

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**GERAÇÃO E COMBUSTÃO DO HIDROGÊNIO OBTIDO ATRAVÉS DO
PROCESSO DE ELETRÓLISE DA ÁGUA**

Roberto Liberato Neto

São Paulo
2007

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

GERAÇÃO E COMBUSTÃO DO HIDROGÊNIO OBTIDO ATRAVÉS DO
PROCESSO DE ELETRÓLISE DA ÁGUA

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Graduação em Engenharia

Roberto Liberato Neto

Orientador: José Roberto Simões Moreira

Área de Concentração:
Engenharia Mecânica

São Paulo
2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Neto, Roberto Liberato

Geração e combustão do hidrogênio obtido através do processo de eletrólise da água, por R. L. Neto. São Paulo EPUSP, 2007. 50p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1.Hidrogênio 2.Eletrólise da água 3.Combustíveis alternativos 4.Energia Térmica

I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

RESUMO

Atualmente estima-se que as reservas de petróleo conhecidas durem em torno de 50 anos. Com a redução dessas reservas os preços em um futuro próximo atingirão valores impraticáveis para aplicação como combustível. Diante deste cenário, a sociedade do hidrogênio é um termo que vem ganhando notoriedade mundial. Uma opção bastante promissora é a obtenção do hidrogênio através do processo de eletrólise da água. Diante disto, o trabalho tem como foco o estudo detalhado do processo de obtenção do hidrogênio eletrolítico, buscando formas de aprimorar e, fundamentalmente, aumentar a eficiência energética do processo como um todo. Ou seja, o objetivo é a construção de um maçarico a hidrogênio, e dessa forma analisar e comparar a viabilidade técnica e econômica do mesmo frente às tecnologias atualmente existentes. Considerando as propriedades térmicas que advêm da queima do hidrogênio com oxigênio puro, o mesmo pode ser utilizado para aplicações específicas como soldagem, corte, fundição, pré-aquecimento e outros. Para essas aplicações o hidrogênio se mostra competitivo comparado aos gases já comercialmente existentes (oxi-acetileno, e.g.). Além disso, alguns experimentos foram realizados com o objetivo de constatar a influência da corrente pulsada sob condições de alta voltagem na eficiência da eletrólise, porém nenhum resultado conclusivo foi obtido. É necessária uma investigação mais aprofundada sobre este assunto, o qual demandaria um tempo maior de pesquisa.

ABSTRACT

Nowadays they said that known oil reserves in the world will remain last around 50 years. After these oil reserves decrease, the prices in a next future will reach impracticable market values for its using as fuel. Considering this fact, the hydrogen society is a term that has received world notoriety. A reasonable green option is to obtain the hydrogen gas through a molecule splitting process called electrolysis of water. Since then, the work's focus is the detailed study about the electrochemical reaction for hydrogen generator, looking for many ways to improve the process performance, basically, increasing the energy efficiency of the entire process. Finally, the primary subject is to build a welding hydrogen machine and then analyze the technical and economical viability ahead others existing technologies. Considering the thermal properties that results from hydrogen burn, its can be utilize in several applications such as welding, cutting, brazing, pre-heating among others. For these applications the hydrogen seems to be competitive compared to the fuel gases commercially available (oxy-acetylene, e.g.). In addition, some experiments have been performed to evaluate the influence of the pulsed current under high voltage conditions in the efficiency of electrolysis, but no conclusive results were obtained. Its necessary a deeper investigation on this matter, which requires more time of study.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

1. INTRODUÇÃO	1
2. FONTES E APLICAÇÕES DO HIDROGÊNIO	3
3. PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO A PARTIR DE DERIVADOS FÓSSEIS 6	
3.1 Reforma a Vapor (Steam Reforming)	6
3.2 Oxidação Parcial	7
3.3 Gaseificação do Carvão ou Biomassa	8
3.4 Pirólise	8
4. PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO PELO PROCESSO DA ELETRÓLISE.. 10	
4.1 Termodinâmica da eletrólise da água.....	12
4.2 Teoria da dupla camada	14
4.3 Melhorias na eletrólise da água.....	15
4.3.1 Depolarização.....	15
4.3.2 Eletrólise com corrente pulsada	15
4.3.3 Eletrólise sob altas temperaturas	16
4.4 Utilização de energias renováveis.....	16
5. CICLOS DE VIDA E ANÁLISE ECONÔMICA	20
6. MANUSEAMENTO DO HIDROGÊNIO	24
6.1 Propriedades físicas e químicas	24
6.1.1 Cálculo da temperatura adiabática de chama	26
6.2 Segurança	28
6.3 Transporte e armazenamento de hidrogênio	28
7. ANÁLISES E RESULTADOS	31
7.1 Fatores no processo de eletrólise	32
7.2 Características construtivas do eletrolisador	34
7.3 Combustão do hidrogênio	39
8. CONCLUSÕES	43

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Processos, insumos químicos e energéticos para produção de hidrogênio.
- Tabela 2 - Projeção dos custos de produção do hidrogênio.
- Tabela 3 - Produção de energia hidroelétrica.
- Tabela 4 - Fluxos de energia para uma produção de 1kWh de H₂.
- Tabela 5 - Propriedades físicas e químicas do hidrogênio.
- Tabela 6. Temperatura adiabática de chama para diversos combustíveis.
- Tabela 7 - Alternativas para armazenamento de hidrogênio.
- Tabela 8 – Preço de mercado de vários combustíveis (base junho/2007).

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1 - Aplicações do hidrogênio. 3
- Fig. 2 - Processos para produção do hidrogênio. 6
- Fig. 3 - Eletrólise da água. 10
- Fig. 4 - Arranjo das cargas no conceito da Dupla-Camada..... 14
- Fig. 5 - Casa equipada com sistema integrado fotovoltaico-hidrogênio..... 19
- Fig. 6 - *Blue Tower*, Alemanha. 20
- Fig. 7 - Gases liberados na *Blue Tower*. 20
- Fig. 8 - Emissão de CO₂ para diferentes processos..... 22
- Fig. 9 - Análise técnico-econômica dos processos de produção de hidrogênio..... 23
- Fig. 10 - Efeito da concentração de oxigênio na velocidade de queima do H₂ 25
- Fig. 11 - Efeito da pressão na velocidade de queima do hidrogênio..... 26
- Fig. 12 - Central de armazenamento de hidrogênio em Hamburgo. 30
- Fig. 13 - Esquema do sistema de geração e queima de hidrogênio..... 31
- Fig. 14 - Nova configuração do sistema de geração e queima de hidrogênio..... 32
- Fig. 15 - Fonte de alimentação do sistema..... 34
- Fig. 16 - Eletrodo quadrado de aço inox. 35
- Fig. 17 - Visão geral do eletrolisador analisado..... 36
- Fig. 18 - Hidróxido de potássio em raspas..... 37
- Fig. 19 - Detalhe do eletrolisador estudado. 38
- Fig. 20 – Velocidade de corte para oxi-hidrogênio e oxiacetileno 41

Figura 21. Zona de calor afetada quando do uso do oxi-hidrogênio e do oxiacetileno (Tusek et al.(2007)).....	42
---	----

1. INTRODUÇÃO

É previsível que a produção global de petróleo e de gás natural atinja o seu pico dentro de 10 anos ou, numa previsão otimista, dentro de 40 anos. O consumo de petróleo é três vezes superior à produção diária dos países da OPEP dado que um terço da humanidade ainda não tem acesso à eletricidade. A existência de um consumo excessivo de energia nos últimos 200 anos por parte do mundo ocidental e o consumo de aproximadamente 81 milhões de barris de petróleo por dia pela população chinesa são outras realidades que contribuem para o elevado consumo deste combustível. É então urgente pensar em outras fontes eficientes e ecológicas para a produção de energia.

O hidrogênio não é um combustível primário, encontrando-se quase sempre associado a outros elementos químicos, e para utilizá-lo é necessário extraí-lo de sua fonte de origem, o que normalmente implica no gasto de uma certa quantidade de energia. O hidrogênio assim produzido contém grande parte da energia química, térmica e/ou elétrica empregada em sua geração, a qual poderá ser recuperada praticamente em sua totalidade por meio de processos adequados.

Apesar da energia cedida pelo hidrogênio ser menor do que a energia total utilizada na sua obtenção, o mesmo apresenta vantagens importantes que o qualificam como um dos combustíveis que irão, certamente, substituir os derivados de petróleo. A principal vantagem do hidrogênio é que reações químicas necessárias para reconvertê-lo em energia produzem somente água como produto final, ou seja, não há emissão de gases poluentes ou gases de efeito estufa. Outras vantagens são seu alto poder calorífico, apesar da pequena massa específica, não ser tóxico e ser bastante reativo.

Por outro lado, as atuais tecnologias para o uso energético do hidrogênio não lhe conferem competitividade frente aos energéticos concorrentes. Além disso, não existe hoje no mundo infra-estrutura que instalada contemple, do ponto de vista comercial, as atividades de produção, armazenamento, transporte, distribuição e consumo do hidrogênio energético. Os desafios inerentes ao desenvolvimento da utilização do hidrogênio como vetor energético, embora expressivos, não configuram dificuldades intransponíveis.

Atualmente, um grande número de pesquisadores e recursos tem sido destinado nos estudos com o hidrogênio, refletindo em grandes avanços nessa área e permitindo que no futuro tenha-se uma sociedade fundamentada no hidrogênio como vetor energético.

A tecnologia do hidrogênio abrange várias áreas nos quais conhecimentos relativos a armazenamento, transporte e manuseio são inerentes à implementação de uma economia baseada nesse combustível. Entretanto, cabe ressaltar, que este trabalho abrange todas as formas existentes de obtenção do gás hidrogênio, focalizando o estudo específico da geração do hidrogênio através da eletrólise da água, e a utilização de fontes de energias renováveis em um sistema integrado. O trabalho, mais em caráter prático-experimental, tem como foco o aprimoramento do processo da eletrólise, objetivando um aumento no rendimento na produção do hidrogênio. A construção do eletrolisador será feita de tal forma que os gases hidrogênio e oxigênio serão produzidos juntos e posteriormente consumidos na combustão para geração de energia térmica. No processo da eletrólise, como resultado tem-se a liberação de uma mistura estequiométrica entre hidrogênio e oxigênio (ver item 4), mistura essa com alto poder reativo. Em virtude disso, por razões de segurança, evita-se armazenar grandes quantidades desse gás, sendo o mesmo consumido na queima logo após a sua produção. Convencionou-se nesse trabalho o nome “oxi-hidrogênio” para a mistura de hidrogênio e oxigênio proveniente do processo da eletrólise. Ou seja, toda vez que aparecer o termo oxi-hidrogênio este designa-se a mistura estequiométrica, isto é, dois átomos de hidrogênio para um átomo de oxigênio.

Além disso, foram analisados os sistemas que integram o uso de fontes renováveis de energia, tais como solar, eólica, e outras, para obtenção do hidrogênio, sistemas muito promissores na geração de combustível podendo ser utilizados em localidades remotas de difícil acesso, possibilitando um recurso auto-sustentável.

2. FONTES E APLICAÇÕES DO HIDROGÊNIO

O hidrogênio é um gás utilizado há muito tempo em diversas aplicações. Estima-se que a produção total de hidrogênio no mundo todo varie em torno de 600 a 700 bilhões de m³, com crescimento anual de aproximadamente 10%. Do total desta produção, cerca de 60% é destinado a processos nas indústrias químicas e petroquímicas. Atualmente, um dos mercados em crescente expansão é o das células de combustível, onde se tem o aproveitamento do hidrogênio na geração de eletricidade.

No âmbito global o hidrogênio é, em sua maioria, produzido de derivados fósseis como o petróleo, gás natural e carvão. Aproximadamente 95% da produção mundial são provenientes de processos químicos ou das refinarias.

A maioria do hidrogênio produzido (55%) é aplicada para fins não energéticos, como é o caso da síntese da amônia ou do metanol, produção de ferro e aço, tratamento de óleos e gorduras e aplicado também na indústria do vidro e de componentes eletrônicos. O hidrogênio é utilizado indiretamente para aplicações energéticas, especialmente nas refinarias, uma vez que é necessário fazer a dessulfurização do combustível de forma a que os novos limites máximos autorizados para compostos sulfúricos na gasolina e no diesel sejam cumpridos. Apenas 5% do hidrogênio produzido são aplicados diretamente em energia conforme figura 1 que segue.

