



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Análise da viabilidade de um sistema de produção de energia limpa a partir da fonte primária solar convertida em energia química: o Hidrogênio

JOSÉ DOS SANTOS GARCIA NETO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Adonis Marcelo Saliba Silva

São Paulo

2019

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Análise da viabilidade de um sistema de produção de energia limpa a partir da fonte primária solar convertida em energia química: o Hidrogênio

JOSÉ DOS SANTOS GARCIA NETO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Adonis Marcelo Saliba Silva

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

GARCIA NETO, J. d. S. ***Análise da viabilidade de um sistema de produção de energia limpa a partir da fonte primária solar convertida em energia química: o Hidrogênio.*** 2019. 226 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo autor

Garcia Neto, José dos Santos

Análise da viabilidade de um sistema de produção de energia limpa a partir da fonte primária solar convertida em energia química: o Hidrogênio / José dos Santos Garcia Neto; orientador Adonis Marcelo Saliba-Silva. -- São Paulo, 2019.

226 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. produção de hidrogênio. 2. eficiência energética. 3. eletrólise alcalina. 4. Zirfon. 5. painel solar. I. Saliba-Silva, Adonis Marcelo, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me permitir chegar a este ponto realizando este trabalho e por tudo que vem me proporcionando durante a vida.

Agradeço ao IPEN pela oportunidade de realizar este trabalho.

Agradeço imensamente ao Professor Doutor Adonis Marcelo Saliba Silva pela sua orientação sempre muito precisa, pelos seus ensinamentos, pela sua paciência e pelos estímulos em sempre tentar visualizar o que está além do óbvio.

Agradeço a minha filha, Thamy Jay Garcia, por ser a pessoa que é, e também pelo seu incentivo na realização deste Mestrado.

Agradeço a minha amiga de tantos anos, Professora MSc Ritsue Fátima Nakahara, que me fez retornar a Universidade e sempre me apoiou em todo caminho até aqui.

Agradeço a Professora MSc Suely Midori Aoki que me acompanhou durante o processo, fazendo com que eu não desistisse perante os obstáculos passados, me incentivando e animando.

Agradeço a toda equipe da Vidjaya Informática Ltda, pela ajuda na elaboração das soluções, incentivo e compreensão durante minha ausência necessária para realização deste Mestrado. Agradeço nominalmente a Ilza T. Takara, Sérgio M. Takara, Olinda A. Takara, Henrique Y. Takara, Meire A. Takara, Eriki M. Takara, Juan H. Takara, Mara André Costa, Antonio Minoro Nakahara e Ricardo Ferreira Ianelli.

Agradeço o apoio encontrado no CCN-IPEN (Centro de Combustíveis Nuclear), àqueles que sempre se colocaram à disposição para colaborar. Agradeço nominalmente a Professora Doutora Elita Fontenele Urano de Carvalho, Professor Doutor José Antonio Batista de Souza, Professor Doutor Michelangelo Durazzo e Cristina Oscrovani Leandro.

Agradeço ao Doutor Rudy Coquet da Agfa Materials pela colaboração na realização deste trabalho.

Sinceramente agradeço de coração a todos os citados.

*“A humildade exprime uma das raras certezas de que estou certo:
a de que ninguém é superior a ninguém.”*

Paulo Regus Neves Freire

RESUMO

GARCIA-NETO, José dos Santos. ***Análise da viabilidade de um sistema de produção de energia limpa a partir da fonte primária solar convertida em energia química: o Hidrogênio.*** 2019. 227 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN–CNEN/SP. São Paulo.

Frente a um panorama de escassez de combustível convencional fóssil e disponibilidade hidráulica para a produção de energia elétrica, fontes alternativas de energia renovável se tornam cada vez mais urgentes e necessárias. O hidrogênio é o elemento químico mais abundante disponível no planeta, tornando-se um potente candidato para suprir essa escassez de energia, pois, é capaz de conter um grande potencial energético comparável aos combustíveis fósseis, como a gasolina ou carvão. Sendo ele um vetor energético, não se tem a possibilidade de sua “extração” direta, porém, técnicas de obtenção do hidrogênio são bastante flexíveis, conhecidas e utilizadas comercialmente. Este trabalho teve como objetivo o estudo e construção de um sistema para produção de energia limpa a partir da produção de hidrogênio gasoso por eletrólise da água em meio alcalino, fazendo uso de um painel fotovoltaico como fonte alternativa de energia elétrica, bem como, a análise da eficiência energética desta produção. Para garantir a obtenção dos gases hidrogênio e oxigênio separadamente foi utilizada uma membrana separadora de gases, o Zirfon® Perl, permitindo a eletrólise pelo eletrolisador projetado e construído especificamente para este estudo, sem a necessidade de um sistema de circulação do eletrólito. Para uma análise comparativa das eficiências, produziu-se hidrogênio por eletrólise alcalina de uma solução aquosa de KOH (1M) com energia fornecida por uma fonte externa DC e por um painel solar ligado diretamente ao eletrolisador. O cálculo dessa eficiência foi feito pela relação entre a energia fornecida à eletrólise pelas fontes (solar e externa) e a energia do hidrogênio produzido com base no seu poder calorífico inferior (LHV). Além disso, curvas de carga de tensão e corrente do painel solar foram levantadas e estudadas para garantir a efetividade da ligação direta com o eletrolisador, bem como ensaios de EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) foram realizados para análise da corrosão do eletrodo anódico e determinação da resistência ôhmica do sistema eletrolisador. Foram realizadas medidas e obtidas a eficiência energética com quatro montagens de sistemas eletrolisadores: 4 células com suprimento de energia por uma fonte externa DC, resultando em uma eficiência de 48,21%; 4 células e painel solar, 44,85%; 1 célula e fonte externa, 23,52 %; 1 célula e painel solar, 23,10%. Também foram calculadas eficiências energéticas da produção do hidrogênio em função do aumento de energia fornecida à eletrólise. Todas as aquisições dos parâmetros da eletrólise foram realizadas com um sistema automático projetado e construído especificamente para este trabalho, de forma que os dados foram obtidos a cada segundo, fornecendo valores em tempo real. Os resultados obtidos, tanto sobre os parâmetros importantes para que uma eletrólise para produção de hidrogênio possa se tornar eficiente energeticamente, como sobre as soluções para o desenvolvimento de um sistema com painel fotovoltaico que alimente diretamente o eletrolisador, serão de vital importância para continuação da pesquisa que envolva a utilização otimizada do hidrogênio em locais onde a energia elétrica proveniente de concessionárias seja escassa ou até mesmo inexistente.

Palavras-chave: produção de hidrogênio, eficiência energética, eletrólise alcalina, Zirfon®, painel solar.

ABSTRACT

GARCIA-NETO, José dos Santos. ***Analysis of the viability of a clean energy production system from the solar primary source converted into chemical energy: Hydrogen.*** 2019. 227 p. Dissertation (Master's Degree in Nuclear Technology) Institute of Energy and Nuclear Research - IPEN-CNEN / SP. Sao Paulo.

The scenario of conventional fuel shortages (fossil and hydraulic availability for the production of electricity) shows us that alternative sources of renewable energy become more urgent and necessary. Hydrogen is the most abundant chemical element available on the planet, making it a potent candidate to address this energy shortage, since it is able to contain a large energy potential comparable to fossil fuels such as gasoline or coal. Being an energetic vector, one does not have the possibility of its direct "extraction", but techniques of obtaining hydrogen are quite flexible, known and used commercially. The objective of this work was the study and construction of a system for the production of clean energy from the production of gaseous hydrogen by electrolysis of water in alkaline medium, making use of a photovoltaic panel and an external source of electric energy, as well as the analysis the energy efficiency of this production. In order to guarantee the hydrogen and oxygen gases separately, a gas separation membrane, Zirfon® Perl, was used allowing electrolysis by the electrolyzer, designed and built specifically for this study, without the need for an electrolyte circulation system. For a comparative analysis of efficiencies, hydrogen was produced by alkaline electrolysis of an aqueous solution of KOH (1M) with energy supplied by an external DC source and by a solar panel connected directly to the electrolyser. The calculation of this efficiency was made by the relation between the energy supplied to the electrolysis by the sources (solar and external) and the energy of the hydrogen produced based on its Lower Heat Value (LHV). In addition, voltage and current load curves of the solar panel were collected and studied to ensure the effectiveness of the direct connection with the electrolyser, as well as IEE (Electrochemical Impedance Spectroscopy) tests were carried out to analyze the corrosion of the anodic electrode and determination of the ohmic resistance of the electrolyser system. Measurements and energy efficiency were obtained with four electrolyser systems assemblies: 4 cells with energy supply by an external DC source, resulting in an efficiency of 48.21%; 4 cells and solar panel, 44.85%; 1 cell and external source, 23,52%; 1 cell and solar panel, 23.10%. Energy efficiencies of hydrogen production were also calculated as a function of the increase in energy supplied to the electrolysis. All the electrolysis parameters were acquired with an automated system designed and built specifically for this work, so that the data were obtained every second, providing real-time values. The results obtained in this work, both on the important parameters so that an electrolysis for hydrogen production can become energy efficient, and on the solutions for the development of a system with photovoltaic panel that directly feed the electrolyser, will be of vital importance for continuation of the research that involves the optimized use of hydrogen in places where the electric energy coming from concessionaires is scarce or even non-existent.

Keywords: hydrogen production, energy efficiency, alkaline electrolysis, Zirfon®, solar panel.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1– Mapa de incidência solar segundo topografia mundial.....	19
Figura 2 - Esquema de um átomo de.....	23
Figura 3 - Fontes de Produção Global de Hidrogênio	24
Figura 4 - Esquema da Separação do Hidrogênio e Oxigênio da Água.....	26
Figura 5 - Eletrolisador de Membrana Polimérica.....	28
Figura 6 – PEM com Nafion	29
Figura 7 – Gráficos típicos de Potencial celular versus densidade de corrente para eletrolisadores: .	30
Figura 8 - Eletrólise alcalina	30
Figura 9 - Projeto de stacks (pilhas) de células em eletrólitos de água (a) unipolar (b) bipolar. Copyright (1981), com permissão da Plenum.....	31
Figura 10 - Diagrama de Volcano	34
Figura 11 – Ciclovoltagem indicando a formação de α -Ni(OH) ₂ sobre Ni	36
Figura 12 – Gráficos indicando a evolução de H ₂ com o tempo para diferentes aços inoxidáveis em eletrólitos alcalinos com diferentes concentrações.....	37
Figura 13 - Diagramas de Pourbaix: (a) Ferro (b) Cromo (c) Níquel	41
Figura 14 – Membrana separadora a 40 A/dm ² (0.4 A/cm ²).....	43
Figura 15 - Membrana de separação e produção de gases O ₂ e H ₂	43
Figura 16 – Fotografia da cobertura de bolhas na superfície do eletrodo	49
Figura 17 – Taxa θ de cobertura da bolha em função da densidade de corrente	50
Figura 18 - Esquema da camada de bolha formada na proximidade da superfície do eletrodo	52
Figura 19 – Transiente do comportamento da evolução do gás:.....	53
Figura 20 – (a) Supersolubidade S em função da intensidade do campo magnético B (b) Coeficiente de transferência de massa k do gás H ₂ dissolvido em função da intensidade do campo magnético B	56
Figura 21 – Tensões Superficiais entre as Interfaces Gás-Líquido-Sólido.....	56
Figura 22 – (a) Velocidade Média e (b) Cobertura da Superfície com Bolhas de Oxigênio no Eletrodo de Vidro FTO.....	57
Figura 23 – O efeito do campo magnético sobre a espessura da camada de bolha (δ) do (a) hidrogênio e (b) oxigênio	57
Figura 24 – Fração vazia (ϵ) de camada de bolhas no hidrogênio (quadrados cheios) e no eletrodo de evolução do oxigênio (círculos vazios) em vários campos magnéticos.....	58
Figura 25 – Economia de Energia na Produção de H ₂ na presença do Campo Ultrassônico nas Concentrações de 0,1, 0,5 e 1,0 M de NaOH e Densidade de Corrente Constante	59
Figura 26 – Efeito do PCDG-g-G-I BM e campo ultrassônico (USF) na Eficiência de Produção de H ₂ (em comparação com e sem ultrassom).....	59
Figura 27 - Parcela da Redução de Queda de Tensão Ôhmica ($i \cdot \Delta R_G$) na Redução da Tensão Celular (ΔU_G)	61
Figura 28 - Fotografia da Superfície do Eletrodo durante o Processo de Evolução de Bolhas de Hidrogênio sob (a) condição de Gravidade Normal ($G = 1$) e (b) Super Gravidade ($G = 101$)	62

Figura 29 – Esquema da Camada de Bolhas Formada na Proximidade da Superfície do Eletrodo sob Ação do Campo de Super Gravidade	63
Figura 30 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) do Cátodo após o Processo Eletrolítico com Densidade de Corrente de 30 mA cm^{-2} por 5 h	65
Figura 31 – Ciclo Catalítico para Produção de Hidrogênio Mediado por Complexos.....	67
Figura 32 - Sistema autônomo convencional.....	69
Figura 33 - Método de dois níveis para carregamento de baterias	71
Figura 34 - Baterias estacionárias.....	72
Figura 35 - Circuito elétrico equivalente de uma célula eletroquímica para um eletrodo simples.....	74
Figura 36 – Impedância Z_f : R_s em série com C_s	74
Figura 37 – Impedância Z_f : R_{ct} em série com Z_w	74
Figura 38 - Exemplo da aplicação do sistema EIE em um sistema.....	78
Figura 39 – Esquema de um sistema como uma função que liga fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída)	79
Figura 40 - Sistema proposto	84
Figura 41 - Painel solar instalado em suporte.....	87
Figura 42 - Painel fotovoltaico.....	87
Figura 43 - Carga resistiva para levantamento do comportamento elétrico do painel solar	88
Figura 44 - Componentes do eletrolisador de célula única.....	89
Figura 45 - Eletrolisador de Célula Única sem membrana separadora	90
Figura 46 - Eletrolisadores montados com tubos de diversos comprimentos	90
Figura 47 - Eletrodos com diferentes áreas de exposição.....	91
Figura 48 - Montagem do suporte do eletrolisador	91
Figura 49 - Vedação entre tubo com eletrólito e eletrodos.....	91
Figura 50 – Eletrolisador de célula única com membrana separadora de gases	92
Figura 51 - Membrana com separador de Zirfon	92
Figura 52 - Membrana com separador de Nafion	92
Figura 53 - Sequência de montagem da célula única com membrana separadora dos gases produzidos.....	92
Figura 54 - Eletrolisador de célula única adaptado para produção	93
Figura 55 - Tubo para produção.....	93
Figura 56 - Reservatório de gases	93
Figura 57 - Tubos graduados	93
Figura 58 - Conjunto Eletrolisador, Reservatórios e Tubos graduados	94
Figura 59 - Célula produzindo gases H_2 e O_2 separadamente	94
Figura 60 – Projeto do sistema para produção do hidrogênio com eletrolisador de 4 células	95
Figura 61 - Montagem do sistema para produção do hidrogênio com eletrolisador de 4 células	95
Figura 62 - Tanque de reposição de água destilada	96
Figura 63 - Sistema de válvulas para o tanque de água destilada	96
Figura 64 - Montagem dos tubos coletores.....	96

Figura 65 - Detalhe da fixação dos tubos com com cola acrílica.....	96
Figura 66 - Detalhe dos coletores de gases	97
Figura 67 - Conjunto dos coletores de gases	97
Figura 68 - Detalhamento da curva do coletor sem fixação	97
Figura 69 - Detalhamento do conjunto de coletores sem fixação.....	97
Figura 70 - Vista Lateral da curva do coletor fixada.....	97
Figura 71 - Vista Superior da curva do coletor fixada.....	97
Figura 72 - Vista Lateral das curvas do coletor fixados	97
Figura 73 - Conjunto de tubos coletores montado.....	97
Figura 74 - Eletrolisador de 4 células.....	98
Figura 75 - Conjunto de hastes rosqueadas, arruelas e borboletas para alinhamento e fixação das células	98
Figura 76 - Sequência de montagem das células.....	98
Figura 77 - Componentes da célula produtora de gases.....	99
Figura 78 - Eletrolisador de 1 célula.....	100
Figura 79 - Montagem do sistema para produção do hidrogênio com eletrolisador de 1 célula	100
Figura 80 - Eletrolisador sem membrana.....	100
Figura 81 - Sistema automatizado de registro de parâmetros da eletrólise	101
Figura 82 - Placa controladora do registro dos parâmetros da eletrólise	101
Figura 83 - Sistema de medição de temperatura.....	102
Figura 84 - Termopar PT100.....	102
Figura 85 - Placa controladora do termopar	102
Figura 86 - Aparato experimental para medição da variação de temperatura da eletrólise	103
Figura 87 - Produção dos gases	103
Figura 88 - Sistema de medição de volume de gases produzidos acoplado ao tubo	104
Figura 89 - Sensores de ultrassom	104
Figura 90 - Placa controladora dos sensores de ultrassom:.....	104
Figura 91 - Tela do software supervisor do sistema de controle de aquisição	106
Figura 92 - Aparato para medida da impedância.....	106
Figura 93 - Eletrodo de referência de hidrogênio de baixo custo para uso em meio alcalino.....	107
Figura 94 - Membrana de alga marinha de baixo custo	108
Figura 95 - Membrana Nafion™ da Du Pont.....	108
Figura 96 - Membrana Zirfon da Agfa	108
Figura 97 – Circuito Equivalente – Parâmetros: área = 200mm ² ; anodo = Ni; catodo = Ni.....	111
Figura 98 – Circuito Equivalente – Parâmetros: área = 200mm ² ; anodo = aço 316L; catodo = Ni	112
Figura 99 - Circuito Equivalente - Parâmetros: área = 300mm ² ; anodo = Ni; catodo = Ni	112
Figura 100 – Circuito Equivalente – Parâmetros área = 300mm ² ; anodo = aço 316L; catodo = Ni .	112
Figura 101 – Circuito elétrico equivalente.....	113
Figura 102 – Eletrodos anódicos após realização da eletrólise.....	117
Figura 103 - Tela do software para cálculo da resistência	129

Figura 104 - Tensão gerada pelo painel solar suprindo a energia consumida pelo eletrolizador.	135
Figura 105 - Evolução das bolhas de gases com tensão aplicada de 3,2 V	145
Figura 106 - Evolução das bolhas de gases com tensão aplicada de 6,9 V	145
Figura 107 - Evolução das bolhas de gases com tensão aplicada de 10,7 V	145

LISTAS DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Parâmetros relevantes na impedância (baixa frequência)	111
Gráfico 2 – Bode-Niquist e fase – Parâmetros: área = 200mm ² ; anodo = Ni; catodo = Ni.....	111
Gráfico 3 – Bode-Niquist e fase – Parâmetros: área = 200mm ² ; anodo = aço 316L; catodo = Ni ...	112
Gráfico 4 - Bode-Niquist e fase – Parâmetros: área = 300mm ² ; anodo = Ni; catodo = Ni.....	112
Gráfico 5 – Bode-Niquist e fase – Parâmetros: área = 300mm ² ; anodo = aço 316L; catodo = Ni ...	112
Gráfico 6 - Efeitos dos Fatores na Resistência (Projeto Fatorial 2 ⁵)	118
Gráfico 7 – Resistência em função dos fatores principais (Projeto Fatorial 2 ⁵).....	119
Gráfico 8 – Resistência em função das interações entre fatores	120
Gráfico 9 – Resistência em função das interações entre 2 fatores (Projeto Fatorial 2 ⁵)	121
Gráfico 10– Resistência em função dos fatores principais (Projeto Fatorial Completo Geral 3 ³)	122
Gráfico 11 – Resistência em função das interações 2 fatores (Proj. Fatorial Completo Geral 3 ³)	123
Gráfico 12 - Efeitos dos Fatores na Resistência (Projeto Fatorial 2 ⁴)	124
Gráfico 13 - Resistência Z em função dos fatores principais (Projeto Fatorial 2 ⁴)	125
Gráfico 14 - Gráfico de Probabilidade Normal de Efeitos (Projeto Fatorial 2 ⁴).....	126
Gráfico 15 – Resistência em função das interações entre 2 fatores principais (Projeto Fatorial Completo Geral 2 ⁴ – diafragma de Nafion)	127
Gráfico 16 – Resistência em função das interações entre 2 fatores principais (Projeto Fatorial Completo Geral 2 ⁴ – diafragma de Zirfon).....	127
Gráfico 17 - Tensão gerada pelo painel solar durante o dia 10/11/2018, exibição minuto a minuto..	130
Gráfico 18 - Tensão gerada pelo painel solar durante o dia 12/11/2018, exibição minuto a minuto..	131
Gráfico 19 - Corrente gerada pelo painel solar durante o dia 12/11/2018, exibição minuto a minuto	131
Gráfico 20 - Tensão gerada ao longo do dia 11/11/2018, somente os segundos ímpares.....	132
Gráfico 21 - Corrente ao longo do dia 11/11/2018, somente os segundos ímpares	132
Gráfico 22 - Tensão gerada em 6 dias, agrupados pelo valor máximo no intervalo de 10 minutos...	133
Gráfico 23 – Corrente no período de 6 dias, respectiva ao valor máx. tensão em 10 minutos	134
Gráfico 24 - Dados da velocidade de produção e eficiência energética com eletrolisador de 4 células	140
Gráfico 25 - Dados da velocidade de produção e eficiência energética com eletrolisador de 1 célula	140
Gráfico 26 – Corrente aplicada à eletrólise com eletrolisador de 1 célula – fonte: painel solar	140
Gráfico 27 – Energia fornecida versus tensão aplicada à célula	142
Gráfico 28 – Energia do hidrogênio produzido versus tensão aplicada à célula	142
Gráfico 29 – Eficiência energética versus tensão aplicada à célula	142
Gráfico 30 – Eficiência energética versus densidade de corrente.....	143
Gráfico 31 – Produção de hidrogênio e eficiência energética – eletrolisador de 1 célula	143
Gráfico 32 – Produção de hidrogênio e eficiência energética – eletrolisador sem membrana separadora	145

