



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



PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE ALCALINA
DA ÁGUA E ENERGIA SOLAR

Dayana D'Arc de Fátima Palhares

Uberlândia

2016



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



PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA E ENERGIA SOLAR

Dayana D'Arc de Fátima Palhares

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

2016

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

P161p
2016 Palhares, Dayana D'Arc de Fátima, 1989-
Produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água e energia solar / Dayana D'Arc de Fátima Palhares. - 2016.
101 f. : il.

Orientadores: João Jorge Ribeiro Damasceno, Luiz Gustavo Martins Vieira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

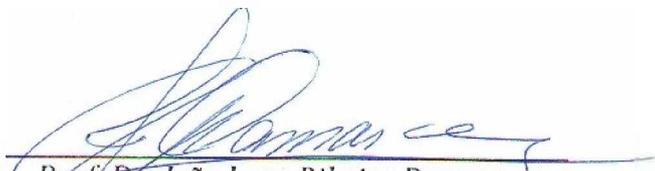
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Energia solar - Teses. 3. Hidrogênio - Teses. 4. Eletrólise - 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.

CDU: 66.0

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 29 DE AGOSTO DE 2016.

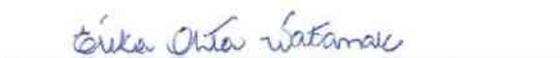
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno
Orientador - PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira
Orientador - PPGEQ/UFU



Prof. Dra. Érika Ohta Watanabe
PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Fábio de Oliveira Arouca
PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Gustavo Otero Prado
ICTE/UFTM

*“O futuro pertence àqueles que acreditam
na beleza de seus sonhos.”*

(Eleanor Roosevelt)

Aos meus amados pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, por todas as bênçãos e pela oportunidade de realização do presente trabalho.

Aos meus pais, pelo amor, carinho, exemplo, dedicação e presença em minha vida.

À minha família, pelo carinho e amor.

Aos professores orientadores, João Jorge Ribeiro Damasceno e Luiz Gustavo Martins Vieira, pela orientação, ajuda, paciência e sabedoria para o desenvolvimento deste trabalho.

Às professoras Carla Eponina Hori e Vicelma Luiz Cardoso pela disponibilidade e auxílio.

Ao professor José Roberto Camacho, pelo auxílio para o melhor entendimento do funcionamento das placas fotovoltaicas.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo incentivo à pesquisa.

À UFU (Universidade Federal de Uberlândia) pela disponibilidade física dos laboratórios e dos materiais para a pesquisa.

Aos técnicos da FEQUI/UFU, por toda a disponibilidade e ajuda.

A todos os colegas de laboratório, pelas conversas, troca de ideias e por toda ajuda.

Aos meus amigos, pelos momentos de alegrias, auxílio e carinho.

Muito obrigada!!

SUMÁRIO

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Simbologia	xiv
Terminologia	xvii
Resumo	xix
Abstract	xx
1 – INTRODUÇÃO	1
2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1 – Hidrogênio	4
2.1.1 – Propriedades e Aplicações	4
2.1.2 – Produção de Hidrogênio por Fontes Renováveis de Energia	6
2.2 – Eletrólise da Água	7
2.2.1 – Características Gerais da Eletrólise	7
2.2.2 – Relações Termodinâmicas	9
2.2.3 – Descrição do Processo	11
2.2.4 – Tipos de Eletrolisadores	15
2.2.5 – Eletrodos e Eletrólitos Usuais na Eletrólise Alcalina	19
2.3 – Energia Solar Fotovoltaica	21
2.3.1 – Recurso Solar	21
2.3.2 – Breve Histórico	26
2.3.3 – Funcionamento das Células Solares	28
2.3.4 – Tipos de Células Solares	29
2.3.5 – Características Elétricas dos Sistemas Fotovoltaicos	30
2.4 – Trabalhos da Literatura	35
3 - METODOLOGIA	42
3.1 – Construção da Unidade Experimental	42
3.1.1 – Célula Eletrolítica	42
3.1.2 – Sistema de Coleta e Amostragem do Hidrogênio	44
3.1.3 – Configuração da Unidade com Fonte de Tensão de Corrente Contínua	46
3.1.4 – Configuração da Unidade com a Placa Fotovoltaica	47
3.1.5 – Localização, Orientação e Inclinação da Placa Fotovoltaica	48

3.2 – Materiais.....	49
3.2.1 – Definição do Tipo e das Concentrações do Eletrólito	49
3.2.2 – Eletrodos	49
3.2.3 – Fonte de Tensão de Corrente Contínua	50
3.2.4 – Placa Fotovoltaica.....	50
3.3 – Metodologia Experimental.....	52
3.3.1 – Experimentos com a Fonte de Tensão de Corrente Contínua.....	52
3.3.2 – Cálculo das Eficiências.....	54
3.3.3 – Análise do Gás Produzido no Cátodo.....	56
3.3.4 – Experimentos com a Placa Fotovoltaica.....	56
3.3.5 – Recomendações de Segurança.....	56
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1 – Experimentos com a Fonte de Tensão de Corrente Contínua.....	58
4.1.1 – Eletrodos de Grafite.....	58
4.1.2 – Eletrodos de Aço Inox	63
4.1.3 – Eletrodos de Monel.....	67
4.1.4 – Comparação entre Eletrodos.....	70
4.2 – Experimentos com a Placa Fotovoltaica	73
4.2.1 – Estimativa do Ponto de Operação do Sistema	73
4.2.2 – Produção de Hidrogênio com a Placa Fotovoltaica.....	75
5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	83
REFERÊNCIAS	85
ANEXOS	90
APÊNDICES	91

LISTA DE FIGURAS

2.1	Energia específica de diferentes combustíveis.....	5
2.2	Esquema de produção de hidrogênio por energia solar fotovoltaica	7
2.3	Corrente elétrica em função da tensão da célula em um sistema eletrolítico.....	8
2.4	Processos envolvidos na reação no eletrodo	8
2.5	Potencial da célula eletrolítica para produção de hidrogênio por eletrólise da água em função da temperatura.....	13
2.6	Componentes da tensão para uma célula alcalina para eletrólise da água	14
2.7	Desenho esquemático de um sistema básico de eletrólise alcalina da água	16
2.8	Desenho esquemático de eletrolisadores do tipo unipolar e bipolar	17
2.9	Movimento da Terra ao redor do Sol e as estações do ano para o Hemisfério Sul.....	21
2.10	Representação esquemática dos ângulos formados entre os raios solares com o plano horizontal e de uma superfície inclinada com o mesmo plano horizontal	23
2.11	Espectro da radiação solar que atinge o topo da atmosfera e o nível do solo da Terra	24
2.12	Componentes da radiação solar.....	25
2.13	Radiação solar global horizontal – média anual	26
2.14	Evolução da potência instalada acumulada em sistemas fotovoltaicos no mundo	27
2.15	Montagem de uma célula solar	29
2.16	Células fotovoltaicas de silício monocristalino, policristalino e amorfo.....	30
2.17	Curvas I-V e P-V para um módulo FV	31
2.18	Curvas I-V para um gerador fotovoltaico	34
2.19	Curvas I-V para um módulo fotovoltaico nas temperaturas de 0°C e 75°C.....	34
2.20	Curvas I-V de um gerador fotovoltaico para três níveis de radiação e curvas de três cargas resistivas.....	35
3.1	Célula eletrolítica	43
3.2	Representação iconográfica da placa de separação entre os eletrodos.	44
3.3	Vista esquemática do sistema de coleta de hidrogênio	45
3.4	Aparato experimental para amostragem de hidrogênio	45
3.5	Unidade experimental com fonte de tensão de corrente contínua.....	46
3.6	Unidade experimental dos experimentos com a placa fotovoltaica.....	47
3.7	Correção do referencial magnético para um local com declinação de -20°	48

3.8	Eletrodos utilizados nos experimentos.....	50
3.9	Fonte de tensão de corrente contínua.....	50
3.10	Placa fotovoltaica de 20 W _p	51
3.11	Multímetros.....	51
3.12	Medidor de irradiância solar.....	52
4.1	Vazão de H ₂ em função da tensão elétrica e concentrações de NaOH para eletrodos de grafite.....	58
4.2	Superfície de resposta para grafite.....	59
4.3	Eficiência em função da tensão aplicada para eletrodos de grafite.....	60
4.4	Eficiência em função da potência aplicada para eletrodos de grafite.....	61
4.5	Eletrodos de grafite após ensaios experimentais.....	62
4.6	Soluções alcalinas antes e após os experimentos com eletrodos de grafite.....	62
4.7	Vazão de H ₂ em função da tensão elétrica e concentrações de NaOH para eletrodos de aço inox.....	63
4.8	Superfície de resposta para aço inox.....	64
4.9	Eficiência em função da tensão aplicada para eletrodos de aço inox.....	65
4.10	Eficiência em função da potência aplicada para eletrodos de aço inox.....	66
4.11	Eletrodos de aço inox antes e após os experimentos.....	66
4.12	Vazão de H ₂ em função da tensão elétrica e concentrações de NaOH para eletrodos de monel.....	67
4.13	Superfície de resposta para monel.....	68
4.14	Eficiência em função da tensão aplicada para eletrodos de monel.....	69
4.15	Eficiência em função da potência aplicada para eletrodos de monel.....	69
4.16	Eletrodos de monel antes e após os experimentos.....	70
4.17	Vazões de H ₂ para eletrodos de grafite, monel 400 e aço inox 304 para 2,0 V.....	71
4.18	Vazões de H ₂ para eletrodos de grafite, monel 400 e aço inox 304 para 2,7 V.....	71
4.19	Vazões de H ₂ para eletrodos de grafite, monel 400 e aço inox 304 para 3,4 V.....	72
4.20	Curvas I-V do eletrolisador e da placa fotovoltaica.....	74
4.21	Irradiância e vazão de H ₂ em função da hora do dia no Experimento 1.....	76
4.22	Produção acumulada de H ₂ em função da hora do dia no Experimento 1.....	77
4.23	Irradiância e vazão de H ₂ em função da hora do dia no Experimento 2.....	78
4.24	Produção acumulada de H ₂ em função da hora do dia no Experimento 2.....	78
4.25	Irradiância e vazão de H ₂ em função da hora do dia no Experimento 3.....	79

4.26	Produção acumulada de H ₂ em função da hora do dia no Experimento 3	80
4.27	Irradiância e vazão de H ₂ em função da hora do dia no Experimento 4	81
4.28	Produção acumulada de H ₂ em função da hora do dia no Experimento 4	81

LISTA DE TABELAS

2.1	Potenciais padrões de eletrodos a 25°C.....	10
2.2	Eletrodos utilizados na eletrólise alcalina.....	20
3.1	Dados elétricos do módulo fotovoltaico	51
3.2	Níveis do planejamento 3 ²	52
3.3	Matriz de planejamento do tipo 3 ² para eletrodos de grafite.	53
3.4	Matriz de planejamento do tipo 3 ² para eletrodos de aço inox 304	53
3.5	Matriz de planejamento do tipo 3 ² para eletrodos de monel 400.....	54

SIMBOLOGIA

- A – área do eletrodo [cm^2]
A_p – área da placa fotovoltaica [m^2]
A_c – área da célula fotovoltaica [m^2]
C – concentração de NaOH [mol.L^{-1}]
E – máximo potencial elétrico entre dois eletrodos [V]
E⁰ – potencial de eletrodo padrão [V]
PC – poder calorífico do hidrogênio [kJ.g^{-1}]
PCS – poder calorífico superior de hidrogênio [kJ.g^{-1}]
E_{célula} – potencial elétrico total da célula eletrolítica [V]
E_{eq} – potencial elétrico de equilíbrio [V]
E_{rev} – potencial elétrico reversível [V]
F – constante de Faraday [C.mol^{-1}]
FF – Fator de Forma [-]
g – aceleração gravitacional [cm.s^{-2}]
G – irradiância solar incidente [W.m^{-2}]
ΔG – Energia Livre de Gibbs [kJ.mol^{-1}]
ΔG⁰ – Energia Livre de Gibbs padrão [kJ.mol^{-1}]
H_{água} – altura da coluna de água no coletor [cm]
ΔH – variação da entalpia [kJ.mol^{-1}]
ΔH⁰ – Entalpia padrão da reação [kJ.mol^{-1}]
I – corrente elétrica [A]
I_L – corrente fotogerada [A]
I_{mp} – corrente no ponto de máxima potência [A]
I_{sc} – corrente de curto circuito [A]
I_{scstc} – corrente de curto-circuito do módulo nas condições-padrão de ensaio (STC) [A]
I₀ – corrente de saturação reversa do diodo [A]
j – densidade de corrente [A.cm^{-2}]
k – constante de Boltzmann [$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$]
m – massa de hidrogênio [g]
MM – massa molar [g.mol^{-1}]
n_i – fator de idealidade do diodo [-]
n – número de elétrons envolvidos na reação [-]

P_{atm} – pressão atmosférica [dyna.cm^{-2}]
 $P_{gás}$ – pressão do gás [dyna.cm^{-2}]
 P_{mp} – potência máxima ou de pico [W_p]
 q – carga do elétron [C]
 Q – energia térmica [kJ.mol^{-1}]
 Q_m – vazão mássica de hidrogênio [g.s^{-1}]
 Q_v – vazão volumétrica de hidrogênio [mL.s^{-1}]
 r – taxa da reação química [$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$]
 R – constante universal dos gases [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
 R_E – resistência elétrica [Ω]
 $R_{célula}$ – resistência da célula [Ω]
 R_s – resistência em série [Ω]
 R_p – resistência em paralelo [Ω]
 ΔS – variação de entropia [$\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
 ΔS^0 – Entropia padrão da reação [$\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
 Δt – intervalo de tempo experimental [s]
 T – temperatura absoluta [K]
 $T_{média}$ – temperatura experimental média [$^{\circ}\text{C}$]
 V – tensão elétrica [V]
 V_H – volume de hidrogênio produzido [cm^3]
 V_{mp} – tensão no ponto de máxima potência [V]
 V_{oc} – tensão de circuito aberto [V]
 V_{rev} – tensão reversível [V]
 V_{tn} – tensão termoneutra [V]
 $V_{\Delta H}$ – tensão da entalpia [V]

Siglas

AM – Massa de ar (*Air Mass*)
CG – Cromatografia gasosa
DC – Corrente contínua (*Direct current*)
DCO – *Direct Connection Optimization*
DDC – *DC-DC Converter Optimization*
FV – Fotovoltaico (a)

Nm^3 – Normal metro cúbico, equivale a 1 m^3 de gás a 273,15 K e 1 atm

O_x – espécies oxidadas [-]

R_{ed} – espécies reduzidas [-]

PEM – Eletrolisadores de Membrana Polimérica (*Proton Exchange Membrane*)

SOE – Eletrolisadores de óxido sólido (*Solid Oxide Electrolysers*)

SPPM – Seguidor do Ponto de Máxima Potência

STC – Condições Padrão de Ensaio (*Standard Test Conditions*)

Letras gregas

α – altura ou elevação solar [$^\circ$]

β – inclinação da superfície de captação [$^\circ$]

ε – força eletromotriz [V]

η – sobrepotencial do eletrodo [V]

$\eta_{\text{eletrolisador}}$ – eficiência do eletrolisador [%]

η_{total} – eficiência do sistema eletrolisador e placa FV [%]

γ – ângulo azimutal da superfície [$^\circ$]

γ_s – ângulo azimutal do Sol [$^\circ$]

θ_z – ângulo zenital [$^\circ$]

θ – ângulo de incidência [$^\circ$]

$\rho_{\text{água}}$ – densidade da água [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

ω – ângulo horário do Sol ou hora angular [$^\circ$]

TERMINOLOGIA

A definição de termos usuais na eletroquímica é apresentada por Zoski (2007). São descritos a seguir os conceitos mais correlatos com o presente trabalho.

- **Ânodo:** Eletrodo onde ocorre a reação de oxidação.
- **Cátodo:** Eletrodo onde ocorre a reação de redução.
- **Potencial da célula (E [V]):** A soma dos potenciais elétricos em uma célula eletroquímica que contabiliza todos os processos de oxirredução nos eletrodos.
- **Célula Eletroquímica:** Dispositivo no qual há a presença de correntes faradaicas como resultado de reações de oxirredução. Pode ser uma célula galvânica, quando as reações são espontâneas, ou uma célula eletrolítica, quando as reações não são espontâneas.
- **Célula Eletrolítica:** Dispositivo que converte a energia elétrica em energia química. Consiste em pelo menos dois eletrodos e uma solução eletrolítica. O cátodo é negativo comparado com o ânodo.
- **Potencial de Equilíbrio (E_{eq} [V]):** O potencial associado com o eletrodo quando todos os processos de oxirredução estão em equilíbrio. A corrente é zero nessas condições e o potencial de eletrodo é dado pela Equação de Nernst.
- **Célula a combustível:** Dispositivo semelhante a uma célula galvânica utilizado para conversão da energia química em eletricidade, mantido pelo fornecimento constante de reagentes químicos de fora da célula.
- **Célula galvânica:** Dispositivo que produz eletricidade por meio da energia química. Consiste de dois eletrodos (ânodo e cátodo) e de uma solução eletrolítica. O cátodo é positivo comparado com o ânodo.
- **Semi-célula:** O compartimento do ânodo ou do cátodo de uma célula eletroquímica, incluindo todas as reações que ocorrem no eletrodo em particular.
- **Semirreação:** A reação de oxirredução que ocorre em uma semi-célula, no ânodo ou no cátodo.
- **Sobrepotencial (η [V]):** Desvio do eletrodo/potencial da célula do seu valor de equilíbrio, $\eta = E - E_{eq}$. Pode ser um valor positivo ou negativo.
- **Oxidação:** Refere-se ao processo no qual as espécies químicas perdem um ou mais elétrons. É o inverso da redução.
- **Redução:** Refere-se ao processo no qual as espécies químicas ganham um ou mais elétrons. É o inverso da oxidação.

- Redox: Processo que envolve a redução e a oxidação.

RESUMO

O hidrogênio é um combustível limpo, com alto poder calorífico superior (141,86 kJ/g a 25°C e 1 atm) e apresenta apenas água como produto de combustão. A eletrólise da água é um processo relativamente simples para produção de hidrogênio e, quando realizada por fontes de energia renováveis, como a hidráulica, a eólica e a solar fotovoltaica, é considerada um processo sustentável e vantajoso. Por isso, o presente trabalho teve como objetivo estudar a produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água e energia solar fotovoltaica nas condições meteorológicas de Uberlândia (MG). Para tanto, foi projetada uma célula eletrolítica no formato cilíndrico, de volume aproximado de 675 cm³, com uma placa de separação entre os eletrodos. Inicialmente, testes de bancada foram realizados com uma fonte de tensão de corrente contínua a partir de eletrodos de grafite, aço inox 304 e monel 400, combinados com soluções eletrolíticas de hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 2,0, 3,5 e 5,0 mol/L. Dessa investigação preliminar, as máximas produções de hidrogênio encontradas para os eletrodos de grafite, aço inox 304 e monel 400 foram 4,86, 10,40 e 8,12 mL/min, respectivamente. Verificou-se que os eletrodos de aço inox 304 apresentaram as maiores vazões de hidrogênio na faixa de tensões e concentrações de eletrólito estudadas. Após tratamento estatístico das informações experimentais, verificou-se que as condições que maximizaram a produção de hidrogênio eram obtidas com eletrodos de aço inox submetidos a uma tensão elétrica de 3,4 V e a concentração de NaOH de 5,0 mol/L. Portanto, os experimentos com a placa fotovoltaica foram conduzidos com os eletrodos de aço inox 304 e NaOH a 5,0 mol/L das 10h às 14h. Nas condições meteorológicas estudadas, foram produzidos cerca de 2 L de hidrogênio em dias com irradiância média de 808 W/m². A eficiência total nesses dias foi em torno de 1,12%. Verificou-se que a nebulosidade foi o fator que mais interferiu na vazão de hidrogênio. Os gases produzidos no cátodo foram analisados em cromatografia gasosa e foram encontrados percentuais de hidrogênio de 98,8 ± 0,4%, o que mostra que a placa de separação entre os eletrodos foi eficaz para evitar que os gases do ânodo se misturassem com os do cátodo. Por fim, concluiu-se que o sistema projetado foi capaz de produzir hidrogênio com pureza significativa por meio da energia solar fotovoltaica.

Palavras-chaves: eletrólise, hidrogênio, luz solar, energia fotovoltaica.

ABSTRACT

Hydrogen is a clean fuel, with high heating value (141.86 kJ / g at 25 ° C and 1 atm) and water is the combustion product. Electrolysis of water is a simple process in order to produce hydrogen. When performed by renewable energy sources such as hydro, wind and solar photovoltaic, it is considered a sustainable and advantageous process. The present study aimed to produce hydrogen by alkaline electrolysis of water coupled to a photovoltaic cell solar energy in Uberlandia (MG). The electrolytic cell was cylindrical with approximate volume of 675 cm³ with separation plate between the electrodes. Experiments were performed with a DC supply voltage with graphite, stainless steel 304 and monel400 electrodes, combined with electrolytic solutions of sodium hydroxide (NaOH) in concentrations of 2.0, 3.5 and 5.0 mol/L. In this preliminary investigation, the maximum hydrogen production for graphite electrodes, stainless steel 304 and monel 400 were 4.86, 10.40 and 8.12 mL/min, respectively. Stainless steel 304 electrodes produced the highest hydrogen flow in the range of voltage and electrolyte concentration studied. Statistical design of the experimental data was performed and the conditions which maximized the hydrogen production were obtained with stainless steel electrodes with a voltage of 3.4 V and the concentration of 5.0 mol/L NaOH. In this way, experiments with photovoltaic plate were conducted with stainless steel electrodes 304 and NaOH 5.0 mol/L at 10 AM to 2 PM. In weather conditions studied, about 2 L of hydrogen were produced with average irradiance in the days of 808 W/m². The total efficiency was around 1.12%. It was found that the cloudiness was the most important factor which interfered in the hydrogen flow. The gases produced on the cathode were analyzed by gas chromatography and were determined a percentage of hydrogen of 98.8 ± 0.4%, which showed that the separation plate between electrodes was effective to prevent the mixing of the gases from anode gas to the cathode. Therefore, the designed system was able to produce hydrogen with significant purity using a photovoltaic solar energy.

Keywords: electrolysis, hydrogen, sunlight, photovoltaic energy.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Muitos especialistas têm relacionado a emissão de gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4), ao aumento da temperatura média anual do planeta, fenômeno chamado de aquecimento global. Além disso, a poluição gerada na queima dos combustíveis fósseis prejudica tanto a saúde humana como o meio ambiente e as diversas formas de vida existentes. Associados à questão ambiental, o aumento do preço do petróleo e o crescimento da demanda energética mundial são fatores que evidenciam a necessidade do uso de fontes de energias renováveis (CGEE, 2010).

Dentre as fontes de energias renováveis, o hidrogênio (H_2) é considerado uma alternativa à utilização dos combustíveis fósseis nos transportes, já que apresenta impactos ambientais mínimos (CGEE, 2010). O hidrogênio é um combustível limpo, com poder calorífico superior de 141,86 kJ/g, a 25°C e 1 atm, (SANTOS, F. A. C. M.; SANTOS, F. M. S. M., 2015), produz apenas água como produto de combustão e pode ser utilizado em células a combustível. A chamada economia de hidrogênio prevê um novo paradigma econômico que se baseia no hidrogênio como vetor energético e não mais em uma economia dependente quase em sua totalidade de recursos não renováveis (CGEE, 2010).

O hidrogênio não é encontrado em sua forma livre na natureza, mas combinado a outros elementos químicos para compor muitas moléculas, tais como a água e o gás natural, o que requer um processamento químico para sua obtenção. Segundo Suleman *et al.* (2015), 48% do hidrogênio são obtidos pelo gás natural, 30% pela indústria do petróleo, 18% pela gaseificação do carvão, 3,9% pela eletrólise e 0,1% por outros processos. A produção por fontes não renováveis é mais viável economicamente, porém não elimina a dependência dos combustíveis fósseis e ainda há a emissão de gases de efeito estufa no decorrer do processo produtivo. Já a produção de hidrogênio por fontes renováveis pode reduzir significativamente os impactos ambientais.

A eletrólise da água é um processo relativamente simples para obtenção de hidrogênio, com pureza de até 99,999% em volume (URSÚA *et al.*, 2012) a depender da secagem e eliminação de impurezas do gás. Na eletrólise da água, os gases hidrogênio e oxigênio são gerados pela aplicação de uma corrente elétrica contínua que promove a dissociação da molécula de água por meio de reações de oxirredução. A eletrólise da água combinada com

fontes de energias renováveis, como a hidráulica, eólica e solar fotovoltaica, é considerada uma forma limpa e sustentável de produção de hidrogênio (ZENG; ZHANG, 2010).

No Brasil, a maior parte da energia elétrica é gerada por meio das usinas hidroelétricas. Ainda que sejam consideradas fontes de energia renováveis e limpas, elas possuem impactos ambientais associados com o alagamento de grandes áreas cultiváveis. O país possui grande potencial eólico – excetuando-se algumas regiões, como quase toda a região amazônica e central do país, nas quais não há boas condições de vento para a geração de eletricidade – e, por ser localizado em grande parte na região intertropical, apresenta também condições ótimas para o aproveitamento solar ao longo do ano (PEREIRA *et al.*, 2006).

Segundo Zeng e Zhang (2010), a produção de hidrogênio por eletrólise da água necessita de melhorias em eficiência energética, segurança, durabilidade, operabilidade, portabilidade e redução dos custos de instalação e operação. Para Ursúa *et al.* (2012), os eletrolisadores alcalinos estão bem desenvolvidos para a produção a partir de fontes renováveis com taxas significativas, contudo, num contexto da economia de hidrogênio, a capacidade de produção das unidades de eletrólise precisam ser maiores do que as existentes atualmente. Esses fatores motivam a pesquisa e o desenvolvimento para a produção de hidrogênio por eletrólise da água.

Tendo em vista a questão ambiental e a necessidade de propor soluções energéticas mais sustentáveis, o presente trabalho foi desenvolvido com o intuito de estudar a geração de hidrogênio por um método simples e sem emissão de gases poluentes. A eletrólise da água com a energia solar fotovoltaica elimina a dependência de fontes externas de energia, pois a placa fotovoltaica pode ser conectada diretamente em um sistema eletrolítico. A abundância da energia solar no país também contribui para a viabilidade desse processo de produção de hidrogênio.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo geral estudar a produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água e energia solar, e como objetivos específicos:

- Construir uma célula eletrolítica;
- Avaliar as condições de operação que maximizam a produção de hidrogênio na célula eletrolítica construída;
- Encontrar as eficiências do processo e a pureza do gás obtido;

- Quantificar a produção de hidrogênio com uma placa fotovoltaica de silício conectada diretamente na célula eletrolítica;
- Avaliar a influência da radiação solar na produção de hidrogênio.

A fim de atingir os objetivos propostos, no capítulo 2 do presente trabalho – Fundamentação Teórica – realizou-se um levantamento teórico sobre as características gerais do hidrogênio, a eletrólise da água, a energia solar fotovoltaica e uma revisão bibliográfica sobre a produção de hidrogênio por eletrólise da água e energia solar. No capítulo 3 – Metodologia – foram descritos a unidade experimental projetada e o planejamento experimental proposto. No capítulo 4 – Resultados e Discussão – foram apresentados os resultados quantitativos e qualitativos observados para as variáveis estudadas, a escolha da configuração que maximizou a produção de hidrogênio e a avaliação da produção de hidrogênio com a placa fotovoltaica. Por fim, no capítulo 5 – Conclusões e Sugestões – foram apresentadas as conclusões e as projeções para futuros trabalhos, visando a uma melhor eficiência energética deste processo de produção de hidrogênio.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados os principais fundamentos teóricos para o desenvolvimento do projeto de produção de hidrogênio por eletrólise da água e energia solar. Ele é dividido em quatro partes: características gerais do hidrogênio, eletrólise da água, energia solar fotovoltaica e revisão bibliográfica.

Inicialmente, são descritas as características gerais do hidrogênio, algumas de suas aplicações industriais e suas formas produção por fontes renováveis de energia. Em seguida, é feita uma abordagem sobre as características gerais do processo de eletrólise, as relações termodinâmicas, o processo de eletrólise da água, os principais tipos de eletrolisadores desenvolvidos e, por fim, são destacados os tipos de eletrodos e eletrólitos utilizados na eletrólise alcalina da água.

No tema seguinte, faz-se uma descrição sobre a energia solar fotovoltaica, com destaque inicial para as características gerais da radiação solar, e, posteriormente, sobre o funcionamento das placas fotovoltaicas, que convertem a energia solar em energia elétrica.

No último assunto abordado, realiza-se uma revisão bibliográfica sobre os trabalhos em que foi estudada a eletrólise da água para produção de hidrogênio, utilizando como fonte de energia para a eletrólise a energia solar proveniente das placas fotovoltaicas e outros em que foi estudado o processo eletrolítico de produção de hidrogênio.

2.1 – Hidrogênio

2.1.1 – Propriedades e Aplicações

O hidrogênio é o elemento químico mais simples e mais leve da Tabela Periódica. É encontrado no meio terrestre combinado com outras substâncias químicas, como a água e o gás natural. A densidade do gás é $0,0899 \text{ kg/Nm}^3$, valor 15 vezes mais leve do que a densidade do ar. É um gás incolor, inodoro e não tóxico, embora bastante reativo. Os limites de inflamabilidade no ar são de 4 a 75% em volume, e no oxigênio de 4 a 95% em volume (FUKUROZAKI, 2011; SULEMAN *et al.*, 2015; ÚRSUA *et al.*, 2012).

O hidrogênio é o combustível com maior quantidade de energia por unidade de massa, com poder calorífico superior de $3,54 \text{ kWh/Nm}^3$ ($39,42 \text{ kWh/kg}$). A energia liberada na combustão do gás por unidade de massa é de 2 a 3 vezes maior do que a fornecida por outros

combustíveis como biodiesel, metanol, etanol, gás natural e gás liquefeito de petróleo. Na Figura 2.1 encontram-se os valores dos poderes caloríficos superiores por unidade de massa para alguns combustíveis (SULEMAN *et al.*, 2015; ÚRSUA *et al.*, 2012).

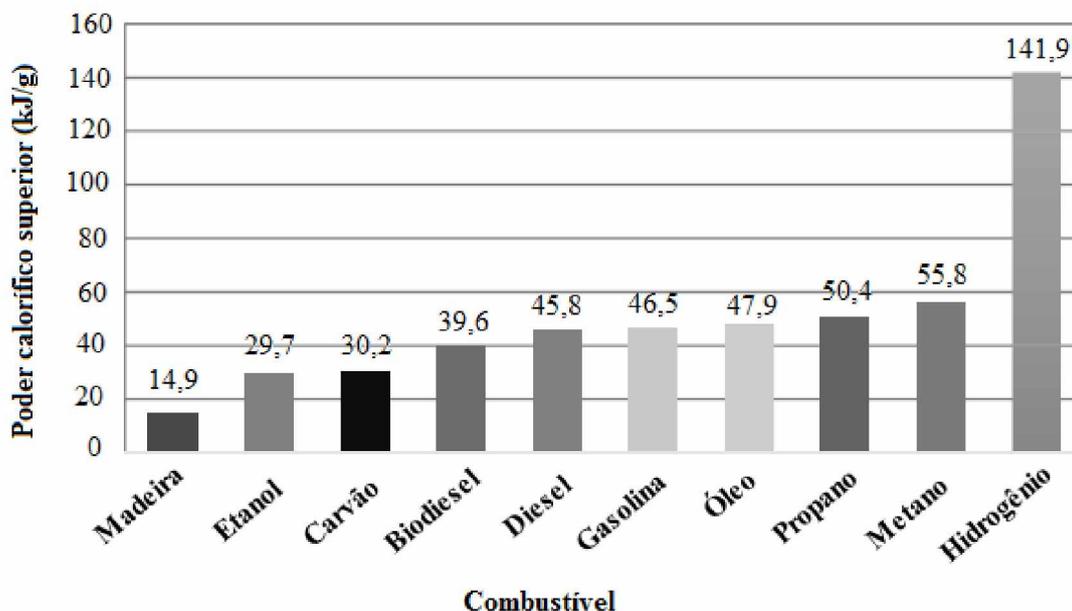


Figura 2.1: Energia específica de diferentes combustíveis, adaptado de Suleman *et al.* (2015).

Além disso, o hidrogênio é um combustível limpo, com apenas água como produto de combustão. É um portador de energia de alta qualidade que pode ser aplicado em células a combustível. Pode ser obtido por várias fontes de energia, sendo a mais atrativa de todas a energia renovável, e pode ser armazenado na forma gasosa, líquida e como hidretos de metal a depender do tipo de uso final (SULEMAN *et al.*, 2015; ZENG; ZHANG, 2010).

Industrialmente, o hidrogênio é utilizado no refino do petróleo, na produção de amônia e, menos frequentemente, no refino de metais como níquel, tungstênio, molibdênio, cobre, zinco, urânio e chumbo (ZENG; ZHANG, 2010). Pode ser aplicado também para transporte, aquecimento e geração de energia (SULEMAN *et al.*, 2015).

A chamada economia de hidrogênio considera um cenário futuro em que o hidrogênio será produzido por meio de processos ambientais limpos e de baixo custo devido ao uso de energias renováveis (ÚRSUA *et al.*, 2012). Atualmente, cerca de 48% do hidrogênio é produzido pelo gás natural, 30% pela indústria do petróleo, 18% pela gaseificação do carvão, 3,9% pela eletrólise e 0,1% por outros processos (SULEMAN *et al.*, 2015). A produção de hidrogênio por fontes não renováveis como os combustíveis fósseis emite gases de efeito

estufa, assim, para reduzir o impacto ambiental, formas de produção de hidrogênio por fontes renováveis são mais adequadas no contexto da economia de hidrogênio.

2.1.2 – Produção de Hidrogênio por Fontes Renováveis de Energia

A produção de hidrogênio por fontes renováveis é possível em processos biológicos, como a fermentação da biomassa, e também pela água, em processos de eletrólise, decomposição térmica e decomposição fotocatalítica (ÚRSUA *et al.*, 2012).

Em curto prazo, a biomassa será o substituto mais provável do petróleo. Entre suas fontes incluem-se resíduos de animais, resíduos municipais sólidos, resíduos da agricultura, resíduos de papel, serragem e plantas aquáticas. Algumas das tecnologias para produção de hidrogênio pela biomassa são a gaseificação, a pirólise, a extração supercrítica, a liquefação, a hidrólise, entre outras (SULEMAN *et al.*, 2015).

A água é outro recurso renovável de grande interesse para produção de hidrogênio. A eletrólise baseia-se na geração de hidrogênio e oxigênio com a aplicação da corrente elétrica, a qual pode ser fornecida por fontes de energias renováveis. O hidrogênio gerado por esta tecnologia pode chegar à pureza de 99,999% em volume após passar por um processo de secagem e remoção de impurezas de oxigênio (ÚRSUA *et al.*, 2012).

A decomposição térmica fundamenta-se na dissociação da molécula de água pelo calor. A produção direta requer temperaturas acima de 2500°C aproximadamente, mas ciclos termoquímicos com diferentes reações intermediárias produzem hidrogênio em temperaturas mais baixas, por volta de 850 a 1000°C. Esse processo possui algumas desvantagens associadas com a recombinação do hidrogênio com o oxigênio, problemas de corrosão e dificuldades nas trocas térmicas. Na decomposição fotocatalítica, o hidrogênio é obtido pela incidência de raios solares em semicondutores imersos em soluções aquosas (ÚRSUA *et al.*, 2012).

A combinação de energia solar fotovoltaica com a eletrólise da água é um método relativamente simples de se obter hidrogênio. A eletricidade gerada pelas placas fotovoltaicas pode ser diretamente aplicada no sistema eletrolítico, como é mostrado esquematicamente na Figura 2.2.

A energia armazenada no gás pode ser utilizada posteriormente para o fornecimento de energia elétrica por meio das células a combustível, eliminando a intermitência inerente da energia solar (FUKUROZAKI, 2011).