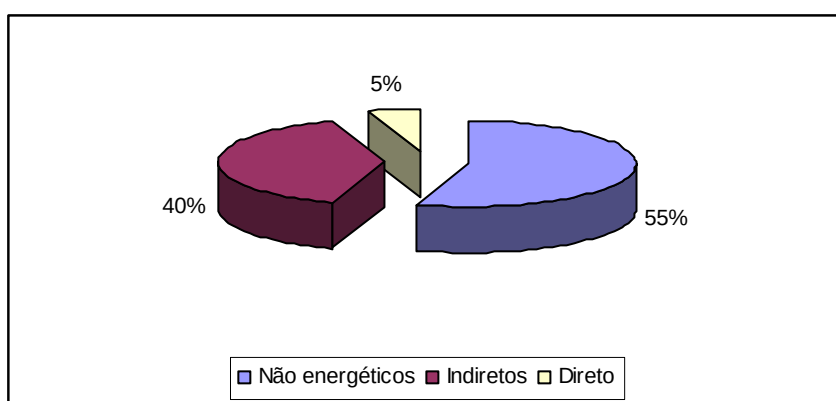


Fig. 1 - Aplicações do hidrogênio. Fonte: Identification of Hydrogen; Zittel/Niebauer

No Brasil a situação é bem parecida, onde a aplicação do hidrogênio para fins energéticos é praticamente inexistente, sendo a produção atual quase que totalmente voltada para usos industriais. Aqui no Brasil, a produção de hidrogênio para fins

industriais é bastante expressiva nas indústrias de petróleo, alimentícia, de fertilizantes e de aço. Em 2002 foram produzidas 425mil toneladas de hidrogênio. Em 2004, este valor cresceu, sendo que apenas a PETROBRÁS ultrapassou 180mil toneladas/ano de hidrogênio produzido nas suas refinarias. Esta produção de convertida integralmente em eletricidade por meio de células de combustível de 40% de eficiência, geraria mais de 2,4TWh.

Embora se tenha diversas aplicações para o hidrogênio, esse trabalho enfatiza o uso do hidrogênio como combustível para queima e obtenção da energia térmica. Considerando a elevada temperatura de chama resultante do processo de combustão do hidrogênio e oxigênio puros (ver item 6.1.1), podendo atingir valores superiores à 4000°C, tal processo qualifica-se para aplicações tais como corte e fundição de metais, vidros e outros materiais assim como na fabricação de lâmpadas e tubos, por exemplo. O eletrolisador que será construído e utilizado no protótipo, diferentemente dos eletrolisadores atuais, não separa os gases hidrogênio e oxigênio que são produzidos na reação eletroquímica. Diante desse fato, a não possibilidade de armazenamento em função da alta periculosidade da mistura desses gases, limita bastante o numero de aplicações possíveis.

Como é sabido, o processo de produção do hidrogênio demanda a utilização de dois insumos básicos: o químico e o energético. De uma maneira geral, os compostos orgânicos considerados como insumos químicos nos processos de produção de hidrogênio são também utilizados como insumos energéticos, como é o caso do etanol, das biomassas e do gás natural. A água, por sua vez, requer a adição de energia elétrica para produzir hidrogênio, que pode ser gerada por fonte hidráulica, solar, eólica ou térmica. A tabela 1 lista alguns dos principais processos existentes no Brasil para obtenção do hidrogênio, relacionando os respectivos insumos químicos e energéticos necessários.

Tabela 1 - Processos, insumos químicos e energéticos para produção de hidrogênio.

Processo	Insumo Químico	Insumo Energético
Reforma do etanol	Etanol	Etanol
Eletrólise	Água	Elettricidade
Reforma do gás natural	Gás natural	Gás natural
Gaseificação da biomassa ou carvão	Biomassa ou Carvão	Biomassa ou Carvão
Biológico (biogás)	Biomassa	Calor
Alternativos	Água e biomassa	Calor ou luz

Nos itens 3 e 4 deste relatório tem-se a descrição completa dos processos mais utilizados mundialmente, dividindo a produção de hidrogênio a partir de derivados fósseis e a partir da eletrólise da água.

3. PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO A PARTIR DE DERIVADOS FÓSSEIS

Um dos aspectos que diferencia o hidrogênio de outras fontes de energia é o fato deste não se tratar de uma fonte primária de energia, o qual deve ser extraído a partir de outras fontes de energia. Aproximadamente 62% de todo hidrogênio produzido é através da reforma de vapor (*steam reforming*) ou por oxidação parcial de óleos pesados. Os restantes 38% resultam principalmente da reforma da gasolina e da produção de etileno, sendo o hidrogênio produzido como subproduto.

Os processos mais comuns de produção de hidrogênio a partir de derivados fósseis são o *steam reforming* (reformação a vapor) para o gás natural, oxidação parcial para os hidrocarbonetos pesados e gaseificação para o carvão.

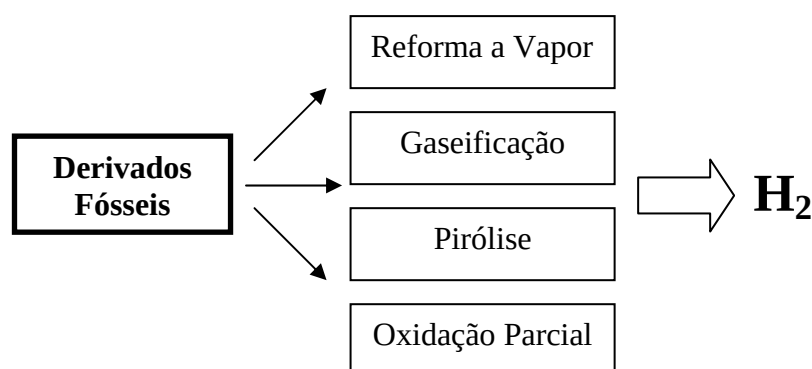
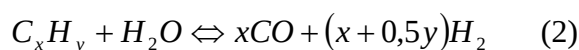
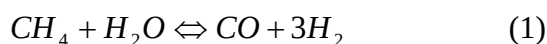


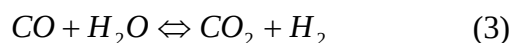
Fig. 2 - Processos para produção do hidrogênio.

3.1 Reforma a Vapor (Steam Reforming)

A Reforma a Vapor é um processo térmico que envolve a reação do metano, CH₄, ou outro hidrocarboneto leve com vapor de água, processo este realizado em duas fases: em uma primeira fase o metano reage com o vapor de água na presença de um catalisador a elevada pressão e temperatura (2,5MPa e cerca de 850-950°C), produzindo hidrogênio e monóxido de carbono (CO), de acordo com as seguintes reações endotérmicas:



Em uma segunda fase irá ocorrer uma reação catalítica exotérmica onde o monóxido de carbono já produzido na primeira etapa é combinado com o vapor de água de tal forma a obter dióxido de carbono e o gás hidrogênio.



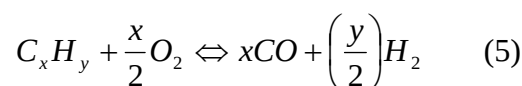
O processo global pode ser definido pela reação:



As unidades de reforma a vapor de grande escala têm capacidade para produzir cerca de $1 \cdot 10^5 m^3 H_2 / h$, correspondendo a 960GJ/h, com uma eficiência de 70-80%. Este é um dos métodos mais eficazes para a produção de hidrogênio, embora do ponto de vista ambiental este sistema de produção não seja o mais correto, uma vez que o CO_2 emitido contribui para o efeito de estufa.

3.2 Oxidação Parcial

Um dos métodos mais antigos de produção de hidrogênio é o processo de reforma por oxidação parcial e está tornando-se cada vez mais popular. Neste processo o combustível reage com uma quantidade limitada de oxigênio para produzir o hidrogênio, que depois é purificado.

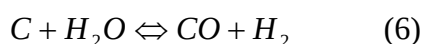


A oxidação parcial pode ser aplicada em diferentes tipos de hidrocarbonetos, incluindo combustíveis pesados e hidrocarbonetos sólidos (menos nobres). Reagem em uma gama de temperaturas que varia entre 1300 e 1500°C e a pressões na ordem dos 30 a 100bar, havendo libertação de calor. Atualmente a Shell e a Texaco destacam-se na produção de hidrogênio via oxidação parcial.

A reação exotérmica que caracteriza o processo pode ter catalítica ou não-catalítica. O maior problema da oxidação parcial é que, na maioria das vezes, precisa-se de oxigênio puro para as reações, assim como uma elevada temperatura de operação.

3.3 Gaseificação do Carvão ou Biomassa

Outro processo que permite extrair o hidrogênio a partir do carvão ou da biomassa é a gaseificação. A gaseificação do carvão é realizada desde a primeira metade do século XIX e tem como finalidade a conversão do carvão mineral em combustível sintético de aplicação direta na produção de energia. Consiste na decomposição térmica deste em um combustível gasoso, o H_2 , formando-se ar, oxigênio, hidrogênio, vapor de água, ou uma mistura destes gases. De uma forma simplista a reação que traduz a gaseificação pode ser expressa por



A gaseificação e a biodigestão (decomposição anaeróbica da matéria orgânica) são os métodos de obtenção do hidrogênio proveniente da biomassa que apresentam maior viabilidade para o Brasil. Isto decorrente do fato de que existem no país atividades comerciais voltadas à produção de gaseificadores cujo gás é usado em motores de combustão interna. Estes gaseificadores, de potência inferior a 1 MW e feitos de maneira quase artesanal, são de leito fixo e produzem um gás com muitas impurezas, o que dificulta seu uso em células a combustível. Instituições de pesquisa estão desenvolvendo gaseificadores de 2ª geração, em fase de demonstração e testes, que fazem a gaseificação da biomassa em leito fluidizado.

3.4 Pirólise

O processo da Pirólise constitui a separação de hidrocarbonetos a elevadas temperaturas (acima de 500°C) em carbono e hidrogênio, utilizando o *carbon felt*

como catalisador. Embora o carbono resultante possa ser sequestrado, em função da energia necessária para realizar a pirólise, tem-se a emissão de carbono na atmosfera. O carbono de alta pureza resultante do processo que é sequestrado, o *carbon black*, é usado na indústria de plástico, de tecidos e de baterias.

A tabela 2 representa uma projeção dos custos de produção do hidrogênio através dos principais métodos mais utilizados atualmente.

Tabela 2 - Projeção dos custos de produção do hidrogênio.

	Projeção do Custo - 2010	
	US\$/kg	US\$/Nm³
Eletrólise	3,50	0,32
Reforma GN	1,50	0,14
Gaseificação Biomassa	2,60	0,23
Pirólise Biomassa	2,90	0,23

Fonte: Devlin, P., Milliken, J., Petrovic, J., Read, C. and Satyapal, S. – Hydrogen Production and Storage R&D, Proceedings: Fuel Cell Seminar 2003, Miami

Da tabela 2 é possível verificar que a reforma do gás natural por enquanto é o processo mais econômico para a obtenção do hidrogênio. Em contrapartida, com as atuais tecnologias, o processo da eletrólise apresenta-se como o mais caro, com um custo médio de 0,32 dólares por metro cúbico de hidrogênio produzido.

4. PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO PELO PROCESSO DA ELETRÓLISE

Atualmente apenas 2% do hidrogênio produzido no âmbito mundial provêm da eletrólise, sendo inferior a 1% a proveniente da eletrólise da água.

A eletrólise é um processo que separa os elementos químicos de um composto por aplicação de uma corrente elétrica. Primeiramente dá-se a dissociação do composto em íons, segue-se então uma passagem de corrente contínua através desses mesmos íons, obtendo-se finalmente os elementos químicos. Em muitos casos, dependendo da substância a ser eletrolisada e do meio em que ela ocorre, além de se formarem elementos também ocorre a formação de novos compostos. O processo da eletrólise é uma reação de oxidação-redução oposta àquela que ocorre numa pilha sendo, portanto, um fenômeno físico-químico não espontâneo.

