%

	TCI	NSÃO [V]	CODDE	NTE [A]	TEMPO	P/ PRODUÇÃO				TEMPERATURA	[ºC]			
	ILI	NOAU [V]	CORRE	.NIL [A]	[	h:mm:ss]		CONTA	itos	MANG	UEIRAS	SUPERFÍCIE	SOLU	JÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	CÉLULA	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVATÓ RIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	26,50	23,90	24,30	24,80	23,70	27,00	26,70	-
2	9,32	9,29	13,00	12,70	00:00,0	0:01:00	29,00	28,40	26,20	25,60	22,80	30,70	26,70	30,40
3	9,20	9,31	12,50	12,40	0:01:00	0:02:09	32,80	29,30	26,50	28,50	28,10	33,40	30,40	33,50
4	9,56	9,30	12,50	12,70	0:02:09	0:03:06	35,50	30,80	26,60	29,80	28,80	36,80	33,50	36,70
5	9,30	9,37	13,00	12,90	0:03:06	0:04:07	37,00	31,60	28,30	31,00	28,90	38,90	36,70	38,30
6														
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	9,35	9,32	12,75	12,68		ΔT [ºC]	10,50	7,70	4,00	6,20	5,20	11,90	11	,60
		9,33	12	,71										

OBSERVAÇÃO:

CCPWM: PWM COM LIMITADOR DE CORRENTE; VALOR DE AJUSTE DA CORRENTE: 13,0A

Anexo O - Sequência de Testes nº 9 com a Célula Mighty-Mite, KOH 10%;

TESTE Nº:	9	CÉLULA: N	MIGHTY-MITE	ELETRÓLITO:	КОН	
Nº DE GAPS:	5	MEDIDA DE VOLUME:	500 mL	CONCENTRAÇÃO	0 [%]:	%

	TENIC	ÃO [V]	CORRE	NTE [A]	TEMPO P/	PRODUÇÃO				TEMPERA	TURA [ºC]			
	TEINS	AU [V]	CORRE	NIE [A]	[h:m	m:ss]		CONT	TATOS	MANG	JEIRAS	SUPERFÍCIE	SOLU	JÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	CÉLULA	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVATÓ RIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	26,40	22,80	24,10	-	-	-	29,20	-
2	13,07	13,68	4,40	5,20	00:00,0	0:02:27	26,80	23,20	23,60	-	-	-	Χ	Х
3	13,06	13,02	4,50	4,40	0:03:03	0:05:26	29,10	23,80	24,90	-	-	-	Χ	Χ
4	13,01	12,97	4,40	4,50	0:05:39	0:08:00	29,50	23,40	24,90	-	-	-	Χ	Х
5	12,97	12,93	4,50	4,50	0:08:00	0:10:27	30,20	23,50	23,30	-	-	-	Χ	35,90
6	-	-	-	-	-	-	30,90	22,50	22,20	-	-	-	35,90	Х
7	12,83	13	5,3	4,9	0:15:00	0:16:57	32,5	23,1	25,2	-	-	-	Χ	Χ
8	12,63	13,21	4,8	5,8	0:16:57	0:19:00	33,8	23,5	25,3	-	-	-	Χ	Χ
9	12,81	12,78	5,2	5	0:19:00	0:20:42	34,4	23,4	26	-	-	-	Χ	Х
10	12,79	13,34	5,3	6,2	0:20:42	0:22:31	35,10	25,40	25,80	-	-	-	Χ	41,50
VALOR MÉDIO	12,91	13,08	4,73	4,90		ΔT [ºC]	8,70	2,60	1,70				12	,30
	13	,00	4.	81						_		•		

OBSERVAÇÃO: X - MEDIDA IMPOSSIBILITADA

MEDIÇÃO DE TEMPERATURA DA CÉLULA FEITA NO CENTRO DO TUBO TRANSPARENTE, NO PONTO MAIS QUENTE (ESCANEAMENTO COM TERMOMETRO INFRAVERMELHO); ESSE PONTO É NORMALMENTE NA SUPERFICIE DA SOLUÇÃO;

ESPUMA AZULADA; BASTANTE NO COMEÇO E DEPOIS ESTABILIZOU; MAS MESMO ESTABILIZADO NÃO DAVA PRA MEDIR A TEMPERATURA DA

SOLUÇÃO COM O TERMOMÊTRO ESPETO;