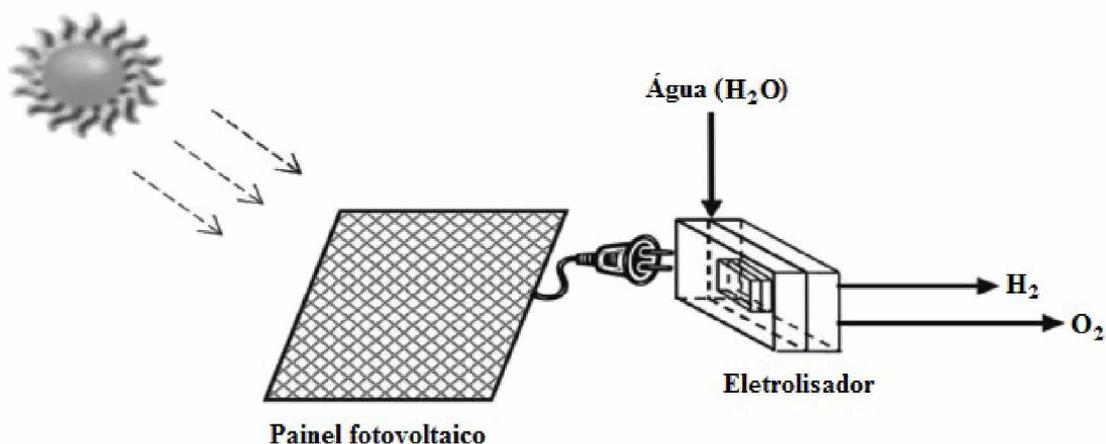


Figura 2.2: Esquema de produção de hidrogênio por energia solar fotovoltaica, adaptado de Suleman *et al.*, (2015).

2.2 – Eletrólise da Água

2.2.1 - Características Gerais da Eletrólise

A eletrólise é um processo químico não espontâneo no qual ocorre a decomposição eletroquímica de uma substância pela passagem da corrente elétrica, ou seja, a conversão de energia elétrica em energia química (HAMANN *et al.*, 2007).

A corrente elétrica que flui em um sistema eletroquímico promove reações de oxidação e redução das espécies envolvidas. Um sistema eletroquímico possui, no mínimo, dois condutores eletrônicos (chamados de eletrodos) imersos em um condutor eletrolítico (eletrólito). Os eletrodos e os eletrólitos são componentes básicos nos quais ocorrem os fenômenos eletroquímicos, podendo participar ou não das reações químicas (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

Para que a corrente elétrica no sistema aumente de forma significativa, é necessário que a diferença de potencial entre os dois eletrodos exceda um valor mínimo, como é mostrado na Figura 2.3. O potencial de decomposição geralmente varia de 1 a 4 volts a depender do eletrólito utilizado (HAMANN *et al.*, 2007).

Reações eletrolíticas são caracteristicamente heterogêneas. A taxa de reação depende da área do eletrodo, ou da área da fronteira, como é mostrado na Equação 2.1 (ZOSKI, 2007).

$$r = \frac{I}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (2.1)$$

Na Equação 2.1, r é a taxa da reação, em mol/(cm².s), A é a área do eletrodo, em cm², e j é a densidade de corrente, em A/cm².

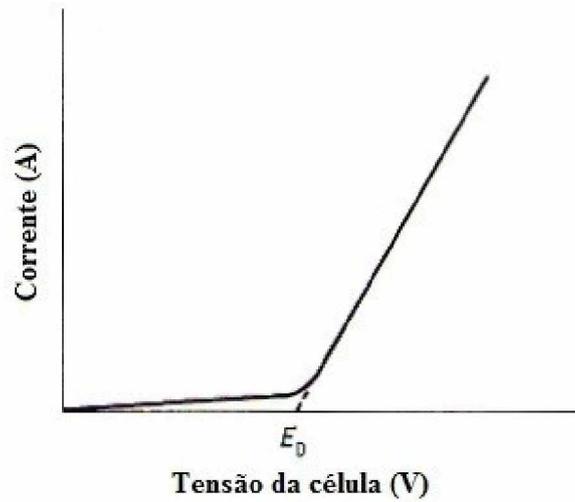


Figura 2.3: Corrente elétrica em função da tensão da célula em um sistema eletrolítico. E_D é o potencial de decomposição, adaptado Hamann *et al.* (2007).

Uma reação genérica de oxirredução é apresentada na Equação 2.2 (ZOSKI, 2007):



Na Equação 2.2, O_x são as espécies oxidadas, R_{ed} as espécies reduzidas e n o número de elétrons trocados entre O_x e R_{ed} . Na Figura 2.4 é ilustrado esse processo.

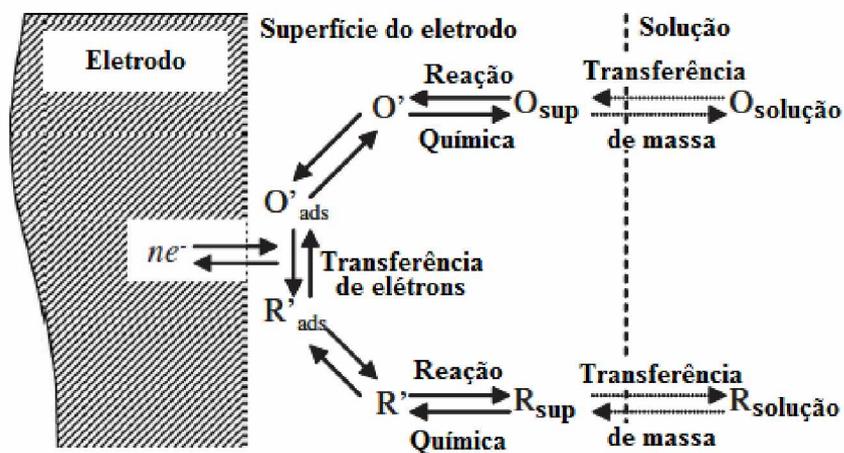


Figura 2.4: Processos envolvidos na reação no eletrodo, adaptado de Zoski (2007).

As espécies passam pelas seguintes etapas: os reagentes se aproximam da superfície do eletrodo; na superfície do eletrodo o reagente envolve-se no processo de transferência de

carga, tornando-se produto, ao mesmo tempo em que a carga elétrica é transportada para o outro eletrodo; por fim, ocorre a migração do produto da superfície do eletrodo para a solução. Nesse processo a corrente elétrica circula por meio do circuito externo e uma corrente iônica através da solução. Geralmente uma ou mais dessas etapas são lentas e determinam a velocidade do processo (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005; ZOSKI, 2007).

2.2.2 - Relações Termodinâmicas

A relação entre as concentrações das espécies reduzidas $[R_{ed}]$, das espécies oxidadas $[O_x]$ e da Energia Livre de Gibbs (ΔG) é dada pela Equação 2.3, na qual R é a Constante Universal dos Gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T a temperatura (K) (ZOSKI, 2007).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{R_{ed}}{O_x} \quad (2.3)$$

A variação da Energia Livre de Gibbs também pode ser escrita pela Equação 2.4 (ZOSKI, 2007):

$$\Delta G = -nFE \quad (2.4)$$

Na Equação 2.4, E (V) é o máximo potencial entre dois eletrodos, o qual ocorre quando não há corrente circulando no sistema, F é a constante de Faraday ($1F = 96.485,3 \text{ C/mol}$) e n o número de elétrons envolvidos na reação (CASTELLAN, 1986; ZOSKI, 2007). Se os reagentes e os produtos tiverem atividades unitárias e E for o potencial na direção da redução (reação direta na Equação 2.2), obtêm-se a Equação 2.5 (ZOSKI, 2007).

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2.5)$$

Na Equação 2.5, E^0 é conhecido como potencial de eletrodo padrão, ou potencial-padrão e está relacionado com a Energia Livre de Gibbs padrão ΔG^0 . Pela Equação 2.5, percebe-se que reações espontâneas ($\Delta G < 0$) têm valores de potencial padrão positivos ($E^0 > 0$). Combinando-se as Equações 2.3, 2.4 e 2.5 chega-se à Equação 2.6, conhecida na eletroquímica como *Equação de Nernst*, que descreve as relações entre o potencial da célula e as concentrações das espécies envolvidas na reação (ZOSKI, 2007).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O_x]}{[R_{ed}]} \quad (2.6)$$

Os potenciais padrões de eletrodos, ou potenciais de meia-pilha de algumas semirreações estão apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Potenciais padrões de eletrodos a 25°C, adaptado de Castellan (1986).

Reação do eletrodo	E^0/V
$K^+ + e^- = K$	-2,925
$Na^+ + e^- = Na$	-2,714
$H_2 + 2e^- = 2H^-$	-2,250
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,660
$Zn(CN)_4^{2-} + 2e^- = Zn + 4CN^-$	-1,260
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- = Zn + 4OH^-$	-1,216
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e^- = Zn + 4NH_3$	-1,030
$Sn(OH)_6^{2-} + 2e^- = HSnO_2^- + H_2O + 3OH^-$	-0,900
$Fe(OH)_2 + 2e^- = Fe + 2OH^-$	-0,877
$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	-0,828
$Fe(OH)_3 + 3e^- = Fe + 3OH^-$	-0,770
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763
$Ag_2S + 2e^- = 2Ag + S^{2-}$	-0,690
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,440
$Bi_2O_3 + 3H_2O + 6e^- = 2Bi + 6OH^-$	-0,440
$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$	-0,356
$Ag(CN)_2^- + e^- = Ag + 2CN^-$	-0,310
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,250
$AgI + e^- = Ag + I^-$	-0,151
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0,136
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126
$Cu(NH_3)_4^{2+} + 2e^- = Cu + 4NH_3$	-0,120
$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	-0,036
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000
$AgBr + e^- = Ag + Br^-$	+0,095
$HgO(r) + H_2O + 2e^- = Hg + 2OH^-$	+0,098
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,150
$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+0,222
$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	+0,267
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,337
$Ag(NH_3)_2^+ + e^- = Ag + 2NH_3$	+0,373
$Hg_2SO_4 + 2e^- = 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,615
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,771
$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,799
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1,229
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	+2,070

Os potenciais da reação são encontrados por meio dos potenciais padrões e também pela força eletromotriz - *fem* ou ε (V). A combinação das *fem* de duas semirreações é aplicada no cálculo dos potenciais da célula. Para uma semirreação de redução, o potencial padrão e a *fem* possuem o mesmo valor, enquanto que para as semirreações de oxidação os valores são opostos. O cálculo do potencial da célula por meio da *fem* requer apenas a adição dos valores da *fem* para cada semirreação, como é mostrado na Equação 2.7. Já o cálculo do mesmo potencial da célula com potenciais padrão requer o uso de uma convenção, apresentada na Equação 2.8 (ZOSKI, 2007).

$$\varepsilon_{célula} = \varepsilon_{cátodo} + \varepsilon_{ânodo} \quad (2.7)$$

$$E_{célula}^0 = E_{cátodo}^0 - E_{ânodo}^0 \quad (2.8)$$

2.2.3 - Descrição do Processo

A eletrólise da água consiste na separação de suas moléculas nos gases hidrogênio e oxigênio pela passagem de corrente elétrica contínua. A corrente flui entre dois eletrodos separados e imersos em um eletrólito, o qual tem a função de aumentar a condutividade iônica do meio. Um diafragma ou separador deve ser utilizado para evitar a mistura dos gases gerados nos eletrodos. Os eletrodos, o diafragma e o eletrólito são elementos que configuram a célula eletrolítica (URSÚA *et al.*, 2012).

Os eletrodos devem ser resistentes à corrosão, apresentar boa condutividade elétrica, boas propriedades catalíticas e integridade estrutural. O eletrólito não pode se modificar durante o processo e nem deve reagir com os eletrodos. O diafragma serve também para evitar o curto circuito entre os eletrodos, deve possuir uma alta condutividade iônica e estabilidade física e química (URSÚA *et al.*, 2012).

A reação de eletrólise global é mostrada na Equação 2.9 (URSÚA *et al.*, 2012):



O hidrogênio é gerado no cátodo e o oxigênio no ânodo.

Em uma operação eletrolítica a temperatura e pressão constantes, a energia requerida para a reação de eletrólise é dada pela variação de entalpia no sistema (ΔH). Parte da energia é elétrica, correspondente à Energia Livre de Gibbs (ΔG) e parte da energia é térmica (Q) que

equivale ao produto da temperatura (T) pela variação de entropia (ΔS). Essas variáveis se relacionam por meio da Equação 2.10 (URSÚA *et al.*, 2012):

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

A menor tensão requerida para que se inicie o processo de eletrólise da água é denominada tensão reversível, V_{rev} , dada pela Equação 2.11, obtida rearranjando-se a Equação 2.4 (URSÚA *et al.*, 2012):

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (2.11)$$

Se a energia térmica ($T\Delta S$) for fornecida por meio da energia elétrica, a tensão mínima para a reação de eletrólise é chamada de tensão termoneutra, V_{tn} . Num processo ideal, a tensão termoneutra é igual à tensão da entalpia, $V_{\Delta H}$, que é obtida pela variação de entalpia total da reação, como é mostrado nas Equações 2.12 e 2.13 (URSÚA *et al.*, 2012):

$$V_{\Delta H} = V_{tn} \quad (\text{processo ideal}) \quad (2.12)$$

$$V_{\Delta H} = \frac{\Delta H}{nF} \quad (2.13)$$

Em condições padrão de temperatura e pressão ($T = 298,15 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ atm}$), os valores das propriedades termodinâmicas são: $\Delta G^0 = 237,21 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^0 = 0,1631 \text{ kJ/(mol.K)}$, $\Delta H^0 = 285,84 \text{ kJ/mol}$. Substituindo-se os valores de ΔG^0 e ΔH^0 nas Equações 2.11 e 2.13, obtêm-se os valores de $V_{rev} = 1,229 \text{ V}$ e $V_{tn} = 1,481 \text{ V}$, respectivamente (URSÚA *et al.*, 2012).

Na Figura 2.5 é apresentada a relação entre a tensão de operação em uma célula eletrolítica com a temperatura. Abaixo da tensão de equilíbrio não é possível que ocorra a eletrólise, entre a tensão de equilíbrio e a tensão termoneutra a eletrólise é endotérmica e acima da tensão termoneutra, exotérmica. A tensão de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, já a tensão termoneutra apresenta um pequeno aumento com a temperatura (ZENG; ZHANG, 2010).

Quando uma corrente elétrica é aplicada no sistema, a tensão resultante na célula é maior do que a tensão reversível (URSÚA *et al.*, 2012). Isso se deve às resistências na célula, que são divididas em três grupos: resistências elétricas, resistências da reação e resistências de transporte (ZENG; ZHANG, 2010).

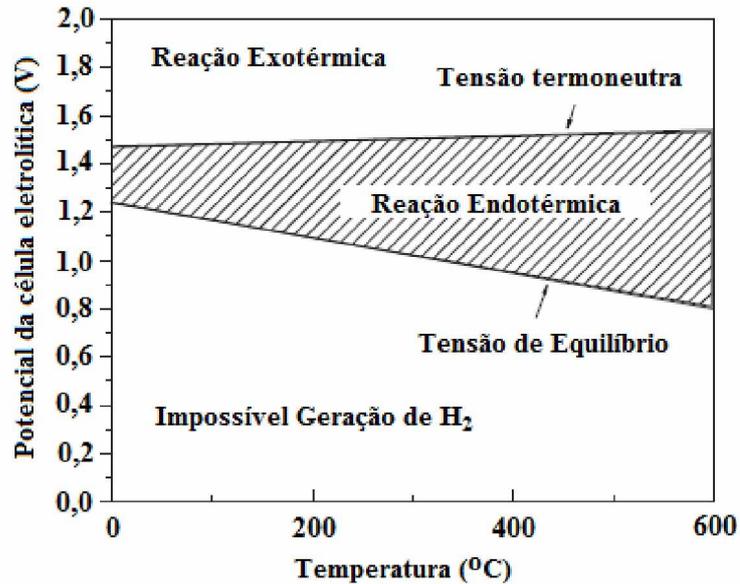


Figura 2.5: Potencial da célula eletrolítica para produção de hidrogênio por eletrólise da água em função da temperatura, adaptado de Zeng e Zhang (2010).

As resistências elétricas relacionam-se com as condutividades do eletrólito, do diafragma e dos eletrodos, com a distância entre os eletrodos, com a resistência de contato entre os componentes da célula, entre outros (GAMBETTA, 2010). A Lei de Ohm governa esse fenômeno, como é mostrado na Equação 2.14 (ZENG; ZHANG, 2010).

$$V = R_E I \quad (2.14)$$

Na Equação 2.14, R_E é a resistência elétrica, I é a corrente e V a tensão no sistema (ZENG; ZHANG, 2010).

As resistências da reação são provenientes dos sobrepotenciais requeridos para ultrapassar a energia de ativação da reação na superfície dos eletrodos de hidrogênio e oxigênio. Dependem também da atividade superficial dos eletrodos empregados (ZENG; ZHANG, 2010). Os sobrepotenciais dos eletrodos são calculados pela Equação 2.15 (ZOSKI, 2007):

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.15)$$

Na Equação 2.15, η é o sobrepotencial do eletrodo, E o potencial aplicado e E_{eq} é o potencial de equilíbrio.

As resistências de transporte de massa podem ocorrer por meio de três maneiras: migração, que é o movimento dos íons no campo elétrico; difusão, que é o movimento das

espécies devido a um gradiente de concentração; e convecção, que é o movimento das espécies induzido por agitação ou gradientes de densidade (ZOSKI, 2007).

O potencial da célula é calculado pela soma das contribuições da tensão reversível, sobrepotenciais dos eletrodos e pelo efeito ôhmico, como é mostrado na Equação 2.16, adaptada de Zeng e Zhang (2010):

$$E_{célula} = E_{rev} + \sum \eta + IR_{célula} \quad (2.16)$$

Na Figura 2.6 são apresentadas as composições da tensão da célula em função da densidade de corrente em uma célula eletrolítica. As principais fontes de resistência da reação relacionam-se com sobrepotenciais de hidrogênio e oxigênio, mas existem também as contribuições ôhmicas associadas com o eletrodo e com o eletrólito (ZENG; ZHANG, 2010).

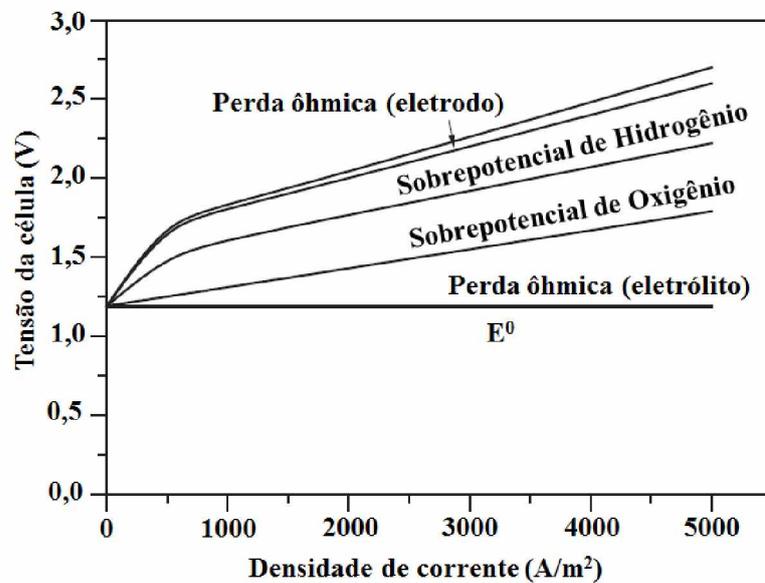


Figura 2.6: Componentes da tensão para uma célula alcalina para eletrólise da água, adaptado de Zeng e Zhang (2010).

Existem duas maneiras de melhorar a eficiência do sistema eletrolítico: uma é reduzindo termodinamicamente a energia necessária para a reação, aumentando a temperatura ou a pressão; e a outra é minimizando as perdas de energia na célula eletrolítica, o que pode ser feito reduzindo as resistências dominantes (ZENG; ZHANG, 2010).

O efeito ôhmico pode ser minimizado, diminuindo-se as distâncias entre os eletrodos de trabalho e o eletrodo de referência (utilizado para as medidas dos potenciais); aumentando-se a temperatura, o que diminui a resistividade do eletrólito; aumentando-se a concentração de

eletrólito, na qual a resistividade do mesmo é menor; e por fim, utilizando-se eletrólitos altamente condutores, como ácidos e bases (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005). Contudo, vale mencionar que, devido aos problemas de corrosão causados por eletrólitos ácidos, são preferíveis o uso de eletrólitos alcalinos na eletrólise da água (HAMANN *et al.*, 2007).

Para reduzir a resistência iônica pode-se aumentar a condutividade do eletrólito ou então adicionar aditivos apropriados. Apesar disso, uma melhor transferência de massa não significa necessariamente uma maior produção de hidrogênio. O transporte de massa permite uma melhor taxa de reação, mas quanto maior a taxa de reação, mais bolhas são formadas, o que pode impedir o contato entre os eletrodos e o eletrólito, bloqueando a transferência de elétrons e aumentando a perda ôhmica no sistema. A recirculação mecânica do eletrólito pode ser utilizada para acelerar a partida das bolhas para os coletores (ZENG; ZHANG, 2010).

A redução na tensão de eletrólise também pode ser atingida reduzindo-se a sobretensão dos eletrodos com melhorias na estrutura dos mesmos ou por eletrocatalise (HAMANN *et al.*, 2007).

2.2.4 - Tipos de Eletrolisadores

A produção de hidrogênio por eletrólise da água ocorre nos chamados eletrolisadores, que podem ser de três tipos: alcalinos, PEM (*Proton Exchange Membrane*) e SOE (*Solid Oxide Electrolysers*) (GAMBETTA, 2010; URSÚA *et al.*, 2012).

a) Eletrolisadores Alcalinos

Os eletrolisadores alcalinos utilizam uma solução alcalina como eletrólito, geralmente hidróxido de potássio (KOH) com concentrações mássicas de 25-30%. As temperaturas de operação variam de 65 a 100°C; a pressão é usualmente em torno de 25-30 bar, mas existem modelos que operam a pressão atmosférica e outros que podem chegar até a 448 bar (GAMBETTA, 2010; URSÚA *et al.*, 2012). A densidade de corrente de eletrolisadores alcalinos industriais encontra-se na faixa de 1000-3000 A/m². Os sobrepotenciais e as perdas ôhmicas aumentam com o aumento da densidade de corrente, reduzindo a eficiência da eletrólise devido à transformação da energia elétrica em calor (ZENG; ZHANG, 2010).

Na eletrólise alcalina, os íons deixam ou ganham os elétrons na superfície dos eletrodos, gerando um sistema multifásico gás-sólido-líquido (URSÚA *et al.*, 2012). Os elétrons fluem do terminal negativo da fonte de energia externa para o cátodo onde os elétrons

serão consumidos pelos íons do hidrogênio (prótons) para formar o gás hidrogênio. Para manter a carga elétrica equilibrada, os íons hidróxido (ânions) deixam no ânodo os elétrons que irão retornar para o terminal positivo da fonte de energia externa, formando, assim, o gás oxigênio (ZENG; ZHANG, 2010). Esse processo é ilustrado na Figura 2.7:

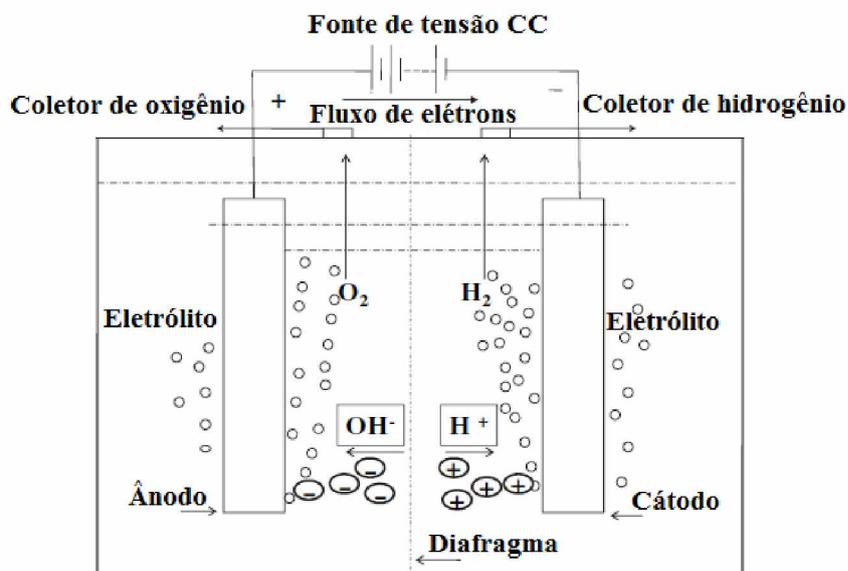


Figura 2.7: Desenho esquemático de um sistema básico de eletrólise alcalina da água, adaptado de Zeng e Zhang (2010).

As semirreações na eletrólise alcalina são descritas pelas Equações 2.17 e 2.18 e a reação global pela Equação 2.19 (GAMBETTA, 2010):



Os eletrolisadores alcalinos podem ser do tipo unipolar e bipolar, como é mostrado na Figura 2.8. Ambos são formados por células individuais justapostas, com conexão em paralelo nos eletrolisadores unipolares e em série nos eletrolisadores bipolares (GAMBETTA, 2010).

Nos eletrolisadores unipolares, cada semirreação ocorre em um eletrodo diferente e nos eletrolisadores bipolares as duas semirreações ocorrem em ambos os lados do mesmo

eletrodo (excetuando-se os dois eletrodos finais conectados à fonte de corrente contínua). A diferença entre a disposição dos eletrodos leva a tensões e correntes de operação diferentes. Em processos industriais, os valores geralmente encontrados para tensão nos eletrolisadores unipolares são 2,2 V e nos eletrolisadores bipolares $2,2 \times (n-1)$ V – em que n é o número de eletrodos. Eletrolisadores unipolares são simples de serem fabricados, porém exigem altas correntes e baixas tensões, o que leva a alta perda ôhmica. Já nos eletrolisadores bipolares a perda ôhmica é menor, contudo demandam muito mais precisão em sua fabricação para prevenir vazamentos de gás e de eletrólito entre as células (ZENG; ZHANG, 2010).

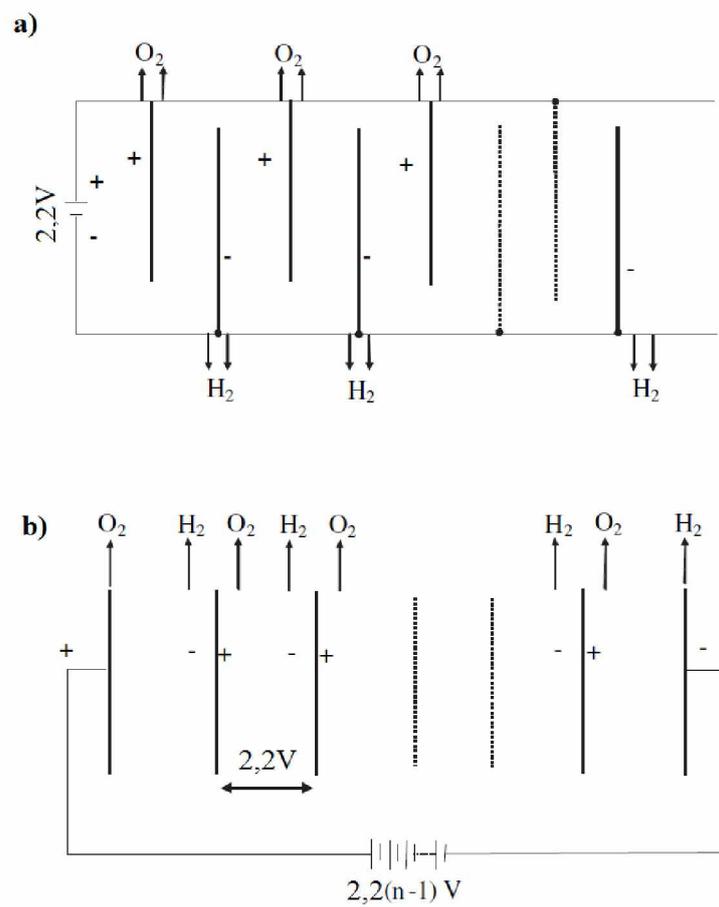


Figura 2.8: Desenho esquemático dos eletrolisadores, a) unipolar e b) bipolar, adaptado de Zeng e Zhang (2010).

b) Eletrolisadores PEM

Os eletrolisadores de membrana polimérica (*Proton Exchange Membrane*, PEM), ou membrana de troca de prótons ou também chamados de polímero de eletrólito sólido (*Solid Polymer Electrolyte*, SPE) tem como principal característica ter um eletrólito sólido. O

eletrólito é feito de uma fina membrana polimérica (de espessura inferior a 0,2 mm) à prova de gás e com forte caráter ácido devido à presença de grupos de ácido sulfônico (HSO_3^-). Esses grupos são responsáveis pela condução dos íons H^+ por meio de um mecanismo de troca iônica. A membrana geralmente utilizada é feita de Nafion, um polímero sulfonado semelhante ao politetrafluoretano (Teflon) e os eletrodos são usualmente feitos de metais nobres como a platina e o irídio (GAMBETTA, 2010; URSÚA *et al.*, 2012).

As semirreações no ânodo e no cátodo são descritas pelas Equações 2.20 e 2.21 (URSÚA *et al.*, 2012):



Comparativamente aos eletrolisadores alcalinos, os eletrolisadores PEM possuem como vantagens maiores eficiências energéticas e maiores taxas de produção, além de serem mais compactos. Contudo têm custos altos de investimento, principalmente no que se refere aos tipos de membrana e de eletrodos e também apresentam menores tempos de vida (URSÚA *et al.*, 2012; ZENG; ZHANG, 2010).

c) Eletrolisadores SOE

Nos eletrolisadores SOE (*Solid Oxide Electrolyzers*) ocorre a eletrólise do vapor de água em altas temperaturas (de 600 a 900°C), o que resulta em uma maior eficiência em comparação com eletrolisadores alcalinos e PEM. A operação pode ser entendida como o oposto de uma célula a combustível de óxido sólido (URSÚA *et al.*, 2012; ZENG; ZHANG, 2010).

O vapor é alimentado no cátodo, onde será produzido o gás hidrogênio. Os íons de oxido gerados passam pelo eletrólito sólido até o ânodo para formarem o gás oxigênio, liberando os elétrons e fechando o circuito. As semirreações no cátodo e no ânodo estão descritas nas Equações 2.22 e 2.23.



As altas temperaturas de operação reduzem as tensões na célula e aumentam as taxas das reações eletroquímicas. Contudo, eletrolisadores SOE apresentam problemas de estabilidade a longo prazo, causados, por exemplo, pelo envelhecimento do eletrólito e a desativação do eletrodo (URSÚA *et al.*, 2012).

Os eletrolisadores alcalinos possuem eficiências na faixa de 59 a 70% e eletrolisadores PEM na faixa de 65 a 82%, calculadas por meio do poder calorífico superior do hidrogênio. As eficiências encontradas para eletrolisadores SOE variam de 40 a 60%, contudo nesse caso a eficiência líquida é calculada considerando-se as perdas térmicas no processo (ZENG; ZHANG, 2010).

2.2.5 - Eletrodos e Eletrólitos Usuais na Eletrólise Alcalina

Os eletrolisadores alcalinos são basicamente compostos por eletrodos, uma membrana de separação entre eles e uma solução alcalina (HOLLADAY *et al.*, 2009). Nos trabalhos da literatura para produção de hidrogênio por eletrólise da água são geralmente estudados os tipos de eletrólitos e os materiais dos eletrodos em configurações diversas de células eletrolíticas. Neste item foram abordados os tipos de eletrodos e eletrólitos mais usuais na eletrólise alcalina da água.

Na eletrólise da água, o meio iônico deve ser capaz de conduzir a eletricidade de forma a minimizar as perdas ôhmicas. Segundo Hamann *et al.* (2007), soluções de íons sulfato apresentam condutividades muito pequenas e eletrólitos ácidos levam a problemas de corrosão nas células eletrolíticas. De acordo com Mazloomi e Sulaiman (2012), eletrólitos ácidos e básicos podem causar problemas de corrosão nos eletrodos e nos componentes dos eletrolisadores se forem utilizadas concentrações muito elevadas. O eletrólito normalmente utilizado em eletrolisadores convencionais é o hidróxido de potássio (KOH), com concentrações de 25-30% (AHMAD; SHENAWY, 2006; MAZLOOMI; SULAIMAN, 2012; ZENG; ZHANG, 2010).

Outro tipo de eletrólito que pode ser utilizado na eletrólise da água é o cloreto de sódio (NaCl), encontrado nos trabalhos de Slama (2013a) e Knob (2013) – este último também estudou a produção com o KOH. Contudo, em uma eletrólise com NaCl, os íons cloro são oxidados no ânodo a gás cloro (Cl₂) no lugar dos íons OH⁻. A eletrólise com hidróxido de sódio (NaOH) foi observada nos trabalhos de Olivares-Ramírez *et al.* (2007) e nos trabalhos de Krstajic *et al.* (2001), De Chialvo e Chialvo (2001), Lee (1971), Damjanov *et al.* (1966),

Huot e Brossard (1987) e Conway e Bai (1986) *apud* Zeng e Zhang (2010). O uso do eletrólito KOH é mais frequente nos estudos sobre a eletrólise da água, como pode ser verificado nos trabalhos de Fatouh (2013), Djafour *et al.* (2011), Olivares-Ramírez *et al.* (2007), Cabezas *et al.* (2014), Ahmad e Shenawy (2006), Shedid e Elshokary (2015) e nos trabalhos de Miles *et al.* (1978), Miles *et al.* (1976), Huor *et al.* (1989) e Huot *et al.* (1991) *apud* Zeng e Zhang (2010).

Existem vários materiais que podem ser utilizados como eletrodos na eletrólise alcalina. Eles possuem diferentes níveis de atividade, resistência elétrica, resistência contra a corrosão e tempo de vida. Platina e ouro são os materiais mais adequados para serem utilizados como eletrodos, contudo apresentam alto custo e por isso não são aplicados na eletrólise alcalina industrial. Os eletrodos mais comuns são feitos de níquel, níquel de Raney e cobalto, pois têm custos mais baixos, resistência à corrosão e boa estabilidade química (MAZLOOMI; SULAIMAN, 2012).

Na literatura estudada, há uma diversidade de materiais utilizados como eletrodos. A maior parte deles consiste em tipos variados de aço. Os estudos de eletrólise alcalina e os respectivos materiais dos eletrodos podem ser encontrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Eletrodos utilizados na eletrólise alcalina.

Fonte	Materiais dos eletrodos
Ahmad e Shenawy (2006)	Níquel
Olivares-Ramírez <i>et al.</i> (2007)	Aço inoxidável 304, 316 e 430
Djafour <i>et al.</i> (2011)	Aço macio
Fatouh <i>et al.</i> (2013)	Aço galvanizado, cobre, titânio, aço inoxidável e alumínio puro
Slama (2013a)	Cobre, aço macio, aço inoxidável, bronze, grafite, alumínio e chumbo
Knob (2013)	Alumínio, aço níquelado e níquel
Cabezas <i>et al.</i> (2014)	Aço inox 316
Shedid e Elshokary (2015)	Aço inoxidável
Guerra (2015)	Grafite

Os principais problemas que podem ocorrer com os eletrodos são a corrosão e a formação de reações secundárias indesejáveis.

2.3 – Energia Solar Fotovoltaica

2.3.1 - Recurso Solar

O Sol é uma estrela com formato aproximado de uma esfera com diâmetro de $1,39 \cdot 10^6$ km e possui temperatura de 5777 K em suas camadas externas. A temperatura na região central varia de $8 \cdot 10^6$ a $40 \cdot 10^6$ K e a densidade é estimada em 100 vezes a da água. Seu diâmetro é em torno de 109 vezes maior do que o da Terra ($1,27 \cdot 10^4$ km) e está situado a uma distância média de $1,5 \cdot 10^8$ km do planeta (DUFFIE; BECKMAN, 2013). A reação nuclear de fusão dos núcleos de hidrogênio em núcleos de hélio em seu interior libera a gigantesca quantidade de energia que é emitida pelo Sol (HINRICHS *et al.*, 2010).

A Terra movimenta-se ao redor do Sol em uma trajetória elíptica com pequena excentricidade ($\epsilon \approx 0,017$), conforme citado por Pinho e Galdino (2014). O seu eixo, em relação ao plano normal à superfície de translação é inclinado em aproximadamente $23,45^\circ$. A inclinação da Terra juntamente com o seu movimento de translação dão origem às estações do ano, como ilustrado na Figura 2.9.