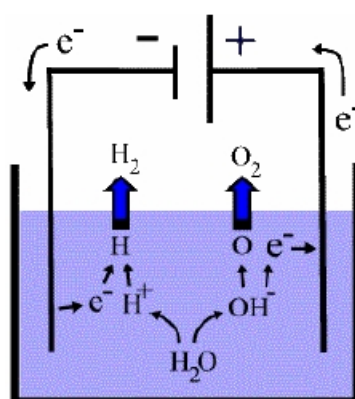


Fig. 3 - Eletrólise da água.

A produção comercial do hidrogênio através deste processo tem uma eficiência entre 70 e 75% que pode ser melhorada por adição de sais ao eletrólito a fim de aumentar a condutividade bem como utilizando a eletrólise a vapor, por substituição parcial de eletricidade por energia térmica. Uma vez que a quantidade de energia necessária para a produção de hidrogênio é elevada (4,0 a 4,5 kWh/m³ H₂), o seu custo também é elevado, sendo a eletricidade responsável por dois terços do mesmo. Atualmente a capacidade dos eletrolisadores modernos varia entre uma produção de 20 a 5000 Nm³/h com uma eficiência maior do que 90%. A maior instalação já realizada está operando em Assuan no Egito, com uma capacidade de produção de 33.000 Nm³/h.

Na eletrólise, componentes adicionais tais como purificador de água, retificador, reprocessador da solução alcalina entre outros são necessários para realizar o processo de obtenção do hidrogênio puro. Atualmente, o método mais eficiente de eletrólise é o chamado eletrólito de membrana polimérica (PEM) o qual pode operar sob altas pressões e altas densidades de corrente devido ao seu reduzido volume comparado às células com eletrólito líquido. Nesse método são registradas temperaturas de operação na faixa de 200 a 400°C. Possui ainda uma maior vida útil e eficiência, (valores menores do que 4,0kWh/Nm³) comparados ao processo convencional da eletrólise alcalina.

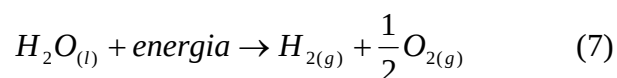
Ainda assim, atualmente, a produção do hidrogênio por eletrólise não é considerada economicamente viável. Porém, estudos recentes mostram que algumas melhorias podem ser implementadas com o objetivo de aumentar o rendimento no processo de obtenção do hidrogênio eletrolítico. Algumas dessas melhorias são explicitadas nesse relatório, e algumas delas ainda estão sendo aferidas para posterior utilização.

Para a análise da viabilidade da eletrólise, a obtenção da eletricidade torna-se um ponto vital. Dessa forma, as energias renováveis, tais como a hidroelétrica, eólica, solar e outras despontam como maneiras de suprir as necessidades energéticas do processo de produção do hidrogênio eletrolítico. No item 4.4 é possível ver uma rápida descrição de todas as alternativas energéticas que podem integrar um sistema de produção de hidrogênio via eletrólise.

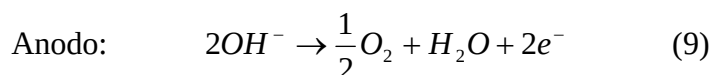
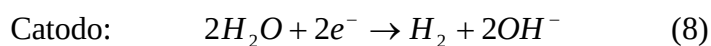
• Eletrólise da Água

O processo da eletrólise define-se como uma reação química desencadeada a partir de uma fonte de energia externa ao sistema químico. O fornecimento da tensão e da corrente contínua é efetuado entre os eletrodos do eletrolisador, sendo os mesmos separados por um eletrólito com boa condutividade iônica.

O processo particular que quebra a molécula da água em hidrogênio e oxigênio é denominado eletrólise da água. A reação total desse processo é:



A energia absorvida no processo é convertida em calor nos eletrodos e energia química na forma de hidrogênio gasoso. As reações nos eletrodos são descritas como:



Neste processo, a água é consumida, e somente dois elétrons estão envolvidos na dissociação de uma molécula da água.

4.1 Termodinâmica da eletrólise da água

A primeira lei da termodinâmica para um sistema aberto é (Shaaban et al.(1994)):

$$Q - W = \Delta H \quad (10)$$

Onde Q é o calor fornecido ao sistema, W o trabalho líquido realizado e ΔH a diferença de entalpia no sistema. Como o único trabalho realizado é a energia elétrica aplicada ao eletrolisador, W pode ser escrito como:

$$W = -n \cdot F \cdot E \quad (11)$$

Onde:

- n número de elétrons transferidos;
- F constante de Faraday (=23074 cal/volt equivalente);
- E potencial elétrico [V];

Substituindo a equação (10) em (11) tem-se:

$$E = \frac{\Delta H - Q}{n \cdot F} \quad (12)$$

Para um processo isotérmico reversível (sem perdas), o calor Q é dado por:

$$Q = T \cdot \Delta S \quad (13)$$

Onde T é a temperatura e ΔS é a variação de entropia.

Substituindo a equação (13) em (12) resulta na definição do potencial mínimo reversível necessário para realização da eletrólise na condição de perdas nulas.

$$E_{rev} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{nF} \quad (14)$$

Na equação (14), o termo do numerador ($\Delta H - T\Delta S$) é a variação da energia livre de Gibbs ΔG . Nas condições normais de pressão e temperatura (1atm e 25C) ΔH é igual a 68320cal/mol e ΔG igual a 56690cal/mol. Portanto, o potencial reversível entre os eletrodos pode ser calculado por:

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{56690}{2 \cdot 23074} = 1,23 \text{ volts} \quad (15)$$

Entretanto, devido às perdas no processo da eletrólise, o potencial requerido entre os eletrodos é maior do que o potencial reversível. Na equação (12), n e F são constantes, e considerando as mesmas condições de pressão, temperatura e concentração de eletrólito, ΔH é constante e Q variará conforme E variar. Como o processo se torna irreversível, Q diminuirá e possivelmente pode tornar-se negativo quando a energia é perdida na forma de calor. No ponto em que $Q = 0$, ou seja, toda a energia necessária para o processo de eletrólise é suprida pela energia elétrica, o potencial agora é chamado de voltagem termoneutra (thermoneutral voltage). Esse potencial é dado por:

$$E_{termo} = \frac{\Delta H}{nF} = 1,48 \text{ volts} \quad (16)$$

Entretanto, o potencial a ser aplicado nos eletrodos, porém, deve ser maior do que o calculado pela equação (16). Nessas condições, parte da energia elétrica é perdida na forma de calor que aumentará a temperatura dos eletrodos no eletrolisador.

A voltagem de operação de um eletrolisador é dada por:

$$E = E_{rev} + \text{Perdas} \quad (17)$$

Onde as perdas no processo da eletrólise são:

$$\text{Perdas} = E_{anodo} + E_{catodo} + E_{tm} + IR \quad (18)$$

Onde

E_{anodo}	sobre-tensão de ativação do anodo
E_{catodo}	sobre-tensão de ativação do catodo
E_{tm}	sobre-tensão da transferência de massa
IR	sobre-tensão ôhmica (I é a corrente e R é a resistência da célula que inclui o eletrólito, eletrodo e os terminais)

Na eletroquímica, a “sobre-tensão” (*overpotential*) é a diferença entre o potencial elétrico do eletrodo com corrente fluindo e sem corrente no estado de equilíbrio.

A eficiência da eletrólise convencional na célula (par de eletrodos) é dada por:

$$\eta = \frac{\Delta H}{\Delta G + \text{perdas}} = \frac{E_{\text{termo}}}{E} \quad (19)$$

Entretanto, sobre condições ideais de operação (sem perdas ou processo reversível), a produção de hidrogênio acontece com uma eficiência de 120% (condição teórica), e sob condições de voltagem termoneutra a eficiência é de 100%.

Os eletrolisadores modernos atingem uma eficiência que varia entre 75% a 90%. Atualmente, há um grande esforço no sentido de otimizar o projeto dos eletrodos a fim de reduzir as perdas internas.

4.2 Teoria da dupla camada

No interior das camadas do eletrólito, a carga elétrica líquida é nula. Isto ocorre por que os dipolos do solvente estão em uma orientação randômica e existe uma distribuição igual de cargas positivas e negativas. Para que a descarga do íon aconteça, a carga elétrica sobre o eletrodo tem de ser combinada com uma carga oposta no eletrólito através da interface eletrodo-eletrólito onde uma diferença de potencial aumenta. Dessa forma, após aplicar um campo elétrico, as forças elétricas operando na interface eletrodo-eletrólito dão lugar para outro arranjo dos dipolos dos solventes. O termo dupla camada (*double-layer*) é usado para descrever o arranjo das cargas e a orientação dos dipolos que constituem as regiões de contorno do eletrólito. A figura 4 mostra a interface eletrificada no conceito da dupla camada.

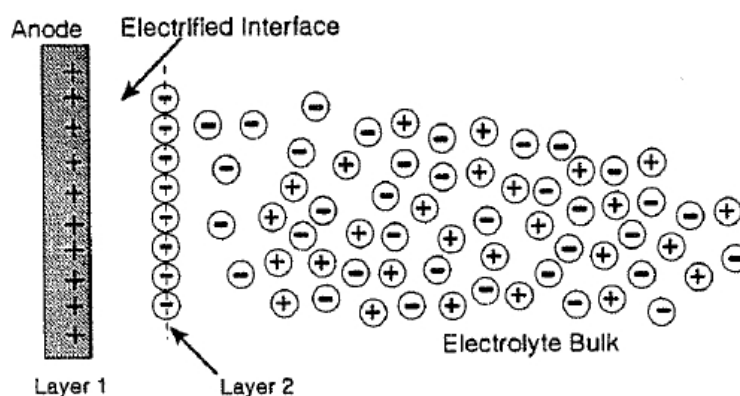


Fig. 4 - Arranjo das cargas no conceito da Dupla-Camada. Fonte: Shaaban, Aly H, Pulsed DC Anode Depolarization in Water Electrolysis for Hydrogen Generation

4.3 Melhorias na eletrólise da água

A análise termodinâmica da eletrólise da água (item 4.1) mostra que a energia elétrica requerida para uma taxa de dissociação real pode ser reduzida se o número de elétrons envolvidos na reação (equação 12) for maximizado e as perdas que aumentam o potencial da célula (equação 17) forem minimizadas. A sobre-tensão de ativação é uma das perdas e representa a energia requerida para superar a barreira de potencial a qual retarda o processo de descarga iônica nos eletrodos. A sobre-tensão é predominante no anodo e representa a uma das maiores perdas no eletrolisador. Com o objetivo de facilitar a descarga iônica, e consequentemente a taxa de produção de hidrogênio, é necessário diminuir a barreira de energia no anodo.

4.3.1 Depolarização

Conforme citado no item 4.3, na decomposição eletroquímica da água, a sobre-tensão é predominante no anodo. Dessa forma, adicionando-se determinadas substâncias na parte do eletrólito que fica ao redor do anodo é possível reduzir a sobre-tensão que causa as perdas no eletrolisador. O depolarizador pode ser, por exemplo, o dióxido de enxofre ou o cloro. É importante que os mesmos sejam razoavelmente barato, não tóxicos e fácil de serem removidos do eletrólito.

Uma das vantagens da depolarização é que ao invés de ocorrer à produção de oxigênio no anodo terá, muito possivelmente, a produção de um outro produto mais interessante que pode ser usado para venda.

4.3.2 Eletrólise com corrente pulsada

O uso de corrente pulsada em reações eletroquímicas não é uma técnica nova. Usando um interruptor mecânico e uma fonte de corrente contínua, John Bockris, professor de química da Universidade do Texas A&M (Texas A&M University), reportou dois fenômenos em 1952. Imediatamente após aplicar uma voltagem em um sistema eletroquímico, uma alta, porém não duradoura corrente era observada. Além disso, quando a voltagem aplicada era desconectada ao sistema, uma quantidade de corrente significativa continuava a fluir durante um curto período de tempo. Em 1984, Ghoroghchian e Brockris projetaram um gerador para alimentar um

eletrolisador com voltagem pulsada. Nesse trabalho, eles concluíram que a taxa de produção do hidrogênio tinha sido aumentada em aproximadamente duas vezes em relação à voltagem contínua. Suas conclusões foram confirmadas, posteriormente, por outros cientistas ao redor do mundo. Alguns atribuíram esse aumento na taxa de produção do hidrogênio a melhorias em relação à transferência de massa no eletrolisador.

