



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**EFEITO DA ADIÇÃO DE HIDROGÊNIO PRODUZIDO A PARTIR
DE ELETRÓLISE ALCALINA NO DESEMPENHO DE UM
MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA**

Uberlândia

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



EFEITO DA ADIÇÃO DE HIDROGÊNIO PRODUZIDO A PARTIR DE ELETRÓLISE ALCALINA NO DESEMPENHO DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA

Paula Cordeiro Rodrigues da Cunha

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia-MG

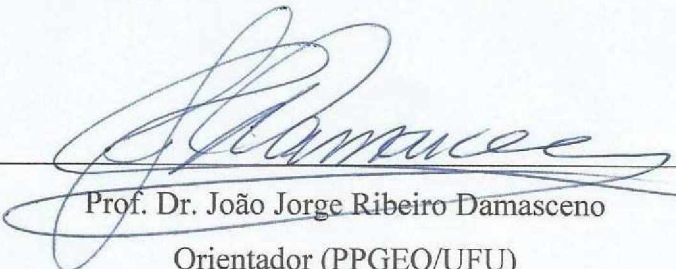
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

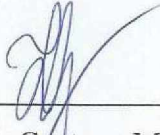
- C972e
2017 Cunha, Paula Cordeiro Rodrigues da, 1989-
 Efeito da adição de hidrogênio produzido a partir de eletrólise
 alcalina no desempenho de um motor de combustão interna / Paula
 Cordeiro Rodrigues da Cunha. - 2017.
 110 f. : il.
- Orientadores: João Jorge Ribeiro Damasceno e Luiz Gustavo
 Martins Vieira.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
 Inclui bibliografia.
1. Engenharia química - Teses. 2. Eletrólise - Teses. 3. Hidrogênio -
 Teses. 4. Motores de combustão interna - Teses. I. Damasceno, João
 Jorge Ribeiro. II. Vieira, Luiz Gustavo Martins, 1976- III. Universidade
 Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
 Química. IV. Título.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 07 DE FEVEREIRO DE 2017.

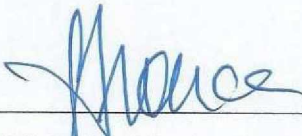
BANCA EXAMINADORA:



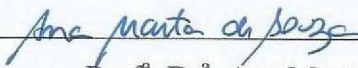
Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno
Orientador (PPGEQ/UFU)



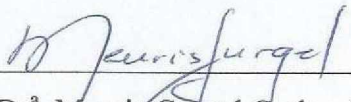
Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira
Orientador (PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Fábio de Oliveira Arouca
(PPGEQ/UFU)



Prof.ª Dr.ª Ana Marta de Souza
(FEMEC/UFU)



Prof.ª Dr.ª Meuris Gurgel Carlos da Silva
(FEQ/UNICAMP)

À minha família, com amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido saúde e força ao longo da minha caminhada.

À minha família, pelo amor, incentivo e compreensão.

Aos meus orientadores, Professores João Jorge Ribeiro Damasceno e Luiz Gustavo Martins Vieira, pela oportunidade, dedicação, apoio na elaboração deste projeto, e principalmente pela confiança.

À Professora Ana Marta de Souza (FEMEC), pela orientação, colaboração e, principalmente, pelo auxílio concedido à concretização desse trabalho.

Ao Professor José Antônio Ferreira Borges (FEMEC), pela disponibilidade e concessão dos equipamentos utilizados no projeto.

Ao Professor Darizon Alves de Andrade (FEELT), pelo suporte e auxílio.

Ao colega Pablo de Freitas Martins, que desenvolveu e projetou o circuito eletrônico de controle de corrente que muito acrescentou a este trabalho.

Aos técnicos de laboratório da FEQUI/UFU, pela ajuda e ensinamentos. Aos técnicos da FEMEC/UFU, Luiz Quirino e Renato, pela disposição e prontidão em ajudar sempre que precisei.

Aos alunos de iniciação científica e demais colegas que colaboraram na realização dos experimentos.

Aos meus amigos, pelo companheirismo e contribuições realizadas.

Aos colegas de laboratório, pelas conversas e convivência diária.

À CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo suporte financeiro.

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de
água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”*
(Madre Teresa de Calcutá)

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iii
Nomenclatura	iv
Resumo	vii
Abstract	viii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Hidrogênio	3
2.2 Eletrólise da água	4
2.2.1 Eletrólise de membrana de troca de prótons (PEM)	6
2.2.2 Eletrolisadores de óxidos sólidos (SOEC)	8
2.2.3 Eletrólise alcalina	9
2.2.3.1 Considerações termodinâmicas	13
2.2.3.2 Parâmetros do eletrolisador	17
2.3 Motores de combustão interna	18
2.3.1 Estrutura do motor de combustão interna (MCI)	19
2.3.2 Princípio de funcionamento de um motor	22
2.3.3 Motor de ignição por centelha (ICE) ou ciclo Otto	23
2.3.4 Propriedades de desempenho dos motores	27
2.3.4.1 Momento de força, conjugado no eixo ou torque	27
2.3.4.2 Potência efetiva (P_e)	28
2.3.4.3 Consumo Específico (SFC)	30
2.3.4.4 Curvas Características	31
2.4 Hidrogênio em Veículos	33
2.4.1 Células a combustível	34
2.4.2 Hidrogênio aplicado ao Motor de Combustão Interna (MCI)	36
3 METODOLOGIA	44
3.1- Construção da célula eletrolítica	44
3.2 Planejamento e construção da unidade experimental	46
3.3 Testes de capacidade e eficiência da célula eletrolítica	48

3.4 Testes no motor de combustão interna	50
3.4.1 Montagem da unidade experimental	55
3.4.2 Testes com o dinamômetro	56
3.4.3 Consumo específico (SFC)	59
3.4.4 Emissões.....	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 Testes de capacidade e eficiência da célula eletrolítica	62
4.2 Testes no motor de combustão interna	70
4.2.1 Curvas características de torque e potência do motor	70
4.2.2 Consumo específico de combustível (SFC)	72
4.2.3 Emissões.....	77
4.2.3.1 Hidrocarbonetos não queimados (HC)	77
4.2.3.2 Monóxido de carbono (CO).....	80
4.2.3.3 Dióxido de carbono (CO ₂).....	82
5 CONCLUSÃO	86
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
APÊNDICES	86
Apêndice I – Sistema de controle	94
Apêndice II – Tela de operação do <i>software</i> Topdyno [®]	97
Apêndice III – Tela de operação do <i>software</i> PC Multigas [®]	97
Apêndice IV – Dados experimentais	98
Apêndice V – Cromatograma e porcentagem de hidrogênio nas amostras	101
Apêndice VI – Curvas características de torque e potência.....	103
Apêndice VII – Dados necessários ao cálculo do consumo específico de combustível	107
Apêndice VIII – Resíduos em função dos valores preditos para consumo específico de combustível e emissões de HC, CO e CO ₂	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema do princípio de operação de um eletrolisador PEM.....	8
Figura 2.2 - Esquema do princípio de operação de um eletrolisador SOEC	9
Figura 2.3 - Esquema básico da eletrólise alcalina da água	10
Figura 2.4 - Esquema de eletrolisadores com configuração (a) monopolar e (b) bipolar	13
Figura 2.5 - Curva tensão-corrente de um eletrolisador.	15
Figura 2.6 - Componentes fixos de um motor de combustão interna.....	19
Figura 2.7 - Bloco do motor	20
Figura 2.8 – Estrutura do cabeçote	20
Figura 2.9 - Biela, pistão e bronzinas	21
Figura 2.10 - Virabrequim e volante	22
Figura 2.11 - Os quatro tempos do motor ICE.....	24
Figura 2.12 - Diagramas P-V e T-S do ciclo Otto	25
Figura 2.13 - Diagrama P-V do ciclo Otto real	26
Figura 2.14 - Sistema pistão-biela-manivela	27
Figura 2.15 - Freio de Prony.....	28
Figura 2.16 - Dinamômetro de Inércia	30
Figura 2.17 - Curvas características para motores ICE com quatro tempos.....	32
Figura 2.18 - Esquema de operação de uma célula a combustível do tipo PEMFC.....	35
Figura 3.1 – Célula eletrolítica projetada	45
Figura 3.2 – Unidade Experimental utilizada para medição da vazão de hidrogênio	46
Figura 3.3 - (a) Carregador lento de baterias 10 A/h; (b) Bateria automotiva 12 V-45 A/h. ...	47
Figura 3.4 – Kit de transferência.	49
Figura 3.5 – Kit de transferência e amostragem em configuração de uso.....	49
Figura 3.6 - Visão geral dos experimentos realizados no motor de combustão interna.....	54
Figura 3.7 - Unidade experimental adaptada para os testes no motor.....	55
Figura 3.8 - Veículo fixado e posicionado sob o dinamômetro inercial.....	57
Figura 3.9 - Esquema utilizado para a medição de consumo de combustível	59
Figura 3.10 - Painel dianteiro (a) e traseiro (b) do analisador de gases PC Multigás.	60
Figura 3.11 - Sistema de captação de gases.....	61
Figura 4.1 - Corrente elétrica em função da concentração para os diferentes eletrólitos.....	65
Figura 4.2 - Vazão de hidrogênio em função da concentração para os diferentes eletrólitos. 66	

Figura 4.3 - Relação entre a corrente elétrica e a vazão volumétrica de hidrogênio para diferentes concentrações de LiOH.....	67
Figura 4.4 - Relação entre a corrente elétrica e a vazão volumétrica de hidrogênio para diferentes concentrações de NaOH.....	67
Figura 4.5 - Relação entre corrente elétrica e vazão volumétrica de hidrogênio para diferentes concentrações de KOH.	68
Figura 4.6 – Curva característica para o torque.....	71
Figura 4.7 – Curva característica média para a potência efetiva.	71
Figura 4.8 - Consumo específico de combustível, em função da velocidade de rotação, para diferentes vazões de hidrogênio.	73
Figura 4.9 - Consumo específico de combustível para diferentes vazões de hidrogênio.	74
Figura 4.10 - Superfície de resposta para o consumo específico de combustível.	75
Figura 4.11 -Emissão de HC não queimados para diferentes vazões de hidrogênio.....	78
Figura 4.12 - Superfície de resposta para a emissão de hidrocarbonetos não queimados.	79
Figura 4.13 - Emissão de CO para diferentes vazões de hidrogênio.	80
Figura 4.14 - Superfície de resposta para a emissão de CO.	81
Figura 4.15 - Emissão de CO ₂ para diferentes vazões de hidrogênio.....	82
Figura 4.16 - Superfície de resposta para o CO ₂	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Produção mundial e anual de hidrogênio	4
Tabela 2.2 - Especificações de eletrolisadores alcalinos, PEM e SOEC.....	6
Tabela 2.3 - Propriedades dos combustíveis	37
Tabela 2.4 - Benefícios e desafios do hidrogênio como combustível	39
Tabela 3.1 - Especificações do motor utilizado nos experimentos.....	50
Tabela 3.2 – Níveis do planejamento 3^2	52
Tabela 3.3 - Matriz de Planejamento do tipo 3^2	53
Tabela 4.1 - Médias de tensão, corrente elétrica, vazão volumétrica de hidrogênio e variações térmicas da solução eletrolítica de LiOH	63
Tabela 4.2 – Médias de tensão, corrente elétrica, vazão volumétrica de hidrogênio e variação térmica da solução eletrolítica de NaOH	63
Tabela 4.3 – Médias de tensão, corrente elétrica, vazão volumétrica de hidrogênio e variação térmica da solução eletrolítica de KOH.....	64
Tabela 4.4 - Matriz do planejamento experimental para o SFC	73
Tabela 4.5 - Matriz do planejamento experimental para emissões de poluentes.	77

NOMENCLATURA

A	– Torque do motor [N.m]
B	– Torque de travagem do dinamômetro [N.m]
C	– concentração de eletrólito [gmol.L ⁻¹]
D _e	– Densidade energética do hidrogênio [J.m ⁻³]
E ⁰	– Potencial de eletrodo padrão [V]
E _{eletrodo}	– Sobrepotencial de ativação [V]
E _{ôhmico}	– Sobrepotencial ôhmico [V]
f	– Constante de Faraday [C.mol ⁻¹]
F	– Força resultante [N]
F _{atr}	– Força de atrito [N]
F _{tan}	– Força tangencial [N]
F _n	– Força normal [N]
ΔG	– Energia Livre de Gibbs [kJ.gmol ⁻¹]
ΔG ⁰	– Energia Livre de Gibbs padrão [kJ.gmol ⁻¹]
ΔH	– Variação da entalpia [kJ.gmol ⁻¹]
I	– Corrente elétrica [A]
I _N	– Inércia do dinamômetro [kg.m ²]
K _O	– Fator de correção de potência
m _f	– Vazão mássica de combustível [g.h ⁻¹]
Q	– Energia térmica [kJ.gmol ⁻¹]
Q _{HV}	– Poder calorífico do combustível [kJ.gmol ⁻¹]
Q _V	– Vazão volumétrica de hidrogênio [mL.min ⁻¹]
p _a	– Pressão de ar seco [kPa]
P _E	– Potência elétrica [W]
P _e	– Potência efetiva [kW]
R	– Resistência elétrica [Ω]
R ₁	– Resistência elétrica dos fios e ligações no ânodo [Ω]
R _{bolhas, O₂}	– Resistência devido à cobertura parcial do ânodo pelas bolhas de oxigênio [Ω]
R _{ions}	– Resistência do eletrólito [Ω]
R _{membrana}	– Resistência da membrana [Ω]

$R_{\text{bolhas, H}_2}$ – Resistência devido à cobertura parcial do cátodo pelas bolhas de hidrogênio [Ω]
 R_1' – Resistência elétrica dos fios e ligações no cátodo [Ω]
 ΔS – Variação de entropia [$\text{kJ.gmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
SFC – Consumo Específico de combustível (*Specific Fuel Consumption*) [g.kWh^{-1}]
 T – Temperatura absoluta [K]
 T_e – Temperatura na entrada do motor [$^{\circ}\text{C}$]
 T_R – Torque [N.m]
 V – Tensão elétrica (V)
 v – Velocidade de rotação (rpm)

Siglas

BMC – Bilhões de metros cúbicos
ECU – Unidade de controle eletrônico (*Electronic Control Unit*)
ICE – Motor de ignição por centelha
ICO – Motor de ignição por compressão
MBT – Máximo torque de eixo (*Maximum Brake Torque*)
MBP – Máxima potência de eixo (*Maximum Brake Power*)
MCI – Motor de combustão interna
MEA – conjunto de eletrodos de membrana (*Membrane Electrode Assembly*)
 Nm^3 – Normal metro cúbico, equivale a 1 m^3 de gás a 273,15 K e 1 atm
PEM – Membrana de troca de prótons (*Polymer Electrolyte Membrane*)
PMI – Ponto Morto Inferior
PMM – Partes por milhão
PMS – Ponto Morto Superior
PWM – Modulação por largura de pulso (*pulse-width modulation*)
RPM – rotações por minuto
SOEC – Eletrólise com membrana de óxido sólidos (*Solid Oxide Electrolysis Cell*)
SPE – Eletrólito de polímero sólido (*Solid Polymer Electrolyte*)

Letras Gregas

α – ângulo medido a partir da posição em que biela e manivela estão alinhadas [$^{\circ}$]

α_i - aceleração angular [rad.s⁻²]
 η_a – Sobrepotencial de ativação do ânodo [V]
 η_c – Sobrepotencial de ativação do cátodo [V]
 η_{H_2} – Eficiência do eletrolisador [%]
 η_t – Eficiência térmica [%]
 θ – ângulo da manivela [rad]
 ω – velocidade angular [rad.s⁻¹]

RESUMO

O hidrogênio possui importantes propriedades físico-químicas e de combustão que podem ser utilizadas para melhorar o desempenho e as emissões de poluente por veículos automotores. No entanto, dificuldades de armazenamento podem limitar o uso do mesmo em motores de combustão interna. Desta forma, nesta pesquisa, desenvolvida em parceria com a Faculdade de Engenharia Mecânica (FEMEC/UFU), hidrogênio gasoso foi produzido e consumido imediatamente para eliminar a necessidade de um dispositivo de armazenamento. Primeiramente, uma célula para eletrólise alcalina da água foi construída para produzir hidrogênio e utilizá-lo como combustível complementar em um motor de combustão interna. A fim de analisar a eficiência energética e a capacidade deste eletrolisador, três diferentes eletrólitos (LiOH, NaOH e KOH) foram analisados. Os ensaios experimentais ocorreram em concentrações de 1 a 10 g/mol/L de cada eletrólito, com variação de 1 g/mol/L. A maior vazão de hidrogênio foi obtida utilizando hidróxido de potássio como eletrólito e uma corrente de 23,5 A. Três diferentes vazões de hidrogênio (0,150 e 300 mL/min) foram introduzidas no motor em três velocidades de rotação distintas (1573, 2692 e 3879 rpm). Além disso, foram obtidas as curvas características de torque e potência para cada vazão de hidrogênio adicionada ao motor. De acordo com os resultados, as emissões de hidrocarbonetos não queimados e de monóxido de carbono diminuíram, enquanto que as emissões de dióxido de carbono aumentaram com a adição de hidrogênio. O consumo específico de combustível sofreu reduções entre 0,20 a 10,43%, quando comparado com a operação sem de hidrogênio. Houve aumento no torque e na potência do motor, entretanto, para rotações acima de aproximadamente 4500 rpm, a adição de hidrogênio não resultou em alterações nestas propriedades. Os valores de MBT e MBP apresentaram um acréscimo médio de 5,8 e 7,6%, respectivamente. Os efeitos mais significativos foram obtidos com a introdução de 300 mL/min do gás. Pode-se concluir que a utilização de hidrogênio como combustível suplementar apresentou resultados satisfatórios tanto no desempenho do motor quanto nas emissões de poluentes. Acredita-se que resultados mais promissores podem ser obtidos com a adição de maiores quantidades de hidrogênio e com controle dos demais parâmetros do motor.

Palavras-chave: eletrólise, hidrogênio, combustível, motor de combustão interna.

ABSTRACT

Hydrogen has important physicochemical and combustion properties that can be used to improve performance and pollutant emissions by vehicles. However, storage difficulties may limit the use of the same in internal combustion engines. Thus, in this research, developed in partnership with the Faculty of Mechanical Engineering (FEMEC/UFU), hydrogen gas was produced and consumed immediately to eliminate the need for a storage device. Firstly, a cell for alkaline electrolysis of water was built to produce hydrogen and to use it as a supplementary fuel in an internal combustion engine. In order to analyze the energy efficiency and the capacity of this electrolyzer, three different electrolytes (LiOH, NaOH and KOH) were analyzed. The experimental tests occurred at concentrations of 1 to 10 gmol/L of each electrolyte, with a variation of 1 gmol /L. The highest hydrogen flow rate was obtained using potassium hydroxide as electrolyte and a current of 23.5 A. Three different hydrogen flows (0, 150 and 300 mL/min) were introduced into the engine at three different speeds (1573, 2692 and 3879 rpm). In addition, the torque and power characteristic curves were obtained for each hydrogen flow added to the engine. According to the results, the emissions of unburned hydrocarbons and carbon monoxide decreased, while carbon dioxide emissions increased with the addition of hydrogen. The specific fuel consumption suffered reductions of between 0.20 to 10.43% when compared to the operation without hydrogen. There was an increase in engine torque and power, however, for rotations above approximately 4500 rpm, the addition of hydrogen did not result in changes in these properties. MBT and MBP values presented an average increase of 5.8 and 7.6%, respectively. The most significant effects were obtained with the introduction of 300 mL / min of the gas. It can be concluded that the use of hydrogen as supplementary fuel presented satisfactory results in both engine performance and pollutant emissions. It is believed that more promising results can be obtained with the addition of larger quantities of hydrogen and with control of the other parameters of the engine.

Keywords: electrolysis, hydrogen, fuel, internal combustion engine.

1 INTRODUÇÃO

Embora as políticas energéticas e ambientais atuais tenham levado ao aumento da busca por combustíveis não poluentes e alternativas limpas para os setores dos transportes, a maior parte da demanda de energia neste setor ainda é fornecida por combustíveis fósseis. Nesse contexto, o hidrogênio tem mostrado ser um dos combustíveis alternativos mais promissores para motores de veículos. O hidrogênio é um combustível limpo, cuja combustão não produz emissões de compostos de carbono, tais como, hidrocarbonetos, CO e CO₂. Além disso, hidrogênio tem excelentes propriedades físico-químicas e de combustão, que podem ser utilizadas para promover melhorias no desempenho dos motores (WANG et al., 2011 b).

Hidrogênio pode ser usado em veículos através da utilização de células a combustível ou por meio de sua alimentação em motores de combustão interna. O alto custo das células a combustível e a exigência de hidrogênio com pureza extremamente elevada dificultam a implantação desta tecnologia de forma generalizada e em curto prazo. Os motores de combustão interna, por sua vez, são baseados em uma tecnologia muito conhecida, com mais de cento e vinte anos de existência, de modo que a utilização de hidrogênio nestes motores pode ocorrer de forma simples e rápida. Além disso, os custos atuais para a adição de hidrogênio nos motores de combustão interna são consideravelmente menores do que com células a combustível. Igualmente, estes motores podem funcionar com hidrogênio relativamente barato, com pureza equivalente à fornecida industrialmente (SOPENA et. al, 2012).

A utilização de hidrogênio como único combustível em motores de combustão interna, entretanto, gera dificuldades com armazenamento. O hidrogênio tem uma densidade muito baixa, de modo que deve ser armazenado em tanques com elevadas pressões. A fim de eliminar este problema, hidrogênio pode ser utilizado como combustível suplementar e ser produzido por meio da eletrólise de água. Neste tipo de sistema de produção, o hidrogênio é produzido somente quando o motor está sendo operado e é enviado simultaneamente ao coletor de admissão de ar do veículo, eliminando a necessidade de armazenamento.

A eletrólise da água pode ocorrer por vários processos, sendo os mais comuns, a eletrólise alcalina, de membrana de troca de prótons (PEM) e óxidos sólidos (SOEC). Entre estes três métodos, a eletrólise alcalina possui a vantagem da simplicidade, uma vez que sua realização não necessita de equipamentos (ou unidade experimental) com partes móveis.

Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi construir um reator para produção de hidrogênio através da eletrólise alcalina da água e determinar as condições ótimas de sua operação, em termos de capacidade e eficiência energética. Em seguida, objetivou-se utilizar o hidrogênio produzido por este eletrolisador como combustível adicional em um motor de combustão interna de ignição por centelha, de modo a investigar o efeito da adição do gás no desempenho e nas emissões do motor.

A partir deste objetivo geral, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- Planejar uma unidade experimental para medir a vazão de hidrogênio produzida pelo eletrolisador;
- Avaliar diferentes tipos de eletrólitos, de modo a maximizar a produção de hidrogênio;
- Determinar a pureza do gás obtido, a fim de verificar o funcionamento adequado da célula eletrolítica;
- Determinar as curvas características de torque, potência e consumo específico do motor em diferentes vazões de hidrogênio, avaliando a influência da adição de hidrogênio no desempenho do motor;
- Medir as emissões de hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono e dióxido de carbono em diferentes condições operacionais, verificando o efeito do hidrogênio nas emissões de poluentes pelo motor de combustão interna;

A fim de atingir os objetivos propostos, no Capítulo 2 desta Dissertação, realizou-se uma revisão teórica acerca das principais características do hidrogênio, da eletrólise da água e dos motores de combustão interna. Também, procurou-se neste capítulo, realizar um levantamento bibliográfico a respeito da aplicação do hidrogênio em veículos.

A descrição da célula eletrolítica, bem como da unidade experimental planejada, é apresentada no Capítulo 3 (Metodologia). Neste capítulo, também são descritas todas as etapas e métodos utilizados para a determinação da capacidade e eficiência do eletrolisador, como também para a avaliação da influência do hidrogênio no desempenho e nas emissões do motor de combustão interna.

No Capítulo 4 (Resultados e Discussões) são apresentados os principais resultados observados para as variáveis estudadas. Por fim, no Capítulo 5 (Conclusões e Sugestões) são apresentadas as conclusões e sugestões para futuros trabalhos, visando a melhores resultados da aplicação do hidrogênio em motores de combustão interna.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hidrogênio

O hidrogênio, também chamado de prótio, é o mais simples dos átomos, composto por um próton e um elétron. Como átomo, é muito reativo e existe na natureza formando moléculas com dois átomos (H_2). Quando misturado em quantidade suficiente com um oxidante, torna-se uma mistura combustível. Como todos os outros combustíveis, hidrogênio requer manipulação adequada (RAJESHWAR et al., 2008). Trata-se de um combustível com ampla gama de inflamabilidade, tanto no ar (4 - 75% em volume) quanto em oxigênio (4 - 95% em volume). Na forma gasosa, o hidrogênio é o mais leve dos gases, cuja densidade chega a ser 15 vezes menor do que a do ar.

Hidrogênio tem a capacidade singular de armazenamento de energia de alta qualidade em uma escala muito grande (WENDT; KREYSA, 1999). Devido às preocupações crescentes com o aquecimento global e as mudanças climáticas, tem recebido muita atenção nos últimos anos, uma vez que se trata de um combustível limpo, que pode ser produzido a partir de diversas fontes de energia, sendo as de origem renovável as mais atraentes. Dessa forma, o hidrogênio pode ser uma das soluções para o abastecimento de energia sustentável, consolidando, ao longo prazo, a chamada “economia do hidrogênio” (ZENG; ZHANG, 2010).

Entretanto, atualmente, estima-se que mais de 95% da produção de hidrogênio global é utilizada principalmente para fins não energéticos em diferentes aplicações industriais. O hidrogênio é utilizado principalmente no processo de fracionamento do petróleo, na produção de amônia e, em menor grau, no refino de metais, como níquel, tungstênio, molibdênio, cobre, zinco, urânio e chumbo. A natureza em grande escala da indústria de consumo de hidrogênio requer a sua produção em grande quantidade (ZENG; ZHANG, 2010).

O hidrogênio pode ser produzido em uma série de diferentes processos, tais como a eletrólise da água e processos termoquímicos. Segundo Gong et al. (2014), atualmente, 96% do hidrogênio consumido industrialmente é ainda produzido a partir de combustíveis fósseis, como o gás natural, carvão e óleo, em processos como reforma a vapor, gaseificação e oxidação parcial. De acordo com Zouhri e Lee (2016), a reforma catalítica do gás natural e a gaseificação do carvão são as metodologias mais utilizadas para a produção de hidrogênio. Na Tabela 2.1 são apresentadas as porcentagens de produção de hidrogênio a partir de diferentes fontes.

Tabela 2.1 - Produção mundial e anual de hidrogênio

Fonte	BMC [*] /ano	Porcentagem (%)
Gás Natural	240	48
Carvão	150	30
Óleo	90	18
Eletrolise	20	4
Total	500	100

*BMC: Bilhões de Metros Cúbicos

Fonte: GONG et al. (2014)

A reforma catalítica a vapor consiste de um dispositivo de processamento chamado reformador em que o vapor de água à temperatura elevada (700-1100°C) é feito reagir com um combustível fóssil, na presença de um catalisador à base de metal (geralmente níquel). No entanto, embora ainda seja muito utilizada, a reforma a vapor de combustíveis fósseis produz hidrogênio de baixa pureza e uma concentração elevada de espécies carbonosas, tais como monóxido de carbono. Mais importante, a reforma a vapor não exime dependências de combustíveis fósseis escassos e contribui para o aumento da emissão de poluentes.

Hidrogênio de alta qualidade pode ser produzido pela conversão eletroquímica de água em hidrogênio e oxigênio por um processo conhecido como a eletrólise da água, o qual é descrito a seguir.

2.2 Eletrólise da água

A tecnologia de eletrólise da água para produção comercial de hidrogênio tem sido utilizada por cerca de 100 anos (GONG et al., 2014). Entre 1920 e 1930, um grande número de usinas de 100 MW foram construídas no Canadá, Noruega e outros países, principalmente para produção de amônia usando hidroeletricidade. Por volta da Segunda Guerra Mundial, os desenvolvimentos praticamente pararam em decorrência da disponibilidade maciça de hidrocarbonetos de baixo custo, permitindo uma alternativa à produção de hidrogênio por eletrólise. Somente a partir da década de 70, o interesse reapareceu como decorrência da crise do petróleo e da crescente preocupação com o meio ambiente (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

A eletrólise da água é uma das formas mais simples de se produzir hidrogênio. A decomposição eletroquímica da água nas suas duas partes constituintes (H₂ e O₂) tem se mostrado eficaz, limpa e com capacidade de produzir hidrogênio ultrapuro.

A eletrólise da água ocorre quando uma corrente elétrica contínua é passada entre dois eletrodos imersos em água, separados por uma solução aquosa condutora ou por um eletrólito sólido, os quais são os responsáveis pelo transporte de íons. O ânodo é o eletrodo em que ocorre a oxidação, onde os elétrons são doados da solução eletrolítica para o circuito elétrico. Por sua vez, o cátodo é o eletrodo em que ocorre a redução, onde os elétrons são transferidos do circuito elétrico para a solução eletrolítica. Em se tratando da eletrólise alcalina da água, o cátodo é o eletrodo em que o gás hidrogênio é formado.

O hidrogênio e o oxigênio gerados a partir da eletrólise são arrefecidos, purificados, comprimidos e armazenados. Em muitas instalações industriais, o oxigênio não é armazenado, em vez disso, é diretamente descartado para a atmosfera. A água que abastece o eletrolisador é previamente tratada para evitar a deposição mineral e reações eletroquímicas indesejáveis nas células.

Embora eletrolisadores tenham sido usados ao longo de décadas, existe ainda uma necessidade de melhorá-los em muitos aspectos, como redução de custos de produção, distribuição e instalação, melhorias de eficiência, operação em perfis de fornecimento de eletricidade variáveis, aumento da temperatura e pressão de funcionamento etc. (BHANDARI et al., 2014). Pesquisas e inovações vêm sendo desenvolvidas para identificar e atuar nas lacunas de melhorias, uma vez que o processo tem custos significativamente mais elevados do que a produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis. Conforme pôde ser observado na Tabela 2.1, atualmente apenas cerca de 4% da produção mundial de hidrogênio baseia-se na eletrólise.

Várias tecnologias estão disponíveis para produzir hidrogênio por meio de eletrólise da água, sendo as mais comuns a eletrólise alcalina, de membrana de troca de prótons (PEM) e óxidos sólidos (SOEC). Em cada um desses processos, diferentes eletrólitos transportam três espécies iônicas distintas: eletrólitos alcalinos líquidos transportam íons hidróxido (OH^-), membranas poliméricas de troca de prótons são responsáveis pelo transporte de prótons H^+ e, membranas cerâmicas de óxido sólido conduzem íons oxigênio (O^{2-}). As especificações de eletrolisadores alcalinos, poliméricos e de óxido sólido são listadas na Tabela 2.2.

A eletrólise alcalina da água tem sido amplamente utilizada em aplicações industriais e há um grande número de unidades construídas já em funcionamento, enquanto a eletrólise da água PEMs e de óxidos sólidos ainda têm aplicação limitada (ZOUHRI; LEE, 2016). Estes processos serão descritos nas próximas subseções.

Tabela 2.2 - Especificações de eletrolisadores alcalinos, PEM e SOEC

Especificação	Unidade	Alcalinos	PEM	SOEC
Temperatura da célula	°C	60-80	50-80	900-1000
Pressão da célula	bar	<30	<30	<30
Densidade de corrente	A/cm ²	0,2-0,4	0,6-2,0	0,3-1,0
Voltagem da célula	V	1,80-2,40	1,80-2,20	0,95-1,30
Densidade Energética	W/cm ²	< 1,0	< 4,4	-
Eficiência voltaica	%	62-82	67-82	81-86
Consumo de energia específica	kWh/Nm ³	4,5-7,0	4,5-7,5	2,5-3,5
Produção de hidrogênio	Nm ³ /h	< 760	< 30	-
Tempo de duração da eletrólise	h	< 90000	< 20000	< 40000
Tempo de vida da célula	a	20-30	10-20	-
Pureza de hidrogênio	%	> 99,8	99,999	-

Fonte: BHANDARI et al. (2014)

2.2.1 Eletrólise de membrana de troca de prótons (PEM)

A utilização de polímeros de troca iônica em aplicações eletroquímicas remonta ao final da década de 1950 nos Estados Unidos, coincidindo com a corrida aeroespacial. Por volta de 1966, a General Electric desenvolveu o primeiro eletrolisador de água com base no conceito de condução de prótons usando uma membrana de polímero como eletrólito; em 1978 começou a comercializar os primeiros eletrolisadores de água deste tipo (URSUA et al., 2012). Esta tecnologia é referida como eletrólise de membrana de permuta de prótons ou membrana de polímero (ambos com a sigla PEM), e, menos frequentemente, como eletrólito de polímero sólido (SPE) (CARMO et al., 2013). Todos os conceitos, contudo, representam um sistema que incorpora uma membrana sólida condutora de prótons, a qual possui dupla função: separação dos gases e condução de íons (prótons) (RAJESHWAR et al., 2008).

A membrana de polímero possui pequena espessura (20-300 µm de espessura) e fornece alta condutividade de prótons, baixa passagem de gás, sistema compacto e operação a alta pressão (CARMO et al., 2013). Assim como ocorre nas células a combustível PEM, a membrana mais comumente utilizada para a eletrólise da água é de Nafion (marca comercial da DuPont) (URSUA et al., 2012).

A baixa taxa de passagem de gás da membrana polimérica permite ao eletrolisador PEM trabalhar sob uma ampla gama de entrada de energia. Isto é devido ao fato do transporte

de prótons através da membrana reagir rapidamente a oscilações de energia, não sendo retardado pela inércia, como ocorre em eletrólitos líquidos. O funcionamento a alta pressão de um eletrolisador, por sua vez, traz a vantagem de fornecer hidrogênio a uma pressão elevada, requerendo assim menos energia ao processo (CARMO et al., 2013).

Uma vez que a membrana polimérica é o componente crítico nestes eletrolisadores, o tempo de vida de PEM é limitado em comparação com eletrolisadores alcalinos. Ânodo, cátodo e membrana compõem um conjunto de eletrodos de membrana (MEA). Os eletrodos consistem tipicamente de metais nobres, como platina ou irídio. As seguintes reações ocorrem em uma célula PEM:



O princípio de funcionamento de um eletrolisador PEM é ilustrado na Figura 2.1. Água deionizada é introduzida no ânodo das células e um potencial é aplicado através da célula para dissociar a água. Os prótons H^+ são direcionados para a membrana sob a influência de um campo elétrico e reagem com elétrons fornecidos pela fonte de energia, a fim de formar H_2 gasoso. Eletrolisadores PEM são operados a densidades de corrente elevadas ($> 1600 \text{ mA/cm}^2$), quase uma ordem de magnitude superior aos eletrolisadores alcalinos (RAJESHWAR et al., 2008). De acordo com Carmo et al. (2013), densidades de correntes mais elevadas reduzem os custos operacionais e, potencialmente, o custo global da eletrólise.

Eletrolisadores PEM estão disponíveis comercialmente para aplicações de produção de baixa escala. A pureza do hidrogênio é tipicamente superior a 99,99% em volume (em alguns casos até 99,999% em volume), sem a necessidade de um equipamento de purificação auxiliar (URSUA et al., 2012). Eletrolisadores PEM operaram a uma temperatura de cerca de 80°C , a pressões de 15 bar e apresentam capacidades de produção de 0,06 a $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$. A demanda de energia específica é tipicamente na gama de 6 a 8 kWh/Nm^3 , mas também pode ser inferior em sistemas de grande escala com uma taxa de produção superior a $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$. A eficiência destes sistemas está entre 67 e 82% (BHANDARI et al., 2014).

Eletrolisadores PEM possuem alguns inconvenientes. O principal problema é o alto custo de investimento associado com as membranas e eletrodos à base de metais nobres. A

capacidade de produção também precisa ser aumentada para sua ampla comercialização (URSUA et al., 2012).

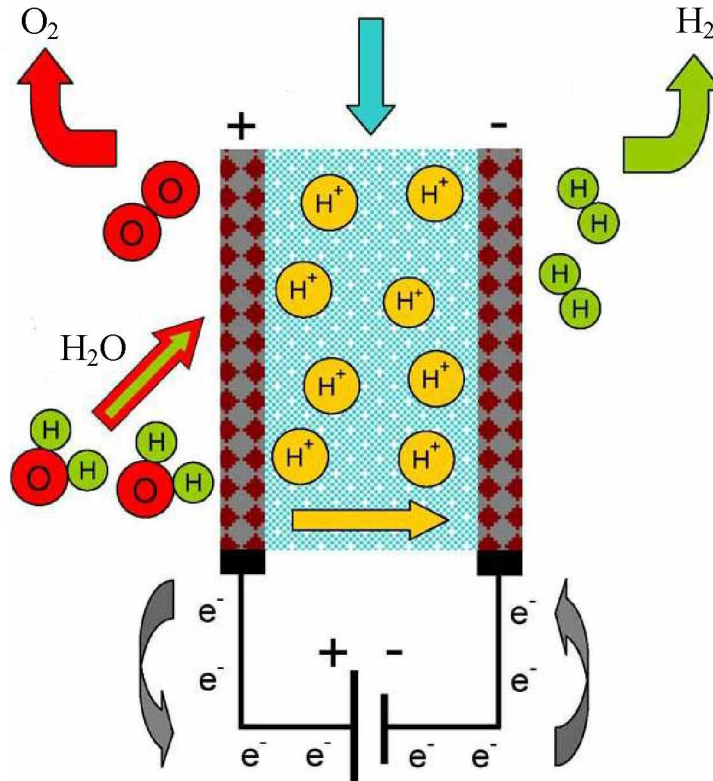


Figura 2.1 - Esquema do princípio de operação de um eletrolisador PEM, adaptado de URSUA et al. (2012)

2.2.2 Eletrolisadores de óxidos sólidos (SOEC)

Trata-se da eletrólise de vapor de água a altas temperaturas (900-1000°C), empregando cerâmicas condutoras de íons oxigênio (ZrO_2 estabilizado por Y_2O_3 , MgO ou CaO) como eletrólito. O princípio da operação deste tipo de eletrolisador é apresentado na Figura 2.2. Neste processo, a água é introduzida no cátodo em forma de vapor e é reduzida para produzir hidrogênio (Equação 2.3). Íons O^{2-} são transportados através do eletrólito para o ânodo, onde são descarregados como oxigênio (O_2), conforme Equação 2.4 (WENDT; KREYSA, 1999).