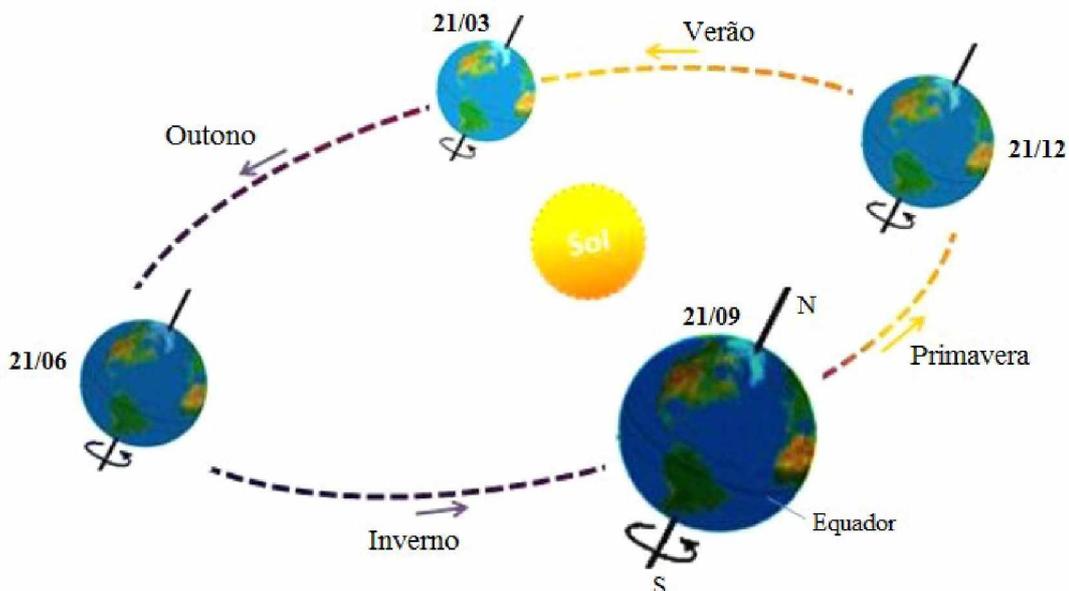


Figura 2.9: Movimento da Terra ao redor do Sol e as estações do ano para o Hemisfério Sul, adaptado de Pinho e Galdino (2014).

Nos solstícios, o ângulo formado entre os raios solares e o plano do Equador é máximo, atingindo $23,45^\circ$ nos dias solsticiais (PRADO, 2015). O ângulo formado é

denominado Declinação Solar (δ), atingindo no Hemisfério Sul $-23,45^\circ$ no solstício de verão e $+23,45^\circ$ no solstício de junho. Os dias são mais longos nos solstícios de verão, e mais curtos nos solstícios de inverno. Nos equinócios, a declinação solar é nula ($\delta = 0$), pois os raios solares se alinham com o plano do Equador, e a duração dos dias é igual à duração das noites em qualquer lugar da Terra.

Outro movimento importante da Terra é a rotação, no qual a Terra gira em torno do seu próprio eixo no sentido Oeste para Leste numa duração de 24 h. O movimento de rotação da Terra é responsável pelos ciclos do dia e da noite e pelo deslocamento aparente do Sol (PRADO, 2015).

As relações geométricas entre os raios solares e uma superfície são traduzidas por meio de vários ângulos, descritos a seguir e ilustrados na Figura 2.10 (PINHO; GALDINO, 2014).

- Ângulo Zenital (θ_z): ângulo compreendido entre os raios do Sol e a vertical local (Zênite).
- Altura ou Elevação Solar (α): ângulo formado entre os raios do Sol e sua projeção no plano horizontal.
- Ângulo Azimutal do Sol (γ_s): também chamado de azimute solar, compreende o ângulo formado entre a projeção dos raios do Sol no plano horizontal e a direção Norte-Sul. É positivo à direita (Leste) e negativo à esquerda (Oeste).
- Ângulo Azimutal da Superfície (γ): ângulo formado pela projeção da normal à superfície no plano horizontal e a direção Norte-Sul. Segue as mesmas convenções do ângulo azimutal do Sol.
- Inclinação da superfície de captação (β): ângulo formado entre o plano da superfície de captação e o plano horizontal (varia entre 0° e 90°).
- Ângulo de incidência (θ): ângulo compreendido entre os raios do Sol e a normal à superfície de captação.
- Ângulo Horário do Sol ou Hora Angular (ω): deslocamento angular Leste-Oeste do meridiano do Sol devido ao movimento de rotação da Terra. Cada hora solar corresponde a um deslocamento de 15° .

A inclinação e orientação dos painéis fotovoltaicos são influenciadas pela variação da

posição da Terra em relação ao Sol ao longo do ano. No Hemisfério Sul, os painéis devem ser orientados para o norte verdadeiro e o ângulo de inclinação em relação ao plano horizontal deve ser próximo do valor das latitudes do local de instalação, a fim de maximizar a captação de energia solar ao longo do ano (BRASIL, 2012).

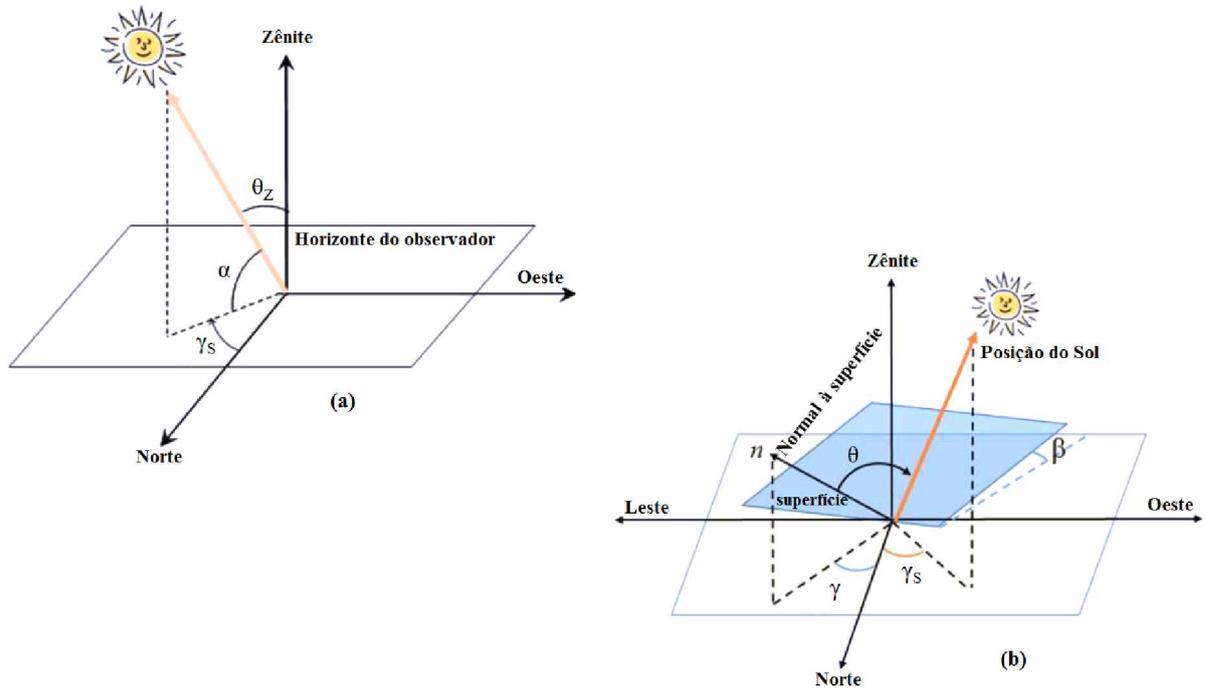


Figura 2.10: Representação esquemática dos ângulos θ_z , α e γ_s entre a posição do Sol e o plano horizontal (a) e ângulos γ , γ_s , β , θ entre uma superfície inclinada e o mesmo plano horizontal (b), adaptado de Pinho e Galdino (2014).

A radiação que chega ao topo da atmosfera terrestre por unidade de tempo e por unidade de área perpendicular à direção de propagação dos raios solares é chamada de Constante Solar (DUFFIE; BECKMAN, 2013). É medida em uma distância média entre a Terra e o Sol na atmosfera terrestre. Tem valor aproximado de 1366 W/m^2 que varia minimamente com o tempo, podendo chegar a 1415 W/m^2 em 3 janeiro a 1321 W/m^2 em 4 de julho (CEMIG, 2012).

Segundo Hinrichs *et al.* (2010), cerca de 9% da radiação eletromagnética recebida no topo da atmosfera terrestre é ultravioleta, ou de comprimento de onda muito curto, 40% está na região visível e em torno de 50% é infravermelha ou de comprimento de onda longo. O espectro da radiação solar que atinge o topo da atmosfera e o nível do solo da Terra é mostrado na Figura 2.11.

Aproximadamente 19% da radiação que chega ao topo da atmosfera são absorvidos pelas nuvens e por outros gases, 31% são refletidos de volta para o espaço e os restantes 50% que chegam à superfície da Terra são absorvidos quase em sua totalidade (3% são refletidos). A quantidade de radiação solar que chega a um determinado local da superfície terrestre varia de 0 a 1050 W/m². Esse valor depende de fatores como latitude, estação do ano, horário do dia e condições atmosféricas como umidade do ar e quantidade de nuvens presentes (HINRICHS *et al.*, 2010).

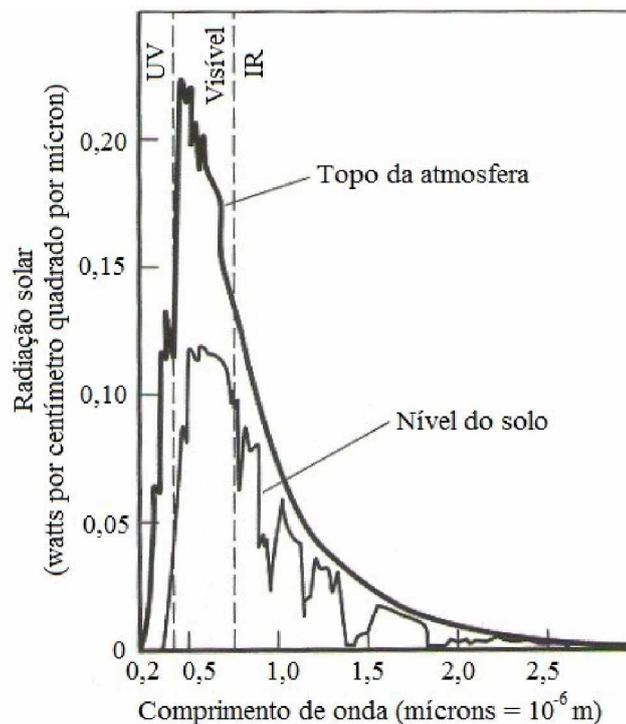


Figura 2.11: Espectro da radiação solar que atinge o topo da atmosfera e o nível do solo da Terra, adaptado de Hinrichs *et al.* (2010).

Segundo Duffie e Beckman (2013), a radiação solar total que chega a uma superfície é definida como a soma de uma parcela que sofre dispersão na atmosfera, chamada de radiação difusa, e de uma parcela que não sofre dispersão na atmosfera, chamada de radiação direta. A radiação absorvida pelas nuvens também é chamada de radiação difusa (SILVA, 2010). A fração da radiação refletida pela atmosfera e pelo planeta é denominada albedo (HINRICHS *et al.*, 2010). Uma superfície inclinada no solo receberá a radiação direta, difusa e refletida pela atmosfera, como é apresentado na Figura 2.12.

A radiação solar total é a soma da radiação solar difusa e da radiação solar direta em uma superfície. A forma mais comum de medição da radiação solar é dada pela radiação solar

total em uma superfície horizontal, também denominada de radiação global na superfície. A irradiância é a taxa de energia radiante que incide em uma superfície por unidade de área (W/m^2). Já a irradiação é dada pela energia incidente por unidade de área em uma superfície (J/m^2), por meio da integração da irradiância em um tempo específico, geralmente em uma hora ou em um dia. A insolação refere-se à irradiação e pode ser utilizada em superfícies de qualquer orientação (DUFFIE; BECKMAN, 2013).

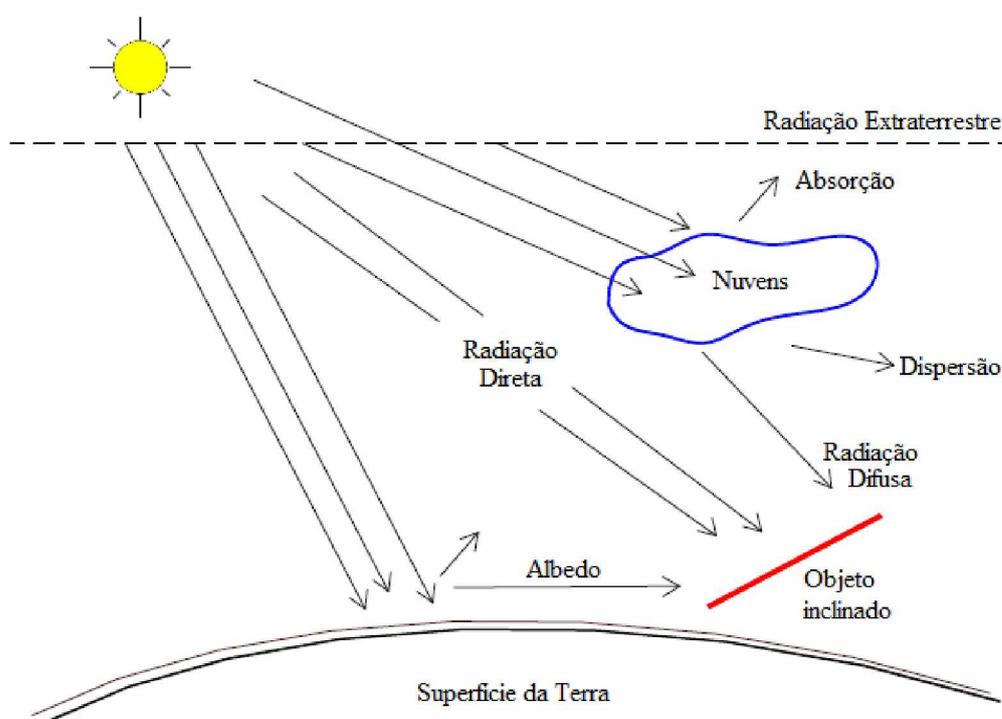


Figura 2.12: Componentes da radiação solar, adaptado de Silva (2010).

Por estar localizado em sua maior parte na região intertropical, o Brasil possui grande disponibilidade para o aproveitamento da energia solar durante todo o ano (PEREIRA *et al.*, 2006). A média anual do total diário de irradiação global horizontal no Brasil é mostrada na Figura 2.13.

Os maiores valores de irradiação solar global encontram-se na região Nordeste, especificamente na região central da Bahia, com $6,5 \text{ kWh}/\text{m}^2$. A menor irradiação global é observada no litoral norte de Santa Catarina, com $4,25 \text{ kWh}/\text{m}^2$. A irradiação global incidente no território brasileiro durante o ano tem valores superiores aos encontrados na maioria dos países da Europa, com a Alemanha, França e Espanha, nos quais já existem muitos projetos desenvolvidos na área de energia solar (PEREIRA *et al.*, 2006).

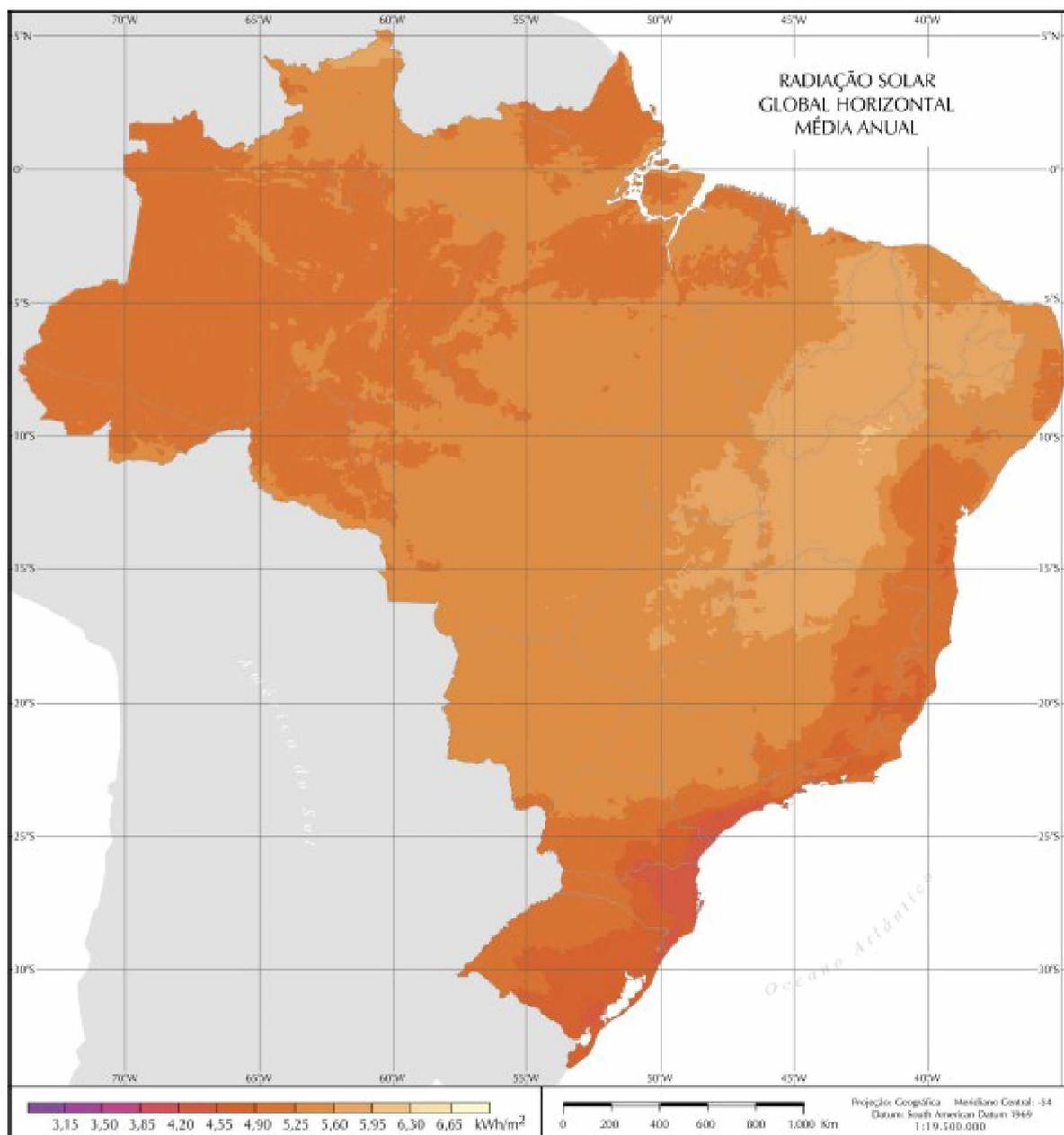


Figura 2.13: Radiação solar global horizontal – média anual (PEREIRA *et al.*, 2006).

2.3.2 - Breve histórico

A conversão da luz solar em eletricidade foi primeiramente observada por Edmond Becquerel em 1839, quando verificou que uma célula eletrolítica aumentava a produção de eletricidade ao ser exposta a luz solar (CEMIG, 2012). No entanto, o princípio de funcionamento só foi descoberto em 1887 por Heinrich Hertz e explicado em 1905 por Albert Einstein. Esse fenômeno é conhecido como efeito fotoelétrico, que consiste na emissão de elétrons quando a luz incide em determinados metais (HINRICHS *et al.*, 2010).

Na década de 1950 houve um grande impulso na geração fotovoltaica, com o desenvolvimento de células fotovoltaicas de silício cristalino para utilização em satélites espaciais (HINRICHS *et al.*, 2010).

Nos últimos anos, a energia solar fotovoltaica tem crescido significativamente no mundo, em virtude do avanço desta tecnologia e também pela necessidade de diversificação da matriz energética com implementação de fontes renováveis de energia em muitos países (FUKUROZAKI, 2011). Na Figura 2.14 é apresentada a evolução da potência instalada acumulada em sistemas fotovoltaicos no mundo de 2000 a 2013.

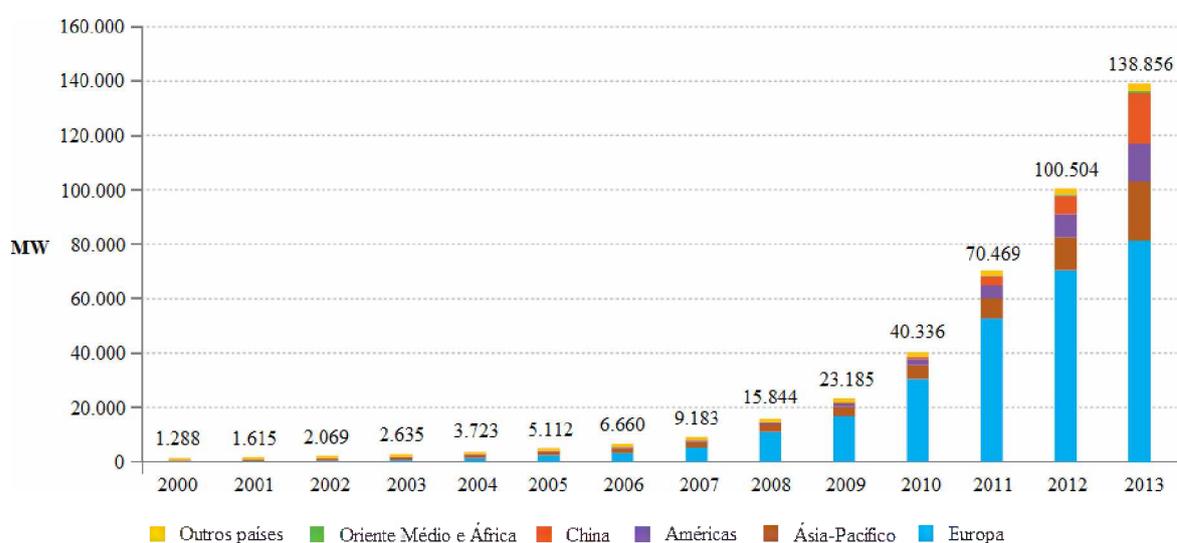


Figura 2.14: Evolução da potência instalada acumulada em sistemas fotovoltaicos no mundo, adaptado de EPIA, (2014).

No final de 2009, a capacidade acumulada da instalação fotovoltaica foi maior que 23 GW. Um ano depois chegou a 40,3 GW e no final de 2011, 70,5 GW. Em 2012, foram atingidos valores maiores que 100 GW e em 2013, 138,9 GW (EPIA, 2014). A capacidade da energia solar fotovoltaica instalada no mundo chegou a pouco mais de 178 GW no final de 2014, com destaque para a Europa, com mais de 88 GW (*Solar Power Europe*, 2015). Para se ter uma noção de valores, a capacidade instalada de energia hidroelétrica no Brasil, em 2014, foi de aproximadamente 90 GW (BRASIL, 2015).

Observa-se que há um crescente aumento no mundo nos últimos anos do uso da energia solar fotovoltaica. O Brasil possui grande disponibilidade para o aproveitamento deste tipo de energia, já que seu território apresenta bons índices de radiação solar durante o ano.

Associado a esses fatores, trata-se de uma fonte de energia limpa, o que motiva os estudos de energia solar no país.

2.3.3 - Funcionamento das células solares

A maioria das células solares é formada pela junção de duas camadas muito finas de silício cristalino, tratadas cada uma de uma maneira especial. O silício não é um bom condutor de eletricidade, por isso é necessário que sejam adicionadas impurezas ao cristal para alterar suas propriedades e torná-lo um condutor melhor, em um processo denominado “dopagem”. Em uma das camadas é adicionado fósforo, o que produz elétrons extras no cristal, gerando um semicondutor do tipo *n* (negativo). Na outra camada é adicionado boro, o que diminuirá a quantidade de elétrons antes existentes devido aos átomos de silício, surgindo, assim, “buracos” vazios no cristal, produzindo um semicondutor do tipo *p* (positivo). O agrupamento desses dois semicondutores forma uma “junção *p-n*”. Os elétrons são rearranjados nessa junção e cria-se uma barreira para o fluxo de elétrons (HINRICHS *et al.*, 2010).

Quando a luz incide na placa fotovoltaica, elétrons são emitidos devido ao efeito fotoelétrico e, ao conectar os lados tipo *p* e *n* da célula solar em um circuito externo, os elétrons irão fluir para fora do eletrodo localizado no semicondutor do tipo *n* para depois se recombinarem no semicondutor do tipo *p* (HINRICHS *et al.*, 2010).

A montagem de uma célula solar é mostrada na Figura 2.15. A camada superior geralmente é feita de silício do tipo *n*, de espessura bastante fina (cerca de 1 μm) de forma a ser transparente à luz solar. Uma grade condutora é anexada nessa camada para evitar que grande parte da luz seja bloqueada. A camada inferior é feita de silício do tipo *p*, com espessura de cerca de 400 μm e é colocado um eletrodo metálico na sua parte traseira. A célula é encapsulada com material transparente para proteção contra os efeitos climáticos. A barreira potencial na junção *p-n* produz uma tensão elétrica de aproximadamente 0,5 V no monocristal de silício. A saída é de corrente contínua, a qual é diretamente proporcional à área da célula e à quantidade de luz incidente (HINRICHS *et al.*, 2010).

A tensão e a corrente de saída das células são limitadas por uma série de fatores. Existe um valor energético mínimo (correspondente a um máximo comprimento de onda) capaz de criar o par buraco-elétron. Para o silício, o máximo comprimento de onda é 1,15 μm . A radiação com valores maiores de comprimento de onda não produzem pares elétron-buraco,

mas sim aquecem a célula. Considerando-se este fator, a máxima eficiência teórica das células de silício é de 23%. Outros fatores são as perdas por reflexão na superfície das células, diminuição da área ativa da célula devido às grades de contato no topo da mesma e as resistências elétricas do fluxo de elétrons da camada superior das células para as grades (DUFFIE; BECKMAN, 2013).

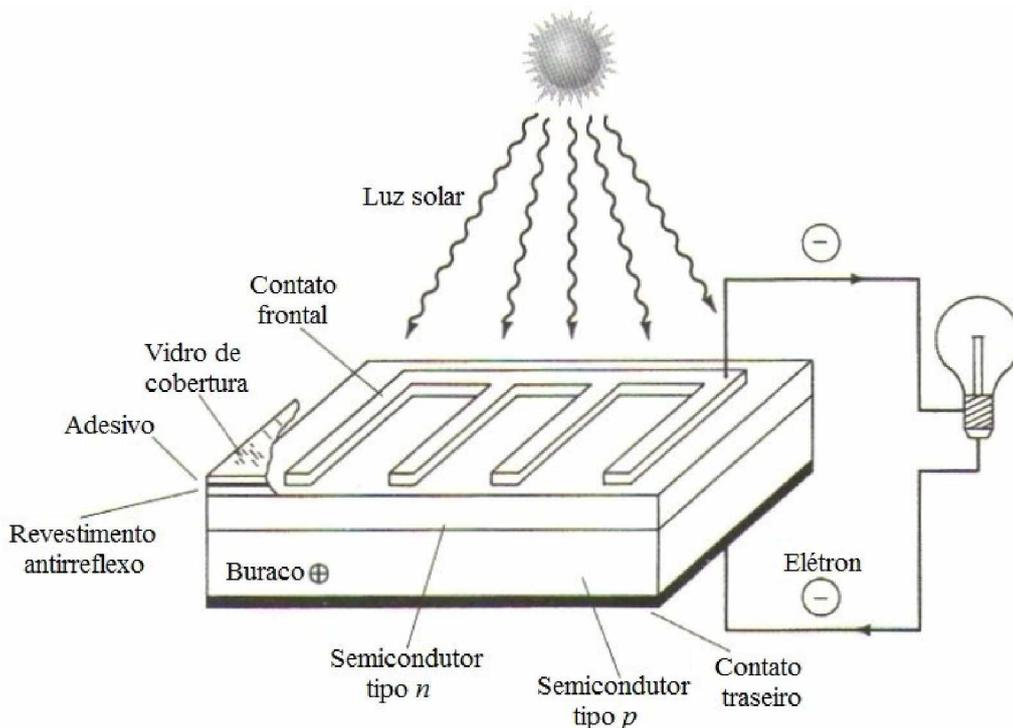


Figura 2.15: Montagem de uma célula solar, adaptado de Hinrichs *et al.* (2010).

2.3.4 - Tipos de células solares

A maioria das células solares é feita de silício monocristalino. A sílica (SiO_2) inicialmente é refinada e purificada para, em seguida, ser derretida e solidificada de tal forma que os átomos fiquem perfeitamente entrelaçados. Posteriormente são fatiadas diversas camadas, com aproximadamente 0,5 mm de espessura e nelas é feito o processo de “dopagem” com as impurezas de fósforo (camada do tipo *n*) e boro (camada do tipo *p*) (HINRICHS *et al.*, 2010).

Há também as células fotovoltaicas de silício policristalino e de silício amorfo, ambas de produção mais barata. As células policristalinas são feitas de vários grãos de cristais únicos de silício aleatoriamente embalados. Já as células de silício amorfo apresentam estrutura atômica desordenada, com aplicações em calculadoras, em relógios e em outros materiais

similares (HINRICHS *et al.*, 2010). As células de silício monocristalino, policristalino e amorfo são mostradas na Figura 2.16.

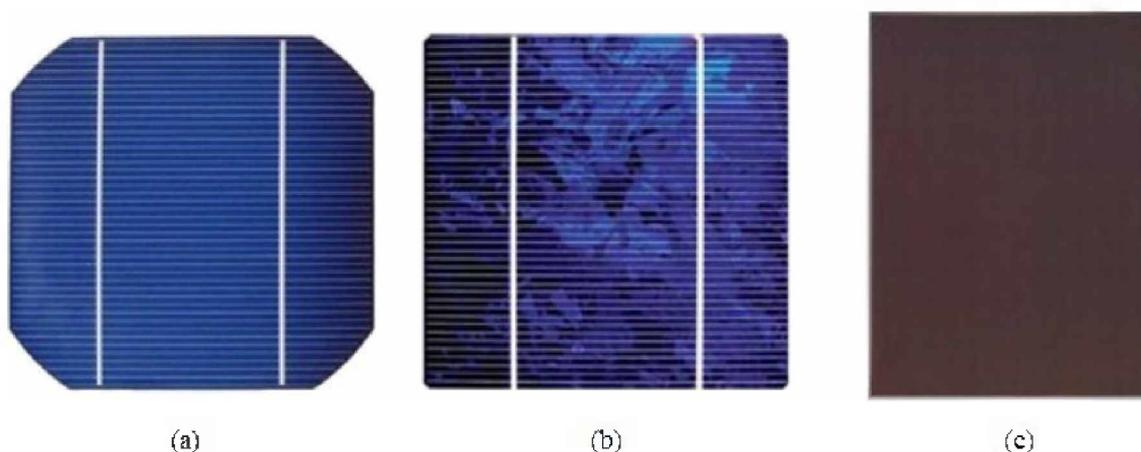


Figura 2.16. Células fotovoltaicas de (a) silício monocristalino, (b) silício policristalino e (c) silício amorfo¹.

Além do silício, têm sido desenvolvidas placas solares com outros materiais, muitos deles sob a forma de filmes finos. Alguns deles são o arseneto de gálio, o telureto de cádmio, o sulfeto de cádmio e o biseleneto de cobre, índio e gálio (HINRICHS *et al.*, 2010).

2.3.5 - Características Elétricas dos Sistemas Fotovoltaicos

As células fotovoltaicas possuem individualmente uma tensão muito baixa (da ordem de 0,5 a 0,8 V para as células de silício), conforme relatado por Pinho e Galdino (2014). Segundo Duffie e Beckman (2013), uma célula de silício de 1 cm² exposta à radiação de 1000 W/m² apresenta uma tensão de 0,6 V e uma corrente de curto-circuito de 20 a 30 mA; para Hinrichs *et al.* (2010), a corrente de curto-circuito pode chegar a 100 mA em uma célula de silício monocristal-padrão, sob as mesmas condições.

Assim, as células fotovoltaicas podem ser combinadas para produzirem maiores correntes e tensões de saída, formando os chamados módulos fotovoltaicos (PINHO; GALDINO, 2014).

Um módulo é identificado geralmente pela sua potência elétrica de pico (em W_p). A definição desse valor é feita nas condições-padrão de ensaio (*Standard Test Conditions - STC*), nas quais a irradiância solar é de 1000 W/m², distribuição espectral padrão para AM (massa de ar) 1,5 e temperatura da célula de 25°C (PINHO; GALDINO, 2014).

¹Adaptado de <http://www.sunflower-solar.com/index_pt.php?act=content&scheduler_id=2029>.

A curva da corrente em função da tensão elétrica no módulo, chamada de curva característica ou curva I-V é um dos ensaios mais completos para definir as características elétricas do módulo (PINHO; GALDINO, 2014). Uma curva típica para um módulo fotovoltaico é mostrada na Figura 2.17.

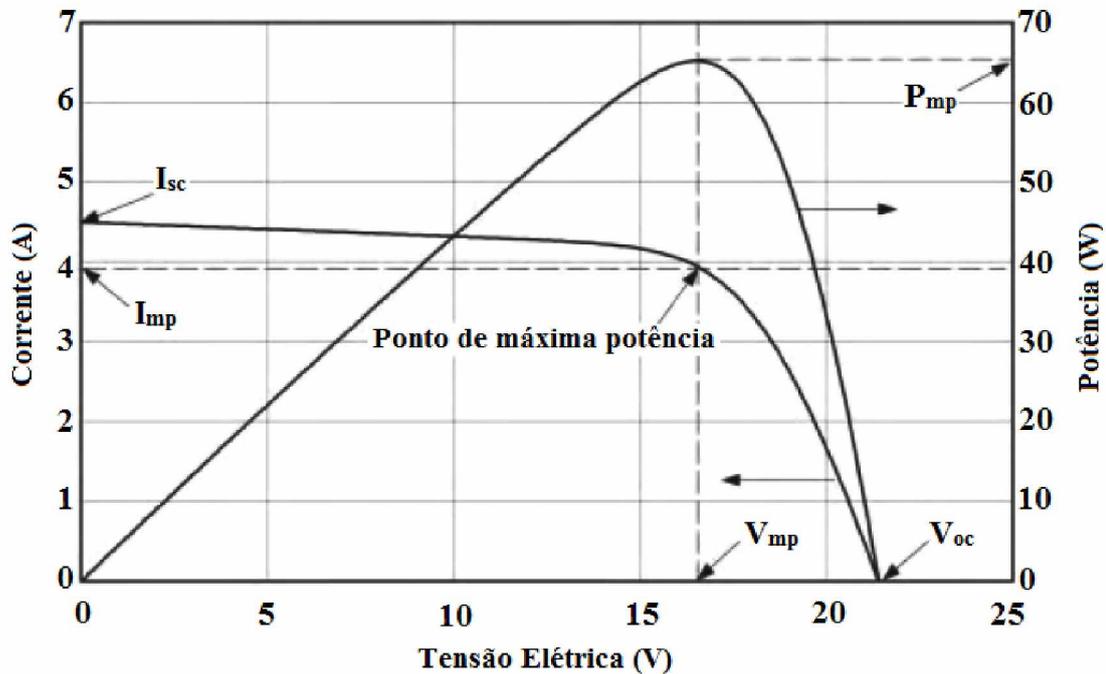


Figura 2.17: Curvas I-V e P-V para um módulo FV, adaptado de Duffie e Beckman (2013).

Na Figura 2.17, I_{sc} é a corrente de curto circuito, V_{oc} é a tensão de circuito aberto, P_{mp} é a potência máxima ou de pico e I_{mp} e V_{mp} são a corrente e a tensão no ponto de máxima potência, respectivamente (PINHO; GALDINO, 2014).

A corrente de curto-circuito (I_{sc}) é a máxima corrente que a célula fotovoltaica pode fornecer e seu valor é atingido quando a tensão elétrica entre seus terminais é nula. A tensão de circuito aberto (V_{oc}) é a máxima tensão que uma célula fotovoltaica pode produzir e ocorre quando não há corrente circulando (PINHO; GALDINO, 2014).

A potência em função da tensão também é mostrada na Figura 2.17. A máxima potência que pode ser atingida corresponde ao retângulo de máxima área abaixo da curva I-V. No ponto de máxima potência, a potência é P_{mp} , a corrente é I_{mp} e a tensão é V_{mp} . Teoricamente, as células deveriam operar no ponto de máxima potência, mas na prática a operação ocorre no ponto em que a curva I-V do módulo intercepta a curva I-V da carga conectada no sistema (DUFFIE; BECKMAN, 2013).