Durante a eletrólise convencional, um filme de bolhas de gás forma-se sobre os eletrodos, aumentando a resistência de sobre-tensão. Quando o sistema é excitado com voltagem pulsada, a resistência de sobre-tensão das bolhas de gás é totalmente eliminada. Além disso, um efeito mais drástico sobre a eficiência pode ser observado se o sistema for alimentado com voltagem pulsada em frequências de ressonância com os componentes que fazem parte do processo eletroquímico.

4.3.3 Eletrólise sob altas temperaturas

Outra forma de se realizar a eletrólise e que é palco de muitas discussões é a eletrólise de alta temperatura. Comparativamente a eletrólise convencional, a eletrólise de alta temperatura quando operada na faixa de 800 a 1000°C oferece a vantagem de uma menor necessidade de energia específica (aproximadamente 35% inferior), apresentando uma taxa que varia de 2,6 a 3kWh/Nm³. Ao contrário da eletrólise convencional, que utiliza somente a corrente elétrica para retirar o hidrogênio da água, a eletrólise de alta temperatura aumenta a eficiência do processo pela adição de uma fonte de calor externa. Essa é a razão desse ser um campo considerado pouco promissor: a fonte externa de energia torna o balanço do processo altamente desfavorável.

Entretanto, uma idéia recente que tem despertado interesse é o aproveitamento de uma usina nuclear que além de fornecer a eletricidade para realizar a eletrólise proporciona temperaturas e pressões adequadas para viabilizar um processo eletrolítico com maior rendimento.

4.4 Utilização de energias renováveis

Para a análise da viabilidade da eletrólise, a obtenção da eletricidade torna-se um ponto vital. Dessa forma, as energias renováveis, tais como a hidroelétrica, eólica,

solar e outras despontam como maneiras de suprir as necessidades energéticas do processo de produção do hidrogênio eletrolítico.

- **Hidroelétrica**

A energia oriunda de usinas hidroelétricas corresponde a maior fonte de energia renovável dentre todas disponíveis, representando cerca de 90% de toda energia renovável produzida. No ano 2000 a produção mundial das hidroelétricas ficou em torno de 2700TWh de eletricidade com capacidade de gerar 740GW.

Tabela 3 - Produção de energia hidroelétrica.

Produção Hidroelétrica	TWh (2000)	% do total mundial	Capacidade Instalada em GW (1999)
Canadá	358	13,2	67
Brasil	305	11,3	59
EUA	275	10,2	99
China	222	8,2	53
Rússia	165	6,1	44
Noruega	142	5,2	28
Japão	97	3,6	45
Resto do Mundo	1306	48,3	383
Mundial	2705	100	740

Como exemplo, se todo o potencial hidroelétrico da Rússia fosse usado para a eletrólise da água, aproximadamente 4 milhões de toneladas de hidrogênio seriam produzidos, o equivalente para abastecer mais de 22 milhões de carros.

Em diversas usinas hidroelétricas constata-se a ocorrência de um excedente de energia, o qual pode ser definido pela diferença entre a geração verificada e a geração assegurada. Dessa forma, uma idéia bastante discutida é a utilização da energia vertida turbinável para a produção de hidrogênio através da eletrólise em horários de baixa demanda energética.

- **Eólica**

A energia eólica atualmente representa a fonte de energia que mais tem crescido no âmbito mundial. Estima-se que a capacidade da rede de geração eólica instalada gire

em torno de 20GW, já estando disponível turbinas com capacidade de geração da ordem de 3,6MW. Uma das possibilidades estudadas é a utilização dessa energia barata que provém do vento para eletrolisar a água, produzindo hidrogênio. A energia excedente ao invés de ser estocada em baterias pode ser armazenada na forma de hidrogênio e posteriormente utilizada em células de combustíveis ou em turbinas a gás para gerar eletricidade, equilibrando o suprimento quando os ventos variarem.

- **Geotérmica**

A energia geotérmica, aquela proveniente do calor encontrado no centro da terra, é uma fonte de energia muito pouco utilizada, pois existem muitas dificuldades para sua implementação e devido ao seu baixo rendimento. Estima-se que atualmente as centrais de energia geotérmica satisfazem as necessidades energéticas de aproximadamente 60 milhões de pessoas em 21 países.

- **Solar**

Basicamente para produzir eletricidade através do sol existem duas formas: através de células fotovoltaicas, as quais geram corrente elétrica através da energia radiante incidente e através de centrais termo-solares que aproveitam o calor radiado pelo sol para gerar vapor e dessa forma gerar energia. Como o aproveitamento energético solar é intermitente, o hidrogênio atua no papel de armazenador de energia conforme vai sendo produzido sempre que exista a disponibilidade de energia solar. A utilização do hidrogênio como um meio armazenador é estocar energia por longos períodos, e possibilitar o fornecimento de energia em horários de flutuações ou de pico de demanda energética. A figura 5 mostra um projeto desenvolvido pelo Instituto de Tecnologia de Nova York em parceria com a Academia Mercantil da Marinha dos EUA para a construção de uma casa equipada com sistema integrado solar fotovoltaico.



Fig. 5 - Casa equipada com sistema integrado fotovoltaico-hidrogênio.

- **Biomassa**

Dado o crescente interesse nas energias renováveis para a redução das emissões de CO_2 , a biomassa tem sido alvo de especial interesse por parte da indústria da energia. A lógica de utilização da biomassa pode passar pela conversão desta em biogás e gases sintéticos, bem como hidrogênio. Atualmente a geração bioquímica de hidrogênio através das algas verdes está em estudo.

Existem três métodos para a produção de hidrogênio a partir da biomassa, apesar de nenhum ser economicamente rentável. São eles a gaseificação a vapor, pirólise a hidratação bioquímica. A gaseificação a vapor consiste em um processo termoquímico utilizados em resíduos florestais através da decomposição destes em monóxido de carbono e hidrogênio. Este processo requer altas temperaturas (800-1000°C) e um suprimento restrito de oxigênio muitas vezes inferior ao necessário para a combustão. A pirólise, semelhante à usada em hidrocarbonetos (ver item 3), porém muito mais complexa devido a variedade da biomassa existente.

Apenas para exemplificar, em 2000 foi iniciado um projeto na Alemanha chamado *Blue Tower* para a produção de hidrogênio através da biomassa. A capacidade total é de cerca de 1MW com a possibilidade de expandir para 10MW. Na figura 6 é possível verificar a quantidade relativa dos gases que são liberados pela *Blue Tower*.



Fig. 6 - Blue Tower, Alemanha.

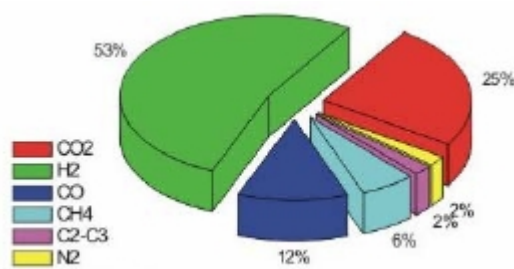


Fig. 7 - Gases liberados na Blue Tower.

Conforme pode ser visto na figura 7, o hidrogênio corresponde ao gás majoritário, representando uma quantidade superior a 50%.

5. CICLOS DE VIDA E ANÁLISE ECONÔMICA

A fim de estudar e analisar a sustentabilidade de um determinado processo de produção de hidrogênio é preciso conhecer o seu ciclo de vida para assim conhecer as suas repercussões ambientais, econômicas e energéticas. Para todos os processos discriminados nos itens 3 e 4 deste trabalho, é preciso ter dados relativos à energia consumida, poluentes emitidos, material e espaço utilizado entre outros fatores. Os diversos processos de produção de hidrogênio existentes podem ser comparados de acordo com três critérios, a saber: custo de produção, energia não-renovável consumida e quantidade de CO₂ emitida.

Tabela 4 - Fluxos de energia para uma produção de 1kWh de H₂.

Processos de Produção de H ₂	Energia Auxiliar (kWh)	Energia Primária (kWh)	Perdas de Energia (kWh)
<i>Steam Reforming do Gás Natural</i>	0,01	1,55	0,56
<i>Gaseificação de Carvão Betuminoso</i>	0,28	1,76	1,04
<i>Gaseificação da Biomassa Florestal</i>	0,37	1,42	0,79
<i>Eletrólise – Fotovoltaica</i>	0,46	13,3	10,76
<i>Eletrólise – Parabólica</i>	0,16	10,2	9,36

Na tabela 4 é possível verificar que a energia primária proveniente da biomassa e dos combustíveis fósseis necessárias para a produção de 1kWh de hidrogênio situa-se entre 1,5 e 1,8 kWh, apresentando perdas não muito relevantes da ordem de 0,50 a 1,10 kWh respectivamente.

Nos processos que envolvem a energia solar, a energia necessária para a produção de 1kWh de hidrogênio é bem superior, isso devido ao baixo rendimento de conversão da energia fotovoltaica (20% a 30%). Considerando que o sol é uma fonte de energia renovável, a energia solar pode ser usada em escala industrial em países com alto índice de radiação solar.

Com relação aos níveis de emissão de CO₂, na figura 8 que segue nota-se uma relação inversamente proporcional entre os recursos renováveis e as emissões de CO₂. Evidentemente, os processos que envolvem energias renováveis são mais vantajosos do ponto de vista ambiental. No caso dos dois processos de produção de hidrogênio a partir dos derivados fósseis ambos apresentam níveis de emissão diferentes, isso devido ao fato de os combustíveis apresentarem razões de átomos de hidrogênio e carbono significativamente diferentes. Na figura 8 os níveis de emissão considerados levam em consideração o tratamento do combustível, o transporte, as instalações e todos os equipamentos necessários para a produção do hidrogênio.

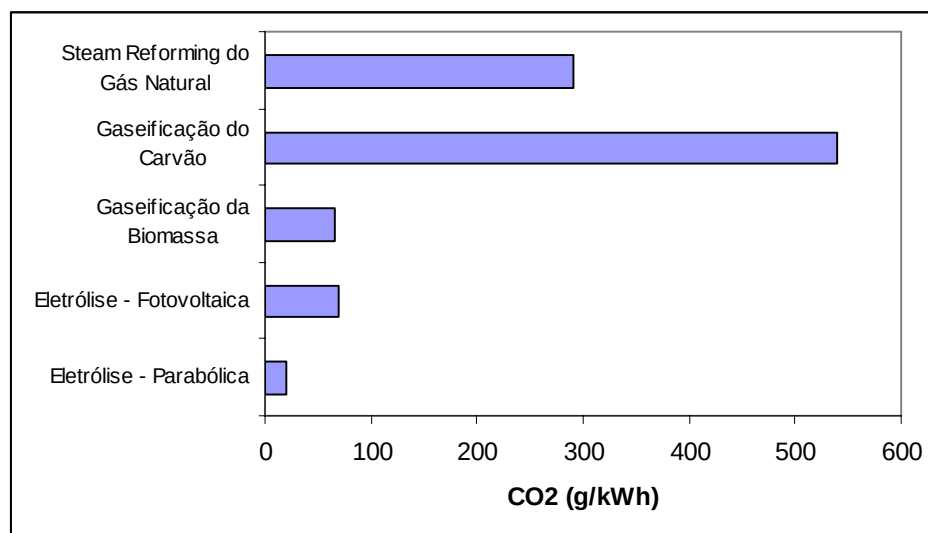


Fig. 8 - Emissão de CO₂ para diferentes processos.

Com relação aos custos, há uma clara vantagem por parte dos métodos que envolvem os combustíveis fósseis, sendo 4 ou 8 vezes menos dispendiosos do que os métodos solares. No entanto a produção de hidrogênio a partir da biomassa apresenta um custo competitivo face ao hidrogênio produzido a partir dos combustíveis fósseis.

No caso da produção solar, a produção parabólica é claramente mais favorável economicamente. Se for necessário liquefazer o hidrogênio, o custo triplica devido ao elevado preço de liquefação e ao aumento no custo do seu transporte.

A figura 9 representa uma análise técnico-econômica feita pelo Grupo Eletrobrás para o Encontro Brasileiro de Energia do Hidrogênio realizado em São Paulo no ano de 2006.