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Produção compartilhada anual global de hidrogênio.....	20
Tabela 2 - Parâmetros do Hidrogênio	23
Tabela 3 – Características de Operação e Performance de Eletrolisadores.....	28
Tabela 4 - Características principais de uma típica membrana Zirfon®	42
Tabela 5 – Testes de Resistência da Membrana PAM (ácido poliantimônico)	44
Tabela 6 - Correntes de descarga [A] em diferentes regimes a 25 C (tensão final 10,5 V)	73
Tabela 7 - Poder calorífico de combustíveis	83
Tabela 8 - Relação entre LHV Hidrogênio e demais combustíveis	83
Tabela 9 - Valores nominais do painel solar Kyocera Modelo KD140SX – UFBS	88
Tabela 10 - Impedâncias com eletrodos de áreas 200 mm ² e 300 mm ²	115
Tabela 11 - Parâmetros elétricos da produção de hidrogênio	137
Tabela 12 - Dados da eletrólise	139
Tabela 13 - Parâmetros da eletrólise com eletrolisador de 1 célula	141
Tabela 14 - Parâmetros da eletrólise com eletrolisador sem membrana separadora	144

APÊNDICES

APÊNDICE A – Histórico dos eletrolisadores de confecção própria.....	160
APÊNDICE B – Eletrolisador de 4 células para produção de hidrogênio.....	188
APÊNDICE C – Sistema controlador do registro dos parâmetros da eletrólise.....	193
APÊNDICE D – Sistema controlador da temperatura por termopar.....	195
APÊNDICE E – Sistema controlador da corrente da eletrólise.....	196
APÊNDICE F – Preparação e testes dos eletrodos.....	197
APÊNDICE G – Eletrodo de referência de hidrogênio.....	202
APÊNDICE H – Membranas de separação de baixo custo.....	204
APÊNDICE I – Testes de resistência à corrosão alcalina.....	205
APÊNDICE J – Levantamento da curva de carga do painel solar.....	206
APÊNDICE K – Cálculos da produção de hidrogênio e eficiência energética.....	213
APÊNDICE L – Gráficos sobre a produção de hidrogênio.....	218

ANEXOS

ANEXO A – Tabela de variação ôhmica PT-100.....	224
---	-----

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVO	22
3	REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1	Hidrogênio	23
3.2	Produção do hidrogênio	24
3.3	Eletrólise da água para produção de hidrogênio	26
3.4	Tipos de eletrolisadores	27
3.4.1	Eletrolisadores com membrana polimérica trocadora de próton (<i>PEM – proton exchange membrane</i>)	28
3.4.2	Eletrolisadores alcalinos	30
3.5	Sinergia com outras tecnologias de energia renovável	32
3.6	Eletrodos	33
3.6.1	Eletrodo catódico	33
3.6.2	Eletrodo anódico	39
3.7	Membrana de separação entre cátodo e ânodo	41
3.8	Tecnologias de intensificação da eletrólise para a produção de hidrogênio	44
3.8.1	Consumo de energia na eletrólise da água	44
3.8.2	Tensão teórica de decomposição (U^0)	45
3.8.3	Sobrepotencial	46
3.8.4	Queda de tensão ôhmica	47
3.8.5	Efeito bolha	48
3.8.6	Tecnologia aprimorada por campo externo	54
3.8.7	Nova composição eletrolítica	65
3.8.8	Novo sistema para eletrólise da água	67
3.9	Aproveitamento do oxigênio no sistema de eletrólise da água	69
3.10	Sistema autônomo de geração elétrica com painel solar	69
3.10.1	Controlador de carga	70
3.10.2	Atuação do controlador de carga	71
3.10.3	Baterias chumbo-ácido estacionárias	72
3.11	Características elétricas de uma célula eletroquímica	73
3.11.1	Circuito elétrico equivalente de uma célula eletroquímica	73
3.11.2	Componentes eletrônicos passivos	75
3.11.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica	76
3.12	Planejamento estatístico	79
3.13	Eficiência energética	82

4	MATERIAIS E MÉTODOS	84
4.1	Etapas metodológicas	85
4.2	Materiais e dispositivos experimentais	87
4.2.1	Sistema fotovoltaico	87
4.2.1.1	Painel fotovoltaico	87
4.2.1.2	Sistema para levantamento da curva de carga do painel solar	88
4.2.2	Eletrolisadores preliminares.....	89
4.2.3	Eletrolisador de célula única	89
4.2.3.1	Eletrolisador de célula única sem membrana separadora de gases.....	90
4.2.3.2	Eletrolisador de célula única com membrana separadora de gases.....	92
4.2.3.3	Eletrolisador de célula única adaptado para produção dos gases	93
4.2.4	Eletrolisador para produção de hidrogênio.....	95
4.2.4.1	Tanque de reposição de água destilada.....	96
4.2.4.2	Tubos transversais para produção separada dos gases	96
4.2.4.3	Eletrolisador de quatro células	98
4.2.4.4	Eletrolisador de uma célula.....	100
4.2.5	Eletrolisador para verificação da influência das bolhas na eficiência energética	100
4.2.6	Sistema automatizado de controle do registro dos parâmetros da eletrólise	101
4.2.6.1	Sistema de medição da temperatura com termopar.....	102
4.2.6.2	Sistema de medição do volume de gases produzidos	104
4.2.6.3	Sistema de controle de corrente e tensão aplicados ao eletrolisador.....	105
4.2.6.4	Software supervisor da placa controladora	105
4.2.7	Equipamento para medidas de impedância	106
4.2.8	Eletrodos de aço inoxidável	107
4.2.9	Eletrodo de referência de hidrogênio de baixo custo para uso em meio alcalino	107
4.2.10	Membrana para separação dos meios	108
4.2.10.1	Membranas de baixo custo	108
4.2.10.2	Membranas separadoras disponíveis comercialmente	108
4.2.11	Teste de resistência de materiais de vedação à solução alcalina (KOH)	109
4.2.12	Outros materiais de consumo	109
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	110
5.1	Caracterização elétrica do sistema eletrolisador	110
5.1.1	Circuito elétrico equivalente.....	113

5.1.2	Impedância das camadas de óxido	115
5.1.3	Resistência do sistema: eletrólito, contatos e material de eletrodos.....	117
5.1.3.1	Resultados do projeto fatorial 2 ⁵	117
5.1.3.2	Resultados do projeto fatorial completo geral 3 ³	122
5.1.3.3	Resultados do projeto fatorial 2 ⁴	123
5.1.3.4	Tratamento estatístico	128
5.2	Levantamento da curva de carga do painel solar	130
5.2.1	Influências na curva de carga do painel solar.....	130
5.2.2	Curva de carga do painel solar.....	132
5.3	Análise da produção e eficiência energética do hidrogênio produzido 135	
5.3.1	Parâmetros da produção de hidrogênio.....	137
5.3.2	Produção de hidrogênio e eficiência energética.....	138
5.4	Eficiência energética em função do aumento da energia fornecida à eletrólise	141
5.5	Influência das bolhas de gases produzidos na eficiência energética..	144
5.6	Evaporação da água durante a eletrólise	146
5.7	Retorno financeiro do investimento em painéis solares	146
6	CONCLUSÃO	148
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS APUD	158

1 INTRODUÇÃO

O panorama de escassez de combustível convencional (fóssil e disponibilidade hidráulica para a produção de energia elétrica) mostra-nos que fontes alternativas de energia renovável se tornam cada vez mais urgentes e necessárias[1].

Na procura de formas alternativas para obtenção e uso de energia renovável, um dos grandes problemas é o armazenamento deste tipo de energia, seja solar, eólica ou marés, sem ter de se recorrer a baterias químicas que armazenem a energia dessas fontes, para posteriormente serem utilizadas na forma de energia elétrica, uma vez que o tempo de vida útil desses dispositivos armazenadores é relativamente curto, tornando-se geralmente um rejeito a mais no meio ambiente após esse período.

Outros problemas ou desvantagens das energias renováveis são o regionalismo, a intermitência[2] e a imprevisibilidade dessas formas alternativas, resultando em instabilidade da fonte de energia.

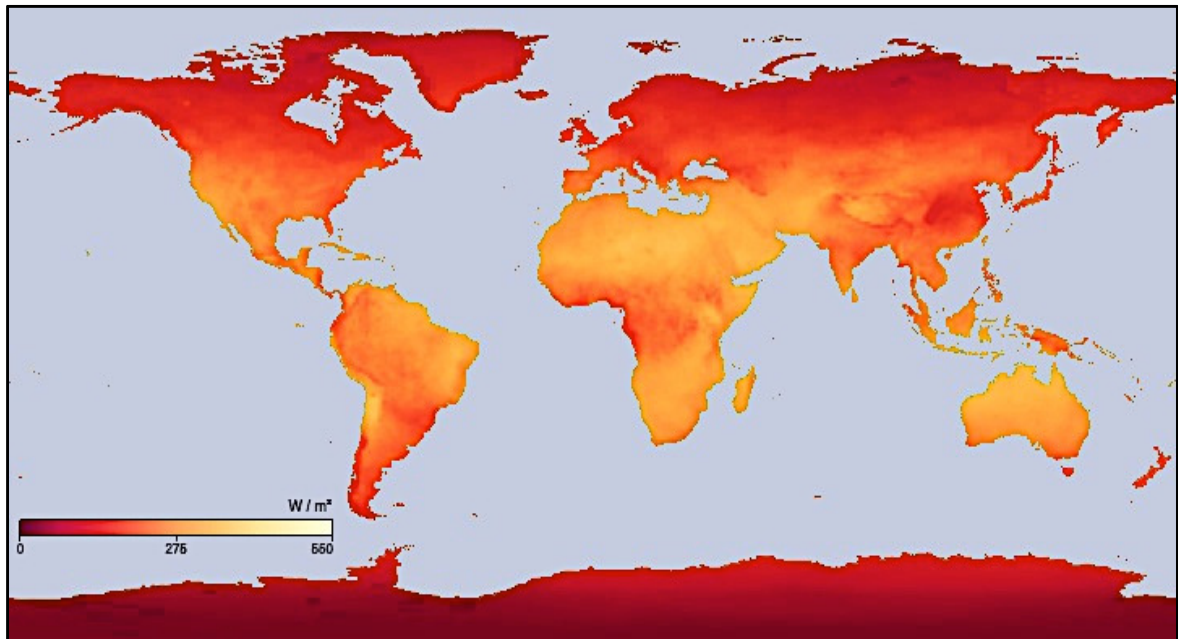
Uma forte motivação para implementação de sistemas que utilizem a energia solar como fonte primária é a grande incidência deste tipo de energia em nosso país, com forte insolação[3], propiciando um estudo mais aprofundado para a mudança da matriz energética.

Uma pesquisa inicial sobre a incidência solar periódica mundial fornecida pela NASA[4] mostrou que as regiões entre os trópicos são as que recebem grande incidência solar na maior parte do ano, viabilizando o uso de células fotovoltaicas (painéis solares) para conversão da energia solar em elétrica em relação às regiões fora da área tropical.

A Figura 1, obtida pela sobreposição do planisfério sobre o mapa de incidência solar, mostra como esta incidência solar atinge os territórios demarcados pelos continentes¹, mostrando que praticamente toda a região brasileira recebe alta incidência solar.

¹ No site do projeto *NASA Earth Observations* (NEO), encontra-se somente o mapa de incidência solar mensal. A Figura 1 foi obtida por sobreposição do mapa de incidência solar de setembro de 2014 com o planisfério, assim, este mapa fornece a informação sobre a insolação em cada continente demarcado.

Figura 1– Mapa de incidência solar segundo topografia mundial



Fonte: Autor da dissertação

Contudo, mesmo nesta modalidade de energia sustentável, a energia elétrica obtida com os painéis solares tem de ser armazenada em baterias químicas para poder ser transportada até um centro consumidor.

Uma alternativa para um carregador de energia seria o hidrogênio de forma a ajustar o equilíbrio entre a geração da energia por fontes renováveis e a demanda energética para uso final.

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante disponível no planeta, tornando-se um potente candidato para suprir a escassez de energia, pois, é capaz de conter um grande potencial energético comparado aos combustíveis fósseis, como a gasolina ou carvão[5].

Sendo ele um vetor energético, não se tem a possibilidade de sua “extração” direta, porém, técnicas de obtenção do hidrogênio são bastante flexíveis, conhecidas e utilizadas comercialmente[6].

Atualmente, 96% de hidrogênio ainda é produzido a partir de fontes de hidrocarbonetos[7], como gás natural, óleo e carvão, como pode ser visto na Tabela 1, contudo, neste processo de obtenção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos, há liberação de muito CO₂ (dióxido de carbono, conhecido como gás estufa) para a atmosfera e CO (monóxido de carbono) venenoso[8].

Tabela 1 - Produção compartilhada anual global de hidrogênio

Fonte	Produção [Bmc ² /ano]	Compartilhamento [%]
Gás Natural	240	48
Óleo	150	30
Carvão	90	18
Eletrólise	20	4
Total	500	100

Fonte: Balat, M., 2008[7]

Além do prejuízo ao meio-ambiente, o hidrogênio produzido a partir de fontes de hidrocarbonetos pode deteriorar seriamente as propriedades das células a combustível que convertem a energia química do hidrogênio em energia elétrica, caso o hidrogênio seja utilizado para esta finalidade.

A longo prazo não é sustentável produzir hidrogênio a partir de fontes de hidrocarbonetos não renováveis. O hidrogênio deve ser produzido por processos limpos que utilizem fontes renováveis e evite completamente a emissão de dióxido e monóxido de carbono[9].

Um método promissor para a produção do hidrogênio é a eletrólise da água[10] que pode usar uma ampla variedade de fontes energéticas, sendo que a eletrólise alcalina da água[11] representa uma das melhores escolhas para a produção de hidrogênio.

Este método foi tecnicamente experimentado e testado, baseado em processos industriais usados há mais de 100 anos[12], fornecendo hidrogênio “limpo”, sem a produção de elementos tóxicos contendo enxofre ou cloro como no caso da eletrólise ácida com eletrólitos a base de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, respectivamente.

A eletrólise da água para produção de hidrogênio tem muitas vantagens tais como alta pureza, processo simples, sem poluição e muitas fontes renováveis disponíveis para a produção da eletricidade necessária na eletrólise, como a energia solar ou a eólica.

O hidrogênio produzido por eletrólise pode resultar em zero emissão de gases de efeito estufa, dependendo da fonte de eletricidade utilizada. A produção de

² Bmc = bilhão de metro cúbico.

hidrogênio por eletrólise está sendo buscada para opções de energia renovável (solar e eólica) e energia nuclear. Esses caminhos são considerados de zero emissão de gases de efeito estufa e poluentes.

A fonte da eletricidade necessária, incluindo seu custo e eficiência, bem como as emissões resultantes da geração de eletricidade, deve ser considerada ao avaliar os benefícios e a viabilidade econômica da produção de hidrogênio por eletrólise.

Apesar da técnica da eletrólise da água para produção de hidrogênio ser conhecida comercialmente, há necessidade de pesquisas que forneçam informações mais precisas sobre a produção de hidrogênio a partir de fontes alternativas renováveis e de como tornar viável econômica e energeticamente, além de acessível às populações de baixo poder aquisitivo que estejam alocadas em regiões afastadas de centros geradores de energia[13].

Esse trabalho tem como foco principal obter informações qualitativas e quantitativas sobre a eficiência energética global de um sistema que capture a energia do sol e produza hidrogênio que posteriormente poderá ser convertido diretamente em eletricidade ou ser armazenado para uso em outro momento.

As informações obtidas neste trabalho permitirão o acesso ao conhecimento para tornar tecnologicamente viável a utilização do hidrogênio como transportador de energia, de modo que um sistema deste tipo funcione de maneira integral como produtor de energia limpa e sustentável.

2 OBJETIVO

Este trabalho objetivou a construção e estudo de um sistema para produção de energia limpa a partir da geração de hidrogênio gasoso por eletrólise da água em meio alcalino fazendo uso de células fotovoltaicas como fonte alternativa de energia.

Objetivos específicos

- a) Desenvolvimento e construção de um protótipo de eletrolisador alcalino conforme o objetivo primário associado a painéis fotovoltaicos.
- b) Estudos e otimização do eletrolisador alcalino para produção de hidrogênio: eletrólitos acessíveis, eletrodos mais adequados à produção de hidrogênio, distanciamento entre eletrodos, otimização de área exposta ao eletrólito e tipos de membranas de separação.
- c) Aplicação de eletrodos (catodo e anodo) mais resistentes à corrosão, com relação à manutenção, para uso em meio alcalino.
- d) Avaliação da viabilidade econômica e eficiência energética desse sistema.

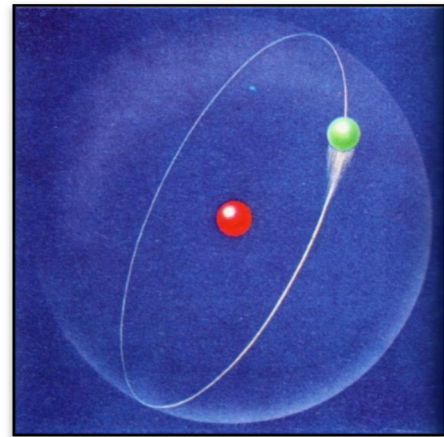
3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais simples na terra – consiste apenas em um próton e um elétron, conforme mostra a Figura 2.

Ele é um vetor energético, ou seja, um transportador de energia, e não uma fonte de energia direta.

Figura 2 - Esquema de um átomo de Hidrogênio



Fonte: Staller, A., 2016[14]

O hidrogênio pode armazenar e entregar energia utilizável, mas, normalmente não existe por si só na natureza e deve ser produzido a partir de compostos que o contenham. A Tabela 2 mostra alguns dos principais parâmetros do hidrogênio

Tabela 2 - Parâmetros do Hidrogênio

Parâmetros	Valores padrões
Densidade	0,0899 kg/Nm ³ (gás) 0,0708 kg/l (líquido)
Poder Calorífico Inferior – LHV	119,93 MJ/kg ³
Poder Calorífico Superior - HHV	141,86 MJ/kg
Limites de Explosão	4,0 a 75,0 % (concentração de H ₂ no ar)
Limites de Detonação	18,3 a 59,0 % (concentração de H ₂ no ar)
Capacidade Calorífica Específica	C _p = 14,199 kJ / (kg.K) C _v = 10,074 kJ / (kg.K)
Coefficiente de Difusão	0,61 cm ² /s

Fonte: Asociación Española del Hidrógeno, 2018[15]

³ O valor citado na fonte desta tabela é de 120 MJ/kg, por questão de precisão, nos cálculos posteriores da eficiência energética, utilizamos o valor de 119,93 MJ/kg citado por Mamede e cols[66].

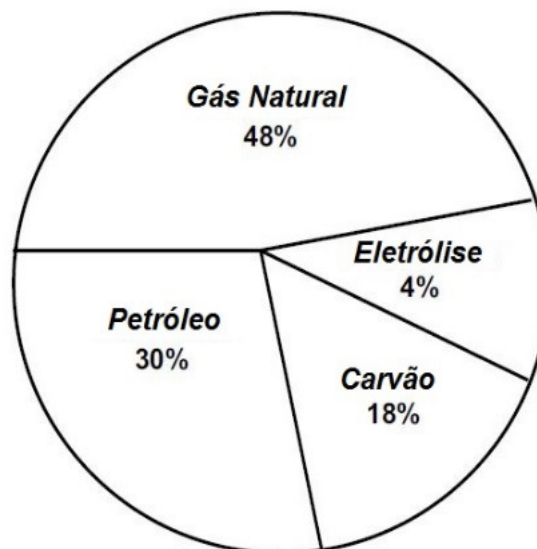
3.2 Produção do hidrogênio

O hidrogênio é um vetor energético, ou seja, um transportador de energia que deve ser produzido a partir de outros recursos primários, como combustíveis fósseis, energias renováveis ou energia nuclear[16].

O hidrogênio pode ser obtido a partir de uma variedade de recursos primários incluindo combustíveis fósseis (gás natural ou carvão), energias renováveis (biomassa, hidrelétrica, vento e solar) e energia nuclear. Se o hidrogênio é obtido de fontes de energia renováveis ou de combustíveis fósseis com captura e sequestro de CO₂, seria possível produzir e usar energia com emissões quase zero de gases de efeito estufa ou poluentes atmosféricos.