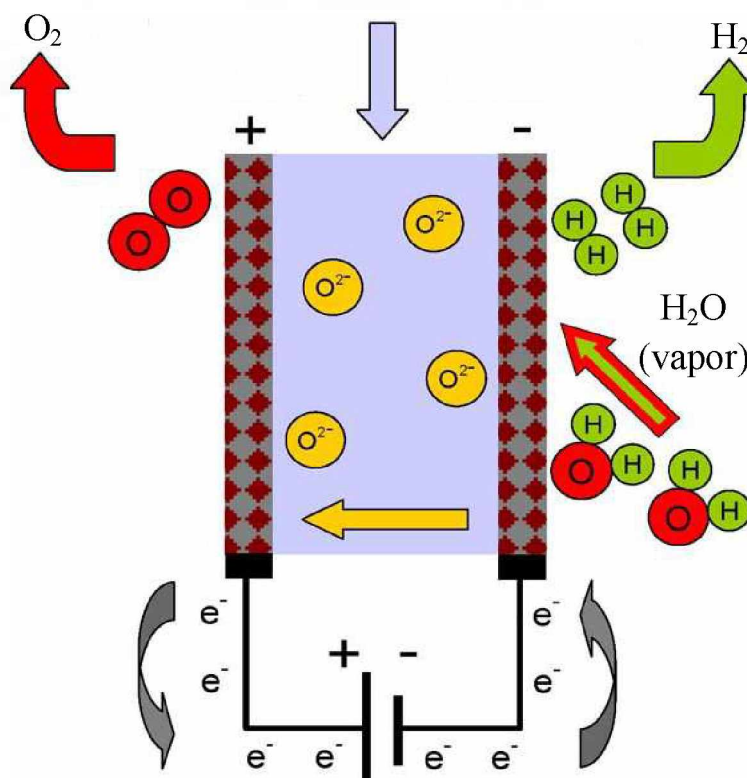


Figura 2.2 - Esquema do princípio de operação de um eletrolisador SOEC, adaptado de URSUA et al. (2012)

Eletrolíse de vapor de água surgiu com o objetivo de reduzir a demanda de energia e, dessa forma, os custos operacionais. Teoricamente, até 40% da energia necessária para a produção de hidrogênio podem ser fornecidos na forma de calor a 1000°C, reduzindo, desse modo, a necessidade de eletricidade em até 25%. Eletrolisadores SOEC possuem eficiência entre 81 e 86%, mais elevada do que os eletrolisadores alcalinos e PEM (BHANDARI et al., 2014).

A tecnologia SOEC tem um enorme potencial para a produção em massa de hidrogênio. Entretanto, questões relacionadas com a durabilidade dos materiais cerâmicos em altas temperaturas e a operação em longo prazo devem ser resolvidas. Para futuros desenvolvimentos, a compreensão da estrutura e eletroquímica dos materiais é essencial.

2.2.3 Eletrolíse alcalina

Desde que o fenômeno da eletrolíse foi descoberto em 1789, a eletrolíse alcalina tornou-se uma tecnologia usual para produção de hidrogênio e constitui a tecnologia

eletrolítica mais antiga em nível comercial em todo o mundo (URSUA et al., 2012; CARMO et al., 2013).

O princípio de funcionamento de uma célula de eletrólise alcalina de água é ilustrado na Figura 2.3. A célula consiste em dois eletrodos separados por um diafragma que possui a função de impedir a mistura dos gases produzidos na eletrólise por razões de eficiência e segurança. O conjunto é imerso em um eletrólito alcalino líquido, geralmente uma solução aquosa altamente concentrada de hidróxido de potássio (6-8 mol/L) (HAMANN et al., 2007). Este eletrólito é utilizado no processo devido, principalmente, a sua elevada condutividade e a notável resistência à corrosão do aço inoxidável em soluções cáusticas nestas concentrações (WENDT; KREYSA, 1999). Outros possíveis eletrólitos, tais como soluções de hidróxido de sódio e cloreto de sódio são menos utilizados (URSUA et al., 2012).

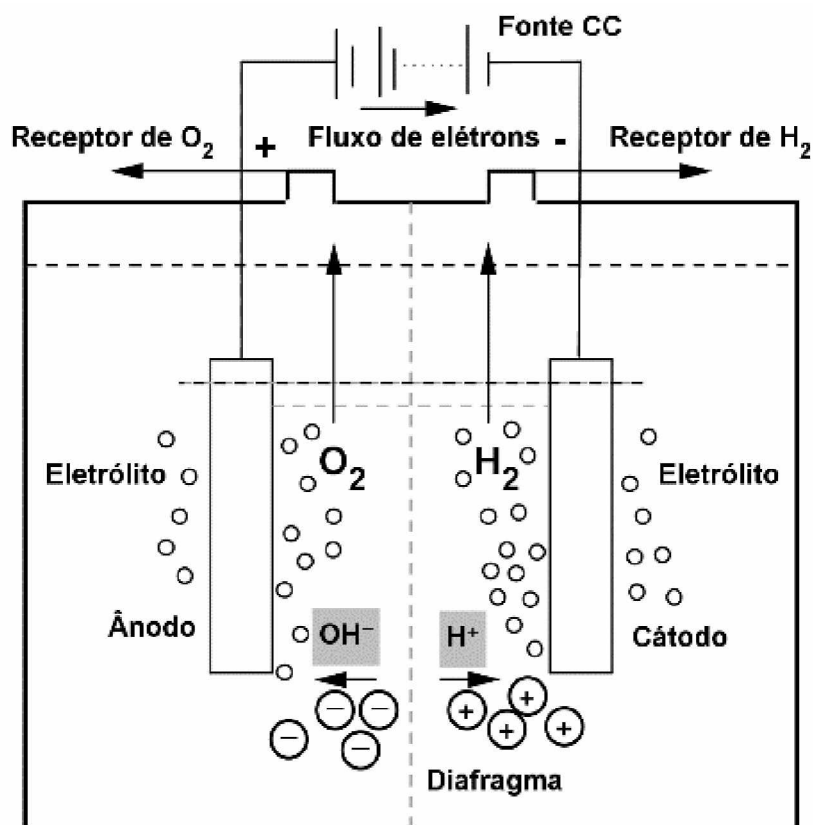


Figura 2.3 - Esquema básico da eletrólise alcalina da água, adaptado de ZENG e ZHANG (2010)

De acordo com a Figura 2.3, o gás hidrogênio evolui a partir do cátodo, onde a água é reduzida de acordo com a Equação 2.5, produzindo ânions hidroxila (OH^-), que circulam através do diafragma para o ânodo dentro do campo elétrico criado pela fonte externa de

energia. Os ânions hidroxila, por sua vez, recombina-se na superfície do ânodo produzindo oxigênio e liberando elétrons que fecham o circuito elétrico (Equação 2.9).

Em meio alcalino, o desprendimento catódico de hidrogênio pode ser descrito pela reação:



De acordo com Ticianelli e Gonzalez (2005), esta reação pode ser desmembrada em um mecanismo formado por uma etapa inicial denominada de reação de descarga ou reação de Volmer, na qual as moléculas de água são descarregadas sobre sítios livres da superfície eletródica, formando átomos de hidrogênio adsorvido:



Em que M representa o material eletródico. Após esta etapa de descarga, duas etapas de dessorção são possíveis dependendo do material do eletrodo. Em alguns casos ocorre uma reação eletroquímica conhecida como reação átomo-íons, na qual moléculas de água são descarregadas sobre os átomos de hidrogênio adsorvidos.



Em outros materiais ocorre a dessorção química do hidrogênio atômico formado na Equação 2.6, denominada de reação de recombinação ou reação de Tafel:



Já a reação de desprendimento de oxigênio em meio alcalino ocorre segundo a reação total:



Para esta reação, existem cerca de 15 mecanismos propostos, cada um válido para um determinado material e sob determinadas condições experimentais (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

Eletrolisadores alcalinos comerciais operam com densidades de corrente entre 200 e 400 mA/cm². As temperaturas normais de funcionamento variam de 60 a 80°C. Em relação à pressão, existem modelos que operam à pressão atmosférica, ao passo que outros podem atingir até 448 bar. No entanto, a pressão máxima de eletrólise é tipicamente próxima a 30 bar (URSUA et al., 2012; BHANDARI et al., 2014).

A capacidade de produção é muito elevada (500-760-Nm³/h), o que torna este tipo de eletrolisador adequado para a produção de hidrogênio em larga escala. Os níveis de pureza de hidrogênio e oxigênio podem chegar a 99,9 e 99,7%, respectivamente, sem equipamento de purificação auxiliar (URSUA et al., 2012).

Os eletrolisadores típicos necessitam de energia para a compressão do hidrogênio produzido, resultando em plantas com necessidades de energia entre 4,5 a 7 kWh/Nm³ (BHANDARI et al., 2014).

O tempo de vida de um eletrolisador alcalino é relatado ser de até 30 anos, apesar de uma revisão geral ser necessária a cada 7-15 anos para trocar/reactivar os eletrodos e para substituir os diafragmas (BHANDARI et al., 2014).

Eletrolisadores alcalinos podem ser configurados como projetos unipolares ou bipolares. De acordo com TICIANELLI e GONZALES (2005), na configuração unipolar (Figura 2.4a) cada eletrodo tem a mesma polaridade em ambas as superfícies e executa um único processo eletródico: a reação de desprendimento de hidrogênio no cátodo ou a reação de desprendimento de oxigênio no ânodo. Uma célula contém determinado número de eletrodos, sendo que os de mesma polaridade são conectados em paralelo. Para Rajeshwar et al. (2008), a vantagem da configuração unipolar é que a mesma requer relativamente poucos componentes e é extremamente simples de fabricar e reparar, uma vez que as células individuais podem ser colocadas *offline* enquanto que as demais permanecem produtivas. A desvantagem é que geralmente opera a densidades de corrente e temperatura inferiores.

Os eletrolisadores de configuração bipolar (Figura 2.4b) consistem em um arranjo compacto de muitos eletrodos que, de um lado funcionam como cátodos e de outro como ânodos. Cada eletrodo é isolado eletricamente de seu vizinho, e um par sucessivo juntamente com um diafragma de separação formam uma célula unitária (TICIANELLI; GONZALES, 2005). As células são conectadas em série e resultam em tensões mais elevadas. As vantagens da concepção bipolar são as maiores densidades de corrente e a capacidade de produzir gás a maiores pressões. A desvantagem é que não pode ser reparada sem manutenção de todo o equipamento (RAJESHWAR et al., 2008).

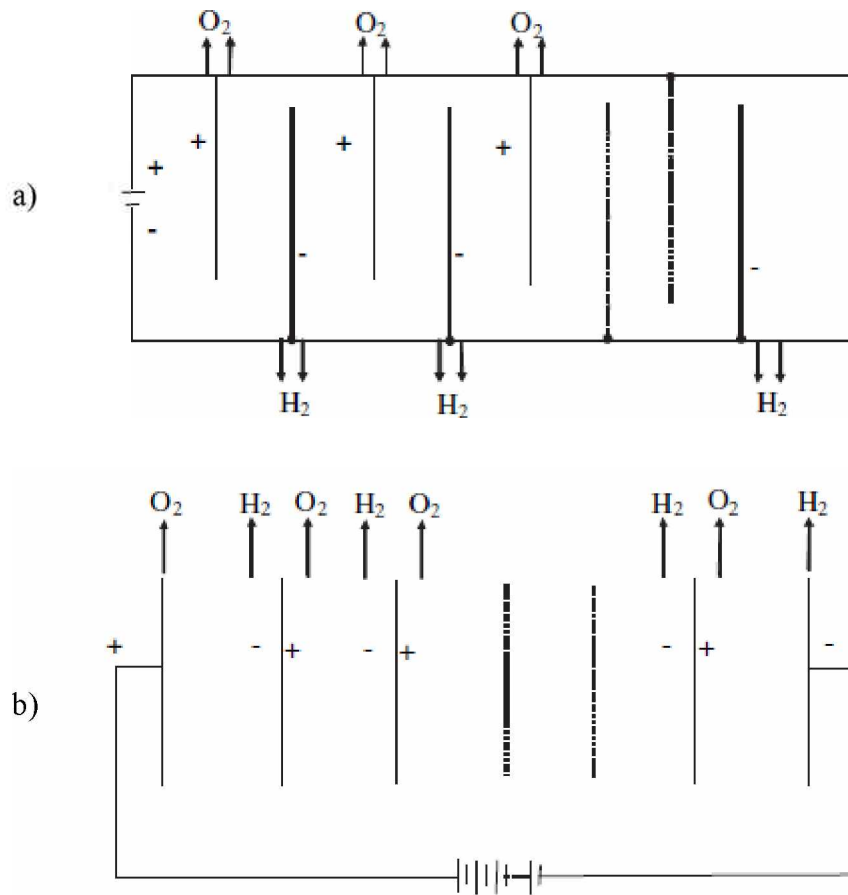


Figura 2.4 - Esquema de eletrolisadores com configuração (a) monopolar e (b) bipolar, adaptado de ZENG; ZHANG (2010)

2.2.3.1 Considerações termodinâmicas

Um eletrolisador de água é um dispositivo eletroquímico que converte as energias elétrica e térmica em energia química armazenada em um combustível (hidrogênio). Os processos que ocorrem em uma célula eletrolítica podem ser descritos de acordo com os fundamentos da termodinâmica. Quando uma célula eletrolítica opera a temperatura e pressão constante, a energia necessária para a reação de eletrólise de água é determinada pela variação de entalpia do processo (ΔH). Para a reação ocorrer, uma parte da energia deve ser elétrica. Esta parte corresponde à variação da energia de Gibbs (ΔG). A outra parcela corresponde à energia térmica que equivale ao produto da temperatura do processo pela variação de entropia (ΔS). A expressão a seguir apresenta a relação entre essas grandezas termodinâmicas:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.10)$$

Conforme descrito por Rajeshwar et al. (2008), a voltagem reversível, isto é, a tensão mínima necessária para eletrólise ocorrer, é determinada pela variação da energia de Gibbs entre os produtos e reagentes, calculada conforme descrito abaixo:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zf} \quad (2.11)$$

Em que E^0 representa a tensão reversível mínima de uma célula, também denominada de tensão de equilíbrio, z é o número de elétrons participantes da reação e f é a constante de Faraday.

A tensão reversível da reação global da eletrólise da água, E^0 (25°C), é de 1,23 V e a variação de energia de Gibbs da reação é +237,2 kJ/mol, que corresponde a quantidade mínima de energia elétrica necessária para produção de hidrogênio. Por conseguinte, a eletrólise da água é termodinamicamente desfavorável à temperatura ambiente, e pode ocorrer apenas quando energia elétrica é fornecida de forma suficiente (ZENG; ZHANG, 2010). De acordo com Ursua et al. (2012), o consumo de energia do processo de eletrólise depende da temperatura e pressão, uma vez que mudanças nestes parâmetros influenciam a tensão reversível (E^0).

No entanto, nenhuma reação de desprendimento de hidrogênio ocorre até 1,65 - 1,70 V. Células eletrolíticas industriais são operadas com tensões de 1,8 a 2,6 V. Os valores são muito mais elevados do que o potencial de equilíbrio de 1,23 V. Isto ocorre porque, quando a tensão de decomposição teórica é aplicada, a eletrólise da água é cineticamente reversível. Reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio dificilmente prosseguem. A fim de aumentar a taxa da eletrólise da água, sobrepotenciais adicionais são indispensáveis para superar a barreira de energia (GONG et al. 2014).

Sobrepotencial refere-se ao potencial acima da tensão de célula de equilíbrio (E^0) necessário ao progresso da reação de eletrólise. De acordo com Ticianelli e Gonzalez (2005), a voltagem da célula de um eletrolisador em funcionamento é a soma do potencial reversível da dupla H_2/O_2 com duas outras contribuições: os sobrepotenciais de ativação ($E_{eletrodo}$) e o sobrepotencial de queda ôhmica (E_{ohmico}), conforme Equação 2.12. Na Figura 2.5 são ilustrados estes componentes e suas dependências com a densidade de corrente.

$$E_{célula} = E^0 + E_{eletrodo} + E_{ohmico} \quad (2.12)$$

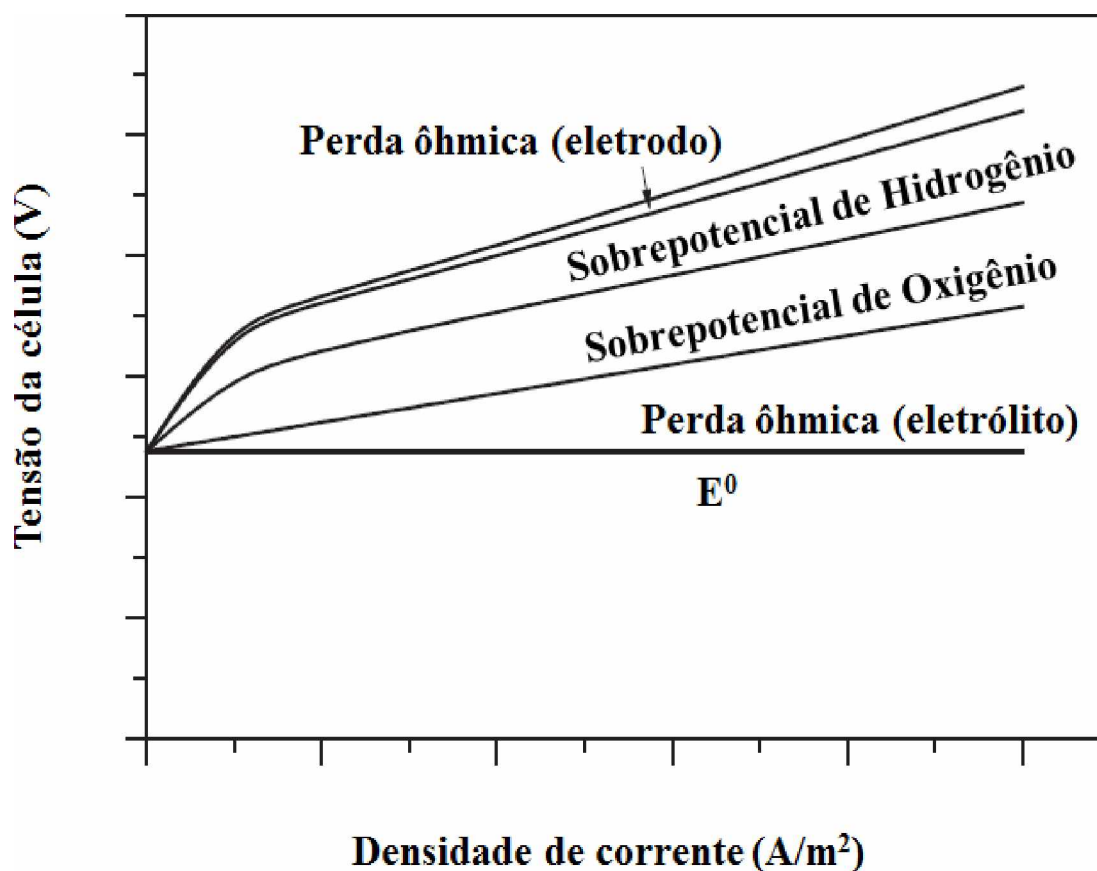


Figura 2.5 - Curva voltagem-corrente de um eletrolisador, adaptado de Zeng e Zhang (2010).

Ambos os sobrepotenciais aumentam com a densidade de corrente (corrente por unidade de área de seção transversal do eletrodo) e podem ser considerados como causas da ineficiência na eletrólise, em que a energia elétrica é degradada em calor, o que deve ser levado em conta qualquer consideração do equilíbrio de energia (ZENG; ZHANG, 2010).

As reações eletroquímicas possuem barreiras de energia que devem ser superadas pelas espécies reagentes. Estas barreiras de energia são chamadas de energias de ativação e resultam no sobrepotencial de ativação. Trata-se do potencial adicional necessário para ultrapassar a barreira de energia ao passo determinante da velocidade da reação, de tal modo que a reação no eletrodo prossiga a taxa desejada (RAJESHWAR et al., 2008). O sobrepotencial de ativação do ânodo e do cátodo, η_a e η_c , são resistências intrínsecas das reações eletroquímicas e dependem das atividades de superfície dos eletrodos utilizados (ZENG; ZHANG, 2010).

A queda de tensão ôhmica é também um fator importante que leva ao alto consumo de energia na eletrólise da água. Estas perdas são causadas pela resistência de vários elementos

(solução de eletrólito, membrana, bolhas de hidrogênio e oxigênio, conexões elétricas, etc.) ao fluxo de elétrons e íons do eletrólito. A sobretensão ôhmica pode ser calculada conforme abaixo:

$$E_{\text{ôhmico}} = I \sum R \quad (2.13)$$

$$\sum R = R_I + R_{\text{bolhas, } O_2} + R_{\text{ions}} + R_{\text{membrana}} + R_{\text{bolhas, } H_2} + R'_I \quad (2.14)$$

Em que R_I é a resistência do circuito elétrico externo, incluindo a fiação e as conexões no ânodo. $R_{\text{bolhas, } O_2}$ é a resistência devido à cobertura parcial do ânodo pelas bolhas de oxigênio. As resistências do eletrólito e da membrana são representadas por R_{ions} e R_{membrana} respectivamente. Da mesma forma, $R_{\text{bolhas, } H_2}$ refere-se à resistência devido ao bloqueio do cátodo por bolhas de hidrogênio e R'_I é a resistência elétrica dos fios e ligações no cátodo.

De acordo com Zouhri e Lee (2016), as perdas ôhmicas devido à resistência das conexões elétricas são relativamente pequenas. A resistência iônica é causada pela solução do eletrólito, que é determinada por sua condutividade. O aumento da condutividade iônica do eletrólito diminui a resistência. A molaridade e a temperatura são as principais variáveis que impactam a condutividade iônica. A resistência da membrana é causada pela resistividade do material da membrana e sua permeabilidade.

Conforme a eletrólise progride, são formadas bolhas de oxigênio e hidrogênio nas superfícies do ânodo e do cátodo respectivamente, que apenas são separadas da superfície quando crescem suficientemente. A cobertura das superfícies dos eletrodos por bolhas de gás contribui diretamente para a resistência elétrica de todo o sistema, reduzindo o contato entre o eletrólito e o eletrodo, bloqueando a transferência de elétrons, e aumentando a perda ôhmica do processo (ZENG; ZHANG, 2010). Em seu estudo, Zouhri e Lee (2016) mostraram que a maior perda de energia em um sistema eletrolítico é devido a bolhas de hidrogênio, seguida pela resistência iônica do eletrólito e bolhas de oxigênio respectivamente. Portanto, é importante considerar o efeito das bolhas no desenvolvimento de qualquer sistema de eletrólise alcalina da água.

A partir da discussão anterior, conclui-se que existem duas formas gerais para melhoria da eficiência energética da eletrólise alcalina da água: uma maneira é atuar termodinamicamente, reduzindo a energia necessária para separar a molécula de água; a outra é diminuir as perdas de energia na célula de eletrólise, o que pode ser realizado, minimizando os componentes dominantes das resistências (ZENG; ZHANG, 2010).

Além da análise termodinâmica da eletrólise da água, vários parâmetros do sistema, tais como materiais de eletrodo, propriedades eletrolíticas e temperatura de reação podem afetar o desempenho das células eletroquímicas. Estes fatores serão discutidos a seguir.

2.2.3.2 Parâmetros do Eletrolisador

O principal parâmetro do sistema de eletrólise alcalina da água é a tensão operacional da célula, uma vez que a mesma determina diretamente o consumo de energia e a eficiência do processo. Aplicar uma tensão mais elevada, com a mesma corrente, para produzir quantidade equivalente de hidrogênio torna o processo mais ineficiente (ZENG; ZHANG, 2010).

O segundo parâmetro em importância é a densidade de corrente de operação, outro fator relacionado diretamente com a eficiência energética. A densidade de corrente determina a taxa de produção de hidrogênio. Densidades de correntes mais elevadas significam maiores taxas de reações eletroquímicas (ZENG; ZHANG, 2010). No entanto, maiores densidades de corrente podem causar uma notável queda de potencial ôhmico, e consequentemente, maiores perdas de energia elétrica e menor eficiência do processo (MAZLOOMI; SULAIMAN, 2012). Dessa forma, a determinação da densidade de corrente deve considerar o equilíbrio entre taxas de produção de gás e eficiência energética.

A temperatura de operação é outro parâmetro importante. A eletrólise é mais eficiente em temperaturas mais elevadas. Este comportamento pode ser analisado de acordo com as características termodinâmicas de uma molécula de água, em que o potencial da reação de quebra da molécula é reduzido à medida que a temperatura aumenta. Além disso, a superfície de reação e a condutividade iônica do eletrólito aumentam com o acréscimo da temperatura. Realizar o processo de eletrólise em temperaturas mais elevadas diminui os requisitos da quantidade de tensão aplicada, a fim de alcançar mesmos níveis de densidade de corrente. No entanto, de acordo com Zeng e Zhang (2010), quanto maior for a temperatura de operação,

maior será a perda de água devido à evaporação e mais rigorosas as exigências dos materiais para a integridade estrutural.

Em eletrolisadores operando a elevadas pressões, há redução do tamanho das bolhas de gás, o que minimiza a perda de ôhmica (ZENG; ZHANG, 2010). Além disso, a eletrólise da água a alta pressão reduz a quantidade de energia necessária para a compressão adicional do produto.

O tipo e a concentração de eletrólito também são importantes na eletrólise devido à transferência iônica no eletrólito. A alta condutividade apresentada por um eletrólito contribui para a transferência iônica na solução. A concentração de eletrólito também desempenha um papel importante na determinação da resistência elétrica do eletrólito (ZENG; ZHANG, 2010).

O material constituinte do eletrodo é essencial no processo de eletrólise da água. Há uma variedade de materiais utilizados como eletrodos em eletrolisadores. Cada metal tem um nível diferente de atividade, resistência elétrica, resistividade contra a corrosão e tempo de vida (MAZLOOMI; SULAIMAN, 2012). Os eletrodos permanecem em ambientes alcalinos muito corrosivos, devendo, portanto, ser resistentes aos ataques alcalinos.

Além do material, o espaçamento entre os eletrodos é importante para a maior eficiência da eletrólise. De acordo com Mazloomi e Sulaiman (2012), quanto menor o espaço entre os eletrodos, menor a resistência elétrica obtida. Outra variável relevante é a área da seção transversal do eletrodo. Eletrodos com uma área de superfície maior resultam em processos com menores resistências elétricas.

A pureza da água é crucial para as operações eletrolíticas, uma vez que as impurezas podem ser depositadas sobre as superfícies do eletrodo e da membrana, dificultando, assim, a transferência iônica e, conseqüentemente as reações eletroquímicas. As impurezas no eletrólito, tais como íons magnésio, cálcio e cloreto podem também ocasionar reações químicas secundárias. Os íons cloreto, por exemplo, em soluções alcalinas são oxidados a densidades de corrente muito elevadas, o que leva à formação de cloro na superfície do ânodo, que é altamente corrosivo para as estruturas metálicas dos eletrolisadores (ZENG; ZHANG, 2010).

2.3 Motores de combustão interna

O motor de combustão interna (MCI) é uma máquina térmica que produz energia mecânica a partir da energia química contida em um combustível. Em motores de combustão

interna, diferentemente dos motores de combustão externa, essa energia é liberada pela queima ou oxidação do combustível dentro do motor (HEYWOOD, 1988).

A seção a seguir descreve os principais componentes dos motores de combustão interna alternativos. Posteriormente, é descrito o princípio de funcionamento de um motor de combustão interna e, na sequência é apresentado o motor ICE e seus respectivos ciclos de operação.

2.3.1 Estrutura do motor de combustão interna (MCI)

Um motor de combustão interna deve possuir uma estrutura suficientemente rígida para suportar as elevadas pressões e velocidades a que poderá estar sujeito. Esta estrutura é constituída pelos três componentes fixos apresentados na Figura 2.6. Estes são os elementos estruturais do motor, onde se apoiam ou sobre os quais evoluem os componentes móveis (MARTINS, 2006).

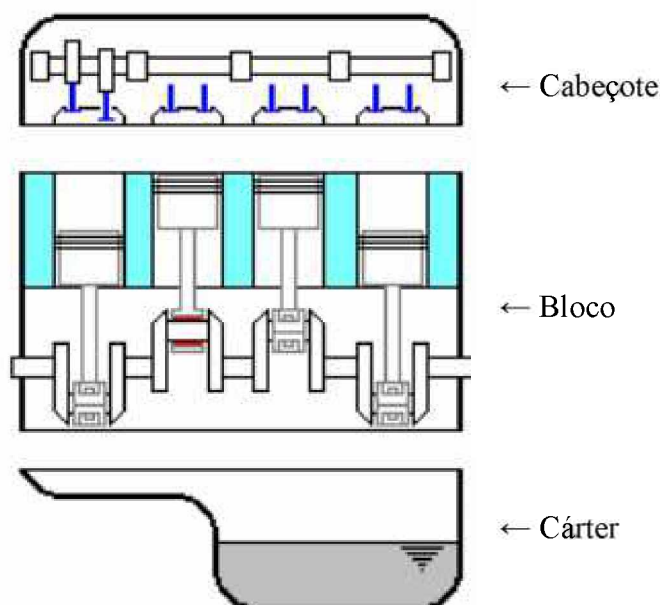


Figura 2.6 - Componentes fixos de um motor de combustão interna. Fonte: OLIVEIRA JUNIOR (2004)

O bloco é considerado a principal estrutura ou o corpo do motor, onde são usinados os cilindros, como também os suportes de apoio do virabrequim. O cilindro como o nome indica, é uma peça de formato cilíndrico, na qual o pistão se desloca. Na parte inferior do bloco do motor estão alojados os mancais centrais onde se apoia o eixo motor (virabrequim) (PENIDO

FILHO, 1983). Tradicionalmente os blocos do motor são fabricados em ferro fundido, material resistente, econômico e fácil de trabalhar. No entanto, cada vez mais se utilizam ligas leves, para redução de peso e melhoria da transferência de calor (MARTINS, 2006). Na Figura 2.7 é apresentada a estrutura do bloco do motor.



Figura 2.7 - Bloco do motor. Fonte: OLIVEIRA JUNIOR (2004)

O cabeçote fecha o bloco na sua parte superior, sendo que a união é feita por parafusos. Normalmente, é fabricado com o mesmo material do bloco. É a parte onde se localizam as válvulas, velas etc. Na Figura 2.8 é apresentada a estrutura do cabeçote.

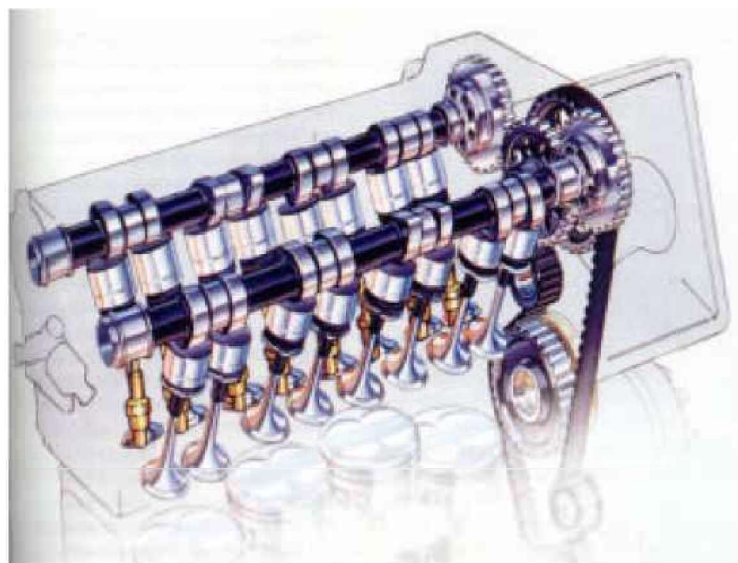


Figura 2.8 – Estrutura do cabeçote. Fonte: MARTINELLI (2002)

O cárter é a parte inferior do bloco, cobrindo os componentes inferiores do motor, e onde está depositado o óleo lubrificante.

Os componentes móveis, por sua vez, compreendem o sistema constituído por pistões, biela, árvore de manivelas (virabrequim), válvulas de admissão e escape, árvore de comando de válvulas, entre outros.

O pistão é o componente do motor que recebe diretamente o impulso da combustão dos gases e o transmite a biela (PENIDO FILHO, 1983). Os materiais usados mais frequentemente em pistões são o ferro fundido e o alumínio (BOSH, 2005). O pistão liga-se à biela através de um pino de aço.

Os anéis do pistão constituem o elemento de vedação entre a câmara de combustão e o eixo de manivelas. Além da função de vedação, os anéis também asseguram a lubrificação correta dos pistões e das vedações (BOSH, 2005).

A biela é o braço de ligação entre o pistão e o eixo de manivelas; recebe o impulso do pistão, transmitindo ao eixo de manivelas (virabrequim). Sua estrutura é dividida em três partes: cabeça, corpo e pé. A cabeça é presa ao pistão pelo pino e o pé está ligado ao virabrequim através de um material antifricção, chamado casquilho ou bronzina. Na Figura 2.9 é mostrado o sistema de ligação entre pistão e biela.

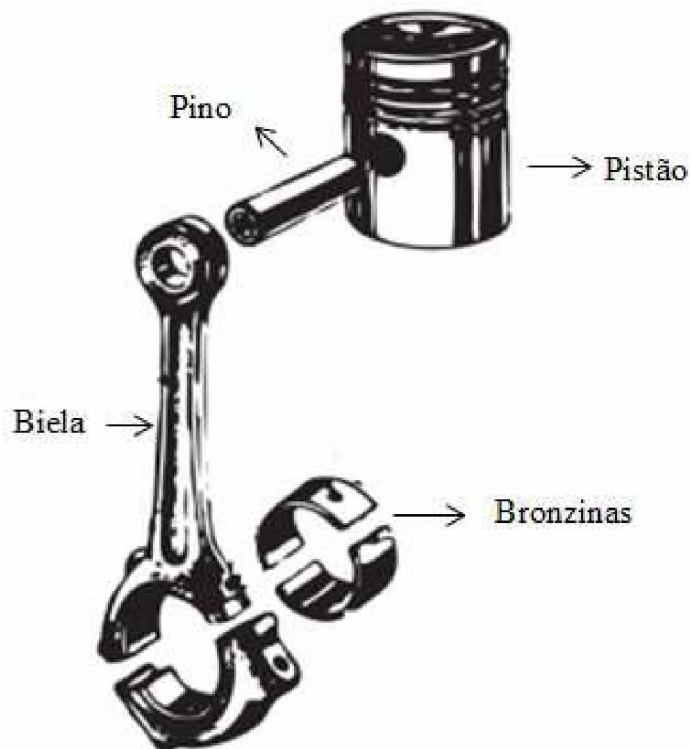


Figura 2.9 - Biela, pistão e bronzinas. Fonte: TILLMANN (2013)

O virabrequim é o elemento componente do sistema de força do motor, também conhecido por árvore de manivelas. É considerado o eixo motor propriamente dito, o qual, na maioria das vezes, é instalado na parte inferior do bloco, recebendo ainda as bielas que lhe imprimem movimento. É importante salientar que o conjunto biela-virabrequim transforma o movimento retilíneo do pistão em movimento rotativo do virabrequim (PENIDO FILHO, 1983).

Na Figura 2.10 é apresentada a localização do volante no virabrequim. O volante acumula a energia cinética, propiciando uma velocidade angular uniforme no eixo de transmissão do motor. O volante absorve energia durante o tempo útil de cada pistão, liberando-a nos outros tempos do ciclo (PENIDO FILHO, 1983).

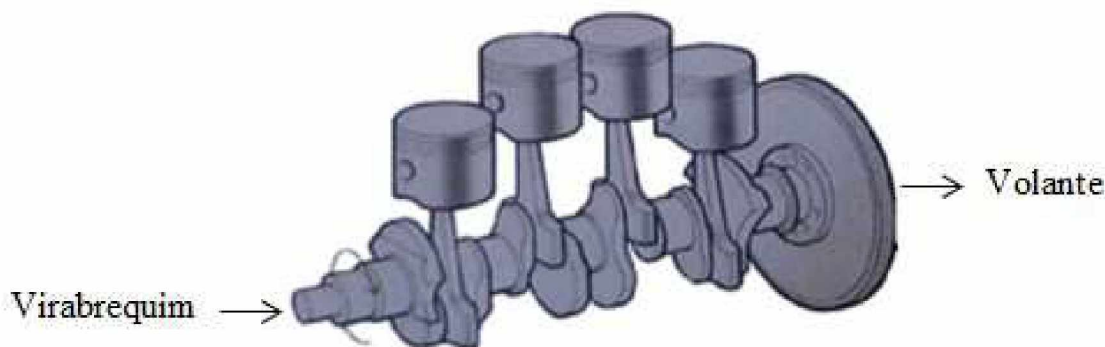


Figura 2.10 - Virabrequim e volante. Fonte: TILLMANN (2013)

Existem dois tipos de válvulas: de admissão e de escape. A primeira abre-se para permitir a entrada da mistura combustível/ar no interior dos cilindros. A outra, de escape, abre-se para dar saída aos gases queimados na combustão.

O eixo de comando de válvulas, por sua vez, abre as válvulas de admissão e escape. É acionado pelo eixo de manivelas, através de engrenagens, corrente ou ainda, corrente dentada. É dotado de ressaltos que elevam o conjunto e abrem as válvulas no momento oportuno (MARTINELLI, 2002; LUZ, 2013).

2.3.2 Princípio de funcionamento de um motor

O motor de combustão interna aproveita o aumento de pressão resultante da combustão da mistura ar-combustível para imprimir o movimento de rotação ao motor. Os

pistões, contidos no interior do cilindro, deslizam ligados à manivela pelas bielas (MARTINS, 2006).

O ponto mais alto que o pistão pode atingir dentro do cilindro denomina-se ponto morto superior (PMS). Dessa forma, o PMS é a posição na qual o pistão está o mais próximo possível do cabeçote. Enquanto o ponto morto inferior (PMI) é a posição na qual o pistão está o mais afastado possível do cabeçote. A distância percorrida pelo pistão entre os dois pontos morto é denominado de curso do pistão.

Quando o pistão desce desde o PMS até o PMI, ele “varre” um volume correspondente a um cilindro cuja base é sua seção e altura corresponde ao curso do pistão. Este volume é denominado de cilindrada unitária. A soma dos valores varridos de todos os cilindros é a cilindrada do motor.

Quando o pistão encontra-se no PMS, existe um espaço acima da cabeça do pistão. É nesse volume que se inicia a combustão e por isso é denominado de câmara de combustão (MARTINS, 2006).

A razão entre o volume total acima da cabeça do pistão quando ele está no PMI pelo volume quando ele está no PMS é denominada de razão de compressão do motor (MARTINS, 2006). Dessa forma, é uma relação matemática que indica quantas vezes a mistura ar/combustível é aspirada para dentro dos cilindros pelo pistão e comprimida, dentro da câmara de combustão, antes que se inicie o processo de queima. Do ponto de vista termodinâmico, a razão de compressão é diretamente responsável pelo rendimento térmico do motor. Assim, quanto maior a razão de compressão, melhor será o aproveitamento energético que o motor estará fazendo do combustível consumido (TILLMANN, 2013).

2.3.3 Motor de ignição por centelha (ICE) ou ciclo Otto

Nesses motores, a mistura ar-combustível admitida é inflamada por uma centelha que ocorre entre os eletrodos de uma vela. Os combustíveis normalmente utilizados neste tipo de motores são gasolina, etanol, gás liquefeito do petróleo ou gás natural.