Processo	Fonte	US\$/kmol H ₂	US\$/kg H ₂	US\$/m ³ H ₂	US\$/m ³ H ₂ + Custos de Capital e O&M
Eletrólise, Nigro, IPEN, 2004	Energia Nuclear - US\$19/MWh	1,503	0,752	0,088	0,238
	Energia Nuclear - US\$50/MWh	3,955	1,978	0,178	0,348
	Hidrelétrica US\$40/MWh	3,164	1,582	0,142	0,312
	Hidrelétrica US\$15/MWh	1,188	0,593	0,053	0,223
	Hidrelétrica US\$5/MWh	0,396	0,198	0,018	0,188
	Termelétrica a gás natural US\$40/MWh	3,164	1,582	0,142	0,312
	Energia eólica US\$75/MWh	5,932	2,966	0,287	0,437
	Solar fotovoltaica US\$300/MWh	23,727	11,864	1,067	1,237
Simader, G. - "Fuel Cell Technologies for Hydrogen (Part I: Basic Principles)", Lisboa, 15-19 April 2002.	US\$ 0,00/MWh			0,170	
	US\$ 5/MWh			0,193	
	US\$ 40/MWh	Instalação para produção de 100 Nm ³ /h		0,350	
	US\$ 50/MWh			0,395	
	US\$ 75/MWh			0,508	
	US\$ 300/MWh			1,520	
Reforma - Combustíveis Fósseis	Gas natural US\$ 0,031842/m ³ , Nigro IPEN, 2004	0,243	0,122	0,011	
	Gas natural US\$ 0,12/m ³ , seg. Simader, G.			0,600	
	Gas natural US\$ 0,74/m ³ , seg. Simader, G.			0,910	
	Gas Natural US\$ 0,031842/m ³ , seg. Simader, G.	Instalação para produção de 100 Nm ³ /hora		0,479	
	Gas Natural US\$ 0,00/m ³ , seg. Simader, G.			0,460	
	Gasolina US\$ 0,34/L	2,700	1,350	0,121	
	Metanol US\$ 0,145/L	2,387	1,194	0,107	
Reforma - Combustíveis Renováveis	Biogás US\$ 0,29/m ³	3,427	1,714	0,154	
	Etanol - US\$ 0,40/L (reforma com etanol)	3,904	1,952	0,175	
	Etanol - US\$ 0,40/L (reforma com GN)	2,911	1,456	0,131	

Fig. 9 - Análise técnico-econômica dos processos de produção de hidrogênio.

Na análise acima, é possível verificar que nos processos que envolvem a eletrólise como meio de produção do hidrogênio, a energia proveniente de hidroelétricas se torna bastante vantajoso, apresentando um custo por metro cúbico de hidrogênio produzido da ordem de 0,15-0,32US\$. No caso da energia termelétrica ou nuclear, os custos são relativamente próximos (0,20-0,35US\$/m³ de H₂) considerando todos os custos de capital, organização e métodos. Com relação á energia eólica, os custos calculados são bem competitivos ao contrário da energia solar que, como dito anteriormente, em função do seu baixo rendimento de conversão, não desponta ainda como uma alternativa viável.

Ainda na figura 6, fica evidente que os processos de reforma a vapor, especialmente os que usam combustíveis renováveis, tais como o biogás e o etanol, apresentam um custo específico de produção de hidrogênio significativamente inferior comparado aos processos governados pela eletrólise. Considerando, por exemplo, o etanol com um custo de US\$ 0,40 por litro de combustível, o mesmo no processo de reforma a vapor produziria um metro cúbico de hidrogênio a um custo de apenas US\$ 0,175.

6. MANUSEAMENTO DO HIDROGÊNIO

Para o manuseamento do hidrogênio de uma maneira segura é importante conhecer todas as suas propriedades físicas e químicas.

6.1 Propriedades físicas e químicas

O hidrogênio é um combustível leve, possuindo uma baixa densidade de massa por m^3 . No entanto, sendo o combustível de utilização mais eficiente, na prática, a relação de volume entre o hidrogênio e os combustíveis convencionais não o deixa em uma posição tão desfavorável.

O hidrogênio caracteriza-se por possuir a mais alta energia por unidade de peso comparativamente com qualquer outro combustível, considerando que o hidrogênio é o elemento mais leve e não tem os pesados átomos do carbono. É em decorrência disso que o hidrogênio tem sido utilizado intensamente nos programas espaciais onde o peso é fundamental. Especificamente a quantidade de energia liberada durante a reação do hidrogênio é aproximadamente 2,5 vezes do poder calorífico de combustão de um hidrocarboneto (gasolina e metano, por exemplo). Dessa forma, para atender um consumo energético, a massa de hidrogênio requerida é apenas um terço da parte da massa de um hidrocarboneto (ver tabela 8, item 7.3). A alta energia que o hidrogênio possui também implica que a energia de explosão do gás seja 2,5 vezes a dos hidrocarbonetos normais. Enfim, para a mesma massa, as explosões do gás hidrogênio são consideravelmente mais destrutivas e mais rápidas.

Tabela 5 - Propriedades físicas e químicas do hidrogênio.

Peso Molecular (g/mol)	2,0
Ponto de Fusão (°C)	-259
Ponto de Ebulição (°C)	-253
Temperatura Crítica (°C)	-240
Densidade Relativa (ar=1,0)	0,07
Solubilidade na Água (mg/l)	1,6
Aspecto (cor)	incolor
Cheiro	Inodoro
Temperatura de auto-ignição (°C)	560
Gama de Inflamabilidade (% vol no ar)	4-75

Conforme dito anteriormente, o hidrogênio é o gás mais leve existente, possuindo uma densidade de $0,085 \text{ kg/m}^3$ a 1atm e a 15°C . Em caso de vazamento do gás, o mesmo sobe rapidamente acumulando-se na parte superior de qualquer recinto fechado.

Se o hidrogênio for descomprimido de uma pressão de 175atm para 1atm, a temperatura aumenta 5°C (de 20 para 25°C), insuficiente para ocorrer à auto-ignição.

O hidrogênio quando reage com agentes oxidantes, como o oxigênio, pode-se facilmente inflamar podendo o processo de queima originar uma explosão. Se ocorrer em recinto fechado, o aumento de pressão pode causar destruição. A combustão do hidrogênio com o ar é propagada por fontes de ignição de baixa energia, podendo mesmo partículas de pó, carregadas de hidrogênio, originar uma faísca devido à carga eletrostática.

As propriedades químicas do hidrogênio líquido e gasoso são semelhantes, embora este último reaja mais facilmente com o oxigênio devido à sua elevada temperatura.

As figuras seguintes, tiradas da referência “*Rose, J. W., Cooper, J.R. Technical Data on Fuel – seventh edition, 1997*”, fornecem características da velocidade de queima do hidrogênio para diferentes concentrações de oxigênio e de pressões de operação comparativamente a outros combustíveis.

Fuel	Diluent	% O ₂ by Volume in (O ₂ Diluent Mixture)							
		100	80	60	40	21	20	19	18
Methane	Nitrogen	—	—	—	—	0.43	0.38	0.32	0.27
	Carbon Dioxide	—	—	—	—	0.43	0.30	0.26	—
Methane	Nitrogen	3.28	2.83	2.13	1.28	—	—	—	—
	Carbon Dioxide	3.28	2.15	1.15	0.43	—	—	—	—
Acetylene	Nitrogen	11.2	10.0	7.85	5.0	1.7	—	—	—
Hydrogen	Nitrogen	11.9	10.9	9.3	7.0	3.2	—	—	—

Fig. 10 - Efeito da concentração de oxigênio na velocidade de queima do hidrogênio.

Fuel	Oxidant	Pressure/atm							
		0.25	0.5	0.75	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
Methane	air	—	0.37	0.35	0.33	—	0.22	0.17	0.13
Propane	air	—	0.36	0.35	0.33	—	0.28	0.24	0.19
Ethylene	air	—	0.63	0.62	0.60	—	0.53	0.50	0.43
Acetylene	air	—	1.25	1.25	1.25	1.25	1.31	1.35	—
Methane	oxygen	3.63	3.69	3.75	3.81	4.06	—	—	—
Ethylene	oxygen	4.75	4.88	5.50	5.94	7.00	—	—	—
Hydrogen	oxygen	—	—	10.6	11.6	14.3	17.9	—	—

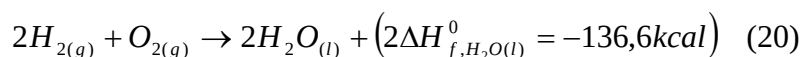
Fig. 11 - Efeito da pressão na velocidade de queima do hidrogênio.

6.1.1 Cálculo da temperatura adiabática de chama

Considere um processo de combustão que ocorre adiabaticamente e sem envolver trabalho ou variações de energia cinética ou potencial. Para esse processo, a temperatura atingida pelos produtos é chamada de temperatura adiabática de chama. Como admitimos que o trabalho no processo é nulo e que as variações de energia cinética ou potencial são nulas, esta é a máxima temperatura que pode ser atingida pelos produtos, porque qualquer transferência de calor no processo e qualquer combustão incompleta tenderiam a diminuir a temperatura dos produtos.

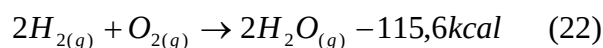
A máxima temperatura adiabática de chama que pode ser atingida, para um dado combustível e um certo estado nos reagentes, ocorre quando a mistura é estequiométrica. Para o caso da combustão do hidrogênio, quando operada com oxigênio puro, tem-se a maior temperatura de chama dentre todos os combustíveis. Essa é a principal vantagem de usar o gás oxi-hidrogênio, previamente produzido no eletrolisador nas quantidades estequiométricas, pois o mesmo pode ser utilizado para aplicações específicas que requeiram altas temperaturas de chama.

O cálculo da temperatura adiabática de chama para a reação de hidrogênio com oxigênio é conforme segue:



Onde ΔH_v é o calor latente de vaporização.

Combinando as equações (20) e (21), tem-se:

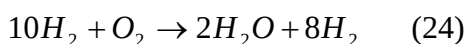


Logo, o calor gerado pela reação foi de 115,6kcal. Se todo esse calor fosse usado para aquecer os produtos da reação (adiabático, sem dissociação) tem-se:

$$115,6 = 2 \int_{298}^{T_f} C_{p,H_2O} dT \Rightarrow 57,8 = H_{H_2O,T_f} - H_{H_2O,298K} \quad (23)$$

Entrando nas tabelas termodinâmicas encontra-se um valor para T_f de aproximadamente 4727°C. Entretanto, sob altas temperaturas normalmente ocorre dissociação que tendem à diminuir um pouco a temperatura da chama, não sendo possível determinar os reais produtos de combustão.

Para uma reação rica em combustível (ver equação 24), o calor produzido é o mesmo que para a reação de combustão estequiométrica. Neste caso, a temperatura adiabática de chama é diminuída uma vez que a mesma quantidade de calor é usada para aquecer um material adicional.



O mesmo ocorre para uma reação pobre em combustível, ou seja, o calor produzido é o mesmo que para a reação estequiométrica, porém mais material deve ser aquecido, diminuindo a temperatura adiabática de chama.

A tabela 6 fornece a temperatura adiabática de chama de alguns gases combustíveis, assumindo a hipótese de que o combustível e o comburente estejam na temperatura ambiente de 20°C.

Tabela 6. Temperatura adiabática de chama para diversos combustíveis.

Substância	Comburente	
	Ar (°C)	Oxigênio (°C)
Metano	1957	2810
Etano	1960	-
Propano	1980	2820
Butano	1970	-
Hidrogênio	2300	4727
Acetileno	2400	3100

O cálculo da temperatura adiabática de chama para hidrogênio e oxigênios puros pode ser visto no item 6.1.1 deste trabalho.

6.2 Segurança

Exceto o hélio, a temperatura em que o hidrogênio se encontra no estado líquido (-259°C) todos os demais gases se encontra no estado sólido, em particular o ar. Uma mistura de ar com hidrogênio líquido é altamente explosiva, daí a necessidade de se afastar uma instalação de hidrogênio de outras substâncias. A temperatura baixa do hidrogênio líquido origina condensação do ar atmosférico nas partes exteriores da instalação isentas de isolamento. Se o ar liquefeito se tornar rico em oxigênio devido à evaporação do azoto, o mesmo pode atuar como comburente quando em contato com substâncias combustíveis.