A Figura 3 mostra a proporção entre as fontes de produção global de hidrogênio:

Figura 3 - Fontes de Produção Global de Hidrogênio



Fonte: Srinivasan, S. e Ogden, J., 2006[16]

O hidrogênio pode ser produzido usando vários processos diferentes.

Processos termoquímicos

Alguns processos térmicos usam a energia em vários recursos, como gás natural, carvão ou biomassa, para liberar hidrogênio de sua estrutura molecular. Em outros processos, o calor, em combinação com ciclos químicos fechados, produz hidrogênio a partir de matérias-primas, como a água. A seguir temos alguns processos termoquímicos:

- a) Reforma de gás natural (também chamada reforma de metano a vapor ou SMR)
- b) Gaseificação de carvão
- c) Gaseificação de biomassa
- d) Reforma líquida derivada de biomassa
- e) Hidrogênio termoquímico solar (STCH)

Processos eletrolíticos

Os eletrolisadores usam eletricidade para dividir a água em hidrogênio e oxigênio. Esta tecnologia está bem desenvolvida e está disponível comercialmente, e sistemas que podem usar eficientemente o poder intermitente renovável estão sendo desenvolvidos. Este processo será detalhado posteriormente.

Processos diretos de divisão solar da água

Os processos diretos de divisão solar de água ou fotolítica usam energia luminosa para dividir a água em hidrogênio e oxigênio. Esses processos estão atualmente em estágios iniciais da pesquisa, mas oferecem potencial a longo prazo para produção sustentável de hidrogênio com baixo impacto ambiental. Alguns processos de divisão solar de água são:

- a) Fotoeletroquímico (PEC)
- b) Fotobiológico

Processos biológicos

Os micróbios, como bactérias e microalgas, podem produzir hidrogênio através de reações biológicas, usando luz solar ou matéria orgânica. Essas vias de tecnologia estão em estágio inicial da pesquisa, mas, a longo prazo, têm potencial para uma produção de hidrogênio sustentável e com baixa emissão de carbono.

Pode-se citar alguns processos biológicos:

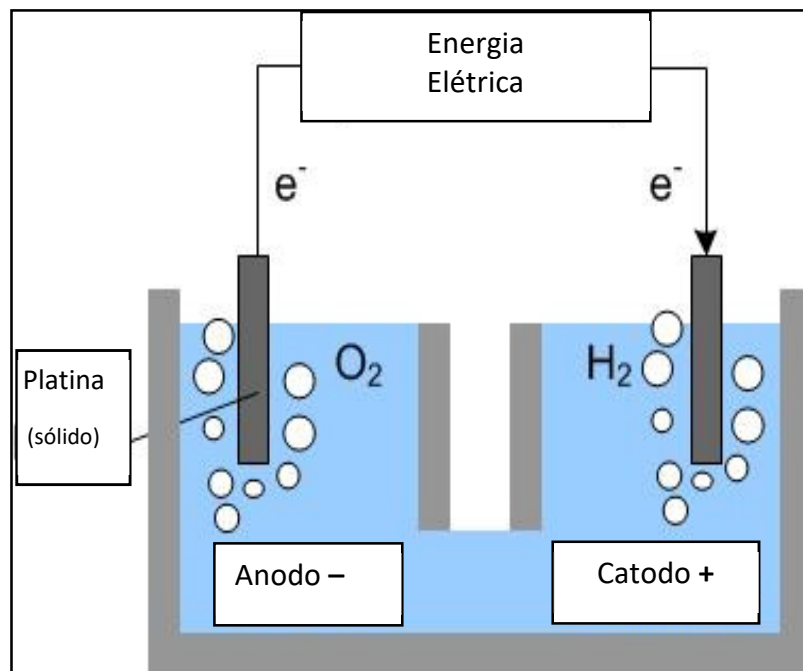
- a) Conversão de biomassa microbiana
- b) Fotobiológico

3.3 Eletrólise da água para produção de hidrogênio

A eletrólise é uma opção promissora para a produção de hidrogênio a partir de recursos renováveis, como a energia solar ou a eólica. Além disso, em situações de geração de energia elétrica nas quais pode haver desperdício de energia (vertimento de hidrelétricas e baixa demanda de usinas com excedente de combustível são exemplos), a eletrólise pode representar um processo útil para armazenamento dessa energia elétrica extra na forma de hidrogênio[17].

A eletrólise é o processo de usar eletricidade para dividir a água em hidrogênio e oxigênio. Essa reação ocorre em uma unidade chamada eletrolisador, conforme esquematizado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema da Separação do Hidrogênio e Oxigênio da Água



Fonte: NEB, 2017[18]

Os eletrolisadores consistem em um ânodo e um cátodo separados por uma solução eletrolítica, sendo que esta pode ser um meio ácido ou alcalino, definindo as reações para a produção dos gases.

A eletrólise da água envolve reação de evolução do hidrogênio no catodo e reação de evolução do oxigênio no anodo. A reação e o potencial de eletrodo de equilíbrio padrão (E^\ominus) a 25°C e 1 atm são escritos da seguinte maneira:

Em eletrólito **ácido**[19]

(eq. 1) Reação no Catodo:	$2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	$E_c^\theta = 0,00 \text{ V (vs NHE)}$
(eq. 2) Reação no Anodo	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$	$E_a^\theta = - 1,23 \text{ V (vs NHE)}$
(eq. 3) Reação Total:	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$U^\theta = - 1,23 \text{ V (vs NHE)}$

Em eletrólito **alcalino**[19]

(eq. 4) Reação no Catodo:	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	$E_c^\theta = - 0,83 \text{ V (vs NHE)}$
(eq. 5) Reação no Anodo:	$2 \text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	$E_a^\theta = - 0,40 \text{ V (vs NHE)}$
(eq. 6) Reação Total:	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$U^\theta = - 1,23 \text{ V (vs NHE)}$

A tensão de decomposição teórica (U^θ) é descrita como segue:

$$U^\theta = E_a^\theta - E_c^\theta$$

U^θ é um parâmetro termodinâmico e o valor é 1,23 V a 25°C e 1 atm.

Num sistema eletrolítico convencional, U^θ é uma constante a uma certa temperatura e é independente na composição da solução, pH, agitação, materiais de eletrodos e assim por diante.

Os eletrolisadores podem variar em tamanho a partir de pequenos equipamentos que são adequados para a produção de hidrogênio para distribuição em pequena escala até centrais de distribuição de larga escala que podem ser vinculadas diretamente a outras formas renováveis de produção de eletricidade ou outras que podem emitir gases de efeito estufa para a produção de eletricidade.

3.4 Tipos de eletrolisadores

Modelos de eletrolisadores funcionam de maneiras ligeiramente diferentes principalmente devido aos tipos de material eletrolítico envolvido e também de suas arquiteturas.

A Tabela 3 apresenta as características de operação dos eletrolisadores comerciais:

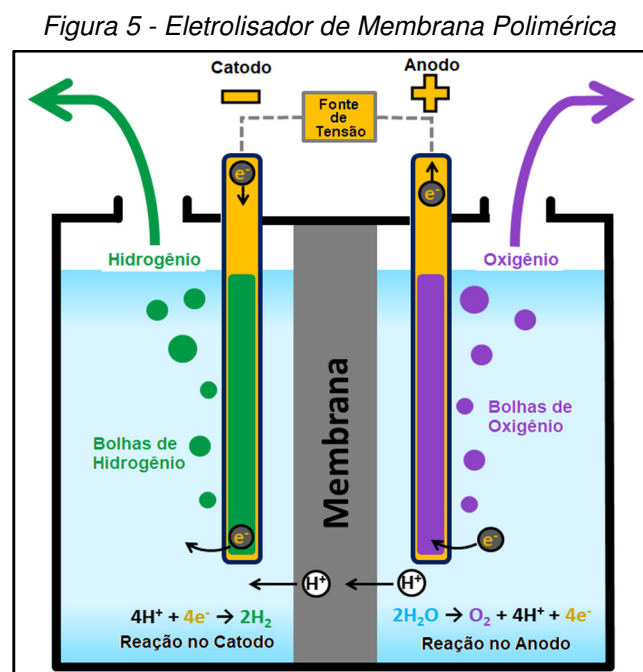
Tabela 3 – Características de Operação e Performance de Eletrolisadores

Fabrilante	Tipo de Célula	Pressão de Operação [atm]	Temperatura de Operação [° C]	Eletrólito	Densidade de Corrente [A/m^2]	Tensão da Célula [V]	Eficiência da Corrente [%]	Pureza H_2 [%]	Energia Consumida (kWh-DC/ m^3 N de H_2)
Brown Boverie Cie	filtro bipolar	ambiente	80	25% KOH	2000	2,04	> 99,90	>99,80	4,9
Denora SPA	filtro bipolar	ambiente	80	29% KOH	1500	1,85 ⁴	~98,50	99,9	4,6
Lurgi GmbH	filtro bipolar	32	90	25% KOH	2000	1,86	98,75	99,80 - 99,90	4,5
Norsk Hydro A. S.	filtro bipolar	ambiente	80	25% KOH	1750	1,75 ⁵	>98,00	98,80 - 99,90	4,3
The Electrolyzer Corp. Ltd	filtro bipolar	ambiente	70	28% KOH	1340	1,9	>99,90	99,9	4,6
Krebskosmo	filtro bipolar	ambiente	80	28% KOH	3000	1,9	>99,9	99,9	4,5
Teledyne Energy Systems	filtro bipolar	2,4	82	35% KOH	2000	1,9	-	99,99	6
GE's SPE	filtro bipolar	3,9	80	DuPont Nafion 1200 EW	5000	1,7	-	>99,00	4,1

Fonte: Srinivasan, S. e Ogden, J., 2006[16]⁶

3.4.1 Eletrolisadores com membrana polimérica trocadora de próton (PEM – proton exchange membrane)

Em um eletrolisador de membrana polimérica (PEM)[16]-[20], conforme esquema mostrado na Figura 5, o eletrólito é um material polimérico sólido especial que tem a função de permitir a passagem seletiva do próton (H^+) para a formação do H_2 .



Fonte: U. E. Department, 2017[20]

⁴ É aumentada para 1,95 V depois de 2 anos.

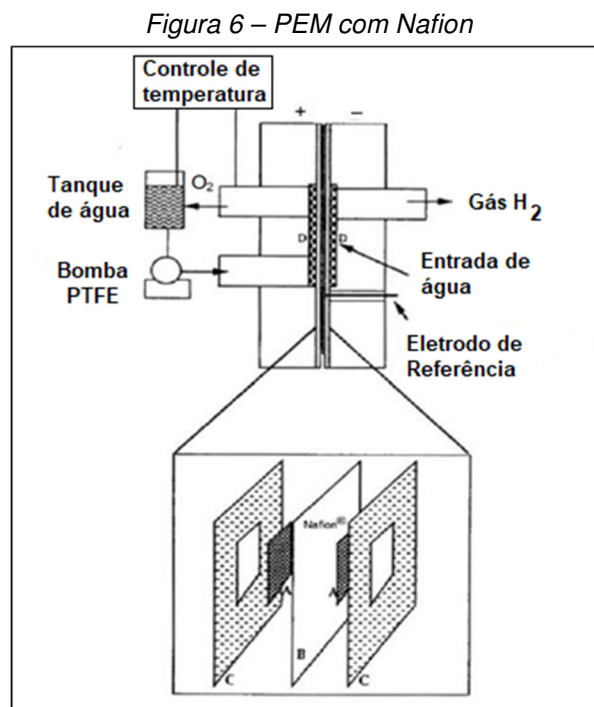
⁵ Valor após 1 ano de operação.

⁶ Reimpresso da Referência 1, Copyright (1985) com permissão da John Wiley e Sons.

O processo de produção do hidrogênio nos eletrolisadores de membrana polimérica segue as seguintes etapas:

- A água reage no ânodo para formar íons de hidrogênio oxigenados e carregados positivamente (prótons).
- Os elétrons fluem através de um circuito externo e os íons de hidrogênio H^+ se movem seletivamente através da membrana PEM para o cátodo.
- No cátodo, os íons de hidrogênio H^+ combinam-se com elétrons do circuito externo para formar gás hidrogênio H_2 .
- A tecnologia de eletrolisadores com membrana polimérica, inicialmente conhecida como eletrolisadores à água com eletrólito de polímero sólido, foi um *spin-off* da tecnologia de células a combustível com membranas trocadoras de próton (PEM – Proton Exchange /membrane) da General Electric Company.

O esquema de uma célula única em um eletrisador à água com PEM está ilustrado na Figura 6.



Fonte: Srinivasan, S. e Ogden, J., 2006[16]

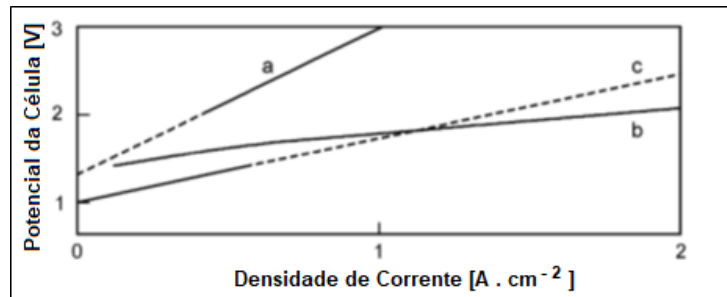
O projeto compacto com uma fina camada de eletrólito⁷ e uma estrutura de eletrodo permitem facilmente o escape de gases formados através dos eletrodos para os canais de fluxo na placa bipolar.

⁷ A membrana comumente utilizada é o Nafion® – membrana de marca registrada da Dupon.

Problemas de sobretensão ôhmica devido à formação de bolhas de gás na superfície dos eletrodos (comumente encontrados em eletrólise alcalina) são minimizados. Isso faz com que seja possível alcançar densidades de corrente duas a três vezes mais altas com a mesma tensão celular nestes eletrolisadores PEM do que nos do tipo alcalino e em eletrolisadores com eletrólitos de óxido sólido, conforme pode ser visto na Figura 7.

Os eletrolisadores PEM são capazes de taxas de geração de $1 \text{ A} / \text{cm}^2$ para o hidrogênio e o oxigênio, a um potencial celular de $1,8 \text{ V}$.

Figura 7 – Gráficos típicos de Potencial celular versus densidade de corrente para eletrolisadores: (a) alcalinos; (b) PEM e (c) eletrólito de óxido sólido



Fonte: Srinivasan, S. e Ogden, J., 2006[16]

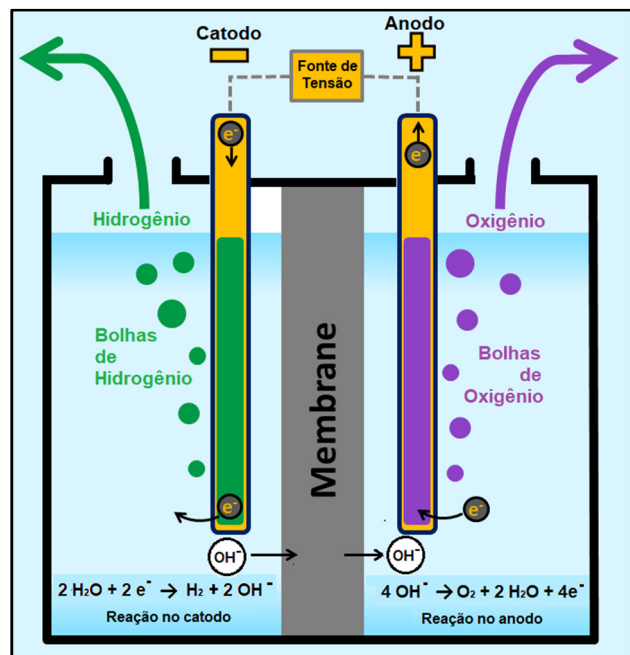
3.4.2 Eletrolisadores alcalinos

Os eletrolisadores alcalinos[16] - [20] operam através do transporte de íons hidróxido (OH^-) através do eletrólito do cátodo para o ânodo (Figura 8), sendo o hidrogênio gerado no lado do cátodo, conforme a reação descrita pelas equações 4 e 6.

Estes eletrolisadores utilizam uma solução alcalina líquida de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) como eletrólito e estão comercialmente disponíveis há vários anos.

Neste trabalho, será estudado o processo de eletrólise alcalina com dois tipos de diafragmas sólidos: o Náfion® da Dupon e o Zirfon Perl™ da Agfa.

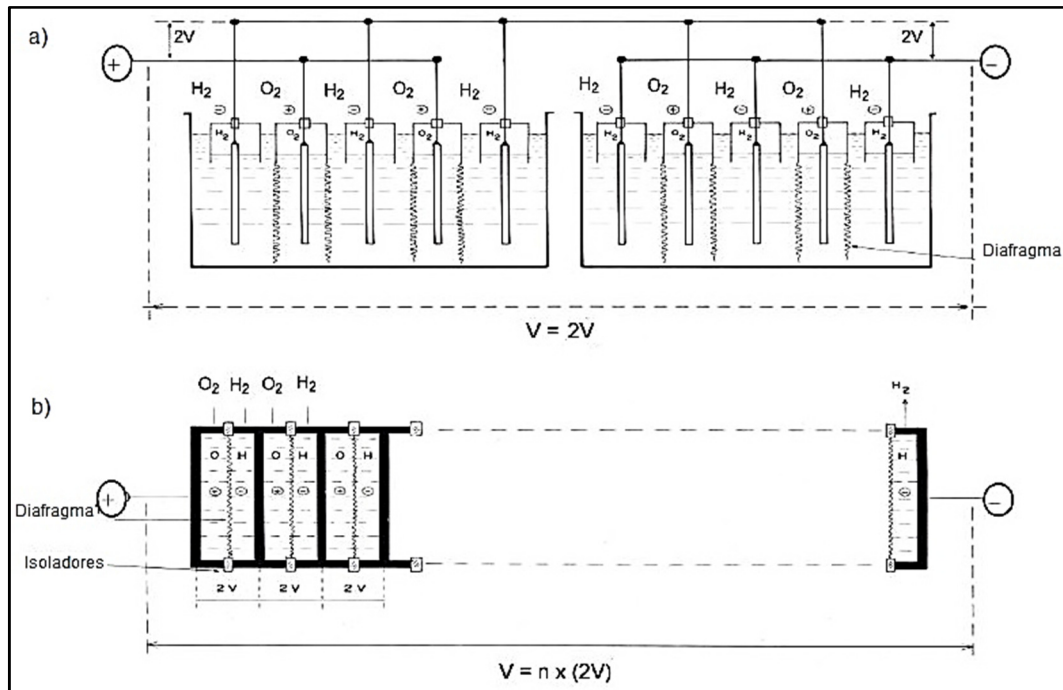
Figura 8 - Eletrólise alcalina



Fonte: U. E. Department, 2017[20]

A Figura 9 ilustra a diferença fundamental na configuração dos dois tipos de eletrolisadores de água alcalina: unipolar e bipolar[16]-[20].

Figura 9 - Projeto de stacks (pilhas) de células em eletrólitos de água (a) unipolar (b) bipolar. Copyright (1981), com permissão da Plenum



Fonte: Srinivasan, S. e Ogden, J., 2006[16]

Na configuração unipolar, as células em uma pilha (*stack*) são conectadas externamente em uma disposição paralela, enquanto na bipolar, uma placa bipolar serve como coletor de corrente para o ânodo em um lado e para o cátodo do outro (ligação em série).

A vantagem da configuração bipolar é que o fluxo de elétrons durante a eletrólise, de uma célula para a próxima, ocorre através de toda a placa bipolar, então, as perdas ôhmicas são mínimas e é possível atingir uma maior densidade de corrente com a mesma tensão celular.

Na configuração unipolar, o fluxo de corrente ocorre na direção longitudinal nos eletrodos e, portanto, as perdas ôhmicas são maiores.

Avanços significativos foram feitos na otimização da estrutura e composição do eletrodo para minimizar a ativação e sobrepotenciais ôhmicos em eletrolisadores alcalinos.

Eletrólisis de metales nobres o ligas non son más necesarios no ambiente alcalino[21]. Os eletrólisis de base de níquel son usados principalmente para a reacción da evolución do oxíxeno. Polo uso de óxido de níquel dopado con lítio, espinela de níquel cobalto (NiCo_2O_4) e perovskita ($\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$), sobrepotenciais anódicos son reducidos e, o máis importante, a degradación no desempeño con o tempo, causado por oxidación de Ni^{3+} para Ni^{4+} , foi minimizado.

Para o electrodo de hidróxeno, son utilizadas grandes superficies de níquel ou aço inoxidable como materiais de electrodos. O sobrepotencial de activación neste electrodo é reducido polo uso de eletrólisis de Ni-B, Ni-S, Ni-Al, Ni-Mo ou de tiospinela NiCo_2S_4 . Alén diso, polo uso destes materiais compostos, a degradación debido á entrada de hidróxeno no níquel, que causa problemas de fragilización, é minimizada.

Mesmo nos primórdios da tecnoloxía dos electrolisadores, os unipolares eran os máis comúns; recentemente hai unha transición para os bipolares debido ao fluxo de elétrons durante a electrólise, de unha célula para a próxima, ocorrer a través de toda a placa bipolar, facendo con que as perdas óhmicas sexan mínimas, permitindo alcanzar unha maior densidade de corrente con a mesma tensión celular.