QUANDO A ALIMENTAÇÃO DA CÉLULA É DESLIGADA, ESTA MANTÉM TENSÃO DE 1,5V (EFEITO CAPACITIVO);

Anexo P- Sequência de Testes nº 10 com a Célula Mighty-Mite, E-22 10%;

TESTE Nº:	10	CÉLULA: N	MIGHTY-MITE	ELETRÓLITO:	E-2	22	
Iº DE GAPS:	5	MEDIDA DE VOLUME:	500 mL	CONCENT	RAÇÃO [%]:	10%	6

	TENSA	[V] O.§	CORRE	NTE [A]	TEMPO P/	PRODUÇÃO				TEMPERA	TURA [ºC]			
	I EINS/	40 [v]	CORRE	NIE [A]	[h:m	m:ss]		CONT	TATOS	MANG	JEIRAS	SUPERFÍCIE	SOLU	JÇÃO
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	CÉLULA	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVATÓ RIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	29,40	21,30	22,80	-	-	-	33,70	-
2	12,87	12,87	5,60	5,70	00:00,0	0:01:44	29,60	22,90	25,00	-	-	-	Χ	Х
3	12,88	12,85	5,70	5,70	0:01:44	0:03:28	30,90	23,10	24,70	-	-	-	Χ	Х
4	12,86	12,85	5,80	6,50	0:03:28	0:05:13	31,60	22,80	25,50	-	-	-	Χ	Х
5	12,64	12,79	6,40	6,80	0:05:13	0:06:59	32,20	25,40	25,90	-	-	-	Χ	38,00
6	-	-	-	-	-	-	32,50	26,70	26,30	-	-	-	38,00	Х
7	12,77	12,75	5,9	5,8	0:11:00	0:12:42	32,5	25,3	25,5	-	-	-	Χ	Х
8	12,74	12,54	6	6,1	0:12:42	0:14:23	33,6	26,1	27,5	-	-	-	Χ	Х
9	12,73	12,54	6,1	6	0:14:23	0:16:04	34,2	25	27,2	-	-	-	Χ	Х
10	12,71	12,7	5,7	6	0:16:04	0:17:47	34,90	29,50	28,50	-	-	-	Χ	42,10
VALOR MÉDIO	12,78	12,74	5,90	6,08		ΔT [ºC]	5,50	8,20	5,70				8,	40
	12	.76	5	99						_		•		

OBSERVAÇÃO: X - MEDIDA IMPOSSIBILITADA

MEDIÇÃO DE TEMPERATURA DA CÉLULA FEITA NO CENTRO DO TUBO TRANSPARENTE, NO PONTO MAIS QUENTE (ESCANEAMENTO COM TERMOMETRO INFRAVERMELHO); ESSE PONTO É NORMALMENTE NA SUPERFICIE DA SOLUÇÃO;

ESPUMA AZULADA; BASTANTE NO COMEÇO E DEPOIS ESTABILIZOU; MAS MESMO ESTABILIZADO NÃO DAVA PRA MEDIR A TEMPERATURA DA

SOLUÇÃO COM O TERMOMÊTRO ESPETO;

QUANDO A ALIMENTAÇÃO DA CÉLULA É DESLIGADA, ESTA MANTÉM TENSÃO DE 1,5V (EFEITO CAPACITIVO);

# Anexo Q- Sequência de Testes nº 12 com a Célula Mighty-Mite, E-22 10%;

TESTE Nº:	12	CÉLULA: M	IIGHTY-MITE	ELETRÓLITO: E-22		
Nº DE GAPS:	5	MEDIDA DE VOLUME:	500 ml	CONCENTRAÇÃO [%]:	10%	

		~			TEMI	-				TEMPERA	TURA [ºC	]		
	TENS	ÃO [V]	CORRE	NTE [A]	PROD [h:m	UÇÃO m:ss]	CÉLULA	CONTATOS	N	/ANGUEIR	<b>AS</b>	SUPERFÍ CIE	SOLUÇÃO	
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	T[ºC]	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVA TÓRIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	29,40	23,30	24,60	-	-	-	33,80	-
2	10,2	10,30	1,91	2,80	0:00:00	0:10:51	31,00	25,80	25,00	-	-	-	-	-
3	10,2	10,2	2,00	2,10	0:10:51	0:21:23	33,20	27,10	26,30	-	-	-	-	-
4	10,2	10,2	2,10	2,20	0:21:23	0:31:50	32,30	25,50	27,50	-	-	-	-	-
5	10,2	10,2	2,20	2,20	0:31:50	0:41:49	35,20	28,70	28,20	-	-	-	-	39,20
6														
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	10,20	10,23	2,05	2,33		ΔT [ºC]	5,80	5,40	3,60					5,40
	10	),21	2,	19										