A corrente de uma placa fotovoltaica varia com a tensão de acordo com a Equação 2.24, denominada curva I-V ou curva característica (PINHO; GALDINO, 2014):

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{n_i k T}\right) - 1 \right] \quad (2.24)$$

Na Equação 2.24, I_L é a corrente fotogerada (A); I_0 é a corrente de saturação reversa do diodo (A); n_i é o fator de idealidade do diodo, número adimensional com valor geralmente entre 1 e 2 e é obtido por meio experimental; q é a carga do elétron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C); k é a constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura absoluta (K) (PINHO; GALDINO, 2014).

Em uma célula fotovoltaica, há resistências em série devido à junção metal-semicondutor, malhas metálicas, regiões dopadas, etc. Há também resistências em paralelo devido a pontos de curto-circuito na junção $p-n$. A curva característica da célula fotovoltaica pode ser representada também pela Equação 2.25 (PINHO; GALDINO, 2014):

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV + IR_s}{n_i k T}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (2.25)$$

Na Equação 2.25, R_s é a resistência em série e R_p a resistência em paralelo.

O Fator de Forma (FF) é a razão entre a máxima potência da célula e o produto da corrente de curto-circuito com a tensão de circuito aberto, como é mostrado na Equação 2.26 (PINHO; GALDINO, 2014):

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.26)$$

Quanto menores forem as perdas resistivas, mais a curva I-V irá se aproximar do formato retangular. O Fator de Forma varia com a tecnologia utilizada, apresentando valores de 80,9% a 82,8% para células de silício cristalino (PINHO; GALDINO, 2014).

A eficiência de uma célula fotovoltaica define o quanto da energia solar foi convertida em energia elétrica. É dada pela razão entre a potência gerada pela célula sobre a potência solar incidente, como é mostrado na Equação 2.27 (PINHO; GALDINO, 2014):

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{A_c G} 100 = \frac{P_{mp}}{A_c G} 100 \quad (2.27)$$

Na Equação 2.27, A_c (m^2) é a área da célula e G (W/m^2) é a irradiância solar incidente. A unidade de potência da célula e do módulo fotovoltaico é o W_p (watt-pico) (PINHO; GALDINO, 2014).

Dois fatores influenciam predominantemente o desempenho dos sistemas fotovoltaicos: a irradiância incidente e sua distribuição espectral e a temperatura de operação das placas fotovoltaicas (PINHO; GALDINO, 2014).

Em uma mesma temperatura, a corrente elétrica gerada aumenta linearmente com o aumento da irradiância solar incidente, enquanto a tensão de circuito aberto aumenta de forma logarítmica. Esse comportamento é ilustrado pela Equação 2.28 e Figura 2.18 (PINHO; GALDINO, 2014).

$$I_{sc} = I_{SC_{stc}} \frac{G}{1000} \quad (2.28)$$

Na Equação 2.28, I_{sc} (A) é a corrente de curto-circuito do módulo, para a irradiância G e T de $25^\circ C$; $I_{SC_{stc}}$ (A) é a corrente de curto-circuito do módulo nas condições-padrão de ensaio (STC); G (W/m^2) é a irradiância incidente sobre o módulo e 1000 (W/m^2) é a irradiância nas STC.

Quanto maiores a irradiância incidente e a temperatura ambiente, maior será a temperatura da célula fotovoltaica. Temperaturas de operação mais altas reduzem a eficiência da célula, pois a tensão gerada diminui significativamente e a corrente sofre uma elevação muito pequena, quase desprezível. A influência da temperatura na curva I-V é mostrada na Figura 2.19 (PINHO; GALDINO, 2014).

A tensão e a corrente de operação em uma célula fotovoltaica serão as mesmas da carga que estiver conectada ao sistema. Na Figura 2.20 são apresentadas as curvas de três cargas resistivas e três curvas I-V para um módulo solar de 65 W de capacidade, com orientação fixa, em três períodos do dia (DUFFIE; BECKMAN, 2013).

O ponto de operação ocorre na interseção das curvas da carga e do módulo fotovoltaico. Além das cargas resistivas, outros exemplos de cargas são as baterias, os motores e as malhas de energia (DUFFIE; BECKMAN, 2013).

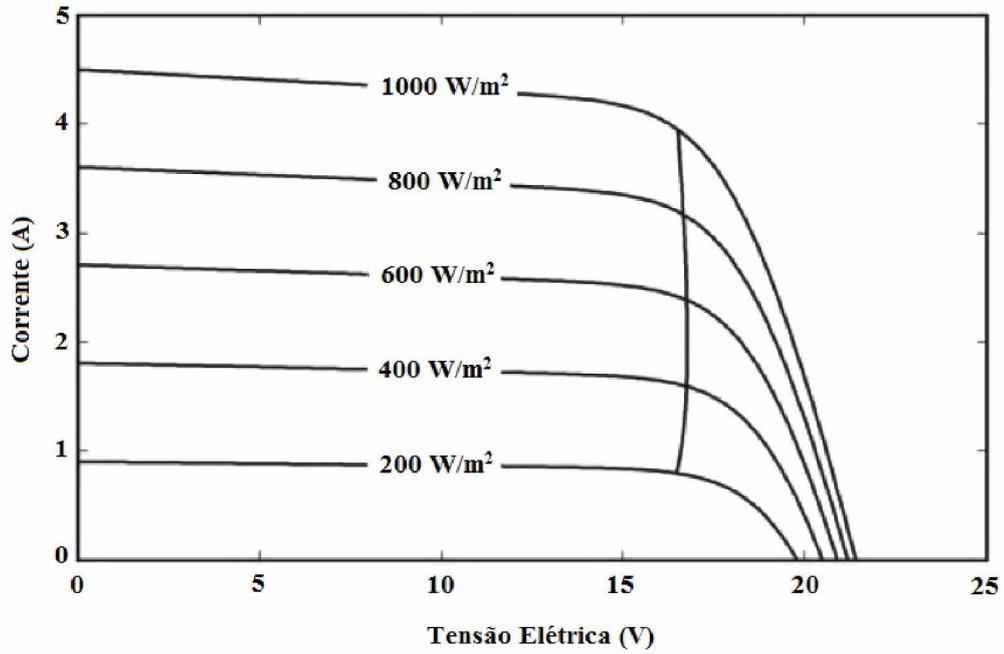


Figura 2.18: Curvas I-V para um gerador fotovoltaico em vários níveis de radiação, com destaque para os pontos de máxima potência, adaptado de Duffie e Beckman (2013).

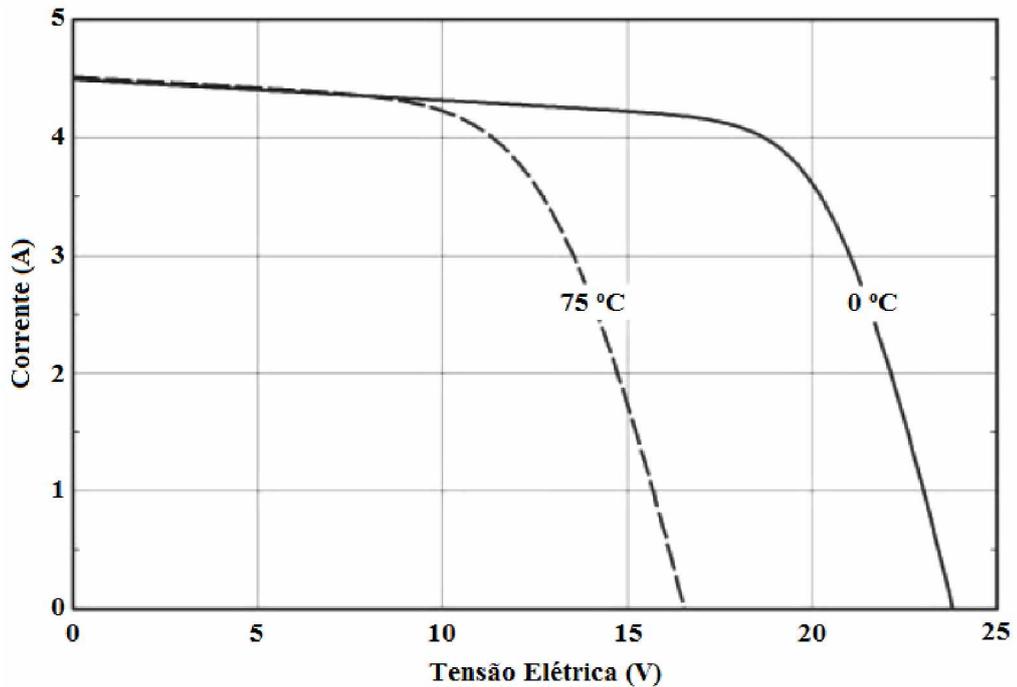


Figura 2.19: Curvas I-V para um módulo fotovoltaico nas temperaturas de 0°C e 75°C, adaptado de Duffie e Beckman (2013).

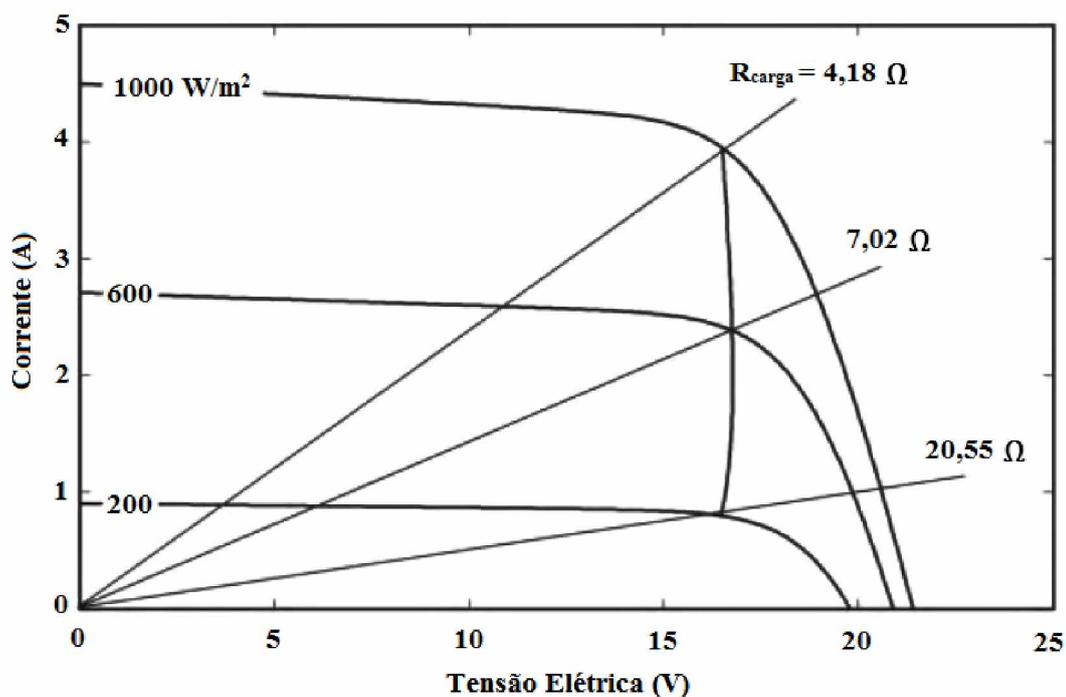


Figura 2.20: Curvas I-V de um gerador fotovoltaico para três níveis de radiação e curvas de três cargas resistivas, com destaque para os pontos de máxima potência em cada nível de radiação, adaptado de Duffie e Beckman (2013).

2.4 – Trabalhos da Literatura

Dentre os trabalhos que envolvem a eletrólise da água por placas fotovoltaicas, encontram-se os desenvolvidos por Ahmad e Shenawy (2006), Gibson e Kelly (2008), Djafour *et al.* (2011), Slama (2013a), Knob (2013), Cabezas *et al.* (2014) e Shedid e Elshokary (2015).

Ahmad e Shenawy (2006) estudaram duas configurações para o sistema fotovoltaico e a unidade eletrolítica para produção de hidrogênio. Em uma foi feita uma conexão direta entre o sistema fotovoltaico e a unidade eletrolítica e em outra foi utilizado um Seguidor de Ponto de Potência Máxima (SPPM), que é um conversor DC-DC que encontra o ponto de máxima potência no painel fotovoltaico. A unidade eletrolítica consistia em uma caixa de acrílico dividida em duas câmaras por um separador de acrílico, eletrodos de níquel em cada uma das câmaras e eletrólito hidróxido de potássio a 27% de concentração mássica. Os autores utilizaram um painel fotovoltaico de silício monocristalino com um medidor da intensidade de radiação solar. Foram medidas a intensidade da radiação solar, a tensão e a corrente na célula eletrolítica, a taxa de produção de hidrogênio e as eficiências da célula eletrolítica e de todo o

sistema, para as configurações com e sem o SPPM. Os autores verificaram que as condições ambientais como a intensidade solar, a temperatura do ambiente e a temperatura da superfície do módulo tem influência no desempenho do sistema e na produção de hidrogênio. O uso do SPPM proporcionou maiores taxas de produção de hidrogênio para uma mesma radiação solar. Foram encontradas eficiências para a célula eletrolítica de 50 a 60% para ambas as configurações. A eficiência global do sistema foi de 1,5 e 2,3% para o caso com ligação direta da placa solar com a célula eletrolítica e com o uso do SPPM, respectivamente.

Gibson e Kelly (2008) testaram dois tipos de conexões entre painéis fotovoltaicos com a célula eletrolítica, a fim de reduzir custos e diminuir as resistências elétricas no sistema. Foram utilizados vários módulos solares de silício e combinações entre eles com o intuito de verificar a resposta do sistema eletrolítico frente a mudanças na tensão aplicada. O sistema eletrolítico empregado foi o da Membrana de Troca de Prótons (PEM) composta por 20 células eletrolíticas em série. Num primeiro sistema, chamado de método DCO (*direct connection optimization*) o sistema fotovoltaico foi conectado diretamente na PEM. Na segunda configuração, denominada método DDC (*DC-DC converter optimization*), o sistema fotovoltaico foi conectado num conversor DC-DC para modificar a tensão e a corrente que chegaria ao eletrolisador. Os resultados indicaram que uma melhor eficiência foi encontrada utilizando a conexão direta, com a fotocélula que produzia a tensão ótima de operação, comparando-se com sistemas que utilizaram o conversor DC-DC. Contudo, melhores resultados de eficiência com o conversor DC-DC foram encontrados para as células fotovoltaicas que geraram tensões diferentes da tensão de operação da célula eletrolítica. Na conexão direta e com o módulo fotovoltaico que gerava a tensão de operação adequada para a PEM, a eficiência de conversão da energia solar em hidrogênio foi de 12,4%. Na conexão indireta, a máxima eficiência encontrada foi de 10,4%. Os autores concluíram que a melhor eficiência para produção de hidrogênio ocorre quando a tensão de operação do sistema fotovoltaico é próxima da tensão de operação do eletrolisador. A melhor e mais simples maneira encontrada foi por meio da conexão direta, com eficiência de conversão de 12,4%, maior do que as obtidas até então por outros estudos, que eram de 2 a 6%. Contudo sistemas com conversor DC-DC também são válidos para serem utilizados e eles possuem a particularidade de modificarem a tensão de saída da placa com a tensão operacional do eletrolisador.

Djafour *et al.* (2011) desenvolveram um eletrolisador monocelular acoplado diretamente com painéis fotovoltaicos na Universidade de Ouargla, Argélia. Simularam

computacionalmente outras configurações de acoplamento direto com o sistema fotovoltaico e a célula eletrolítica e também avaliaram a influência de condições físicas e meteorológicas no sistema desenvolvido. A célula eletrolítica estudada pelos autores era feita de vidro com dimensões de $(30 \times 16 \times 15) \text{ cm}^3$. Foram utilizados dois eletrodos de aço com uma área de seção transversal de $3,14 \text{ cm}^2$. Um separador dividia a célula em dois compartimentos. O eletrólito utilizado foi hidróxido de potássio a 27%. Por meio do deslocamento de água saturada em um tubo em U foram coletados os gases hidrogênio e oxigênio provenientes de cada compartimento da célula. O gerador fotovoltaico era composto por dois módulos solares de silício policristalino de 55 W cada conectados em série. Os módulos foram colocados em um ângulo ótimo com a horizontal. Os autores avaliaram a corrente e a tensão do sistema para várias temperaturas do eletrólito; a irradiação solar e a temperatura do eletrolisador como função do tempo durante um dia de estudo, assim como a corrente e a tensão do eletrolisador; a taxa e o volume de hidrogênio produzido; as eficiências do eletrolisador e do sistema. Em um dia de estudo com nove horas de operação obtiveram 20,46 L de hidrogênio, contudo a eficiência do sistema foi baixa devido à não otimização da célula eletrolítica.

Slama (2013a) estudou a produção de hidrogênio por eletrólise da água e módulo fotovoltaico com eletrodos de sete diferentes materiais: cobre, aço macio, aço inoxidável, bronze, grafite, alumínio e chumbo. Foram avaliadas a vida útil dos eletrodos, a produção de hidrogênio, a eficiência do eletrolisador e a energia consumida. As células eletrolíticas foram conectadas em paralelo junto com o painel fotovoltaico. Foi utilizado como eletrólito uma solução de NaCl e o sistema operou em condições ambientes (temperatura de 25°C e pressão atmosférica). Os eletrodos de cobre foram os que apresentaram melhores resultados, seguidos pelos de bronze, aço inoxidável e grafite. O autor também avaliou o desempenho do sistema com eletrodos diferentes como cátodo e ânodo na célula eletrolítica. O par de eletrodos de alumínio/cobre, com cobre como ânodo e alumínio como cátodo foi o que apresentou melhores resultados.

Knob (2013) estudou quatro configurações de eletrolisadores para a eletrólise da água. No Eletrolisador A utilizou eletrodos de alumínio, solução de NaCl como eletrólito e tensões de 0 a 10 V. Os objetivos foram entender os parâmetros que teriam influência na resistência ôhmica na eletrólise e quais pontos seriam importantes na idealização de um eletrolisador. No Eletrolisador B (uma célula eletrolítica) foram avaliadas concentrações mássicas de NaCl de 5, 10 e 25%, ânodo de alumínio e cátodo de aço niquelado e posições diferentes do eletrodo do ânodo com relação ao do cátodo. O autor verificou que quanto maior a concentração do

soluto, menor a resistência equivalente do eletrólito e ainda que, em eletrólitos mais concentrados, a variação da distância entre os eletrodos não foi significativa na queda da condutividade do eletrólito. Posteriormente, o autor utilizou uma solução de eletrólito KOH a 30% em massa com eletrodos de níquel e conectou o Eletrolisador B em uma placa fotovoltaica de 60 W_p, verificando que para a operação no ponto de máxima potência do gerador fotovoltaico seriam necessárias quatro células eletrolíticas ligadas em série. Assim, os Eletrolisadores C e D consistiam cada um em quatro células eletrolíticas conectadas em série. O Eletrolisador C foi conectado ao gerador fotovoltaico e produziu, em pouco mais de quatro horas de ensaio, 0,58 g de hidrogênio, com eficiência de eletrólise de 22%, eficiência FV de 9,0% e eficiência global ligeiramente inferior a 2,0%. O Eletrolisador D apresentou menor espaço para captação do hidrogênio e menor capacidade do eletrólito na região do cátodo em relação ao Eletrolisador C, o que permitiu uma passagem maior de bolhas de hidrogênio para a região de produção do oxigênio. A eficiência do Eletrolisador D foi de aproximadamente 17,5%, a eficiência FV de aproximadamente 8% e a eficiência global, 1,5%. O autor concluiu que a queda de eficiência do Eletrolisador D com relação ao Eletrolisador C foi devida à maior fuga de hidrogênio para o ânodo no Eletrolisador D e ao distanciamento dos pontos de operação do Eletrolisador D com relação aos pontos de máxima potência do gerador FV.

Cabezas *et al.* (2014) desenvolveram um sistema completo utilizando o hidrogênio como vetor de energia em uma planta em pequena escala. A unidade foi dividida em 5 blocos principais: dispositivos fotovoltaicos, eletrolisador alcalino para produção de hidrogênio, célula a combustível de hidrogênio, sistema de armazenamento dos gases H₂ e O₂ e cargas. Foram empregados dois painéis fotovoltaicos de silício policristalino da Kyocera com potências de 3 W e 12 W, mas posteriormente os autores optaram por utilizar somente a placa fotovoltaica de 12 W devido ao seu maior fornecimento de energia. O eletrolisador consistia em dois eletrodos de aço inox 316 imersos em uma solução de 30% em massa de KOH. Duas células a combustível foram testadas com o hidrogênio gerado no eletrolisador, uma com 6 componentes e outra com 12. A energia elétrica gerada foi conectada a uma carga de 120 lâmpadas de LED de 6 W e a um sistema eletrônico que simulava a energia consumida. O sistema foi capaz de gerar durante o dia até 6 W de potência e 5 L de hidrogênio com um pico de radiação solar de 460 W/m² por volta de 13h. Em dias nublados a potência gerada foi de 10% a 30% do valor obtido em dias ensolarados e em dias com alternância de sol e nebulosidade a produção de hidrogênio chegou a 3,6 L. A pilha com 12 células a combustível foi conectada com a carga de 120 lâmpadas de LED e o sistema foi capaz de operar por

18 horas com 10 L do H₂ armazenado, sem nenhuma outra fonte de energia externa. Os autores concluíram a partir do sistema desenvolvido que é possível aplicar a energia solar fotovoltaica para obter hidrogênio em eletrolisadores alcalinos sem outros equipamentos periféricos, e que módulos autônomos podem ser utilizados para gerar energia a partir de painéis fotovoltaicos, mesmo nas horas em que não há exposição solar, sem a necessidade de acumuladores como baterias de chumbo-ácido.

Shedid e Elshokary (2015) construíram uma célula eletrolítica de acrílico, em formato de tanque, com eletrodos de aço inoxidável separados por um prato do mesmo material da célula. A unidade foi conectada em um painel fotovoltaico monocristalino com 75 W de potência máxima e tensão de circuito aberto de 21,6 V. O experimento, realizado no Egito, teve como objetivos utilizar fontes disponíveis localmente como eletrólitos do sistema em comparação com o eletrólito tradicional, KOH. Assim, os autores avaliaram a influência de três tipos de eletrólitos, solução de KOH a 26%, água do mar e água do rio Nilo na taxa de produção de hidrogênio e na eficiência do sistema. A maior taxa de produção de hidrogênio encontrada foi com a solução de KOH (7 – 14,6 mL/min), seguida pela água do mar (0,6 – 1,8 mL/min) e a água do rio Nilo (0,01 – 0,07 mL/min). Os autores observaram ainda que à medida que a intensidade da radiação aumentava, a taxa de produção de H₂ também aumentava, porém a eficiência do sistema diminuía. Um dos fatores que contribuiu para a perda da eficiência no sistema foi o aumento da temperatura do painel fotovoltaico. A eficiência do sistema com solução de KOH foi de 1% por volta do meio-dia e de 8% no início e no final do dia de estudo. As eficiências dos sistemas com água do mar e com a água do rio Nilo foram 0,13 e 0,005%, respectivamente, e ambas mostraram-se constantes ao longo do dia de estudo. Os autores concluíram que a água do mar, em comparação com a água do rio Nilo, era um substituto melhor para o eletrólito KOH.

Outros trabalhos que envolveram a produção eletrolítica de hidrogênio foram desenvolvidos por Olivares-Ramírez *et al.* (2007), Dubey *et al.* (2010), Kargi (2011), Fatouh *et al.* (2013) e Guerra (2015).

Olivares-Ramírez *et al.* (2007) estudaram a eletrólise da água em uma célula eletrolítica convencional a 25°C. Os eletrólitos utilizados foram NaOH e KOH a 0,5; 1,0 e 2,0 mol/L e eletrodos de aço inox 304, 316 e 430. A reação de evolução de hidrogênio foi analisada por deslocamento gráfico de óleo mineral em função do tempo. Os autores observaram que a taxa de produção de hidrogênio aumentou à medida que se aumentava a concentração do eletrólito, com valores maiores para o eletrólito KOH. As produções de

hidrogênio foram maiores para o aço inox 316 como cátodo, melhoria atribuída pelos autores ao maior teor de níquel presente neste material. Por fim, os autores recomendaram o uso do KOH como eletrólito devido à maior eficiência da reação de evolução de hidrogênio, formação mínima de hidretos metálicos e caráter menos corrosivo em aços inoxidáveis.

Dubey *et al.* (2010) avaliaram a produção de hidrogênio com eletrólito NaOH a 0,5 e 1,0 mol/L, eletrodos na região anódica feitos de nanotubos de carbono e grafite, contra-eletródo de fio de platina e eletródo de referência de calomelano. Os gases produzidos foram analisados em cromatografia gasosa e os autores verificaram pelos tempos de retenção que foram gerados H₂ e O₂ no cátodo e no ânodo, respectivamente. A produção de hidrogênio com nanotubos de carbono foi maior do que a produção com grafite. Os autores observaram que os nanotubos de carbono possuem um sobrepotencial menor para a eletrólise da água, causado pelos defeitos nos nanotubos e conseqüentemente por uma menor energia de ativação para a dissociação dos íons OH⁻ em O₂.

Kargi (2011) estudou a produção de hidrogênio pela hidrólise de compostos orgânicos presentes em águas residuais industriais utilizando painéis fotovoltaicos. O aparato experimental consistiu de um painel fotovoltaico de 36 células com tensão de 18 V e corrente de 6 A, um regulador de tensão, uma bateria e um reator com volume de 16,8 L. Foram utilizados eletrodos de aço inoxidável, alumínio e grafite. Foi testada também a produção de hidrogênio por fermentação anaeróbica sem corrente elétrica. Não foram adicionados produtos químicos nas águas residuais. Os autores obtiveram uma produção de 4,32 L/dia com os eletrodos de aço inoxidável; 0,476 L/dia utilizando os eletrodos de grafite e 16,33 L/dia com os eletrodos de alumínio. Eles também produziram hidrogênio pela eletrólise da água não residual e as taxas encontradas foram de 0,522, 0,29 e 6,85 L/dia, com os eletrodos de aço inoxidável, grafite e alumínio, respectivamente. Analisaram também a redução de matéria orgânica no sistema e a pureza do gás obtido. Os autores concluíram que a produção de hidrogênio pela eletrólise dos compostos orgânicos das águas residuais foi 2,4 vezes maior do que a produção de hidrogênio pela hidrólise da água. As eficiências encontradas para o sistema eletrolítico com águas residuais foi de 0,92, 42 e 74% para os eletrodos de grafite, aço inoxidável e alumínio respectivamente. A pureza do gás hidrogênio variou de 90 a 99%.

Fatouh *et al.* (2013) desenvolveram um eletrolisador alcalino em formato cilíndrico com 20 cm de altura e 20 cm de diâmetro. Eles avaliaram a produção de hidrogênio em uma série de condições operacionais: concentrações do eletrólito KOH de 5 a 45%, temperaturas

do eletrólito 40 a 70°C, eletrodos com geometrias cilíndricas lisas, com aletas e em formato de parafuso, diâmetro do eletrodo cilíndrico liso de 3 a 8 mm, eletrodos de aço galvanizado, aço inoxidável, cobre, titânio e alumínio puro. Os experimentos foram conduzidos com uma fonte de corrente contínua de forma a encontrar os componentes mais eficientes que seriam conectados ao sistema fotovoltaico. A concentração ótima de KOH foi de 26% e a maior produção de hidrogênio foi na temperatura de 70°C com uma tensão de entrada de 11 V. Com o eletrodo de alumínio foi encontrada a maior produção de hidrogênio (134 cm³/min), seguida pela do eletrodo de aço inoxidável (122 cm³/min), eletrodo de titânio (113 cm³/min), eletrodo de cobre (111 cm³/min) e eletrodo de aço galvanizado (110 cm³/min). Contudo, o eletrodo de alumínio foi corroído com duas horas de ensaio e o eletrodo de cobre em 15 minutos. Os formatos dos eletrodos de aço inoxidável foram testados e a geometria que forneceu a maior produção de hidrogênio foi a cilíndrica lisa (150 cm³/min). Por fim, os autores observaram que, quanto maior o diâmetro dos eletrodos, maior a área de contato entre o eletrodo e o eletrólito e maior a corrente gerada, o que permitiu uma maior produção de hidrogênio.

Guerra (2015) estudou a eletrólise da água para produção de gás de síntese com eletrodos de grafite, eletrólitos de KOH e NaOH nas concentrações de 0,1 a 0,6 mol/L, tensões de 3 a 8 V e temperaturas de 25 a 50°C. Os resultados mais favoráveis obtidos pelo autor foram com hidróxido de sódio como eletrólito em concentrações de 0,4 M, temperatura de 35°C e tensão de 5 V. Foram obtidos teores de monóxido e dióxido de carbono e oxigênio de 7,7, 2,0 e 8,9%, respectivamente (o teor de hidrogênio foi dado pela diferença do percentual total desses gases), corrente elétrica de 2,45 A e caudal de gases de 44,5 mL/min.

Nesse capítulo foi descrita a fundamentação teórica necessária para o entendimento da eletrólise da água por energia solar fotovoltaica e a revisão bibliográfica sobre o assunto. No próximo capítulo serão apresentados a metodologia utilizada para a construção da unidade experimental e o planejamento de experimentos proposto.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

Este capítulo inicialmente apresenta uma descrição sobre a célula eletrolítica projetada, o sistema de coleta do hidrogênio, as configurações da unidade experimental com a fonte de tensão de corrente contínua e a placa fotovoltaica e o método utilizado para o posicionamento da placa fotovoltaica.

Em seguida são descritos os materiais escolhidos, com destaque para os tipos de eletrodos e de eletrólito, e os equipamentos adotados para uso na unidade experimental.

No último assunto, é apresentado o planejamento experimental proposto para a análise da produção de hidrogênio com a fonte de tensão de corrente contínua e a metodologia experimental para os experimentos com a placa fotovoltaica. São descritas também as equações utilizadas no cálculo das eficiências, o método de análise do gás produzido no cátodo e os cuidados necessários para a condução dos experimentos.

3.1 – Construção da Unidade Experimental

3.1.1 – Célula Eletrolítica

Foi projetada e construída nas dependências da Faculdade de Engenharia Química de Uberlândia (FEQUI/UFU) uma célula eletrolítica para produção de hidrogênio, considerando-se como referência toda a bibliografia consultada e os trabalhos científicos desenvolvidos recentemente, descritos no item 2.4. Essa etapa da metodologia teve como principal referência o estudo de Shedid e Elshokary (2015), com relação ao formato e tipo de material do reator e separador entre os eletrodos.

Assim, foi projetada uma célula eletrolítica de acrílico no formato cilíndrico e com volume útil de aproximadamente 675 cm^3 . Para evitar a mistura dos gases hidrogênio e oxigênio no reator, foi utilizada uma placa de separação de acrílico entre os eletrodos. A placa e os eletrodos possuíam comprimento menor do que a altura total do reator, de forma a manter o contato iônico entre a região anódica e a região catódica. Dessa forma, a região inferior do reator ficou livre para possibilitar o fluxo de íons e permitir que a corrente elétrica pudesse circular nos eletrodos. Na Figura 3.1 encontram-se os detalhes do reator eletrolítico projetado.

A tampa do reator contava com uma pequena abertura para o termopar, duas saídas para os gases produzidos no ânodo e no cátodo e uma entrada para água de reposição,

projetada para ser conectada a uma bomba peristáltica, caso fosse necessário. Os eletrodos foram inseridos em dois orifícios na tampa do reator em lados opostos à placa de separação. Parte deles foi mantida na região externa do reator para possibilitar o contato com a fiação elétrica. Os eletrodos eram de formato cilíndrico, com diâmetro de 3/8 in e comprimento na região interna do reator em torno de 135 mm.

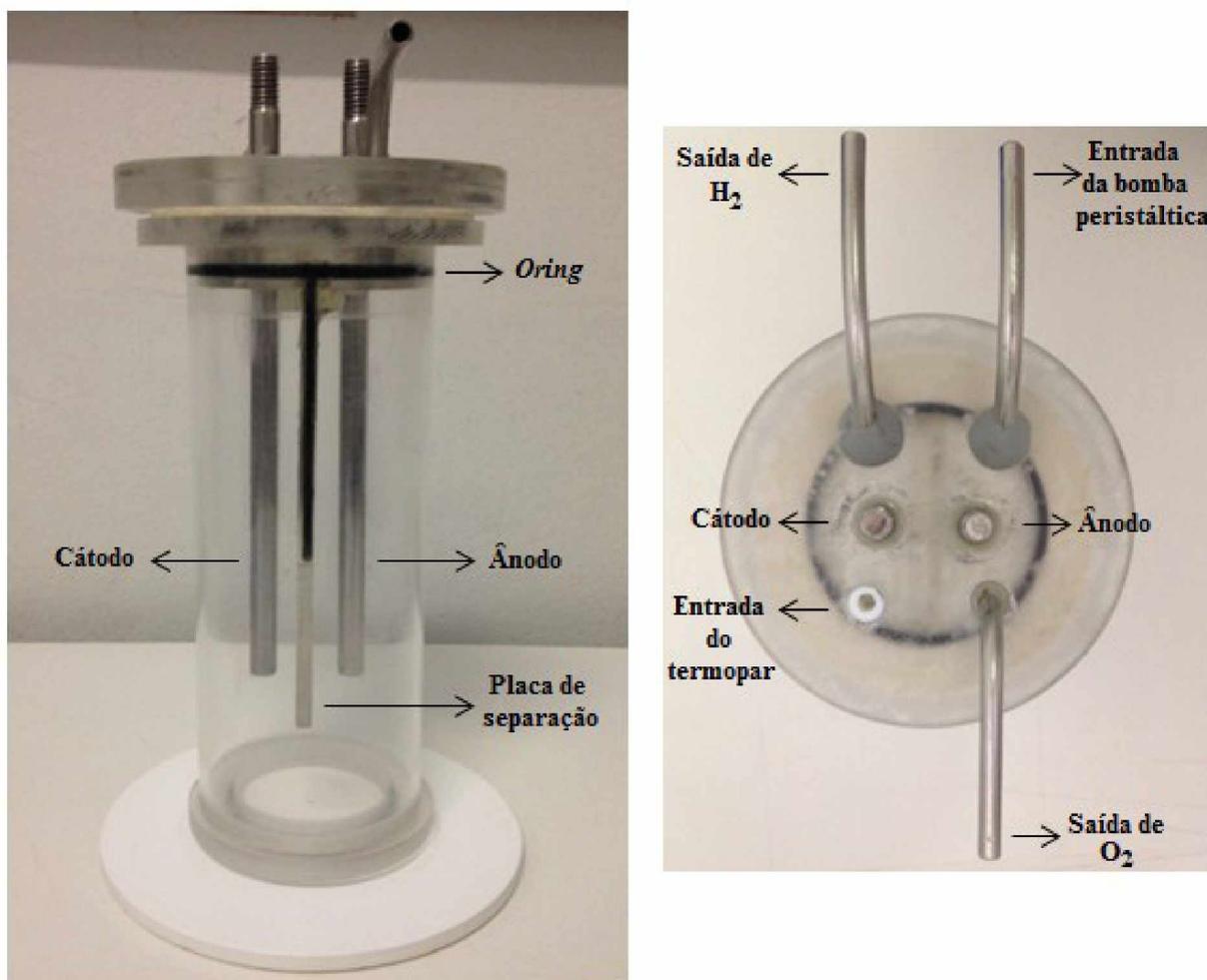


Figura 3.1: Célula eletrolítica projetada, vista frontal (esquerda) e superior (direita).

A placa de separação entre os eletrodos tinha comprimento total de 138 mm. Com o intuito de aumentar a troca iônica, foi inserida uma folga de 1,35 mm de espessura nas laterais da placa a partir de aproximadamente 83 mm de comprimento da mesma, conforme representação iconográfica da Figura 3.2.

Para evitar a mistura dos gases hidrogênio e oxigênio, o reator foi vedado com silicone no topo e com *oring* entre a placa e a parede cilíndrica do reator (até aproximadamente 83 mm de comprimento).