Electrolisadores alcalinos operan xeralmente en torno de 70 a 80° C. A operación sob presión é desexábel para minimizar o consumo de enerxía.

3.5 Sinergia con outras tecnoloxías de enerxía renovábel

A produción de hidróxeno por electrólise pode ofrecer oportunidades de sinergia con modalidades de xeración de enerxía intermitentes, que é unha característica de algunhas tecnoloxías de enerxía renovábel. Por exemplo, embora o custo da enerxía eólica venha sofrendo unha queda, a variabilidade inerente do vento é un impedimento para o uso efectivo da enerxía eólica.

A xeración de combustible hidróxeno e enerxía eléctrica pode ser integrada en un parque eólico, permitindo flexibilidade para mudar a produción de forma a casar a mellor dispoñibilidade de recursos con as necesidades operacionais do sistema e factores de mercado.

Alén diso, en tempos de exceso de produción de electricidade a partir de parques eólicos, en vez de restringir a electricidade, como é xeralmente feito, é

possível usar esse excesso de eletricidade para produzir hidrogênio através da eletrólise.

Estudos sobre a tecnologia de transformação de energia elétrica a partir do sol estão consolidados e estabelecidos amplamente por órgãos governamentais brasileiros[22] e publicações sobre a aplicação de células fotovoltaicas[23], motivando este presente estudo sobre um sistema que utilize a energia fotovoltaica para a produção de hidrogênio por eletrólise alcalina.

Contudo, o processo de obtenção do hidrogênio pela eletrólise alcalina da água[24] requer estudos mais aprofundados quando a intenção é a produção mais eficiente e de menor custo.

3.6 Eletrodos

A técnica a ser utilizada neste trabalho é a eletrólise alcalina, requerendo estudos mais detalhados no campo de durabilidade de eletrodos e utilização de tecnologia de catálise para facilitar a evolução dos gases.

3.6.1 Eletrodo catódico

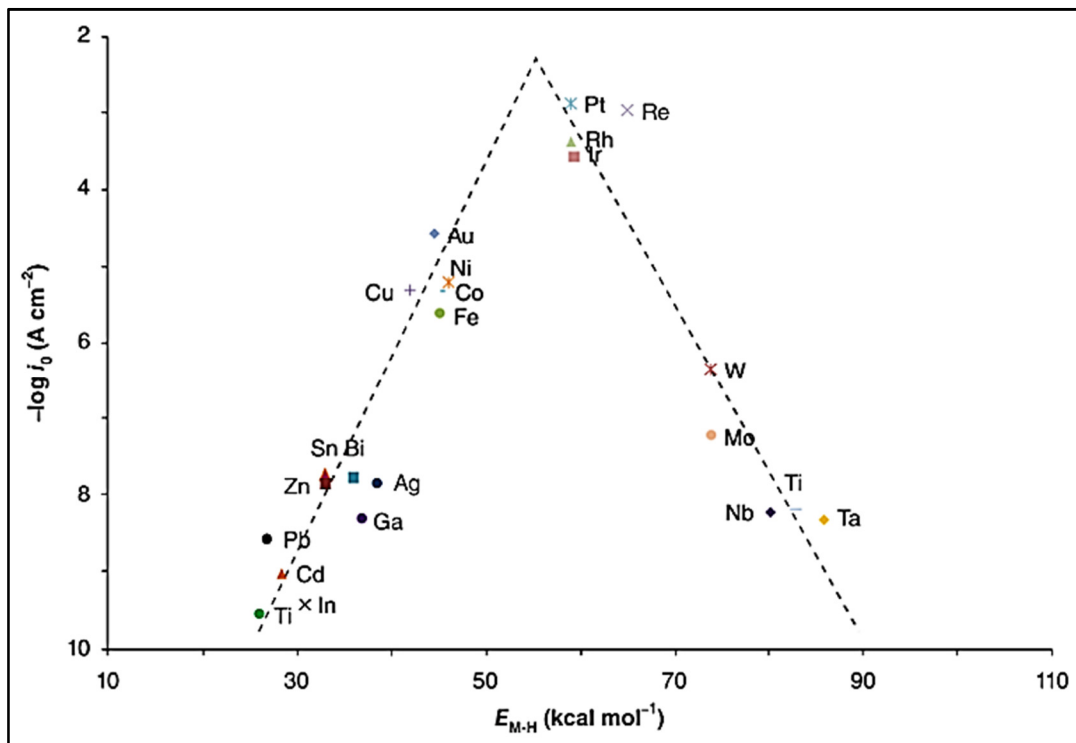
Diagrama de Volcano

Metais e compósitos metálicos são normalmente usados como eletrodos catódicos para a reação de evolução do hidrogênio (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*).

O diagrama do tipo Volcano (Figura 10) mostra uma comparação desta atividade da HER em vários metais, no qual temos uma relação entre a densidade de corrente de troca e a energia de ligação do hidrogênio atômico em diferentes metais[25].

Pelo diagrama pode-se notar que os metais nobres (platina, rênio, ródio, irídio) apresentam melhor desempenho para a HER, sendo a platina o que possui o valor mais alto de densidade de corrente de troca quando comparada aos demais. Ainda se nota pelo diagrama que o níquel, cobalto, ferro e molibdênio possuem densidade de corrente de troca menores que a platina. Contudo, suas ligas podem apresentar propriedades eletrocatalíticas suficientemente elevadas e com bom desempenho para a HER, tendo densidades de corrente de troca no nível de metais nobres[25].

Figura 10 - Diagrama de Volcano

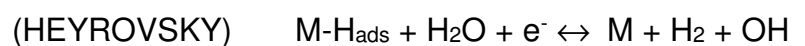
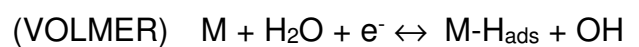


Fonte: Scott, K., 2017[26]

A seguir, serão apresentados alguns resultados de pesquisadores[21]-[27]-[28]-[29]-[30]-[31] que propõem o uso de ligas metálicas e recobrimentos como elementos de composição do catodo que proporcionam um bom desempenho da HER.

Material do eletrodo catódico

Para se obter uma melhor e maior ativação do eletrodo para a reação de evolução do hidrogênio (*HER – Hydrogen Evolution Reaction*) em meios alcalinos deve-se estudar uma série de eventos eletroquímicos e também o material do qual os eletrodos são compostos e as coberturas possíveis. Nessa fenomenologia há uma sequência que envolve uma descarga inicial de uma molécula de água num sítio na superfície do eletrodo (reação de Volmer), seguida por uma dessorção eletroquímica (reação de Heyrovsky) e por fim uma recombinação química, a reação de Tafel, conforme o esquema a seguir[21].



Gonzalez e colaboradores[27] reportam em seu trabalho os mecanismos da HER em eletrodos de aços baixo-carbono cobertos com Ni-S, com baixo teor de enxofre, preparados por eletrodeposição de banho galvânico de tiocianato com níquel, através de análises com curvas de Tafel para diversas temperaturas e variando o pH. Esses autores provaram que o mecanismo de Volmer-Heyrovsky é consistente comprovados através de medidas de polarização do estado estacionário e confirmados por medidas de espectroscopia de impedância.

A platina é o material de eletrodo que apresenta os melhores resultados para a produção de hidrogênio, porém, possui um alto custo, inviabilizando o objetivo de se ter um sistema mais econômico.

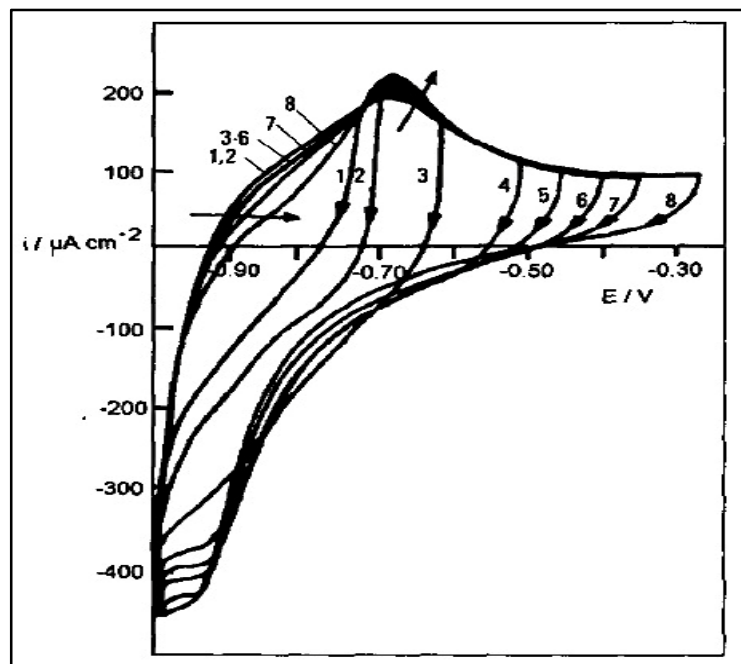
Uma alternativa à platina seria o uso do níquel e algumas de suas ligas por estarem entre materiais de eletrodo mais ativos para a HER em soluções alcalinas[27]. O recobrimento dos eletrodos com níquel Raney[32]⁸ e suas ligas também seria viável, porém, igualmente caro como o uso da platina.

Na eletrólise aquosa alcalina utilizando níquel ou algumas de suas ligas como substrato para eletrodos, pode ocorrer a formação de hidretos (NiH_x) na superfície dos eletrodos devido ao hidrogênio adsorvido nela. O efeito do hidreto pode ser duplo: a altas densidades de corrente, sua formação pode ser uma importante reação que segue a reação de Volmer, enquanto que em baixas densidades de corrente a oxidação do NiH_x gerará um potencial misto na superfície do eletrodo que alterará a resposta do sistema.

Machado e Avaca[21] apresentam em seu trabalho um estudo sobre a HER nos eletrodos de níquel brilhante em solução alcalina a várias temperaturas, no qual minimiza os efeitos dos hidretos e utiliza as curvas de polarização para explicar sua formação.

⁸ O níquel de Raney é um catalisador sólido composto de grãos finos de uma liga de níquel-alumínio, usado em muitos processos industriais. Foi desenvolvido em 1926 pelo engenheiro americano Murray Raney como um catalisador alternativo para a hidrogenação de óleos vegetais em processos industriais. Mais recentemente, ele é usado como um catalisador heterogêneo em uma variedade de sínteses orgânicas, mais comumente para reações de hidrogenação. É produzido quando um bloco de liga de níquel-alumínio é tratado com hidróxido de sódio concentrado. Este tratamento, chamado "ativação", dissolve a maior parte do alumínio da liga. A estrutura porosa resultante possui uma grande área superficial, o que confere alta atividade catalítica. Um catalisador típico é composto em torno de 85% em massa de níquel, correspondendo a cerca de dois átomos de níquel para cada átomo de alumínio. O alumínio que permanece ajuda a preservar a estrutura dos poros do catalisador. Como Raney é uma marca registrada da W. R. Grace and Company, apenas esses produtos da divisão Grace Davison são chamados de "níquel Raney". Alternativamente, os termos mais genéricos "catalisador esquelético" ou "catalisador de metal esponjoso" podem ser usados para se referir a catalisadores que possuem propriedades físicas e químicas similares àquelas do níquel Raney.

Figura 11 – Ciclovoltamograma indicando a formação de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ sobre Ni em 0.5M NaOH. $V=50\text{ mV/s}$



Fonte: Machado, S. A. S. e Avaca, L. A., 1994[21]

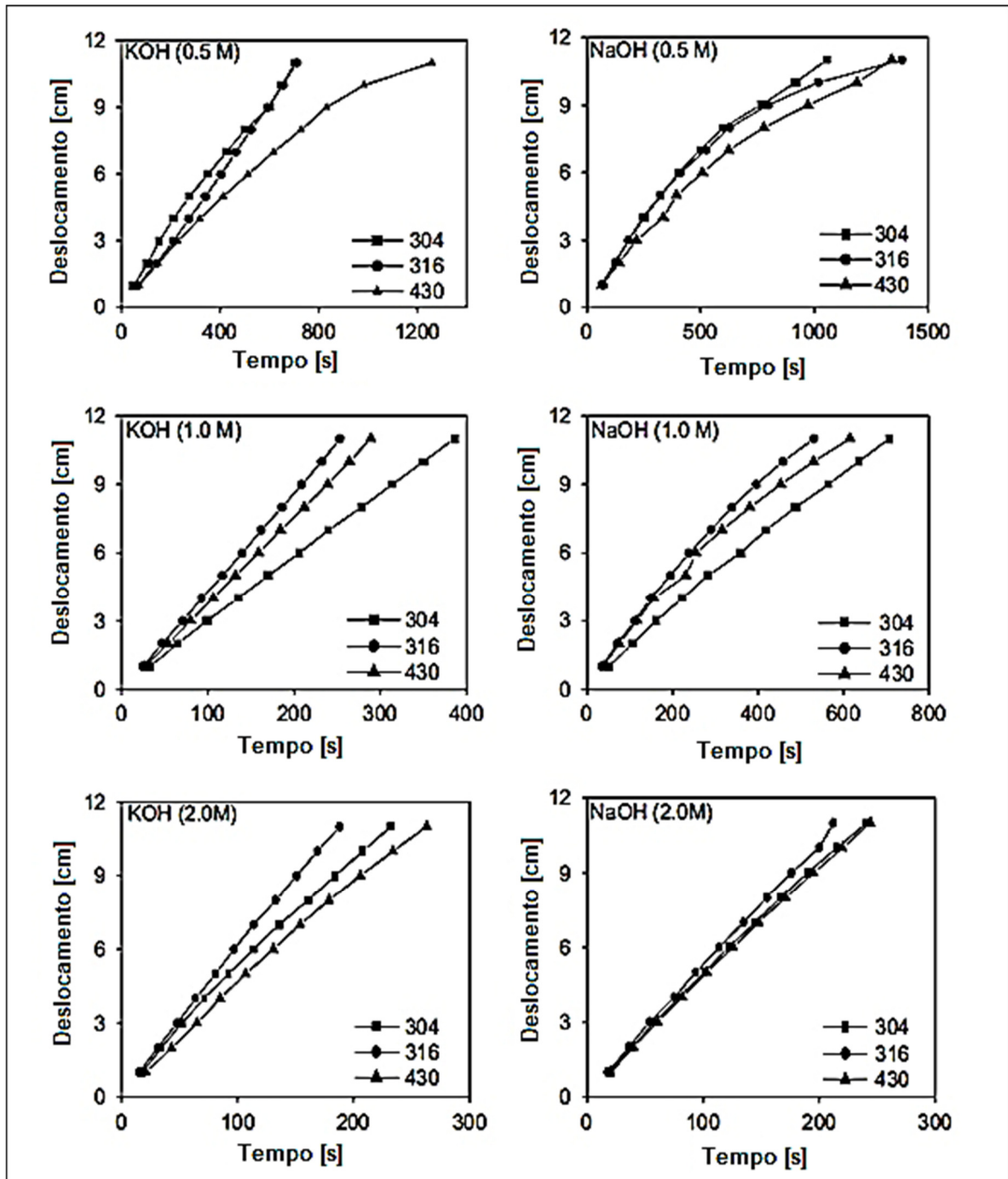
Esses autores apresentam também uma voltametria cíclica em soluções alcalinas para determinar a área real de ativação eletroquímica dos eletrodos de níquel, como mostrado na Figura 11. Eles obtiveram um valor maior de energia de ativação do que os apresentados na literatura, corroborando o fato de que um pré-tratamento da superfície catalítica influencia fortemente a HER.

Olivares-Ramirez e colaboradores[28] apresentam um estudo do uso de diferentes aços inoxidáveis, como substrato para eletrodos. Estes aços contêm níveis distintos de níquel em sua composição, possuindo comportamentos eletroquímicos distintos em meio alcalino. Mostram que quanto maior o teor de níquel, como no aço 316 (12% Ni), o eletrodo catódico fica menos consumível em eletrólitos alcalinos.

O processo de produção de hidrogênio requer um alto potencial elétrico para que a reação ocorra eficientemente e o uso de materiais catalisadores nos eletrodos pode diminuir esse alto potencial e tornar o hidrogênio mais promissor como uma forma renovável e limpa de energia. Mais especificamente, os óxidos de níquel depositados em filme sobre os eletrodos possuem alta propriedade catalítica para evolução do H_2 gasoso.

A Figura 12 mostra o efeito cinético dos diferentes tipos de aço inoxidável com relação à evolução de H_2 gasoso.

Figura 12 – Gráficos indicando a evolução de H_2 com o tempo para diferentes aços inoxidáveis em eletrólitos alcalinos com diferentes concentrações.



Fonte: Olivares-Ramirez. J. M. e colaboradores, 2007[28]

Singh e colaboradores[29] mostram em seu trabalho que filmes depositados a partir de $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, no qual $\text{en} = 1,2$ -diaminoetano, em solução-*buffer* de borato (0,10M NaBi, $\text{ph} = 9,2$), são muito robustos nos ciclos catalíticos e exibem melhor propriedade catalítica quando comparados com aqueles depositados a partir de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, realçando a influência que a escolha do precursor molecular para a formação do filme pode ter na atividade e robustez dos catalisadores de NiO_x eletrodepositados. Outro bom candidato como material catalítico no catodo, durante a eletrólise alcalina, é uma cobertura contendo *baixo teor de enxofre* sobre um substrato de níquel; na maioria dos casos, a cobertura é obtida eletroliticamente por meio de banhos com tiuréia ou tiocianato. As coberturas com alto teor de enxofre não são adequadas para a eletrólise, pois, resultam em instabilidade química durante a operação com dissociação da camada.

Ligas amorfas metálicas apresentam boa atividade catalítica em HER, além de serem resistentes à corrosão, principalmente aquelas com níquel em sua constituição por ser um bom material para o cátodo em HER com eletrólitos alcalinos.

Giz e colaboradores[30] estudaram o mecanismo de HER com eletrodos compostos por diversas ligas amorfas, $\text{Ni}_{70}\text{P}_{30}$, $\text{Co}_{72}\text{P}_{28}$, $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{23}\text{P}_{37}$ e $\text{Ni}_{72}\text{Fe}_{1}\text{P}_{27}$, eletrodepositadas sobre substrato de aço baixo-carbono, utilizando a técnica da impedância eletroquímica e medidas de polarização em estado estacionário. Dentre essas ligas amorfas, a única que mostra uma boa atividade eletrocatalítica é a Ni-Fe-P, apresentando um sobrepotencial de aproximadamente 200 mV, menor que o do aço baixo-carbono ou níquel, e mecanismo Volmer-Heyrovsky, sendo a etapa Heyrovsky a com taxa determinante.

As ligas de ferro constituem um material promissor para eletrodos em eletrólise alcalina devido ao baixo custo e toxicidade do ferro (comparado ao níquel); um grande problema de se utilizar o ferro é a sua suscetibilidade à corrosão durante um período de inatividade dos eletrodos, o que ocorre também com o níquel, contudo, esse problema pode ser resolvido aplicando-se uma tensão protetora durante o período de desligamento.

Müller e colaboradores[31] mostram em seu trabalho estudos de diferentes ligas amorfas de ferro fundido, como o $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$, $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$, $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$, utilizadas como material de cátodos em eletrólise alcalina da água, com técnicas de voltametria

cíclica, galvanostática e polarização, sendo que a voltametria cíclica pode ser usada para ativação das ligas de ferro fundido. Os dados experimentais indicam que a adição de metaloides e, principalmente, de cobalto aumenta a atividade da HER dos materiais, assim, o sobrepotencial pode ser reduzido para 200 mV comparado com o níquel policristalino.

3.6.2 Eletrodo anódico

Um dos materiais que pode ser utilizado é o níquel metálico. Uma forma de se ativar eletrocataliticamente os eletrodos na eletrólise alcalina é o procedimento de ativação *in situ* que consiste na adição de sais ou complexos no eletrólito alcalino durante a operação: no ânodo pode-se adicionar óxidos de cobalto ou de ferro ou misto e no cátodo pode-se adicionar sulfito de níquel ou óxidos de platina.

Schmidt e colaboradores[33] relatam a possibilidade de se ativar *in situ* o catodo de uma eletrólise alcalina com óxidos de ferro e de cobalto, e o anodo com rutênio, utilizando um substrato de níquel.

Uma vantagem desse procedimento é que ele pode ser feito tecnicamente dentro da célula eletrolítica, sem necessidade de equipamento auxiliar; outra vantagem é que é possível reativar os eletrodos que perderam seu poder de ativação tantas vezes quanto for necessário sem ter que desmontar toda a célula[33].

Aço inoxidável

O aço inoxidável é uma liga de ferro contendo um baixo teor de carbono e, no mínimo, 10,5% de cromo[34], sendo que o níquel também é comumente encontrado em sua composição. Além disso, pode conter carbono, silício, manganês, molibdênio e nitrogênio, entre outros[35].

Os tipos de aço inoxidável podem ser classificados em cinco famílias básicas: ferrítico, martensítico, austenítico, dúplex e endurecível por precipitação.