OBS:

SEM PRODUÇÃO DE ESPUMA;

PARA 1L = 13 cm DE COLUNA DE ÁGUA NO RESERVATÓRIO GRADUADO DO MEDIDOR DE VOLUME;

PARA 2 L = 44 mm DE COLUNA DE ÁGUA NO RESERVATÓRIO GRANDE DO MEDIDOR DE VOLUME;

Anexo R - Sequência de Testes  $n^{\underline{o}}$  13 com a Célula Mighty-Mite, E-22 10%;

TESTE Nº:	13	CÉLULA: M	IGHTY-MITE	ELETRÓLITO: E-22		
Nº DE GAPS:	5	MEDIDA DE VOLUME:	500 ml	CONCENTRAÇÃO [%]:	10%	

		~ - 57				PO P/				TEMPERA	TURA [ºC	]		
	TENS	ÃO [V]	CORRE	NTE [A]	PROD [h:m	UÇÃO m:ss]	CÉLULA	CONTATOS	N	/IANGUEIR <i>A</i>	<b>NS</b>	SUPERFÍ CIE	SOLUÇÃO	
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	T[ºC]	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVA TÓRIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	32,50	25,80	26,20	-	-	-	37,70	-
2	11,5	11,4	3,90	4,10	0:00:00	0:04:01	34,50	27,80	26,80	-	-	-	-	-
3	11,4	11,6	4,20	4,40	0:04:01	0:08:21	35,40	29,40	27,30	-	-	-	ı	-
4	11,6	11,6	4,40	4,50	0:08:21	0:12:04	35,50	29,70	27,80	-	-	-	ı	-
5	11,6	11,5	4,50	4,60	0:12:04	0:15:34	37,10	28,10	28,70	-	-	-	ı	43,20
6														
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	11,53	11,53	4,25	4,40		ΔT [ºC]	4,60	2,30	2,50					5,50
	1:	1,53	4.	33										

OBS:

Anexo S - Sequência de Testes nº 14 com a Célula Mighty-Mite, E-22 10%;

TESTE Nº: 14 CÉLULA: MIGHTY-MITE ELETRÓLITO: E-22

Nº DE GAPS: 5 MEDIDA DE VOLUME: 500 ml CONCENTRAÇÃO [%]: 10%

		~				PO P/				TEMPERA	TURA [ºC	]		
	TENS	ÃO [V]	CORRE	NTE [A]	PROD [h:mi	-	CÉLULA	CONTATOS	N	//ANGUEIR	<b>AS</b>	SUPERFÍ CIE	SOLUÇÃO	
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	T[ºC]	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVA TÓRIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	37,40	28,70	28,50	-	-	-	43,40	-
2	11,6	11,5	4,60	4,60	0:00:00	0:02:36	37,40	30,30	28,60	-	-	-	-	-
3	11,5	11,5	4,60	4,70	0:02:36	0:05:12	38,60	30,60	29,30	-	-	-	-	-
4	11,5	11,5	4,70	5,00	0:05:12	0:07:40	39,00	31,20	30,00	_	-	-	-	-
5	11,5	11,5	5,00	5,00	0:07:40	0:10:12	39,70	32,60	31,80	-	-	-	-	47,00
6														
7														
8														
9														
10														
VALOR MÉDIO	11,53	11,50	4,73	4,83		ΔT [ºC]	2,30	3,90	3,30					3,60
	11	l,51	4,	78										

OBS:

Anexo T - Sequência de Testes nº 15 com a Célula Mighty-Mite, E-22 10%;