O hidrogênio quando inalado em elevadas concentrações (cerca de 30%) causa asfixia devido à falta de oxigênio, no entanto não é necessária proteção respiratória quando se faz o seu manuseamento. No caso do hidrogênio criogênico líquido ou gasoso, podem ocorrer queimaduras por contato com a pele.

A formação de atmosferas potencialmente explosivas provenientes das instalações de hidrogênio podem ser evitadas. Para tal é fundamental que a sua construção seja efetuada em áreas bem ventiladas e arejadas, de preferência ao ar livre, de forma que eventuais vazamentos de hidrogênio sejam liberados para a atmosfera sem perigo.

Deve-se assegurar que pelo menos o depósito de hidrogênio esteja nestas condições. No caso de vazamentos, o corte da alimentação de gás tem que ser possível, as junções e flanges têm que ser blindadas e seladas, especialmente se estiverem situadas em locais de difícil acesso. As aberturas no telhado permitem uma ventilação eficaz, controlada por um sistema de alarme que detecta o valor de hidrogênio liberado. Diversos equipamentos de segurança são requeridos, tendo como exemplo os sensores de hidrogênio, os detectores de chama e sistemas de extinção de incêndio.

6.3 Transporte e armazenamento de hidrogênio

O transporte do hidrogênio gasoso efetuado por *pipelines* é semelhante ao usado para a distribuição do gás natural. Um *pipeline* é uma rede de tubulações que permite a

circulação do hidrogênio sob a forma gasosa das instalações de produção deste gás para as indústrias em áreas fortemente industrializadas, bem como, em ligações mais curtas entre a produção local e os locais de consumo.

Nos *pipelines* de hidrogênio é preciso considerar que pequenas aberturas, juntas ou soldas mal feitas podem dar origem a vazamentos, devido às moléculas do gás hidrogênio serem muito pequenas. Um outro problema é que com a distribuição do hidrogênio o mesmo pode reagir com as paredes de metal do *pipeline*, desgastando-as com o tempo e até mesmo poderem vir a aparecer vazamentos. Para se evitarem estes problemas recorre-se a métodos que incluem a mistura do gás hidrogênio com outros gases ou o uso de cimento comprimido, plásticos ou vários aços na construção do *pipeline* ou à adição de inibidores desta reação no próprio tubo.

A deslocação do gás hidrogênio rege-se pelas leis dos gases, sendo que o armazenamento quer em depósitos ou *pipelines* deve ter sempre em conta o comportamento dos gases no que diz respeito à pressão, temperatura e volume.

O hidrogênio também pode ser distribuído sob a forma gasosa em cilindros e reboques com tanques próprios para o efeito, com pressões normalizadas da ordem de 150 a 400bar, embora sejam possíveis pressões mais elevadas, bem como, o transporte em caminhões, vagões e barcos.

No que diz respeito ao armazenamento, tal como o petróleo, o hidrogênio pode ser armazenado e usado independentemente do tempo de produção. Pode ser armazenado não só na forma gasosa em depósitos sob pressão (conforme já dito) e à temperatura ambiente como também pode ser armazenado e transportado quase sem pressão em depósitos isolados sob a forma de líquido criogênico. Os depósitos devem ser colocados em locais bem ventilados, longe de áreas residenciais e a temperaturas inferiores a 50°C.



Fig. 12 - Central de armazenamento de hidrogênio em Hamburgo.

Assim como nas tubulações (*pipelines*), o material selecionado para as instalações de hidrogênio deve ser escolhido de modo a evitar fraturas. Dado que o hidrogênio não é corrosivo, é possível utilizar nas instalações materiais metálicos, plásticos e borracha, no entanto, estes dois últimos materiais juntamente com o aço-carbono devem ser evitados nas instalações uma vez que podem ocorrer fissuras, reduzindo a sua ductilidade. Os materiais fundidos também devem ser evitados uma vez que a sua porosidade seria causadora de vazamentos.

A compressão do hidrogênio é a forma mais vantajosa de o armazenar de modo a minimizar as dimensões da estação de armazenamento. Para a compressão do hidrogênio gasoso são necessários um ou mais compressores e vasos de armazenagem, bem como pistolas de enchimento. Existem duas formas de abastecimento do hidrogênio gasoso comprimido: *Overflow* (por excesso) e *Booster* (por impulsão) que podem ser técnicas aplicadas em separado ou em conjunto. As pressões típicas para o armazenamento variam entre 200 e 350 bar.

Outra forma é armazenar o hidrogênio na forma liquefeita, porém a energia requerida para a armazenagem e transporte de gás é menor que para o hidrogênio líquido, no entanto este último apresenta a melhor solução uma vez que um único tanque de transporte de hidrogênio líquido consegue ultrapassar os 10 tanques necessários para transportar a mesma quantidade de hidrogênio na forma gasosa. Abaixo da pressão normal, 3m^3 de hidrogênio contêm a mesma quantidade de energia que um litro de gasolina.

Tabela 7 - Alternativas para armazenamento de hidrogênio.

Quanto ao Uso	Quanto ao Método/Forma
Estacionário Variações entre • Grandes quantidades e longo período • Pequenas quantidades e curto período	Direto • Gasoso atmosférico • Gasoso comprimido • Liquefeito • Adsorvido em estruturas sólidas
Veicular • Pequena quantidade e curto período	Indireto • Hidretos químicos • Carregadores líquidos • Hidretos metálicos • Óxidos metálicos

Atualmente, tem-se estudado a possibilidade de armazenar o hidrogênio em um transportador de metal ou mais conhecido como hidreto de metálico, onde o hidrogênio liga-se ao metal por meio de ligações iônicas. Outra técnica, que ainda está em desenvolvimento, fundamenta-se na nanotecnologia o qual micro-esferas de vidro são sistemas de esferas que armazenam o hidrogênio líquido a elevada pressão. As esferas são mantidas à temperatura ambiente, mas quando estão sujeitas à temperatura elevada ou quando entram em colisão o hidrogênio é liberado.

7. ANÁLISES E RESULTADOS

A princípio, a idéia era construir um sistema composto de um painel fotovoltaico, um conversor CC/CC, um módulo eletrônico, o eletrolisador (maçarico), um borbulhador e o bico para queima. O esquema da configuração idealizada para o sistema é mostrado na figura 13.

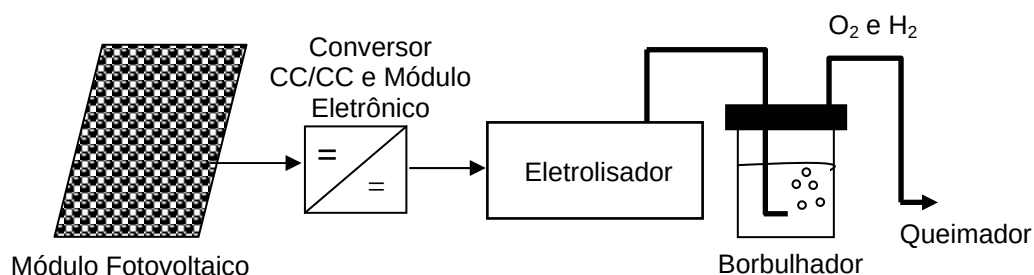


Fig. 13 - Esquema do sistema de geração e queima de hidrogênio.

Como o módulo fotovoltaico fornece energia em corrente contínua, seria necessária a utilização de um conversor CC/CC para adaptação eficiente dos níveis de tensão e de

corrente requeridos, sem, com isso, acarretar perdas. A tensão CC fixa de entrada é convertida em uma tensão CC variável através de técnicas de modulação por frequência ou por largura de banda. Ou seja, o conversor CC/CC pode ser comparado a um transformador CA com relação de espiras continuamente variável, permitindo assim elevar ou abaixar a tensão que seria aplicada ao eletrolisador.

Porém, em virtude dos altos custos e de problemas operacionais com prazo, descartou-se a utilização de painéis solares, passando a operar o eletrolisador com energia proveniente da rede elétrica. Para alimentar o eletrolisador nos níveis de corrente e tensão requeridos, utilizou-se uma fonte estabilizadora de corrente contínua a qual foi dimensionada conforme projeto do reator (ver item 7.2). Dessa forma, o conversor CC/CC e o módulo eletrônico não seriam mais necessários.

Um dos dispositivos indispensáveis como parte integrante do sistema é o borbulhador, uma vez que atua como um mecanismo de segurança com o objetivo de evitar que a chama se propague para dentro do reator (eletrolisador). O mesmo consiste em um recipiente com água, onde os gases oxigênio e hidrogênio são borbulhados antes de serem encaminhado para a queima.

A nova configuração do sistema, sem os painéis solares, fica conforme figura 14 que segue.

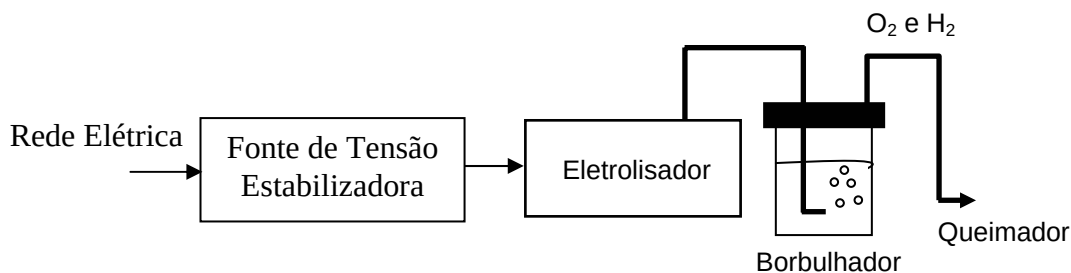


Fig. 14 - Nova configuração do sistema de geração e queima de hidrogênio.

7.1 Fatores no processo de eletrólise

Durante toda a primeira etapa do projeto foi estudado detalhadamente o processo de eletrólise da água, sendo realizados alguns experimentos para determinação das variáveis que afetam o sistema. Abaixo, segue uma listagem de informações relevantes com a finalidade de aumentar a eficiência do eletrolisador.

- 1) A produção de gás oxigênio e hidrogênio são diretamente proporcionais a corrente elétrica aplicada. Em condições normais de pressão e temperatura (1atm e 25°C) é necessária, aproximadamente, uma corrente de 1,5 amperes para cada litro por hora de gás produzido.
- 2) Conforme explicitado no item 4.1 deste relatório, a voltagem ideal para aplicar entre os eletrodos do eletrolisador é de 1,48V. Qualquer voltagem acima será desperdício em termos de eficiência. Logo, em termos práticos, a mínima voltagem a ser aplicada deve ser em torno de 1,8V-2,0V. Cabe ressaltar que a voltagem é necessária somente para permitir que a corrente elétrica flua entre os eletrodos, não apresentando nenhuma relação com a quantidade de gás produzido.
- 3) Potência ou eficiência total é definida como a quantidade de watts necessária para produzir um litro por hora de gás (oxigênio e hidrogênio). O projeto de múltiplos eletrodos em série (ver item 7.2) apresenta uma boa eficiência em torno de 2,0-3,5Watts por L/h (litro por hora) de gás oxi-hidrogênio. A eficiência do eletrolisador pode ser melhorada com o aumento do número de eletrodos em série, com pequeno espaçamento entre os mesmos (1,5mm-3,0mm) e operado em baixas correntes.
- 4) Outro parâmetro importante é a densidade de corrente no eletrodo (corrente/área do eletrodo). Áreas menores são menos eficientes uma vez que requer uma maior voltagem para passar à mesma quantidade de corrente (amperes). Uma boa densidade de corrente fica abaixo de $0,3\text{A}/\text{cm}^2$.
- 5) Quanto menor o espaçamento entre os eletrodos menor será a voltagem no eletrolisador. Na prática, um espaçamento de 3mm é razoável para uma corrente de aproximadamente 10A. Com o aumento da corrente o eletrólito (água+aditivo) começa a espumar contribuindo para uma redução na eficiência. Logo para correntes maiores deve-se aumentar o espaçamento entre os eletrodos.
- 6) Os melhores aditivos para formar o eletrólito são o NaOH-hidróxido de sódio (1 parte de NaOH para 4 partes de água em peso) ou o KOH-hidróxido de potássio (28% do peso do eletrólito).