A adição controlada de outros elementos de liga, dá origem à atributos específicos dos aços inoxidáveis com níveis progressivamente maiores de resistência mecânica e resistência à corrosão em diferentes meios.

Devido ao cromo presente nos aços inoxidáveis, há formação de uma película (camada passiva) que confere ao metal uma característica de passivação⁹ mais estável, no qual seu comportamento eletroquímico revela um potencial mais nobre, menos ativo, conseqüentemente, com corrosão mais lenta[36].

O aço inoxidável, quando em contato com meio onde haja uma pequena quantidade de oxigênio dissolvido, suficiente para reparar possíveis fraturas na camada passiva, se torna um material muito resistente ao ataque em meios extremamente corrosivos[36].

Assim, o aço inoxidável se torna viável como material de anodo em eletrólises alcalinas nas quais o oxigênio é liberado no anodo.

Diagramas de Pourbaix

Diagramas de Pourbaix¹⁰ são representações gráficas das reações possíveis, a 25 ° C e pressão de 1 atm, entre os metais e a água para valores usuais de pH e diferentes valores de potenciais de eletrodo, nos quais os parâmetros de potenciais de eletrodo, em relação ao potencial padrão do hidrogênio (E_H) e pH, são representados para os vários equilíbrios em coordenadas cartesianas, tendo E_H como ordenada e pH como abscissa[36].

As reações que só dependem do pH são representadas por um conjunto de retas paralelas à ordenada. As que só dependem do E_H são representadas por um conjunto de retas paralelas à abscissa. Retas com inclinação indicam que as reações dependem de ambos, pH e E_H .

Quando não há substâncias gasosas e substâncias dissolvidas e há somente íons H^+ em solução, a família de retas decrescentes tem coeficiente angular $-0,0591 \text{ V/ph}$ (equação de Nernst).

Os diagramas de Pourbaix apresentam curvas que representam os vários equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e o eletrólito líquido. Como representam condições de equilíbrio eletroquímico, uma limitação

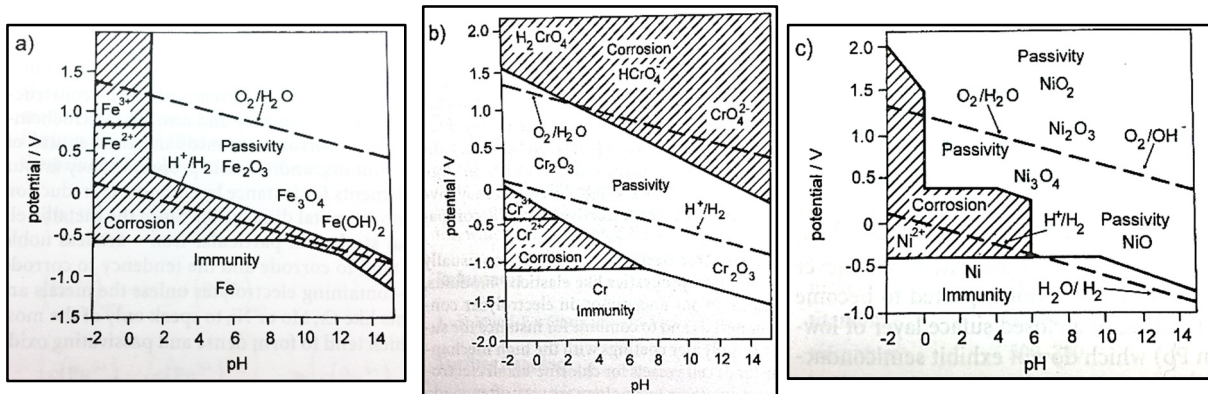
⁹ Passivação é a modificação do potencial de um eletrodo (metal) no sentido de menor atividade (mais catódico ou mais nobre) devido a formação de uma película de produto de corrosão. Esta película é denominada película passivante. Os metais e ligas metálicas que se passivam são aqueles nos quais formou-se películas protetoras.

¹⁰ Pourbaix desenvolveu um método gráfico, relacionando potencial e pH, que representa uma possibilidade para se prever as condições sob as quais pode-se ter corrosão, imunidade ou passivação.

desses diagramas é não poderem ser usados para prever a velocidade de reações de corrosão, possuindo, contudo, inúmeras aplicações no estudo de fenômenos de corrosão[36].

Diagramas de Pourbaix dos metais básicos constituintes do aço inoxidável (ferro, cromo e níquel) são exibidas na Figura 13.

Figura 13 - Diagramas de Pourbaix: (a) Ferro (b) Cromo (c) Níquel



Fonte: Wendt, H., Kreysa, G., 1999[37]

3.7 Membrana de separação entre cátodo e ânodo

Além do estudo sobre o material constituinte do eletrodo na eletrólise alcalina da água, para se obter um bom desempenho da produção e pureza do hidrogênio, a escolha do separador de meios, uma membrana que essencialmente não permita que haja mistura do oxigênio e hidrogênio produzidos, é muito importante.

Atualmente, uma membrana muito utilizada nos eletrolisadores e em células a combustível é o Nafion®[38], da DuPont, mas, que representa um alto custo na confecção de eletrolisadores.

Recentemente[39], a empresa Agfa desenvolveu uma membrana separadora denominada Zirfon® PerI[40] que é um novo tipo de membrana separadora para eletrólise alcalina. Segundo a empresa, ela permite operação em células eletrolíticas de forma muito durável, permitindo anos de operação em condições normais de trabalho, considerando-a um material de substituição para o amianto cristalino e para o tecido PPS. É um material alternativo com baixa resistência iônica e alta resistência à corrosão.

A membrana Zirfon® PerI[41] é fabricada com base na técnica de colagem de fitas (*tape casting*) na qual a dopagem consiste numa suspensão de ZrO_2 em uma

solução polisulfonada. N-metil-pirrolidona é usado como um solvente típico e água ou um álcool como não-solvente. Durante a fabricação, a quantidade de ZrO_2 pode ser adaptada para se obter um produto mais adequado. O detalhamento exato do processo da fabricação está descrito na Patente Européia 0 624 283 [42].

A Tabela 4 mostra as principais características de uma típica membrana Zirfon[®] composta de 85% no peso de ZrO_2 e 15% no peso de polisulfona:

Tabela 4 - Características principais de uma típica membrana Zirfon[®]

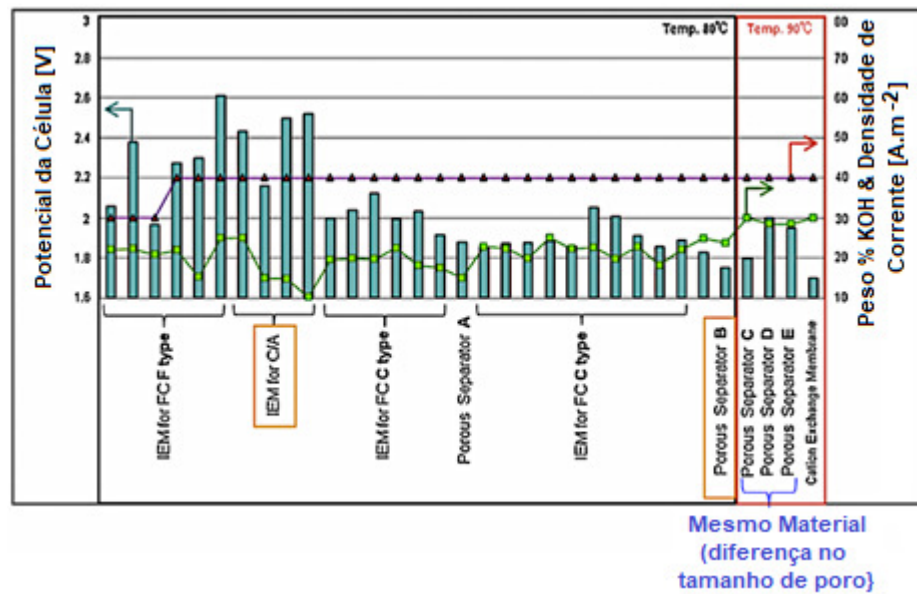
Características		Valor Médio
Densidade		1,4 g.cm ⁻¹
Resistência à tração	Seco	2,1 MPa = 20,73 atm
	KOH	2,1 MPa = 20,73 atm
Alongamento	Seco	23 %
	KOH	32 %
Porosidade		60%
Espessura		0,5 mm
Pressão de bolha		0,4 MPa = 3,95 atm
Resistência iônica	30° C	0,2 Ω
	80° C	0,1 Ω

Fonte: Vermeiren, J., Adriansens, W. e Leysen, R., 1998[41]

As membranas separadoras são encontradas comercialmente e comumente utilizadas em eletrolisadores e células a combustível, sendo o Nafion a membrana mais usual. Contudo, pesquisas sobre outros tipos de membrana são realizadas e algumas delas são apresentadas a seguir.

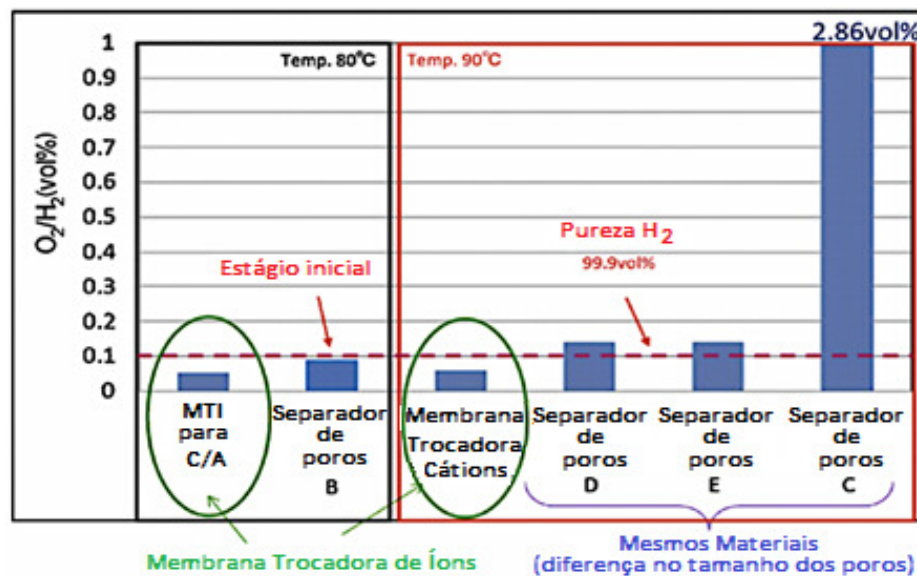
Manabe e colaboradores[5] citam em sua pesquisa as características básicas requeridas para um bom separador de meios: baixa resistência, baixa contaminação cruzada dos gases produzidos e alta durabilidade. Mostram também resultados de desempenho do potencial da célula em função da densidade de corrente (Figura 14) e em função da produção de gases (Figura 15) para diversos separadores de meio.

Figura 14 – Membrana separadora a 40 A/dm² (0.4 A/cm²)



Fonte: Manabe, A. e colaboradores, 2013[5]

Figura 15 - Membrana de separação e produção de gases O₂ e H₂



Fonte: Manabe, A. e colaboradores, 2013[5]

Vandenborre e colaboradores[43] propõem em seu trabalho uma membrana heterogênea trocadora de íons, em substituição ao diafragma de asbestos, que consiste de um composto orgânico e inorgânico. A parte inorgânica contribui para a migração iônica através da membrana durante a eletrólise, enquanto a orgânica faz uma ligação entre o eletrólito e a parte inorgânica. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos sobre testes da resistências dessa membrana baseada em ácido poliantimônico (PAM) em função da temperatura e concentração do eletrólito alcalino[43].

Tabela 5 – Testes de Resistência da Membrana PAM (ácido poliantimônico)

Temperatura (°C)	Resistência da Membrana ($\Omega \text{ cm}^2$)		
	5% em peso NaOH	15% em peso NaOH	25% em peso NaOH
60	0,56 – 0,58	0,26 – 0,28	0,29 – 0,31
90	0,47 – 0,49	0,20 – 0,22	0,20 – 0,21
120	0,43 – 0,45	0,12 – 0,15	0,15 – 0,16

Fonte: Vandenberg, H., Leysen, R., Nackaerts, H., Vanasbroeck, P., 1984[43]

3.8 Tecnologias de intensificação da eletrólise para a produção de hidrogênio

A eletrólise da água derivada de energia renovável, como energia solar e energia eólica, é um sustentável método para a produção de hidrogênio devido a alta pureza do hidrogênio obtido, ser um processo relativamente simples e verde.

Um dos desafios consiste em reduzir o consumo de energia da eletrólise da água para aplicações em larga escala no futuro. O potencial celular[44], critério importante de consumo de energia, consiste na tensão teórica de decomposição (U^0), na queda de tensão ôhmica ($i \cdot R$) e sobrepotencial da reação (η).

As rotas cinéticas e termodinâmicas de altos potenciais de células também são itens importantes a serem analisados sistematicamente quanto ao alto consumo de energia pelo eletrolisador.

Durante a eletrólise da água, a cobertura de bolhas na superfície dos eletrodos, sua dispersão no eletrólito, denominado de “efeito bolha”, resultam em altas quedas de tensão ôhmica e grandes sobrepotenciais de reação. O “efeito bolha” (ou efeito anódico) é um dos fatores mais importantes para o alto consumo de energia.

3.8.1 Consumo de energia na eletrólise da água

A tensão da célula (U) é um critério importante para representar a energia de consumo de eletrólise da água. A decomposição termodinâmica de tensão da água é de 1,23 V. A eficiência atual do hidrogênio, considerando a reação de evolução, é de cerca de 100%. De acordo com a primeira lei de Faraday¹¹, a quantidade elétrica (Q) para produzir 1 mol H_2 (isto é, 22,4 l em CNTP) é de 2 F. Portanto, o consumo de energia teórico (W_t) para produzir 1 m³ H_2 é:

$$W_t = Ult = UQ = 1,23 \times \left(2 \times \frac{1000}{22,4} \times 96485 \times \frac{1}{1000} \times \frac{1}{3600} \right) = 2,94 \text{ kWh/m}^3 H_2 \quad (1)$$

¹¹ Primeira lei de Faraday: “A massa de um composto eletrolisado é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passa pelo sistema.”

Entretanto, nenhuma reação de evolução do gás ocorre até 1,65 – 1,7 V. As tensões práticas da célula da eletrólise da água em células industriais são cerca de 1,8 – 2,6 V. Os valores são muito superiores a tensão teórica de decomposição de 1,23 V devido ao elevado sobrepotencial e grande queda de tensão ôhmica. Se a tensão da célula for de 2,0 V, o consumo de energia prático (W_p) é:

$$W_p = 2 \times \left(2 \times \frac{1000}{22,4} \times 96485 \times \frac{1}{1000} \times \frac{1}{3600} \right) = 4,79 \text{ kWh/m}^3 \text{H}_2 \quad (2)$$

A eficiência energética (η_e) da eletrólise da água para produção de hidrogênio é apenas:

$$\eta_e = \left(\frac{2,94}{4,79} \right) \times 100\% = 61,5\% \quad (3)$$

A baixa eficiência de energia diminui a eficiência de uso da energia renovável primária.

A tensão prática da célula é expressa como segue:

$$U = E_a - E_c + i * \sum R = U^\theta + |\eta_a| + |\eta_c| + i * \sum R \quad (4)$$

na qual:

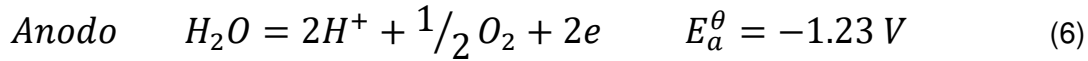
- E_a é potencial de anodo para reação de evolução de oxigênio,
- E_c é o potencial para a reação da evolução do hidrogênio,
- i é a densidade de corrente,
- $\sum R$ é resistência total ôhmica,
- U^θ é a tensão teórica de decomposição,
- η_a é o sobrepotencial do ânodo,
- η_c é o sobrepotencial do cátodo.

De acordo com a equação (4), a tensão de célula da eletrólise da água consiste na tensão de decomposição teórica (U^θ), do sobrepotencial da reação (η) e da queda de tensão ôhmica ($i * \sum R$). Portanto, as tecnologias para o aprimoramento do processo de eletrólise devem estar focadas na redução de U^θ , de η ou de ($i * \sum R$).

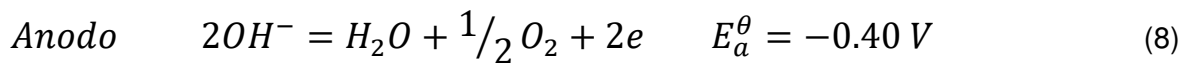
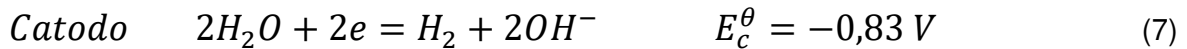
3.8.2 Tensão teórica de decomposição (U^θ)

A eletrólise da água envolve reação de evolução do hidrogênio no cátodo e reação de evolução do oxigênio no ânodo, respectivamente. A reação e o potencial de eletrodo de equilíbrio padrão (E^θ) a 25°C e 1 atm são escritos da seguinte maneira:

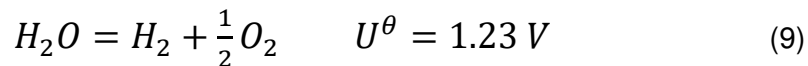
Em eletrólito ácido



Em eletrólito alcalino



A reação total é



A tensão de decomposição teórica (U^θ) é descrita como segue:

$$U^\theta = -E_a^\theta - E_c^\theta \quad (10)$$

U^θ é um parâmetro termodinâmico e o valor é 1,23 V a 25°C e 1 atm.

Num sistema eletrolítico convencional, U^θ é uma constante a uma certa temperatura e é independente da composição da solução, pH, agitação, materiais de eletrodos e assim por diante.

No passado, a maioria das pesquisas era dedicada a melhoria da cinética da eletrólise para produção do hidrogênio. Dificilmente era focado na redução da tensão de decomposição teórica termodinâmica. A tensão de decomposição teórica pode ser reduzida obviamente elevando-se a temperatura eletrolítica ou mudando o processo da reação para economizar o consumo de energia.

3.8.3 Sobrepotencial

Quando a tensão teórica de decomposição (1,23 V) é aplicada na célula eletrolítica, a eletrólise da água é reversível cineticamente. A reação de evolução do hidrogênio e reação de evolução do oxigênio dificilmente prosseguem. A fim de aumentar a taxa de eletrólise da água, sobrepotenciais adicionais (η) para ambas as reações no ânodo e no cátodo são indispensáveis para superar a barreira de energia.

A equação empírica de Tafel é usada para avaliar a relação entre o sobrepotencial e a densidade de corrente i :

$$\eta = a + b \log i \quad (11)$$

na qual, tanto a como b são constantes de Tafel.

A constante a representa o sobrepotencial em V, com densidade de corrente de 1 A cm^{-2} , e está relacionada com as propriedades intrínsecas e a estrutura da superfície dos materiais dos eletrodos. De acordo com o valor de a , os materiais metálicos dos catodos para a reação de evolução do hidrogênio são divididos em três classes:

- a) Metais com alto sobrepotencial: Cd, Tl, Hg, Pb, Zn, Sn, etc.
- b) Metais com médio sobrepotencial: Fe, Co, Ni, Cu, Au, Ag, W etc.
- c) Metais com baixo sobrepotencial: Pt, Pd

Muitos pesquisadores se dedicaram a melhorar as atividades catalíticas de eletrodos e reduzir o sobrepotencial da reação de evolução do gás. Considerando o custo e as propriedades catalíticas, metais à base de Ni ou ligas são considerados como o melhor material de cátodo para a reação de evolução do hidrogênio.

Além dos materiais de eletrodo, a área ativa efetiva (A_e) do eletrodo desempenha um papel importante no sobrepotencial de reação. A_e está relacionada à rugosidade da superfície que é determinada pela preparação de eletrodos.

Por outro lado, muitas bolhas são adsorvidas na superfície do eletrodo durante a eletrólise da água e agem como um escudo elétrico. Cobertura de bolhas reduz a área efetiva A_e para a reação de evolução do gás e perturba a distribuição de corrente da superfície do eletrodo. Portanto, a real densidade de corrente aumenta evidentemente e o sobrepotencial torna-se muito maior de acordo com a equação (11) de Tafel, o que leva a uma alta tensão de célula e consumo de energia.

3.8.4 Queda de tensão ôhmica

A queda de tensão ôhmica também é um fator chave que leva ao alto consumo de energia na eletrólise da água. A resistência ôhmica total ΣR da eletrólise da água é expressa como segue:

$$\sum R = R_e + R_m + R_b + R_c \quad (12)$$

na qual: R_e , R_m , R_b e R_c são a resistência eletrolítica, resistência da membrana, a resistência da bolha e a resistência do circuito, respectivamente.

As resistências R_c e R_m devem ser minimizadas pela otimização da conexão do fio e do processo de produção da membrana. Na célula eletrolítica, ambos R_c e R_m são constantes.