Nos motores de ignição por centelha com quatro tempos, o pistão percorre quatro cursos, correspondendo a duas voltas da manivela do motor, para que seja completado um ciclo. Ciclo de operação é a sequência de processos que se repetem periodicamente para a obtenção de trabalho útil. Os diferentes estágios dos motores ICE são apresentados na Figura 2.11 e detalhados posteriormente.

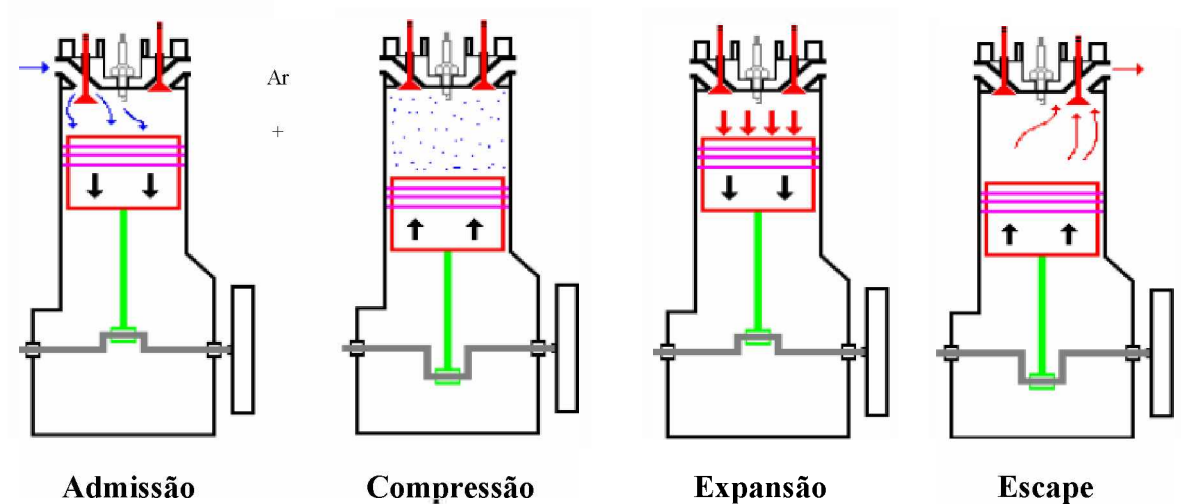


Figura 2.11 - Os quatro tempos do motor ICE, adaptado de OLIVEIRA JUNIOR (2004).

a) Tempo de Admissão

Neste estágio a válvula de admissão encontra-se aberta e válvula de escape permanece fechada. O pistão movimenta-se do PMS ao PMI. Neste movimento, o pistão provoca uma depressão no interior do cilindro, o que induz a entrada do fluxo de gases através da válvula de admissão. O cilindro é preenchido com mistura ar-combustível. O virabrequim efetua meia volta (180°).

b) Tempo de Compressão

Fecha-se a válvula de admissão e o pistão se desloca do PMI ao PMS, comprimindo a mistura ar-combustível. Quando o pistão aproxima-se do PMS, ocorre a centelha que provoca a ignição da mistura. O virabrequim executa outra meia volta, completando a primeira volta completa (360°).

c) Tempo de Expansão

Após a centelha, inicia-se uma combustão espontânea. A pressão obtida é muito elevada, empurrando o pistão violentamente até o PMI, de tal forma que os gases sofrem um processo de expansão. Esse é processo que realiza o trabalho positivo (útil) do motor. O virabrequim executa outra meia volta (540°).

d) Tempo de escape

Com a válvula de escape aberta, o pistão desloca-se do PMI ao PMS, empurrando os gases queimados para fora do cilindro, para reiniciar o ciclo pelo tempo de admissão. O virabrequim efetua meia volta, completando a segunda volta completa (720°).

O funcionamento dos motores com quatro tempos pode ser analisado através da termodinâmica, dividindo o seu ciclo de funcionamento em diferentes processos. Cada processo poderá ter vários níveis de aproximação ao processo físico (MARTINS, 2006).

Para facilitar o estudo e para poder tirar conclusões qualitativas e, às vezes, até quantitativas, associa-se a cada ciclo real um ciclo padrão, dentro de algumas hipóteses simplificadoras que, de alguma forma, tenham semelhança com o ciclo real correspondente e permita uma aplicação da termodinâmica. Uma dessas hipóteses considera que o fluido operante seja ar puro, derivando daí o nome de ciclos a ar (BRUNETTI, 2012 a). Na Figura 2.12 são apresentados os diagramas teóricos P-V e T-S do ciclo Otto.

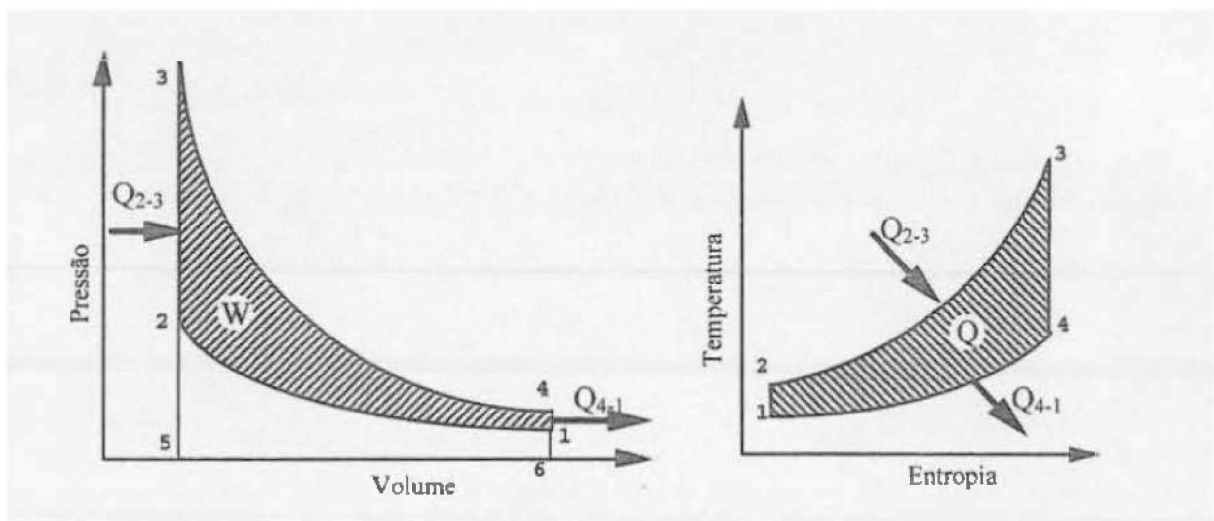


Figura 2.12 - Diagramas P-V e T-S do ciclo Otto. Fonte MARTINS (2006)

As transformações termodinâmicas deste ciclo representadas na Figura 2.12 são:

- 1-2: Compressão isentrópica: O fluido é comprimido pela realização de trabalho W_{1-2} , definido pela área (1-2-5-6) do diagrama P-V.

- 2-3: Fornecimento de calor Q_{2-3} em um processo considerado isocórico que simula o calor liberado na combustão, admitindo-se que seja totalmente fornecido quando o pistão se encontra no PMS.
- 3-4: Expansão isoentrópica: A área 4-3-5-6 do diagrama P-V é o trabalho positivo de expansão.
- 4-1: Retirada de calor do sistema Q_{4-1} . Simula o calor rejeitado nos gases ao abrir a válvula de escape.

No ciclo Otto, o processo de combustão ocorre a volume constante. No entanto, na prática, esse ciclo não representam o ciclo de funcionamento real do motor. A combustão a volume constante pressupõe uma combustão instantânea. Na realidade, a combustão leva um tempo não desprezível em relação à velocidade do pistão. Por causa disso, a centelha deve ser dada antes do PMS (BRUNETTI, 2012 a).

Na Figura 2.13 é apresentado o diagrama P-V real do motor do ciclo Otto. Este ciclo também é conhecido como ciclo “indicado”, devido ao seu traçado ser realizado por aparelhos denominados indicadores de pressão. Estes aparelhos medem a pressão na câmara de combustão em função da posição do pistão (PENIDO FILHO, 1983).

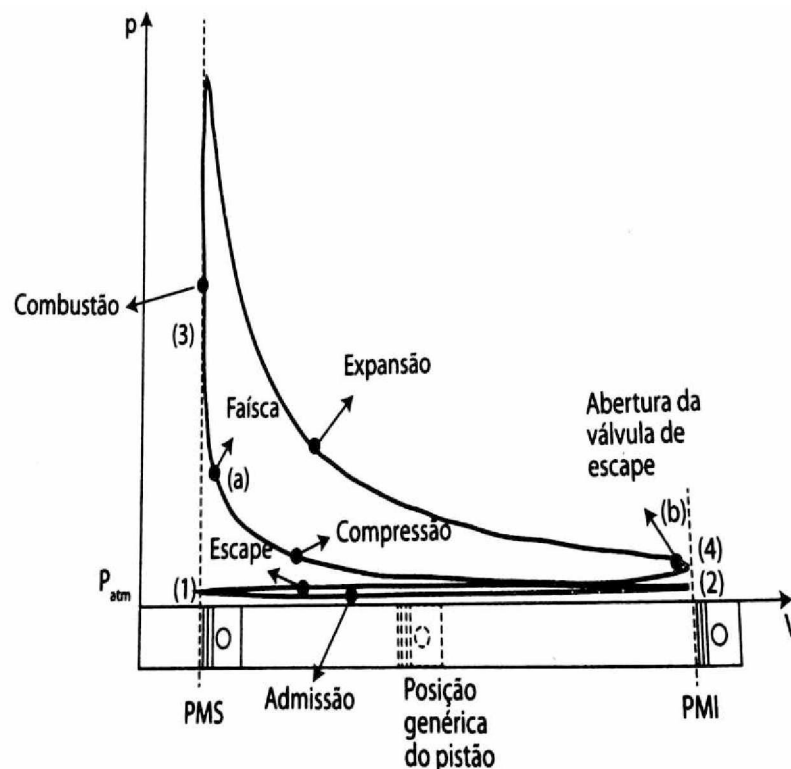


Figura 2.13 - Diagrama P-V do ciclo Otto real. Fonte: BRUNETTI (2012 a)

2.3.4 Propriedades de desempenho dos motores

Para o estudo experimental dos motores de combustão interna, buscando conhecer suas características de desempenho para posterior aplicação ou a fim de desenvolvê-lo de forma a torná-lo mais eficiente, é utilizado um conjunto de propriedades que, além de fornecer informações relevantes sobre suas condições de funcionamento, pode gerar curvas que irão caracterizá-los individualmente (BRUNETTI, 2012 a).

A seguir são apresentadas algumas dessas propriedades.

2.3.4.1 Momento de força, conjugado no eixo ou torque

Na Figura 2.14 é apresentado o sistema pistão-biela-manivela de um motor alternativo formando o mecanismo responsável pelo estabelecimento de um momento torçor em seu eixo de manivelas composta por F_r e pela força normal.

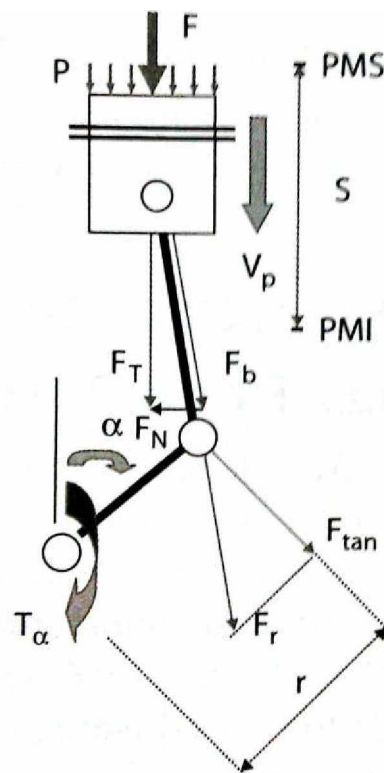


Figura 2.14 - Sistema pistão-biela-manivela. Fonte: BRUNETTI (2012 a)

A força F resultante no pistão composta pela força F_r e pela normal F_n transmite-se à biela e desta à manivela, dando origem a uma força tangencial (F_{tan}) e consequentemente a

um momento instantâneo no eixo do motor (BRUNETTI, 2012 a). Embora o raio (r) da manivela seja constante, esse momento varia com o ângulo α , medido a partir da posição em que a biela e manivela estão alinhadas (OLIVEIRA JUNIOR, 2004).

Com o funcionamento do motor a uma dada rotação se obtém um momento médio positivo que será popularmente chamado apenas de torque (T_R). A força F aplicada no pistão é resultante da pressão P gerada pela combustão e esta, é função da rotação e da massa de mistura combustível-ar disponibilizada para combustão (carga). Isso permite que o torque varie com a rotação e a carga (BRUNETTI, 2012 a).

Simplificadamente, o torque é um indicativo para expressar a capacidade de um motor em realizar trabalho (MARTINS, 2006). O ponto em que é alcançado o maior torque é chamado de máximo torque de eixo (MBT).

Para medir o torque em uma dada rotação é necessário impor ao eixo um momento externo resistente de mesmo valor que o produzido pelo motor. Caso contrário, a rotação irá variar, aumentando ou diminuindo à medida que o momento torçor resistente aplicado tornar-se menor ou maior que o produzido pelo motor (BRUNETTI, 2012 a).

O torque pode ser medido por um dinamômetro, o qual será apresentado posteriormente.

2.3.4.2 Potência efetiva (P_e)

Potência efetiva é a potência gerada no eixo do motor e medida por um dinamômetro. O dinamômetro é um equipamento destinado a determinar o torque e a potência efetiva de um motor de combustão interna (OLIVEIRA JUNIOR, 2004). O freio de Prony (Figura 2.15) é o elemento didático utilizado para que se compreenda o funcionamento dos dinamômetros.

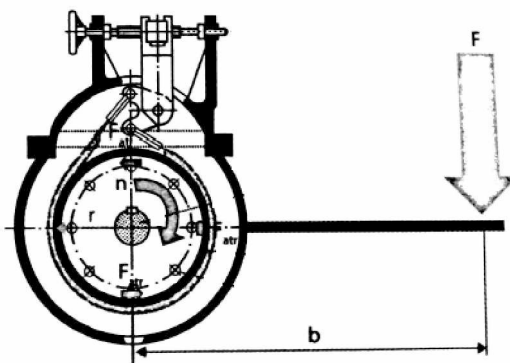


Figura 2.15 - Freio de Prony. Fonte: BRUNETTI (2012 a)

Ao acelerar o motor, a sua rotação tende a aumentar. Ao apertar a cinta do freio sobre o rotor, aplica-se uma força de atrito F_{atr} sobre ele, de forma a obter uma situação de equilíbrio dinâmico com velocidade angular constante (BRUNETTI, 2012 a).

Nessa situação, o torque T_R produzido pelo motor deverá ser equilibrado pelo torque resistente produzido pela força $F_{atr}r$. Portanto:

$$T_R = F_{atr}r \quad (2.15)$$

Pelo princípio de ação e reação, a força de atrito F_{atr} transmite-se em sentido contrário ao movimento do rotor. Logo:

$$F_{atr}r = Fb \quad (2.16)$$

Em que F é a ação do braço b do freio sobre o medidor de força (dinamômetro), que fornece a leitura da mesma. Portanto:

$$T_R = Fb \quad (2.17)$$

Conhecido o comprimento do braço do dinamômetro e com a leitura obtida no medidor de força, pode-se obter o valor do torque no eixo do motor quando a velocidade é mantida constante.

Para o cálculo da potência efetiva, tem-se que:

$$P_e = T_R\omega = T_R2\pi n \quad (2.18)$$

Em que ω é a velocidade angular no eixo dado, por exemplo, em rad/s, n é a rotação.

Existem dois tipos de dinamômetros usados para medir as características dos motores, os freios dinamométricos e os dinamômetros de inércia. Os primeiros medem o torque e a potência “travando-o” a uma determinada velocidade (MARTINS, 2006). Basicamente um freio dinamométrico compõe-se de um rotor e um estator com um elemento de acoplamento entre eles, que pode ser água ou um fluxo elétrico, sendo chamado de dinamômetro hidráulico ou dinamômetro elétrico respectivamente.

O dinamômetro de inércia (Figura 2.16) consiste de cilindros de inércia que são obrigados a rodar pelo motor. O motor pode estar diretamente acoplado ao dinamômetro ou o veículo pode colocar as rodas motrizes diretamente sobre os cilindros de inércia. Neste último caso, mede-se a inércia não só dos cilindros, mas também a do sistema de transmissão e das rodas (MARTINS, 2006). Dessa forma, o dinamômetro simula a inércia do veículo.

Neste tipo de dinamômetro, um sensor mede a velocidade de giro dos rolos e envia as informações de forma sistemática ao *software*. Este, por sua vez, calcula as diferenças de velocidade, com base no tempo que foram enviadas, para calcular a aceleração instantânea. Com estes dados, o *software* obtém o torque através do cálculo da Equação 2.19 e consequentemente fornece os valores de potência.

$$\alpha_i = \frac{d^2\theta}{dt^2} = \frac{A - B}{I_N} \quad (2.19)$$

Em que α_i é aceleração angular, θ é o ângulo da manivela, t é o tempo, A é o torque do motor, B é o torque de travagem do dinamômetro e I_N é a inércia do dinamômetro.

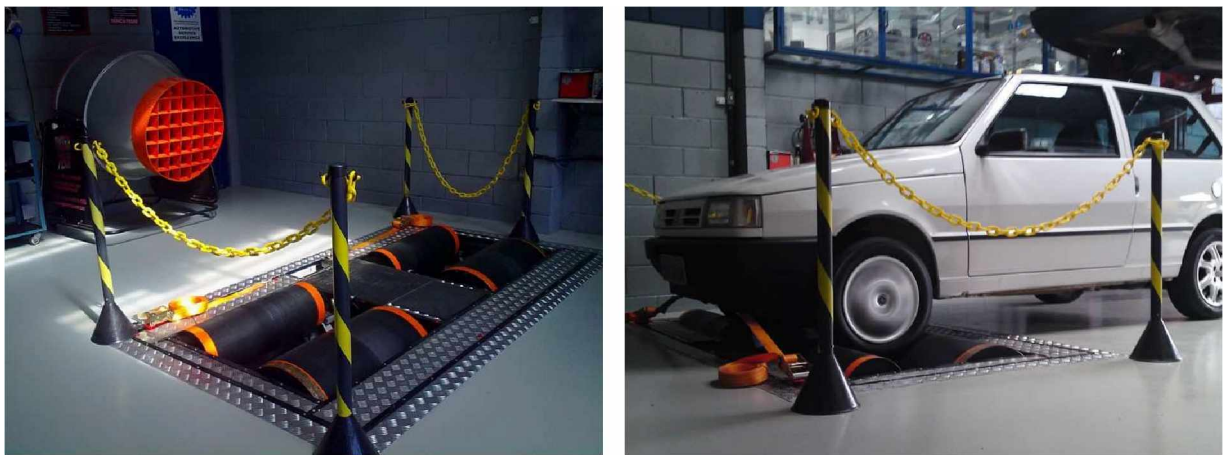


Figura 2.16 - Dinamômetro de Inércia. Fonte: RACER (2016)

2.3.4.3 Consumo específico (SFC)

Em testes com motor, o consumo de combustível é medido através da vazão mássica (variação da massa de combustível por unidade de tempo). Um parâmetro mais útil é o consumo específico que mede o quão eficientemente um motor usa combustível para produzir

trabalho (HEYWOOD, 1988). É obtido pela relação entre o consumo de combustível e a potência efetiva, conforme Equação 2.20.

$$SFC = \frac{\dot{m}_f}{P_e} \quad (2.20)$$

Em que SFC é o consumo específico de combustível, \dot{m}_f é a vazão mássica de combustível e P_e é a potência efetiva.

A potência efetiva é medida no dinamômetro e o consumo de combustível é medido de diferentes maneiras, gravimétrica ou volumetricamente (BRUNETTI, 2012 a).

Uma medida de eficiência do motor é a eficiência térmica de conversão de combustível ou eficiência térmica. De acordo com Heywood (1988), em motores de combustão interna, a eficiência térmica pode ser definida pela relação entre a potência de saída do motor pela energia de entrada do combustível. Essa medida é dada por:

$$\eta_t = \frac{P_e}{\dot{m}_f Q_{HV}} \quad (2.21)$$

Em que η_t é a eficiência térmica e Q_{HV} é o poder calorífico do combustível.

Deve-se notar que a energia do combustível fornecido ao motor por ciclo não é totalmente convertida em energia térmica porque o processo de combustão real não é completo. Quando o ar presente é insuficiente para oxidar o combustível por completo, a falta de oxigênio impede a conversão total da energia combustível em energia térmica (HEYWOOD, 1988). Além disso, outros fatores como temperatura e pressão, cinética da reação, entre outros, podem influenciar a eficiência térmica.

2.3.4.4 Curvas características

As propriedades dos motores apresentadas nas seções anteriores variam em função das condições de funcionamento. Para se ter uma visualização dessa variação são construídas curvas características a partir de ensaios realizados em laboratório (BRUNETTI, 2012 a).

Na Figura 2.17 são exemplificadas as curvas características de potência, torque e consumo específico tipicamente observadas para motores ICE com quatro tempos.

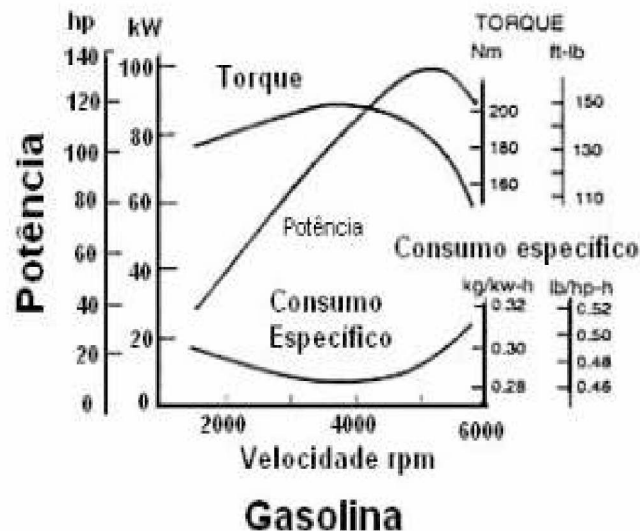


Figura 2.17 - Curvas características para motores ICE com quatro tempos. Fonte: PERUZZO, (2010)

Através da análise da Figura 2.17, pode-se perceber que o torque aumenta com o acréscimo de velocidade. Entretanto, este atinge um valor máximo e começa a decrescer nas maiores rotações. De acordo com Martins (2006), em baixas velocidades, os avanços e atrasos relativos à abertura e fechamento das válvulas resultam em baixos torques, porém com o aumento de velocidade, permite-se que mais ar seja admitido em cada ciclo, aumentando o trabalho de eixo até o ponto de máximo torque (MBT). A partir deste ponto, entretanto, o aumento de rotação implica em maiores perdas de carga nos coletores e nas válvulas, menores tempos de abertura das válvulas, assim como em maiores perdas por atrito, o que dificulta o enchimento dos cilindros e diminui o torque do motor a altas rotações.

Como a potência é dada pelo produto do torque pela velocidade angular, o formato de sua curva resultará do comportamento do torque do motor. Entretanto, o crescimento da rotação compensa a diminuição do trabalho de eixo, de forma que a potência continua crescente. Este fato faz com que o ponto em que se verifica a máxima potência de eixo (MBP) seja deslocado em relação ao MBT. Acima de determinada rotação, o aumento da velocidade não mais compensa a diminuição do torque e a potência, portanto, diminui.

Em baixas e altas rotações, o consumo específico é elevado em virtude da baixa eficiência volumétrica nestas condições. Além disso, em baixas rotações há maiores perdas térmicas, enquanto que para altas rotações as perdas mecânicas são preponderantes, aumentando o consumo e levando a ideia de um consumo mínimo em velocidades médias (MARTINS, 2006).

2.4 Hidrogênio em Veículos

Atualmente, o setor de transportes é quase exclusivamente dependente dos combustíveis fósseis. Aliado a este fato, as fontes destes combustíveis estão se tornando cada vez mais escassas, ocasionando o aumento dos preços, ao mesmo tempo em que seu uso continua a aumentar. Segundo SOPENA et al. (2010), apesar das medidas tomadas para dar cumprimento ao Protocolo de Quioto, as emissões globais de CO₂ aumentaram 27%, passando de 20.463 para 26.079 milhões de toneladas, ao passo que a demanda de energia no setor dos transportes aumentou em 37%.

Um dos mais graves problemas associados aos veículos à base de petróleo é a alta produção de emissões de poluentes, incluindo dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x), partículas em suspensão, entre outros. Segundo CHENG et al. (2016), hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio são os principais poluentes em emissões de veículos.

O dióxido de carbono está presente no ar em grandes quantidades e contribui para o aumento do efeito de estufa e, por conseguinte, para o aquecimento global.

Basicamente, na combustão de um hidrocarboneto ocorre primeiramente a quebra do combustível formando CO, seguida pela oxidação do CO em CO₂. Como se trata de um produto de combustão incompleta, o monóxido de carbono é principalmente função da relação ar-combustível e do nível de homogeneização da mistura (BRUNETTI, 2012 b). Em misturas ricas, é evidente que a falta de oxigênio suficiente para oxidar todos os átomos de carbono origina a produção de CO.

Os hidrocarbonetos não queimados englobam todos os hidrocarbonetos que deixam a câmara de combustão sem serem oxidados, formados pela decomposição térmica do combustível primário em hidrocarbonetos de menor peso molecular, como metano, etano, acetileno, aldeídos, tolueno, propileno etc (BRUNETTI, 2012 b). Além disso, durante a compressão e a combustão, a crescente pressão existente no cilindro força parte da mistura ar-

gasolina para pequenas fendas, onde esta não pode inflamar. Durante a expansão e o escape, como a pressão cai rapidamente, esta mistura é libertada pela diferença de pressões, saindo pela válvula de escape sem ser oxidada. Outros hidrocarbonetos não queimados são formados pelo resultado da extinção da chama nas proximidades das paredes da câmara de combustão ou do cilindro. Estas paredes são frias e agem como uma fonte de calor que retira energia (por radiação) dos gases durante a combustão, cessando a reação em cadeia e levando à existência de hidrocarbonetos não queimados nas emissões de escape (MARTINS, 2006).

Os gases do tipo NO_x são perigosos para a saúde humana em ambientes urbanos, sendo um dos responsáveis pela ocorrência da chuva ácida. Em condições de radiação solar forte podem originar as reações que criam o *smog* fotoquímico.

Partículas em suspensão, dependendo do seu tamanho, têm diferentes efeitos sobre a saúde humana e animal. Entre os distúrbios atribuídos ao material particulado fino e ultrafino existem patologias cardiovasculares e respiratórias.

Nesse contexto de crise energética e poluição ambiental, aumentou-se a busca por combustíveis e tecnologias limpas e não petrolíferas.

O hidrogênio tem mostrado ser uma alternativa de energia renovável a ser utilizada em veículos. O uso do hidrogênio em automóveis pode ocorrer através de dois métodos: células a combustível e hidrogênio alimentado em motores de combustão interna. A seguir será feita uma descrição das principais características destes dois processos.

2.4.1 Células a combustível

As células a combustível são conversores de energia química em energia elétrica, como é o caso de pilhas e baterias em geral. Entretanto, a reação na célula é uma verdadeira reação de combustão, na qual um combustível é oxidado e o oxigênio, usualmente do ar, é reduzido. Na célula, o combustível é oxidado no ânodo, enquanto o oxigênio é reduzido no cátodo. A reação completa-se com a circulação dos elétrons no circuito externo, que realiza o trabalho elétrico (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

O hidrogênio fornece densidades de corrente bastante atrativas para o uso em células a combustível. Células que utilizam o metanol como combustível já existem, mas as densidades de corrente são relativamente baixas. Assim, quando se dispõe de combustíveis como gás natural, metanol, etanol, biogás etc., o procedimento usual é submeter o combustível a uma

reforma a vapor para se obter hidrogênio que é introduzido na célula (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

O hidrogênio reage eletroquimicamente com o oxigênio para produzir corrente elétrica, calor e água. Enquanto uma bateria típica tem uma fonte fixa de energia, células a combustível geram energia elétrica continuamente enquanto o combustível é fornecido (ASKARY et al., 2015).

A classificação das células a combustível é feita em função do eletrólito utilizado. Para aplicações em automóveis, a célula com membrana de troca de prótons (PEMFC) é a principal candidata para o desenvolvimento de veículos com emissões nulas de poluentes. Outros tipos de células a combustível, como as células a combustível de óxido sólido ou SOFCs, são mais utilizadas para as necessidades de energia estacionária (RAJESHWAR et al., 2008).

O princípio de funcionamento de uma célula a combustível também é conhecido por eletrólise reversa, uma vez que o processo é basicamente o contrário daquele verificado na eletrólise da água. Em uma célula PEMFC, por exemplo, o hidrogênio é introduzido no ânodo, onde se dissocia em prótons e elétrons. Os prótons são conduzidos através da membrana para o cátodo, enquanto os elétrons são obrigados a percorrer um circuito externo (fornecimento de energia), uma vez que a membrana é um isolante elétrico. No lado do cátodo, as moléculas de oxigênio reagem com os elétrons (provenientes do circuito externo) e prótons (advindos da membrana) para formar água. Na Figura 2.18 é apresentado o esquema de operação de uma célula a combustível do tipo PEMFC.

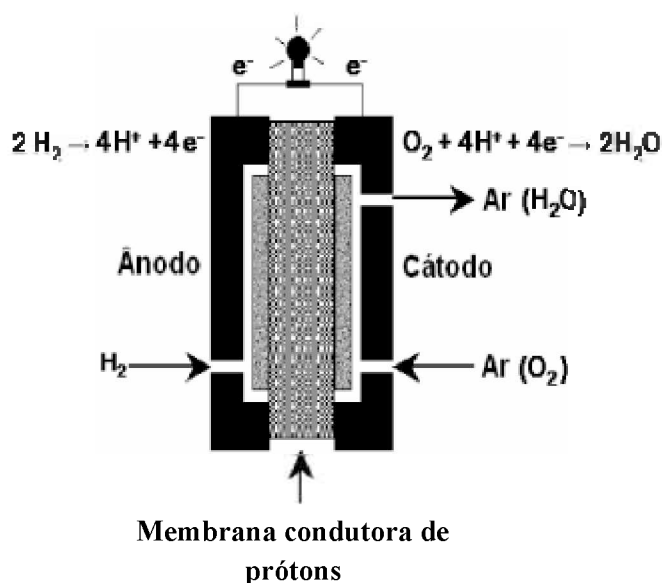


Figura 2.18 - Esquema de operação de uma célula a combustível do tipo PEMFC.

Fonte: TICIANELLI et al. (2005)

A principal vantagem da célula a combustível, além de sua emissão limpa, é a sua alta eficiência de conversão elétrica. De acordo com Rajeshwar et al. (2008), a eficiência de células de hidrogênio-oxigênio ideais pode se aproximar de 83%. Em dispositivos práticos, até 60% do teor energético de hidrogênio podem ser convertidos em energia elétrica, sendo o restante dissipado na forma de calor.

2.4.2 Hidrogênio aplicado ao Motor de Combustão Interna (MCI)

Enquanto eletroquimicamente, a reação de hidrogênio em células a combustível é considerada a forma mais limpa e eficiente de utilização de hidrogênio, muitos a consideram uma tecnologia para um futuro distante (YILMAZ et al., 2010). Isto porque, o custo atual de células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) é alto e exige-se hidrogênio com pureza extremamente elevada (acima de 99,99%), o que torna também o combustível ainda mais caro. Avanços técnicos significativos como maior confiabilidade, durabilidade e redução do preço por um fator de 20 a 50, são necessários para permitir PEMFC competir com motores de combustão interna (SOPENA, 2010). Sainz et al. (2012) estimam que as células a combustível tornem-se competitivas em comparação com outras tecnologias entre os anos de 2025 e 2030.

Hidrogênio aplicado em motores MCI pode ser então uma tecnologia de transição, contribuindo para uma mais rápida introdução do hidrogênio no setor dos transportes, enquanto células a combustível e configurações híbridas continuam a se desenvolver (SOPENA, 2010).

A utilização de hidrogênio em motores de combustão interna é atraente por inúmeras razões, sendo a mais importante, a possibilidade de contar com uma indústria madura e uma infraestrutura vasta de produção. Uma segunda vantagem reside na flexibilidade de combustível nestes motores, podendo ser executados com diferentes fontes de energia, desde que a unidade de controle do motor seja adaptada e a compatibilidade com os diferentes combustíveis seja assegurada (VERHELST, 2014). Para Sainz et al. (2012), a possibilidade de MCI operarem com bicomcombustíveis (gasolina/diesel/etanol ou com hidrogênio puro) ou com misturas de combustíveis (gasolina-hidrogênio, diesel-hidrogênio ou etanol-hidrogênio) é muito importante. Esta característica é considerada essencial durante o período de transição, sendo a força motriz no sentido da consolidação de uma infraestrutura de hidrogênio.

Outra característica atraente do uso de hidrogênio em MCI refere-se aos requisitos mais baixos para sua pureza em comparação com as células a combustível, o que leva a um custo inferior do combustível. Além disso, o uso de hidrogênio nos motores de combustão interna não depende de materiais raros. Células a combustível necessitam de matérias-primas escassas, como platina (Pt), cujo fornecimento, nas quantidades necessárias para gerar impacto sobre a frota de transporte, pode limitar ou até mesmo impedir sua adoção generalizada (VERHELST, 2014).

Propriedades únicas de combustão de hidrogênio podem melhorar a eficiência térmica e níveis de emissão nos motores MCI, e pode ser útil para a economia de combustível. Algumas destas propriedades podem ser observadas na Tabela 2.3 e comparadas com as características apresentadas pelo diesel, gasolina e etanol.

Tabela 2.3 - Propriedades dos combustíveis

Propriedades	Diesel	Gasolina	Etanol	Hidrogênio
Difusividade no ar (cm ² /s)	-	0,08	0,02	0,63
Velocidade de chama (cm/s)	30	37-43	41	265-325
Limite de inflamabilidade (% em volume no ar)	0,7-5	1,4-7,6	4,3-19	4-75
Energia mínima de ignição (mJ)	-	0,24	0,7	0,02
Temperatura de autoignição (K)	530	533-733	831	858
Distância de extinção da chama (cm)	-	0,200	0,09	0,064
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	42,5	43,9	26,9	119,9
Densidade Energética (MJ/m ³)	36340	31240	15840	10,8
Densidade a 16 °C e 1,01 bar (kg/m ³)	833-881	721-785	785	0,0838
Relação ar-combustível estequiométrica	14,5	14,6	8,93	34,3
Número de octano	30	92-98	100-114	130

Fonte: YILMAZ et al. (2010); GREENWOOD et al. (2014); RAJESHWAR et al. (2008)

Como pode ser observado na Tabela 2.3, o coeficiente de difusão do hidrogênio é maior do que dos demais combustíveis e, por esse motivo, pode-se afirmar que o hidrogênio

aumenta a homogeneidade da mistura ar-combustível. Uma mistura mais homogênea proporciona uma combustão mais rápida e eficiente (WANG et al., 2011 a). Como consequência, tem-se um aumento na eficiência do motor e menores produções de fuligem e hidrocarbonetos não queimados resultantes do processo de combustão incompleta (ZHAO et al., 2010).

A velocidade de frente de chama do hidrogênio (265 a 325 cm/s) é maior do que do diesel (30 cm/s), da gasolina (37-43 cm/s) e do etanol (41 cm/s). Velocidades de frente de chama altas diminuem o período de combustão, permitindo ao motor operar com um grau mais elevado de combustão a volume constante e, portanto, muito mais perto de seu ciclo teórico (KARAGOZ et al., 2015 a). Como consequência, obtêm-se o aumento da taxa de queima de combustível, a diminuição da temperatura dos gases de escape e a possibilidade de se operar com pressões de cilindro superiores. Dessa forma, a adição de hidrogênio produz uma maior eficiência térmica do motor, um aumento da pressão média efetiva e um menor consumo de combustível (ALMEIDA et al., 2015).

Além disso, como se pode observar na Tabela 2.3, o hidrogênio apresenta um intervalo de inflamabilidade mais amplo do que os demais combustíveis, o que permite ao motor ser executado com uma vasta gama de proporções de ar-combustível (YILMAZ et al., 2010). Os motores operados com gasolina, no entanto, sofrem uma combustão lenta ou incompleta em proporções elevadas de excesso de ar, devido aos seus estreitos limites de inflamabilidade (WANG et al., 2014). Segundo Wang et al. (2012), a adição de hidrogênio pode estender o limite de mistura pobre de combustíveis de hidrocarbonetos.

A menor energia mínima de ignição do hidrogênio garante uma combustão mais estável e facilita a operação do motor com arranque a frio (ZHAO et al., 2010). Além disso, a temperatura de autoignição do hidrogênio é mais elevada do que outros combustíveis, o que lhe confere uma maior propriedade antidetonante (KARAGOZ et al., 2015 b). Detonação é a autoignição brusca de toda uma grande massa de mistura ainda não queimada na câmara de combustão. Este fenômeno provoca um aumento local das tensões, bem como um ruído característico conhecido popularmente como “batida de pino” (BRUNETTI, 2012 a).

Conforme mencionado por Ceviz et al. (2012), a distância de extinção da chama refere-se a distância em relação as paredes do cilindro do motor onde as chamas extinguem-se devido às perdas de calor. A distância de extinção de chama para o hidrogênio (0,064 cm) é menor do que a apresentada pela gasolina (0,20 cm) e pelo etanol (0,09 cm). Dessa forma, a adição de hidrogênio permite que a mistura ar e combustível se estenda para mais perto da

parede do cilindro antes de ser extinta, promovendo assim uma combustão mais completa, com menores emissões de hidrocarbonetos.

Dentre todas as características apresentadas pelo hidrogênio e que favorecem a sua utilização em motores de combustão interna, a mais significativa é a ausência de átomos de carbono. Deste modo, em comparação com os combustíveis fósseis tradicionais, a combustão do hidrogênio não gera emissões de hidrocarbonetos, CO e CO₂.

Na Tabela 2.4 são resumidos alguns dos benefícios e desafios da utilização do hidrogênio como combustível.