- 7) O melhor material para ser usado como eletrodo é o níquel. Porém devido ao alto custo do níquel, o eletrodo pode ser feito de aço inox.
- 8) Conforme já dito, o borbulhador é um dispositivo essencial para evitar que a chama se propague para dentro do reator.
- 9) Alguns estudos sugerem que os efeitos da depolarização e da corrente contínua pulsada (ver itens 4.3.1 e 4.3.2) tendem a aumentar a eficiência no processo de eletrólise da água. Alguns experimentos foram realizados, mas não se obteve a tempo dados precisos e consistentes que possam ser apresentados nesse trabalho.

7.2 Características construtivas do eletrolisador

Para poder dimensionar o eletrolisador, um dos parâmetros limitantes é a potência disponibilizada. Para sustentar a chama no maçarico, deseja-se uma produção média de gás oxi-hidrogênio em uma taxa de 100 litros por hora. Dessa forma, para atender essa produção de gás, estima-se uma energia necessária de aproximadamente 300W. Logo, foram definidos como parâmetros iniciais uma voltagem de 15V e uma corrente de 20A as quais são fornecidos pela fonte estabilizadora conforme figura que segue.



Fig. 15 - Fonte de alimentação do sistema.

Construtivamente, o eletrolisador foi dimensionado para operar com pressões em torno de 0,2 à 0,5kgf/cm². A pressão é importante para propiciar a queima adequada do gás oxi-hidrogênio no bico queimador conforme explicitado no item 7.3. Os

eletrodos foram construídos no formato de um quadrado de lado medindo 8,5 centímetros, de aço inox 304 conforme figura 16 que segue. Logo, a área de cada eletrodo é de $8,5 \times 8,5 = 72,25 \text{ cm}^2$, resultando em uma densidade de corrente por área de aproximadamente $0,28 \text{ A/cm}^2$ ($20 \text{ A}/72,25 \text{ cm}^2$).



Fig. 16 - Eletrodo quadrado de aço inox.

Considerando que a tensão de entrada foi fixada em 15V, o eletrolisador foi projetado com um total de 10 pares de eletrodos afim de se obter uma tensão de 1,5V por par, o mais próximo possível da tensão mínima necessária (1,48V) calculada no item 4.3. Os eletrodos foram dispostos paralelamente uns aos outros com um espaçamento de 2,0 milímetros entre os mesmos. Os pares de eletrodos foram alocados separadamente com o principal objetivo de facilitar a dispersão das bolhas de oxigênio e hidrogênio produzidos. A carcaça do eletrolisador foi construída em acrílico para possibilitar a visualização interna. Todos os acessórios utilizados tais como conectores elétricos, parafusos, porcas, e outros, são feitos de aço inox. Na tampa superior do eletrolisador foram instalados um medidor de pressão (manômetro) e um sensor de temperatura.

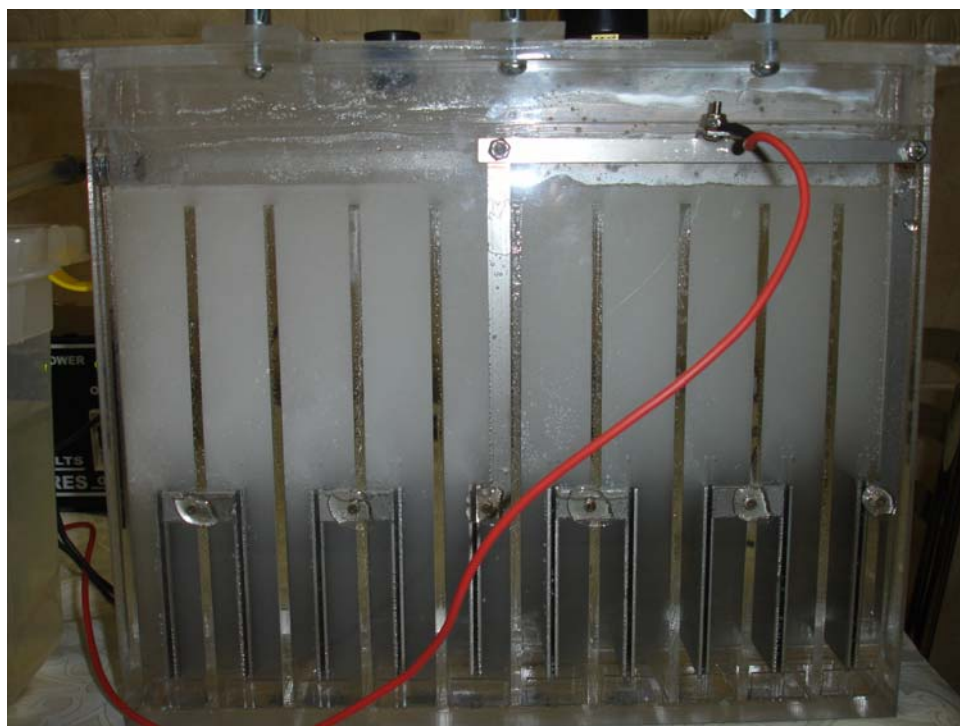


Fig. 17 - Visão geral do eletrolisador analisado.

A quantidade de gás produzido teórico, em um primeiro momento, pode ser calculada através da primeira Lei de Faraday que segue:

$$V = \frac{R \cdot I \cdot T \cdot t}{F \cdot p \cdot z} \quad (25)$$

Onde:

V	volume de gás [L];
R	constante dos gases = $0,0820577 \text{ L} \cdot \text{atm} / (\text{mol} \cdot \text{K})$;
I	corrente [A];
T	temperatura [K];
t	tempo [s];
F	constante de Faraday = $96485,31 \text{ As} / \text{mol}$;
p	pressão [atm];
z	número de elétrons em excesso (2 para H_2 e 4 para O_2);

Considerando condições normais de temperatura e pressão (1atm e 25°C) e admitindo que a eletrólise ocorra com uma corrente de 1 ampere durante 1 hora, a quantidade de gás produzido (nas condições ideais) será:

$$V_{H_2} + V_{O_2} = 0,4564 \text{ L} + 0,2282 \text{ L} = 0,6846 \text{ L}$$

O valor calculado acima corresponde á 0,685 LPH/Amp ou 1,460 A/LPH para um par de eletrodos. Considerando que a fonte forneça uma corrente de 20A com 15V na saída (aprox. 300W) e que o eletrolisador é formado por 10 pares de eletrodos, a quantidade de gás produzida será:

$$V_{TOTAL} = 0,685 \cdot 20 \cdot 10 \cong 137 \text{ Litros / h}$$

O número de eletrodos é função da voltagem de entrada. Procura-se sempre uma voltagem entre os eletrodos um pouco acima da voltagem ideal de 1,48V. Para o caso acima tem-se uma voltagem de 15V/10pares=1,50 volts entre os eletrodos.

Alguns experimentos foram realizados com a configuração descrita acima (15V e 20A) obtendo-se uma produção máxima de gás oxi-hidrogênio por volta de 100litros/h a uma temperatura medida de 70°C. Nos experimentos utilizou-se o hidróxido de potássio em raspas como eletrólito para aumentar a condutividade, a uma razão de 28% do peso total.



Fig. 18 - Hidróxido de potássio em raspas.

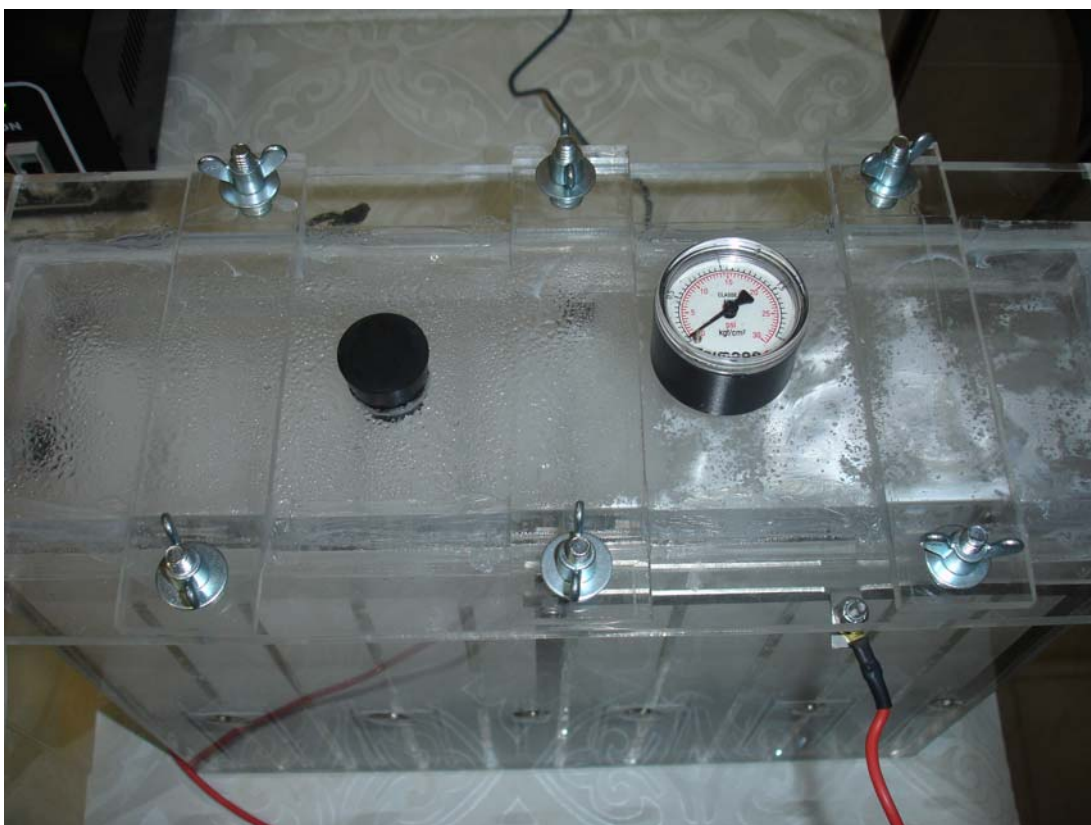


Fig. 19 - Detalhe do eletrolisador estudado.

Dessa maneira, a eficiência energética pode ser determinada dividindo-se o total de energia consumida pela quantidade de gás produzido, ou seja, 3,0W/LPH (ou 4,5W por litro de hidrogênio produzido). Para uma eletrólise com 100% de eficiência a relação entre a potência consumida e produção de gás é de $1,48\text{V}/0,685 = 2,16\text{W/LPH}$. Logo, o eletrolisador testado tem uma eficiência de 72% em relação a Lei de Faraday.

Em termos energéticos, tem-se:

- Poder Calorífico Inferior do Hidrogênio: 119,6kJ/g (tabela 9)
- Densidade do Hidrogênio: $0,083\text{kg/m}^3$
- Produção de 100l/h de oxi-hidrogênio: 33 litros de O_2 e 67 litros de H_2

Logo a energia produzida é de $119,6\text{kJ/g} \times 0,083\text{g/l} \times 67\text{l/h} = 665,1\text{kJ/h} = 184,8\text{W}$.

Como a potência entregue ao sistema foi de 300W, tem-se uma eficiência energética em torno de **62%**.

7.3 Combustão do hidrogênio

Quando duas moléculas de hidrogênio combinam-se com uma molécula de oxigênio, em presença de um agente ignidor, a reação é do tipo oxidante, exotérmica violenta, produzindo luz e calor intenso, gerando 119,6 kJ/g e água vaporizada (PCI). A liberação de tanta energia térmica pode ser aproveitada de várias maneiras, sem preocupação com a poluição, pois o subproduto é novamente água.

O hidrogênio tem a mais alta energia por unidade de peso comparativamente com qualquer combustível (ver tabela 8), uma vez que o hidrogênio é o elemento mais leve e não tem os pesados átomos de carbono. É por essa razão que o hidrogênio tem sido usado intensamente nos programas espaciais onde o peso é crucial. A quantidade de energia liberada durante a queima do hidrogênio é cerca de 2,5 vezes a dos hidrocarbonetos tais como a gasolina.

Tabela 8 – Preço de mercado de vários combustíveis (base junho/2007).