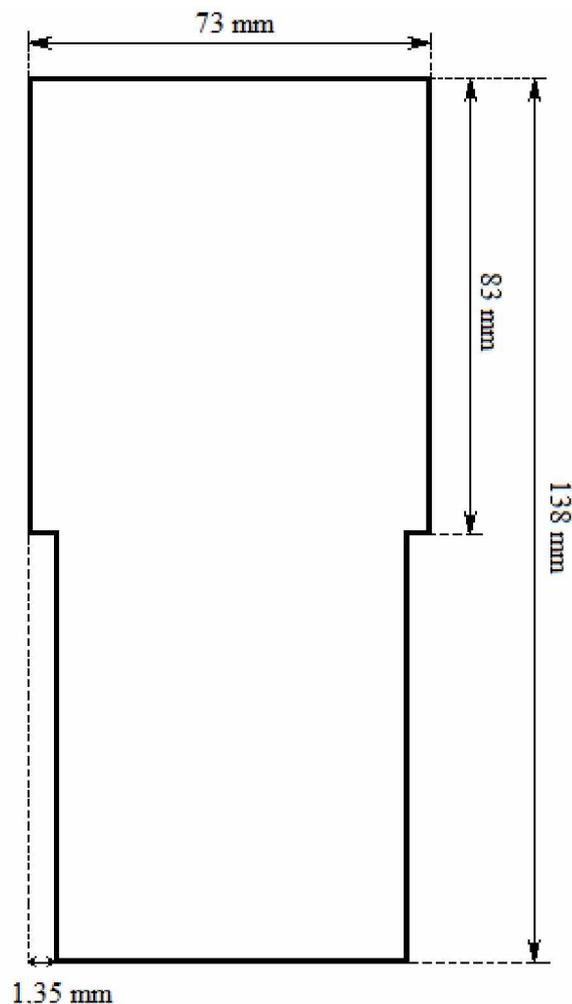


Figura 3.2: Representação iconográfica da placa de separação entre os eletrodos.

3.1.2 – Sistema de Coleta e Amostragem do Hidrogênio

O hidrogênio produzido na célula eletrolítica foi coletado em uma proveta graduada (diâmetro de 4,44 cm) inicialmente preenchida com água e invertida em um béquer, como apresentado na Figura 3.3 de maneira esquemática. À medida que a reação química prosseguia, o hidrogênio deslocava a água da proveta para o béquer. Por sua vez, no béquer havia um orifício lateral que permitia o transbordo do líquido empurrado pelo gás coletado, a fim de manter a água em um nível sempre constante. Esse procedimento foi possível já que, nas condições utilizadas, o hidrogênio possui pouca solubilidade em água (1,58 ppm a 25°C) (PERRY, 2008).

Ao final dos experimentos era feita a leitura do volume de hidrogênio coletado na proveta graduada. Combinando-o com o tempo experimental, era possível avaliar a vazão

volumétrica média dos gases advindos do cátodo. O oxigênio produzido no ânodo era liberado para a atmosfera.

Com o intuito de verificar a vedação promovida pela placa de separação entre os eletrodos e, assim, a pureza do hidrogênio produzido, foram coletadas amostras do gás do cátodo para leitura em cromatografia gasosa. Para a amostragem do gás, foi inserido um orifício no fundo da proveta, no qual foi conectado um duto flexível que conduzia o gás até uma seringa de três vias.

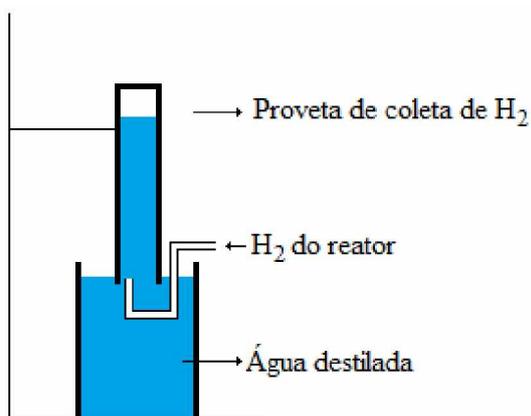


Figura 3.3: Vista esquemática do sistema de coleta de hidrogênio.

Antes dos experimentos, o duto flexível era pinçado de forma a evitar o escape do gás e a passagem de água pelo mesmo. Ao final dos experimentos, era feita a leitura do volume de gás produzido. Em seguida, a pinça era removida e o gás era coletado na seringa para, posteriormente, ser direcionado para as ampolas gasométricas que o armazenavam. O aparato experimental para amostragem do gás encontra-se na Figura 3.4.

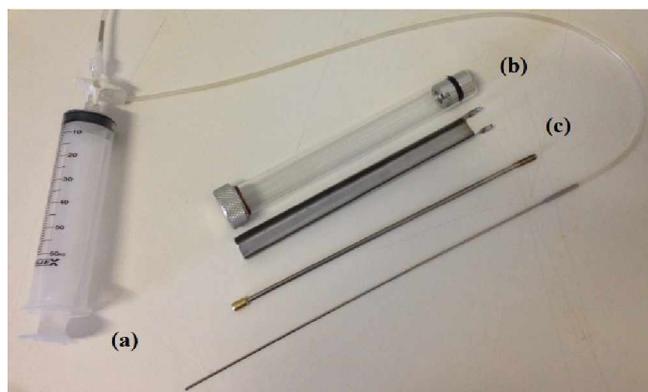


Figura 3.4: Aparato experimental para amostragem de hidrogênio, (a) seringa, (b) ampola gasométrica, (c) aparatagem para transferência do gás.

3.1.3 - Configuração da Unidade com Fonte de Tensão de Corrente Contínua

A unidade experimental com fonte de tensão de corrente contínua foi configurada como é mostrado na Figura 3.5.

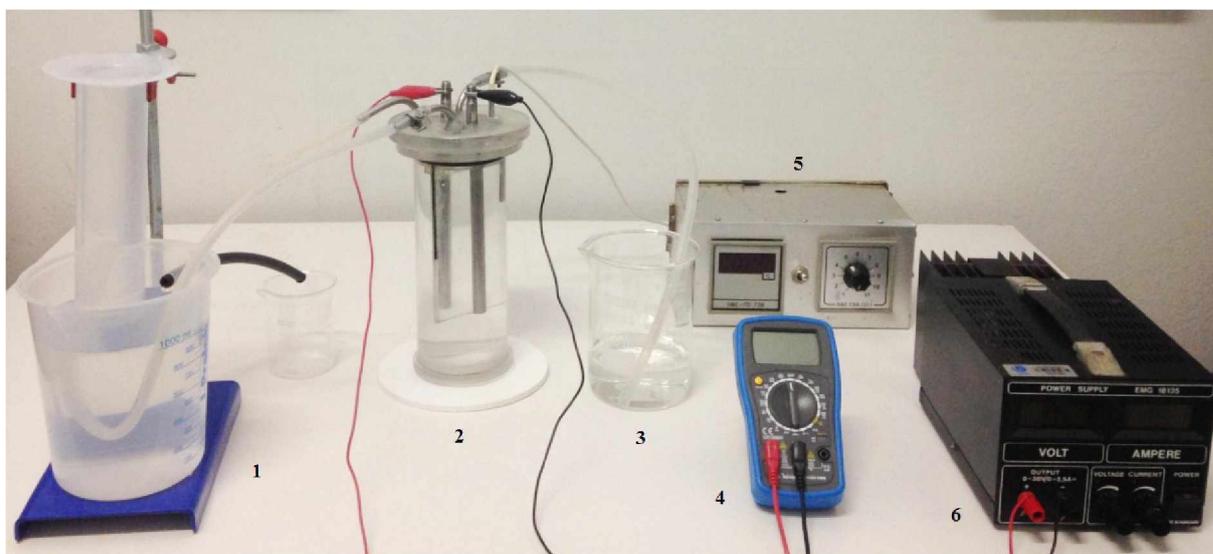


Figura 3.5: Unidade experimental com fonte de tensão corrente contínua, (1) coletor de hidrogênio, (2) célula eletrolítica, (3) saída do oxigênio do ânodo, (4) multímetro para medição da corrente elétrica, (5) registrador do termopar, (6) fonte de tensão de corrente contínua.

No centro da unidade foi colocada a célula eletrolítica, como é mostrado na Figura 3.5. Na saída do cátodo, um duto conduzia o hidrogênio produzido até a proveta volumétrica invertida no béquer com água. O duto foi inicialmente preenchido com água de forma a reduzir o ar presente na linha e aumentar a pureza do gás coletado. O oxigênio era liberado para a atmosfera, pois não foi objetivo desse trabalho quantificá-lo. Dessa forma, na saída do ânodo, foi conectado um duto que levava o oxigênio até um béquer com água. Esse procedimento foi necessário para coletar pequenos volumes da solução de eletrólito que poderiam ser empurrados pelo gás no decorrer do experimento e para evitar que o ar atmosférico voltasse a preencher o duto do cátodo antes dos experimentos. A corrente elétrica era medida com o auxílio de um multímetro conectado em série com a unidade experimental, a temperatura reacional era medida por um termopar e a fonte de tensão de corrente contínua fornecia a tensão necessária para o experimento por meio de um ajuste manual. Os experimentos foram conduzidos em pressão e temperaturas ambientes.

3.1.4 - Configuração da Unidade com a Placa Fotovoltaica

Em face do maior intervalo de tempo requerido para os testes experimentais com a placa fotovoltaica, a unidade experimental foi modificada para medição do volume de hidrogênio produzido, como é mostrado na Figura 3.6.

O cátodo e o ânodo foram invertidos na configuração da unidade com a placa fotovoltaica em comparação com a unidade com a fonte de tensão de corrente contínua, de forma a aproveitar as duas saídas de gases do lado do cátodo, enquanto que na região anódica havia apenas uma saída para o gás e a entrada do termopar. O gás gerado no cátodo era coletado na proveta 1 da Figura 3.6, enquanto a saída para proveta 2 era bloqueada por meio de uma pinça no duto. Após o preenchimento da proveta 1 com o gás, o duto inicialmente aberto era fechado e era retirada a pinça do duto que conduzia até a proveta 2, de forma a modificar o aparato de coleta do hidrogênio. Enquanto o gás era coletado na proveta 2, fazia-se a leitura do volume de hidrogênio produzido na proveta 1 e a mesma era preenchida novamente com água. Esse sistema foi necessário para evitar a interrupção do experimento para as medidas de volume do hidrogênio. Após a proveta 2 ser preenchida com o gás era feita novamente a inversão do sistema. O gás oxigênio, como nos experimentos com a fonte de tensão de corrente contínua, era liberado para a atmosfera.



Figura 3.6 – Unidade experimental dos experimentos com a placa fotovoltaica.

3.1.5 – Localização, Orientação e Inclinação da Placa Fotovoltaica

Para maximizar a quantidade de energia que chega a um módulo fotovoltaico é necessário observar três fatores principais: a localização, a orientação e a inclinação do módulo (PINHO; GALDINO, 2014).

Os módulos devem ser instalados em locais com boa incidência de luz solar, longe de fontes de sombreamento e próximo às cargas e baterias.

Os módulos são direcionados para o Norte Verdadeiro (no Hemisfério Sul) e para o Sul Verdadeiro (no Hemisfério Norte). Na maioria dos locais, o Norte Verdadeiro não coincide com o Norte Magnético indicado pela bússola, da mesma forma o Sul Verdadeiro com o Sul Magnético. Assim, é necessário fazer a correção do referencial magnético por meio da Declinação Magnética no local de instalação. Na Figura 3.7 é mostrado um exemplo de correção do referencial magnético em um local com Declinação Magnética de -20° (ou 20° W).

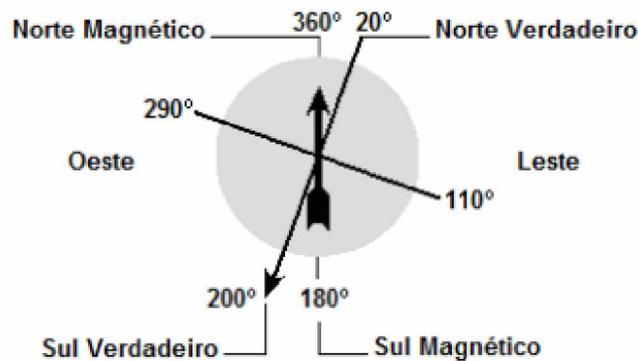


Figura 3.7: Correção do referencial magnético para um local com declinação de -20° (PINHO; GALDINO, 2014).

Por fim, a inclinação do módulo deve ser igual à latitude do local de instalação.

Os experimentos com a placa fotovoltaica foram conduzidos no município de Uberlândia (MG). A declinação magnética² local é $21^\circ 4' W \pm 0^\circ 22'$ e a latitude³ é $18^\circ 55' 09'' S$. A placa fotovoltaica foi instalada no *Campus* Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), em região próxima aos blocos 1Z-B e 5F, a uma distância aproximada de 24 m da célula eletrolítica, em um suporte fixo com inclinação da latitude

²Extraído de: <http://www.ngdc.noaa.gov/geomag-web/>

³Extraído de: <http://extranet.on.br/jlkm/magdec/index.html>

local e orientada para o Norte Verdadeiro durante os ensaios experimentais. Na conexão entre a placa fotovoltaica e a célula eletrolítica, foi utilizado cabeamento de cobre do tipo PP 2 x 1 mm.

3.2 – Materiais

3.2.1 – Definição do Tipo e das Concentrações do Eletrólito

Os critérios adotados para a escolha do tipo de eletrólito utilizado foram: a condutividade elétrica do eletrólito, a ausência de íons que pudessem reagir na superfície dos eletrodos e o custo de aquisição. Dentre os eletrólitos mais usuais, como hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) e cloreto de sódio (NaCl), preferiu-se o hidróxido de sódio levando-se em consideração esses fatores.

As soluções de hidróxido de sódio foram preparadas pela diluição de NaOH micropérolas P.A., marca *Synth*, com pureza de 98%, em água purificada por sistema de osmose reversa, modelo OS20 LX, marca *Gehaka*.

Inicialmente, foi feito um estudo sobre a condutividade de soluções de hidróxido de sódio em temperaturas próximas a de operação da célula eletrolítica. Segundo Bousfield e Lowry (1905), a máxima condutividade específica nas temperaturas de 18-50°C foram nas concentrações mássicas de 15% e 19% (4,35 e 6,08 mol/L), respectivamente. Para avaliar o efeito da condutividade das soluções de hidróxido de sódio na vazão de hidrogênio, foram adotadas uma concentração intermediária à faixa fornecida por esses autores e duas concentrações inferiores a esse valor. Assim, foram analisadas soluções de hidróxido de sódio nas concentrações de 2,0, 3,5 e 5,0 mol/L.

3.2.2 – Eletrodos

A escolha dos materiais dos eletrodos baseou-se no teor de níquel dos mesmos e em sua estabilidade em meio alcalino. Os materiais escolhidos foram: grafite, aço inox 304 e monel 400. O grafite é uma das formas alotrópicas do carbono; o aço inox 304 é uma liga de ferro-carbono com adição de cromo (19% p) e níquel (9% p), que conferem maior resistência à corrosão; e, por fim, o monel é uma liga à base de níquel (65% p) e cobre (28% p), sendo o restante composto por ferro, também muito resistente à corrosão (CALLISTER, 1999).

Na Figura 3.8 encontram-se os eletrodos utilizados nos experimentos.

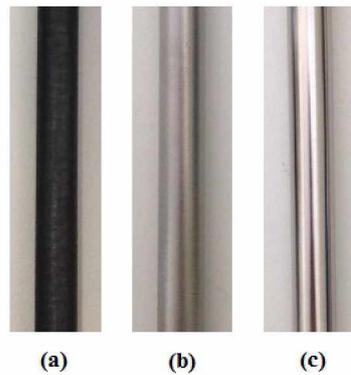


Figura 3.8: Eletrodos utilizados nos experimentos, (a) grafite, (b) aço inox 304, (c) monel 400.

3.2.3 – Fonte de tensão de corrente contínua

A fonte de tensão de corrente contínua utilizada nos experimentos iniciais foi o modelo EMG 18135, com faixas operacionais de 0-2,5 A e 0-30 V. O terminal negativo da fonte foi conectado no eletrodo para produção de hidrogênio (cátodo) e o terminal positivo no eletrodo para produção de oxigênio (ânodo). A fonte de tensão de corrente contínua utilizada nos experimentos encontra-se na Figura 3.9.



Figura 3.9: Fonte de tensão de corrente contínua.

Entre a fonte e a célula eletrolítica foi conectado um multímetro com ligação em série para medição de corrente elétrica, da marca *Minipa*, modelo ET1100.

3.2.4 – Placa fotovoltaica

Foi escolhida uma placa fotovoltaica de silício policristalino de 20 W_p, marca *Komaes Solar*. O painel era composto por 36 células e a área total era de 0,175 m². Os principais dados

elétricos estão apresentados na Tabela 3.1. A ficha técnica completa fornecida pelo fabricante pode ser consultada no Anexo I. A placa fotovoltaica utilizada nos experimentos é mostrada na Figura 3.10.

Entre a placa fotovoltaica e a célula eletrolítica foi conectado um multímetro em série para medição da corrente elétrica, marca *Minipa*, modelo ET1100. Para leitura da tensão no sistema foi utilizado um multímetro em paralelo, marca EHC, modelo 1045. Na Figura 3.11 encontram-se os multímetros utilizados.

Tabela 3.1 – Dados elétricos do módulo fotovoltaico.

Potência máxima	20 W _p
Tensão de máxima potência	17,56 V
Corrente de máxima potência	1,14 A
Tensão de circuito aberto	21,5 V
Corrente de curto-circuito	1,23 A
Eficiência da célula	13,7%
Eficiência do módulo	10,39%



Figura 3.10: Placa fotovoltaica de 20 W_p com suporte.



Figura 3.11 – Multímetros empregados para medição de corrente elétrica (esquerda) e tensão elétrica (direita).

A irradiância solar (W/m^2) foi medida com o medidor de energia solar da marca *Instrutherm*, modelo MES-200, apresentado na Figura 3.12.



Figura 3.12: Medidor de irradiância solar.

3.3 – Metodologia Experimental

3.3.1 – Experimentos com a Fonte de Tensão de Corrente Contínua

Nos experimentos com a fonte de tensão de corrente contínua, foram avaliadas a tensão elétrica e a concentração de eletrólito na produção de hidrogênio. Para isso, realizou-se um planejamento experimental com três níveis e duas variáveis para cada tipo de eletrodo, como apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Níveis dos planejamentos 3^2 .

Tensão elétrica (V)	Concentração de NaOH (mol/L)
2,0	2,0
2,7	3,5
3,4	5,0

Para a elaboração da matriz de planejamento, a tensão elétrica (V) foi codificada como X_1 e a concentração de NaOH (C) como X_2 , como é apresentado nas Equações 3.1 e 3.2.

$$X_1 = \frac{V - 2,7}{0,7} \quad (3.1)$$

$$X_2 = \frac{C - 3,5}{1,5} \quad (3.2)$$

Os experimentos no ponto central para cada tipo de eletrodo foram realizados em triplicata para verificação da reprodutibilidade dos mesmos. As matrizes de planejamento para

os eletrodos de grafite, aço inox 304 e monel 400 encontram-se nas Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5, respectivamente.

Os eletrodos de grafite, aço inox 304 e monel 400 foram avaliados quantitativamente pela vazão de hidrogênio produzido no cátodo e qualitativamente pela observação do corpo dos eletrodos antes e após os experimentos. Os objetivos dessa etapa experimental foram escolher qual tipo de eletrodo e concentração de eletrólito que maximizariam a produção de hidrogênio (considerando-se também a estabilidade do eletrodo durante a reação de eletrólise) para posterior aplicação da melhor configuração com a placa fotovoltaica.

Tabela 3.3: Matriz de planejamento do tipo 3^2 para eletrodos de grafite.

Experimento	X_1 (Tensão elétrica)	X_2 (Concentração de NaOH)
1	-1	-1
2	0	-1
3	+1	-1
4	-1	0
5 (3)	0	0
6	+1	0
7	-1	+1
8	0	+1
9	+1	+1

Tabela 3.4: Matriz de planejamento do tipo 3^2 para eletrodos de aço inox 304.

Experimento	X_1 (Tensão elétrica)	X_2 (Concentração de NaOH)
10	-1	-1
11	0	-1
12	+1	-1
13	-1	0
14 (3)	0	0
15	+1	0
16	-1	+1
17	0	+1
18	+1	+1

Tabela 3.5: Matriz de planejamento do tipo 3^2 para eletrodos de monel 400.

Experimento	X ₁ (Tensão elétrica)	X ₂ (Concentração de NaOH)
19	-1	-1
20	0	-1
21	+1	-1
22	-1	0
23 (3)	0	0
24	+1	0
25	-1	+1
26	0	+1
27	+1	+1

3.3.2 – Cálculo das Eficiências

a) Eficiência do Eletrolisador

A eficiência do processo de eletrólise pode ser definida de várias maneiras. Zeng e Zhang (2010) apresentaram 6 formas de cálculo distintas e outras propostas foram encontradas nos trabalhos de Gambetta (2010), Wang *et al.* (2014), Djafour *et al.* (2011) e Ahmad e Shanawy (2006). A forma mais comum relaciona o poder calorífico do hidrogênio em função da tensão operacional, energia elétrica ou potência elétrica inseridas no sistema. Nesse trabalho foi adaptada a definição dada por Ahmad e Shenawy (2006), como é mostrada na Equação 3.3:

$$\eta_{\text{eletrolisador}} = \frac{Q_m PC}{VI} \cdot 1000 \quad (3.3)$$

Na Equação 3.3, $\eta_{\text{eletrolisador}}$ é a eficiência do eletrolisador, Q_m é a vazão mássica de hidrogênio, em g/s, PC é o poder calorífico do hidrogênio, V a tensão de operação, em V e I a corrente de operação, em A.

No presente estudo foi utilizado o poder calorífico superior do hidrogênio, com valor de 141,86 kJ/g (SANTOS, F. A. C. M.; SANTOS, F. M. S. M., 2015) a 25°C e 1 atm e vazão mássica de hidrogênio, em g/s, no cálculo da eficiência do eletrolisador.

A vazão mássica de hidrogênio, Q_m (em g/s), foi calculada a partir da Equação 3.4:

$$Q_m = \frac{m}{\Delta t} \quad (3.4)$$

Na Equação 3.4, m era a massa de hidrogênio produzido e Δt o intervalo de tempo experimental total. A massa de hidrogênio foi calculada a partir da Equação 3.5.

$$m = MM \frac{P_{gás} V_H}{RT} \quad (3.5)$$

Na Equação 3.5, MM é a massa molar de hidrogênio, $P_{gás}$ a pressão do gás no interior da proveta, V_H o volume de hidrogênio produzido, R a Constante Universal dos Gases e T a temperatura reacional.

Para o cálculo da pressão do gás, mediu-se ao final dos experimentos a altura de água remanescente na proveta (conforme representação esquemática da Figura 3.3) a partir do nível de água no béquer. Pela estática dos fluidos, a pressão no interior da proveta é igual à pressão exercida num ponto externo à mesma, se adotado um mesmo referencial. Como o sistema é aberto, pode-se afirmar que a pressão na proveta é igual à pressão atmosférica local, já que no nível adotado como referencial atua somente a pressão atmosférica. Assim, a pressão do gás pode ser calculada pela Equação 3.6.

$$P_{gás} = P_{atm} - \rho_{água} g H_{água} \quad (3.6)$$

Na Equação 3.6, P_{atm} é a pressão atmosférica local, $\rho_{água}$ é a densidade da água, g é a aceleração gravitacional e $H_{água}$ a altura de água remanescente na proveta.

A tensão V foi medida na própria fonte de corrente contínua e a corrente I pelo multímetro conectado em série no sistema.

b) Eficiência do Sistema Placa fotovoltaica e Eletrolisador

A eficiência do sistema total (placa fotovoltaica e eletrolisador) foi calculada pela Equação 3.7, adaptada de Ahmad e Shenawy (2006):

$$\eta_{total} = \frac{Q_m PCS}{GA_p} \cdot 1000 \quad (3.7)$$

Na Equação 3.7, η_{total} é a eficiência do sistema completo, Q_m é a vazão mássica de hidrogênio em g/s, PCS o poder calorífico superior de hidrogênio em kJ/g, G a irradiância solar em W/m^2 e A_p a área da placa fotovoltaica em m^2 .

3.3.3 – Análise do Gás Produzido no Cátodo

O gás produzido no cátodo foi coletado para leitura em cromatografia gasosa (CG), a fim de verificar o percentual do hidrogênio na amostra. Foi utilizado o cromatógrafo GC-2014 da *Shimadzu* e foram verificados os percentuais de hidrogênio e de ar (nitrogênio e oxigênio) na amostra retirada no coletor conectado ao cátodo.

3.3.4 – Experimentos com a Placa Fotovoltaica

Nos experimentos com a placa fotovoltaica procurou-se estudar a influência da radiação solar de Uberlândia (MG) na produção de hidrogênio na melhor configuração operacional do reator, encontrada nos planejamentos fatoriais 3^2 .

A célula eletrolítica foi conectada diretamente na placa fotovoltaica projetada. A produção de hidrogênio foi avaliada em quatro dias com a placa fotovoltaica exposta ao Sol, no período de 10h da manhã às 14h da tarde.

Foram medidos ao longo do experimento a tensão e a corrente elétrica no sistema, o volume de hidrogênio produzido, a irradiância solar e as temperaturas iniciais e finais do reator eletrolítico.

3.3.5 – Recomendações de Segurança

Alguns cuidados na condução dos experimentos foram observados. As soluções alcalinas são muito corrosivas, por isso era necessário o uso de roupas e luvas adequadas para a manipulação dos reagentes. As saídas do reator continham abraçadeiras para evitar que os dutos se soltassem no decorrer dos experimentos. Além disso, os experimentos foram realizados longe de fontes de ignição, devido à característica explosiva do hidrogênio.

Esse capítulo apresentou a descrição da célula eletrolítica projetada, as configurações das unidades com a fonte de tensão de corrente contínua e com a placa fotovoltaica, os materiais utilizados nos experimentos, as equações para o cálculo das eficiências do processo e as recomendações de segurança. No próximo capítulo serão mostrados os resultados obtidos

nos experimentos com a fonte de tensão de corrente contínua e com a placa fotovoltaica de silício policristalino.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos com a fonte de tensão de corrente contínua para os eletrodos de grafite, aço inox 304 e monel 400. São apresentadas as Equações de Regressão que relacionam a vazão de hidrogênio com a tensão elétrica e a concentração de hidróxido de sódio (NaOH), os resultados qualitativos obtidos para cada eletrodo e a escolha configuração da célula eletrolítica em que foram obtidos os melhores resultados para a vazão de hidrogênio. Por fim, é mostrada a influência da radiação solar na vazão de hidrogênio e na produção acumulada do gás ao longo do tempo experimental.

4.1 – Experimentos com a Fonte de Tensão de Corrente Contínua

4.1.1 – Eletrodos de Grafite

A produção de hidrogênio com eletrodos de grafite variou de 0,09 mL/min (valor obtido com a tensão de 2,0 V e concentração de NaOH de 2,0 mol/L) a 4,86 mL/min (para tensão de 3,4 V e concentração de NaOH de 3,5 mol/L) em temperaturas de $27,1 \pm 1,4^{\circ}\text{C}$. Na Figura 4.1 são mostradas as vazões de hidrogênio em função da tensão aplicada na faixa de concentrações de NaOH de 2,0 a 5,0 mol/L. No Apêndice I, encontram-se mais detalhadas todas as informações acerca do desempenho deste eletrodo.

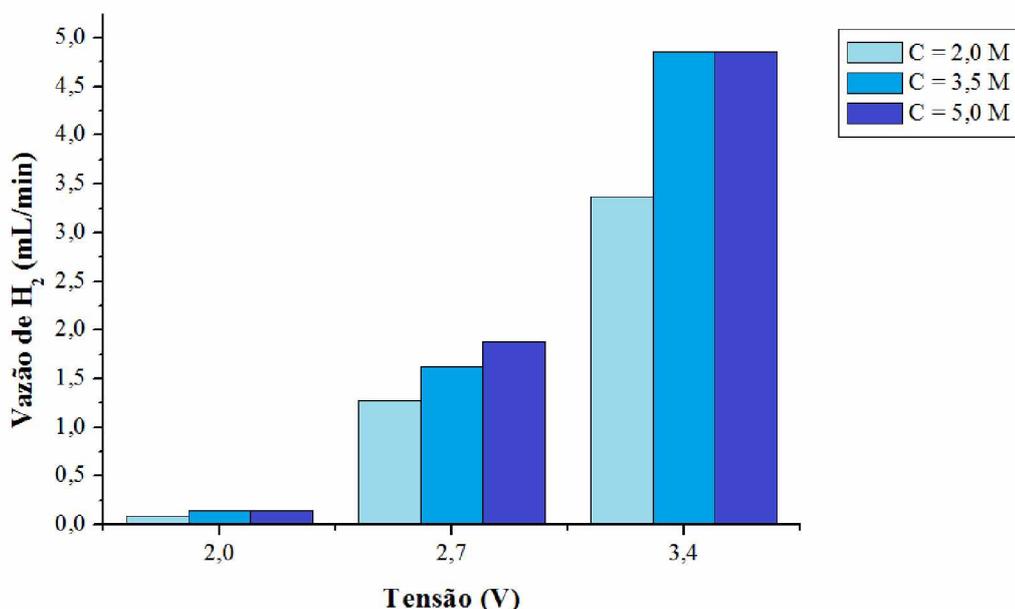


Figura 4.1: Vazão de H₂ em função da tensão elétrica em concentrações de NaOH de 2,0-5,0 mol/L com eletrodos de grafite.

Observa-se pela Figura 4.1 que um aumento na tensão elétrica para uma mesma concentração de NaOH corresponde a um aumento na vazão de H₂, já uma variação da concentração de NaOH de 2,0 para 3,5 mol/L possui um efeito maior na vazão de H₂ do que uma variação de 3,5 para 5,0 mol/L. A fim de melhor avaliar essas interações, realizou-se um tratamento estatístico dos dados, obtendo-se a Figura 4.2.

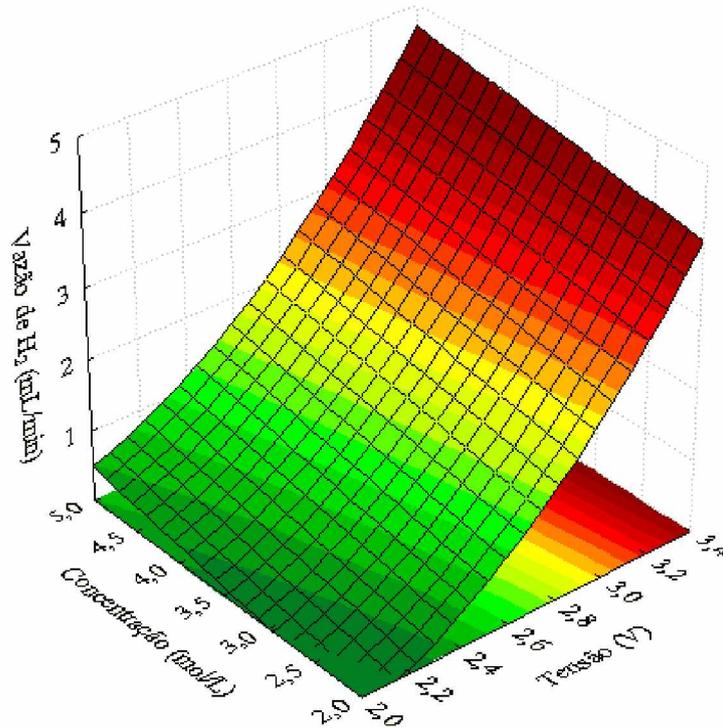


Figura 4.2: Superfície de resposta para grafite.

As variáveis em estudo relacionam-se por meio da Equação 4.1, na qual Q_v é a vazão volumétrica de hidrogênio em mL/min, V é a tensão elétrica em V e C é a concentração de NaOH em mol/L. Os efeitos não significativos foram eliminados um a um para a obtenção da Equação de Regressão. O nível de significância adotado foi de 5%. No Apêndice II encontram-se outras análises estatísticas para o modelo encontrado.

$$Q_v(X_1, X_2) = 1,6040 + 2,1144X_1 + 0,3554X_2 + 0,6426X_1^2 \Rightarrow$$

$$Q_v(V, C) = 2,1801 - 4,0616V + 0,2370C + 1,3115V^2 \quad (R^2 = 0,9696) \quad (4.1)$$

Realizando uma análise no ponto central, verificou-se que tanto a tensão elétrica quanto a concentração de eletrólito desempenharam efeitos positivos na produção de hidrogênio. Dentre os efeitos analisados, foi possível constatar que o efeito da tensão elétrica

(+2,1144) foi quase 6 vezes maior do que aquele exercido pela concentração de NaOH (+0,3554). Observou-se também que para maiores valores de tensão elétrica eram obtidos valores maiores de corrente elétrica no sistema. Como a reação eletroquímica é proporcional à taxa de transferência de elétrons na superfície do eletrodo, pode-se afirmar que, na região estudada, a tensão elétrica contribuiu de maneira positiva na produção do gás, já que quanto maior a corrente elétrica, maior a disponibilidade da carga elétrica para a reação. Em se tratando do efeito da concentração de NaOH, observou-se que soluções mais concentradas diminuíram a resistividade do meio e, conseqüentemente, melhoraram a condução iônica conduzindo a maiores taxas de produção de hidrogênio.

A eficiência do eletrolisador variou de 45,4 a 74,2%, conforme a tensão e a concentração de NaOH. De acordo com Zeng e Zhang (2010), a eficiência dos eletrolisadores alcalinos encontra-se na faixa de 59-70%. Assim, os resultados obtidos para a eficiência da célula estão dentro do esperado. No Apêndice I encontram-se os valores de eficiência da célula eletrolítica.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 são mostrados os comportamentos da eficiência em função da tensão e da potência aplicadas no eletrolisador, respectivamente.

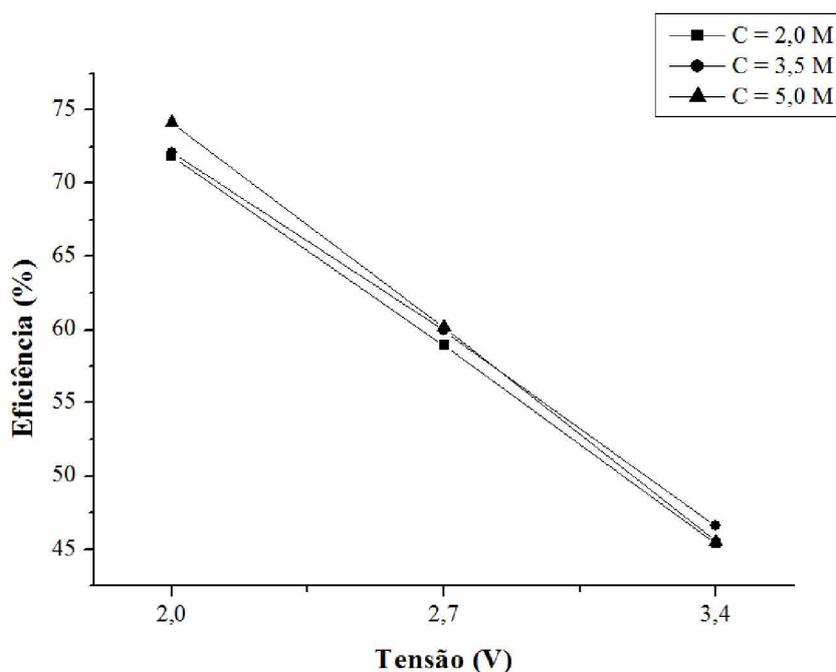


Figura 4.3: Eficiência em função da tensão aplicada com eletrodos de grafite.

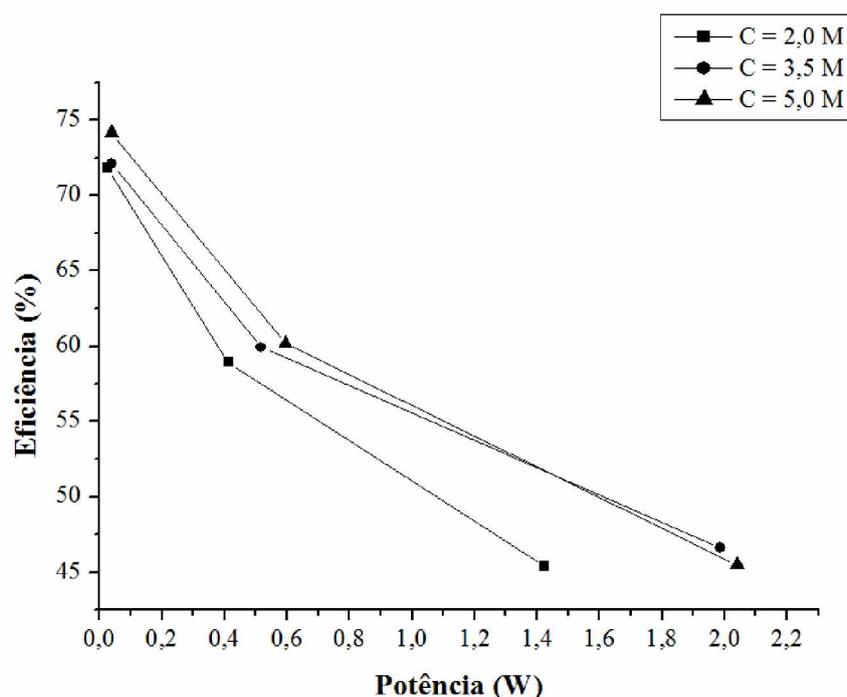


Figura 4.4: Eficiência em função da potência aplicada com eletrodos de grafite.