A resistência R_e está relacionada à composição da solução e distância do eletrodo. R_e diminui com o aumento de sais condutores tais como KOH ou NaOH. Geralmente, a concentração de KOH ou NaOH é cerca de 20% a 30% para eletrólito alcalino. Adição extra de sal condutor resultaria na corrosão das células e destruiria a membrana. Por outro lado, durante a eletrólise da água, a dispersão de bolhas no eletrólito leva a má condutividade e aumenta R_e .

Enquanto isso, muitas bolhas cobrem a superfície do eletrodo e perturbam ou protegem o campo elétrico, o que provoca alta resistência da bolha R_b .

3.8.5 Efeito bolha

Durante a eletrólise da água, as bolhas não podem ser removidas rapidamente do sistema eletrolítico, cobrindo a superfície do eletrodo ou dispersando-se no eletrólito. Este fenômeno leva a um alto sobrepotencial e grande queda de tensão ôhmica, denominado efeito bolha.

No passado, o efeito bolha não era levado em consideração. No entanto, os estudos sobre as influências das bolhas não-condutoras sobre o sobrepotencial e a queda de tensão ôhmico se tornaram de grande interesse para a otimização da eletrólise da água.

A camada de bolhas adjacente ao eletrodo consiste em duas camadas:

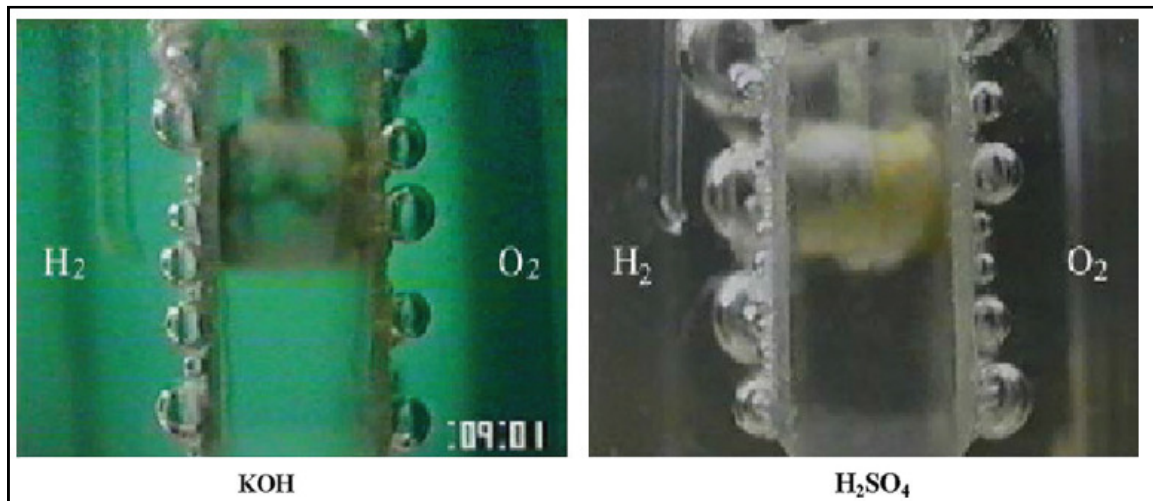
- a primeira camada é uma cobertura de bolhas na superfície do eletrodo,
- a segunda camada é feita de bolhas ascendentes que se dispersam no eletrólito.

Cobertura de bolhas no eletrodo

Durante a eletrólise da água, o H_2 e o O_2 moleculares são produzidos por reação eletroquímica em locais ativos da superfície do eletrodo e são super-saturados formando bolhas. Então, as bolhas crescem gradualmente com o tempo. Quando um tamanho crítico é alcançado, as bolhas se desprendem da superfície do eletrodo. Para um processo eficiente de eletrólise, o gás liberado deve ser removido a tempo dos sítios ativos para aumentar as áreas disponíveis da superfície dos eletrodos para a reação de evolução do gás. No entanto, na prática, na célula eletrolítica, as bolhas absorvidas na superfície do eletrodo cobrem os sítios ativos durante a nucleação e o crescimento.

Na Figura 16, cobertura de bolhas severas ocorre tanto no cátodo como no ânodo. As bolhas perturbam a distribuição de corrente, e isolam sítios ativos da reação iônica. Assim sendo, as bolhas induzem uma microconvecção e afastam o eletrólito em uma direção radial. O fenômeno leva a um alto sobrepotencial de reação e grande queda de tensão ôhmica. Aldas [[A1], apud [44]] também confirma por investigação numérica que camada de bolhas adsorvidas na superfície do eletrodo diminui gravemente a taxa de evolução do gás.

Figura 16 – Fotografia da cobertura de bolhas na superfície do eletrodo



Fonte: Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

Teoricamente, a densidade de corrente para a reação de evolução do gás é:

$$i = \frac{I}{A} \quad (13)$$

na qual I é a intensidade de corrente, A é a área da superfície geométrica do eletrodo.

Assim, o sobrepotencial de reação deve ser escrito como segue de acordo com a equação de Tafel:

$$\eta = a + b \log i = a + b \log \frac{I}{A} \quad (14)$$

No entanto, a cobertura de bolhas reduz a área ativa efetiva do eletrodo. A densidade de corrente real (i_θ) e o sobrepotencial (η_θ) são:

$$i_\theta = \frac{I}{A(1-\theta)} \quad (15)$$

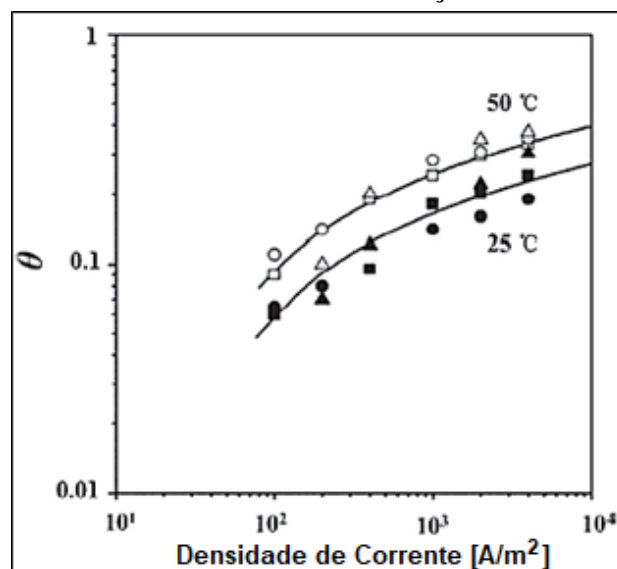
$$\eta_\theta = a + b \log i_\theta$$

$$\eta_\theta = a + b \log \frac{I}{A(1-\theta)} = a + b \log \frac{I}{A} + b \log \frac{I}{(1-\theta)} = \eta + b \log \left(\frac{I}{1-\theta} \right) \quad (16)$$

na qual θ é a relação de cobertura de bolhas na superfície do eletrodo, $0 < \theta < 1$.

Krenz [[A2], apud [44]] observou que θ aumentou com a densidade de corrente e temperatura. Observou que para um aumento de cerca de 50% na cobertura de bolhas, a temperatura aumentou de 25°C para 50°C (Figura 17).

Figura 17 – Taxa θ de cobertura da bolha em função da densidade de corrente



Fonte: Krenz, M, 1984[A2] apud Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

Balzer e Vogt [[A3], apud [44]] também relataram que os índices de cobertura superficial foram de 0,2 a 140mA cm⁻² e 0,22 a 200mA cm⁻², respectivamente.

Cobertura severa de bolhas reduz a área ativa efetiva do eletrodo. Assim sendo, i_0 torna-se maior do que i , e o sobrepotencial de reação também aumenta de acordo com a equação de Tafel.

Dukovic e Tobias [[A4], apud [44]] investigaram os efeitos de bolhas usando esferas dielétricas de forma hexagonal como modelo. Concluíram que o aumento do sobrepotencial era o efeito de tensão dominante no regime cinético de Tafel. Foi relatado que, em uma célula industrial bem projetada, a cobertura de bolhas incorre em grande sobrepotencial, cerca de 0.4 V, com uma densidade de corrente de 300 mA cm⁻².

Por outro lado, muitas bolhas não-condutoras cobrem a superfície do eletrodo e formam uma camada isolante.

Qian e cols. [[A5], apud [44]] relataram que a resistência ôhmica era proporcional a taxa de cobertura de bolhas.

Kiuchi e cols. [[A6], apud [44]] mediram a espessura da camada de bolha sob microgravidade e descobriram que a resistência ôhmica da espuma de bolha aumenta com a espessura da camada de bolhas.

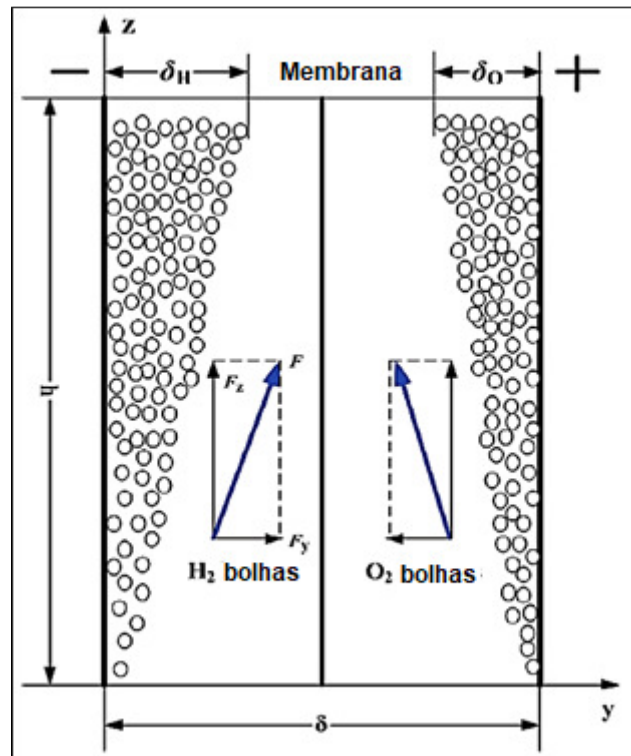
Assim, com base nos resultados obtidos com a investigação sobre a influência da cobertura de bolhas na superfície do eletrodo, conclui-se que essa cobertura proporciona um elevado sobrepotencial da reação e da queda de tensão ôhmica.

Dispersão da bolha no eletrólito

Quando o diâmetro das bolhas atinge um valor crítico, as bolhas desprendem da superfície do eletrodo para o eletrólito. A segunda camada de bolha é formada na proximidade da superfície do eletrodo.

O movimento relativo que ocorre entre a fase gasosa e a fase líquida e a trajetória do movimento das bolhas é mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Esquema da camada de bolha formada na proximidade da superfície do eletrodo



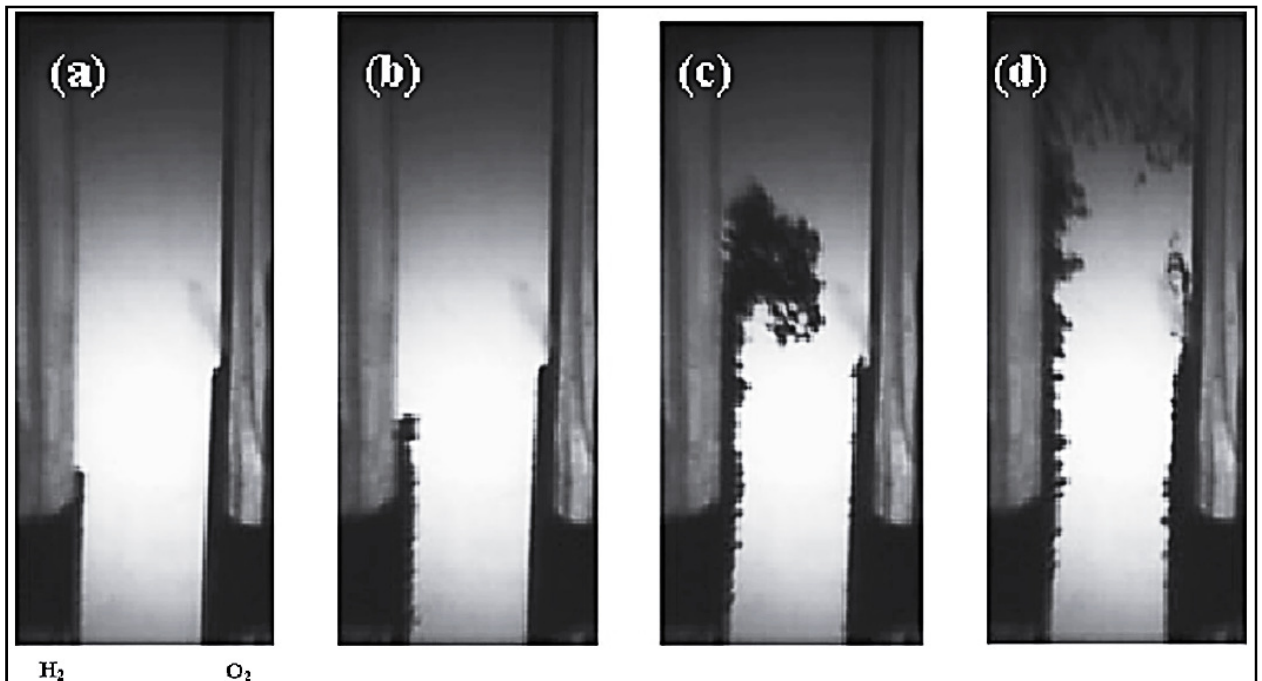
Fonte: Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

As bolhas ascendem ao longo da direção do eixo z devido a flutuabilidade e a diferença de densidade entre gás e líquido. Enquanto isso, as bolhas também se movem ao longo da direção do eixo y devido à diferença de concentração de gás no eletrólito. Portanto, a verdadeira trajetória do movimento das bolhas é determinada pela força resultante F .

As bolhas transbordam no topo da célula. Finalmente, uma camada de espuma de bolha é formada devido à baixa taxa de desprendimento de bolhas do eletrólito.

A espessura da camada de espuma de bolha aumenta em função da altura do eletrólito (Figura 19). As bolhas começaram a se separar da superfície do eletrodo dentro de 0,15 s. Na parte superior, a cortina de bolhas girou e formou uma camada de bolha estável após 0,5 s.

Figura 19 – Transiente do comportamento da evolução do gás:
(a) 0,05 s, (b) 0,15 s, (c) 0,30 s e (d) 0,5 s



Fonte: Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

Geralmente, a dispersão de bolhas em eletrólito e a condutividade do eletrólito é representada pela fração de vazio(ϵ). e está relacionada à composição da solução, pressão, densidade de corrente, tamanho da bolha, espessura da camada de bolha e espaço do eletrodo. A fração de vazio na camada de espuma de bolhas é estimada pela equação de Bruggeman:

$$\frac{R_{\epsilon}}{R_e} = (1 - \epsilon)^{-3/2} \quad (17)$$

na qual R_{ϵ} é a resistência eletrolítica na presença de bolhas e R_e é a resistência eletrolítica.

Estudos experimentais geralmente se concentram na relação entre a condutividade efetiva do eletrólito e a fração vazia de fase gasosa:

Mandin e cols. [[A7], apud [44]] examinou a acumulação de bolhas e descobriu que a fração vazia era maior nas partes superiores dos eletrodos, o que traz maior tensão celular.

Janssen [[A8], apud [44]], usado esferas de vidro como modelo, estudou o efeito da dispersão de bolhas na resistência ôhmica. Verificou que a resistência ôhmica efetiva do eletrólito foi bem descrita pela equação de Bruggeman.

Nos sistemas de eletrólise da água reais, é difícil medir diretamente a resistência ôhmica da zona de dispersão de bolhas devido ao movimento rápido das bolhas.

Em vista da velocidade de convecção lenta sob microgravidade, Matsushima e cols. [[A9], apud [44]] estudaram o efeito da fração de vazio da bolha na resistência ôhmica aplicando o método de interrupção da corrente. Eles encontraram valores de ϵ entre 0,5 e 0,4 nas proximidades do eletrodo de evolução do oxigênio e do eletrodo de evolução do hidrogênio, respectivamente. Alta fração de vazio traz grande resistência eletrolítica e alta queda de tensão ôhmica devido as camadas de bolhas não-condutoras.

Baixo desprendimento e taxa de vazamento de bolhas da superfície do eletrodo e eletrólito resultam em um efeito de bolha severa, isto é, grande sobrepotencial de reação e alta queda de tensão ôhmica. É a principal raiz do alto consumo de energia da eletrólise da água. Portanto, a minimização do efeito de bolha é uma questão importante para melhorar a eletrólise da água e economizar energia.

3.8.6 Tecnologia aprimorada por campo externo

O efeito negativo combinado da cobertura de bolhas na superfície do eletrodo e a dispersão da bolha no eletrólito aumenta inevitavelmente o consumo de energia da eletrólise da água. Portanto, é benéfico acelerar o desprendimento de bolhas do sistema eletrolítico para melhorar a eletrólise da água. Por exemplo:

- 1) desprendimento mais efetivo das bolhas da superfície da membrana e do eletrodo para diminuir a queda de tensão ôhmica e o sobrepotencial da reação;
- 2) maior escoamento efetivo de bolhas do eletrólito para reduzir a resistência do eletrólito;
- 3) remoção rápida de bolhas da superfície do eletrodo para melhorar a transferência de massa. Faz-se o eletrólito fluir para promover a separação de bolhas do eletrólito em eletrolisadores comerciais. Infelizmente, a alta queda de tensão ôhmica e a tensão da célula só podem ser eliminadas de forma limitada. Recentemente, muitos pesquisadores aplicam campos externos na eletrólise e a tensão da célula é reduzida notavelmente.

Campo magnético

O efeito de aprimoramento do campo magnético sobre uma reação eletroquímica é focado devido a uma convecção magneto-hidrodinâmica (MHD) induzida pela força de Lorenz.

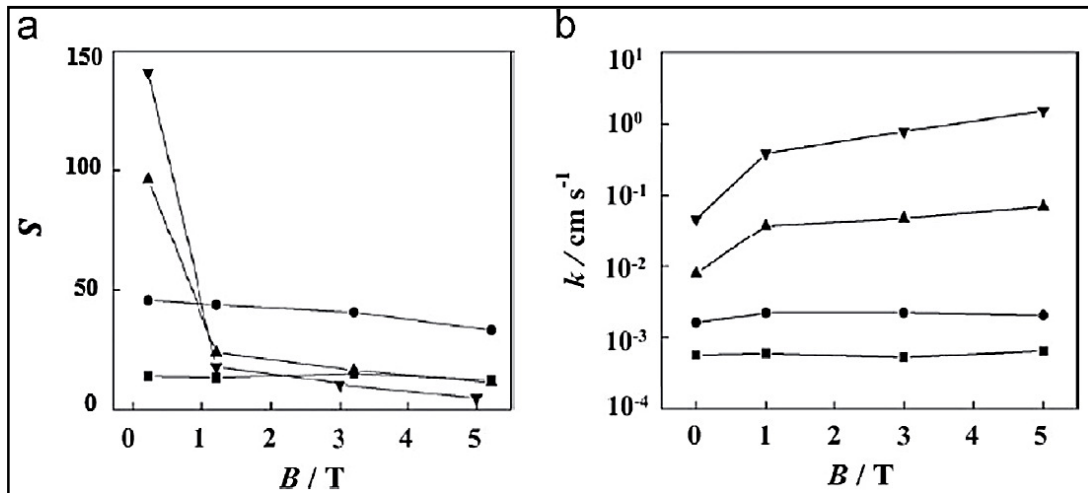
Lida e cols [[A10], apud [44]] sobrepôs um campo magnético alto de 5 T para água eletrólise. Grande redução da tensão de célula foi alcançada, especialmente na solução alcalina e a alta densidade de corrente.

Lin e cols [[A11], apud [44]] descobriram que o efeito magnético era mais significativo, reduzindo a distância entre os eletrodos. Material ferromagnético, como o níquel, é melhor material catódico que o paramagnético (platina) ou o diamagnético (grafite) sob um campo magnético. Para o eletrodo de níquel, a taxa de aumento da densidade de corrente foi de 14,6% para uma distância entre eletrodos de 2 mm e tensão celular de 4 V. A melhoria do processo de eletrólise da água sob campo magnético pode ser atribuída ao aprimoramento da convecção e desprendimento das bolhas.

Matsushima e cols [[A12], apud [44]] mediram supersaturação (S) na interface do eletrodo com o eletrólito e o coeficiente de transferência de massa (k) do H_2 dissolvido pelo método de interrupção de corrente. Conforme mostrado na Figura 20, o valor de S diminui e o valor de k aumenta em função da intensidade do campo magnético, especialmente em altas densidade de corrente. O campo magnético promove transferência de massa de H_2 dissolvido para liberar supersaturação na vizinhança de eletrodo. A reação de evolução do gás ocorre na interface trifásica do gás-líquido-sólido. Portanto, a nucleação, o crescimento e o desprendimento das bolhas são afetados pela tensão superficial das interfaces gás-líquido (γ_{GL}), gás-sólido (γ_{GS}) e líquido-sólido (γ_{LS}), conforme mostra a Figura 21.