Tabela 2.4 - Benefícios e desafios do hidrogênio como combustível

Propriedades	Benefícios	Desafios
Alta difusividade	Torna a mistura mais uniforme (homogênea)	Pode formar áreas indesejadas
Alta velocidade de chama	Operação mais próxima ao ciclo ideal (Adição de calor isocórica)	N/A
Ampla faixa de inflamabilidade	Permite a combustão em condições de misturas pobres	Combustão pobre reduz a potência
Baixa energia de ignição	Permite rápida ignição, até mesmo em condições pobres	Pode ocasionar pré-ignição
Alta temperatura de autoignição	Permite maior razão de compressão. Reduz <i>Knock</i>	Difícil de inflamar no motor por compressão
Pequena distância de extinção da chama	Chama pode se aproximar mais perto das paredes do cilindro	Pode levar a um <i>backfire</i>
Baixa densidade	N/A	Baixa densidade energética por volume
Alta octanagem	Permite maior razão de compressão. Reduz <i>Knock</i>	Difícil de inflamar no motor por compressão

Fonte: GREENWOD et al. (2014)

O hidrogênio pode ser utilizado em motores de combustão interna como combustível puro ou como combustível suplementar. Entretanto, a utilização direta de hidrogênio como combustível único em MCI pode reduzir a potência do motor em até 30%, devido a sua menor densidade energética, em termos de volume, conforme pode ser observado na Tabela 2.3 (KARAGOZ et. al, 2015 b). A alta difusividade causa a substituição do ar pelo hidrogênio no

coletor de admissão, levando a menor eficiência volumétrica (RAVITEJA; KUMAR, 2015). Além disso, a alta temperatura da chama do hidrogênio também gera o aumento das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x). E, embora a aplicação da combustão em condições de misturas pobres seja capaz de reduzir as emissões destes poluentes, a taxa de fluxo de energia combustível cai nestas circunstâncias, diminuindo ainda mais a potência do motor (WANG et al., 2012).

As dificuldades com o armazenamento do hidrogênio também retardam a ampla comercialização de motores movidos unicamente com este combustível. Além disso, a utilização de hidrogênio puro em MCI gera comportamentos anormais de combustão, como pré-ignição e *backfire* (WANG et al., 2016). Pré-ignição geralmente descreve eventos de combustão que ocorrem no interior da câmara de combustão do motor, durante o curso de compressão, antes do início da combustão principal. *Backfire* descreve a combustão da carga ar-combustível no coletor de admissão ou na câmara de combustão durante o curso de admissão.

Nesse contexto, tem sido sugerida a utilização de hidrogênio como um aditivo para o combustível tradicional. O uso de hidrogênio como combustível suplementar em motores de combustão interna tem muitas vantagens, uma vez que se beneficia de propriedades físico-químicas positivas de ambos os combustíveis (KARAGOZ et. al, 2015 c)

Segundo Greenwood et al. (2014), a adição de hidrogênio em pequenas quantidades com outros combustíveis, tais como álcoois, gasolina ou diesel reduz o risco de pré-ignição, torna a operação do motor mais eficiente e pode diminuir as emissões de NO_x em misturas pobres, sem perdas graves na potência do motor, como ocorre nos motores com hidrogênio puro. Como são necessárias pequenas quantidades de hidrogênio, pode-se reduzir o tamanho do tanque de armazenamento e sua complexidade. Finalmente, conforme descrito por Wang et al. (2016), não é difícil converter um MCI para operar com o enriquecimento de hidrogênio.

Um melhor desempenho dos motores alimentados com hidrogênio como combustível adicional tem sido relatado há alguns anos na literatura.

Ji e Wang (2009) analisaram o efeito da adição de hidrogênio (3 e 6% em volume de ar alimentado), em um motor a gasolina com velocidade constante de 1400 rpm, em diferentes relações ar-combustível. Os resultados mostraram que, com a adição de hidrogênio, houve um aumento na eficiência térmica aproximadamente constante em todas as razões investigadas. As emissões de hidrocarbonetos (HC) e de dióxido de carbono (CO₂) também foram reduzidas pela adição de hidrogênio.

Wang et al. (2010) analisaram o desempenho de um motor movido a etanol enriquecido com hidrogênio em condições estequiométricas e em marcha lenta. A taxa de fluxo de consumo de energia combustível foi reduzida em 20% quando a fração de volume de hidrogênio no ar alimentado foi aumentada de 0 para 6,38%. Os resultados indicaram que adição de hidrogênio aumentou a eficiência térmica do motor (17,21% para 21,65%).

Zhao et al. (2010) utilizaram diferentes frações de hidrogênio (2, 5 e 10%) em um motor a gasolina com injeção direta sob duas diferentes condições de carga. Os resultados indicaram uma combustão mais rápida e estável com o aumento da fração de hidrogênio. Além disso, uma redução substancial das emissões de partículas foi obtida em condição de baixa carga (redução de mais de 95%, com 10% de hidrogênio).

O efeito da adição de hidrogênio na melhoria do desempenho e emissões de um motor a gasolina com partida a frio (17°C) foi investigado por Wang et al. (2011 a). O motor foi equipado com um sistema de injeção de controle eletrônico de hidrogênio e uma central de controle híbrida (HECU). As emissões de HC e de CO diminuíram 72,43% e 32,00% respectivamente quando a taxa de fluxo de hidrogênio aumentou de 0 para 4,3 L/min.

Ceviz et al. (2012) estudaram o efeito da adição de várias frações volumétricas de hidrogênio (0, 2,14 e 5,28%) em um motor a gasolina com velocidade constante (2000 rpm). As emissões de hidrocarbonetos diminuíram 13% quando 5,28% de hidrogênio foram adicionados à mistura. No entanto, as emissões de NO aumentaram significativamente com a adição de hidrogênio. O consumo específico de combustível diminuiu cerca de 12% e a eficiência térmica aumentou 18%.

Wang et al. (2014) analisaram as características de combustão de um motor a gasolina com adição de hidrogênio (3% em volume), operando a altas cargas e em condições de misturas estequiométricas e pobres ($\lambda = 1,0, 1,2$ e $1,4$). Os resultados mostraram que a adição de hidrogênio melhorou a estabilidade do motor. Além disso, as emissões de HCs e de CO foram reduzidas significativamente após a mistura com o hidrogênio, sugerindo que a operação do motor a gasolina com adição de hidrogênio pode ser executada de forma eficaz em misturas pobres e, se beneficiando das menores emissões tóxicas nestas condições.

O efeito da adição de hidrogênio ao etanol em regimes de funcionamento de misturas muito pobres foi investigado experimentalmente por Greenwood et al. (2014). Os resultados demonstram que o enriquecimento com hidrogênio diminuiu as emissões, bem como estabilizou e acelerou o processo de combustão. A adição de hidrogênio aumentou o limite de operação de condição de mistura pobre, o que diminuiu as emissões de óxidos de nitrogênio

(NO_x). Ambas as frações de hidrogênio (15 e 30% em volume) reduziram as emissões de NO_x em mais de 95% em comparação com as emissões de um motor a gasolina com mistura estequiométrica. No entanto, a potência e o torque diminuíram significativamente em misturas ultra pobres, como esperado.

O hidrogênio pode ser produzido por eletrólise da água, o que suprime a necessidade de um dispositivo para seu armazenamento. Quando células eletrolíticas são utilizadas em veículos, hidrogênio pode ser produzido e consumido simultaneamente, não sendo necessário, dessa forma, armazená-lo. Além disso, o gás oxigênio, também produzido no processo de eletrólise da água, é considerado um promotor de combustão, contribuindo para uma queima rápida e completa das misturas ar e combustível (WANG et al., 2011 b). Estudos sobre o uso de hidrogênio obtido por eletrólise em MCIs estão listados nos parágrafos seguintes.

O efeito da adição de 5 L/min de HHO, gás produto de eletrólise, em motores de ignição por compressão foi estudada por Yilmaz et al. (2010). Seus resultados relataram um aumento de cerca de 20% no torque do motor e reduções de 13,5 e 5% nas emissões de CO e HC, respectivamente. O consumo específico de combustível diminuiu em 14%.

Musmar e Rousan (2011) projetaram, integraram e testaram um dispositivo gerador de HHO compacto em um motor a gasolina. Os resultados mostraram que o monóxido de carbono e o consumo de combustível sofreram reduções de 20 e 30%, respectivamente.

Wang et al. (2011 c) investigaram o efeito da adição de frações de mistura de hidrogênio e oxigênio (0, 2 e 4%) na melhoria da combustão e emissões de um motor a gasolina. Para comparar o efeito do gás oxigênio na mistura, o motor foi enriquecido apenas com hidrogênio nas mesmas condições de teste. Os resultados mostraram que o motor a gasolina enriquecido com hidrogênio e oxigênio produziu maior eficiência térmica e menor emissão de CO do que os motores movidos a gasolina e a gasolina-hidrogênio. A adição do gás produto de eletrólise também contribuiu para a diminuição de emissões de hidrocarbonetos.

Uma célula eletrolítica para produção de hidrogênio a ser adicionado em um motor a gasolina foi projetada e fabricada por Kassaby et al. (2015). Os resultados mostraram um incremento de 10% na eficiência térmica do motor, uma redução de 34% no consumo de combustível e quedas de 14 e 18% na emissão de HC e CO, respectivamente com adição de hidrogênio a uma vazão de 300 mL/min.

Almeida et al. (2015) analisaram o efeito do enriquecimento de hidrogênio, produzido por eletrólise, no consumo de combustível e nas emissões de um veículo operando com

misturas gasolina-etanol e etanol hidratado. Os resultados mostraram que pequenas quantidades de hidrogênio (800 mL/min) podem proporcionar um funcionamento estável do motor em misturas pobres e, assim, reduzir o consumo de combustível sem comprometer os níveis de emissões de escape. O consumo de combustível foi reduzido em 11,8 e 13,1% nas misturas de gasolina-etanol e etanol hidratado, respectivamente.

Karogoz et al. (2015 a) estudaram a utilização de uma mistura de O_2 e H_2 , obtida através de eletrólise alcalina, em motores a gasolina em diferentes velocidades de rotação. De acordo com os resultados, houve um aumento de 3,2 a 5% na potência em todas as velocidades analisadas. Além disso, obteve-se uma máxima redução de 16,4% nas emissões de CO e de 24,7% nas emissões de hidrocarbonetos.

Nesse contexto, pode-se afirmar que, diante dos desafios de segurança ambiental e energética, o hidrogênio é considerado um combustível promissor para motores de combustão interna com ignição por centelha.

Neste capítulo foi realizada a revisão bibliográfica sobre o assunto, com o objetivo de propiciar o melhor entendimento sobre a produção de hidrogênio através da eletrólise alcalina e sua posterior aplicação em motores de combustão interna. No próximo capítulo será apresentada a metodologia utilizada para a construção da unidade experimental e o planejamento de experimentos proposto.

3 METODOLOGIA

A metodologia desta pesquisa foi dividida, basicamente, em quatro partes principais:

- Construção da célula eletrolítica;
- Planejamento e construção da unidade experimental para produção e coleta de gás hidrogênio;
- Avaliação da capacidade e da eficiência da célula eletrolítica quanto à produção de hidrogênio, que foram obtidas através de experimentos realizados no Laboratório de Separação e Energias Renováveis da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (LASER/FEQUI/UFU);
- Realização de testes com hidrogênio no motor de combustão interna, realizados no Laboratório de Ensino e Pesquisa em Dinâmica Veicular da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia (LEPDV/FEMEC/UFU).

3.1- Construção da célula eletrolítica

A célula eletrolítica (reator) construída para este trabalho é apresentada na Figura 3.1. Para construção do corpo da célula utilizou-se uma tubulação de acrílico com volume de aproximadamente 1805 cm³. A extremidade superior do reator foi projetada para receber as conexões elétricas necessárias, bem como, conter os dutos de passagem de fluidos. Dessa forma, dois eletrodos cilíndricos de aço inoxidável 304 (diâmetro de ¾ in) foram dispostos no centro da célula eletrolítica, através de encaixes rosqueados na parte superior da mesma. Duas tubulações (diâmetro interno de 0,4 cm) foram ajustadas paralelamente aos dois eletrodos, de forma a permitir a saída de cada um dos gases produzidos. Além disso, outra tubulação idêntica foi disposta na parte superior com o objetivo de permitir a entrada de água de reposição, caso fosse necessário. Pode-se observar cada um destes componentes na Figura 3.1 (b), que apresenta a extremidade superior do reator com maiores detalhes. O orifício 9, apresentado nesta figura, foi adicionado de modo a permitir o encaixe de um termômetro no interior da solução eletrolítica.

Uma placa de acrílico com 14,0 cm de comprimento foi disposta no centro do reator, entre os dois eletrodos de aço inoxidável, com o objetivo impedir a mistura dos gases produzidos. Entretanto, como para a ocorrência da eletrólise é necessário que haja

transferência iônica entre os eletrodos, a placa possuía um comprimento menor do que a altura do reator, permitindo o contato iônico na parte inferior da célula e evitando a mistura dos gases oxigênio e hidrogênio.

Uma tampa rosqueada foi construída para permitir a alimentação e a retirada da solução eletrolítica pela parte inferior do reator. Utilizou-se um anel de vedação (*o'ring*) nesta tampa para evitar possíveis vazamentos durante os experimentos.

Além disso, com o objetivo de garantir a completa vedação da célula e impedir a passagem dos gases produzidos para o outro lado da placa, utilizou-se *o'ring* entre a placa e as paredes do cilindro, como também, vedou-se a parte superior do reator com silicone.

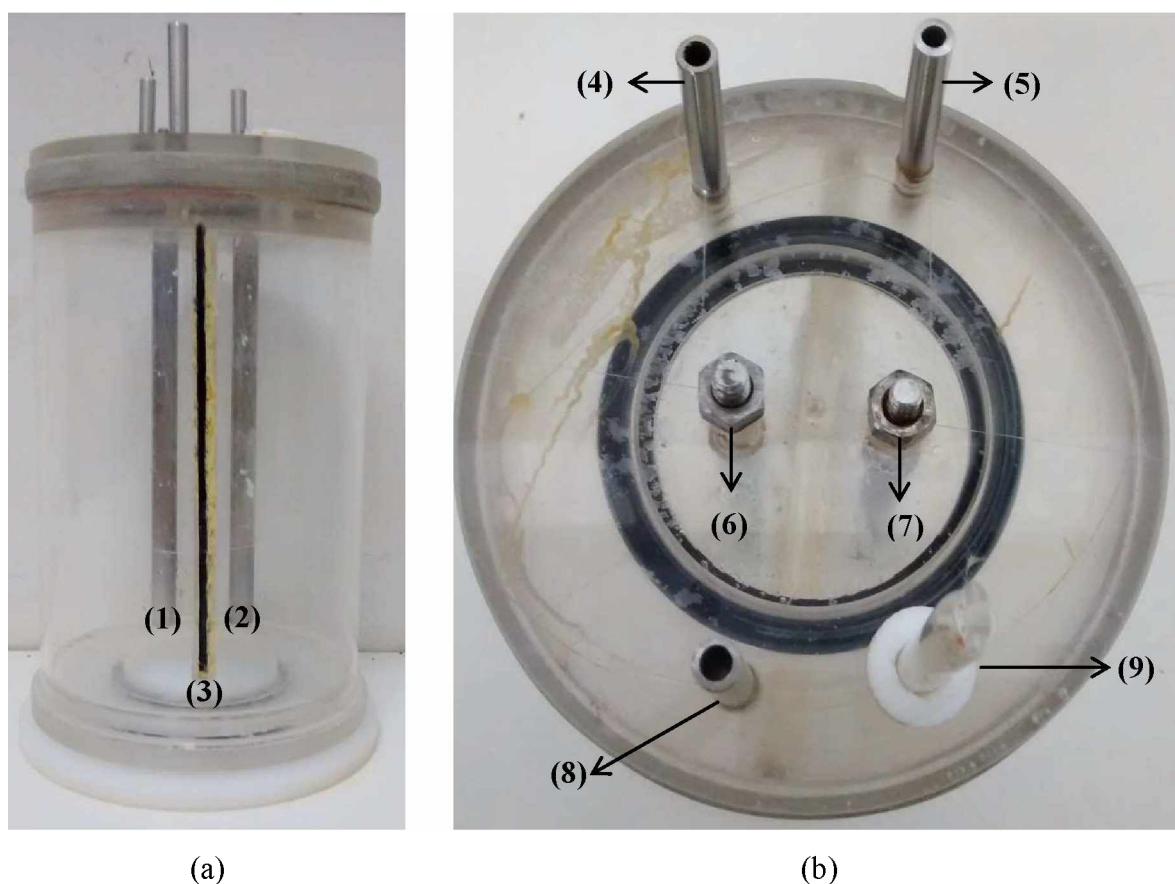


Figura 3.1 – Célula eletrolítica projetada: (a) Vista frontal com: (1) cátodo; (2) ânodo; (3) placa de separação e (b) Vista superior com: (4) saída do gás H_2 , (5) saída do gás O_2 , (6) cátodo; (7) ânodo; (8) entrada para água de reposição; (9) encaixe para entrada do termômetro.

3.2 Planejamento e construção da unidade experimental

Com o objetivo de avaliar o desempenho da célula eletrolítica quanto à produção de hidrogênio, foi necessário planejar uma unidade experimental para a medida de vazão do gás produzido pelo reator. Esta unidade é apresentada na Figura 3.2:

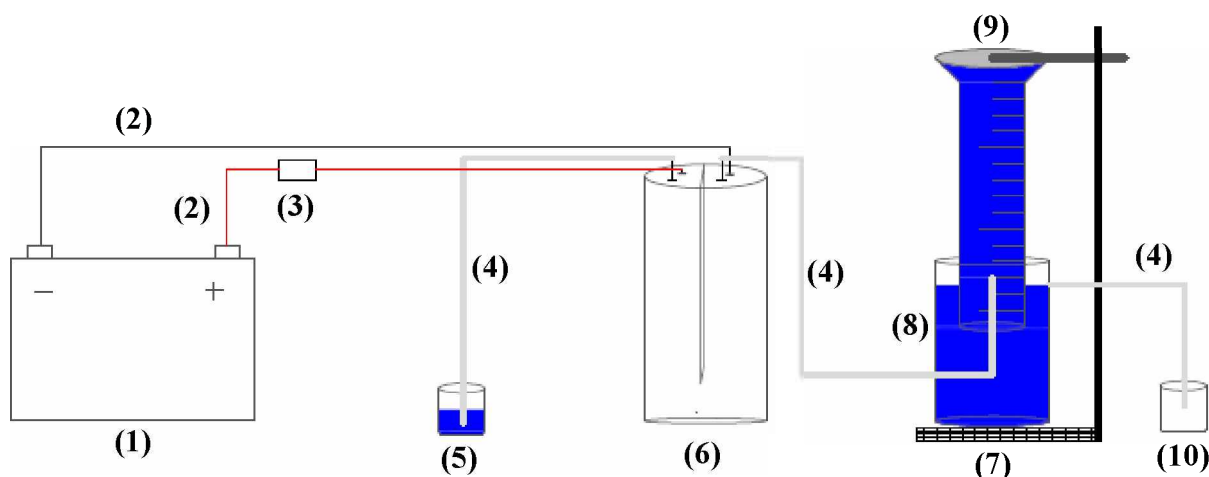


Figura 3.2 Unidade Experimental utilizada para medição da vazão de hidrogênio constituída por: (1) bateria automotiva; (2) cabos elétricos para passagem de corrente; (3) alicate amperímetro; (4) dutos de silicone para passagem dos gases; (5) béquer com água para borbulhamento do gás oxigênio; (6) célula eletrolítica; (7) suporte universal; (8) béquer com água; (9) proveta graduada; (10) béquer vazio para receber o sobrenadante de água da proveta.

De modo a obter maiores correntes e trabalhar em condições similares a um veículo, uma bateria automotiva Extranger[®] 12 V - 45 A/h foi utilizada como fonte de corrente contínua. Um carregador lento de baterias da marca Chubby[®] 10 A/h foi utilizado para alimentar a bateria sempre que necessário. Na Figura 3.3 é apresentada a bateria automotiva sendo carregada.

O polo positivo da bateria foi conectado ao ânodo da célula, e o polo negativo, por sua vez, foi conectado ao cátodo da célula. As conexões elétricas da unidade foram realizadas por cabos flexíveis com seção de 4 mm² que permitem passagem de correntes de até 32 A.

Com o objetivo de medir a corrente elétrica do processo foi utilizado um alicate amperímetro digital da marca CEM[®] DT-3347 com medidas de leitura de corrente AC/DC de até 1000 A. A tensão elétrica da bateria também foi monitorada por um multímetro digital da marca EHC[®] MD 1045.

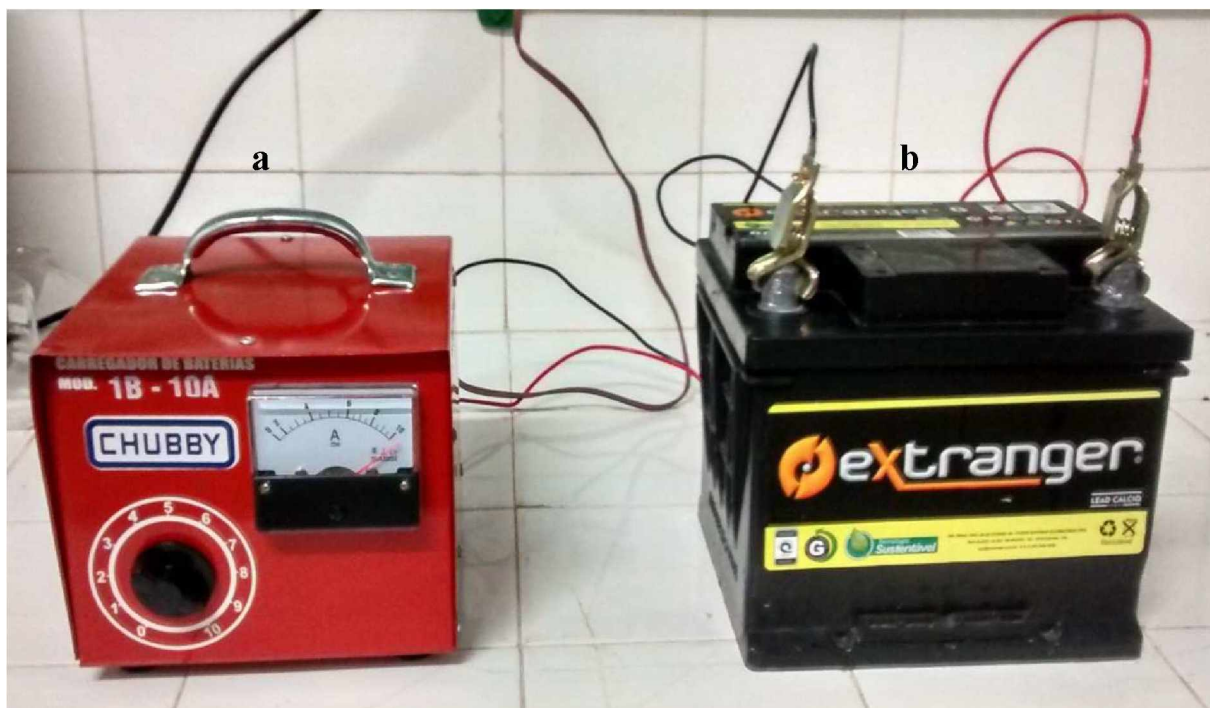


Figura 3.3 - (a) Carregador lento de baterias 10 A/h; (b) Bateria automotiva 12 V-45 A/h.

Dutos de silicone foram acoplados às tubulações permitindo a saída dos gases produzidos no interior da célula. O oxigênio, produzido no ânodo, ao passar por um destes dutos era borbulhado em um béquer contendo água, sendo descartado para o meio ambiente.

O hidrogênio produzido no cátodo foi coletado em uma proveta graduada de 500 mL, invertida e preenchida com água, acoplada em um suporte universal. A proveta era imersa em um béquer contendo água. O béquer continha um vertedouro na parte superior, por onde se coletava o transbordamento de água à medida que o gás hidrogênio deslocava-a da proveta.

Através deste sistema, foi possível observar o volume de água deslocado na proveta pelo hidrogênio em um tempo cronometrado, obtendo-se dessa forma, a vazão volumétrica do gás hidrogênio, calculada pela Equação 3.1:

$$Q_V = \frac{V_d}{\Delta t} \quad (3.1)$$

Em que Q_V é a vazão volumétrica de gás hidrogênio em mL/min, V_d é o volume de água deslocado pelo hidrogênio na proveta (mL) e Δt é o tempo de duração do experimento (min).

3.3 Testes de capacidade e eficiência da célula eletrolítica

Com o planejamento e a construção da unidade experimental, procedeu-se aos testes de avaliação da capacidade de produção de hidrogênio pela célula eletrolítica.

A fim de observar e comparar o efeito de diferentes eletrólitos no comportamento da reação eletrolítica e na produção de hidrogênio, foram realizados testes com soluções de hidróxido de lítio (LiOH), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). Os ensaios experimentais com cada eletrólito ocorreram em concentrações de 1 a 10 g/mol/L, com variação de 1 g/mol/L, sendo a concentração de cada eletrólito avaliada em triplicata. Em cada experimento, foram medidas as correntes elétricas do processo, a tensão fornecida pela bateria, a temperatura inicial e final da solução eletrolítica no interior da célula e a vazão volumétrica de hidrogênio. Os ensaios de capacidade e eficiência da célula eletrolítica tiveram duração média de aproximadamente 5 minutos.

Com a coleta das informações dos experimentos, procedeu-se ao cálculo da eficiência do eletrolisador nas diferentes concentrações de eletrólitos. De acordo com Karagoz et al. (2015 a), a eficiência de um sistema de eletrólise da água pode ser obtida considerando a produção de hidrogênio contra a energia elétrica total aplicada ao sistema. Dessa forma, a eficiência da eletrólise foi calculada conforme abaixo:

$$\eta_{H_2} = \frac{D_e Q_V}{P_E} \quad (3.2)$$

Em que η_{H_2} é a eficiência do eletrolisador, D_e é a densidade energética do hidrogênio em $J.m^{-3}$ e P_E é a potência elétrica consumida pelo eletrolisador (W).

Neste estudo, adotou-se o valor de densidade energética fornecido por Rajeshwar et. al (2008), equivalente a $10,8 MJ/m^3$ a $25^\circ C$ e 1 atm. A potência elétrica (P_E), por sua vez, foi calculada pelo produto entre a corrente e a tensão elétricas aplicadas ao processo.

A Equação 3.2 permitiu uma comparação direta da capacidade de produção de hidrogênio pela célula eletrolítica em diferentes condições de operação, uma vez que subdivide a taxa de produção de hidrogênio por unidade de entrada de energia elétrica.

Foi necessário avaliar a vedação da célula eletrolítica, impedindo a mistura dos gases produtos de eletrólise, como também, verificar a inexistência de reações

indesejáveis que comprometessem a formação do gás hidrogênio a altas densidades de correntes. Para isso, amostras do gás coletadas nas maiores correntes obtidas em testes com cada eletrólito foram analisadas no cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu[®] GC-2014.

Para realizar a coleta do gás a ser analisado no cromatógrafo, utilizou-se um duto fixado na extremidade superior da proveta invertida e conectada a uma seringa de 60 mL. Ao término dos testes, a pinça que mantinha o gás no interior da proveta era retirada, permitindo a coleta do gás para a seringa. Posteriormente, o gás era transferido através de uma sonda, acoplada ao extrator, até a ampola gasométrica. Na Figura 3.4 é apresentado cada um dos componentes utilizados para a transferência do gás e na Figura 3.5 é mostrada a configuração de uso dos mesmos.



Figura 3.4 – Kit de transferência composto por: (1) ampola gasométrica; (2) extrator; (3) sonda; (4) tubo de transferência.



Figura 3.5 – Kit de transferência e amostragem em configuração de uso.

Após a análise dos resultados, foram determinadas as melhores condições de produção de hidrogênio pela célula, a fim de utilizá-las posteriormente nos testes com o motor de combustão interna.

3.4 Testes no motor de combustão interna

O hidrogênio produzido pela célula eletrolítica foi adicionado ao motor de combustão interna sem a realização de qualquer modificação no mesmo. O estudo experimental foi realizado em um motor alternativo com ignição por centelha, quatro tempos (4 T) e à gasolina, de um veículo Fiat Palio ELX 1.6 16V, ano 1999, cujas especificações técnicas estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Especificações do motor utilizado nos experimentos

Parâmetro	Valor/Especificação
Fabricante e tipo	Palio ELX 1.6 16V, ano 1999
Tipo de combustível	Gasolina
Cilindrada (cm ³)	1581
Número de cilindros	4
Número de válvulas por cilindro	4
Diâmetro x curso (mm)	86,4 x 67,4
Razão de compressão	10,15:1
Sistema de alimentação	Injeção eletrônica multiponto
Potência máxima (hp/rpm)	99,62/5500
Torque máximo (N.m/rpm)	140,24/4500

Fonte: Catálogo FIAT (2016)

Os testes foram realizados com o objetivo de observar e comparar os efeitos da adição de pequenas quantidades de hidrogênio como combustível suplementar sobre o desempenho e os valores das emissões do motor. Para isso, três diferentes taxas de admissão de hidrogênio em três velocidades de rotação do motor foram avaliadas, realizando-se, dessa forma, um planejamento experimental com três níveis e duas variáveis.

Para manter o motor na velocidade de rotação desejada para o experimento, utilizou-se um dinamômetro de rolo inercial. No modo de carga contínua, o dinamômetro usava o freio

eletromagnético para segurar o motor em uma rotação constante que era especificada em cada experimento.

O objetivo dos experimentos era manter o motor nas velocidades de 1500, 2500 e 3500 rpm. Entretanto, o equipamento apresentou dificuldades em alcançar a velocidade especificada de forma exata, geralmente, mantendo o motor em uma velocidade acima da desejada. Dessa forma, foram anotadas as médias das velocidades com os desvios padrões associados. As velocidades médias obtidas e utilizadas na análise estatística foram: 1573 ± 4 , 2692 ± 11 e 3879 ± 7 rpm.

A vazão de hidrogênio, por sua vez, foi modificada através da corrente aplicada ao processo de eletrólise. Um circuito eletrônico de controle foi utilizado para alterar a corrente elétrica do processo de acordo com o valor desejado, independente da concentração de eletrólito na solução. De acordo com os resultados obtidos nos testes de capacidade com a célula eletrolítica, optou-se pela adição de hidrogênio produzido através da eletrólise com correntes de 7,0 e 23,5 A. Além disso, foram realizados experimentos sem a introdução de hidrogênio.

Para medição da vazão de hidrogênio produzido por estas correntes, optou-se por utilizar um rotâmetro com medidas de leitura de até 500 mL/min. Como neste projeto visava-se à injeção de hidrogênio simultaneamente à sua produção, foi necessária a utilização deste medidor, uma vez que o mesmo permitia a leitura de vazão pela passagem do gás pelo processo, evitando o armazenamento de hidrogênio.

Entretanto, devido à instabilidade apresentada pelo sistema de produção de hidrogênio, o rotâmetro utilizado também apresentou variações nas medições. As medidas de leitura de vazão foram realizadas nas menores velocidades de rotação do motor, uma vez que em rotações mais elevadas, a instabilidade do flutuador foi muito grande, o que dificultou a leitura. Com a corrente elétrica de 7 A, a leitura do rotâmetro foi de 150 mL/min, com uma variação de ± 50 mL/min. Já com a corrente de 23,5 A, a leitura foi de 300 mL/min com variação de ± 100 mL/min.

Porém, como a corrente elétrica aplicada foi mantida constante durante o processo, optou-se por realizar o tratamento dos dados com os valores em que se observou a estabilidade da medição. Dessa forma, as vazões utilizadas foram: 0 (sem hidrogênio), 150 e 300 mL/min. Em condições ambientais, 150 e 300 mL/min correspondem a vazões mássicas de hidrogênio de 13,39 e 26,79 mg/min, respectivamente.

Diante disso, na Tabela 3.2 são resumidos os níveis utilizados para as variáveis vazão volumétrica de hidrogênio (Q_v) e velocidade de rotação do motor (v) utilizadas no planejamento 3^2 .

Tabela 3.2 – Níveis do planejamento 3^2

Q_v (mL/min)	v (rpm)
0	1573 ± 4
150 ± 50	2692 ± 11
300 ± 100	3879 ± 7

Para a elaboração da matriz de planejamento, as variáveis vazão de hidrogênio e velocidade de rotação foram codificadas respectivamente como X_1 e X_2 , de acordo com as equações abaixo:

$$X_1 = \frac{Q_v - 150}{150} \quad (3.3)$$

$$X_2 = \frac{v - 2715}{1153} \quad (3.4)$$

Foram realizados 9 experimentos com réplicas em todos os pontos, totalizando 18 experimentos. A matriz do planejamento experimental é apresentada na Tabela 3.3.

O planejamento experimental foi realizado de modo a avaliar as seguintes respostas:

- Consumo específico de combustível (SFC);
- Emissões de hidrocarbonetos não queimados (HC), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂);

O consumo específico de combustível e as respectivas emissões foram obtidos simultaneamente em cada experimento. Dessa forma, o dinamômetro mantinha o motor em velocidade constante enquanto todas as respostas eram obtidas ao mesmo tempo. Cada teste possuía a duração de 30 s, com exceção dos experimentos realizados com a velocidade de

rotação de 1573 rpm, os quais foram realizados com a duração de 60 s. Isto ocorreu para garantir uma variação significativa da massa de combustível nesta velocidade de rotação.

Tabela 3.3 - Matriz de Planejamento do tipo 3^2 .

Experimento	X_1	X_2
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	1
4	0	-1
5	0	0
6	0	1
7	1	-1
8	1	0
9	1	1

Além disso, as curvas características de torque e potência do motor foram obtidas antes da realização dos experimentos com vazões diferentes de hidrogênio. Estas curvas foram obtidas através do dinamômetro inercial e foram realizadas para uma gama de velocidades de rotação de 1000 a 6500 rpm.

Na Figura 3.6 é apresentada a configuração geral dos experimentos realizados no motor de combustão interna. Para facilitar a compreensão do procedimento adotado na obtenção de cada resposta (consumo específico de combustível, emissões e curva característica de torque e potência), bem como para melhor descrever a montagem do aparato de injeção de hidrogênio no motor, a metodologia foi dividida em subseções, as quais serão apresentadas a seguir.

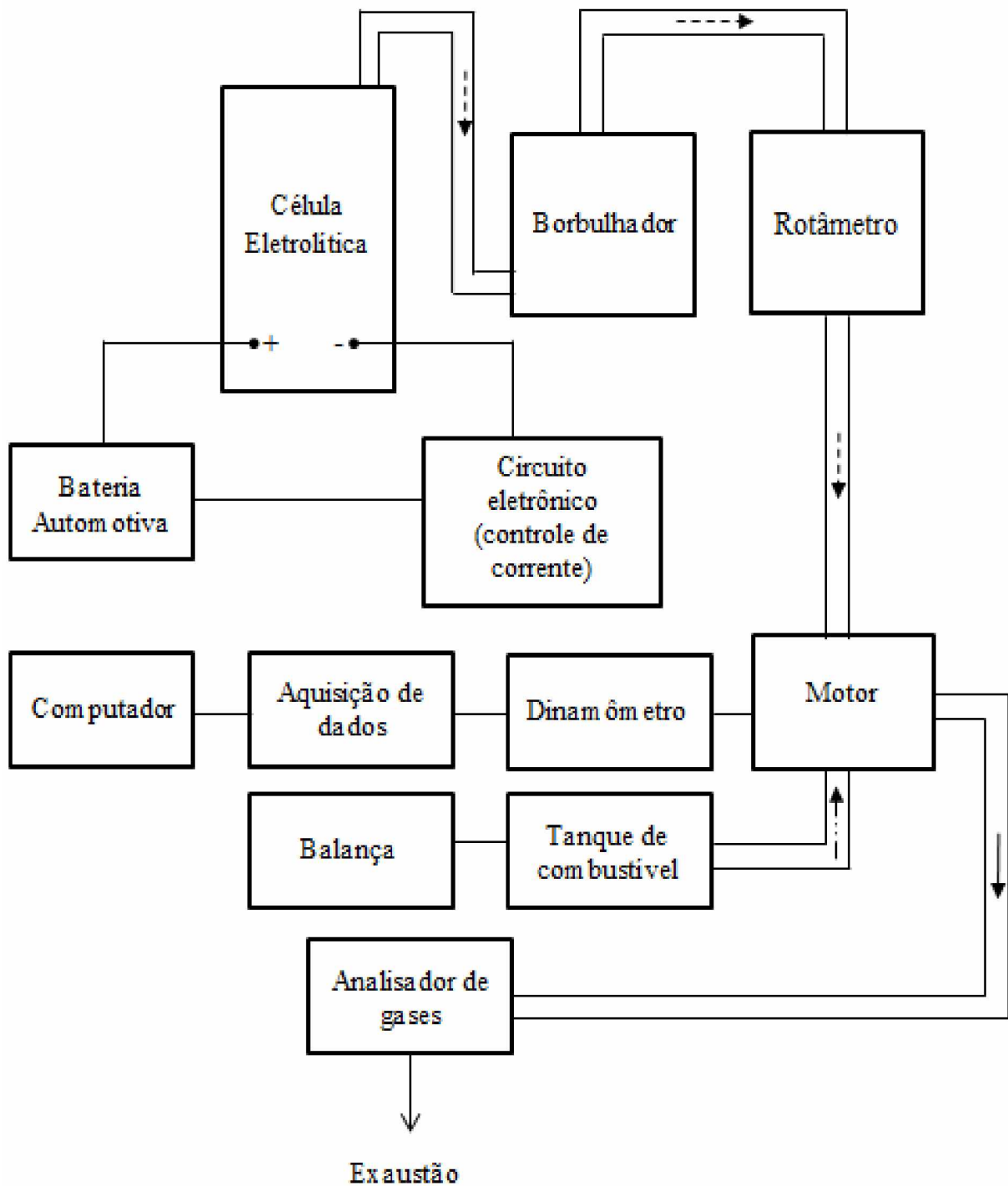


Figura 3.6 - Visão geral dos experimentos realizados no motor de combustão interna em que ($--->$) representa a direção de escoamento do hidrogênio pelo sistema, ($- \cdot \cdot >$) representa a direção de escoamento da gasolina e (\longrightarrow) refere-se à direção de escoamento dos produtos de combustão.

3.4.1 Montagem da unidade experimental

A unidade experimental descrita anteriormente foi montada próxima à parte frontal do veículo. Entretanto, houve algumas adaptações na mesma para a injeção de hidrogênio no motor, conforme descrito a seguir. Na Figura 3.7 é apresentado o aparato experimental utilizado nos testes com o motor de combustão interna.