Observa-se que a eficiência diminuiu com o aumento da tensão e da potência no sistema. Essa queda indica que parte da energia elétrica inserida no eletrolisador não foi utilizada na reação química. Como ao longo dos experimentos houve um aumento da temperatura da solução eletrolítica, pode-se dizer que parte da energia foi transformada em calor, não contribuindo eficazmente para a eletrólise da água.

Observou-se ainda que, quanto mais a tensão de operação se aproximava da tensão termoneutra (1,481 V), maiores eram as eficiências encontradas, embora a produção de hidrogênio fosse menor. A baixa produção do gás pode ser atribuída aos valores de densidade de corrente do sistema, que variaram de 2,43 a 146,03 A/m², valores inferiores à faixa operacional recomendada por Zeng e Zhang (2010), que se encontra entre 1000 e 3000 A/m².

Foram coletadas amostras do gás produzido no cátodo ao longo dos experimentos para verificação da pureza de hidrogênio obtido. As amostras foram analisadas em cromatografia gasosa e foram obtidos percentuais de H₂ de 98,5 ± 0,5%. Outros gases contaminantes constatados foram ar atmosférico, com percentuais de 1,5 ± 0,5%. Assim, os resultados indicaram que a placa de separação entre os eletrodos e a vedação utilizada foram satisfatórias para inibir a passagem dos gases produzidos no ânodo para o cátodo. As informações experimentais completas encontram-se no Apêndice III.

Houve uma diminuição no diâmetro do eletrodo de grafite da região anódica no decorrer dos experimentos. Após os ensaios experimentais, verificou-se que o diâmetro do ânodo chegou a 88,5 mm na região inferior. Observou-se também que na parte superior do eletrodo o diâmetro final foi de 95,0 mm, valor próximo ao diâmetro inicial. Aparentemente, o ânodo ficou mais escuro do que o cátodo. Observou-se também que o eletrodo da região anódica adquiriu um aspecto rugoso, enquanto o eletrodo da região catódica manteve-se liso. Na Figura 4.5 encontram-se os eletrodos de grafite após os ensaios experimentais.

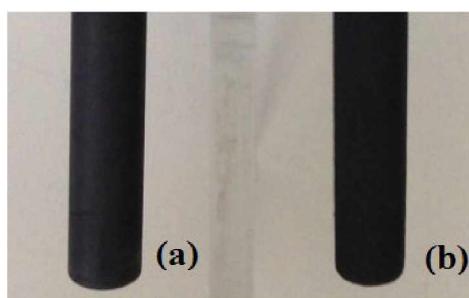


Figura 4.5: Eletrodos de grafite após ensaios experimentais, (a) eletrodo da região catódica, (b) eletrodo da região anódica.

A tonalidade da solução alcalina mudou ao longo dos experimentos, adquirindo coloração amarelada, como é mostrado na Figura 4.6. Foi observada também a presença de grânulos sólidos na solução após os ensaios experimentais.

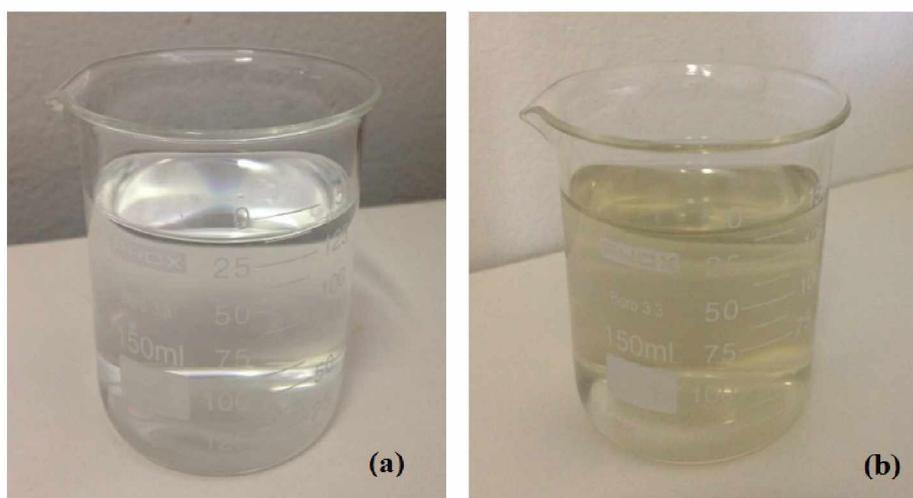


Figura 4.6: Soluções alcalinas de 2,0 mol/L, (a) antes dos experimentos, (b) após os experimentos.

O desgaste do eletrodo de grafite na região de formação de O_2 pode ter sido ocasionado pela reação deste gás com o carbono do grafite. De acordo com Feltre (2004), o

grafite não resiste ao oxigênio e o carbono presente no mesmo sofre oxidação com formação de gás carbônico, como é mostrado na Equação 4.2.



Guerra (2015) verificou a formação de monóxido e dióxido de carbono, além dos gases de oxigênio e hidrogênio no processo de eletrólise da água em soluções alcalinas de NaOH. Os gases produzidos no ânodo não foram analisados no presente trabalho.

Acredita-se que a mudança de tonalidade da solução pode ser atribuída ao desgaste físico do eletrodo de grafite da região anódica e a possíveis reações paralelas à reação de formação de H_2/O_2 , não quantificadas no presente estudo.

4.1.2 - Eletrodos de Aço Inox

A produção de hidrogênio com eletrodos de aço inox variou de acordo com a concentração do eletrólito e a tensão aplicada, com valores pontuais de 1,02 e 10,40 mL/min para concentração de NaOH de 3,5 mol/L e tensões de 2,0 e 3,4 V, respectivamente. As temperaturas operacionais encontradas foram de $27,6 \pm 1,4^\circ C$. Na Figura 4.7 é mostrada a vazão volumétrica de hidrogênio obtida no decorrer dos experimentos. No Apêndice I, encontram-se mais detalhadas todas as informações acerca do desempenho deste eletrodo.

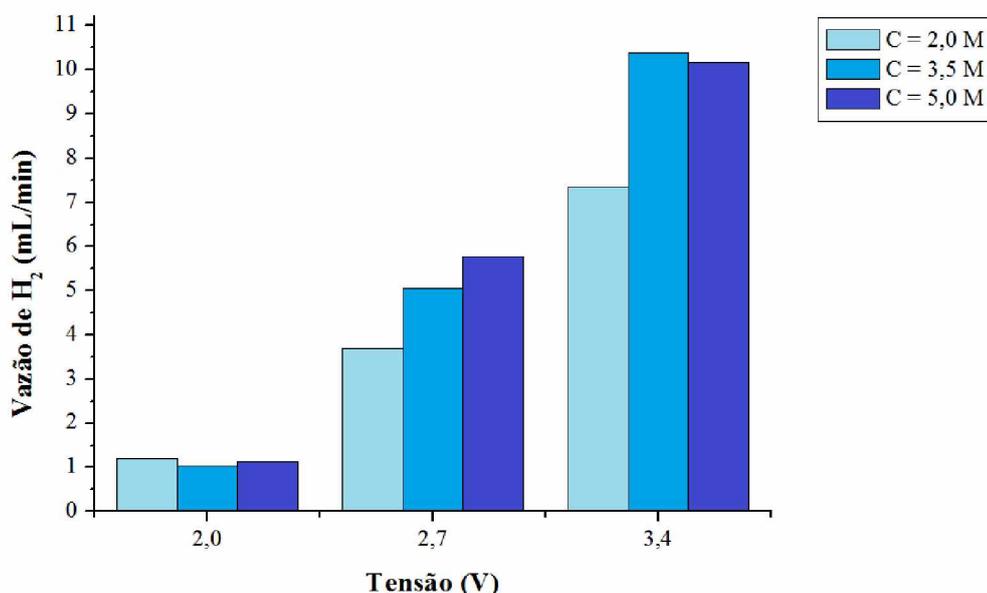


Figura 4.7: Vazão de H_2 em função da tensão elétrica em concentrações de NaOH de 2,0-5,0 mol/L com eletrodos de aço inox.

Observa-se que um aumento da tensão em uma mesma concentração promoveu um aumento da vazão de hidrogênio, e um aumento de concentração a uma mesma tensão, em geral, também teve um efeito positivo no valor da vazão de hidrogênio. Para melhor avaliar esses efeitos realizou-se um tratamento estatístico dos dados e foi obtida a superfície de resposta apresentada na Figura 4.8.

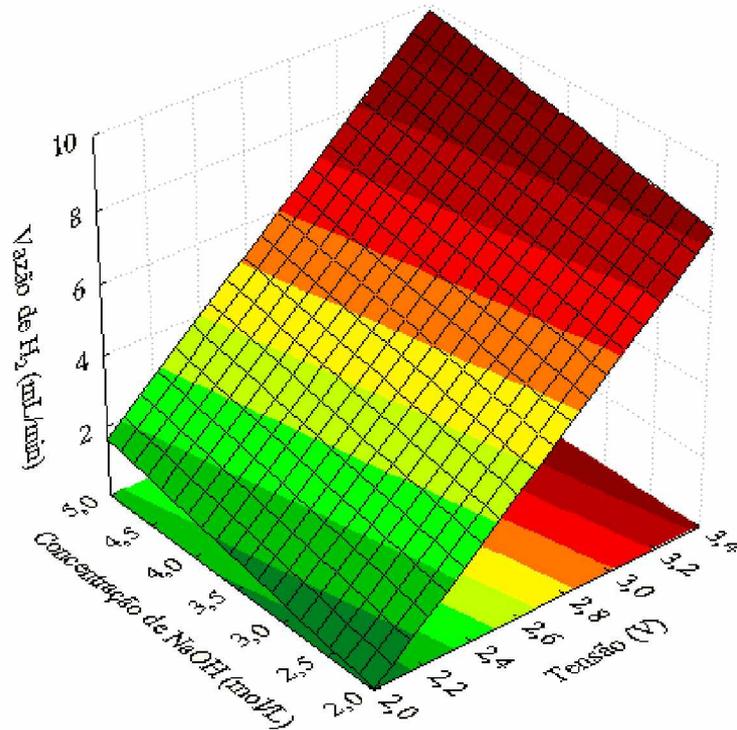


Figura 4.8: Superfície de resposta para aço inox.

Verifica-se pela análise da Figura 4.8 que a vazão volumétrica de hidrogênio variou linearmente com a concentração de NaOH e com a tensão elétrica. As variáveis em estudo relacionam-se por meio da Equação 4.3, na qual Q_v é a vazão volumétrica de hidrogênio em mL/min, V é a tensão elétrica em V e C é a concentração de NaOH em mol/L. Os efeitos não significativos foram eliminados um a um e foi adotado um nível de significância de 5%. No Apêndice II encontram-se outras análises estatísticas para o modelo encontrado.

$$Q_v(X_1, X_2) = 4,9395 + 4,0977X_1 + 0,8048X_2 \quad \Rightarrow$$

$$Q_v(V, C) = -12,7438 + 5,8539V + 0,5365C \quad (R^2 = 0,9505) \quad (4.3)$$

Analisando-se a Figura 4.8 e a Equação 4.3 observa-se que tanto a tensão como a concentração de NaOH tiveram efeitos positivos na vazão volumétrica de hidrogênio.

Realizando uma análise da Equação de Regressão no ponto central, verificou-se que tanto a tensão elétrica quanto a concentração de eletrólito desempenharam efeitos positivos sobre a produção de hidrogênio. Dentre os efeitos analisados, foi possível constatar que o efeito da tensão elétrica (+4,0977) foi em torno de 5 vezes maior do que aquele exercido pela concentração de NaOH (+0,8048). Como verificado com os eletrodos de grafite, maiores valores de tensão levaram a uma maior disponibilidade de carga elétrica na superfície do eletrodo, o que conduziu a maiores taxas de produção do gás. Similarmente, o efeito linear da concentração pode ser explicado pelo aumento da condutividade do eletrólito à medida que se aumenta a sua concentração, o que diminui a resistência do meio iônico.

A eficiência do eletrolisador variou de 45,2 a 84,2%, conforme tensão e concentração de NaOH. As eficiências encontradas para os eletrodos de aço inox encontram-se dentro da faixa esperada, assim como os resultados verificados com os eletrodos de grafite. Nas Figuras 4.9 e 4.10 são mostrados os comportamentos da eficiência em função da tensão e da potência aplicadas ao eletrolisador, respectivamente.

Observa-se, conforme verificado para os eletrodos de grafite, uma queda da eficiência com o aumento da tensão e da potência no sistema. O sistema operou com densidades de corrente na faixa de 29,21 a 309,09 A/m², valores inferiores à faixa operacional recomendada por Zeng e Zhang (2010), que se encontra entre 1000 e 3000 A/m².

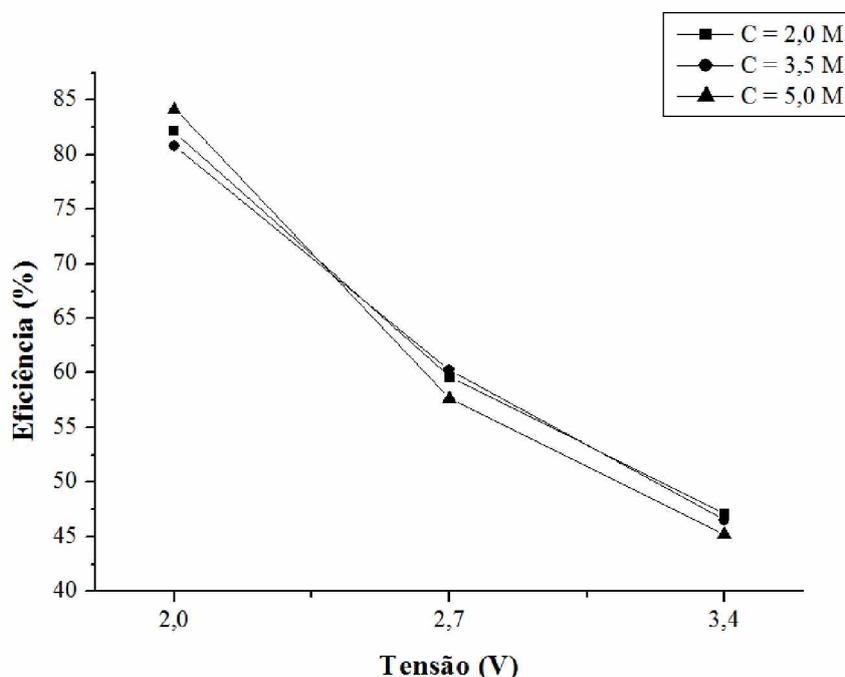


Figura 4.9: Eficiência em função da tensão aplicada com eletrodos de aço inox.

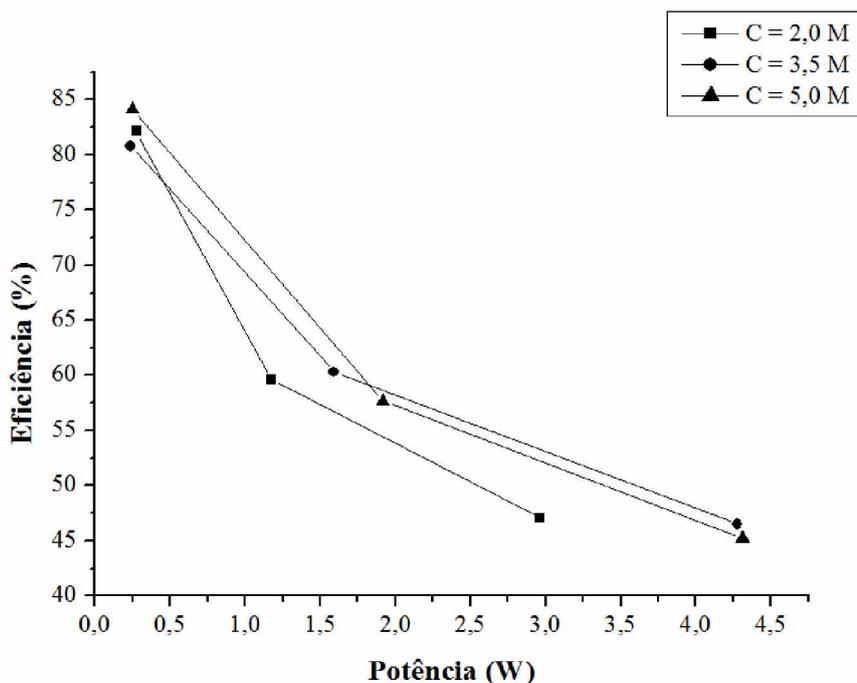


Figura 4.10: Eficiência em função da potência aplicada com eletrodos de aço inox.

Os percentuais do gás produzidos no cátodo verificados em cromatografia gasosa foram de $98,4 \pm 0,5\%$ para H_2 e de $1,6 \pm 0,5\%$ para ar. As informações experimentais completas encontram-se no Apêndice III.

Os eletrodos de aço inox sofreram oxidação ao longo dos experimentos, como é mostrado na Figura 4.11. O eletrodo da região catódica começou a escurecer após alguns ensaios, adquirindo a tonalidade cinza escuro. Ao final dos experimentos e posterior limpeza do reator, o eletrodo voltava ao seu aspecto original. O eletrodo da região anódica adquiriu a tonalidade marrom escuro, que foi diminuindo gradativamente ao longo das horas após a finalização dos testes experimentais.

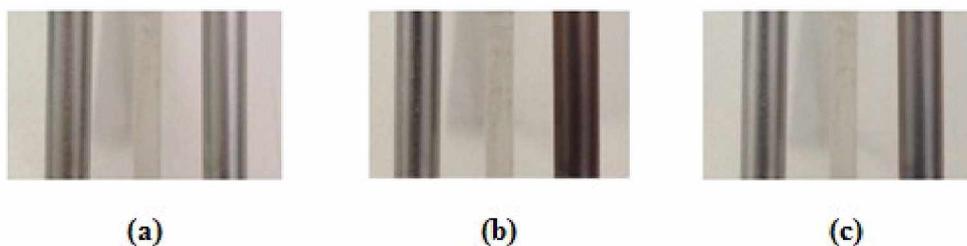


Figura 4.11: Eletrodos de aço inox da região catódica (direita) e anódica (esquerda), (a) antes dos experimentos, (b) 30 minutos após os experimentos, (c) 20 horas após os experimentos.

Acredita-se que tenham ocorrido, como observado para os eletrodos de grafite, reações paralelas à formação de H_2/O_2 nos eletrodos, contudo os materiais formados na superfície dos eletrodos provavelmente não eram estáveis ao longo do tempo. De acordo com Olivares-Ramírez *et al.* (2007), pode ocorrer a formação de hidretos de níquel simultaneamente com a reação de formação de hidrogênio, devido à tendência dos átomos de níquel presentes nos eletrodos de aço inox em absorver os átomos de hidrogênio em soluções de NaOH.

4.1.3 - Eletrodos de Monel

A produção de H_2 com os eletrodos de monel variou de 0,70 mL/min a 2,0 V e 2,0 mol/L de NaOH a 8,12 mL/min, a 3,4 V e 3,5 mol/L de NaOH. As temperaturas operacionais encontradas foram de $26,7 \pm 0,8^\circ C$. Na Figura 4.12 é apresentada a vazão de H_2 em função da concentração de NaOH e da tensão elétrica. No Apêndice I, encontram-se mais detalhadas todas as informações acerca do desempenho deste eletrodo.

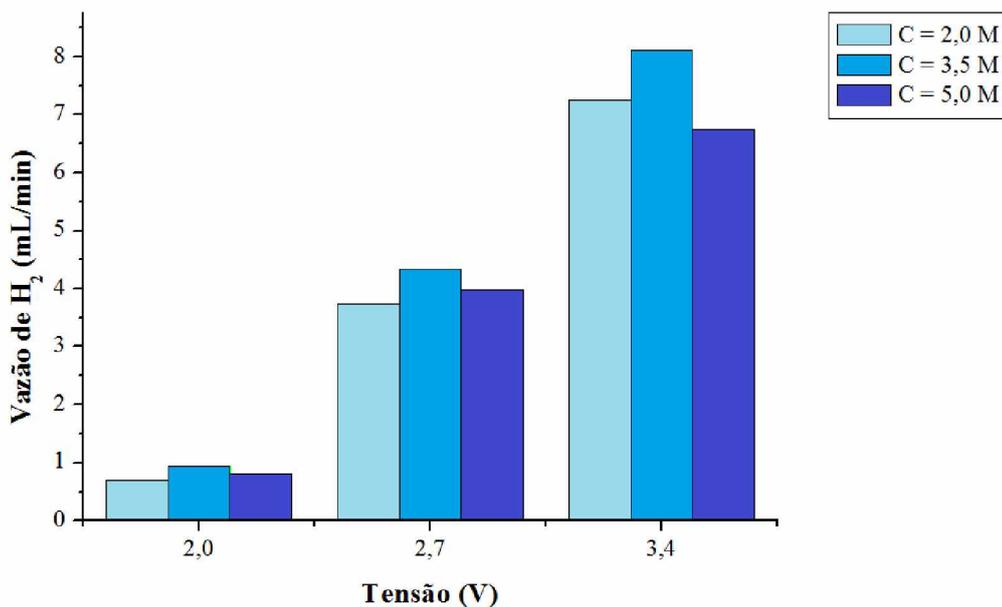


Figura 4.12: Vazão de H_2 em função da tensão elétrica em concentrações de NaOH de 2,0-5,0 mol/L com eletrodos de monel.

Observa-se pela Figura 4.12 que um aumento de tensão para uma mesma concentração de NaOH retornou valores maiores para a vazão de H_2 . Em se tratando da concentração de eletrólito, uma concentração intermediária (3,5 mol/L) foi a que proporcionou a maior vazão

volumétrica de hidrogênio. Para avaliar esses efeitos, realizou-se um tratamento estatístico dos dados, obtendo-se a superfície de resposta apresentada na Figura 4.13.

As variáveis em estudo relacionam-se por meio da Equação de Regressão (Equação 4.4), na qual Q_v é a vazão de hidrogênio em mL/min, V é a tensão elétrica em V e C é a concentração de NaOH em mol/L. Apenas foram considerados os efeitos significativos ($p \leq 0,05$). Outras análises estatísticas encontram-se no Apêndice II.

$$Q_v(X_1, X_2) = 4,3705 + 3,2754X_1 - 0,5002X_2^2 \quad \Rightarrow$$

$$Q_v(V, C) = -10,9867 + 4,6792V + 1,5562C - 0,2223C^2 \quad (R^2 = 0,9882) \quad (4.4)$$

A vazão de H_2 variou linearmente com a tensão aplicada, analogamente aos resultados obtidos para o eletrodo de aço inox. Já a concentração de NaOH apresentou comportamento diverso daquele verificado para os eletrodos de aço inox e grafite, com ponto de máximo em aproximadamente 3,5 mol/L (ajuste pela curva). Realizando uma análise da Equação de Regressão no ponto central, verificou-se a tensão elétrica tem um efeito positivo sobre a produção de hidrogênio, enquanto o efeito da concentração de eletrólito é nulo, indicando que a concentração intermediária de NaOH é um ponto que maximiza a equação obtida e, conseqüentemente, a produção de hidrogênio.

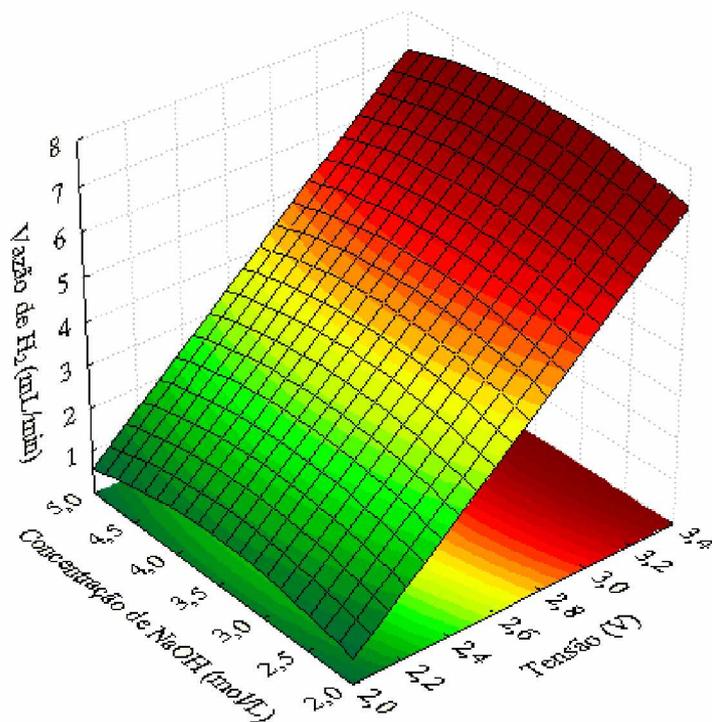


Figura 4.13: Superfície de resposta para monel.

A eficiência do eletrolisador variou de 42,8 a 79,7%, conforme tensão e concentração de NaOH, valores que estão dentro da faixa esperada. Nas Figuras 4.14 e 4.15 são mostrados os comportamentos da eficiência em função da tensão e da potência aplicadas ao eletrolisador, respectivamente.

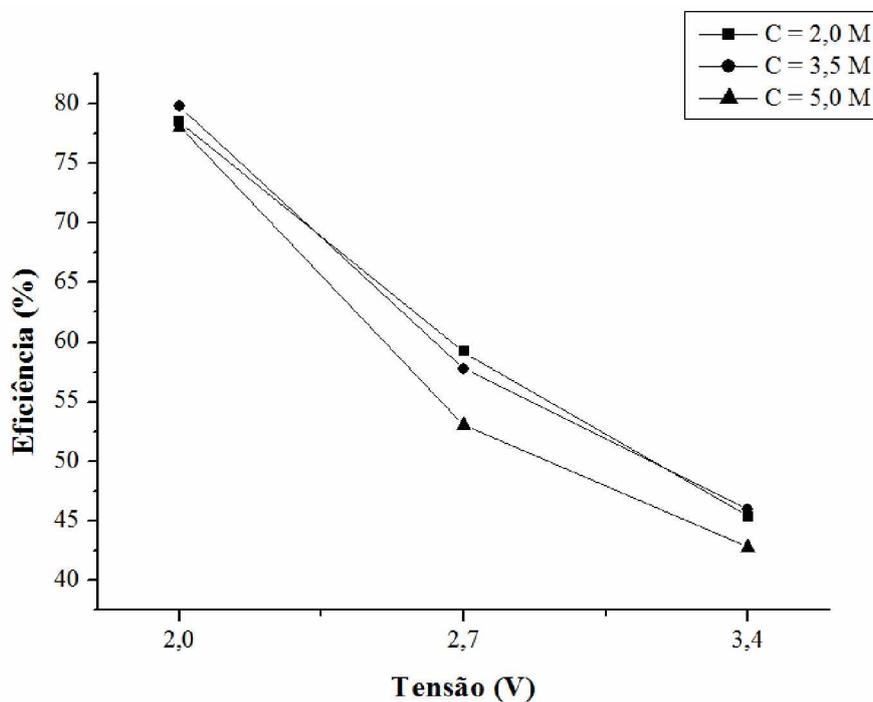


Figura 4.14: Eficiência em função da tensão aplicada com eletrodos de monel.

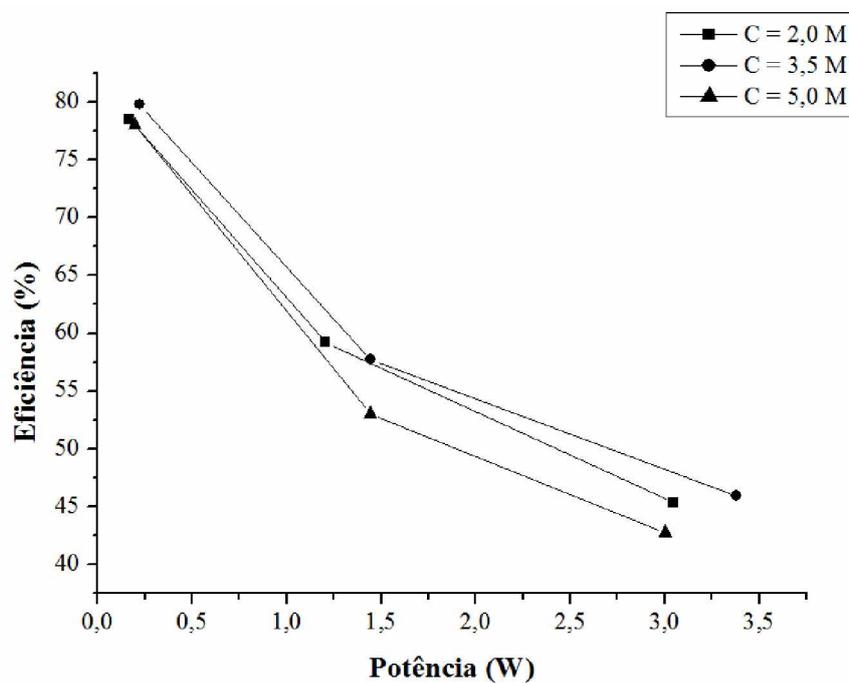


Figura 4.15: Eficiência em função da potência aplicada com eletrodos de monel.

A eficiência variou com a tensão e com a potência aplicada no sistema de maneira análoga à encontrada nos outros eletrodos. O sistema operou com densidades de corrente intermediárias às encontradas para os outros eletrodos ($19,47\text{-}240,94\text{ A/m}^2$), valores inferiores à faixa operacional recomendada por Zeng e Zhang (2010), que se encontra entre 1000 e 3000 A/m^2 .

Os percentuais dos gases do cátodo obtidos pela leitura em cromatografia gasosa foram de $98,4 \pm 0,5\%$ para H_2 e de $1,6 \pm 0,5\%$ para ar. As informações experimentais complementares a este assunto podem ser encontradas no Apêndice III.

Da mesma forma que os eletrodos de aço inox, a superfície dos eletrodos de monel também foi modificada ao longo dos experimentos, como é mostrado na Figura 4.16.

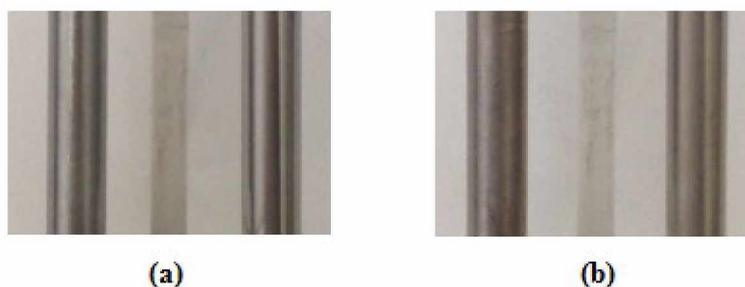


Figura 4.16: Eletrodos de monel, (a) antes dos experimentos, (b) após os experimentos.

Logo após os experimentos, verificou-se que o cátodo apresentava coloração amarelada e o ânodo coloração cinza. Acredita-se que provavelmente ocorreram reações químicas paralelas à formação de H_2/O_2 com esses eletrodos.

4.1.4 – Comparação entre Eletrodos

A tensão elétrica e a concentração de NaOH variaram de maneira diferente para cada tipo de eletrodo estudado. Em geral, observou-se que houve um aumento da vazão de hidrogênio à medida que a tensão elétrica e a concentração de NaOH eram aumentadas (com exceção para o eletrodo de monel, no qual houve um ponto de máximo para concentração de NaOH em $3,5\text{ mol/L}$). Nas Figuras 4.17, 4.18 e 4,19 encontra-se uma comparação quantitativa dos eletrodos estudados para as tensões de $2,0$, $2,7$ e $3,4\text{ V}$, respectivamente.

Com os eletrodos de grafite foram obtidas as menores vazões de H_2 para toda a faixa de concentrações e tensões avaliadas. Os eletrodos de monel apresentaram, em geral, vazões intermediárias de H_2 e os eletrodos de aço inox as maiores produções de H_2 . Considerando-se

a vazão de produção de H_2 , os eletrodos de aço inox foram os mais adequados dentre os estudados para a eletrólise alcalina da água.

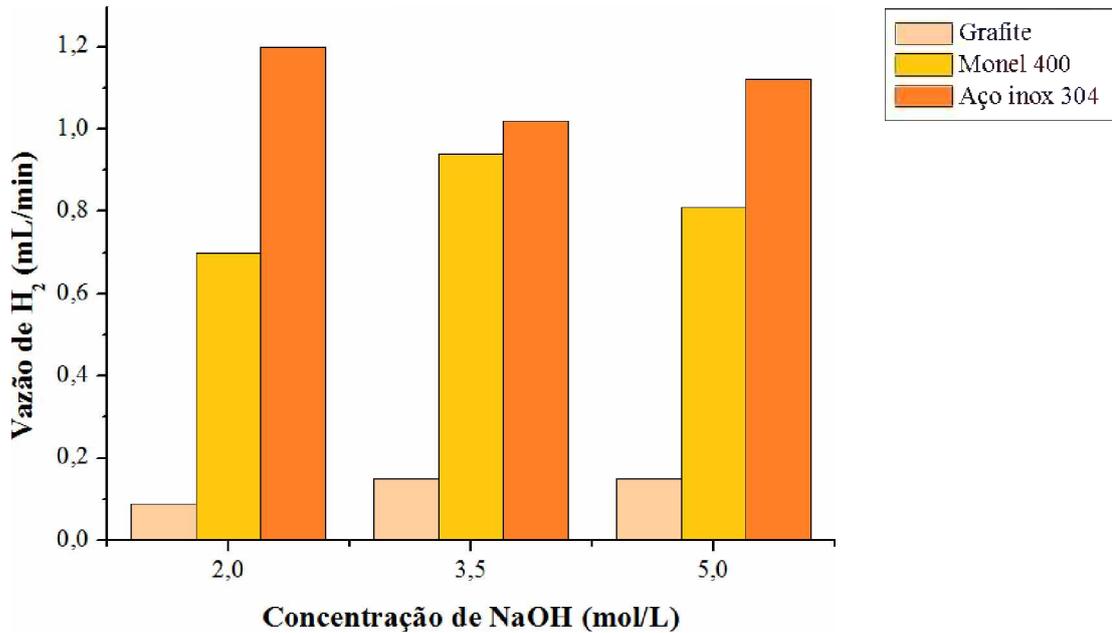


Figura 4.17: Vazões de H_2 para eletrodos de grafite, monel 400 e aço inox 304 para 2,0 V.

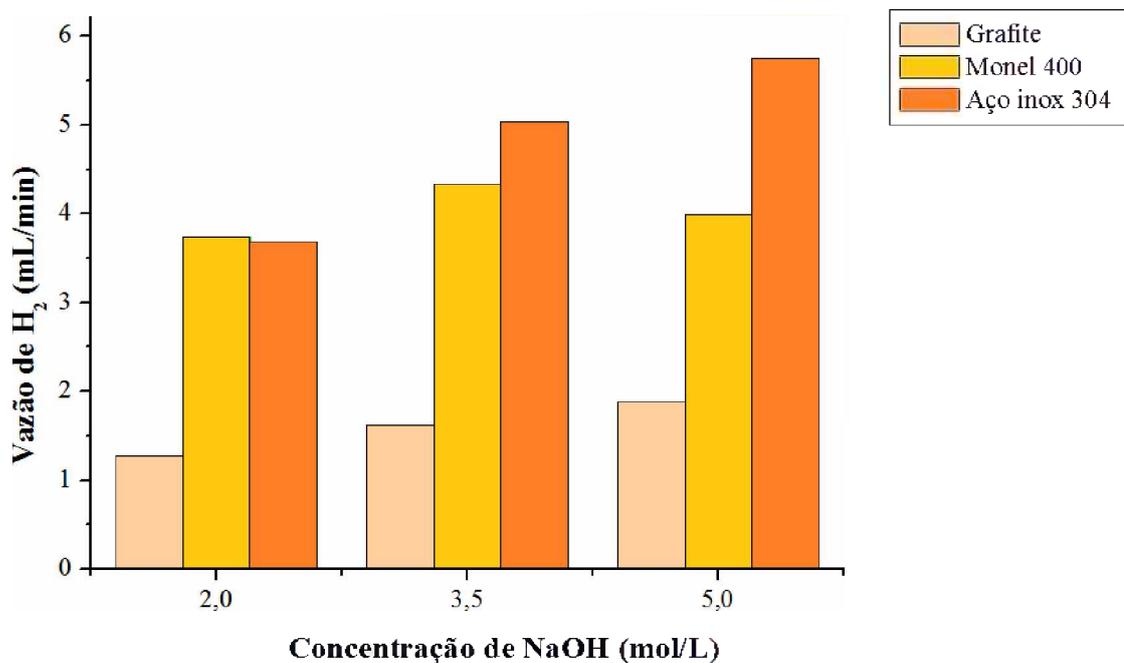


Figura 4.18: Vazões de H_2 para eletrodos de grafite, monel 400 e aço inox 304 para 2,7 V.