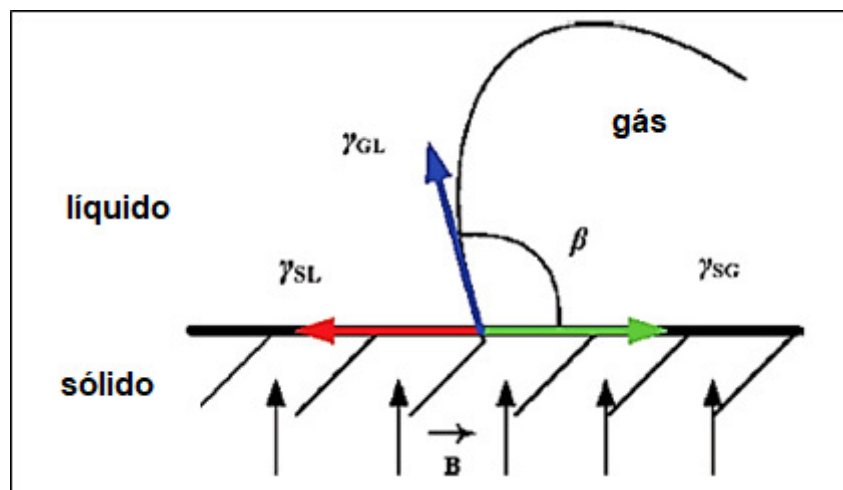
Figura 20 – (a) Supersolubilidade S em função da intensidade do campo magnético B (b) Coeficiente de transferência de massa k do gás H_2 dissolvido em função da intensidade do campo magnético B

■ 1 mA.cm^{-2} ● 10 mA.cm^{-2} ▲ 100 mA.cm^{-2} ▼ 1000 mA.cm^{-2}



Fonte: Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

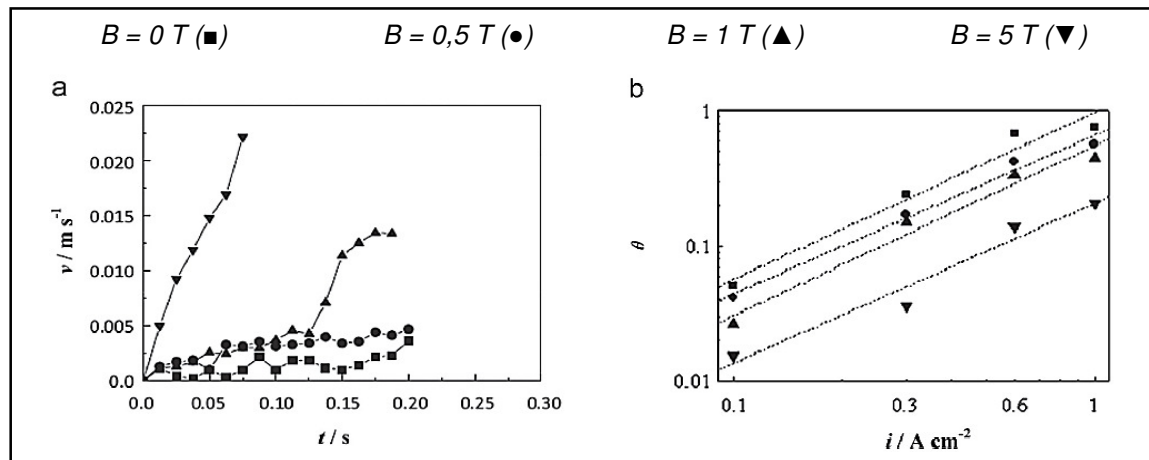
Figura 21 – Tensões Superficiais entre as Interfaces Gás-Líquido-Sólido



Fonte: Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

Quando o campo magnético é perpendicular ao eletrodo, uma força de arrasto é induzida, aumentando o ângulo de contato (β) e promove o desprendimento das bolhas da superfície do eletrodo, portanto, a velocidade de desprendimento (v) das bolhas é acelerada devido à convecção MHD ao invés da convecção natural, especialmente em intensidade magnética maior que 1 T (Figura 22a). A velocidade crescente de desprendimento reduz o tempo de permanência da bolha na superfície do eletrodo, diminuindo a cobertura de bolhas (Figura 22b).

Figura 22 – (a) Velocidade Média e (b) Cobertura da Superfície com Bolhas de Oxigênio no Eletrodo de Vidro FTO



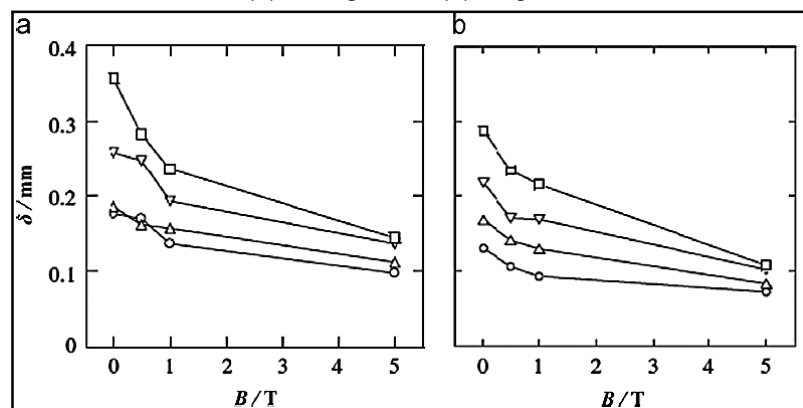
Fonte: Turner, J. A., 2004[9]

Fenômeno semelhante também foi demonstrado por Koza e cols [[A13], apud [44]]. De acordo com a equação (16), o sobrepotencial real (η) para a reação de evolução do gás é reduzido devido a menor cobertura de bolhas sob o campo magnético. Enquanto isso, uma redução da queda de tensão ôhmica da camada isolante de bolhas na superfície do eletrodo é alcançada.

Por outro lado, bolhas dispersas no eletrólito na proximidade do eletrodo causa alta resistência do eletrólito e alta queda de tensão ôhmica. O efeito negativo da dispersão de bolhas torna-se mais grave com o aumento do valor de ϵ .

Matsushima e cols [[A14], apud [44]] descobriram que a espessura média da camada de bolhas (δ) do cátodo e do ânodo foi reduzida pelo campo magnético (Figura 23). Isso significa que o campo magnético promove um rápido desprendimento de bolhas do eletrólito.

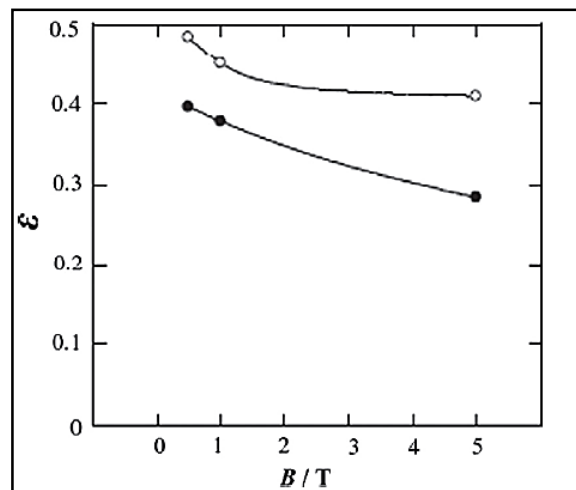
Figura 23 – O efeito do campo magnético sobre a espessura da camada de bolha (δ) do (a) hidrogênio e (b) oxigênio



Fonte: Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

A fração vazia foi calculada e mostrada na Figura 24. Os valores e diminuíram de 0,40 para 0,28 para bolhas de hidrogênio e de 0,48 a 0,41 para bolhas de oxigênio, respectivamente. Baixo fração de vazio aumenta a condutividade de eletrólito e diminui a queda de tensão ôhmica.

Figura 24 – Fração vazia (ϵ) de camada de bolhas no hidrogênio (círculos cheios) e no eletrodo de evolução do oxigênio (círculos vazios) em vários campos magnéticos



Fonte: Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

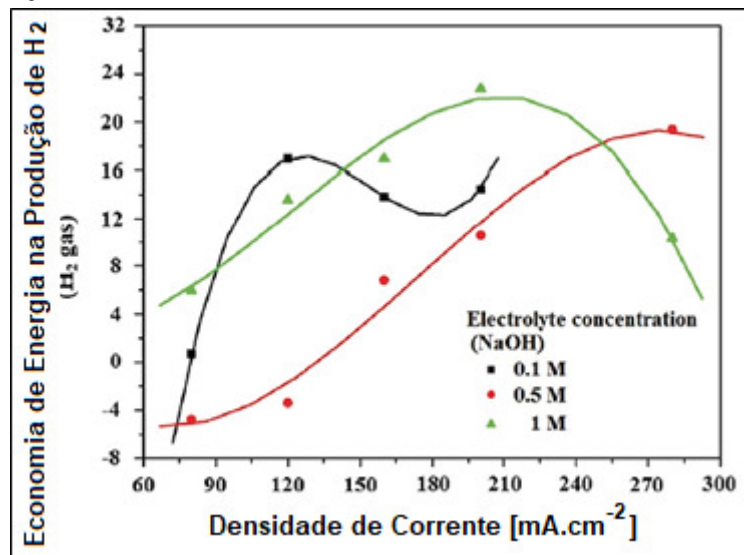
O campo magnético diminui a cobertura de bolhas na superfície do eletrodo e a fração vazia de bolhas dispersas no eletrólito. Assim sendo, a queda de tensão ôhmica e o sobrepotencial da reação são obviamente na presença do campo magnético, o que leva a diminuir tensão celular da eletrólise da água.

Campo ultrassônico

O campo ultrassônico é uma poderosa ferramenta para promover a transferência de massa e melhorar a reação eletroquímica com base no efeito de cavitação.

Li e cols [[A15], apud 23] estudaram o efeito do campo ultrassônico na eletrólise em solução alcalina. Os resultados indicaram que a tensão da célula diminuiu devido à aplicação do campo ultrassônico, especialmente com maior densidade de corrente e menor concentração do eletrólito. À densidade de corrente constante, a tensão celular diminuiu sob ação do ultrassom com o aumento de concentração de NaOH. A eficiência da produção de H₂ aumentou na faixa de 5 a 18% com maior densidade de corrente sob campo ultrassônico e a economia de energia ficou entre 10 a 25% (Figura 25).

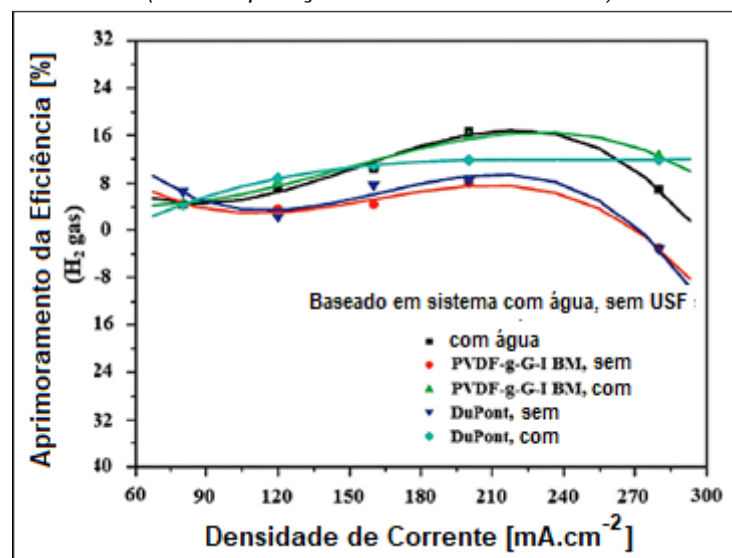
Figura 25 – Economia de Energia na Produção de H₂ na presença do Campo Ultrassônico nas Concentrações de 0,1, 0,5 e 1,0 M de NaOH e Densidade de Corrente Constante



Fonte: Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

O efeito combinado do ultrassom e da membrana bipolar de polivinilideno fluoridado enxertado com ácido 2-metacrílico 3-(bis-carboximetilamino)-2-hidroxi-propiléster (PVDF-g-G-1 BM) para produção de H₂ foi estudado. Como mostra a Figura 26, a eficiência de produção de H₂ para célula eletrolítica com ultrassom foi maior do que sem ultrassom. A economia de energia da produção de H₂ usando PVDF-g-G-1 BM como membrana foi entre 15-20% e 8-12% para células operadas com e sem ultrassom, respectivamente.

Figura 26 – Efeito do PCDG-g-G-1 BM e campo ultrassônico (USF) na Eficiência de Produção de H₂ (em comparação com e sem ultrassom)



Fonte: Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

Sob ultrassom, muitas bolhas de cavitação são produzidas devido ao efeito de cavitação. Durante a eletrólise da água, o gás que evoluiu no eletrodo combina com as bolhas de cavitação ou é usado como núcleo para formar bolhas de cavitação. Portanto, bolhas finas são formadas mais facilmente sob ultrassom. Com o colapso periódico das bolhas de cavitação, o desprendimento das bolhas de hidrogênio ou de oxigênio da superfície do eletrodo e do eletrólito é acelerado devido ao efeito de agitação violenta. O sobrepotencial de reação e a queda de tensão ôhmica são reduzidos por ultrassom.

Campo de super-gravidade

Efeito de bolha devido à baixa taxa de desprendimento de bolhas da célula eletrolítica é uma questão significativa para a alta tensão celular da eletrólise. Sabe-se que o movimento de bolhas de superfície do eletrodo, a membrana e o eletrólito são controlados por um termo de interfase de flutuação, $\Delta\rho g$. A flutuabilidade é a real força motriz para o desprendimento das bolhas. Durante a eletrólise da água, as bolhas se movem ao longo da direção da flutuabilidade, portanto, se uma força externa é exercida sobre as bolhas ao longo da direção da flutuabilidade, o desprendimento das bolhas é promovido de forma mais eficaz.

O campo de super gravidade com aceleração de gravidade elevada (g) é amplamente utilizado para melhorar a separação de fases. Na última década, também foi aplicado para intensificar a reação eletroquímica, incluindo na electrodeposição, na eletrólise alcalina do cloro e álcalis e na eletrólise da água. Sob super gravidade, a fase pesada (como o eletrólito) se move ao longo da direção da gravidade, enquanto a fase leve (como as bolhas) se move na contra-direção, ou seja, na direção da flutuabilidade, portanto, a aceleração de alta gravidade pode aumentar a velocidade e a intensidade do deslizamento entre as fases, na separação de fase gás-líquida ou gás-sólida. Durante a eletrólise da água, a cobertura de bolhas na superfície do eletrodo e a dispersão de bolhas no eletrólito podem ser enfraquecidas na presença de um campo de super-gravidade, portanto, ambos o sobrepotencial de reação e a queda de tensão ôhmica são reduzidos, o que resulta em menor tensão celular e consumo de energia.

Cheng e cols [[A16], apud [44]] demonstraram que o campo de super-gravidade forneceu um método poderoso para a intensificação do processo de

eletrólise da água. Uma redução da tensão celular de cerca de 0,7 V a 3 kA m^{-2} foi alcançada sob uma aceleração relativa de 190 g, em comparação com que a condição sob gravidade normal.

A relação entre a tensão celular de eletrólise da água sob um campo de super-gravidade (U_G) e o coeficiente de gravidade (G) é expresso usando a fórmula geral:

$$U_G = D \log G + U_1 \quad (18)$$

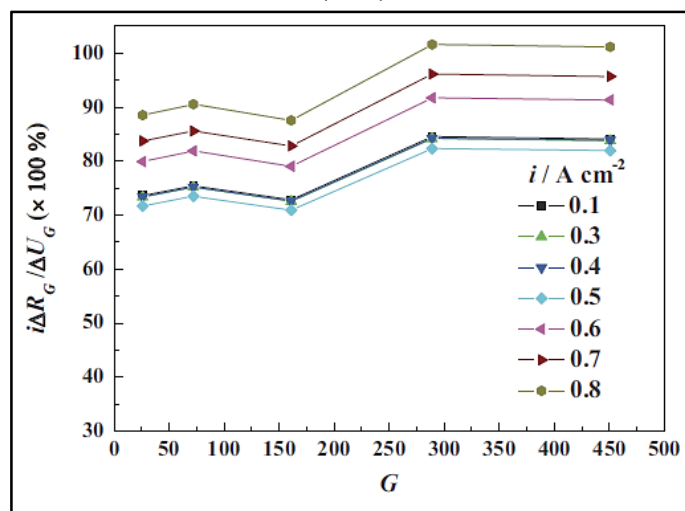
na qual:

- U_1 é tensão celular sob condição de gravidade normal ($G=1$)
- D é um número negativo e constante em uma determinada densidade de corrente e representa a mudança da taxa de tensão celular com $\log G$.

O valor absoluto de β aumenta em função da densidade de corrente (i), ou seja, quanto maior for a densidade de corrente para a eletrólise da água, maior será o efeito do campo de super-gravidade na redução da tensão celular.

A porcentagem máxima de economia de energia é aumentada para cerca de 17%. Além disso, verificou-se que a redução da tensão celular foi principalmente atribuída à redução da queda de tensão ôhmica em comparação com a redução do sobrepotencial de reação ($\Delta\eta$), especialmente com maior densidade de corrente e aceleração da gravidade (Figura 27).

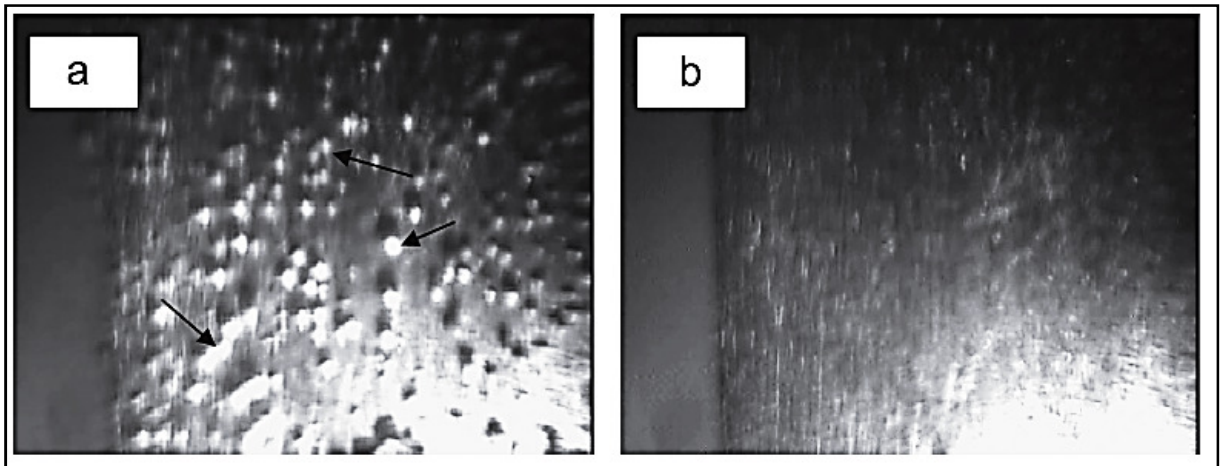
Figura 27 - Parcela da Redução de Queda de Tensão Ôhmica ($i \cdot \Delta R_G$) na Redução da Tensão Celular (ΔU_G)



Fonte: Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

A redução da tensão celular provém do rápido desprendimento das bolhas da superfície do eletrodo e do eletrólito. Observando a cobertura de bolhas na superfície do eletrodo durante a eletrólise da água, muitas bolhas com diâmetro de cerca de $200 \mu\text{m}$ foram adsorvidas na superfície do eletrodo sob condição de gravidade normal (Figura 28a).

Figura 28 - Fotografia da Superfície do Eletrodo durante o Processo de Evolução de Bolhas de Hidrogênio sob (a) condição de Gravidade Normal ($G = 1$) e (b) Super Gravidade ($G = 101$)



Fonte: Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

Contudo, pequenas bolhas foram observadas sob super-gravidade (Figura 28b), e o movimento das bolhas era quase invisível. Significa que o tempo de permanência das bolhas na superfície do eletrodo é encurtado.

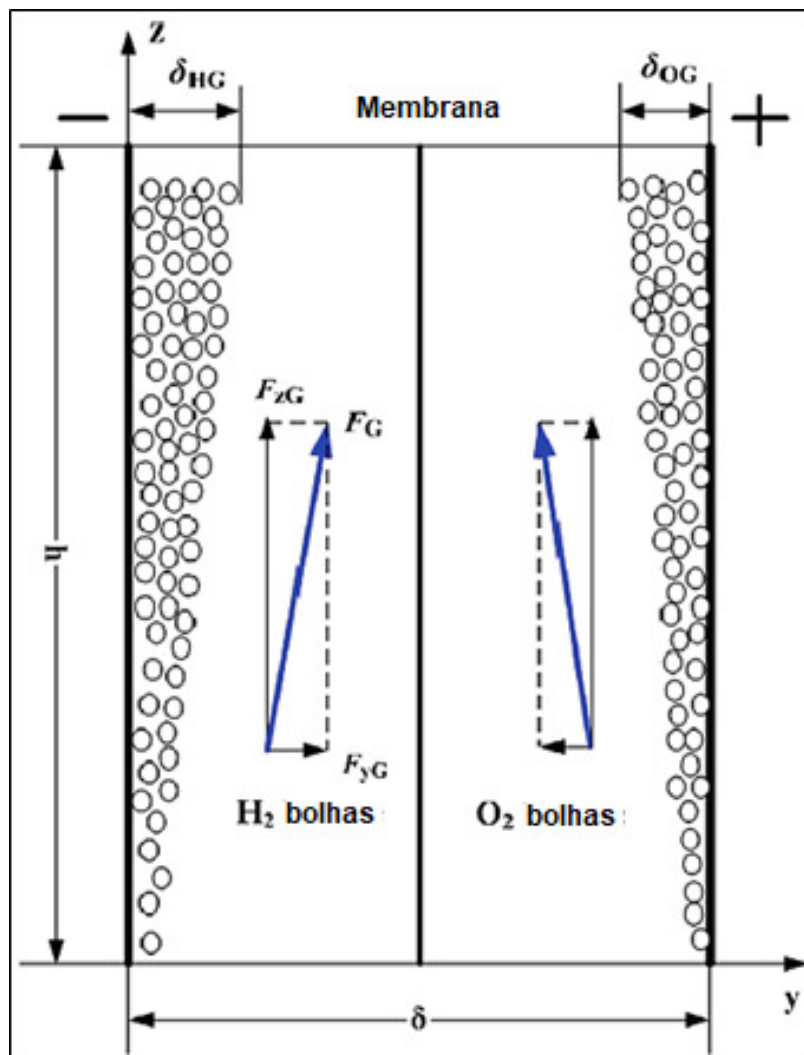
O campo de super-gravidade promove o desprendimento de bolhas e diminui a cobertura de bolhas na superfície do eletrodo, então, o sobrepotencial de reação e a queda de tensão ôhmica são reduzidos devido à alta área ativa.