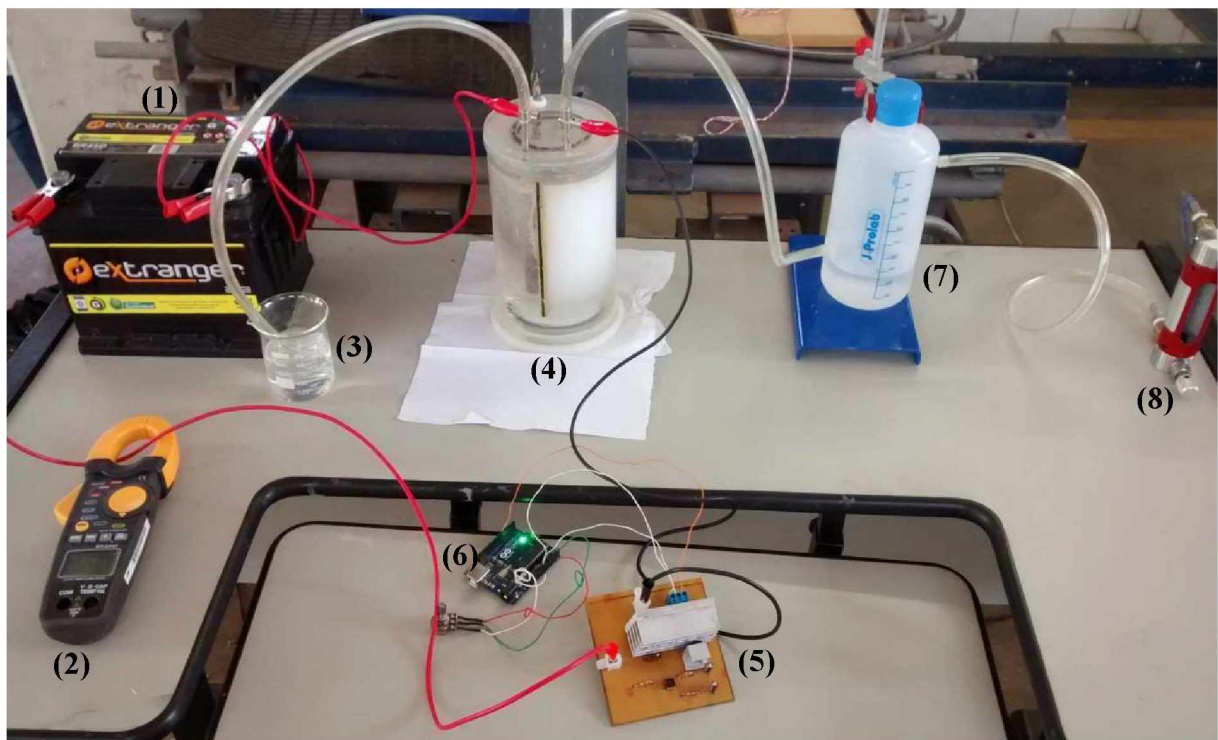


Figura 3.7 - Unidade experimental adaptada para os testes no motor composta por: (1) bateria automotiva; (2) alicate amperímetro; (3) béquer com água para borbulhamento do gás oxigênio; (4) célula eletrolítica; (5) e (6) circuito eletrônico de controle de corrente elétrica; (7) borbulhador; (8) rotâmetro.

O polo positivo da bateria foi conectado ao ânodo da célula eletrolítica, assim como na configuração da unidade descrita no item 3.2. Entretanto, o polo negativo da bateria foi conectado a um circuito eletrônico de controle corrente, denominado *chopper*, projetado e desenvolvido por um aluno do curso de Engenharia Mecatrônica (FEMEC/UFU).

Este circuito consiste basicamente em obter uma tensão DC variável a partir de uma fonte de tensão DC constante (bateria). O circuito possui uma chave ligada em série com uma fonte de tensão DC e uma carga resistiva. Conforme se diminui o tempo em que a chave fica

fechada, diminui-se a tensão média de saída e consequentemente a corrente média. Essa técnica de chaveamento é denominada PWM (modulação por largura de pulso). Maiores detalhes sobre o circuito utilizado nesse projeto são apresentados no Apêndice I.

Dessa forma, com este sistema pôde-se controlar a corrente elétrica enviada ao processo eletrolítico, independentemente da concentração do eletrólito presente no eletrolisador.

O hidrogênio produzido pela célula eletrolítica foi enviado a um reservatório (borbulhador) preso a um suporte universal. Este reservatório foi utilizado como medida de segurança, uma vez que, na ausência do mesmo, a solução eletrolítica contida no interior da célula poderia ser aspirada diretamente para o interior do motor. Desse modo, o duto de saída do gás hidrogênio foi conectado ao reservatório e, outro duto também conectado a este recipiente, permitia a saída apenas do gás hidrogênio, enquanto vestígios de solução permaneceriam no reservatório.

O gás hidrogênio produzido pela célula eletrolítica foi então enviado ao borbulhador que permitiu a passagem somente deste gás para o rotâmetro. Posteriormente, o hidrogênio foi encaminhado diretamente ao coletor de admissão de ar do motor através de um duto de silicone. Este duto foi preso ao coletor de admissão de modo a evitar que a mesma escapasse durante os experimentos.

3.4.2 Testes com o dinamômetro

Os testes com a utilização do dinamômetro foram realizados em dois modos de operação: carga constante e carga contínua. O modo de carga constante foi utilizado para obter as curvas características de torque e potência do motor, sendo realizado sem a utilização do freio. Já o modo de carga contínua foi utilizado para manter o motor na velocidade de rotação desejada.

Nesta pesquisa utilizou-se o dinamômetro de rolo inercial da marca TopDyno[®]. A aquisição de dados obtidos por este equipamento foi realizada pelo *software* fornecido pelo fabricante do dinamômetro. A tela de operação deste *software* é apresentada no Apêndice II.

As rodas do veículo foram posicionadas sobre os rolos do dinamômetro. O veículo foi preso pelas cintas de segurança e área foi devidamente isolada. Um ventilador foi utilizado para arrefecimento do motor. Na Figura 3.8 é mostrado o veículo fixado e posicionado sob o dinamômetro.



Figura 3.8 - Veículo fixado e posicionado sob o dinamômetro inercial em que: (1) ventilador para arrefecimento do motor; (2) cinta de segurança; (3) rolo do dinamômetro.

Para a obtenção das curvas de torque e potência do motor, inicialmente foi realizada a calibragem de rotação do motor. O processo iniciava-se acelerando o veículo lentamente até que se atingisse a rotação de 3000 rpm, a qual era monitorada pelo painel do veículo. Ao atingir e manter esta velocidade, o operador do *software* pressionava o botão de 3000 rpm informando ao dinamômetro a calibragem da velocidade de rotação.

Posteriormente, a partir da primeira marcha promovia-se o aumento gradual da velocidade até atingir a terceira marcha (a qual foi escolhida para o teste por questões de segurança). Já nesta marcha e em baixo regime de rotação, iniciava-se a coleta das informações experimentais e o veículo era acelerado totalmente até atingir o final da escala de rpm desejada para o teste (aproximadamente 6500 rpm). A partir deste ponto, colocava-se o veículo em ponto morto, encerrava-se a coleta das informações e o conjunto do veículo/dinamômetro era desacelerado suavemente até a imobilidade.

Ao final das medições, o *software* gerava as curvas características de torque e potência em função da velocidade de rotação simultaneamente.

Foi necessário, para efeito de padronização e para eliminar o efeito do ambiente (temperatura, pressão e umidade), corrigir os valores obtidos para a máxima potência de eixo (MBP) e para o máximo torque de eixo (MBT). Para isso, foi adotada a metodologia descrita pela ABNT (NBR ISO 1585/1996). De acordo com esta norma, a potência obtida pelo dinamômetro deve ser multiplicada por um fator de correção (K_O), calculado conforme Equação 3.5.

$$K_O = \left(\frac{99}{p_a} \right)^{1,2} \left(\frac{273 + T_e}{298} \right)^{0,6} \quad (3.5)$$

Em que K_O é o fator de correção, p_a é a pressão do ar seco na entrada do motor, no local do ensaio, e T_e é a temperatura na entrada do motor, no local do ensaio.

Os dados meteorológicos dos dias em que se realizaram os testes foram obtidos através do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Como a potência é obtida pelo produto entre o torque e a velocidade angular, foi possível, a partir do valor da potência, corrigir o valor do torque.

Além da obtenção das curvas características, o dinamômetro foi utilizado para manter o veículo em rotação constante, de modo a realizar o planejamento de experimentos proposto. Para isso, o dinamômetro foi operado no modo de carga contínua. Neste caso, inseria-se a velocidade desejada através do *software* e acelerava-se o veículo. Com isso, o freio do dinamômetro mantinha o motor para a rotação especificada automaticamente. Através da tela do *software*, observava-se a velocidade real do motor.

3.4.3 Consumo específico (SFC)

Como mencionado anteriormente, o consumo específico foi obtido pela razão entre o consumo de combustível (variação da massa de combustível por unidade de tempo) e a potência efetiva.

Para o cálculo da vazão de gasolina foi necessário obter a variação da massa de combustível. Para isso, utilizou-se o método gravimétrico que consiste em usar uma balança para medir o consumo de combustível. Dessa forma, a injeção de gasolina foi realizada através de um reservatório colocado sob uma balança digital da marca ELC-25 Balmak[®], como pode ser observado na Figura 3.9.



Figura 3.9 - Esquema utilizado para a medição de consumo de combustível constituído por: (1) reservatório de gasolina de 20 L e (2) balança digital de 25 kg de capacidade.

Com a variação de massa de combustível durante o tempo cronometrado do experimento, foi possível obter a vazão mássica de combustível.

A potência efetiva, por sua vez, foi determinada através da curva característica do motor, uma vez que esta fornece o valor da potência em dada rotação. Esta curva foi obtida antes da realização de cada experimento com vazões diferentes de hidrogênio. Dessa forma,

com o valor da velocidade real de rotação do motor determinada pelo dinamômetro no modo de carga contínua, obteve-se o valor da potência.

Com os valores de potência e consumo combustível determinados foi possível calcular o consumo específico de gasolina.

É importante ressaltar que os lotes de gasolina utilizados para a réplica dos experimentos não foram idênticos. Porém, utilizou-se o mesmo lote de combustível para os ensaios realizados nas três vazões de hidrogênio adicionadas, o que permitiu comparar o efeito da introdução de hidrogênio através de experimentos realizados em condições análogas.

3.4.4 Emissões

Para a medição das emissões de hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono e dióxido de carbono, utilizou-se o analisador de gases PC Multigás da marca NAPRO. Este equipamento utiliza o método de infravermelho não dispersivo (*Non Dispersive Infrared* - NDIR) para obter a concentração dos gases nas emissões de escape. As medições de hidrocarbonetos são realizadas em partes por milhão (ppm) com escala de medição de 0 a 20000 ppm, enquanto que as emissões de monóxido e dióxido de carbono são realizadas em porcentagem de volume com escalas de medição de 0 - 15% e 0 - 20% para CO e CO₂, respectivamente. As informações obtidas foram transmitidas a um *software* fornecido pelo fabricante. A tela deste *software* é apresentada no Apêndice III.

Na Figura 3.10 são mostrados os painéis dianteiro e traseiro deste equipamento. O analisador possui um filtro, que é uma peça importante do sistema de aquisição de gases, uma vez que realiza a filtragem dos mesmos, não permitindo que partículas sólidas e sujeiras entrem no sensor do equipamento.



Figura 3.10 - Painel dianteiro (a) e traseiro (b) do analisador de gases PC Multigás.

A amostra de gases para análise foi coletada do escapamento do veículo, através da sonda de captação de gases (Figura 3.11). Esta sonda é composta de uma ponteira com uma malha metálica acoplada a uma manopla, sendo introduzida no escapamento em sua totalidade. Um filtro colocado logo após a manopla foi responsável por realizar uma pré-filtragem e absorver um pouco da umidade nas emissões. O duto ligado à manopla transportava os gases da amostra até o analisador, sendo conectada à entrada do painel traseiro.



Figura 3.11 - Sistema de captação de gases composta por (1) sonda; (2) manopla; (3) filtro; (4) duto para transporte dos gases.

Antes das medições dos gases, realizava-se a calibração do ponto de zero do analisador, de modo a realizar o ajuste de referência com o ar ambiente, passando a seguir para a rotina de amostragem.

Neste estudo as medições foram realizadas de forma instantânea durante todo o tempo de realização dos experimentos (60 s para a velocidade de 1573 rpm e 30 s para as demais velocidades). Diante disso, as medidas foram coletadas em intervalos de tempo de 2 s e, posteriormente realizou-se a média das emissões para cada poluente.

Este capítulo apresentou a descrição da célula eletrolítica construída, a configuração da unidade planejada para produção de hidrogênio e a descrição dos procedimentos adotados para os experimentos de eficiência da célula, como também, para a adição de hidrogênio no motor. No próximo capítulo são apresentados os resultados obtidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados de capacidade e eficiência do eletrolisador, os quais foram determinantes para a escolha do tipo e concentração de eletrólito mais adequados aos objetivos deste trabalho.

Posteriormente, são exibidos os resultados dos testes com a introdução de hidrogênio no motor de combustão interna. São apresentadas as considerações acerca da influência do gás no torque e na potência deste motor, bem como são realizadas as análises estatísticas do planejamento experimental para cada resposta estudada (consumo específico e emissões de poluentes).

4.1 Testes de capacidade e eficiência da célula eletrolítica

Primeiramente, objetivou-se determinar a capacidade de produção de hidrogênio pela célula eletrolítica, bem como verificar sua eficiência de operação.

De acordo com a literatura, a concentração e o tipo de eletrólito são muito importantes no processo de eletrólise devido à transferência iônica na solução eletrolítica. Diante disso, diferentes eletrólitos alcalinos foram investigados com o objetivo de avaliar as melhores condições de trabalho do eletrolisador. Diferentes concentrações de soluções de hidróxido de lítio (LiOH), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) foram testadas quanto à produção de hidrogênio. Para avaliar e garantir a reprodutibilidade dos experimentos, cada concentração de um mesmo eletrólito foi testada em triplicata. No Apêndice IV podem ser visualizados os valores obtidos em cada experimento, com seus respectivos desvios padrões. As médias dos resultados de vazão volumétrica (Q_v), bem como das medidas de tensão (V), corrente elétrica (I) e variação de temperatura (ΔT) durante o experimento são apresentadas nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3. Nestas tabelas também são apresentadas as eficiências do eletrolisador (η_{H_2}) em cada concentração (C), obtidas a partir dos valores médios de tensão, corrente elétrica e vazão volumétrica de hidrogênio produzido, conforme Equação 3.2.

Tabela 4.1 - Médias de tensão, corrente elétrica, vazão volumétrica de hidrogênio e variações térmicas da solução eletrolítica de LiOH.

C (gmol/L)	V (V)	I (A)	Q_V (mL/min)	η_{H_2} (%)	ΔT (°C)
1,0	12,37	4,41	30,00	9,90	5,0
2,0	12,31	7,19	50,69	10,31	5,2
3,0	12,25	9,41	68,09	10,63	5,8
4,0	12,21	10,35	80,10	11,41	6,0
5,0	12,20	12,93	98,11	11,20	6,0
6,0	12,18	13,10	102,20	11,53	6,0
7,0	12,16	12,33	94,19	11,31	6,0
8,0	12,36	12,20	92,94	11,09	5,8
9,0	12,31	12,20	92,00	11,03	6,0
10,0	12,27	12,13	91,25	11,04	6,0

Tabela 4.2 – Médias de tensão, corrente elétrica, vazão volumétrica de hidrogênio e variação térmica da solução eletrolítica de NaOH.

C (gmol/L)	V (V)	I (A)	Q_V (mL/min)	η_{H_2} (%)	ΔT (°C)
1,0	12,32	6,08	51,26	12,32	4,8
2,0	12,30	9,07	74,89	12,08	5,0
3,0	12,28	13,83	112,20	11,89	5,2
4,0	12,27	17,18	132,70	11,33	5,3
5,0	12,25	17,30	136,30	11,58	5,3
6,0	12,24	17,02	134,10	11,59	5,8
7,0	12,23	16,70	130,20	11,47	6,0
8,0	12,29	16,09	130,20	11,85	6,0
9,0	12,26	15,09	123,20	11,99	5,8
10,0	12,22	14,12	119,10	12,42	6,0

Tabela 4.3 – Médias de tensão, corrente elétrica, vazão volumétrica de hidrogênio e variação térmica da solução eletrolítica de KOH.

C (gmol/L)	V (V)	I (A)	Q_V (mL/min)	η_{H_2} (%)	ΔT (°C)
1,0	12,41	7,23	53,18	10,67	5,0
2,0	12,35	12,67	96,87	11,14	5,2
3,0	12,27	16,21	128,00	11,58	5,7
4,0	12,15	19,89	157,70	11,75	5,7
5,0	12,10	21,90	170,20	11,56	5,5
6,0	12,08	23,35	173,30	11,06	5,8
7,0	12,06	23,50	176,50	11,21	6,0
8,0	12,37	22,89	176,40	11,21	5,8
9,0	12,29	22,97	176,10	11,23	6,0
10,0	12,35	21,27	172,80	11,84	5,8

A medida da tensão aplicada pela bateria ao processo apresentou pequenos desvios entre os três experimentos, como esperado, uma vez que se trata de uma fonte de potencial fixa.

A corrente elétrica, assim como a capacidade de produção de hidrogênio, foi monitorada durante todos os experimentos como uma resposta do sistema eletrolítico à variação da concentração e ao tipo de eletrólito utilizado. Os resultados de vazão de hidrogênio apresentaram desvios maiores do que os apresentados pela corrente elétrica aplicada ao processo, haja vista a medida se dar por meio de um método visual e indireto (volume deslocado pelo hidrogênio em determinado tempo). A temperatura foi monitorada visando avaliar as perdas ôhmicas do processo eletrolítico. Houve um aumento de 5 a 6°C na temperatura da solução durante o experimentos. Pode-se perceber que com o aumento da corrente, a média da variação de temperatura elevou-se cerca de 1°C. O resultado está de acordo com a literatura que afirma que a perda ôhmica aumenta com a densidade de corrente devido à degradação da energia elétrica em calor.

Na Figura 4.1 é mostrado, para os diferentes eletrólitos, o comportamento da corrente elétrica em função da variação da concentração do eletrólito. Pôde-se verificar através desta figura e da análise das tabelas, que em todas as concentrações analisadas, as maiores correntes

foram obtidas para as soluções cujo hidróxido de potássio era o eletrólito. As menores correntes elétricas, por sua vez, foram obtidas utilizando hidróxido de lítio.

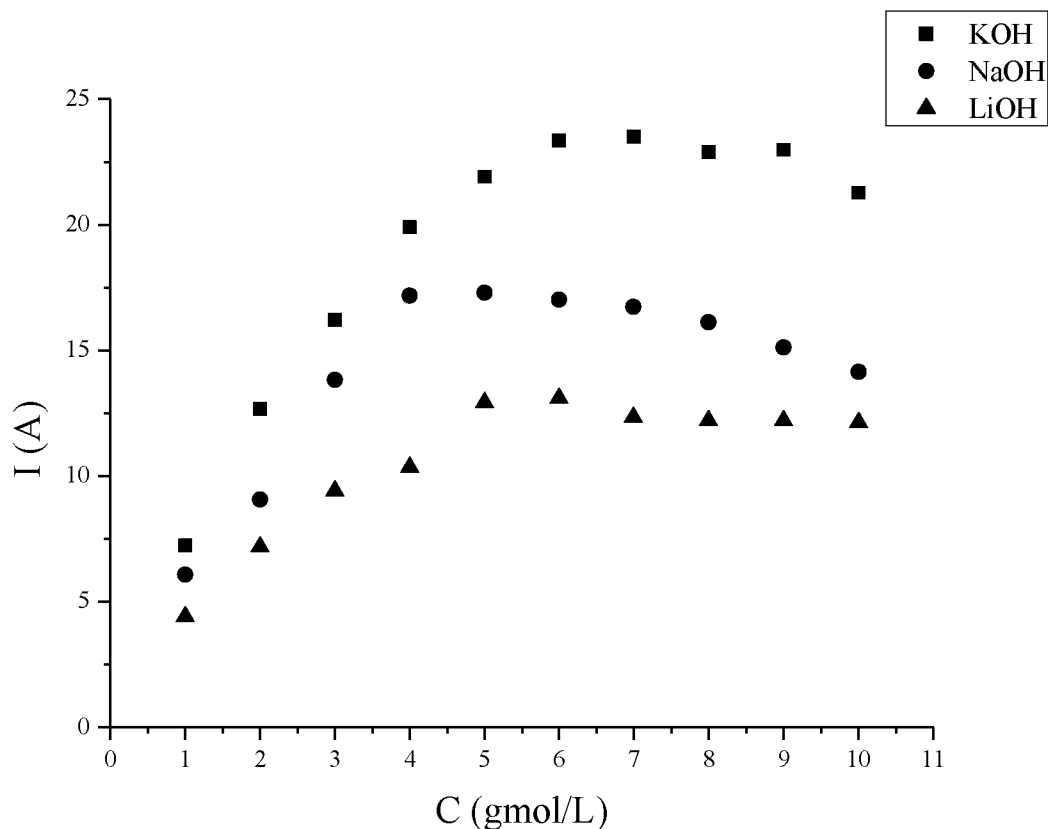


Figura 4.1 - Corrente elétrica em função da concentração para os diferentes eletrólitos.

Na Figura 4.2 é apresentado, para os diferentes eletrólitos, o comportamento vazão de gás hidrogênio produzido em função da variação da concentração do eletrólito. Assim como ocorreu para a corrente, as maiores vazões de hidrogênio foram obtidas nos testes com KOH. A eletrólise com NaOH como eletrólito, por sua vez, produziu maiores quantidades de hidrogênio do que com LiOH.

Uma das principais justificativas para o comportamento apresentado pelas Figuras 4.1 e 4.2 está relacionada à condutividade elétrica apresentada por estes compostos. O hidróxido de potássio apresenta maior condutividade elétrica do que o hidróxido de sódio e, este por sua vez, possui valores mais altos de condutividade elétrica do que o hidróxido de lítio (SMEDLEY, 1980; WENDT; KREYSA, 1999; ROSEMOUNT ANALYTICAL, 2010). Segundo TICIANELLI e GONZALES (2005), a capacidade do eletrólito em conduzir os íons presentes em solução durante a eletrólise é um fator de suma importância para a eficiência do

processo. Isto porque, de acordo com KARAGOZ et al. (2015 a), o aumento da condutividade iônica do eletrólito favorece a cinética da reação por causa dos menores sobrepotenciais de ativação e ôhmicos. Desta forma, como esperado, a maior condutividade apresentada por KOH foi determinante para a maior produção de gás hidrogênio.

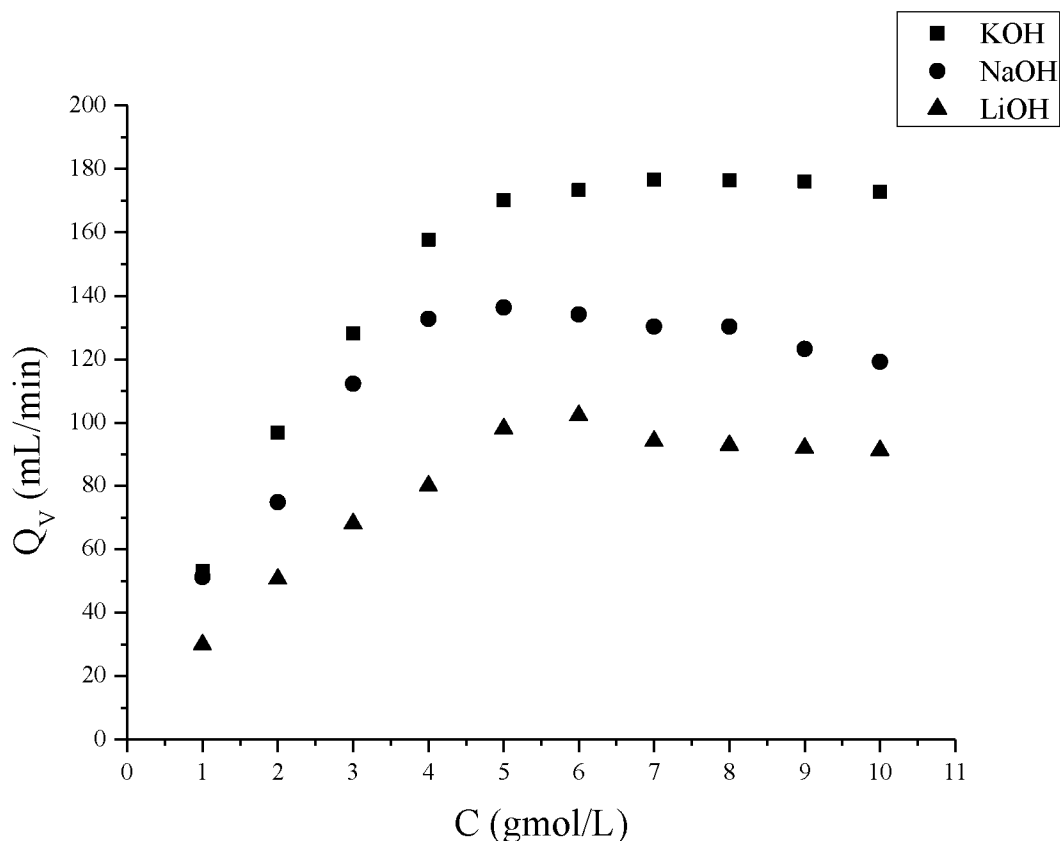


Figura 4.2 - Vazão de hidrogênio em função da concentração para os diferentes eletrólitos.

Com o objetivo de observar a relação entre as correntes aplicadas ao processo e as vazões de hidrogênio foram propostas as Figuras 4.3, 4.4 e 4.5.

Através da análise destas figuras, foi possível perceber que as curvas de corrente elétrica e vazão de hidrogênio apresentaram comportamento análogo. Desta forma, a densidade de corrente foi decisiva para a maior obtenção de hidrogênio, estando de acordo com os estudos de Zeng e Zhang (2010). Entretanto, pôde-se perceber também que, em todos os eletrólitos analisados, a corrente e a vazão aumentam com a concentração, atingem um valor máximo e depois diminuem. As evidências presentes nos resultados levam à ideia de uma vazão ótima (máxima) a uma concentração particular.

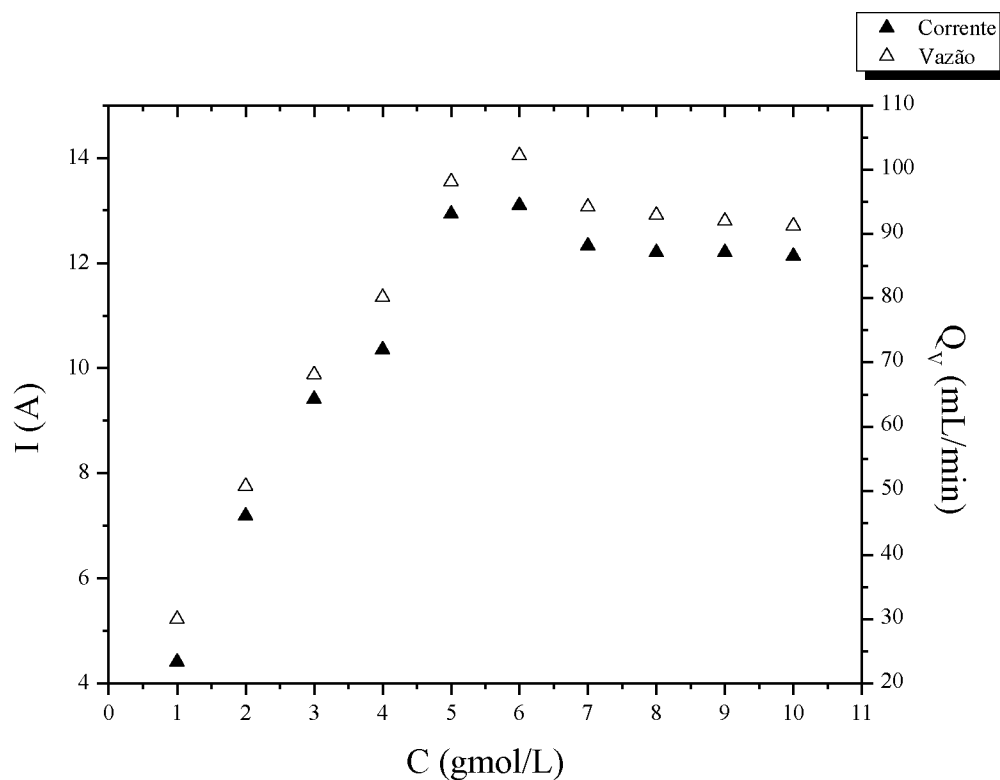


Figura 4.3 - Relação entre a corrente elétrica e a vazão volumétrica de hidrogênio para diferentes concentrações de LiOH.

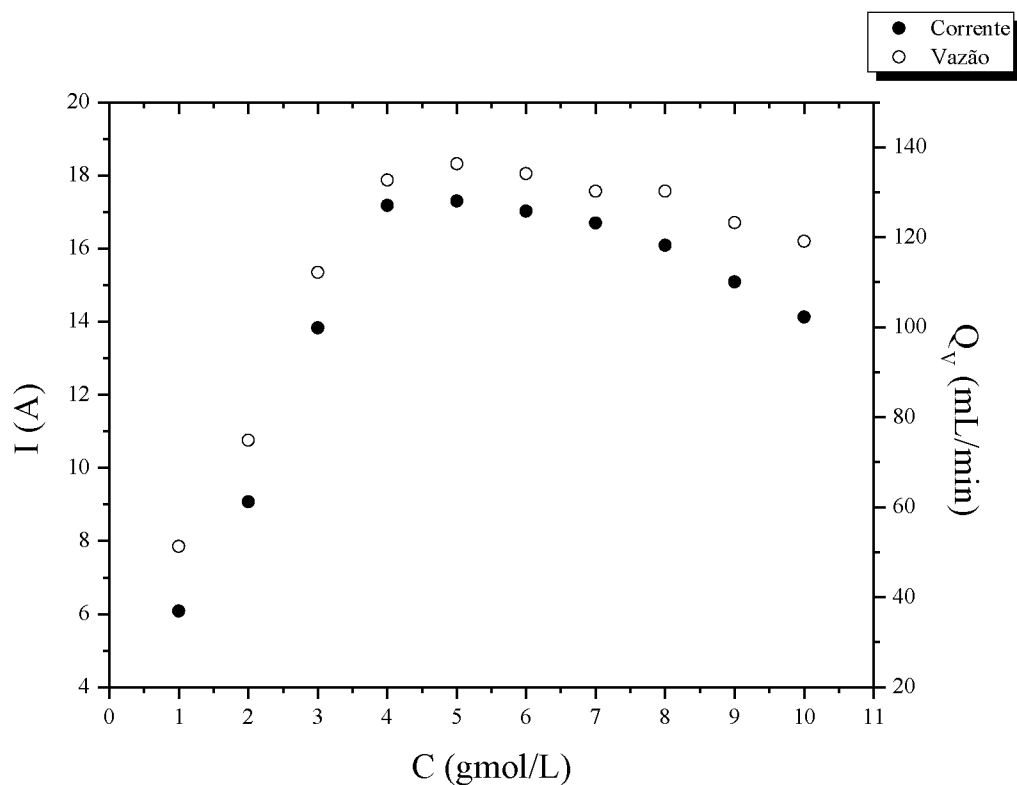


Figura 4.4 - Relação entre a corrente elétrica e a vazão volumétrica de hidrogênio para diferentes concentrações de NaOH.

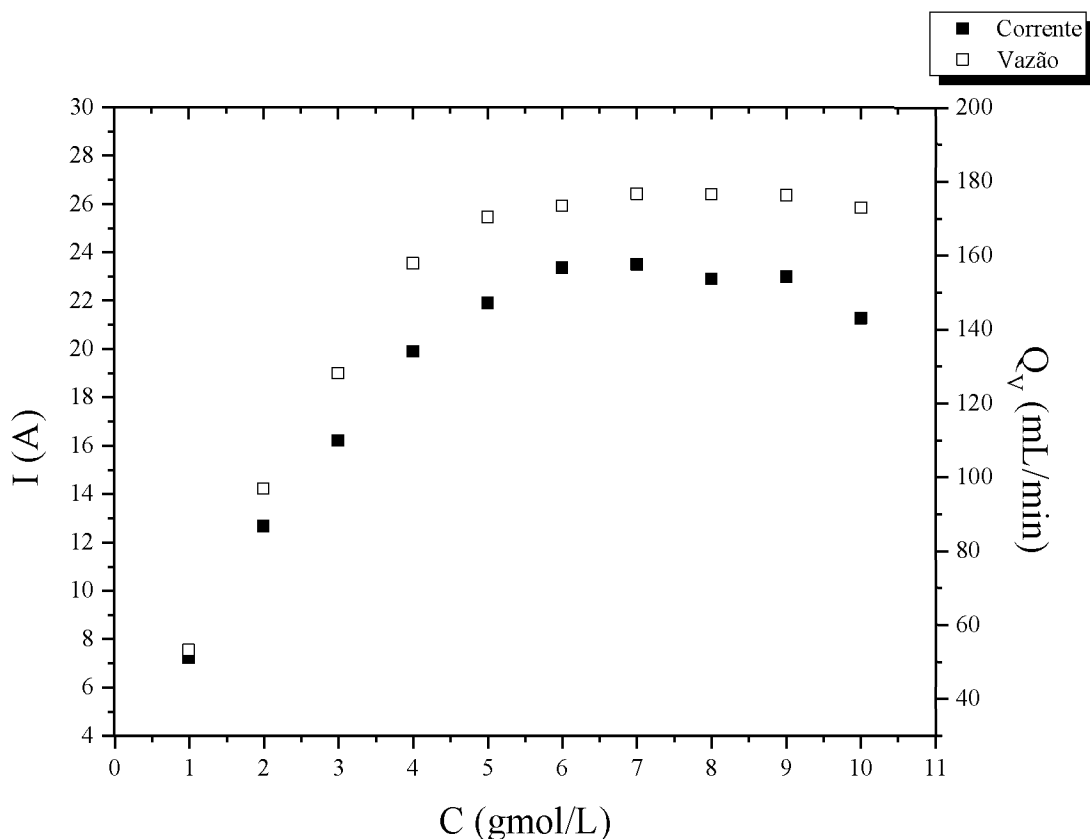


Figura 4.5 - Relação entre corrente elétrica e vazão volumétrica de hidrogênio para diferentes concentrações de KOH.

Este comportamento pode ser explicado pela condutividade iônica dos eletrólitos. De acordo com HAMANN et al. (2007), em soluções de baixa concentração (1 a 4 g/mol/L) existe uma dependência praticamente linear entre a concentração e a condutividade. Em soluções muito concentradas (acima de 6 g/mol/L), a concentração em função da condutividade torna-se não linear. Nesta condição operacional, a condutividade, na verdade, começa a diminuir à medida que a concentração aumenta. Este é o resultado da formação de par iônico: como as distâncias médias inter-iônicas diminuem, chega-se a um ponto em que as forças de atração entre os íons opostamente carregados são suficientes para causar associação, conduzindo a moléculas neutras que não podem contribuir para a condutividade global. Diante disso e, considerando a relação entre a condutividade e o desempenho das células eletrolíticas, pôde-se considerar que o comportamento desta propriedade pode ser considerado como principal justificativa para o formato obtido pelas curvas de corrente elétrica e vazão de hidrogênio.

As máximas vazões de hidrogênio produzido foram obtidas para soluções de 6 g/mol/L de LiOH, 5 g/mol/L de NaOH e 7 g/mol/L de KOH. De acordo com os dados fornecidos por ROSEMOUNT ANALYTICAL (2010), a máxima condutividade de LiOH ocorre em

soluções com 11% em peso do componente, o que equivale a uma solução de 5 M. RAYA et al. (2016), obtiveram uma máxima condutividade de uma célula a combustível imersa em meio alcalino com uma concentração de 5 molar de NaOH. Em seus estudos Zouhri e Lee (2016), demonstraram que o aumento da molaridade da solução aquosa de KOH aumentou a condutividade iônica até 8 g/mol/L, em seguida, a mesma começou a diminuir. Dessa forma, as concentrações em que foram obtidas as máximas vazões de hidrogênio em cada eletrólito estão aproximadas com as concentrações em que foram observadas as maiores condutividades experimentais obtidas em literaturas correlatas, o que pode confirmar a influência da condutividade nos resultados encontrados.

Somado a este fato, o aumento da perda ôhmica a altas densidades de correntes também pode ter contribuído para a diminuição de produção de hidrogênio em concentrações elevadas de eletrólito.

A eficiência média da célula eletrolítica foi $10,94 \pm 0,51\%$ para soluções de LiOH, $11,85 \pm 0,36\%$ para NaOH e $11,33 \pm 0,36\%$ para eletrólises com KOH como eletrólito. A célula operou com densidades de corrente que variavam entre 0,06 a $0,30 \text{ A/cm}^2$. De acordo com Bhandari et al. (2014), os eletrolisadores alcalinos típicos possuem eficiência de 62 a 83%, operando com densidades de corrente de 0,2 a $0,4 \text{ A/cm}^2$ e tensões entre 1,8 a 2,4 V. Desse modo, pode-se concluir que a eficiência obtida para o eletrolisador foi muito inferior aos valores da literatura.

Neste trabalho, utilizou-se uma bateria automotiva como fonte de tensão contínua, que fornece cerca de 12 V ao processo, valor muito superior ao utilizado nos eletrolisadores alcalinos comuns. Assim, embora se tenha aplicada ao processo uma potência mais elevada do que a usual, a mesma não foi convertida em produções de hidrogênio em quantidade suficiente para promover aumento na eficiência. Este fato pode ser explicado pela conversão de energia elétrica em calor, evidenciado pelo aumento da temperatura da solução durante os experimentos e que, provavelmente está relacionada às limitações ao transporte de íons existentes na célula eletrolítica projetada.

Além disso, pode-se perceber que não houve grandes variações na eficiência do processo nas diferentes soluções eletrolíticas analisadas. Entretanto, a produção de hidrogênio foi alterada significativamente ao se modificar o eletrólito. Dessa maneira, optou-se por utilizar soluções de 7 M de hidróxido de potássio na eletrólise alcalina realizada nos testes com o motor de combustão interna, uma vez que as maiores produções de hidrogênio foram obtidas neste tipo de solução.

A fim de analisar o perfeito funcionamento da célula eletrolítica quanto à separação dos gases produtos de eletrólise e verificar a inexistência de reações indesejáveis que comprometessem a formação do produto de interesse, foram coletadas amostras gasosas do cátodo nas maiores correntes fornecidas por cada eletrólito. De acordo com Zeng e Zhang et al. (2010), reações indesejadas que comprometem a formação de hidrogênio podem ocorrer quando a densidade de corrente atinge valores muito elevados. Dessa forma, as amostras dos testes com soluções de 5, 6 e 7 g/mol/L de NaOH, LiOH e KOH, respectivamente, foram analisadas em um cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu® GC-2014. Os resultados mostraram que as correntes gasosas coletadas continham hidrogênio com pureza de $99,03 \pm 0,37\%$, indicando a boa vedação da célula eletrolítica e a inexistência de reações que comprometessem a formação de hidrogênio. Foram obtidos percentuais de $0,97 \pm 0,37\%$ de ar atmosférico nas amostras coletadas, existentes possivelmente devido a contaminações durante a coleta e transferência do gás no sistema de análise. Os cromatogramas, bem como as porcentagens de hidrogênio obtidas para cada amostra, podem ser observados no Apêndice V.