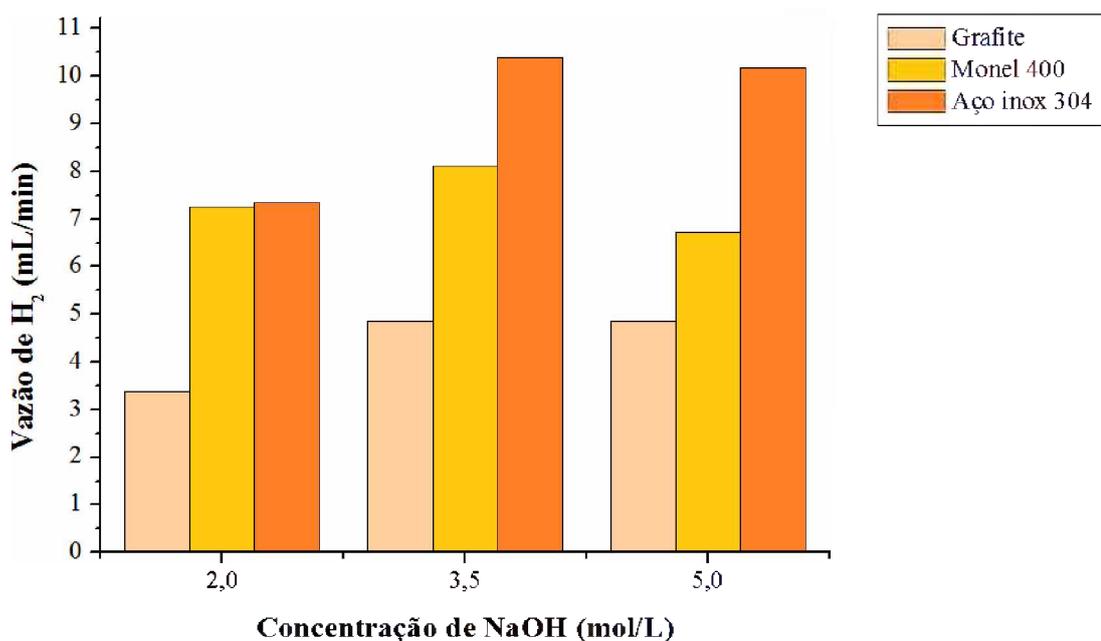


Figura 4.19: Vazões de H₂ para eletrodos de grafite, monel 400 e aço inox 304 para 3,4 V.

Qualitativamente, a mudança de tonalidade da superfície dos eletrodos e, no caso do grafite, a mudança de cor da solução e a diminuição do diâmetro do ânodo, são indícios de que ocorreram reações químicas paralelas no decorrer dos experimentos. Conforme indicado por Ursúa *et al.* (2012), os eletrodos devem apresentar boa integridade estrutural e o eletrólito não pode se modificar ao longo do tempo, o que descarta o uso prolongado de eletrodos de grafite.

Os eletrodos de monel apresentaram um comportamento diverso com relação ao aumento da concentração de NaOH em comparação com os outros eletrodos, com maiores vazões de hidrogênio para concentração de eletrólito de 3,5 mol/L. Possivelmente, houve interação dos íons da solução de NaOH com os eletrodos de monel.

Esperava-se que os eletrodos de monel conduzissem a uma maior produção de hidrogênio do que os eletrodos de aço inox, devido ao maior teor de níquel dos mesmos. Contudo, foi verificado que as maiores taxas de produção ocorreram com o aço inox. Esse é um indício de que não apenas o teor de níquel é importante na escolha do eletrodo para a eletrólise da água, mas também o tipo de liga metálica de que ele é constituído, além das suas propriedades catalíticas. Acredita-se que o maior teor de níquel nos eletrodos de monel não foi um fator predominante para que houvesse um aumento na produção de hidrogênio. Assim,

as menores taxas de produção encontradas podem ser atribuídas ao tipo de liga metálica do eletrodo.

Apesar de possíveis reações paralelas terem ocorrido nos eletrodos de aço inox e monel, não houve indícios de que tais reações interferiram na produção de H₂. Assim, foi escolhida como condição operacional mais favorável a combinação do eletrodo de aço inox com a concentração de NaOH de 5,0 mol/L (valor que maximiza a Equação 4.3), a fim de que ela possa ser, então, utilizada nos testes experimentais com a placa fotovoltaica.

Foram encontradas eficiências para o sistema dentro da faixa esperada, indicando que a energia elétrica foi transformada de maneira satisfatória em energia química, com perdas associadas possivelmente ao efeito joule. Ainda que o sistema tenha operado em boas faixas de eficiência, as densidades de correntes para os três tipos de eletrodos foram inferiores à faixa recomendada. Para atingir maiores valores de densidades de corrente e, conseqüentemente, maiores taxas de produção de hidrogênio, poderiam ser adotadas melhorias no reator eletrolítico, como modificações nas áreas dos eletrodos, o uso de um diafragma ao invés da placa de separação entre eles, além da adoção de eletrólitos mais condutores. Além disso, acredita-se que, possivelmente, o uso de eletrodos de aço inox com teores maiores de níquel ou eletrodos de níquel puro conduziriam a uma maior vazão de H₂.

4.2 - Experimentos com a Placa Fotovoltaica

4.2.1 - Estimativa do Ponto de Operação do Sistema

O reator eletrolítico com eletrodos de aço inox e concentração de NaOH a 5,0 mol/L foi o que apresentou melhores resultados em termos de produção de H₂, com vazão máxima de 9,85 mL/min na tensão de 3,4 V (valor obtido pela Equação 4.3). Devido a isso, os eletrodos de aço inox com concentração de eletrólito NaOH a 5,0 mol/L foram escolhidos para a produção de hidrogênio com a placa fotovoltaica. Além da Equação 4.3, que relacionou a vazão de H₂ (Q_v) com a tensão elétrica (V) e a concentração de NaOH (C), foi realizado um tratamento estatístico dos dados para encontrar a curva da corrente elétrica (I) em função de V e C , dada pela Equação 4.5:

$$I(X_1, X_2) = 0,5972 + 0,5025X_1 + 0,1099X_2 \quad \Rightarrow$$
$$I = -1,5974 + 0,7179V + 0,07325C \quad (R^2 = 0,9488) \quad (4.5)$$

Para $C = 5,0$ mol/L, foi obtida a Equação 4.6.

$$I = -1,2311 + 0,7179V \quad (4.6)$$

A Equação 4.6 é denominada curva I-V do reator eletrolítico para eletrodos de aço inox 304 e concentração de NaOH de 5,0 mol/L, na faixa de 2,0 a 3,4 V.

A curva I-V da placa fotovoltaica foi dada pela Equação 2.24 e os dados do fabricante para a placa fotovoltaica de 20 W_p encontram-se na Tabela 3.1. Com esses dados foi possível calcular a curva I-V da placa fotovoltaica adotada, como é mostrado na Equação 4.7:

$$I = 1,23 - 7,8123 \times 10^{-7} [\exp(0,6637V) - 1] \quad (4.7)$$

As curvas I-V do eletrolisador e da placa fotovoltaica encontram-se na Figura 4.20.

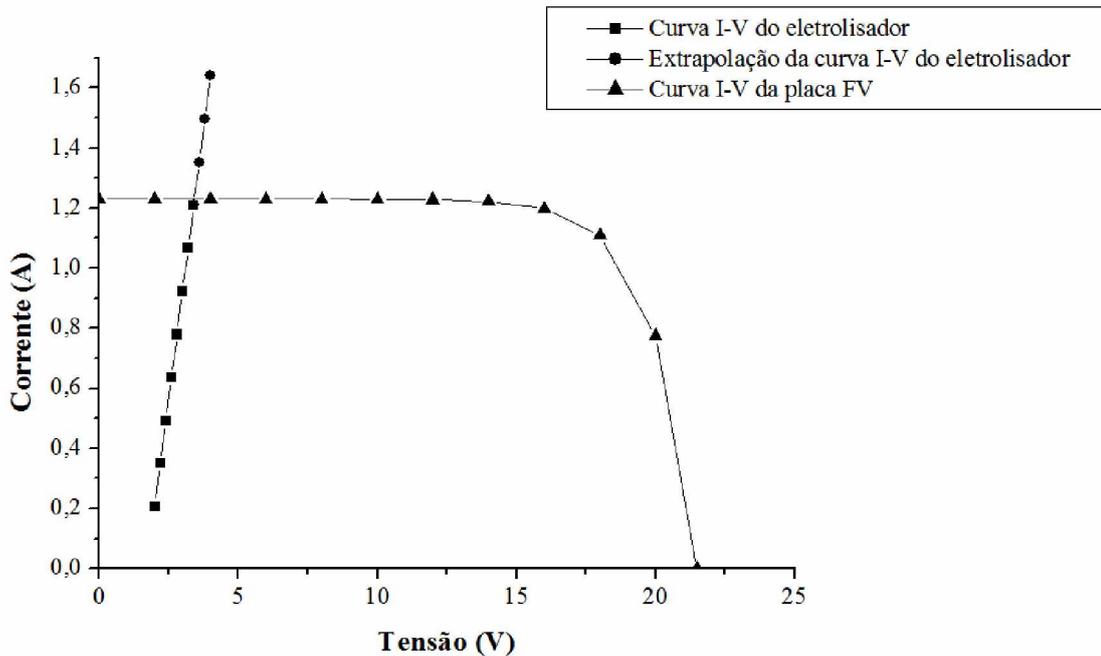


Figura 4.20: Curvas I-V do eletrolisador e da placa fotovoltaica.

A interseção das curvas I-V do eletrolisador e da placa FV será o ponto de operação do sistema nas STC, estimado em 3,43 V e 1,23 A. Como essas condições são ótimas, é de se esperar que o sistema opere em correntes e tensões inferiores, resultado da influência da radiação solar na curva I-V da placa fotovoltaica, como foi apresentado na Figura 2.18.

4.2.2 – Produção de Hidrogênio com a Placa Fotovoltaica

A produção de hidrogênio foi avaliada durante quatro dias, como descrito no item 3.3.4, com o reator com eletrodos de aço inox 304 e concentração de NaOH de 5,0 mol/L.

Em todos os dias de experimentos o céu estava aberto, com nuvens esparsas nos três primeiros dias e sem nebulosidade no quarto dia. Observou-se que a radiação solar influenciou diretamente na produção de hidrogênio e que a nebulosidade foi o fator que teve a maior interferência na vazão de hidrogênio.

a) Experimento 1

Nesse dia, o céu estava claro com pouca nebulosidade. Foram produzidos 1822 mL de hidrogênio no período de 10h da manhã até às 14h da tarde, com irradiância média de $754,7 \text{ W/m}^2$. A temperatura média experimental foi $24,5^\circ\text{C}$. A irradiância e a vazão de hidrogênio ao longo do dia são apresentadas na Figura 4.21 e a produção acumulada de hidrogênio na Figura 4.22. Informações complementares acerca desse assunto podem ser encontradas no Apêndice IV.

Analisando a Figura 4.21 observa-se que a vazão de hidrogênio acompanhou a irradiância ao longo das horas de experimento. As causas da variação da irradiância ao longo do experimento foram atribuídas à passagem de nuvens, que a fazem diminuir significativamente e, conseqüentemente, reduzem a corrente elétrica, a qual tem influência direta na produção de hidrogênio. Pela Figura 4.22 é possível verificar a produção acumulada do gás no decorrer do tempo experimental.

O sistema operou em tensões de $2,6 \pm 0,3 \text{ V}$ e correntes de $0,89 \pm 0,38 \text{ A}$, valores que se encontram dentro da faixa esperada para operação do eletrolisador com a placa fotovoltaica, conforme indicado pelas curvas I-V do eletrolisador (Equação 4.6) e da placa fotovoltaica (Equação 4.7), representadas na Figura 4.20. A densidade de corrente foi $217,29 \pm 92,56 \text{ A/m}^2$, valores distantes da faixa operacional recomendada ($1000\text{-}3000 \text{ A/m}^2$).

A eficiência do sistema total foi em média 1,14%, o que está de acordo com os resultados encontrados nos trabalhos de Ahmad e Shenawy (2006), Knob (2013) e Shedid e Elshokary (2015). Os valores obtidos para a eficiência do sistema refletem a contribuição da conversão da energia solar em energia elétrica, na placa fotovoltaica, e a conversão da energia elétrica em energia química, na célula eletrolítica. Possíveis causas para os valores encontrados devem-se, por um lado, ao valor da eficiência da placa fotovoltaica (10,39%,

valor fornecido pelo fabricante) e ao distanciamento do ponto de operação do sistema do ponto de máxima potência da placa, indicando que parte da energia solar disponível não foi aproveitada. Já na célula eletrolítica, quanto maior a tensão aplicada, menores são os valores de eficiência encontrados, possivelmente devido à perda ôhmica. Para maximizar a eficiência em uma célula eletrolítica, espera-se que o sistema opere em tensões próximas à tensão termoneutra (1,481 V), de forma a minimizar as perdas de energia elétrica. Em contrapartida, um melhor aproveitamento da energia solar disponível na placa fotovoltaica seria em condições de operação próximas ao ponto de máxima potência da placa, que é de 17,56 V e 1,14 A (STC). Uma possível solução para atender a esses dois critérios seria a utilização de mais células eletrolíticas conectadas em série, como verificado no estudo desenvolvido por Knob (2013). Cada célula individualmente operaria em tensões próximas à tensão termoneutra (industrialmente, 2-2,2 V) e com correntes próximas à corrente no ponto de máxima potência, o que possivelmente aumentaria a eficiência do sistema completo e conduziria a maiores produções de hidrogênio.

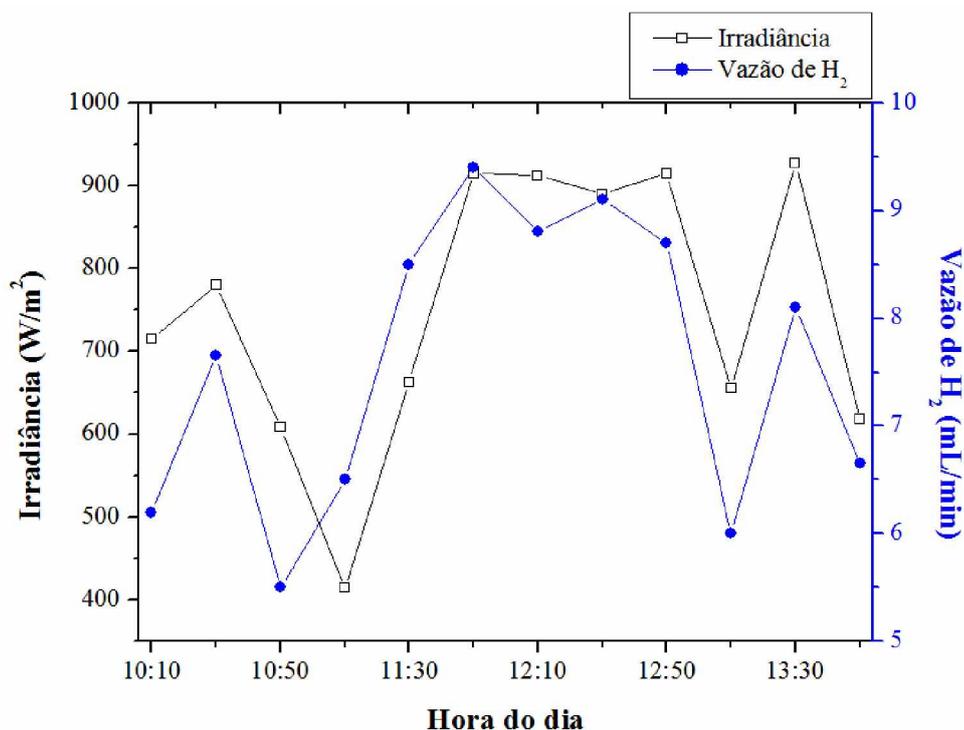


Figura 4.21: Irradiância e vazão de H₂ em função da hora do dia no Experimento 1.

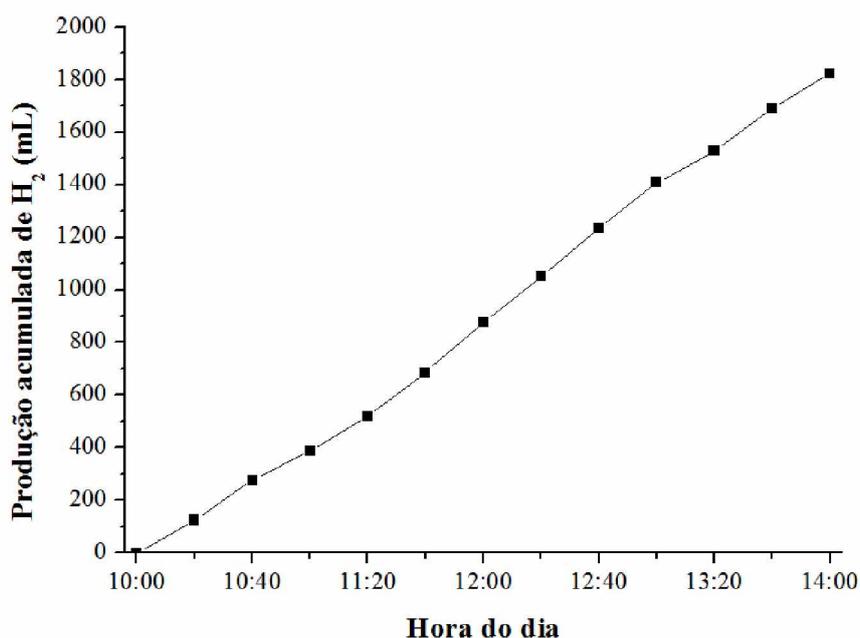


Figura 4.22: Produção acumulada de H₂ em função da hora do dia no Experimento 1.

Considerando-se os fatores analisados, foram atingidos os valores esperados para a eficiência do sistema completo, contudo a célula eletrolítica necessita de melhorias para redução da tensão de operação e operação em densidades de correntes maiores. O uso de mais células eletrolíticas em série levaria a um melhor aproveitamento da energia solar disponível.

b) Experimento 2

Nesse dia, o céu estava claro com pouca nebulosidade. Foram produzidos 1653 mL de hidrogênio com irradiância média de 659,1 W/m². A temperatura média experimental foi 24,6°C. A irradiância e a vazão de hidrogênio ao longo do dia encontram-se na Figura 4.23 e a produção acumulada de hidrogênio na Figura 4.24. As informações experimentais complementares acerca deste assunto podem ser encontradas no Apêndice IV.

De forma similar ao Experimento 1, no Experimento 2 a vazão de hidrogênio acompanhou a irradiância ao longo do dia. As flutuações da radiação solar foram atribuídas também à nebulosidade. O sistema operou a $2,6 \pm 0,2$ V e $0,82 \pm 0,29$ A e a eficiência total foi em média 1,15%, resultados semelhantes aos encontrados no Experimento 1. A densidade de corrente foi $200,35 \pm 70,05$ A/m², valores distantes da faixa operacional recomendada (1000-3000 A/m²).

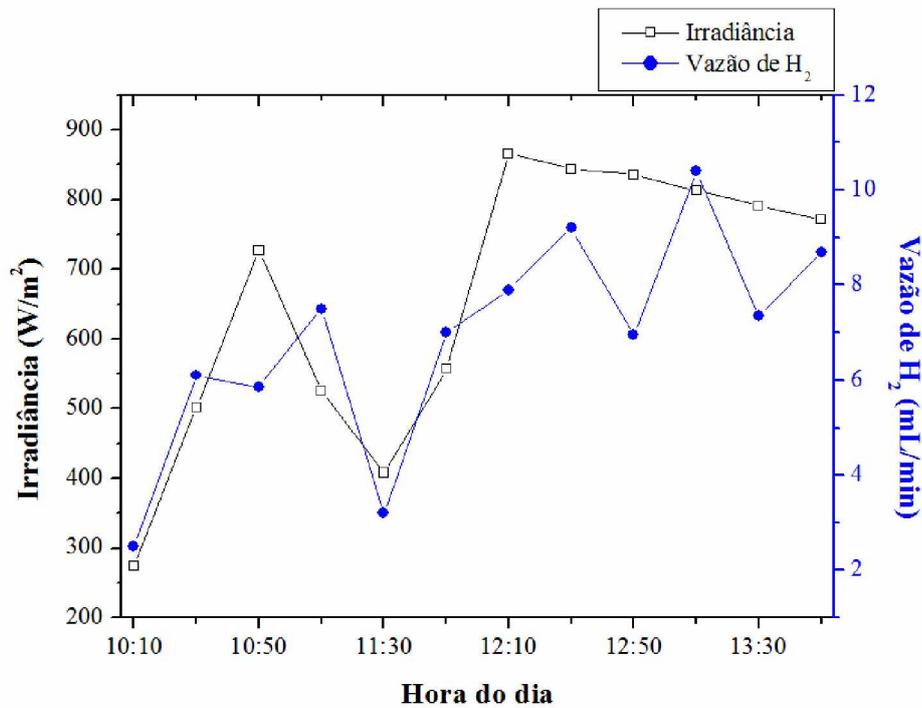


Figura 4.23: Irradiância e vazão de H₂ em função da hora do dia no Experimento 2.

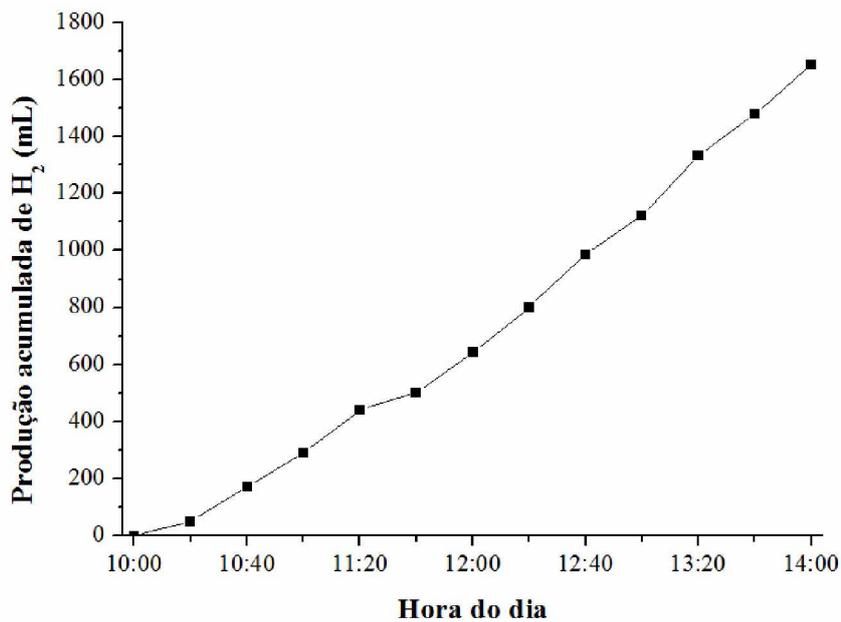


Figura 4.24: Produção acumulada de H₂ em função da hora do dia no Experimento 2.

c) Experimento 3

No Experimento 3 o dia estava claro com pouca nebulosidade, com irradiância média de 817,2 W/m². Foram produzidos ao todo 2004 mL de hidrogênio. A temperatura média

experimental foi $27,0^{\circ}\text{C}$. A irradiância e a vazão de hidrogênio ao longo do dia encontram-se na Figura 4.25 e a produção acumulada de hidrogênio na Figura 4.26. As demais informações experimentais correlatas a este teste podem ser encontradas Apêndice IV.

Observa-se pela Figura 4.25 que a vazão de hidrogênio, em geral, acompanhou a irradiância ao longo do dia. Contudo, em alguns pontos esse comportamento não foi verificado, o que pode ser atribuído à própria dinâmica do reator. Durante a reação química, parte do gás gerado empurrava a solução de eletrólito para fora do reator. O espaço antes ocupado pelo eletrólito era preenchido com o gás formado em cada eletrodo. Observou-se também que, quando havia a saída do hidrogênio do reator, o oxigênio não saía pelas mangueiras, mas sim se acumulava no interior do reator, situação que se invertia quando da saída do oxigênio e acúmulo de hidrogênio no reator. Assim, pode-se atribuir a oscilação verificada na vazão de hidrogênio à permanência de parte do gás no reator no momento da leitura do volume de gás coletado na proveta.

O sistema operou a $2,7 \pm 0,1$ V e a $0,99 \pm 0,08$ A, com eficiência total em média de 1,11%. A tensão e a corrente de operação apresentaram menor variabilidade em comparação com os resultados obtidos nos Experimentos 1 e 2, possivelmente devido à menor oscilação da radiação solar ao longo do experimento. A densidade de corrente foi $241,43 \pm 19,53$ A/m², valores distantes da faixa operacional recomendada (1000-3000 A/m²).

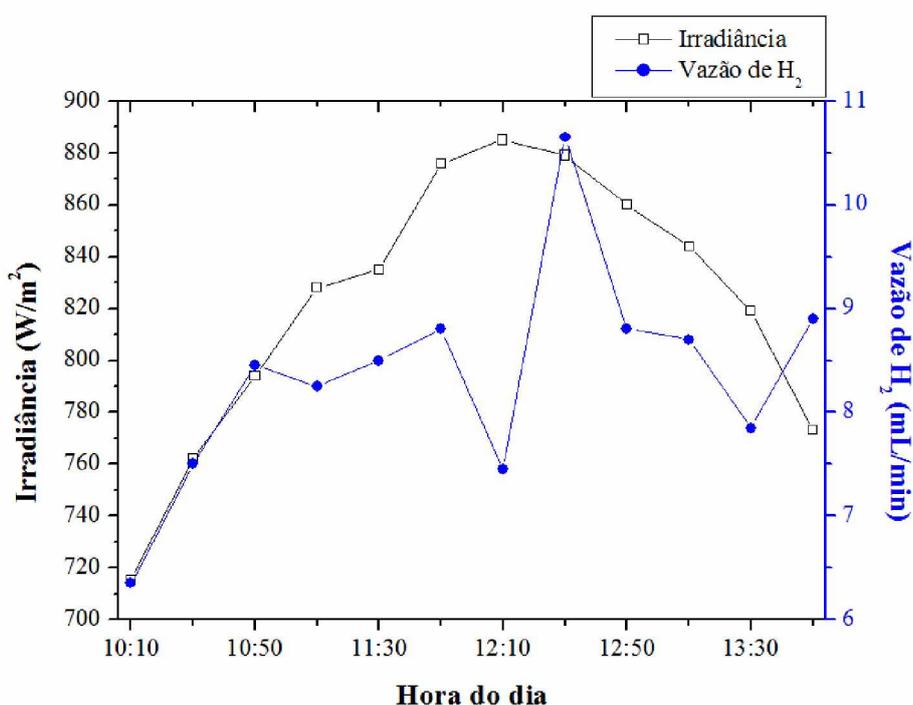


Figura 4.25: Irradiância e vazão de H₂ em função da hora do dia no Experimento 3.

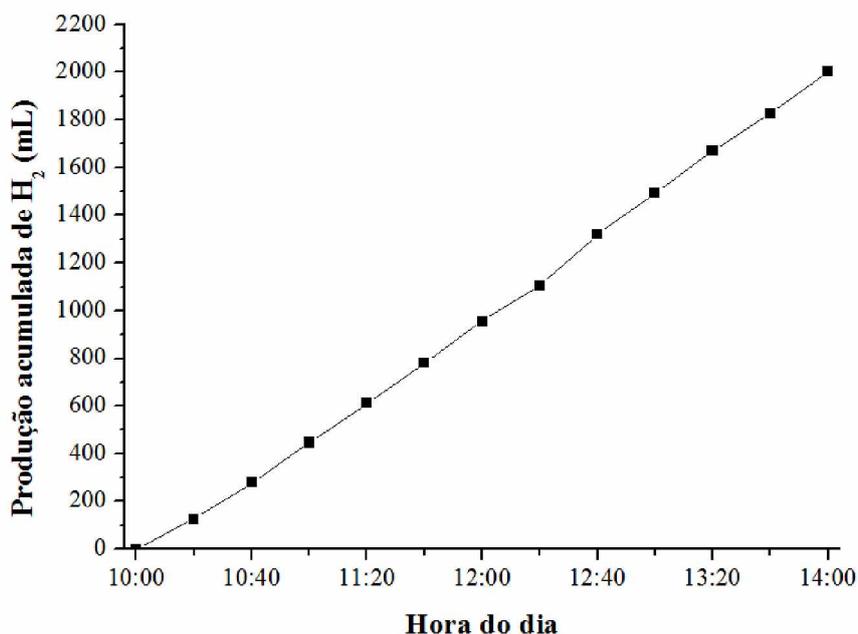


Figura 4.26: Produção acumulada de H₂ em função da hora do dia no Experimento 3.

d) Experimento 4

No Experimento 4, não houve nebulosidade ao longo das horas do teste. Foram produzidos 1996 mL de hidrogênio, com irradiância média de 799,9 W/m². A temperatura média experimental foi 27,3°C. A irradiância e a vazão de hidrogênio ao longo do dia encontram-se na Figura 4.27 e a produção acumulada de hidrogênio na Figura 4.28. As demais informações experimentais correlatas a este teste encontram-se no Apêndice IV.

Observa-se pela Figura 4.27 que a vazão de hidrogênio acompanhou a irradiância ao longo do dia. As flutuações na vazão de hidrogênio podem ser atribuídas também à dinâmica do reator.

O sistema operou a $2,7 \pm 0,1$ V e a $0,98 \pm 0,07$ A, com eficiência total em média de 1,13%, resultados semelhantes aos obtidos no Experimento 3. A densidade de corrente foi $238,41 \pm 16,39$ A/m², valores distantes da faixa operacional recomendada (1000-3000 A/m²).

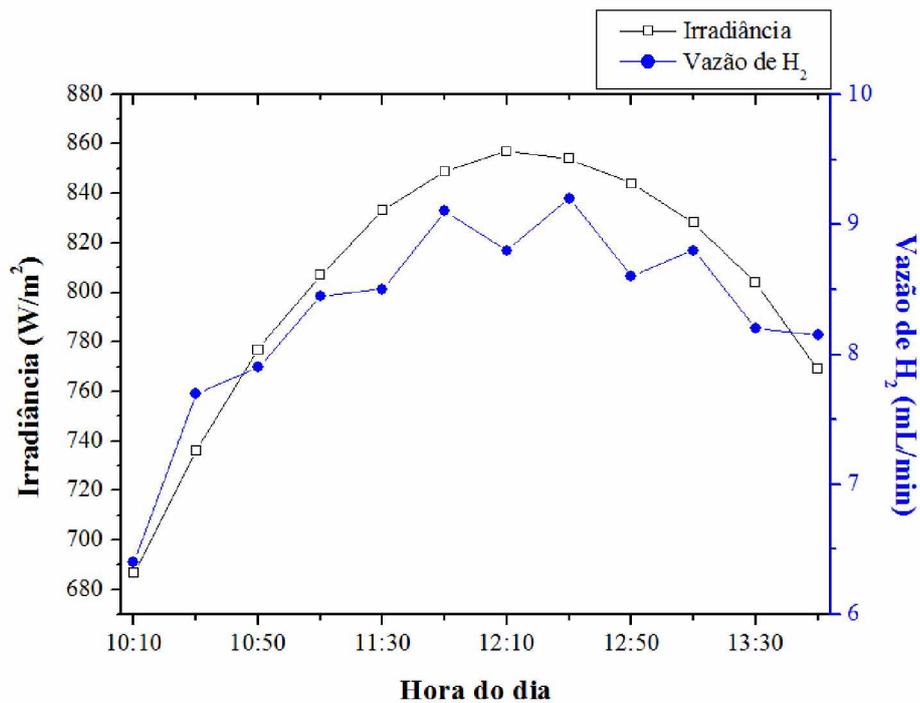


Figura 4.27: Irradiância e vazão de H₂ em função da hora do dia no Experimento 4.

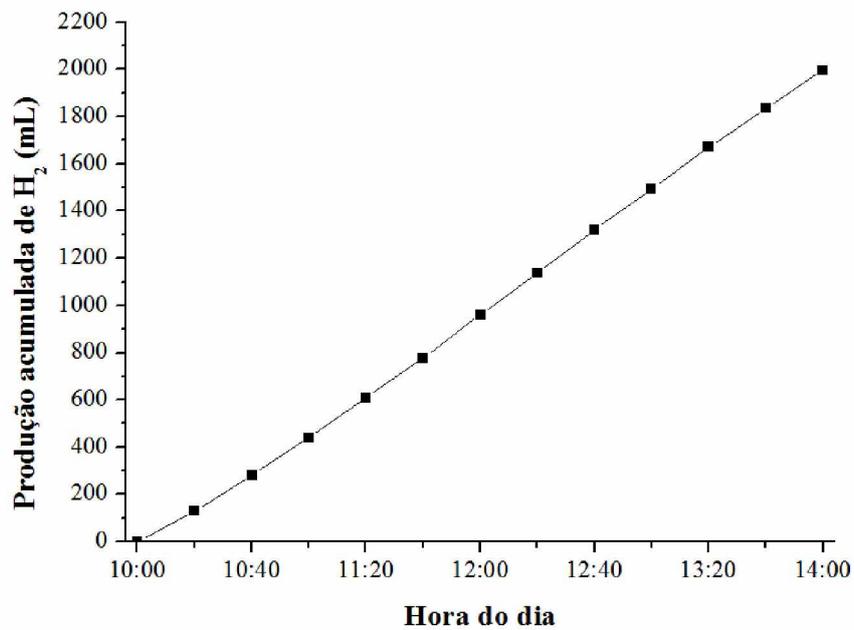


Figura 4.28: Produção acumulada de H₂ em função da hora do dia no Experimento 4.

Os resultados obtidos nos quatro dias de experimentos indicaram que a variação pontual da irradiância tem grande influência na vazão de hidrogênio, já que a irradiância influencia na corrente elétrica do sistema e, conseqüentemente, na taxa da reação eletroquímica. Já a produção acumulada de hidrogênio foi proporcional à irradiância média

durante o experimento, pois quanto maior a irradiância média, maiores volumes do gás eram produzidos.

Os ensaios com a placa fotovoltaica mostraram que a radiação solar influenciou diretamente na produção de hidrogênio e que a maior causa de interferência na produção foi a nebulosidade. Esse comportamento é claramente identificado nas curvas obtidas para a vazão de hidrogênio e irradiância ao longo dos experimentos. Observou-se também que o ponto de operação do sistema foi próximo ao previsto, mas nem toda a potência da placa foi aproveitada, pois o ponto de operação foi distante do ponto de máxima potência da placa. Knob (2013) verificou que ao ligar 4 células eletrolíticas em série foi possível a operação em pontos mais próximos aos pontos de máxima potência da placa fotovoltaica. Assim, possivelmente o uso de mais células eletrolíticas conectadas em série conduziria a um melhor aproveitamento da energia solar.

A eficiência do sistema global variou de 1,11 a 1,15%, o que está de acordo com os resultados encontrados por Ahmad e Shenawy (2006), Knob (2013) e Shedid e Elshokary (2015). Possíveis causas para valores de eficiência encontrados são a eficiência de conversão da placa fotovoltaica e a operação do sistema fora do ponto de máxima potência da placa, o que não conduz a um melhor aproveitamento da energia solar disponível.

Os gases do cátodo foram analisados novamente em cromatografia gasosa e foram encontrados percentuais de $98,8 \pm 0,4\%$ de hidrogênio e de $1,2 \pm 0,4\%$ de ar (os resultados das leituras para cada experimento podem ser encontrados no Apêndice V). Isso mostra que a vedação utilizada foi estável ao longo dos experimentos e foi satisfatória para evitar que o oxigênio produzido no ânodo se misturasse com o hidrogênio produzido no cátodo.

Não foi possível ao longo dos experimentos manter o nível da solução eletrolítica dentro do reator constante, devido à própria dinâmica do reator. Assim, no final dos experimentos, parte dos gases produzidos nos eletrodos ficava dentro do reator, o que pode ser uma fonte de erro experimental para as leituras de volume de hidrogênio produzido e, posteriormente, para o cálculo da vazão.