Combustível	PCI por unidade de massa (kJ/kg)	PCI por unidade de volume (kJ/m³)	Massa específica (kg/m³)	Referência R\$/m³	R\$/GJ
Hidrogênio	119.600	9.967	0,083	5 a 18	502 a 1.800
Acetileno	48.274	56.480	1,170	25	443
Gás Natural	49.694	35.780	0,720	0,50 a 1,60	14 a 45
GLP	46.044	100.836	2,190	29/butijão de 13kg	48
Etanol hidratado	26.378	21.334.000	809	1.570	74
Metanol	19.900	15.820.000	795	1.060	67
Gasolina	44.173	32.776.000	742	2.200	67
Diesel	43.335	36.922.000	852	1.540	42

O preço do gás hidrogênio indicado na Tab. (8) foi tomado de alguns fornecedores, e é possível verificar uma grande variedade e isso, em parte, é explicado, pois o preço depende da quantidade em m³ de gás comprado. É possível verificar da Tab. (8) que em termos de energia, o hidrogênio é o que apresenta o maior custo comparado aos demais gases quando são considerados os preços de mercado dos gases combustíveis. Porém, se o hidrogênio for gerado através de um eletrolisador, conforme o construído e testado nesse trabalho, com uma taxa de

eficiência de **4,5kWh/Nm³**, e considerando que o único custo é o da energia elétrica, tem-se:

- Custo da Eletricidade: 0,24606 R\$/kWh (ELETROPAULO, 2007)
- Eficiência do Eletrolisador: 4,5kWh/Nm³ de hidrogênio
- Custo Total: **R\$ 1,11/m³** de hidrogênio (111 R\$/GJ)

Logo, quando gerado da forma explicitada acima, o custo do hidrogênio é quase **5 vezes** menor do que aquele comprado no mercado. Além disso, comparando com o oxi-acetileno, o qual também é utilizado em aplicações que requerem altas temperaturas de chama, o hidrogênio apresenta-se muito mais viável economicamente, além de possuir uma maior temperatura de chama.

Algumas propriedades devem ser levadas em consideração na queima do hidrogênio:

- Larga escala de flamabilidade: o hidrogênio possui uma larga escala de flamabilidade comparado aos outros combustíveis. Ou seja, o hidrogênio pode ser queimado com uma grande variedade de relação ar-combustível.
- Baixa energia de ignição: a energia necessária para dar ignição na combustão com hidrogênio é bem mais baixa do que, por exemplo, a necessária para a gasolina.
- Alta temperatura de chama: na queima do hidrogênio, a temperatura da chama pode atingir valores em torno de 3000°C a 5000°C. Dessa forma, no projeto do queimador o material do mesmo deverá ser especial.
- Alta velocidade de propagação: a queima do hidrogênio se dá com uma elevada velocidade de propagação da chama. Uma alternativa para reduzir a velocidade e também a temperatura é misturar o gás de saída com o ar. Além disso, para evitar que a chama se propague no sentido oposto, o sistema será pressurizado produzindo uma chama contínua e estável.

Considerando todas as características provenientes da queima do gás oxi-hidrogênio, comparativamente ao oxi-acetileno, é possível verificar algumas vantagens, a saber:

- Maior temperatura adiabática de chama (>4000°C contra 3100°C do oxiacetileno).
- Velocidade de corte aumentada em 10 à 20% comparado ao uso do oxiacetileno (ver figura 20).
- No corte, quando usa-se oxi-hidrogênio a zona de calor afetada é menor e conseqüentemente a deformação na peça também é reduzida (ver figura 21). Adequado para trabalhos finos.
- O gás oxi-hidrogênio é produzido automaticamente na proporção correta (estequiométrica) sem a necessidade de pré-aquecimento do oxigênio. Isso elimina o ajuste manual requerido pelos outros gases combustíveis – economia de tempo e menos desperdício de gás.
- Combustão limpa (H₂O como produto) ao contrário do oxiacetileno que produz monóxido de carbono;
- Ocupa um menor espaço.
- Maior penetração em chapas grossas.

Comparison of cutting with oxy-hydrogen and oxy-acetylene gases [3]

Thickness (mm)	Cutting speed in oxy-hydrogen cutting (mm/min)	Cutting speed in oxy-acetylene cutting (mm/min)	Cutting speed increase (%)
13	655	575	13.9
25	590	525	12.4
38	470	425	10.6
55	420	370	13.5

Fig. 20 – Velocidade de corte para oxi-hidrogênio e oxiacetileno (Tusek et al.(2001)) .

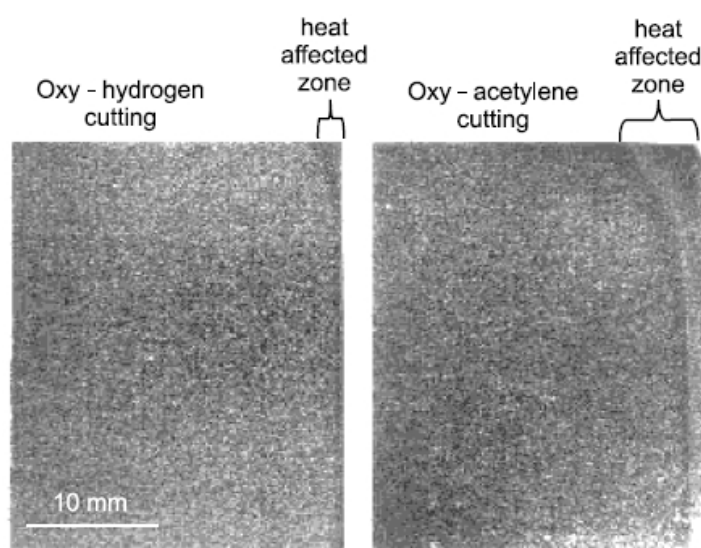


Figura 21. Zona de calor afetada quando do uso do oxi-hidrogênio e do oxiacetileno (Tusek et al.(2007)).

Devido ao elevado grau de risco de acidentes associados à queima do gás oxi-hidrogênio, cuidados rigorosos foram tomados a fim de minimizar a probabilidade de incidentes. O uso do borbulhador como dispositivo de segurança, conforme já citado nesse relatório, é de extrema importância para isolar a chama do restante do sistema. Além disso, é importante salientar que o acúmulo de uma quantidade muito grande do gás deve ser evitado, procurando sempre consumi-lo logo após a sua produção. Após realizar alguns testes, constatou-se que o eletrolisador não estava apto a pressurizar o gás produzido, não sendo possível, portanto, realizar a queima.

8. CONCLUSÕES

Considerando o fim da era do petróleo nas próximas décadas e os problemas ambientais devido às emissões de gases poluentes, a vertente que coloca o hidrogênio como possível substituto dos combustíveis fósseis ganha cada vez mais força. Conforme visto nesse trabalho, existem várias formas de se obter o hidrogênio, porém para que seja ambientalmente limpo, o hidrogênio deve ser obtido através de fontes renováveis de energia. Essas fontes incluem o uso da energia oriunda de geradores eólicos, células fotovoltaicas, biomassa, geotérmica e outros.

A ciência da eletrólise da água tem apresentado progressos expressivos no que diz respeito ao rendimento do processo. Estudos recentes sugerem que o rendimento da reação eletroquímica pode ser aumentado consideravelmente e vir a tornar-se atraente do ponto de vista energético. A combinação da topologia de células (par de eletrodos) em série com um mínimo espaçamento é muito eficiente, isso por que permite que as células operem o mais próximo possível da voltagem ótima de 1,48V. Adicionalmente as características construtivas, fatores como corrente contínua pulsada e depolarização podem ser decisivos no aumento da performance do processo da eletrólise da água para geração do hidrogênio. Alguns experimentos foram realizados com o objetivo de constatar a influência da corrente pulsada sob condições de alta voltagem na eficiência da eletrólise, porém nenhum resultado conclusivo foi obtido. É necessária uma investigação mais aprofundada sobre este assunto, o qual demandaria um tempo maior de pesquisa.

A execução do maçarico para a queima de hidrogênio, um dos objetivos do trabalho, não foi possível uma vez que o projeto do eletrolisador não permitiu a aplicação de pressões que apresentem velocidades adequadas sem ocorrer retorno da chama. A geometria escolhida para o eletrolisador não é favorável à aplicação de pressões necessárias para a alimentação de um maçarico. Um eletrolisador com construção em formato cilíndrico seria mais favorável para pressões mais elevadas e com isto podendo alimentar um queimador.

A utilização do hidrogênio como combustível térmico não é comum, exceto quando constitui parte do gás produzido em gaseificadores ou reformadores. Porém, ficou constatado que, quando o hidrogênio é gerado através de um eletrolisador que

apresente uma eficiência alta, o mesmo se torna muito viável economicamente para aplicações que requeiram elevadas temperaturas (fundição, corte, etc), uma vez que quando queimado com oxigênio puro produz uma temperatura adiabática de chama da ordem de 4727°C. Comparando, por exemplo com o gás oxi-acetileno que também é utilizado em aplicações semelhantes, o hidrogênio produzido dessa forma apresenta uma relação custo por energia quase **4 vezes** menor (111R\$/GJ do H₂ contra 443R\$/GJ do oxi-acetileno).

A familiarização com os diversos aspectos teóricos da tecnologia do hidrogênio faz concluir que a implementação do hidrogênio como vetor energético, considerando todos os fatores positivos tais como alta densidade energética e baixo impacto ambiental, faz com que o hidrogênio torne uma alternativa energética real para o futuro. O desenvolvimento de pesquisas relacionadas com esse combustível devem ser fomentadas com o objetivo de viabilizar a tecnologia do hidrogênio e por fim introduzir o mesmo nas matrizes energéticas do planeta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bolton, J. R. **Solar photoproduction of hydrogen**. Ontario: Hydrogen Program of the International Energy Agency, 1996. 51p.

CEPEL, Grupo Eletrobrás - **Encontro Brasileiro de Energia do Hidrogênio**, realizado em São Paulo no ano de 2006.

Da Silva, E. P. **Introdução a Tecnologia e Economia do Hidrogênio**. Campinas, SP: Ed. UNICAMP, 1991, 204p.

J. Tusek, M. Sraj. **Oxy-Hydrogen Flame For Cutting of Steels** - 2007

J. Tusek, M. Suban, M. Uran. **Use of Hydrogen in Welding Engineering in Former Times and Today**, Journal of Materials Processing Technology – 2001.

Mackenzie, B., **The Pulsed Electrolysis of Water**, Transaction of the Moscow Energy Institute No. 558, 1982.

Ministry of Power, **The Efficient Use of Fuel**, London – 1958.

Keating, Eugene L., **Applied Combustion** – U.S. Naval Academy Annapolis, Marland – 1993.

Kenneth, K. Juro. **Principles of Combustion** – second edition , January 2005, 760p.

Kuo, Kenneth K., **Principles of Combustion** – 1986.

Pyle, W, Healy, J., Cortez, R., **Solar Hydrogen Production by Electrolysis** – Home Power, 1994.

Rifkin, J. **A Econômica do Hidrogênio**, M. Books, 2003, Primeira Edição.

Rose, J. W., Cooper, J.R. **Technical Data on Fuel** – seventh edition, 1997.

Shaaban, Aly H, **Pulsed DC Anode Depolarization in Water Electrolysis for Hydrogen Generation** – Air Force Civil Engineering Support, August 1994.

Smith, Marion L, Stinson, Karl W., **Fuels and Combustion**, McGraw-Hill Book Company, Inc – 1952.

Tomasquim, M.T., **Fontes Renováveis de Energia no Brasil**, 1ª Ed., Editora Interciência, 2003.

Wylen, J. Van, Sonntag, R.E., Borgnakke, C., **Fundamentos da Termodinâmica** – 6ª edição, Edgard Blucher, 2003.

Ministério de Minas e Energia – www.mme.gov.br – acessado em junho de 2007

ANEEL, 2005. Banco de Informação de Geração, www.aneel.gov.br acessado em junho de 2007.

“Global Assessment of Hydrogen-Based Technologies”, www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/fouad.pdf , acessado em julho de 2007.

Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil – Brasil H2 Fuel Cell Expo/Seminar 2007; www.portalh2.com.br/prtlh2/images/artigos/a48.pdf - acessado em junho de 2007

Centro de Gestão de Estudos Energéticos - www.cgee.org.br – acessado em junho de 2007.

National Hydrogen Association – www.hydrogenassociation.org – acessado em agosto de 2007

National Renewable Energy Laboratory – www.nrel.gov/hydrogen - acessado em setembro de 2007

<http://www.hydrogen.org/Knowledge/Ecn-h2a.htm> - acessado em setembro de 2007