TESTE Nº:	15	CÉLULA: MI	GHTY-MITE	ELETRÓLITO:	E-22	
Iº DE GAPS:	5	MEDIDA DE VOLUME:	500 ml	CONCENTRAÇ	ÃO [%]: 10	%

		~				PO P/				TEMPERA	TURA [ºC	:]		
	TENS	ÃO [V]	CORRE	NTE [A]	PROD [h:mi	UÇÃO m:ss]	CÉLULA	CONTATOS	N	/IANGUEIR <i>A</i>	۱S	SUPERFÍ CIE	SOLUÇÃO	
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	T[ºC]	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVA TÓRIO	ANTES	DEPOIS
1	-	-	-	-	-	-	38,70	28,70	28,50	-	-	-	44,70	-
2	11,5	11,4	4,40	4,60	0:00:00	0:02:32	39,00	26,30	25,70	-	-	-	_	-
3	11,6	11,6	4,60	4,80	0:02:32	0:05:00	39,20	27,60	27,80	-	-	-	-	-
4	11,5	11,5	4,80	4,90	0:05:00	0:07:32	40,00	30,20	29,00	-	-	-	-	-
5	11,5	11,5	4,90	4,90	0:07:32	0:09:55	41,20	31,60	30,80	-	-	-	-	48,60
6														
7	11,5	11,50	4,90	5,00	0:12:00	0:14:13	41,40	35,60	34,80	-	-	-	48,40	-
8	11,5	11,5	5,00	5,10	0:14:13	0:16:35	41,50	37,00	35,50	-	=	-	-	-
9	11,5	11,5	5,10	5,20	0:16:35	0:18:49	42,30	38,70	37,10	-	-	-	-	-
10	11,5	11,5	5,20	5,20	0:18:49	0:21:06	42,40	40,50	38,70	-	-	-	-	52,10
ALOR ÉDIO	11,51	11,50	4,86	4,96		ΔT [ºC]	3,70	11,80	10,20					7,40
	11	L,51	4,	91										

OBS:

Anexo U - Sequência de Testes nº 16 com a Célula Mighty-Mite, c/ PWM, E-22 10%;

TESTE Nº: 16 CÉLULA: MIGHTY-MITE C/ CCPWM ELETRÓLITO: E-22

Nº DE GAPS: 5 MEDIDA DE VOLUME: 500 ml CONCENTRAÇÃO [%]: 10%

	TENSÃO [V]		CORRENTE [A]		TEMPO P/ PRODUÇÃO [h:mm:ss]		TEMPERATURA [ºC]								
							CÉLULA	CONTATOS	N	//ANGUEIR	<b>NS</b>	SUPERFÍ CIE	SOLUÇÃO		
	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	T[ºC]	+	-	ENTRADA	SAÍDA	RESERVA TÓRIO	ANTES	DEPOIS	
1	-	-	-	=	=	-	46,00	34,80	36,70	-	-	-	54,40	-	
2	10,6	10,5	5,00	5,00	0:00:00	0:02:56	46,50	30,40	33,30	-	-	-	1	-	
3	10,5	10,5	5,00	5,00	0:02:56	0:05:56	47,60	32,30	34,40	_	-	-	1	-	
4	10,5	10,4	5,00	5,00	0:05:56	0:09:03	48,30	34,20	34,90	-	-	-	-	-	
5	10,4	10,4	5,00	5,00	0:09:03	0:12:26	48,10	36,10	36,60	-	-	-	-	56,40	
6															
7	10,4	10,4	4,90	5,10	0:15:00	0:17:48	48,10	37,30	39,40	-	-	-	55,60	-	
8	10,4	10,4	5,00	5,00	0:17:48	0:20:45	49,20	39,20	39,90	-	-	-	-	-	
9	10,5	10,3	5,10	5,10	0:20:45	0:23:55	50,50	41,10	41,60	_	-	-	1	-	
10	10,3	10,3	5,10	5,00	0:23:55	0:27:09	51,40	43,00	44,10	-	-	-	-	60,20	
VALOR MÉDIO	10,45	10,40	5,01	5,03		ΔT [ºC]	5,40	8,20	7,40	_				5,80	
	10,43		5,02				•								

OBS:

SEM PRODUÇÃO DE ESPUMA;

TESTE NA SEQUÊNCIA DO TESTE 13

CCPWM:CORRENTE LIMITADA/REGULADA EM 5A/
FREQUÊNCIA DE OPERAÇÃO DO CCPWM 950 Hz A 1300 Hz

Anexo V - Sequência de Testes nº 20 com a Célula Mighty-Mite, c/ PWM, E-22 20%;