4.2 Testes no motor de combustão interna

4.2.1 Curvas características de torque e potência do motor

As varreduras das medidas de torque e potência do motor em função da sua velocidade de rotação foram obtidas através do dinamômetro de rolo inercial da marca TopDyno®. Os experimentos foram realizados nas três vazões de hidrogênio estudadas (0, 150 e 300 mL/min). Cada teste foi realizado em duplicata e as médias foram consideradas na apresentação dos resultados. As curvas características geradas pelo *software* do dinamômetro, bem como os fatores de correção (K_O) obtidos através da Equação 3.5, são apresentadas no Apêndice VI. Nas Figuras 4.6 e 4.7 são mostradas, respectivamente, as curvas médias de torque (T_R) e de potência (P_e) obtidas para cada vazão de hidrogênio.

Pode-se perceber que as curvas de torque e potência apresentaram o comportamento descrito pela literatura, ou seja, aumentaram com o acréscimo de velocidade, atingiram um valor máximo e decresceram nas maiores rotações. Além disso, a velocidade em que se verificou a máxima potência de eixo (MBP) foi deslocada em relação à rotação em que se observou o máximo torque de eixo (MBT).

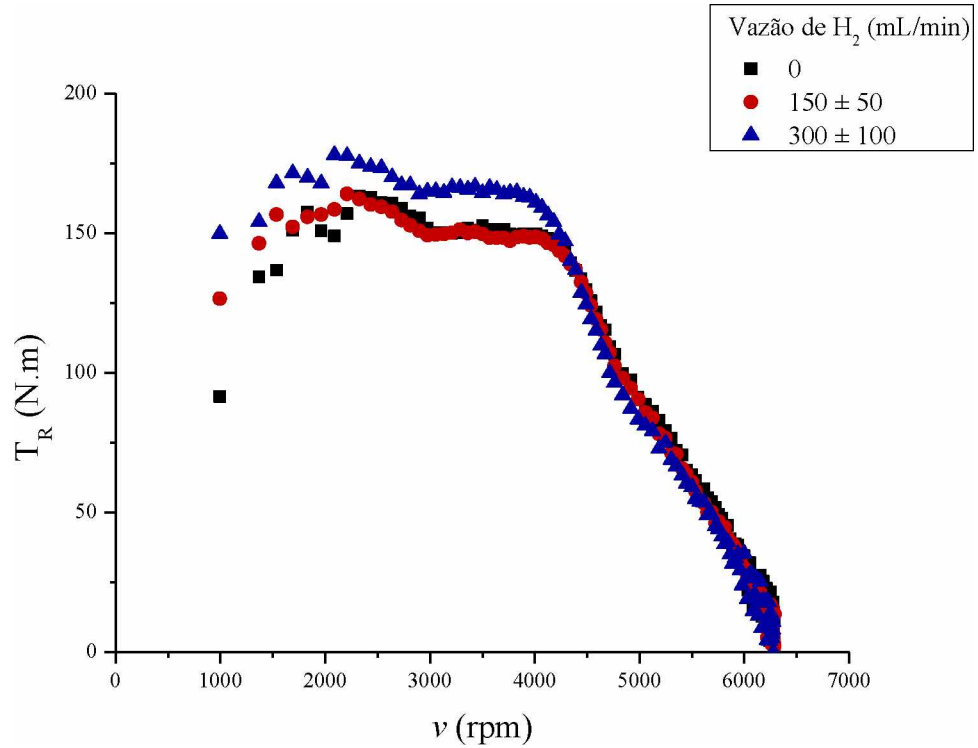


Figura 4.6 – Curva característica para o torque.

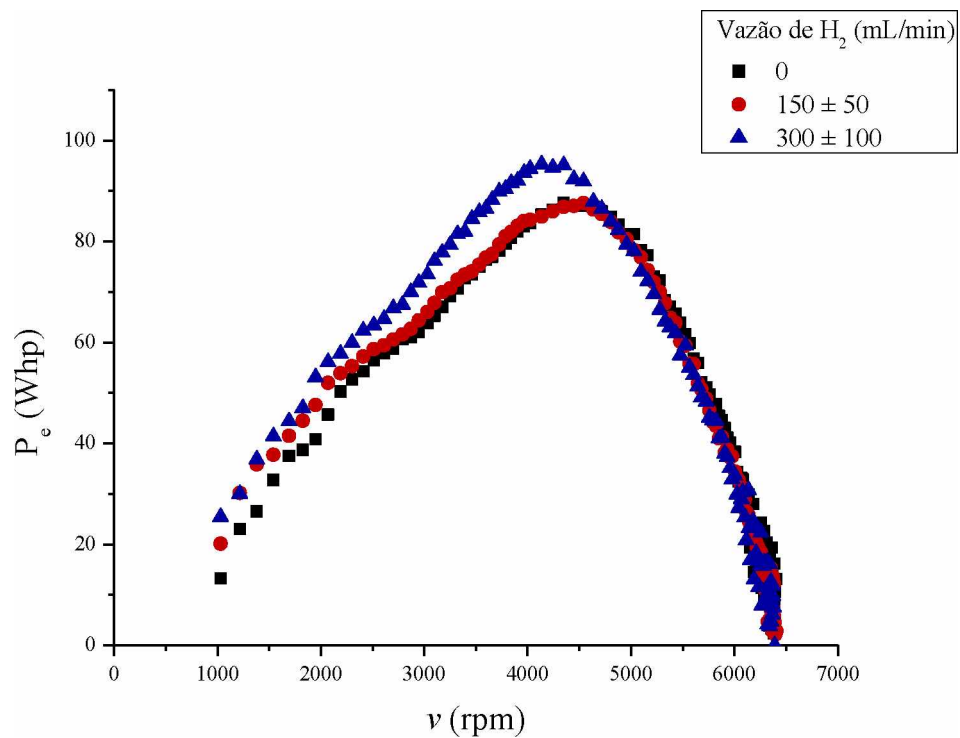


Figura 4.7 – Curva característica média para a potência efetiva.

Com relação à adição de hidrogênio como combustível suplementar, pôde-se observar um efeito positivo no torque e na potência do motor de ensaio. Entretanto, este efeito foi

observado apenas na maior vazão de hidrogênio analisada (300 ± 100 mL/min), enquanto que na vazão intermediária (150 ± 50 mL/min) não foram encontradas diferenças significativas nas curvas características.

Além disso, foi possível perceber que para rotações acima de aproximadamente 4500 rpm, a adição de hidrogênio, nas duas vazões analisadas, não resultou em alterações no torque e na potência motor. Este fato pode ter ocorrido possivelmente devido à falta de tempo apropriado para produção de hidrogênio pela célula eletrolítica nas maiores velocidades de rotação, uma vez que nestas condições o motor realiza mais ciclos, aspirando ar mais rapidamente.

O MBT aumentou de 174,1 N.m para 184,2 N.m com a adição da maior vazão de hidrogênio, o que corresponde a um incremento médio de 5,8 % no torque do motor, quando comparado com a operação com gasolina como único combustível. A MBP, por sua vez, foi aumentada de 92,2 para 99,2 Whp, o que representa um acréscimo médio de 7,6%.

De acordo com Karagoz et al. (2015 a), este aumento pode ser justificado pelo maior poder calorífico, em termos de massa, do hidrogênio. Além disso, a maior velocidade da chama do hidrogênio proporciona aumento na temperatura e na pressão nos cilindros, o que resulta na maior produção de trabalho. Portanto, o acréscimo na potência e no torque do motor ocorre devido ao incremento da eficiência global do sistema, a qual está relacionada tanto com a eficiência de combustão como com a eficiência termodinâmica.

Pode-se observar certa divergência nos valores de rotações em que foram obtidos MBT e MBP com os fornecidos pelo fabricante através da Tabela 3.1. De acordo com as especificações, o MBT deveria ocorrer na velocidade de 4500 rpm enquanto que a MBP deveria ser obtida na velocidade 5500 rpm. Entretanto, MBT e MBP ocorreram, respectivamente, nas velocidades de 2208 e 4489 rpm, sendo estes valores determinados através da média das rotações obtidas nos experimentos realizados em todas as condições experimentais. Estas diferenças podem ser explicadas por possíveis divergências no método e equipamento utilizado.

4.2.2 Consumo específico de combustível (SFC)

O consumo específico de combustível (SFC) foi calculado através da razão entre a vazão mássica de combustível e a potência efetiva obtida pelo dinamômetro na velocidade de rotação de cada experimento. Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados obtidos de acordo

com o planejamento experimental realizado. Os dados necessários ao cálculo desse consumo são apresentados no Apêndice VII.

Tabela 4.4 - Matriz do planejamento experimental para o SFC.

Experimento	$X_1 (Q_v)$	$X_2 (v)$	SFC (g/kWh)
1	-1	-1	224,35
2	-1	0	209,12
3	-1	1	250,16
4	0	-1	232,51
5	0	0	206,93
6	0	1	249,65
7	1	-1	200,93
8	1	0	187,31
9	1	1	227,89

Na Figura 4.8 são apresentadas as curvas médias de SFC, em função da velocidade de motor, nas diferentes vazões de hidrogênio analisadas.

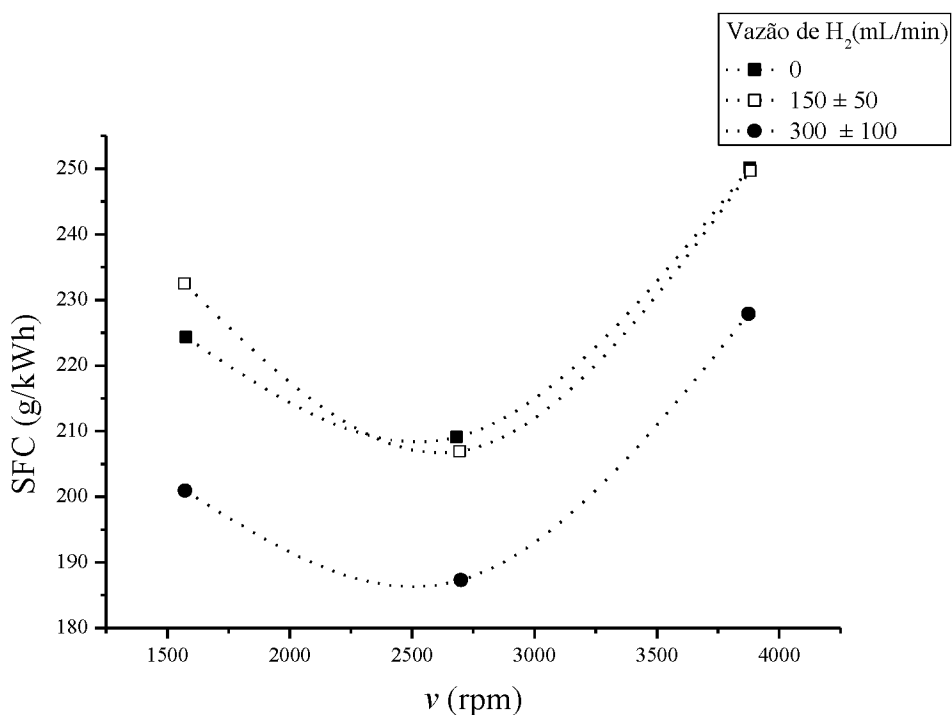


Figura 4.8 - Consumo específico de combustível, em função da velocidade de rotação, para diferentes vazões de hidrogênio.

Os pontos da Figura 4.8 foram plotados com o objetivo de comparar seu comportamento com o da curva característica de consumo específico de um motor ICE com quatro tempos. Pode-se observar que estas curvas apresentaram o comportamento descrito pela literatura, uma vez que passam por um ponto de mínimo em rotações intermediárias. Isto ocorre devido às maiores perdas térmicas em baixas velocidades de rotação, às elevadas perdas mecânicas em altas velocidades e à baixa eficiência volumétrica em baixas e altas rotações.

Esta figura foi reproduzida na forma de um gráfico de colunas (Figura 4.9), de modo a observar as incertezas das medições, mostrado na figura como barras de erro.

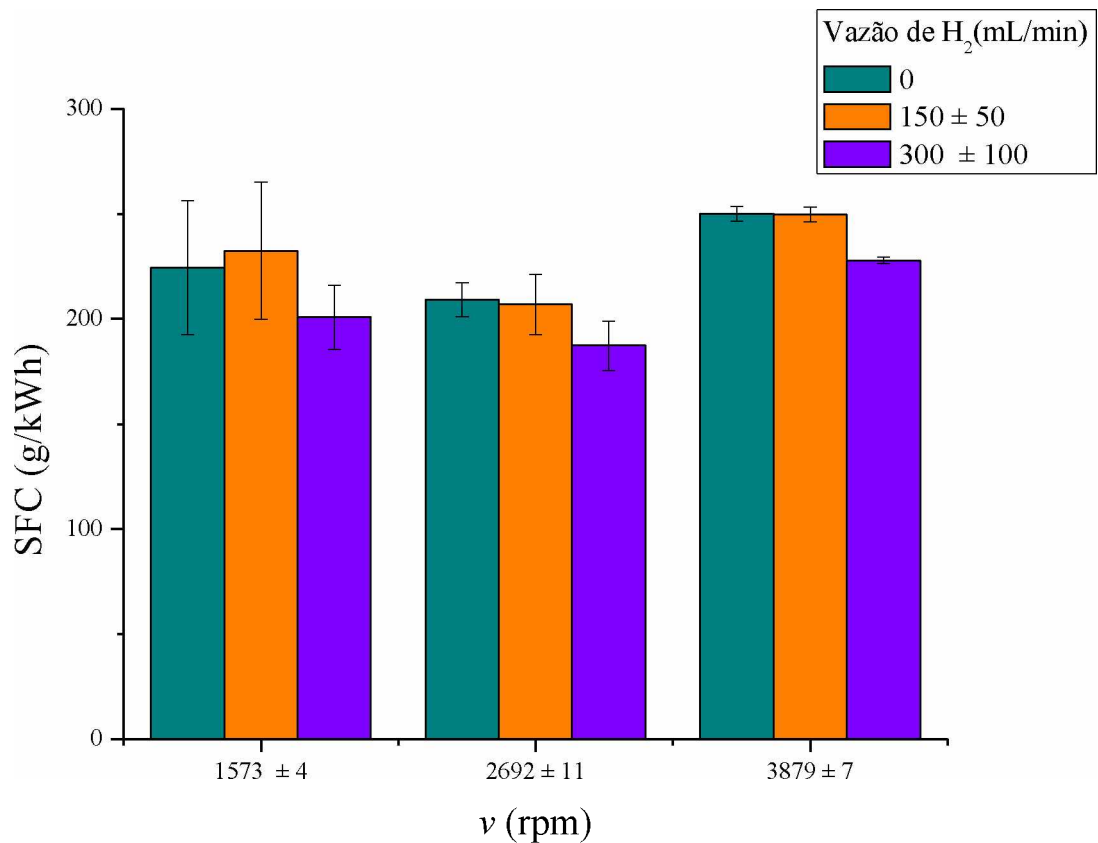


Figura 4.9 - Consumo específico de combustível para diferentes vazões de hidrogênio.

A partir da análise da Figura 4.9, pôde-se observar grandes desvios nos resultados obtidos, principalmente em baixas rotações. Uma vez que o consumo específico é obtido através de duas variáveis experimentais (vazão mássica de gasolina e potência efetiva), erros associados na medição de cada um destes fatores são acumulados quando se realiza o cálculo do consumo específico, resultando em desvios elevados.

O consumo específico de combustível diminuiu com a adição de hidrogênio, sendo as maiores reduções observadas na maior vazão de hidrogênio. Assim como nas curvas de torque e potência, não houve diferenças significativas com a adição de hidrogênio na vazão de 150 mL/min. Quando comparado com operações sem hidrogênio, SFC sofreu reduções entre 0,20 a 10,43%, sendo os maiores decréscimos observados nas velocidades de 1573 e 2692 rpm. A fim de melhor avaliar os resultados, realizou-se um tratamento estatístico dos dados encontrados, obtendo-se a Figura 4.10.

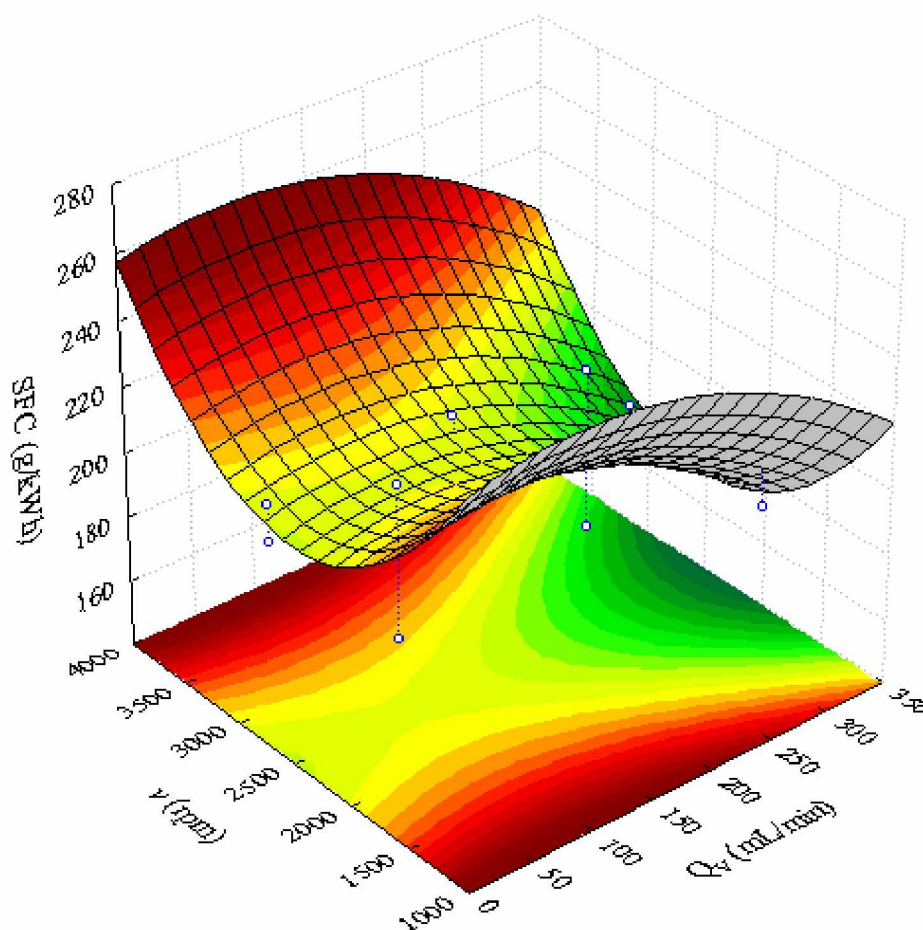


Figura 4.10 - Superfície de resposta para o consumo específico de combustível.

Dessa forma, ao se realizar a análise estatística, levou-se em consideração o fato de que, em um motor de combustão interna, existem inúmeros parâmetros intrínsecos ao sistema, como pressão e temperatura no cilindro, ponto de ignição, mistura ar-combustível controlada por diversos sensores do sistema de injeção eletrônica, entre outros, que são responsáveis por influenciar todo o processo e que não foram avaliados e controlados neste trabalho. Dessa

forma, optou-se por utilizar um nível de significância mais elevado do que o normalmente é utilizado nas análises estatísticas, com o objetivo de impedir que a influência destes parâmetros compromettesse a significância das variáveis estudadas. O valor adotado para o nível de significância foi de 15%.

As variáveis em estudo relacionam-se por meio da Equação 4.1, na qual U é o consumo específico de combustível, X_1 é a vazão volumétrica de hidrogênio e X_2 é a velocidade de rotação do motor, na forma de variáveis codificadas. No Apêndice VIII encontram-se outras análises estatísticas realizadas.

$$U(X_1, X_2) = 209,83 - 11,25X_1 - 13,07X_1^2 + 11,65X_2 + 29,79X_2^2 \quad (4.1)$$

O coeficiente de determinação (R^2) obtido para o ajuste dos dados experimentais foi 0,72. O valor de R^2 revela dificuldades neste ajuste, o que provavelmente está relacionado com altos desvios obtidos nos experimentos.

Obteve-se um efeito quadrático da velocidade de rotação para o consumo específico, o que era esperado, uma vez que a curva característica de SFC passa por um ponto de mínimo em rotações intermediárias. Além disso, os coeficientes lineares de vazão de hidrogênio (-11,25) e velocidade (+11,65) foram semelhantes em magnitude, porém com efeitos contrários. Dessa forma, com o efeito negativo obtido para vazão de hidrogênio, pode-se afirmar que, aparentemente, a utilização do gás como combustível suplementar contribuiu para a diminuição do consumo específico de gasolina.

Conforme mencionado anteriormente, a velocidade da chama de hidrogênio é cinco vezes maior que a da gasolina, o que pode contribuir para a diminuição do SFC. Ao mesmo tempo, o hidrogênio tem um alcance de inflamabilidade mais amplo do que a gasolina. Como consequência, a adição de hidrogênio gera uma mistura com maior eficiência de combustão.

Reduções mais significativas no consumo específico de combustível foram relatadas por Almeida et al. (2015) e Kassaby et al. (2015). Como se sabe, a central eletrônica do motor (ECU) controla as alterações das proporções da mistura ar/combustível de acordo com sinais recebidos por diversos sensores. Como a ECU não foi modificada para operar com hidrogênio, este sistema pode ter reconhecido hidrogênio como ar e, dessa forma, pode ter injetado gasolina proporcionalmente a esta quantidade de ar presente no coletor de admissão, diminuindo, dessa forma, os efeitos benéficos gerados pela adição do hidrogênio à redução do consumo específico de combustível.

4.2.3 Emissões

As emissões de hidrocarbonetos não queimados (HC), CO e CO₂ foram obtidas através analisador de gases PC Multigás da marca NAPRO. Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados obtidos de acordo com o planejamento experimental realizado.

Tabela 4.5 - Matriz do planejamento experimental para emissões de poluentes.

Experimento	X_1	X_2	HC (ppm)	CO (% vol.)	CO ₂ (% vol.)
1	-1	-1	136,5	0,03	14,1
2	-1	0	130,5	0,98	14,3
3	-1	1	157,5	3,92	12,3
4	0	-1	138,0	0,02	14,1
5	0	0	125,5	0,84	14,5
6	0	1	155,5	3,48	12,9
7	1	-1	135,5	0,02	14,0
8	1	0	125,5	0,86	14,5
9	1	1	153,5	3,37	12,9

Os resultados para cada poluente, bem como a análise estatística de cada planejamento, são apresentas nas próximas seções.

4.2.3.1 Hidrocarbonetos não queimados (HC)

Como mencionado anteriormente, os hidrocarbonetos não queimados compreendem o combustível que não foi queimado, ou que foi incompletamente queimado. Geralmente, formam-se em regiões da câmara de combustão onde a mistura é excessivamente rica (com excesso de combustível) ou pobre (com excesso de ar).

Na Figura 4.11 são apresentadas as médias de emissões de hidrocarbonetos não queimados, em função da velocidade de motor, nas diferentes vazões de hidrogênio analisadas e com as respectivas incertezas das medições.

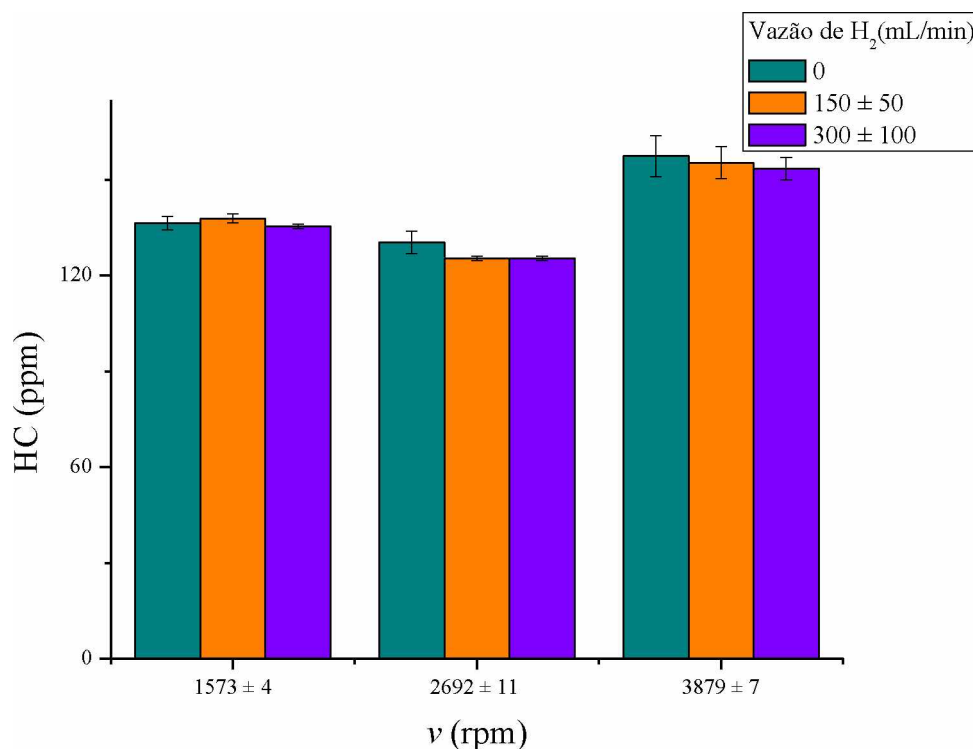


Figura 4.11 -Emissão de hidrocarbonetos não queimados, em função da velocidade de rotação, para diferentes vazões de hidrogênio.

Através dessa figura, pôde-se perceber que a adição de hidrogênio ocasionou um ligeiro decréscimo na emissão destes poluentes em todas as velocidades de rotação. Obteve-se uma redução média de 0,20 a 3,83% em relação à operação sem hidrogênio, sendo as maiores diminuições obtidas na velocidade de 2692 rpm para ambas vazões de hidrogênio.

O hidrogênio possui uma distância de extinção da chama menor do que a gasolina, o que pode reduzir as emissões de hidrocarbonetos causadas pela perda de calor nestes locais. Além disso, a elevada velocidade de difusão do hidrogênio melhora a homogeneidade da mistura ar-combustível, tornando a combustão mais completa, o que também explica a redução observada.

Foi realizado o tratamento estatístico dos dados, obtendo-se a Superfície de Resposta, de acordo com a Figura 4.12. Apenas os efeitos significativos foram considerados. O nível de significância adotado foi de 15%, devido às inúmeras particularidades existentes em um motor de combustão interna, conforme mencionado anteriormente. As variáveis em estudo relacionam-se por meio da Equação 4.2, na qual W refere-se à emissão de poluentes, X_1 e X_2 referem-se à vazão de hidrogênio e à velocidade de rotação, respectivamente, em forma de

variáveis codificadas. No Apêndice VIII encontram-se outras análises estatísticas para a equação de regressão encontrada.

$$W(X_1, X_2) = 127,17 - 1,67X_1 + 9,42X_2 + 18,92X_2^2 \quad (R^2=0,95) \quad (4.2)$$

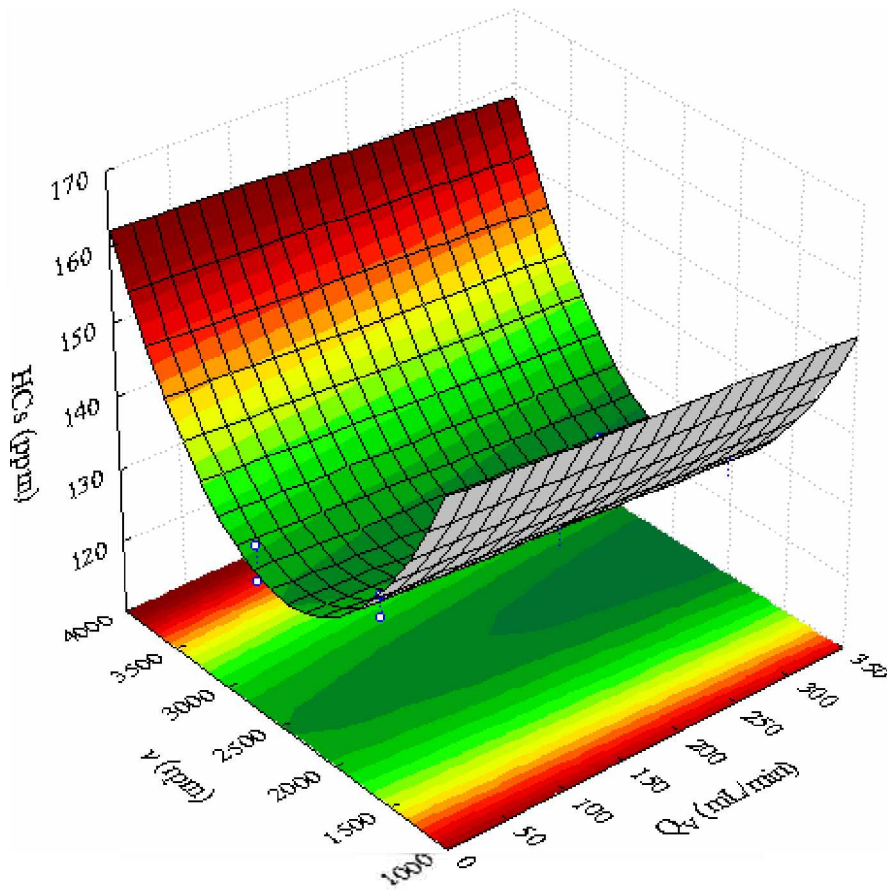


Figura 4.12 - Superfície de resposta para a emissão de hidrocarbonetos não queimados (HC).

Analisando a Figura 4.12 e a Equação 4.2 observa-se o efeito quadrático da velocidade de rotação na emissão de hidrocarbonetos não queimados. Além disso, é possível verificar que estas emissões passam por um mínimo em velocidades intermediárias, assim como ocorreu nos resultados obtidos para o consumo específico. Como ambos os parâmetros relacionam-se à eficiência da combustão, pode-se explicar a semelhança obtida em seus comportamentos.

Além disso, o efeito linear da velocidade (+9,42) foi cerca de seis vezes maior do que o efeito da vazão de hidrogênio (-1,67), evidenciando a maior influência da velocidade na emissão de hidrocarbonetos não queimados, o que pode ser justificado pela pequena

quantidade de hidrogênio adicionada. Ao mesmo tempo, embora pequeno, o efeito negativo obtido para a vazão de hidrogênio comprova o resultado positivo da adição do gás na redução deste tipo poluente.

4.2.3.2 Monóxido de carbono (CO)

O monóxido de carbono (CO) resulta da combustão incompleta de hidrocarbonetos, representando assim uma relativa redução na eficiência (BRUNETTI, 2012 b).

As médias de emissões de monóxido de carbono, em função da velocidade de motor, nas diferentes vazões de hidrogênio analisadas são apresentadas na Figura 4.13.

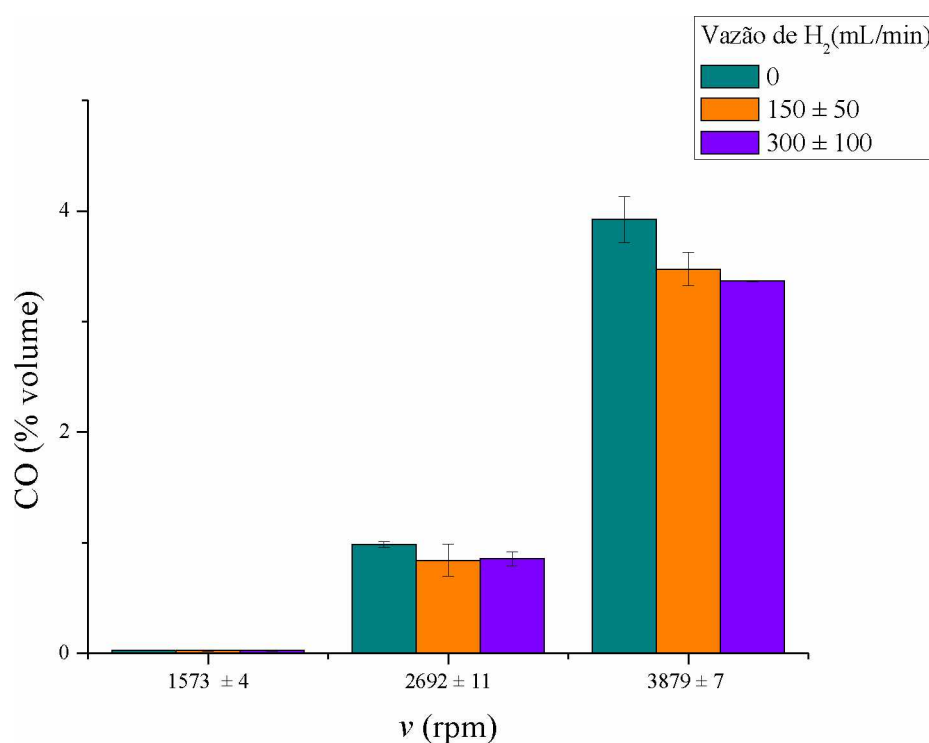


Figura 4.13 - Emissão de CO, em função da velocidade de rotação, para diferentes vazões de hidrogênio.

De acordo com a Figura 4.13, na velocidade de 1573 rpm as emissões de monóxido de carbono permaneceram praticamente nulas em todas as condições avaliadas. Entretanto, nas demais velocidades, a adição de hidrogênio reduziu a emissões de CO nas duas vazões analisadas. Os decréscimos variaram entre 11,40 a 14,24%, quando comparados com a operação sem hidrogênio.

De acordo com Karagoz et al. (2015 a), a combustão de gasolina assistida por hidrogênio emite menos monóxido de carbono, principalmente pelo fato desse combustível não incluir qualquer composto de carbono em sua estrutura. Além disso, as propriedades do hidrogênio, citadas anteriormente, tais como alta velocidade de chama, elevado coeficiente de difusão e amplo limite de inflamabilidade, aumentam a eficiência da combustão. Do mesmo modo, o hidrogênio proporciona maiores pressões e temperaturas no cilindro, o que melhora a reação de oxidação e, conseqüentemente gera menos emissões de CO.

Assim como para a emissão de hidrocarbonetos, foi realizada a análise estatística dos dados, adotando-se o nível de significância de 15%. Na Figura 4.14 é apresentada a Superfície de Resposta obtida a partir da Equação de Regressão estimada para emissão de monóxido de carbono e representado pela Equação 4.3.

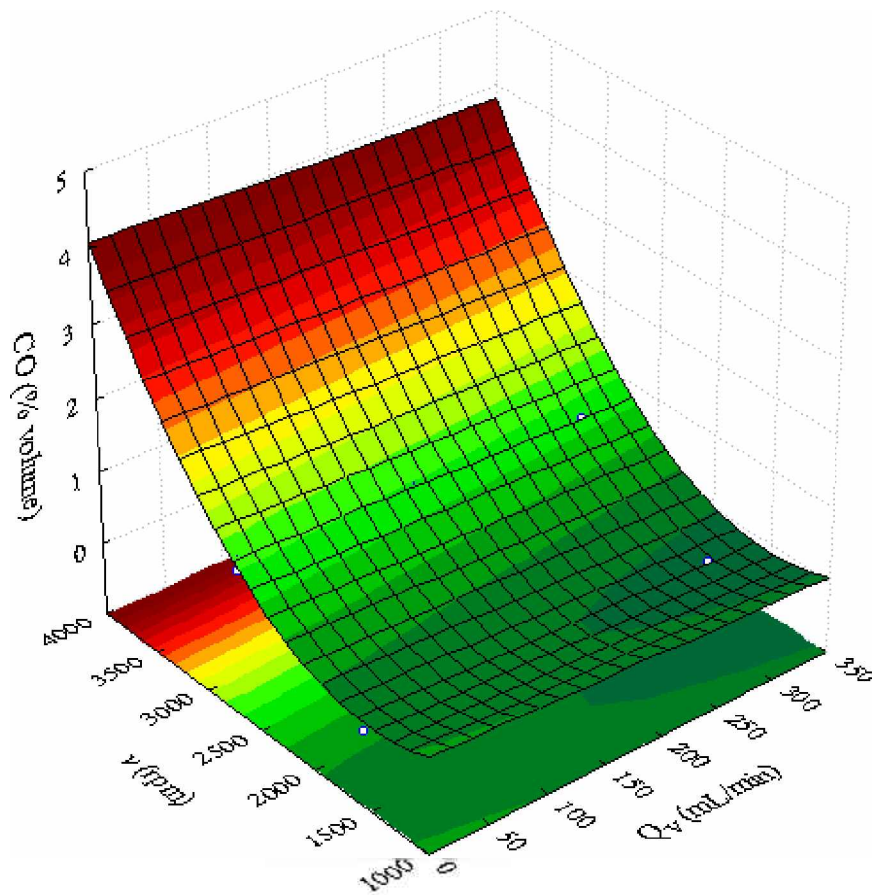


Figura 4.14 - Superfície de resposta para a emissão de CO.

$$Y(X_1, X_2) = 0,90 - 0,12X_1 + 1,78X_2 + 0,91X_2^2 \quad (R^2 = 0,99) \quad (4.3)$$

Em que Y refere-se à emissão de monóxido de carbono, X_1 é a vazão volumétrica de hidrogênio e X_2 é a velocidade de rotação do motor.

A partir da análise da Figura 4.14 e dos coeficientes de regressão, foi possível perceber que a influência da velocidade de rotação do motor na emissão de monóxido de carbono é muito mais significativa do que a vazão de hidrogênio. Além disso, pode-se observar que o aumento da velocidade contribui de forma positiva para o aumento da emissão deste poluente, enquanto que o aumento da vazão de hidrogênio diminui a sua emissão.

4.2.3.2 Dióxido de carbono (CO₂)

O dióxido de carbono (CO₂) é um dos produtos primários de qualquer combustão de hidrocarbonetos, não sendo, portanto, considerado poluente, apesar de seus efeitos negativos ao meio ambiente.

Na Figura 4.15 são apresentadas as médias de emissões de dióxido de carbono, em função da velocidade de motor, nas diferentes vazões de hidrogênio analisadas e com as respectivas incertezas das medições.