O reator manteve-se estável ao longo dos experimentos, o que valida o uso dos materiais empregados em sua confecção (acrílico, silicone, *oring*) para a eletrólise com hidróxido de sódio. Após alguns experimentos, foi necessária a troca do *oring* na região inferior do reator, e na mudança dos tipos de eletrodos, refazer a vedação com silicone,

procedimentos realizados de maneira relativamente simples e com baixos custos de manutenção.

Nesse capítulo foram relatados os resultados obtidos com a fonte de tensão de corrente contínua, nos quais foi escolhida a melhor configuração do reator para produção de hidrogênio para os experimentos com a placa fotovoltaica e, em seguida, foi descrita a influência da radiação solar na produção de hidrogênio. No próximo capítulo serão apresentadas as conclusões relativas ao trabalho desenvolvido e as sugestões para futuros trabalhos.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este capítulo apresenta as conclusões referentes à produção eletrolítica de hidrogênio com a fonte de tensão de corrente contínua e com a placa fotovoltaica e as sugestões para futuros trabalhos.

O presente trabalho teve dois enfoques principais: a construção e avaliação de uma célula eletrolítica para produção de hidrogênio e o estudo da produção de hidrogênio com energia solar fotovoltaica nas condições de irradiação de Uberlândia (MG).

Na construção e avaliação da célula eletrolítica, verificou-se que ela se manteve estável ao longo dos experimentos, ou seja, os materiais utilizados em sua construção (acrílico) e o silicone para vedação não sofreram o ataque cáustico das soluções de hidróxido de sódio.

Foram utilizados três tipos de materiais para os eletrodos: grafite, aço inox 304 e monel 400. As máximas produções de hidrogênio encontradas para os eletrodos de grafite, aço inox 304 e monel 400 foram 4,86, 10,40 e 8,12 mL/min, respectivamente. Todos os eletrodos apresentaram indícios da ocorrência de reações paralelas, sendo que no grafite elas foram mais acentuadas devido à mudança de tonalidade do eletrólito. Por apresentarem as vazões mais altas de hidrogênio, os eletrodos de aço inox 304 foram escolhidos para a produção de hidrogênio com a placa fotovoltaica.

Na produção de hidrogênio com a energia solar fotovoltaica, foi verificado que a radiação teve muita influência na corrente elétrica do sistema e, conseqüentemente, na vazão de hidrogênio. A nebulosidade foi o fator que mais interferiu na produção do gás. Foram produzidos cerca de 2 L de hidrogênio em quatro horas de experimento nos dias com irradiância média de 817,2 e 799,9 W/m². A eficiência total nesses dias foi em torno de 1,12%.

Foram encontrados percentuais de hidrogênio de $98,8 \pm 0,4\%$ em cromatografia gasosa nos experimentos com a placa fotovoltaica, o que indica que os gases do ânodo não se misturaram com os gases do cátodo. Conclui-se, assim, que a placa de separação entre os eletrodos foi eficaz para evitar a passagem de oxigênio para a região de produção de hidrogênio.

Possíveis fontes de erros nas medidas de volume de hidrogênio produzido devem-se à própria dinâmica do reator, pois durante os experimentos parte do gás ficava no interior do mesmo. Houve também perda de parte da solução durante os experimentos, já que o hidrogênio produzido no cátodo empurrava, em pequenos pulsos, parte da solução para fora do reator.

A manutenção do reator foi simples e de baixo custo, sendo necessário apenas refazer a vedação com silicone após a troca dos eletrodos e a troca de borracha de vedação (*oring*) na região inferior do reator.

Conclui-se que o sistema projetado foi capaz de produzir hidrogênio com pureza satisfatória e com energia solar fotovoltaica, com baixos custos de manutenção.

Com o intuito de aperfeiçoar o sistema desenvolvido, encontram-se a seguir as sugestões para futuros trabalhos:

- Avaliar outros tipos de eletrólito, como o hidróxido de potássio;
- Realizar modificações na placa de separação entre os eletrodos, como, por exemplo, o uso de um diafragma ou membrana de separação, a fim de reduzir as resistências do sistema e conduzir a maiores produções de hidrogênio;
- Utilizar eletrodos de aço inox com maiores teores de níquel, ou eletrodos de níquel puro, para verificar os efeitos na produção do gás;
- Estudar outras áreas de eletrodos, de modo a verificar a influência da densidade de corrente na vazão de hidrogênio;
- Utilizar mais células eletrolíticas conectadas em série para possivelmente conduzir a um maior aproveitamento da energia solar disponível.

O reator projetado e o sistema de produção de hidrogênio atenderam aos objetivos que foram inicialmente definidos, já que foi possível obter hidrogênio por eletrólise da água e energia solar com baixos custos de manutenção e com pureza satisfatória. Além disso, as eficiências atingidas para o sistema completo foram próximas dos valores encontrados na literatura.

REFERÊNCIAS

AHMAD, G. E.; EL SHENAWY, E. T. Optimized photovoltaic system for hydrogen production. *Renewable Energy*, v. 31, n. 7, p. 1043-1054, 2006.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. *Análise da Inserção da Geração Solar na Matriz Elétrica Brasileira*. Rio de Janeiro, 2012. 64 p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. *Balanço Energético Nacional 2015: Ano base 2014*. Rio de Janeiro: EPE, 2015. 292 p.

BOUSFIELD, W. R.; LOWRY, T. M. The Electrical Conductivity and Other Properties of Sodium Hydroxide in Aqueous Solution as Elucidating the Mechanism of Conduction. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, v. 204, p. 253-322, 1905.

CABEZAS, M. D.; FRAK, A. E.; SANGUINETTI, A.; FRANCO, J. I.; FASOLI, H. J. Hydrogen energy vector: demonstration pilot plant with minimal peripheral equipment. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 32, p. 18165-18172, 2014.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

CASTELLAN, G. W. *Fundamentos de Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC, 1986. 527 p.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. 68 p.

CHANG, R. *Físico-Química: para as ciências químicas e biológicas*. 3 ed. Trad. técnica de Elizabeth P. G. Arêas, Fernando R. Ornellas. São Paulo: McGraw-Hill, 2008. v. 1.

COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS. *Atlas Solarimétrico de Minas Gerais*. Belo Horizonte: Cemig, 2012. 80 p.

CONWAY, B. E.; BAI, L. H₂ evolution kinetics at high activity Ni–Mo–Cd electrocoated cathodes and its relation to potential dependence of sorption of H. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 11, n. 8, p. 533–540, 1986.

DAMJANOV, A.; DEY, A.; BOCKRIS, JO'M. Electrode kinetics of oxygen evolution and dissolution on Rh–Ir and Pt–Rh alloy electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 113, n.7, p. 739-746, 1966.

DE CHIALVO, M. R. G.; CHIALVO, A. C. Hydrogen evolution reaction on a smooth iron electrode in alkaline solution at different temperatures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, n. 15, p. 3180-3184, 2001.

DJAFOUR, A.; MATOUG, M.; BOURAS, H.; BOUCHEKIMA, B.; AIDA, M. S.; AZOUI, B. Photovoltaic-assisted alkaline water electrolysis: Basic principles. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 6, p. 4117-4124, 2011.

DUBEY, P. K.; SINHA, A. S. K.; TALAPATRA, S.; KORATKAR, N.; AJAYAN, P. M.; SRIVASTAVA, O. N. Hydrogen generation by water electrolysis using carbon nanotube anode. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 9, p. 3945-3950, 2010.

DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W. A. *Solar Engineering of Thermal Process*. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2013. 928 p.

EUROPEAN PHOTOVOLTAIC INDUSTRY ASSOCIATION. Global market outlook for photovoltaics 2014-2018. Disponível em: <[http://www.cleanenergybusinesscouncil.com/site/resources/files/reports/EPIA_Global_Mark et_Outlook_for_Photovoltaics_2014-2018_-_Medium_Res.pdf](http://www.cleanenergybusinesscouncil.com/site/resources/files/reports/EPIA_Global_Mark_et_Outlook_for_Photovoltaics_2014-2018_-_Medium_Res.pdf)>. Acesso em: 10 jul. 2016.

FATOUH, M.; SHEDID, M. H.; ELSHOKARY, S. Effect of operating and geometric parameters on hydrogen production from an alkali electrolyzer. *International Journal on Power Engineering and Energy*, v. 4, n. 4, p. 395-399, 2013.

FELTRE, R. *Química*. 6 ed. São Paulo: Moderna, 2004. v. 2.

FUKUROZAKI, S. H. *Avaliação do ciclo de vida de potenciais rotas de produção de hidrogênio: estudo dos sistemas de gaseificação da biomassa e energia solar fotovoltaica*. 2011. 180 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.

GAMBETTA, F. *Análise Técnica e Econômica de Retificadores de Corrente para Produção de Hidrogênio Eletrolítico: Estudo de Caso Aproveitando a EVT da UHE de Itaipu*. 2010. 163 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

GIBSON, T. L.; KELLY, N. A. Optimization of solar powered hydrogen production using photovoltaic electrolysis devices. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 5931-5940, 2008.

GUERRA, L. F. S. *Eletrólise da água para produção de gás de síntese*. 2015. 201 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Biológica - Ramo Processos Químicos) - Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. 2015.

HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. *Electrochemistry*. 2. ed. Weinheim; New York: Wiley-VCH, 2007. 531 p.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M.; REIS, L. B. *Energia e meio ambiente*. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 708 p.

HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.

HUOR, J. Y.; TRUDEAU, M.; BROSSARD, L.; SCHULZ, R. Hydrogen evolution on some Ni-base amorphous alloys in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 14, n. 5, p. 319-322, 1989.

HUOT, J.Y.; BROSSARD, L. Time-dependence of the hydrogen discharge at 70°C on nickel cathodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 12, n. 12, p. 821-830, 1987.

HUOT, J.Y.; TRUDEAU, M.L.; SCHULZ, R. Low hydrogen overpotential nanocrystalline Ni–Mo cathodes for alkaline water electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 138, n. 5, p. 1316-1321, 1991.

KARGI, F. Comparison of different electrodes in hydrogen gas production from electrohydrolysis of wastewater organics using photovoltaic cells (PVC). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 5, p. 3450-3456, 2011.

KRSTAJIC, N.; POPOVIC, M.; GRGUR, B.; VOJNOVIC, M.; SEPA, D. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution – Part II. Effect of temperature. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 512, n. 1-2, p. 27-35, 2001.

KNOB, D. Geração de hidrogênio por eletrólise da água utilizando energia solar fotovoltaica. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 2013.

LEE, T. S. Hydrogen overpotential on pure metals in alkaline solution. *Journal of the electrochemical society*, v. 118, n. 8, p. 1278-1282, 1971.

MAZLOOMI, S. K.; SULAIMAN, N. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 6, p. 4257-4263, 2012.

MILES, M. H.; KISSEL, G.; LU, P. W. T.; SRINIVASAN, S. Effect of temperature on electrode kinetic parameters for hydrogen and oxygen evolution reactions on nickel electrodes in alkaline solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 123, n. 3, p. 332-336, 1976.

MILES, M. H.; HUANG, Y. H.; SRINIVASAN, S. Oxygen-electrode reaction in alkaline solutions on oxide electrodes prepared by thermal-decomposition method. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 125, n. 12, p. 1931-1934, 1978.

NATIONAL CENTERS FOR ENVIRONMENTAL INFORMATION - NOAA. Magnetic Field Calculators. Disponível em: <<http://www.ngdc.noaa.gov/geomag-web/>>.

NETO, C. P.; MOREIRA, J. L. K. Declinação Magnética - ON. Disponível em: <<http://extranet.on.br/jlkm/magdec/index.html>>.

OLIVARES-RAMÍREZ, J. M.; CAMPOS-CORNELIO, M. L.; GONDÍNEZ, J. U.; BORJA-ARCO, E.; CASTELLANOS, R. H. Studies on the hydrogen evolution reaction on different stainless steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 15, p. 3170-3173, 2007.

PEREIRA, E. B.; MARTINS, F. R.; ABREU, S. L.; RÜTHER, R. *Atlas Brasileiro de Energia Solar*. São José dos Campos: INPE, 2006. 60 p.

PERRY, R. H., GREEN, D. W. Perry's chemical engineers' handbook. 8th ed. 2008.

PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. *Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos*. Rio de Janeiro, 2014. 530 p.

PRADO, G. O. Concepção e avaliação de concentradores solares do tipo disco e lente de fresnel para dessalinização de água. 2015. 90 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química na Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

SANTOS, F. A. C. M.; SANTOS, F. M. S. M. Combustível hidrogénio. *Millenium*, n. 31., p. 252-270, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ipv.pt/bitstream/10400.19/435/1/Combustível%20hidrogénio.pdf>>. Acesso em: 14 out. 2015.

SHEDID, M. H.; ELSHOKARY, S. Hydrogen production from an alkali electrolyzer operating with Egypt natural resources. *Smart Grid and Renewable Energy*, v. 6, n.1, p. 14-25, 2015.

SILVA, S. B. Dimensionamento ótimo de sistemas híbridos, com geração fotovoltaica e célula a combustível, para atendimento a comunidades isoladas na Amazônia. 2010. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Departamento de Engenharia Elétrica, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília. 2010.

SLAMA, R. B. Hydrogen production by water electrolysis effects of the electrodes materials nature on the solar water electrolysis performances. *Natural Resources*, v. 4, n. 1, p. 1-7, 2013a.

_____. Production of hydrogen by electrolysis of water: effects of the electrolyte type on the electrolysis performances. *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering*, v. 2, n. 2, p. 54-58, 2013b.

SOLARPOWER EUROPE. *Global Market Outlook for Solar Power 2015-2019*. Disponível em: <http://helapco.gr/pdf/Global_Market_Outlook_2015_-2019_lr_v23.pdf>. Acesso em: 28 mai. 2016.

SULEMAN, F. DINCER, I. AGELIN-CHAAB, M. Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 21, p. 6976-6987, 2015.

1st SUNFLOWER RENEWABLE ENERGY. Disponível em: <http://www.sunflower-solar.com/index_pt.php?act=content&scheduler_id=2029>. Acesso em 29 mai. 2016.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. (1998). *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. 232 p.

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

ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, n. 3, p. 307-326, 2010.

ZOSKI, C. G. *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, 2007. p. 3-29.

ANEXO I

Dados elétricos, mecânicos e dimensões da placa fotovoltaica utilizada nos experimentos fornecidos pela Komaes Solar.

Dados elétricos

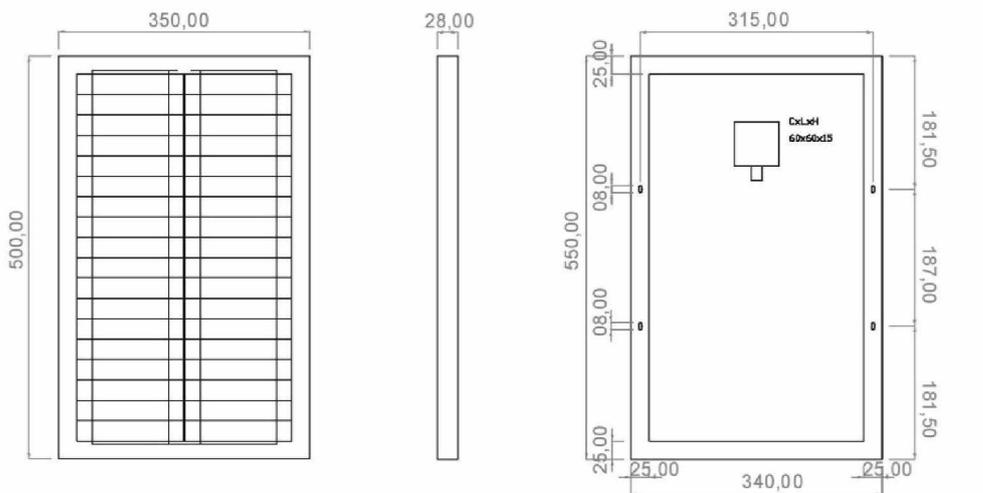
Modelo		KM[P]20
Potência máxima	Pmax[W]	20
Tolerância da potência	%	±5%
Voltagem da potência máxima	Vm[V]	17,56V
Corrente da potência máxima	Im[A]	1,14A
Voltagem do circuito aberto	Voc[V]	21,5V
Corrente do curto-circuito	Isc[A]	1,23A
Voltagem máxima do sistema	V CC	750V
Eficiência da célula	%	13,7
Eficiência do módulo	%	10,39
Células por módulo	Pcs	36
Tipo de células		Silício Policristalino
Tamanho da célula	mm	156 x 26
Coefficiente de temperatura do Isc	%/°C	+0,05
Coefficiente de temperatura do Voc	%/°C	-0,34
Coefficiente de temperatura da potência	%/°C	-0,5
NOCT (temperatura nominal de operação da célula)	°C	47 ± 2
Temperatura da operação	°C	-40 ~ +85

Dados mecânicos

Dimensões	mm	500x350x28
Peso	Kg	2,6
Tipo da caixa de junção		Caixa de junção PV
Tipo do cabo, diâmetro		Não possui
Conector		Não possui
Vidro temperado		3,2 mm, alta transmissão, ferragem leve

*STC: Radiação de 1000W/m², AM1,5 spectrum, temperatura da célula de 25°C.

Dimensões



APÊNDICE I – RESULTADOS DOS PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS 3²

Resultados obtidos com os eletrodos de grafite - $T_{m\acute{e}dia} = 27,1 \pm 1,4^{\circ}C$

Experimento	Concentração NaOH (mol/L)	Tensão (V)	Corrente (A)	Vazão H ₂ (mL/min)	Eficiência* (%)
1	2,0	2,0	0,01	0,09	71,81
2	2,0	2,7	0,15	1,28	58,94
3	2,0	3,4	0,42	3,37	45,42
4	3,5	2,0	0,02	0,15	72,11
5 (1)	3,5	2,7	0,19	1,62	59,93
5 (2)	3,5	2,7	0,19	1,59	60,82
5 (3)	3,5	2,7	0,20	1,66	59,77
6	3,5	3,4	0,58	4,86	46,61
7	5,0	2,0	0,02	0,15	74,19
8	5,0	2,7	0,22	1,88	60,18
9	5,0	3,4	0,60	4,85	45,50

*A eficiência foi calculada pela Equação 3.3, dada por $\eta_{eletrolisador} = Q_m PC.V^{-1}I^{-1} \cdot 1000$.

Resultados obtidos com os eletrodos de aço inox 304 - $T_{m\acute{e}dia} = 27,6 \pm 1,4^{\circ}C$

Experimento	Concentração NaOH (mol/L)	Tensão (V)	Corrente (A)	Vazão H ₂ (mL/min)	Eficiência* (%)
10	2,0	2,0	0,14	1,20	82,12
11	2,0	2,7	0,43	3,69	59,65
12	2,0	3,4	0,87	7,34	47,10
13	3,5	2,0	0,12	1,02	80,80
14 (1)	3,5	2,7	0,59	5,04	60,30
14 (2)	3,5	2,7	0,53	4,25	56,72
14 (3)	3,5	2,7	0,52	4,34	59,06
15	3,5	3,4	1,26	10,40	46,52
16	5,0	2,0	0,13	1,12	84,21
17	5,0	2,7	0,71	5,76	57,67
18	5,0	3,4	1,27	10,18	45,20

*A eficiência foi calculada pela Equação 3.3, dada por $\eta_{eletrolisador} = Q_m PC.V^{-1}I^{-1} \cdot 1000$.

Resultados obtidos com os eletrodos de monel 400 - $T_{\text{média}} = 26,7 \pm 0,8^{\circ}\text{C}$

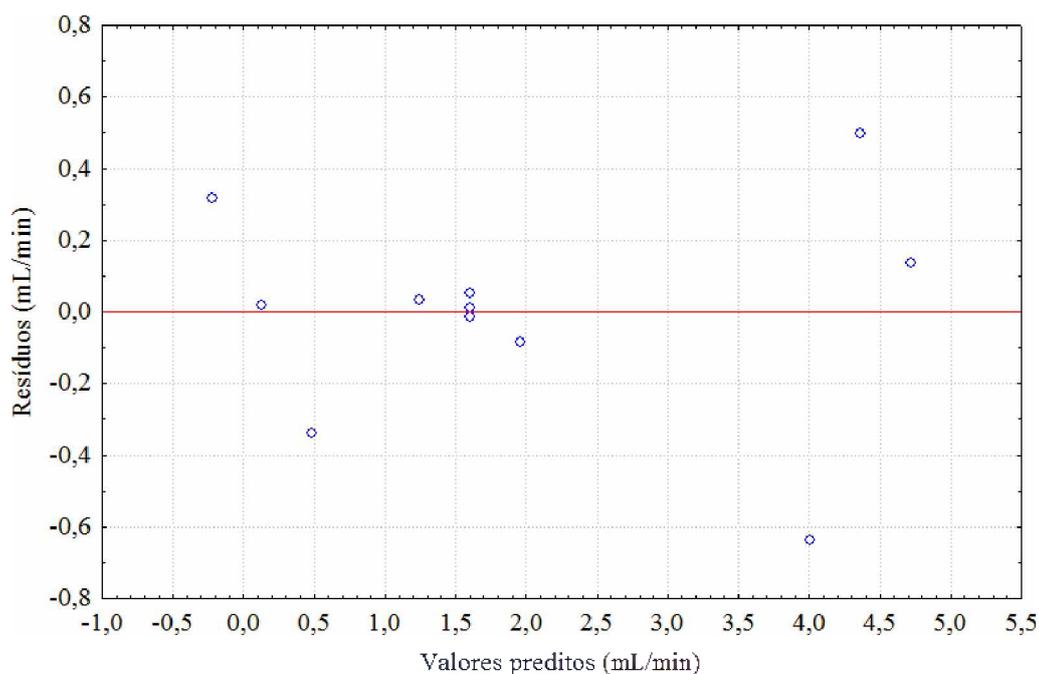
Experimento	Concentração NaOH (mol/L)	Tensão (V)	Corrente (A)	Vazão H ₂ (mL/min)	Eficiência* (%)
19	2,0	2,0	0,08	0,70	78,50
20	2,0	2,7	0,45	3,74	59,18
21	2,0	3,4	0,90	7,25	45,36
22	3,5	2,0	0,11	0,94	79,74
23 (1)	3,5	2,7	0,53	4,34	57,71
23 (2)	3,5	2,7	0,59	4,56	54,31
23 (3)	3,5	2,7	0,50	3,89	55,54
24	3,5	3,4	0,99	8,12	45,96
25	5,0	2,0	0,10	0,81	78,03
26	5,0	2,7	0,53	3,99	53,04
27	5,0	3,4	0,88	6,74	42,76

*A eficiência foi calculada pela Equação 3.3, dada por $\eta_{\text{eletrolisador}} = Q_m PC V^{-1} I^{-1} \cdot 1000$.

APÊNDICE II – GRÁFICOS DOS RESÍDUOS EM FUNÇÃO DOS VALORES PREDITOS PARA ELETRODOS DE GRAFITE, AÇO INOX E MONEL

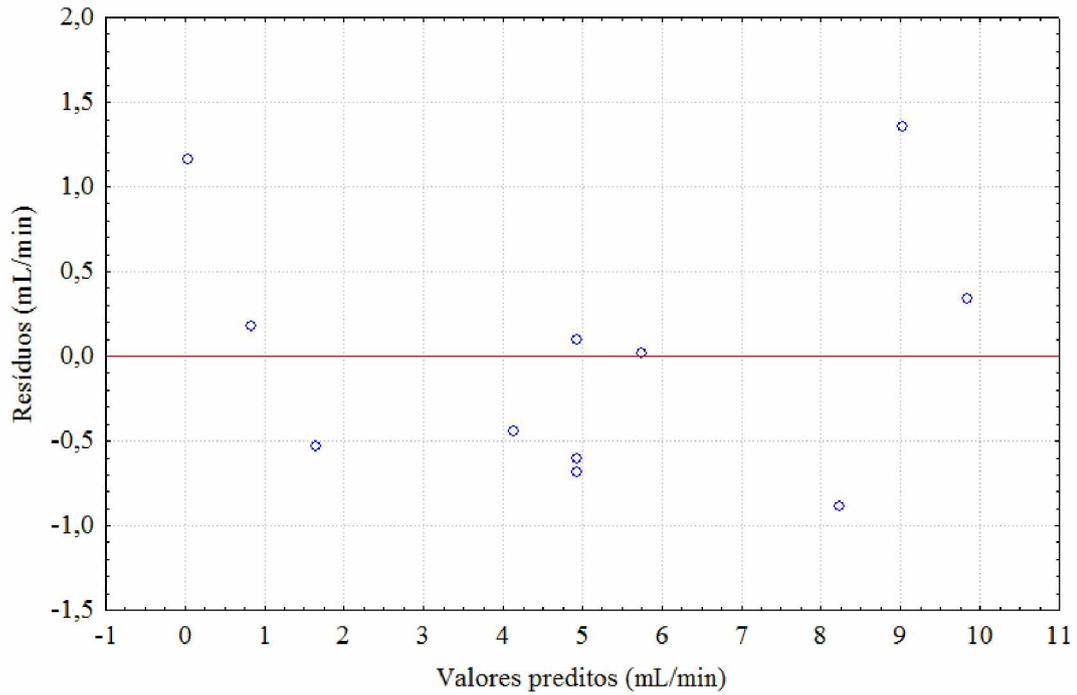
A seguir encontram-se os gráficos de resíduos em função dos valores preditos de vazão volumétrica de hidrogênio para grafite, aço inox 304 e monel 400. Os resíduos foram pequenos, variaram aleatoriamente em torno de zero, o que indica variância constante para todos os valores da resposta.

GRAFITE



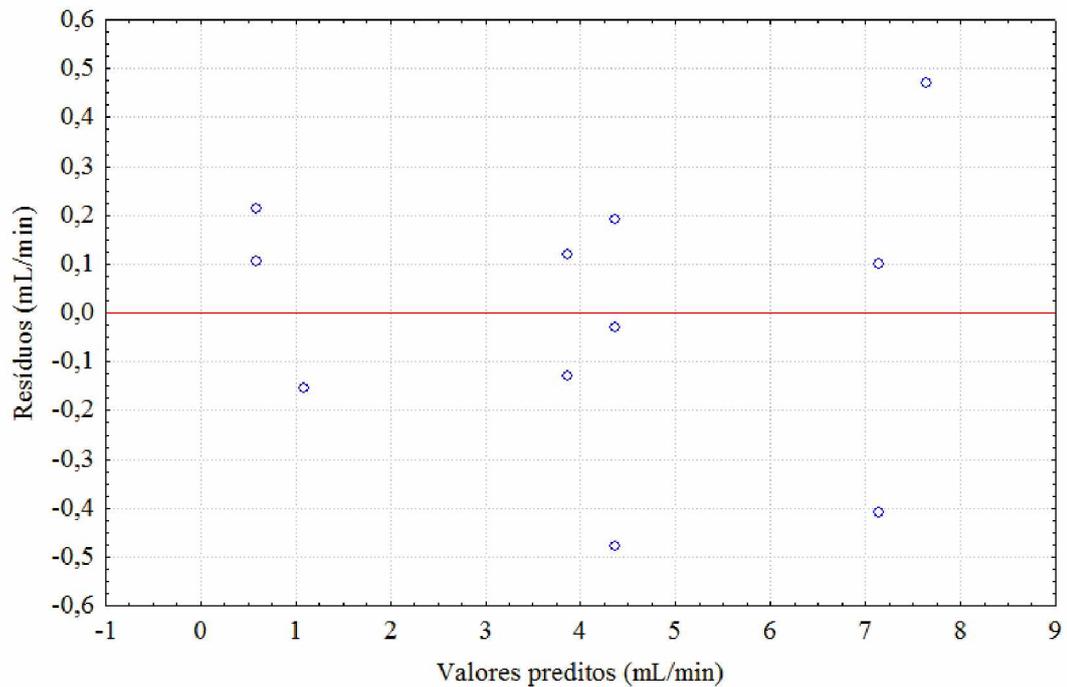
Resíduos em função dos valores preditos de vazão volumétrica de hidrogênio para os eletrodos de grafite.

AÇO INOX 304



Resíduos em função dos valores preditos de vazão volumétrica de hidrogênio para os eletrodos de aço inox 304.

MONEL 400



Resíduos em função dos valores preditos de vazão volumétrica de hidrogênio para os eletrodos de monel 400.

**APÊNDICE III – PERCENTUAIS DOS GASES DO CÁTODO VERIFICADOS EM
CROMATOGRAFIA GASOSA**

Eletrodos de grafite

Experimento	% H ₂	% ar
02	97,9603	2,0397
03	98,4701	1,5299
05	97,9239	2,0761
06	98,9882	1,0118
08	98,7612	1,2388
09	98,9548	1,0452

Eletrodos de aço inox 304

Experimento	% H ₂	% ar
10	97,8937	2,1063
12	97,9248	2,0752
14	98,7191	1,2809
16	98,2110	1,7890
18	99,1464	0,8536

Eletrodos de monel 400

Experimento	% H ₂	% ar
21	98,6756	1,3244
23	98,0735	1,9265
25	97,9347	2,0653
27	99,1132	0,8868

**APÊNDICE IV – RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS COM A PLACA
FOTOVOLTAICA**

EXPERIMENTO 1 – 01/07/2016

DIA DE CÉU CLARO COM POUCA NEBULOSIDADE - $T_{média} = 24,5^{\circ}\text{C}$

Hora do dia	Tensão (V)	Corrente (A)	Irradiância (W/m ²)	Produção acumulada de H ₂ (mL)	Eficiência do sistema total* (%)
10h	2,6	0,83	690	-	-
10h10min	2,7	0,87	716	-	-
10h20min	2,7	0,9	738	124	0,9534
10h30min	2,7	0,94	800	-	-
10h40min	2,7	0,97	802	277	1,0776
10h50min	2,8	1,09	868	-	-
11h	2,1	0,22	154,2	387	0,9930
11h10min	2,9	1,15	947	-	-
11h20min	2,9	1,16	141,1**	517	1,7222
11h30min	2,9	1,17	943	-	-
11h40min	2,8	1,1	904	687	1,4139
11h50min	2,9	1,16	942	-	-
12h	2,8	1,12	898	875	1,1318
12h10min	2,9	1,24	956	-	-
12h20min	2,8	1,09	882	1051	1,0638
12h30min	2,8	1,09	882	-	-
12h40min	2,8	1,11	906	1233	1,1255
12h50min	2,8	1,13	918	-	-
13h	2,0	0,17	922**	1407	1,0478
13h10min	2,0	0,14	133,1	-	-
13h20min	2,0	0,20	910**	1527	1,0044
13h30min	2,8	1,16	961	-	-
13h40min	2,8	1,13	911	1689	0,9624
13h50min	2,7	1,04	839	-	-
14h	2,0	0,14	103	1822	1,1817

*A eficiência foi calculada pela Equação 3.7, dada por $\eta_{total} = Q_m PCS.G^{-1}A_p^{-1} \cdot 1000$.

**A aparente não correspondência entre os valores de G com V e I foi devida ao Δt entre as leituras.

EXPERIMENTO 2 – 06/07/2016

DIA DE CÉU CLARO COM NEBULOSIDADE - $T_{\text{média}} = 24,6^{\circ}\text{C}$

Hora do dia	Tensão (V)	Corrente (A)	Irradiância (W/m^2)	Produção acumulada de H_2 (mL)	Eficiência do sistema total* (%)
10h	2,3	0,41	343	-	-
10h10min	2,2	0,29	229	-	-
10h20min	2,1	0,29	249	50	0,9986
10h30min	2,4	0,58	456	-	-
10h40min	2,8	1,01	799	172	1,3342
10h50min	2,9	1,17	981	-	-
11h	2,4	0,55	402	289	0,8831
11h10min	2,7	0,94	738	-	-
11h20min	2,5	0,67	435	439	1,5693
11h30min	2,3	0,52	404	-	-
11h40min	2,3	0,42	384	503	0,8589
11h50min	2,3	0,46	389	-	-
12h	2,9	1,14	898	643	1,3798
12h10min	2,8	1,05	854	-	-
12h20min	2,8	1,05	847	801	1,0038
12h30min	2,8	1,05	841	-	-
12h40min	2,7	1,04	845	985	1,1997
12h50min	2,7	1,02	834	-	-
13h	2,7	1,03	828	1124	0,9142
13h10min	2,7	1,02	810	-	-
13h20min	2,7	0,99	802	1332	1,4100
13h30min	2,7	0,99	797	-	-
13h40min	2,7	0,96	775	1479	1,0218
13h50min	2,7	0,97	780	-	-
14h	2,7	0,96	758	1653	1,2418

*A eficiência foi calculada pela Equação 3.7, dada por $\eta_{\text{total}} = Q_m PCS.G^{-1}A_p^{-1} \cdot 1000$.

EXPERIMENTO 3 – 11/07/2016

DIA DE CÉU CLARO COM POUCA NEBULOSIDADE - $T_{\text{média}} = 27,0^{\circ}\text{C}$

Hora do dia	Tensão (V)	Corrente (A)	Irradiância (W/m^2)	Produção acumulada de H_2 (mL)	Eficiência do sistema total* (%)
10h	2,6	0,81	681	-	-
10h10min	2,6	0,84	706	-	-
10h20min	2,6	0,88	758	127	0,9675
10h30min	2,6	0,91	754	-	-
10h40min	2,7	0,93	775	277	1,0716
10h50min	2,7	0,96	793	-	-
11h	2,7	0,98	813	446	1,1633
11h10min	2,7	1,01	827	-	-
11h20min	2,7	1,03	843	611	1,0866
11h30min	2,6	0,88	796	-	-
11h40min	2,7	1,05	866	781	1,1121
11h50min	2,7	1,07	881	-	-
12h	2,7	1,08	882	957	1,0955
12h10min	2,7	1,09	887	-	-
12h20min	2,7	1,08	887	1106	0,9182
12h30min	2,7	1,07	879	-	-
12h40min	2,7	1,06	872	1319	1,3245
12h50min	2,7	1,05	858	-	-
13h	2,7	1,05	849	1495	1,1191
13h10min	2,7	1,04	847	-	-
13h20min	2,6	1,03	836	1669	1,1246
13h30min	2,6	1,01	820	-	-
13h40min	2,6	0,99	800	1826	1,0469
13h50min	2,6	0,96	760	-	-
14h	2,6	0,94	759	2004	1,2565

*A eficiência foi calculada pela Equação 3.7, dada por $\eta_{\text{total}} = Q_m \cdot PCS \cdot G^{-1} \cdot A_p^{-1} \cdot 1000$.

EXPERIMENTO 4 – 12/07/2016

DIA DE CÉU CLARO SEM NEBULOSIDADE - $T_{\text{média}} = 27,3^{\circ}\text{C}$

Hora do dia	Tensão (V)	Corrente (A)	Irradiância (W/m^2)	Produção acumulada de H_2 (mL)	Eficiência do sistema total* (%)
10h	2,6	0,81	663	-	-
10h10min	2,6	0,84	688	-	-
10h20min	2,6	0,88	711	128	1,0135
10h30min	2,6	0,90	738	-	-
10h40min	2,6	0,93	760	282	1,1385
10h50min	2,7	0,95	775	-	-
11h	2,7	0,97	796	440	1,1090
11h10min	2,7	0,99	806	-	-
11h20min	2,7	1,01	820	609	1,1406
11h30min	2,7	1,02	836	-	-
11h40min	2,7	1,03	842	779	1,1143
11h50min	2,7	1,04	852	-	-
12h	2,7	1,05	852	961	1,1695
12h10min	2,7	1,05	861	-	-
12h20min	2,7	1,05	858	1137	1,1215
12h30min	2,7	1,04	854	-	-
12h40min	2,7	1,04	850	1321	1,1753
12h50min	2,7	1,02	837	-	-
13h	2,7	1,02	845	1493	1,1125
13h10min	2,6	1,02	828	-	-
13h20min	2,6	1,00	812	1669	1,1584
13h30min	2,6	0,99	806	-	-
13h40min	2,6	0,97	795	1833	1,1126
13h50min	2,6	0,95	768	-	-
14h	2,6	0,92	745	1996	1,1543

*A eficiência foi calculada pela Equação 3.7, dada por $\eta_{\text{total}} = Q_m \cdot PCS \cdot G^{-1} \cdot A_p^{-1} \cdot 1000$.

**APÊNDICE V – PERCENTUAIS DOS GASES DO CÁTODO VERIFICADOS EM
CROMATOGRAFIA GASOSA NOS EXPERIMENTOS COM A PLACA
FOTOVOLTAICA**

Experimento	% H ₂	% ar
1	99,0696	0,9304
2	98,9915	1,0085
3	99,0276	0,9724
4	98,2984	1,7016