TESTE Nº: 20 CÉLULA: MIGHTY-MITE c/ CCPWM ELETRÓLITO: E-22

Nº DE GAPS: 5 MEDIDA DE VOLUME: 500 ml CONCENTRAÇÃO [%]: 20%

		TENSÃO [V]		CORRENTE [A]		TEMPO P/ PRODUÇÃO [h:mm:ss]		TEMPERATURA [ºC]									
								CÉLULA	CONTATOS	MANGUEIRAS			SUPERFÍ CIE	SOLUÇÃO			
		ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	T[ºC]	+	1	ENTRADA	SAÍDA	RESERVA TÓRIO	ANTES	DEPOIS		
	1	-	-	-	-	-	-	32,80	-	-	-	-	34,60	39,00	-		
	2	11,8	11,9	7,00	7,00	0:00:00	0:01:20	33,30	-	-	-	-	36,00	1	-		
	3	11,9	11,8	7,00	8,20	0:01:20	0:02:42	34,20	-	-	-	-	36,20	1	-		
	4	11,7	11,8	8,20	8,40	0:02:42	0:04:28	36,30	-	-	-	-	37,80	1	-		
	5	11,8	11,8	8,40	8,40	0:04:28	0:05:27	37,60	-	-	-	-	39,10	1	44,90		
	6																
	7	11,9	11,8	8,00	8,10	0:10:00	0:11:22	33,80	-	-	-	-	35,50	44,90			
	8	11,8	11,7	8,10	8,00	0:11:22	0:12:47	33,20	-	-	-	-	36,10				
	9	11,7	11,7	8,00	8,00	0:12:47	0:14:17	35,10	-	-	-	-	38,20				
1	LO	11,7	11,7	8,00	8,00	0:14:17	0:15:20	39,40	-	-	-	-	38,70		47,00		
		11,79	11,78	7,84	8,01		ΔT [ºC]	4,80					4,50		5,90		
<del>-</del>		11,78		7,93			•	•	•				•		•		

OBS:

Anexo W - Sequência de Testes  $n^{\underline{o}}$  21 com a Célula Mighty-Mite, c/ PWM, E-22 20%;

TESTE Nº: 21 CÉLULA: MIGHTY-MITE c/ CCPWM ELETRÓLITO: E-22

Nº DE GAPS: 5 MEDIDA DE VOLUME: 500 ml CONCENTRAÇÃO [%]: 20%

		TENSÃO [V]		CORRENTE [A]		TEMPO P/ PRODUÇÃO [h:mm:ss]		TEMPERATURA [ºC]									
								CÉLULA	CONTATOS	N	/IANGUEIR <i>A</i>	۱S	SUPERFÍ CIE	SOLUÇÃO			
		ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS	INICIAL	FINAL	T[ºC]	+	1	ENTRADA	SAÍDA	RESERVA TÓRIO	ANTES	DEPOIS		
I	1	-	-	-	-	-	-	30,30	-	-	-	-	33,00	35,30	-		
	2	13	12,9	8,00	8,00	0:00:00	0:00:55	32,90	-	-	-	-	34,80	1	-		
	3	12,9	12,9	8,20	8,00	0:00:55	0:01:48	35,10	-	-	-	-	36,20	1	-		
	4	12,8	12,7	8,20	8,10	0:01:48	0:02:44	36,40	-	-	-	-	37,60	ı	-		
	5	13	12,9	8,30	8,30	0:02:44	0:03:49	37,60	-	-	-	-	38,70	ı	41,00		
١	6																
ĺ	7	12,9	13	8,20	8,10	0:08:00	0:09:02	33,80	-	-	-	-	37,00	40,20			
	8	13	12,8	8,00	8,00	0:09:02	0:10:01	34,90	-	-	-	-	38,30				
	9	12,9	12,8	8,00	8,10	0:10:01	0:10:56	37,70	-	-	-	-	39,50				
	10	12,9	12,9	8,00	8,00	0:10:56	0:12:00	40,40	-	1	-	-	41,10		46,80		
		12,93	12,86	8,11	8,08		ΔT [ºC]	7,30					5,70		11,50		
_		12,89		8,09													

OBS:

SEM PRODUÇÃO DE ESPUMA;

CCPWM: CORRENTE LIMITADA/REGULADA EM 8 A;