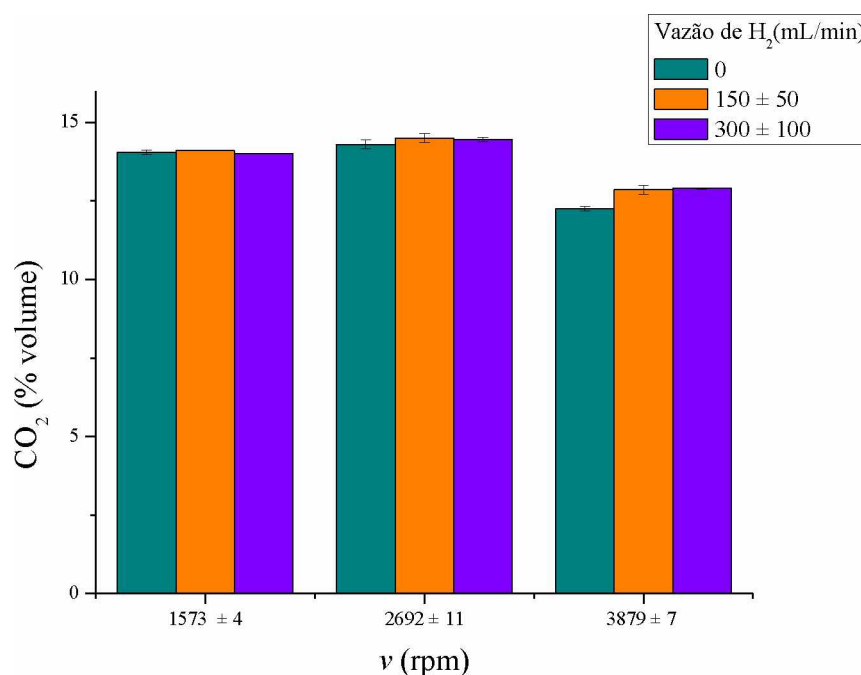


Figura 4.15 - Emissão de CO₂, em função da velocidade de rotação, para diferentes vazões de hidrogênio.

Nos termos da Figura 4.15, foi possível perceber que houve um pequeno aumento na emissão de dióxido de carbono com adição de hidrogênio. Obteve-se um acréscimo médio de 0,38 a 5,31% em relação à operação sem hidrogênio, sendo os maiores aumentos obtidos na velocidade de 3879 rpm para ambas vazões de hidrogênio.

A combustão com hidrogênio como combustível suplementar contribui para a menor emissão de compostos de carbono, uma vez que o hidrogênio não possui átomos de carbono em sua estrutura. Entretanto, esta redução esperada na emissão de dióxido de carbono pode ter sido contrabalanceada pela oxidação de CO em CO₂, devido à combustão mais completa proporcionada pela adição de hidrogênio, evidenciada pela redução do monóxido de carbono, como mostrado anteriormente.

Foi realizado o tratamento estatístico dos dados, obtendo-se a Superfície de Resposta representada pela Figura 4.16. Como ocorreu nas análises anteriores, o nível de significância adotado foi de 15%. As variáveis em estudo relacionam-se por meio da Equação de Regressão (Equação 4.4), na qual Z representa a emissão de dióxido de carbono. No Apêndice VIII, encontram-se as demais análises estatísticas realizadas.

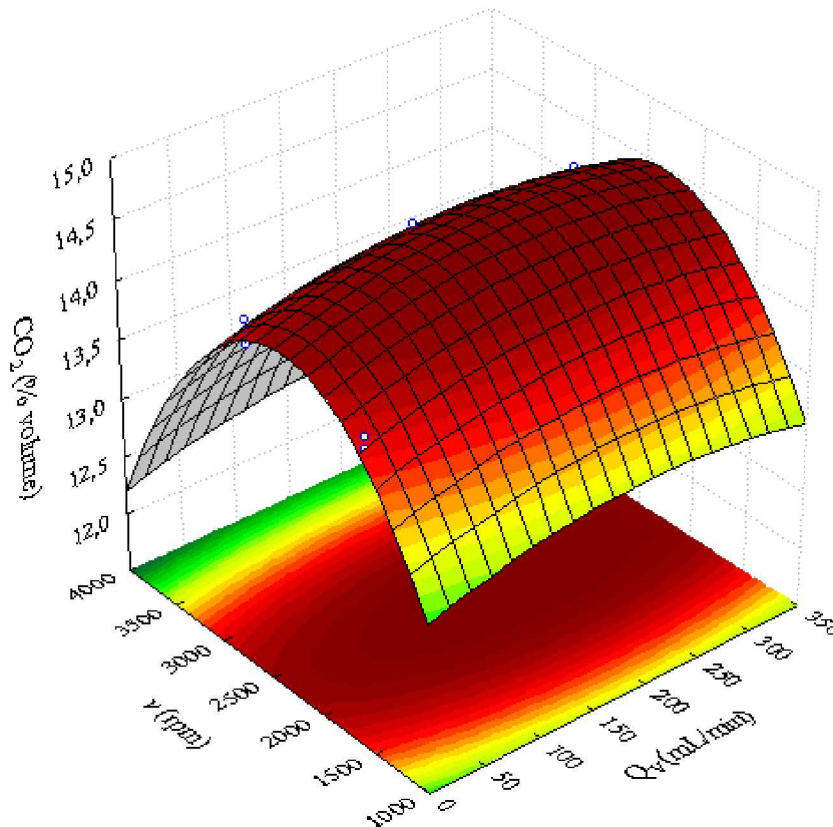


Figura 4.16 - Superfície de resposta para o CO₂.

$$Z(X_1, X_2) = 14,53 + 0,12X_1 - 0,17X_1^2 - 0,68X_2 - 1,05X_2^2 \quad (R^2 = 0,96) \quad (4.4)$$

A partir da análise da Figura 4.16 e da Equação 4.4, pôde-se notar que assim como para as demais emissões, a velocidade de rotação do motor influenciou de maneira mais expressiva as emissões de dióxido de carbono do que a vazão de hidrogênio. Além disso, foi possível perceber que os efeitos quadráticos das duas variáveis analisadas foram significativos.

Os resultados obtidos neste trabalho foram sintetizados a seguir e apresentados de acordo com os objetivos propostos inicialmente.

Com relação à capacidade e eficiência na produção de hidrogênio pela célula eletrolítica, nas condições operacionais utilizadas, foram obtidas os seguintes resultados:

- A unidade experimental planejada para medir a vazão de hidrogênio foi eficiente, uma vez que os resultados apresentaram boa reprodutibilidade;
- A intensidade de corrente elétrica determinou a produção de hidrogênio, sendo as maiores vazões obtidas nas maiores correntes;
- Dentre os eletrólitos analisados, o hidróxido de potássio (KOH) apresentou os melhores resultados quanto à quantidade de hidrogênio produzido, indicando a provável influência da condutividade iônica na eletrólise alcalina. A produção máxima com este eletrólito foi de 176,5 mL/min, com uma corrente de 23,50 A;
- Os resultados apresentaram uma concentração ótima de eletrólito, a partir da qual, o aumento da concentração não mais aumenta a corrente e, consequente a produção de hidrogênio;
- A célula eletrolítica construída para a pesquisa foi capaz de promover a adequada separação dos gases produtos de eletrólise, uma vez que se obteve hidrogênio com pureza de aproximadamente 99%.

Após os experimentos relacionados à avaliação de produção de hidrogênio na célula eletrolítica, testes no motor de combustão interna foram realizados. Os principais resultados obtidos nesta etapa são listadas a seguir:

- As curvas de torque e potência apresentaram o comportamento esperado e descrito pela literatura. Porém, os pontos de máximo torque (MBT) e máxima potência de eixo (MBP) foram divergentes dos valores fornecidos pelo fabricante, o que pode

ser explicado pelas variações no método de medição. Entretanto, como a pesquisa teve como objetivo comparar as emissões de poluentes e o desempenho do motor com a adição de hidrogênio, este fato não comprometeu as análises dos resultados;

- A adição de hidrogênio na vazão de 300 mL/min aumentou o torque e a potência do motor. Os valores de MBT e MBP apresentaram um acréscimo médio de 5,8 e 7,6%, respectivamente. Com a vazão de 150 mL/min de hidrogênio, não houve diferenças significativas nas curvas características do motor;
- O comportamento obtido para a curva de consumo específico de combustível (SFC) está de acordo com as informações da literatura. O valor de SFC sofreu reduções entre 0,20 a 10,43% com adição de hidrogênio, sendo os maiores decréscimos observados na maior vazão de hidrogênio;
- Houve dificuldades no ajuste dos resultados de consumo específico, possivelmente devido ao acúmulo dos desvios obtidos tanto na medição da vazão mássica de combustível quanto na potência efetiva do motor em dada velocidade, especialmente a baixas velocidades de rotação;
- Os resultados de emissões de poluentes foram bem ajustados. Houve reduções nas emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono com a adição de hidrogênio, enquanto que a produção de dióxido de carbono aumentou. Entretanto, através da análise estatística dos dados, pode-se perceber que a velocidade de rotação influenciou as emissões de forma mais significativa do que a vazão de hidrogênio.

Neste capítulo foram relatados os resultados obtidos com a célula eletrolítica, os quais foram fundamentais para a determinação das melhores condições de produção de hidrogênio. Em seguida, foram descritos os resultados relativos ao efeito da adição de hidrogênio no desempenho e nas emissões do motor. No próximo capítulo são apresentadas as conclusões relativas ao estudo desenvolvido e as sugestões para futuros trabalhos.

5 CONCLUSÃO

Este capítulo apresenta as conclusões referentes ao efeito da adição de hidrogênio produzido por eletrólise alcalina no desempenho e nas emissões de um motor de combustão interna.

De maneira geral, a adição de hidrogênio apresentou resultados satisfatórios tanto no desempenho do motor quanto nas emissões de poluentes.

Entretanto, é importante ressaltar, que embora se tenha alcançado efeitos positivos, resultados mais promissores são relatados na literatura. O baixo conteúdo energético adicionado, devido à pequena quantidade de hidrogênio injetada, a falta de controle dos demais parâmetros do motor, assim como o fato da central eletrônica não ter sido modificada para trabalhar com hidrogênio, podem justificar os valores inferiores.

Além disso, é importante ressaltar que não foi realizado o balanço energético da tecnologia em condições reais de funcionamento no motor devido ao fato dos experimentos terem sido realizados com a bateria conectada externamente ao veículo, não utilizando, portanto, a energia do alternador do motor.

Diante disso, com objetivo de aperfeiçoar o sistema desenvolvido, tanto no que refere à produção de hidrogênio por eletrólise alcalina, como à sua aplicação em motores ICE, são apresentadas sugestões para futuros trabalhos:

- Utilizar células eletrolíticas conectadas em paralelo, a fim de se obter maior aproveitamento da potência elétrica fornecida ao sistema;
- Utilizar membranas semipermeáveis entre os eletrodos como substituição à placa de separação, com o objetivo de diminuir as resistências do sistema;
- Analisar outros tipos de eletrodo, visando à obtenção de maiores densidades de corrente e, conseqüentemente maiores produções de hidrogênio;
- Adicionar ao motor de combustão maiores vazões de hidrogênio, que poderão ser obtidas a partir das modificações na célula eletrolítica e que foram citadas acima;
- Estudar a utilização de equipamentos e métodos que permitam medidas de vazão de hidrogênio mais precisas;
- Realizar modificações na central eletrônica do motor (ECU), de modo que a mesma seja configurada para trabalhar com o combustível hidrogênio;

- Utilizar equipamentos que permitam a análise dos demais fatores que influenciam e controlam a combustão em um motor ICE, tais como medidores de temperatura e pressão no cilindro, de modo a se compreender de maneira mais efetiva a atuação do hidrogênio no processo;
- Avaliar a influência do hidrogênio na emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x), um dos principais poluentes em emissões de motores;
- Analisar o efeito da adição de gás produto de eletrólise (hidrogênio + oxigênio) no motor de combustão interna, com o objetivo de verificar e comparar os resultados da introdução de oxigênio no processo;
- Avaliar o efeito da adição de hidrogênio no comportamento de motores operados com outros tipos de combustíveis como o etanol.
- Realizar o balanço energético da tecnologia em condições reais de funcionamento no motor com o objetivo de verificar a sua eficiência.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO 1585/1996. Veículos rodoviários – Código de ensaio de motores – Potência líquida efetiva. Rio de Janeiro. 1996.

ALMEIDA, L. Q.; SALES, L. C. M.; SODRÉ, J. R. Fuel consumption and emissions from a vehicle operating with ethanol, gasoline and hydrogen produced on-board. International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, p. 6988-6994, 2015.

ASKARY, W. A.; SAKR, I. M.; IBRAHIM, K. A.; BALABEL, A. Hydrodynamics characteristics of hydrogen evolution process through electrolysis: Numerical and experimental studies. Energy, v. 90, p.722-737, 2015.

BHANDARI, R.; CLEMENS, A. T.; ZAPP, P. Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis – a review. Journal of Cleaner Production, v. 85, p. 151-163, 2014.

BOSH, R. Manual de tecnologia automotiva. 25ª Ed. São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2005. 1231 p.

BRUNETTI, F. a. Motores de combustão interna. 1ª Ed. São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2012. v. 1, 553 p.

BRUNETTI, F. b. Motores de combustão interna. 1ª Ed. São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2012. v. 2, 485 p.

CARMO, M.; FRITZ, D. L.; MERGEL, J.; STOLTEN, D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, p. 4901-4934, 2013.

CEVIZ, M. A.; SEN, A. K.; KULERI, A. P.; ONER, I. V. Engine performance, exhaust emissions, and cyclic variations in a lean-burn SI engine fueled by gasoline-hydrogen blends. Applied Thermal Engineering, v. 36, p. 314-324, 2012.

CHENG, S.; WANG, G.; LANG, J.; LI, S.; TIAN, L. On-board measurements of gaseous pollutant emission characteristics under real driving conditions from light-duty diesel vehicles in Chinese cities. Journal of Environmental Sciences, v. 46, p. 28-37, 2016.

FIAT. Especificações do veículo Palio Elx 1.6 16 V. Disponível em:

<<http://www.vrum.com.br/fichatecnica/Fiat/PALIO/1999/001070-7>>. Acesso em: out. 2016.

GONG, X.; WANG, M.; WANG, Z.; GUO, Z. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 29, p. 573-588, 2014.

GREENWOOD, J.B.; ERICKSON, P. A.; HWANG, H.; JORDAN, E. A. Experimental results of hydrogen enrichment of ethanol in an ultra-lean internal combustion engine. International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, p. 12980-12990, 2014.

HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. Electrochemistry. 2ª Ed. Weinheim, Wiley-VCH, 2007. 550 p.

HEYWOOD, J. Internal combustion engine fundamentals. McGraw-Hill International Editions, 1988. 930 p.

Jl, C.; WANG, S. Effect of hydrogen addition on combustion and emissions performance of a spark ignition gasoline engine at lean condition, International Journal of Hydrogen Energy, v.34, p. 7823-7834, 2009.

KAROGOZ, Y.; YUCA, N.; SANDALCI, T.; DALKILIÇ, A. S. a. Effect of hydrogen and oxygen addition as a mixture on emissions and performance characteristics of a gasoline engine. International Journal of Hydrogen Energy, v.40, p. 8750-8760, 2015

KAROGOZ, Y.; SANDALCI, T.; DALKILIÇ, A. S. b. Effects of hydrogen and oxygen enrichment on performance and emissions of an SI engine under idle operating condition. International Journal of Hydrogen Energy, v.40, p. 8607-8719, 2015.

KAROGOZ, Y.; YUKSEK, L; SANDALCI, T.; DALKILIÇ, A. S. c. An experimental investigation on the performance characteristics of a hydroxygen enriched gasoline engine with water injection. International Journal of Hydrogen Energy, v.40, p. 692-702, 2015.

KASSABY, M.; ELDRAINY, Y.; KHIDR, M.; KHIDR, K. Effect of hydroxy (HHO) gas addition on gasoline engine performance and emissions. Alexandria Engineering Journal. p 1-9, 2015.

LUZ, M. Apostila de motores de combustão interna. Pelotas, UFPEL, 2013 19 p.

MARTINELLI, L. Apostila de máquinas térmicas I: motores de combustão interna. Panambi, Unijuí, 2002. 182 p.

MARTINS, J. Motores de combustão interna. 2ª Ed. Porto, Publindústria, 2006. 437 p.

MAZLOOMI, S.; SULAIMAN, N. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.16, p. 4257-4263, 2012.

MUSMAR, S; ROUSAN, A. Effect of HHO gas on combustion emissions in gasoline engines. Fuel, v. 90, p. 3066-3070, 2011.

OLIVEIRA JUNIOR, D. Motores de combustão interna. 1ª ED. São Paulo, FATEC, 2004.

PENIDO FILHO, P. Os motores a combustão interna. Belo Horizonte, Lemi, 1983. 695 p.

PERUZZO, R. Considerações sobre a dinâmica veicular visando acidentes veiculares. Porto Alegre, UFRS, 2010. 131 p.

RACER. Dinamômetro Inercial. Disponível em: <<http://www.racer.com.br/dinainercial.php>>. Acesso em 25 de out. 2016.

RAJESHWAR, K.; MCCONNELL, R.; LICHT, S. Solar Hydrogen Generation: Toward Renewable Energy Future. 1ª Ed. Nova York, Springer, 2008. 318 p.

RAVITEJA, S.; KUMAR, G.N. Effect of hydrogen addition on the performance and emission parameters of an SI engine fueled with butanol blends at stoichiometric conditions. International Journal of Hydrogen Energy, v.40, p. 9563-9569, 2015.

RAYA, I. P.; ELLIS, M. W.; GUERRERO, A. H.; BLANCAS, F. E. Modeling the effect of membrane conductivity on the performance of alkaline fuel cells. Journal of Power Sources, v. 307, p. 898-906, 2016.

ROSEMOUNT ANALYTICAL. Conductance Data For Commonly Used Chemicals. Irvine, 2010. 34 p.

SAINZ, D., DIEGUEZ, P. M.; SOPENA, C.; URROZ, J. C.; GANDIA, L. M. Conversion of a commercial gasoline vehicle to run bi-fuel (hydrogen-gasoline). International Journal of Hydrogen Energy, v.37, p. 1781-1789, 2012.

SMEDLEY, S. The Interpretation of Ionic Conductivity in Liquids. 1ª Ed. Nova York. Editora Springer, 1980. 196 p.

SOPENA, C.; DIEGUEZ, P. M.; SAINZ, D.; URROZ, J. C.; GUEL BENZU, E.; GANDIA, L. M. Conversion of a commercial spark ignition engine to run on hydrogen: Performance comparison using hydrogen and gasoline. International Journal of Hydrogen Energy, v.35, p. 1420-1429, 2010.

TICIANELLI, E.; GONZALES, E. Eletroquímica. 2ª Ed. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 2005. 220 p.

TICIANELLI, E.; CAMARA, G.; SANTOS, L. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. Química Nova, v. 28, n.4, p. 664-669, 2005.

TILLMANN, C. Apostila de motores de combustão interna e seus sistemas. Pelotas, IFSul, 2013. 166 p.

VERHELST, S. Recent progress in the use of hydrogen as a fuel for internal combustion engines. International Journal of Hydrogen Energy, v.39, p. 1071-1085, 2014.

URSUA, A.; GANDIA, L. M.; SANCHIS, P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. Proceedings of the IEEE, v.100, n.2, p. 410-426, 2012.

WANG, S.; JI, C.; ZHANG, B. Effect of hydrogen addition on combustion and emissions performance of a spark-ignited ethanol engine at idle and stoichiometric conditions. International Journal of Hydrogen Energy, v.35, p. 9205-9213, 2010.

WANG, S.; JI, C.; ZHANG, B. a. Starting a spark-ignited engine with the gasoline-hydrogen Mixture. International Journal of Hydrogen Energy, v.36, p. 4461-4468, 2011.

WANG, S.; JI, C.; ZHANG, J.; ZHANG, B. b. Comparison of the performance of a spark-ignited gasoline engine blended with hydrogen and hydrogen-oxygen mixtures. Energy, v.36, p. 5832-5837, 2011.

WANG, S.; JI, C.; ZHANG, J.; ZHANG, B. c. Improving the performance of a gasoline engine with the addition of hydrogen-oxygen mixtures. International Journal of Hydrogen Energy, v.36, p.11164-11173, 2011.

WANG, S.; JI, C.; ZHANG, B.; LIU, X. Performance of a hydroxygen-blended gasoline engine at different hydrogen volume fractions in the hydroxygen. International Journal of Hydrogen Energy, v.37, p. 13209-13218, 2012.

WANG, S.; JI, C.; ZHANG, B.; LIU, X. Analysis on combustion of a hydrogen-blended gasoline engine at high loads and lean conditions. Energy Procedia, v. 61, p. 323-326, 2014

WANG, S.; JI, C.; ZHANG, B.; CONG, X.; LIU, X. Effect of CO₂ dilution on combustion and emissions characteristics of the hydrogen-enriched gasoline engine. Energy, v. 96, p. 118-126, 2016.

WENDT, H.; KREYSA, G. Electrochemical Engineering. 1ª Ed. Berlim, Springer, 1999. 404 p.

YILMAZ, A. C.; ULUDAMAR, E.; AYDIN, K. Effect of hydroxy (HHO) gas addition on performance and exhaust emissions in compression ignition engines. International Journal of Hydrogen Energy, v.35, p. 11366-11372, 2010

ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. International Journal of Hydrogen Energy, v.36, p. 307-326, 2010.

ZHAO, H.; STONE, R.; ZHOU, L. Analysis of the particulate emissions and combustion performance of a direct injection spark ignition engine using hydrogen and gasoline mixtures. International Journal of Hydrogen Energy, v.35, p. 4676-4686, 2010

ZOUHRI, K; LEE, S. Evaluation and optimization of the alkaline water electrolysis ohmic polarization: Exergy study. International Journal of Hydrogen Energy, v.41, p. 7253-7263, 2016.

APÊNDICE I – SISTEMA DE CONTROLE

Com o objetivo de melhor compreender o controle de corrente realizados nos testes com o motor de combustão interna, são apresentados abaixo maiores detalhes sobre o circuito eletrônico desenvolvido por Martins (2016).

O circuito eletrônico projetado para este projeto é denominado *chopper*. Este tipo de circuito é apresentado na Figura 1A, no qual uma chave (S) está ligada em série com uma fonte de tensão DC (V_i) e uma carga (R).

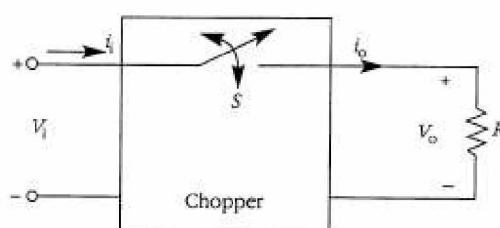


Figura 1A – Circuito *chopper*.

Dessa forma, conforme se modifica o tempo em que a chave permanece fechada, o valor da tensão média de saída e, conseqüentemente, da corrente elétrica, são alterados. Essa técnica de chaveamento é denominada PWM (*pulse-width modulation* – modulação por largura de pulso). NA Figura 1B, é demonstrado como esta técnica influencia na tensão de saída.

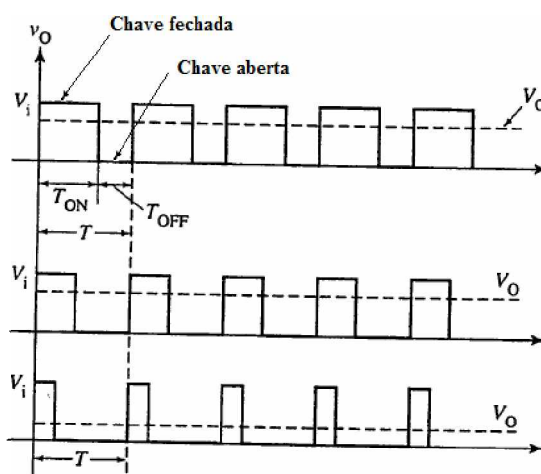


Figura 1B - Sinal da tensão de saída com modulação por largura de pulso – PWM.

Neste projeto, foi projetado um circuito *chopper step-down*, isto é, a tensão de saída possui valor menor ou igual à tensão de entrada (12 V). Dessa forma, o circuito foi desenvolvido para, a partir, de um valor máximo de corrente, ser possível diminuí-lo para um valor desejado. Para isto, diminui-se o tempo em que a chave permanece fechada, o que diminui a tensão de saída, conforme pode ser visto na Figura 1B. A chave escolhida para o circuito projetado foi o MOSFET.

Dessa maneira, foi desenvolvido um circuito de controle ou de disparo utilizando um Arduino Uno R3, apresentado na Figura 1C.

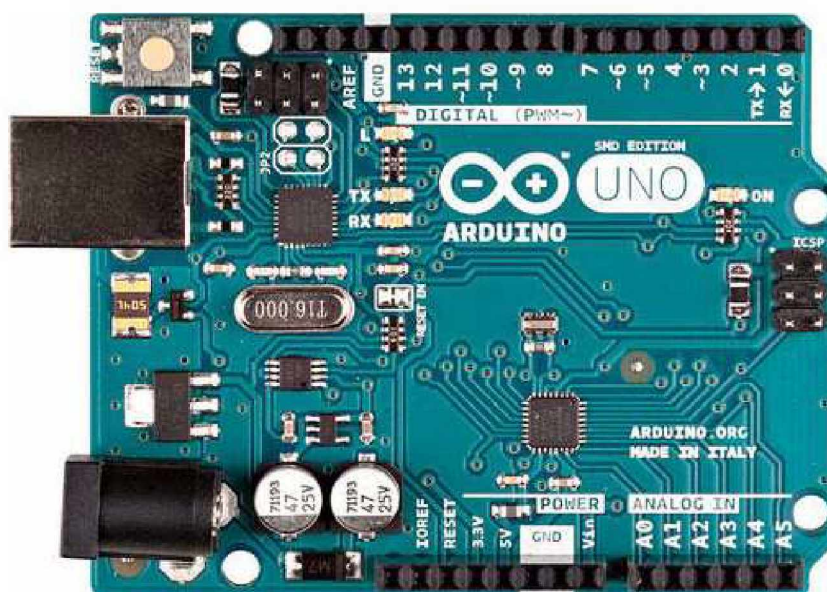


Figura 1C – Arduino.

O circuito de controle foi projetado com o auxílio do *software* Proteus, onde pôde-se criar o sistema elétrico e fazer a simulação do seu funcionamento.

O circuito completo é apresentado na Figura 1D. O ânodo do eletrolisador foi conectado diretamente ao polo positivo da bateria. O cátodo da célula eletrolítica foi conectado ao dreno do MOSFET e, o terminal fonte deste, por sua vez, foi interligado ao polo negativo da bateria. Dessa forma, o MOSFET ao receber uma tensão positiva, fecha o circuito polarizando a célula eletrolítica, e assim permitindo que haja a produção de hidrogênio com controle de corrente.

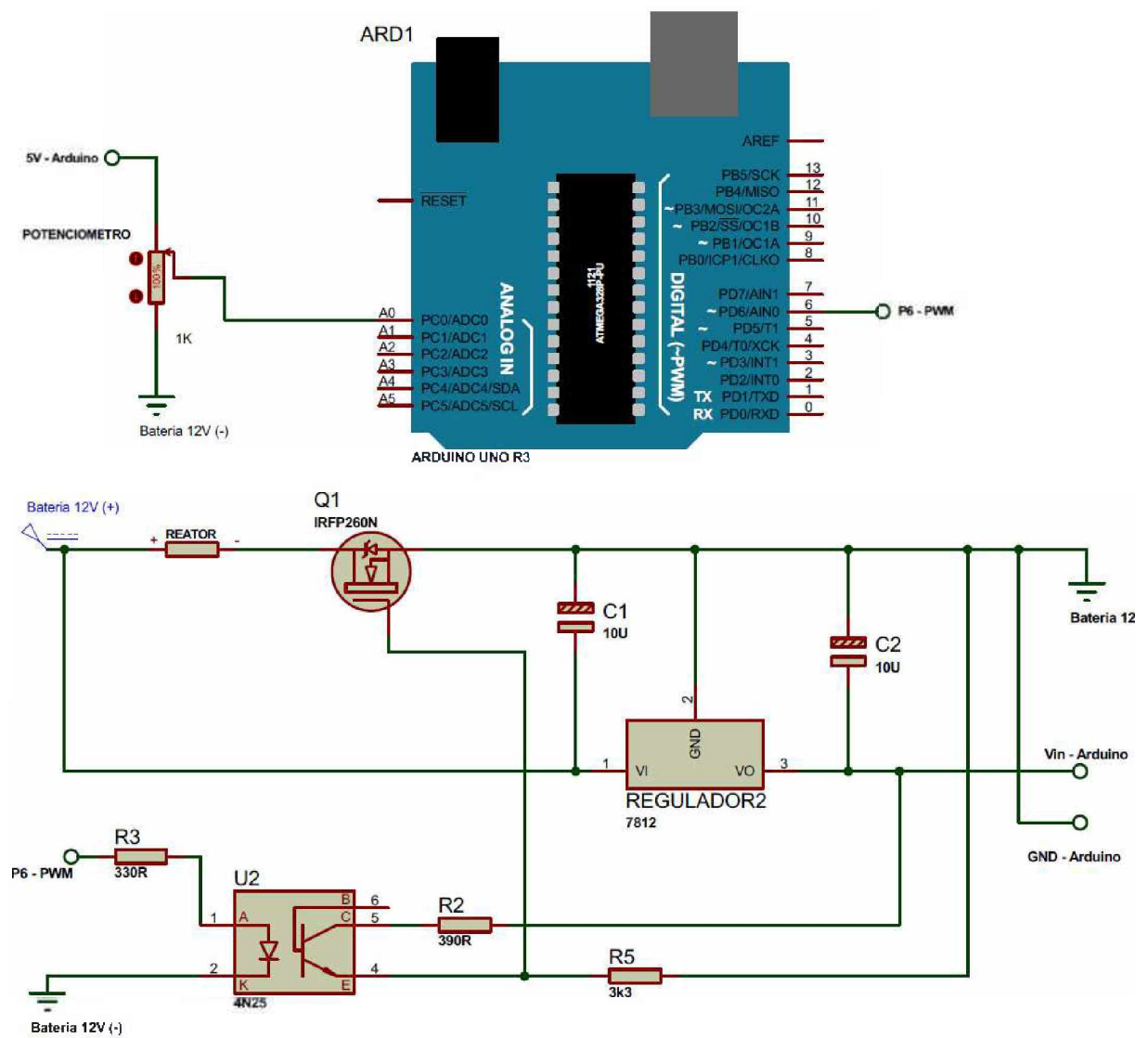


Figura 1D – Circuito projetado para controle de corrente.

APÊNDICE II – TELA DE OPERAÇÃO DO *SOFTWARE* TOPDYNO[®]

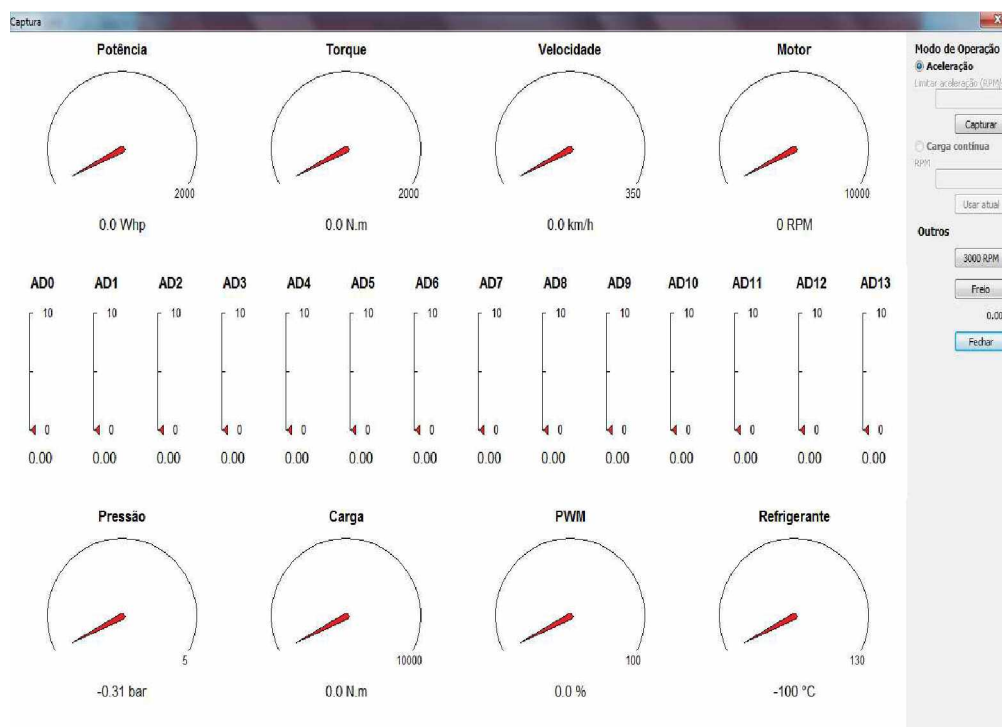


Figura 2A - Tela de operação do *software* TopDyNO[®].

APÊNDICE III – TELA DE MEDIÇÃO DO *SOFTWARE* PC MULTIGÁS

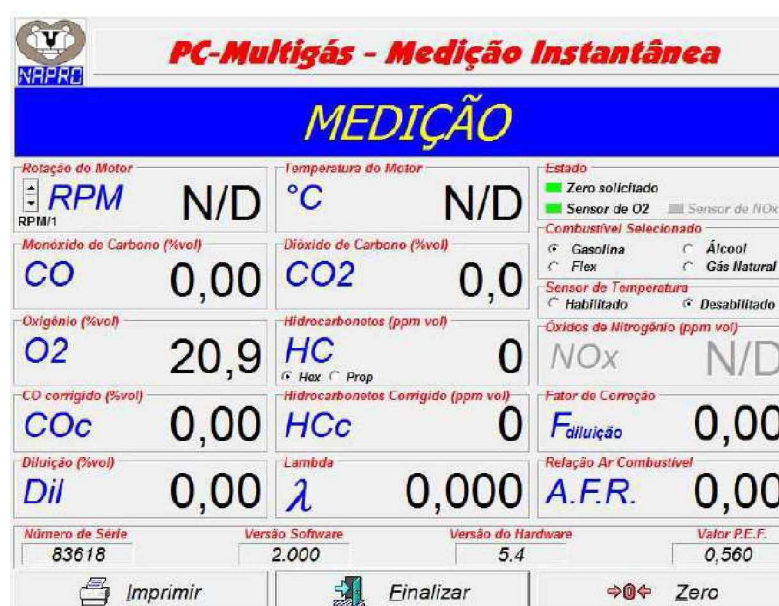


Figura 3A - Tela de operação do *software* PC Multigás[®].

APÊNDICE IV – DADOS EXPERIMENTAIS

Tabela 4A - Medidas de tensão e corrente para diferentes concentrações de LiOH.

C (gmol/L)	V (V)					I (A)				
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
1	12,32	12,40	12,38	12,37	0,04	4,92	4,13	4,17	4,41	0,45
2	12,23	12,34	12,35	12,31	0,07	7,38	7,10	7,08	7,19	0,17
3	12,15	12,30	12,29	12,25	0,08	9,60	9,30	9,34	9,41	0,16
4	12,09	12,28	12,27	12,21	0,11	10,93	10,02	10,10	10,35	0,50
5	12,08	12,26	12,25	12,20	0,10	13,08	12,81	12,90	12,93	0,14
6	12,07	12,23	12,24	12,18	0,10	13,30	13,01	12,99	13,10	0,17
7	12,05	12,21	12,23	12,16	0,10	12,80	12,01	12,19	12,33	0,41
8	12,50	12,34	12,23	12,36	0,14	12,39	12,15	12,05	12,20	0,17
9	12,43	12,31	12,19	12,31	0,12	12,35	12,19	12,05	12,20	0,15
10	12,38	12,29	12,14	12,27	0,12	12,24	12,15	11,99	12,13	0,13

Tabela 4B - Medidas de vazão e ΔT para diferentes concentrações de LiOH.

C (gmol/L)	Q_V (mL/min)					ΔT (°C)				
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
1	31,75	28,12	30,12	30,00	1,82	5,0	5,0	5,0	5,0	0,0
2	55,05	49,89	47,12	50,69	4,02	5,0	5,5	5,0	5,2	0,3
3	71,26	65,01	68,00	68,09	3,13	6,0	5,5	6,0	5,8	0,3
4	83,29	79,01	78,00	80,10	2,81	6,0	6,0	6,0	6,0	0,0
5	99,34	97,00	98,00	98,11	1,17	6,0	6,0	6,0	6,0	0,0
6	102,4	100,2	104,0	102,2	1,91	6,0	6,0	6,0	6,0	0,0
7	95,77	92,99	93,81	94,19	1,43	6,0	6,0	6,0	6,0	0,0
8	96,71	92,09	90,01	92,94	3,43	6,0	6,0	5,5	5,8	0,3
9	95,99	90,71	89,10	92,00	3,57	6,0	6,0	6,0	6,0	0,0
10	93,34	90,77	89,65	91,25	1,89	6,0	6,0	6,0	6,0	0,0

Tabela 4C - Medidas de tensão e corrente para diferentes concentrações de NaOH.

C (gmol/L)	V (V)					I (A)				
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
1	12,33	12,34	12,30	12,32	0,02	6,10	5,98	6,15	6,08	0,09
2	12,31	12,31	12,29	12,30	0,01	9,09	9,05	9,07	9,07	0,02
3	12,28	12,30	12,27	12,28	0,02	13,79	13,81	13,89	13,83	0,05
4	12,27	12,29	12,25	12,27	0,02	17,22	17,02	17,31	17,18	0,15
5	12,25	12,27	12,24	12,25	0,02	17,36	17,12	17,43	17,30	0,16
6	12,24	12,25	12,23	12,24	0,01	16,92	17,01	17,13	17,02	0,11
7	12,23	12,24	12,22	12,23	0,01	16,27	16,90	16,92	16,70	0,37
8	12,40	12,29	12,18	12,29	0,11	16,81	15,91	15,54	16,09	0,65
9	12,36	12,27	12,15	12,26	0,11	15,22	15,08	14,97	15,09	0,13
10	12,31	12,21	12,13	12,22	0,09	14,36	14,09	13,92	14,12	0,22

Tabela 4D - Medidas de vazão e ΔT para diferentes concentrações de NaOH.

C (gmol/L)	Q_V (mL/min)					ΔT (°C)				
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
1	48,00	51,32	54,45	51,26	3,23	4,5	5,0	5,0	4,8	0,3
2	71,43	72,03	81,21	74,89	5,48	5,0	5,0	5,0	5,0	0,0
3	109,81	111,2	115,6	112,2	3,02	5,5	5,0	5,0	5,2	0,3
4	133,93	125,0	139,2	132,7	7,18	6,0	5,0	5,0	5,3	0,6
5	135,48	131,2	142,1	136,3	5,49	5,5	5,5	5,0	5,3	0,3
6	130,43	129,9	142,0	134,1	6,84	6,0	5,5	6,0	5,8	0,3
7	125,00	126,3	139,2	130,2	7,85	6,0	6,0	6,0	6,0	0,0
8	135,8	128,7	126,1	130,2	5,02	6,0	6,0	6,0	6,0	0,0
9	126,05	122,4	121,2	123,2	2,53	5,5	6,0	6,0	5,8	0,3
10	122,09	120,7	114,5	119,1	4,04	6,0	6,0	6,0	6,0	0,0

Tabela 4E - Medidas de tensão e corrente para diferentes concentrações de KOH.

C (gmol/L)	V (V)					I (A)				
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
1	12,49	12,36	12,38	12,41	0,07	7,25	7,28	7,15	7,23	0,07
2	12,36	12,33	12,35	12,35	0,02	12,58	12,84	12,59	12,67	0,15
3	12,29	12,23	12,28	12,27	0,03	15,44	16,38	16,81	16,21	0,70
4	12,20	12,07	12,18	12,15	0,07	19,51	20,22	19,95	19,89	0,36
5	12,14	12,06	12,10	12,10	0,04	22,10	21,99	21,62	21,90	0,25
6	12,10	12,04	12,09	12,08	0,03	23,80	23,22	23,04	23,35	0,40
7	12,10	12,02	12,06	12,06	0,04	23,96	23,48	23,03	23,50	0,47
8	12,47	12,35	12,29	12,37	0,09	22,49	23,04	23,15	22,89	0,35
9	12,34	12,30	12,24	12,29	0,05	22,92	22,99	23,01	22,97	0,05
10	12,40	12,34	12,31	12,35	0,05	20,99	21,34	21,49	21,27	0,26

Tabela 4F - Medidas de vazão e ΔT para diferentes concentrações de KOH.

C (gmol/L)	Q_V (mL/min)					ΔT (°C)				
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
1	52,08	54,55	52,91	53,18	1,26	5,0	5,0	5,0	5,0	0,0
2	94,24	99,00	97,38	96,87	2,42	5,0	5,5	5,0	5,2	0,3
3	119,52	136,9	127,7	128,0	8,69	6,0	6,0	5,0	5,7	0,6
4	152,28	163,0	157,9	157,7	5,36	6,0	6,0	5,0	5,7	0,6
5	174,42	165,8	170,5	170,2	4,32	6,0	5,0	5,5	5,5	0,5
6	184,05	171,7	164,1	173,3	10,07	5,5	6,0	6,0	5,8	0,3
7	187,50	173,9	168,2	176,5	9,92	6,0	6,0	6,0	6,0	0,0
8	171,1	177,1	181,1	176,4	5,03	6,0	5,5	6,0	5,8	0,3
9	180,2	176,9	171,2	176,1	4,55	6,0	6,0	6,0	6,0	0,0
10	168,4	172,5	177,4	172,8	4,51	5,5	6,0	6,0	5,8	0,3

APÊNDICE V – CROMATOGRAMA E PORCENTAGEM DE HIDROGÊNIO NAS AMOSTRAS

Neste apêndice são apresentados os cromatogramas, bem como as porcentagens de hidrogênio obtidas para as amostras dos testes com soluções de 5, 6 e 7 g/mol/L de NaOH, LiOH e KOH, respectivamente.

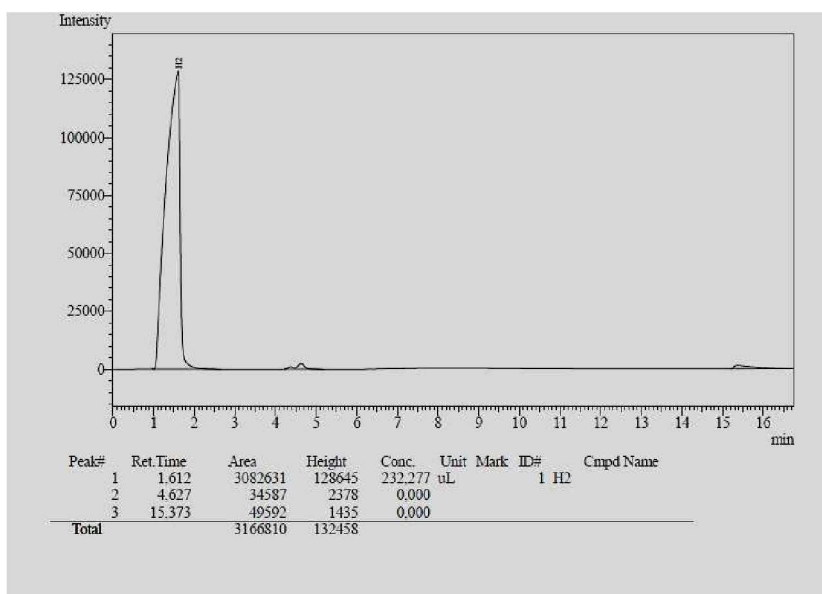


Tabela 5A - Porcentagem de hidrogênio na amostra LiOH 6 M

Componente	Área (%)
H ₂	98,9078
Ar	1,0922

Figura 5A - Cromatograma obtido para amostra LiOH 6 M.

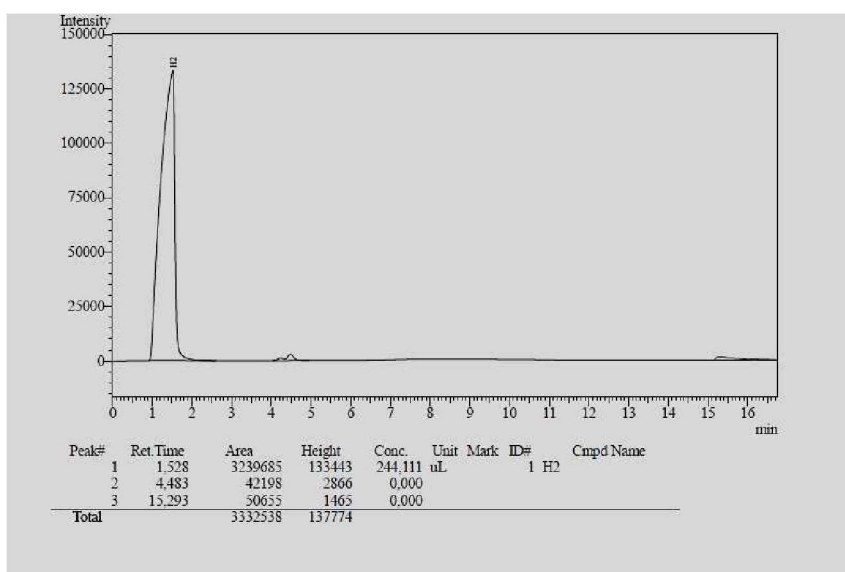


Tabela 5B - Porcentagem de hidrogênio na amostra NaOH 5 M

Componente	Área (%)
H ₂	98,7338
Ar	1,2662

Figura 5B - Cromatograma obtido para amostra NaOH 5 M.

Apêndice V - Cromatograma e porcentagem de hidrogênio nas amostras

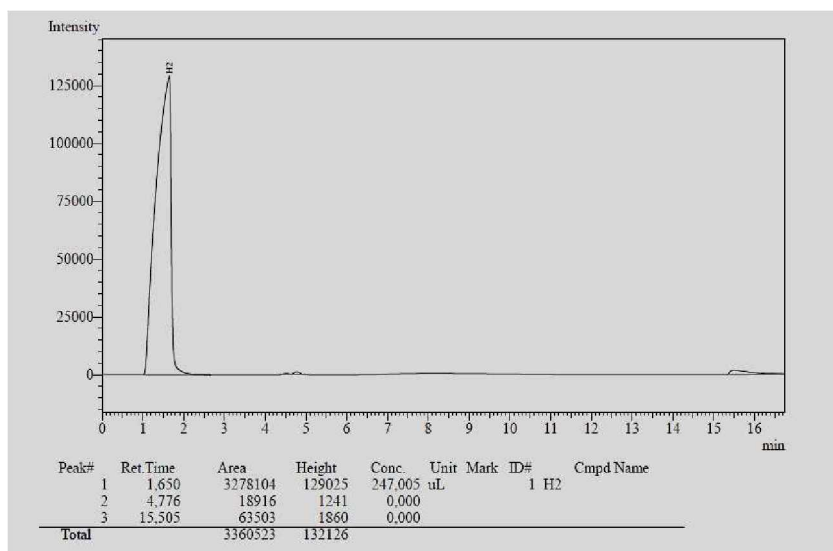


Tabela 5C - Porcentagem de hidrogênio na amostra KOH 7 M

Componente	Área (%)
H ₂	99,4371
Ar	0,5629

Figura 5C - Cromatograma obtido para amostra KOH 7 M.

APÊNDICE VI – CURVAS CARACTERÍSTICAS DE TORQUE E POTÊNCIA

As curvas características de torque e potência do motor, obtidas através do dinamômetro de rolo inercial TopDyno®, são apresentadas abaixo. As Figuras 6A e 6B, referem-se aos testes sem a adição de hidrogênio, enquanto que as Figuras 6C e 6D foram obtidas nos experimentos com a adição de 150 ± 50 mL/min de H_2 . Nas Figuras 6E e 6F são apresentadas as curvas características obtidas com a introdução da maior vazão de hidrogênio (300 ± 100 mL/min).

Na Tabela 6A são apresentados os fatores K_O para a correção dos valores de potência obtidos pelo dinamômetro em cada condição operacional. Os valores de MBP e MPT corrigidos também são apresentados nesta tabela.

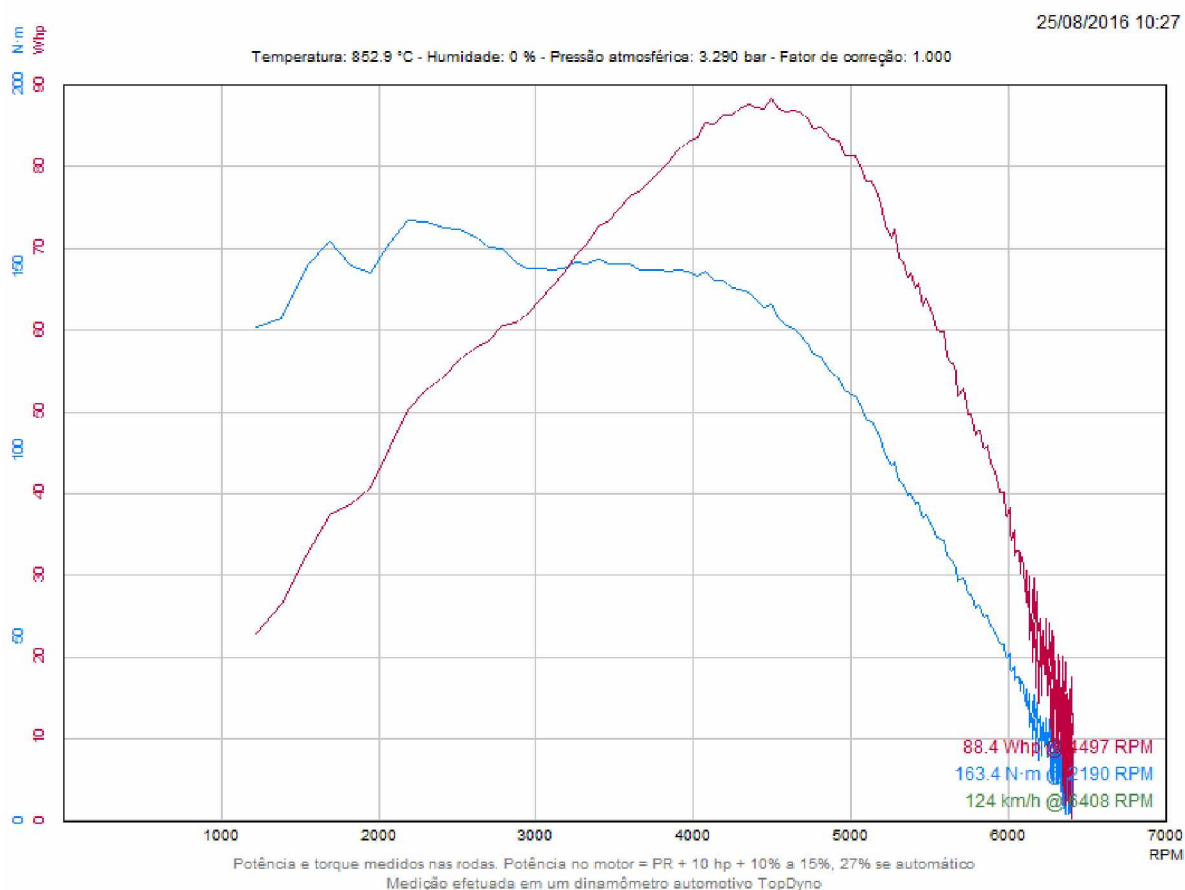


Figura 6A - Curvas características de torque e potência: Experimentos sem hidrogênio (0 mL/min).

Apêndice VI – Curvas características de torque e potência

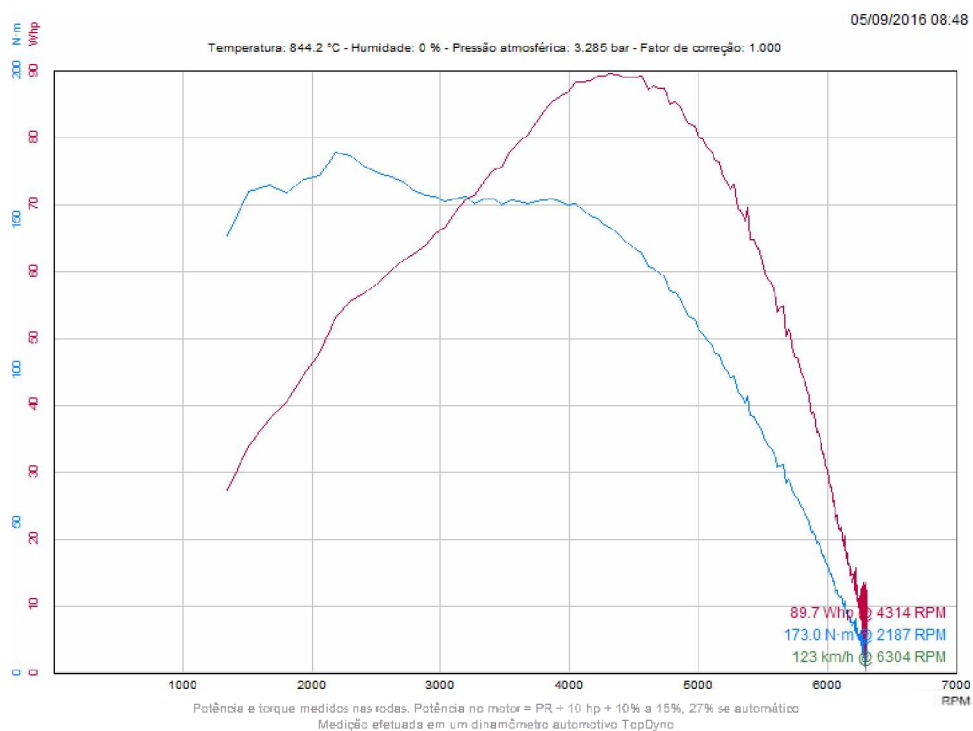


Figura 6B - Curvas características de torque e potência: Experimentos sem hidrogênio (0 mL/min).

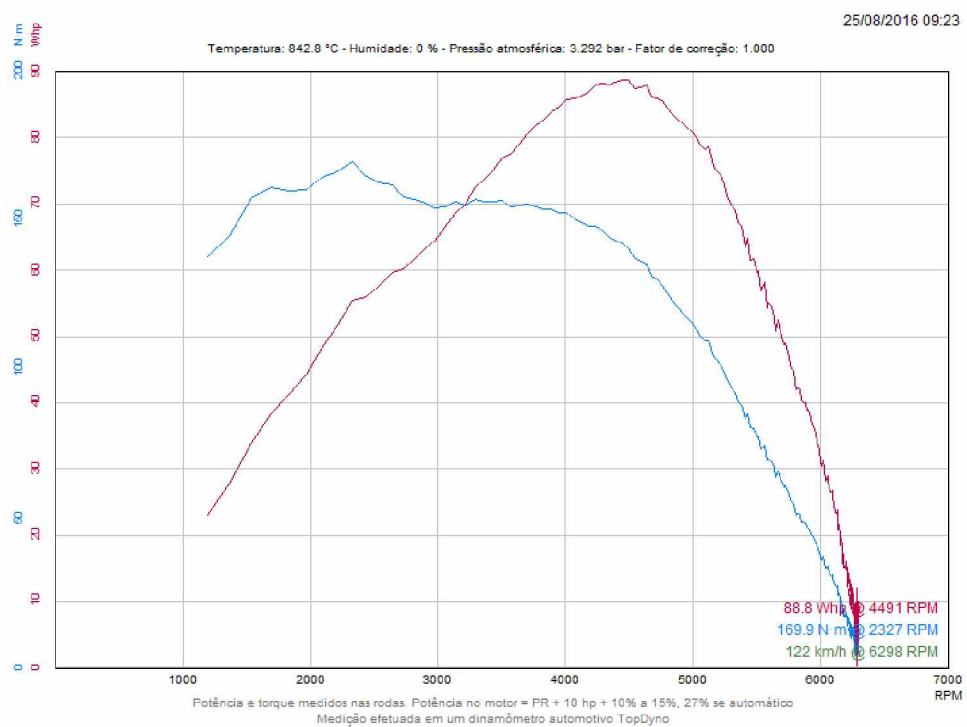


Figura 6C - Curvas características de torque e potência: Experimentos com hidrogênio (150 ± 50 mL/min).

Apêndice VI – Curvas características de torque e potência

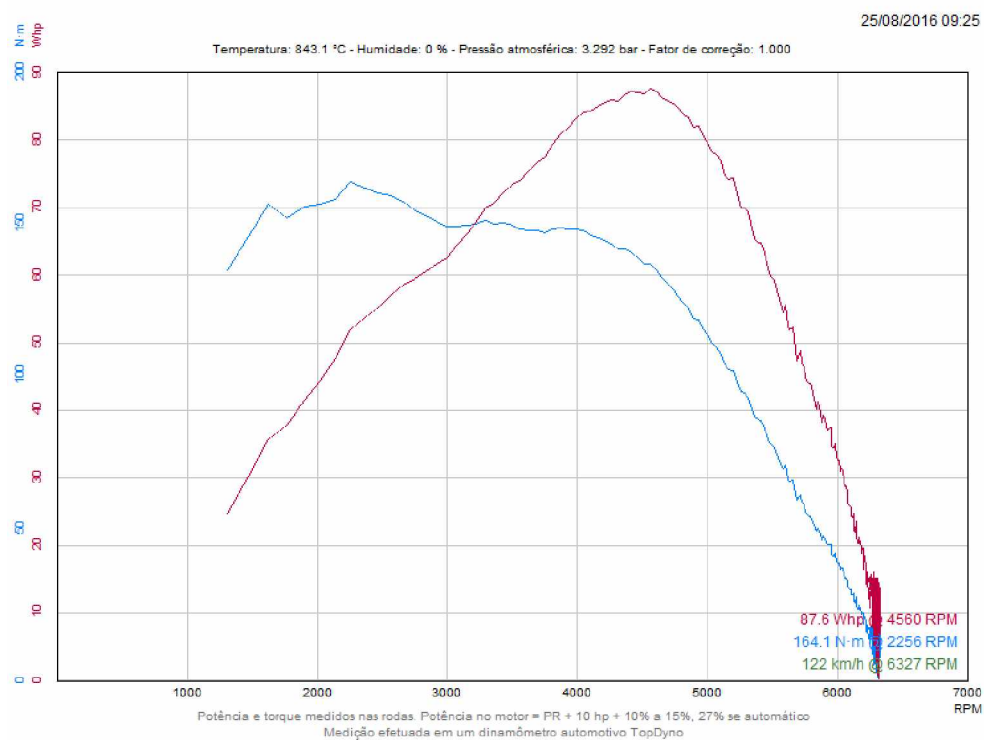


Figura 6D - Curvas características de torque e potência: Experimentos com hidrogênio (150 ± 50 mL/min).

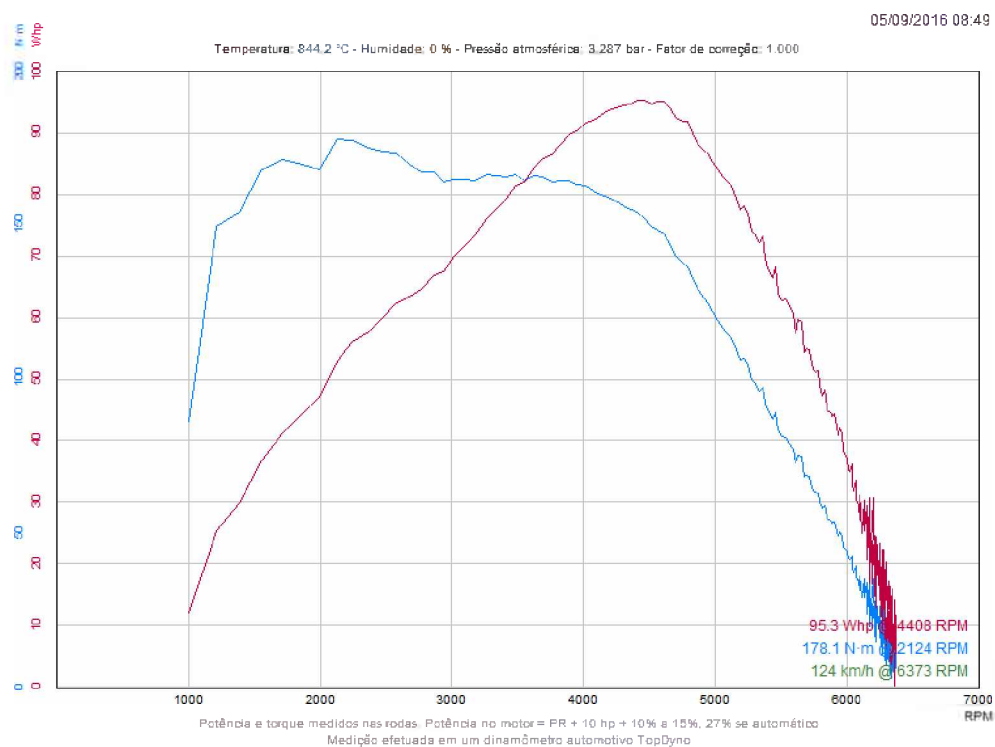


Figura 6E - Curvas características de torque e potência: Experimentos com hidrogênio (300 ± 100 mL/min).

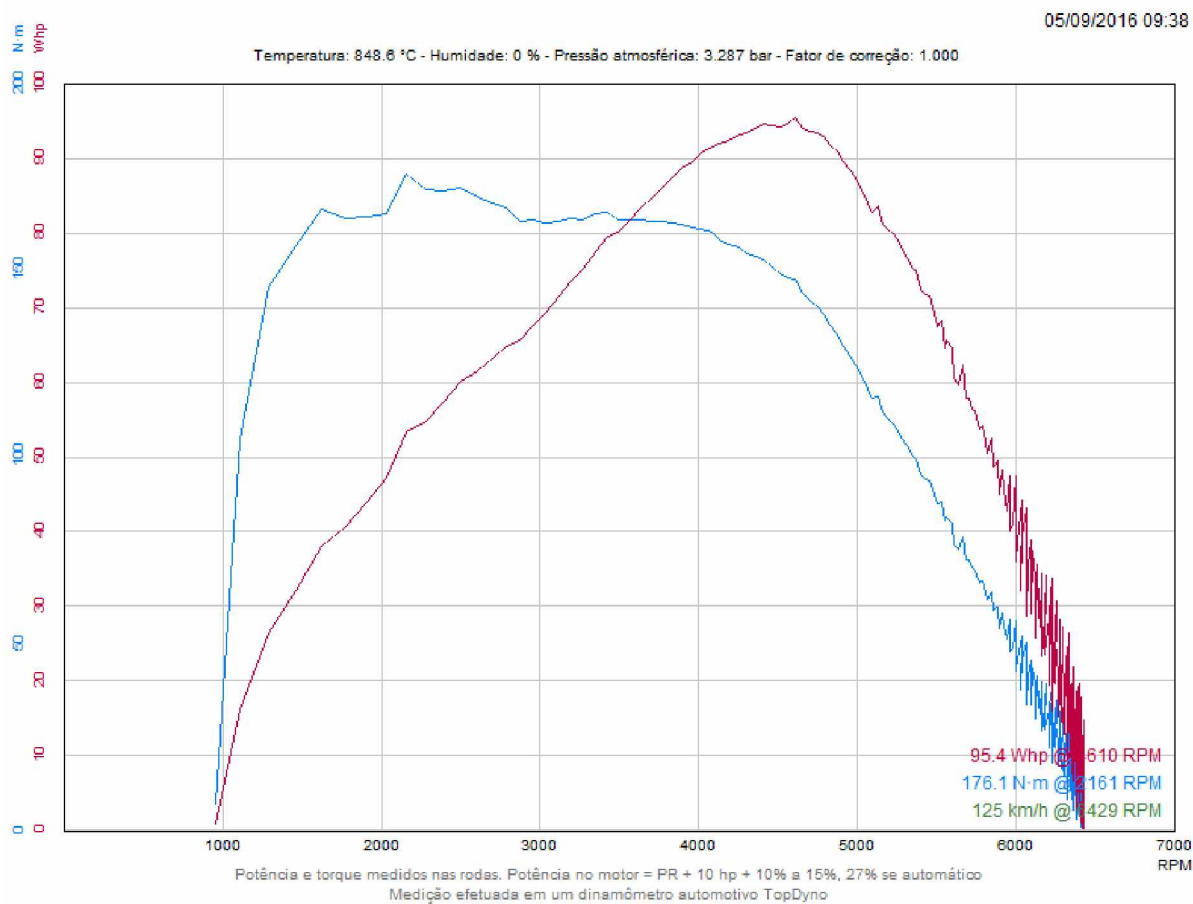


Figura 6F - Curvas características de torque e potência: Experimentos com hidrogênio (300 ± 100 mL/min).

Tabela 6A – Valores de MBP, MBT, K_O e MBP e MBT corrigidos.

Vazão de H ₂ (mL/min)	Réplica	MBP (Whp)	MBT (N.m)	K_O	MBP corrigido (Whp)	MBT corrigido (N.m)	MBP médio (Whp)	MBT médio (N.m)
0	1	88,4	163,4	1,03	91,0	168,3	92,2	174,1
0	2	89,7	173,0	1,04	93,3	179,9		
150 ± 50	1	88,8	169,9	1,03	91,5	174,7	90,9	171,9
150 ± 50	2	87,6	164,1	1,03	90,2	169,0		
300 ± 100	1	95,3	178,1	1,04	99,1	185,2	99,2	184,2
300 ± 100	2	95,4	176,1	1,04	99,2	183,1		

APÊNDICE VII – DADOS NECESSÁRIOS AO CÁLCULO DO CONSUMO ESPECÍFICO DE COMBUSTÍVEL

Na tabela a seguir são apresentados os resultados de vazão mássica e potência efetiva, obtidos conforme a Matriz de Planejamento e necessários ao cálculo do consumo específico de combustível.

Tabela 7A – Vazão mássica (\dot{m}_f) e potência efetiva (P_e) obtidos nos diferentes experimentos.

Experimento	Réplica	X_1	X_2	\dot{m}_f (g/h)	P_e (kW)
1	1	-1	-1	5100	25,27
2	1	-1	0	8880	43,65
3	1	-1	1	15360	60,80
4	1	0	-1	5280	25,21
5	1	0	0	8640	43,90
6	1	0	1	15240	60,45
7	1	1	-1	5880	27,77
8	1	1	0	8520	47,59
9	1	1	1	15120	66,67
10	2	-1	-1	6540	26,49
11	2	-1	0	9840	45,81
12	2	-1	1	15840	63,95
13	2	0	-1	6660	26,06
14	2	0	0	9720	44,78
15	2	0	1	15480	62,62
16	2	1	-1	5100	26,83
17	2	1	0	9240	47,24
18	2	1	1	15120	66,03

APÊNDICE VIII – RESÍDUOS EM FUNÇÃO DOS VALORES PREDITOS PARA CONSUMO ESPECÍFICO DE COMBUSTÍVEL E EMISSÕES DE HC, CO E CO₂

A seguir encontram-se os gráficos de resíduos em função dos valores preditos para o consumo específico de combustível e emissões de HC, CO e CO₂. Os resíduos foram pequenos, variaram aleatoriamente em torno de zero e nenhuma tendência foi observada.

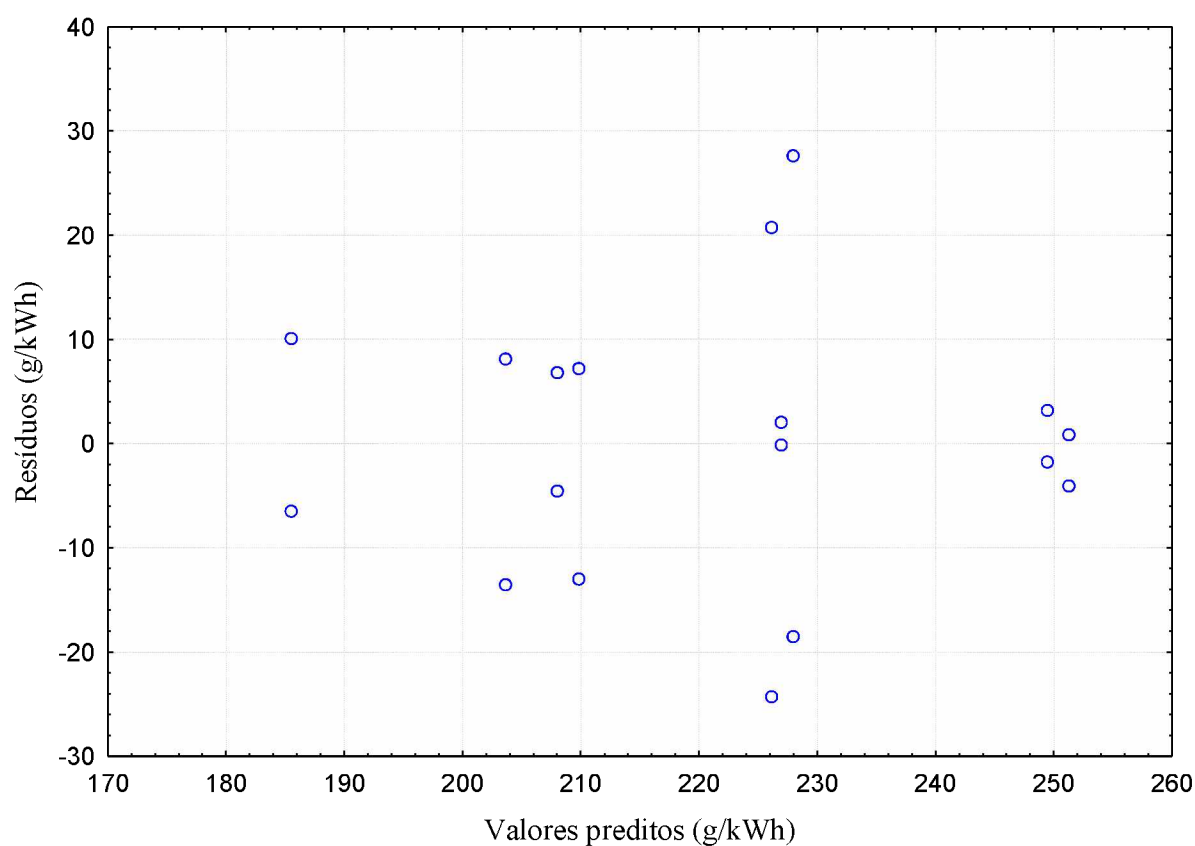


Figura 8A - Resíduos em função dos valores preditos de consumo específico de combustível (SFC).

Apêndice VIII - Resíduos em função dos valores preditos para consumo específico de combustível e emissões de HC, CO e CO₂

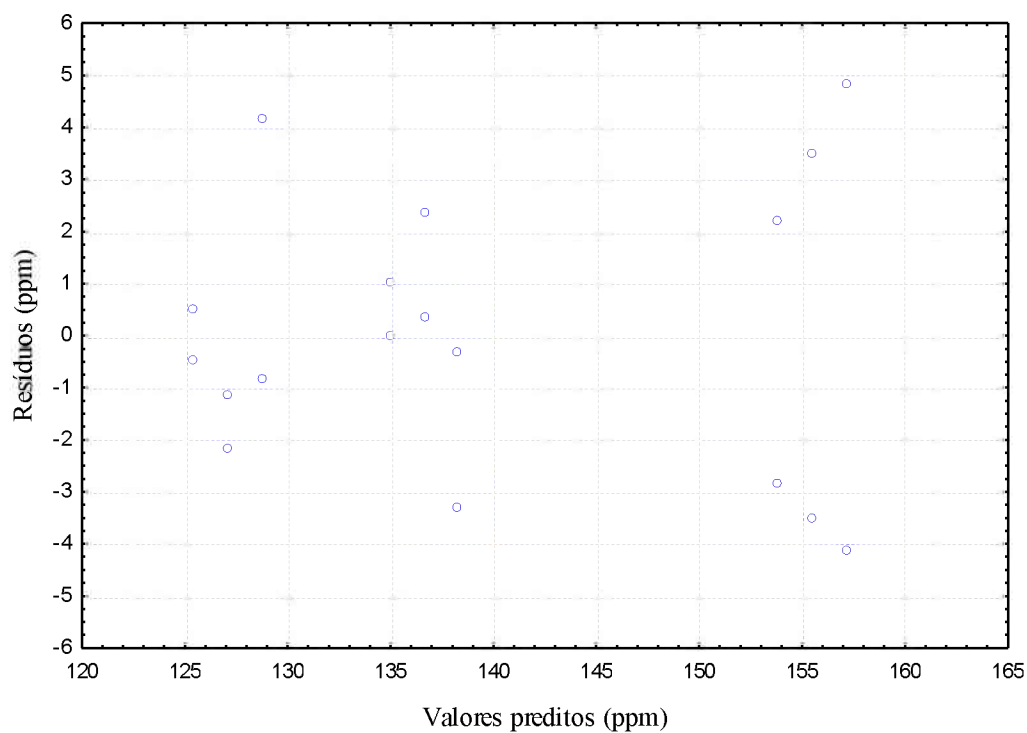


Figura 8B - Resíduos em função dos valores preditos de emissões de hidrocarbonetos não queimados (HC).

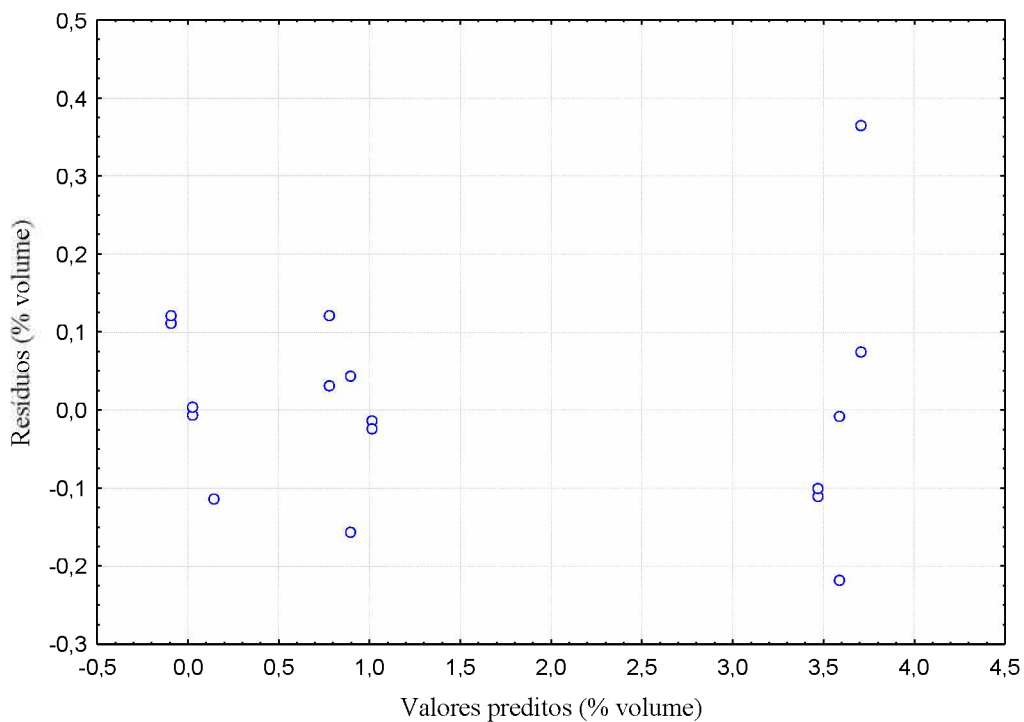


Figura 8C - Resíduos em função dos valores preditos de emissões de monóxido de carbono (CO).

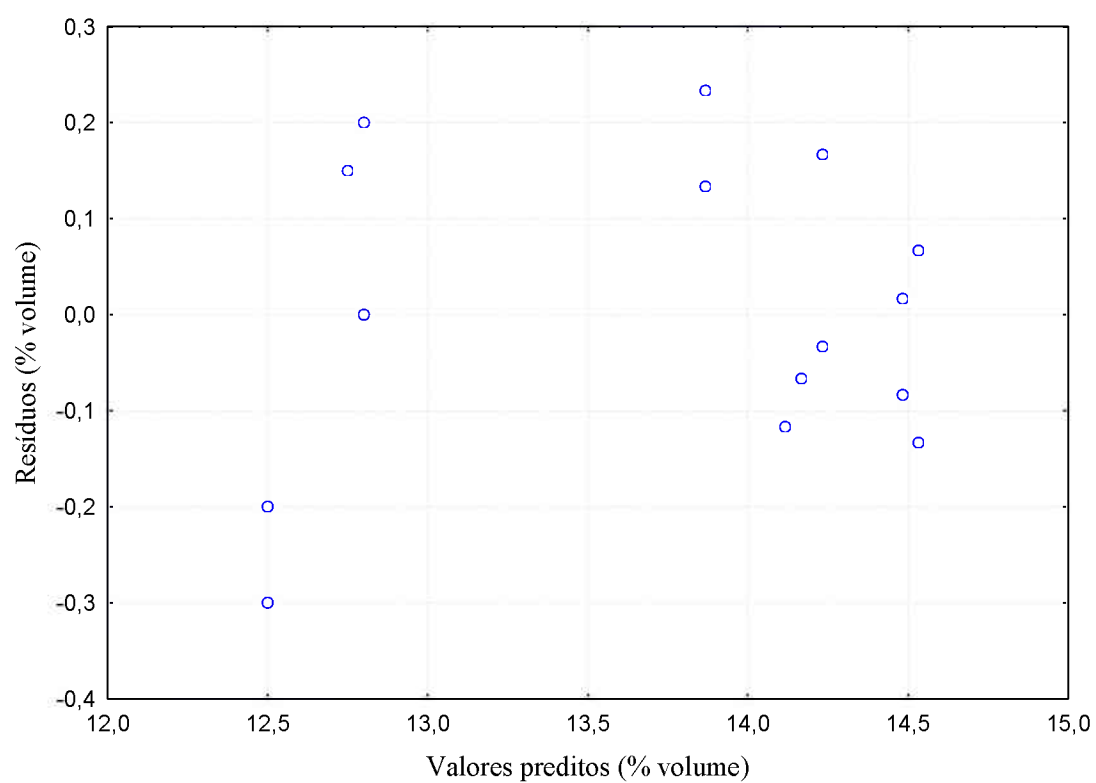


Figura 8D - Resíduos em função dos valores preditos de emissões de dióxido de carbono (CO₂).