Os valores relativos de volume crítico e força de flutuabilidade de bolhas sob condição de gravidade normal e de super-gravidade ($G=200$) foram calculados com base na teoria da nucleação. Sob super-gravidade, o volume crítico de bolhas foi de apenas 0,094 vezes maior, enquanto que a força de flutuabilidade foi 18,8 vezes maior, comparados àqueles sob condição de gravidade normal.

Mat e Aldas [[A17], apud [44]] também demonstraram que a taxa de evolução do gás foi aumentada com menores diâmetros de bolhas devido a maior velocidade do fluido. Maior força de flutuabilidade e bolhas de menor volume sob super-gravidade são favoráveis para a rápida separação de bolhas de células eletrolíticas. Como resultado, a espessura da camada de bolha (δ_{HG} e δ_{OG}) na

vizinhança de ambos eletrodos, cátodo e ânodo, sob super-gravidade (Figura 29) são menores do que aqueles (δ_H e δ_O) sob condição de gravidade normal (Figura 18). Portanto, a resistência eletrolítica e a queda de tensão ôhmica devido à dispersão de bolhas no eletrólito são reduzidas pelo campo de super-gravidade. Embora a economia de energia da eletrólise da água com campo de super-gravidade seja examinada quantitativamente, o mecanismo aprimorado só é discutido qualitativamente com base na separação de bolhas. Uma compreensão adicional sobre o efeito melhorado da eletrólise de água sob campo de super-gravidade deve ser feita quantitativamente, como a fração de vazio, cobertura de bolhas, super-solubilidade, etc.

Figura 29 – Esquema da Camada de Bolhas Formada na Proximidade da Superfície do Eletrodo sob Ação do Campo de Super Gravidade



Fonte: Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

A economia de energia na eletrólise da água é alcançada sob super-gravidade, mas, a obtenção de super-gravidade estável é uma questão urgente. Assim, a energia necessária para obter um campo de super-gravidade deve ser menor do que a energia salva para atender à finalidade do aplicativo.

Cheng e cols [[A16], apud [44]] estimou que a economia de energia potencial foi de até 30 kW em uma célula eletrolítica de 100 kA, enquanto a energia era de apenas 2 kW para super gravidade. A fim de maximizar a economia de energia da eletrólise da água sob super gravidade, duas estratégias inovadoras podem ser consideradas:

- 1) Primeiro, com base no uso da energia eólica: o excesso de eletricidade produzido no pico do período é fornecido para realizar a eletrólise de água para a produção de hidrogênio. As lâminas da turbina eólica são construídas para células para eletrolize da água. O campo de super gravidade é obtido nas células eletrolíticas pela rotação das lâminas da turbina eólica. A energia eólica é transformada adequadamente em energia elétrica e hidrogênio.
- 2) Em segundo lugar, os corpos de transporte veículos (como carro, ônibus e outros) podem ser cobertos por um filme fino de células solar para gerar energia elétrica. O campo de super gravidade é obtido por rotação das rodas que são construídas para células eletrolíticas. O hidrogênio da eletrólise da água é transformado em energia elétrica por célula a combustível para conduzir veículos.

No entanto, as concepções são muito recentes e a viabilidade precisa ainda ser verificada.

Os campos externos promovem o desengate de bolhas de célula eletrolítica e melhora a transferência de massa. Assim sendo, a eletrólise da água é intensificada cineticamente e a energia para a produção do hidrogênio é economizada. No entanto, o custo e a energia para construir e conduzir os equipamentos para campos externos devem ser considerados de forma abrangente.

3.8.7 Nova composição eletrolítica

Aditivos no eletrólito

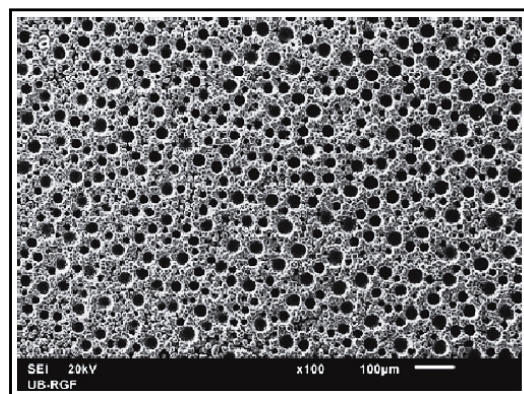
Para reduzir o consumo de energia da eletrólise da água, a maioria dos estudos estão focados em materiais de eletrodo, intensidade de processo e nova célula eletrolítica. No entanto, poucos estudos são dedicados ao eletrólito que é, geralmente, uma solução de KOH, NaOH ou H₂SO₄ para eletrólise de água convencional. Adicionando compostos ativadores *in situ* no eletrólito podem ser obtidos eletrodos altamente ativos que possuem excelente estabilidade.

Na última década, ativadores iônicos adicionados em eletrólitos têm atraído cada vez mais atenções. A maioria dos ativadores iônicos para a reação de evolução do hidrogênio é composta por etilenodiamina – baseado em complexo de metal clorido ([M (en)₃] Cl_x, M=Co, Ni) e Na₂MoO₄ ou Na₂WO₄. Durante a eletrólise, compostos metálicos são eletrodepositados *in situ* na superfície do cátodo e exibem melhor atividade catalítica para a reação de evolução do hidrogênio do que aquelas eletrodepositado *ex situ*.

Stojic e cols [[A18], apud [44]] adicionaram complexo de cloreto ([Co (en)₃] Cl₃) tris (etilenodiamina) cobalto (III) ou complexo de cloreto de cobalto (III) ([Co (tn)₃] Cl₃) tris (trimetilenodiamina) em solução de KOH para catalisar a reação de evolução do hidrogênio. A economia de energia foi de até 10%, em comparação com o de eletrólito não ativado. O motivo é atribuído por dobrar o efeito eletrocatalítico do filme metálico com alta área de superfície na superfície do eletrodo e nos ligantes do complexo orgânico no eletrólito.

Nikolic e cols [[A19], apud [44]] usaram a mistura de tungstato de sódio e [Co (en)₃] Cl₃ como ativador iônico e a redução do requerimento de energia é de cerca de 15%. O mecanismo de aprimoramento da eletrólise da água é o efeito sinérgico de Co e W na superfície do eletrodo devido a alta área específica da superfície (Figura 30).

Figura 30 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) do Cátodo após o Processo Eletrolítico com Densidade de Corrente de 30 mA cm⁻² por 5 h



Fonte: Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

Tasic e cols [[A20], apud 23] usaram Na_2MoO_4 e $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ como ativadores iônicos e demonstraram que os motivos das excelentes propriedades catalíticas não são apenas devido a alta área superficial, mas, também ser um efeito catalítico verdadeiro.

Além dos ativadores iônicos, Wei e cols [[A21], apud [44]] adicionaram hexadeciltri-brometo de metilamônio (HTMAB), tensoactivo catiônico, em um eletrólito de H_2SO_4 para melhorar a eletrólise da água. Eles descobriram que HTMAB inibiu a reação da evolução do hidrogênio e promoveu reação de evolução do oxigênio. No entanto, o aumento da taxa de evolução de oxigênio foi maior do que a redução da taxa de evolução do hidrogênio. O efeito semelhante do surfactante sobre a reação de evolução do oxigênio também foi relatado em outros artigos [[A22] e [A23], apud [44]]. O motivo é atribuído ao aumento da taxa de produção de H_2O_2 . Portanto, é possível para obter H_2O_2 em vez de O_2 no ânodo durante a eletrólise da água em eletrólito ácido.

A idéia de que adicionar compostos catalíticos em eletrólitos *in situ* para aumentar a reação de evolução do gás é um método eficiente deve-se ao baixo custo e operação simples. A reação redox dos compostos orgânicos na superfície do eletrodo deve ser evitada. Tensoativos (surfactantes) que ajustam a molhabilidade dos eletrodos para acelerar o desprendimento de bolhas também devem ser desenvolvidos e aplicados.

Eletrólito água/Líquido iônico

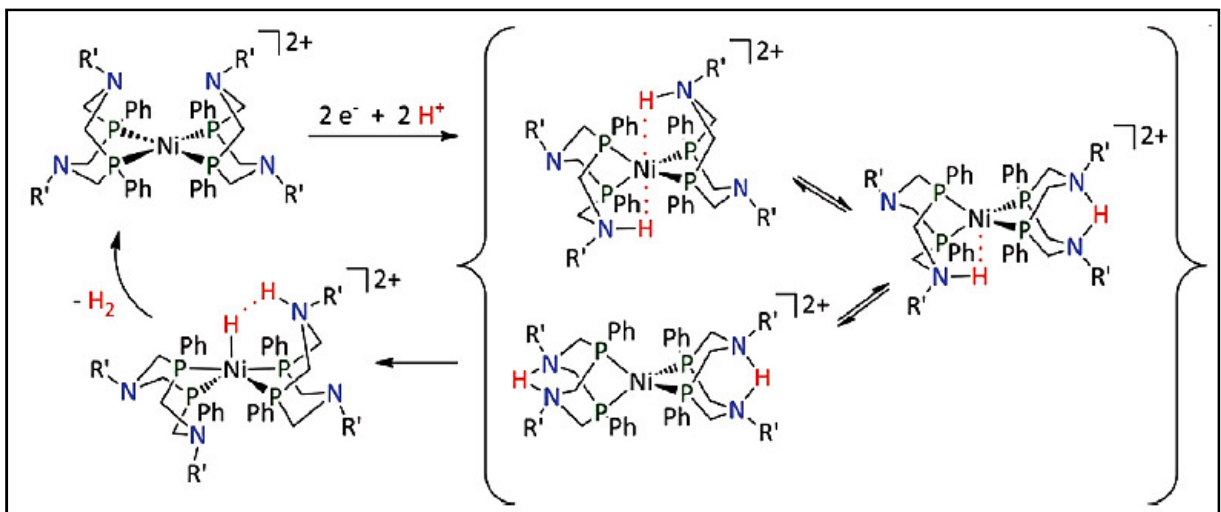
Na eletrólise de água convencional, reagentes corrosivos como NaOH , KOH e H_2SO_4 , são geralmente utilizados como sais e ácidos condutores. Eletrodos metálicos como catalisadores sofrem de uma séria destruição em eletrólitos corrosivos e perdem atividade catalítica. Assim sendo, a baixa estabilidade de eletrodos metálicos é outro grande problema da eletrólise da água. Os líquidos iônicos exibem boa condutividade e são quimicamente inertes para eletrodos metálicos.

Souza e cols [[A24], apud [44]] usaram BMIBF_4 como eletrólito condutivo para a produção de hidrogênio por eletrólise da água. A atividade catalítica dos eletrodos não foi afetada. O mecanismo da reação de evolução do hidrogênio foi consistente em ouro, molibdênio, níquel, eletrodos de titânio e platina. Além disso,

material de eletrodo, tipos de líquido iônico e a concentração em água foram otimizados. A melhor eficiência de cerca de 99% foi obtida na solução de 10% em volume de BMIBF₄ e 90% em volume de água. Considerando a eficiência, o custo e estabilidade da produção de hidrogênio, o eletrodo de Molibdênio foi extremamente atraente, até mesmo se destacando ao eletrodo de Platina.

Pool e cols [[A25], apud [44]] projetaram um eletrocatalizador molecular ($[\text{Ni}(\text{P}_2\text{N}_2)_2](\text{BF}_4)_2$) como meio em um eletrólito líquido/água iônico altamente ácido para promover a redução de prótons para H₂. O ciclo catalítico para produção de hidrogênio é mostrado na Figura 31.

Figura 31 – Ciclo Catalítico para Produção de Hidrogênio Mediado por Complexos



Fonte: Wang, M., Wang, Z., Gong, X. e Guo, Z., 2014[44]

A reação da evolução do hidrogênio foi melhorada, obviamente devido a redução do sobrepotencial em comparação com a do acetonitrilo com dimetilformamídiu trifluorometanossulfonato e água. Contudo, a viscosidade do líquido iônico é grande, o que afeta negativamente a taxa de transporte de íons. A densidade de corrente, ou seja, a taxa de produção de hidrogênio também é baixa em sistema água/líquido iônico.

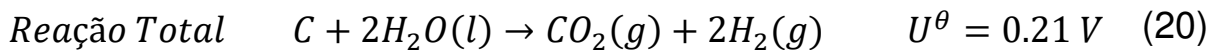
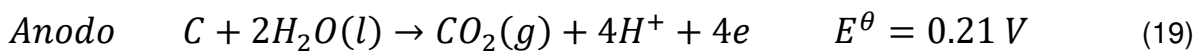
3.8.8 Novo sistema para eletrólise da água

Elementos externos e aditivos podem melhorar a cinética da eletrólise da água para produção de hidrogênio. A queda de tensão ôhmica ($i^*\Sigma R$) e o sobrepotencial de reação (η) diminuem devido ao desprendimento mais rápido de bolhas nas células eletrolíticas e a maior taxa de evolução do gás. No entanto, a tensão de decomposição termodinâmica (U^0) não é alterada. Assim, é um método

promissor a elevação da temperatura ou mudança da rota de reação para diminuir a tensão de decomposição teórica de água para maximizar a economia de energia.

Eletrólise de água assistida por carbono

A eletrólise de água assistida por carbono (CAWE) para a produção de hidrogênio foi sugerida por Coughlin e Farooque há 30 anos [[A26], apud [44]]. Em eletrólito ácido, o hidrogênio ainda é produzido no cátodo, como mostrado na equação (5). A equação (6) para a reação no ânodo é substituída pela equação (19):



Em comparação com a eletrólise de água convencional, o carbono é oxidado para CO₂ no ânodo em vez da reação de evolução do oxigênio. Para eletrólise da água convencional, a tensão teórica de decomposição da água é 1,23 V de acordo com a equação (9) e consumo de energia para a produção de hidrogênio é de 237,2 kJmol⁻¹.

A escolha interessante é a oxidação eletroquímica parcial do carvão no anodo para produzir pequenos compostos moleculares valiosos. Nesse caminho, são evitadas as emissões de CO₂, gases de efeito de estufa. Enquanto isso, a melhor economia da eletrólise da água baseada no carvão é alcançada com base na produção de hidrogênio no cátodo e hidrocarbonetos orgânicos no ânodo. No entanto, o controle seletivo da oxidação do carvão para os produtos alvo constituem o problema mais difícil

Para o CAWE, a tensão de decomposição teórica e o consumo de energia são apenas 0,21 V e 40,2 kJ mol⁻¹, respectivamente. Considerando o sobrepotencial da reação e a queda de tensão ôhmica, a tensão de decomposição inicial da água geralmente é maior do que 0,45 V. Geralmente, fontes de carbono para a reação anódica são grafite, carvão ativado e carvão.

Coughlin e Farooque [[A27], apud [44]] descobriram que a tensão de operação real era de 0,8-1,0 V para a produção prática de hidrogênio utilizando o

carvão como fonte de carbono. Ou seja, o consumo real de energia do CAWE é de apenas 1/3 a 1/2 da energia para eletrólise de água convencional. Aparentemente, o custo da produção do hidrogênio é reduzido. No entanto, a composição e estrutura do carvão é muito complicado. Além disso, os elementos C, S, O, N e os metálicos (M) também existem abundantemente em várias formas, como $3OH$, $-COOH$, $-S-$, $-NH-$, MO_x , MS_y e assim por diante.

3.9 Aproveitamento do oxigênio no sistema de eletrólise da água

Além do hidrogênio, o oxigênio também é produzido na eletrólise da água, numa proporção de aproximadamente 7,93 vezes mais massa de oxigênio que de hidrogênio, apesar de em termos volumétricos, nas mesmas condições de temperatura e pressão, o hidrogênio ter o dobro de volume em relação ao oxigênio.

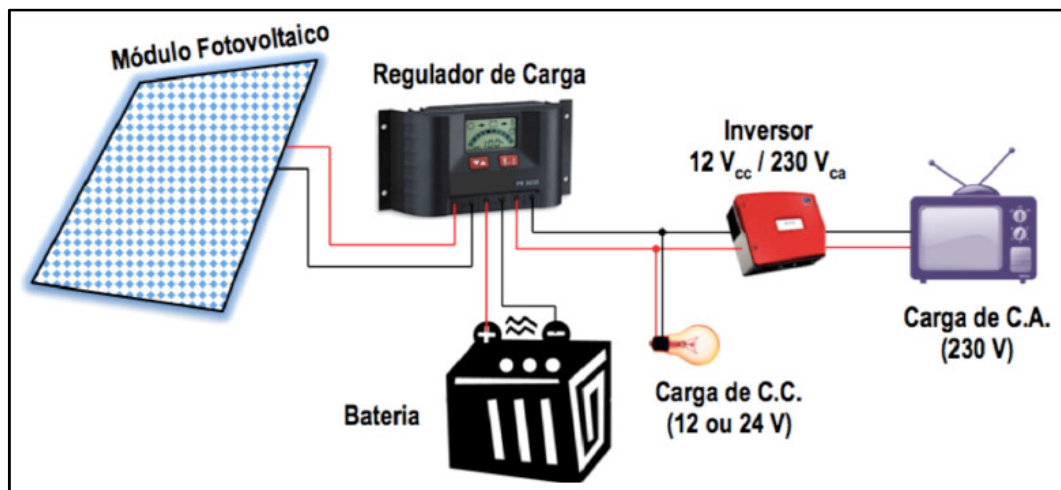
Estudos sobre a utilização do oxigênio são realizados no sentido de tentar diminuir poluentes[45] – [46], como o monóxido de carbono e o óxido nítrico, numa combustão de combustíveis a base de hidrocarbonetos.

3.10 Sistema autônomo de geração elétrica com painel solar

O sistema de geração autônomo[47] é aquele em que a energia elétrica gerada pelos painéis fotovoltaicos não realimenta a energia fornecida pela concessionária.

A energia gerada normalmente é armazenada em baterias químicas para posterior utilização. A Figura 32 mostra um sistema autônomo convencional no qual podem variar a quantidade de painéis e também a de baterias que compõem o banco.

Figura 32 - Sistema autônomo convencional



Fonte: Carneiro, J., 2009[47]

3.10.1 Controlador de carga

Nos sistemas fotovoltaicos autônomos, a tensão nos terminais do painel fotovoltaico deve ser compatível com a tensão nominal da bateria; na verdade, a tensão do painel deve ser superior à tensão da bateria[47].

Como a tensão nos terminais do painel fotovoltaico também depende do valor da temperatura, é importante garantir que, para temperaturas elevadas, a tensão gerada seja suficientemente alta para salvaguardar o carregamento das baterias. Por outro lado, para valores baixos de temperatura, é necessário garantir que a tensão do painel fotovoltaico não supere a tensão de carga da bateria.

Deste modo, a utilização de um controlador de carga tem como principal função a manter a tensão da bateria dentro de parâmetros adequados e, por conseguinte, sua proteção contra a ocorrência de sobrecargas.

Na eventualidade da tensão no painel ser superior à tensão da bateria, o controlador de carga evita que a bateria descarregue através do painel, utilizando-se díodos de bloqueio que evitam a passagem de corrente inversa.

Como a tensão máxima de carga e a tensão mínima de descarga da bateria dependem do seu estado de carga (isto é, da sua quantidade de carga elétrica), o controlador de carga contém um circuito de controle que avalia em cada instante a tensão, a corrente e a temperatura da bateria. Estas informações são devidamente processadas de modo a serem gerados sinais de controle para um circuito de comutação.

As principais funções atribuídas aos controladores de carga das baterias são as seguintes:

- Assegurar o carregamento da bateria;
- Evitar a sobrecarga da bateria;
- Bloquear a corrente inversa entre a bateria e o painel;
- Prevenir a ocorrência de descargas profundas.

É importante salientar que os controladores de carga nem sempre conseguem efetuar da melhor forma o aproveitamento da energia solar disponível.

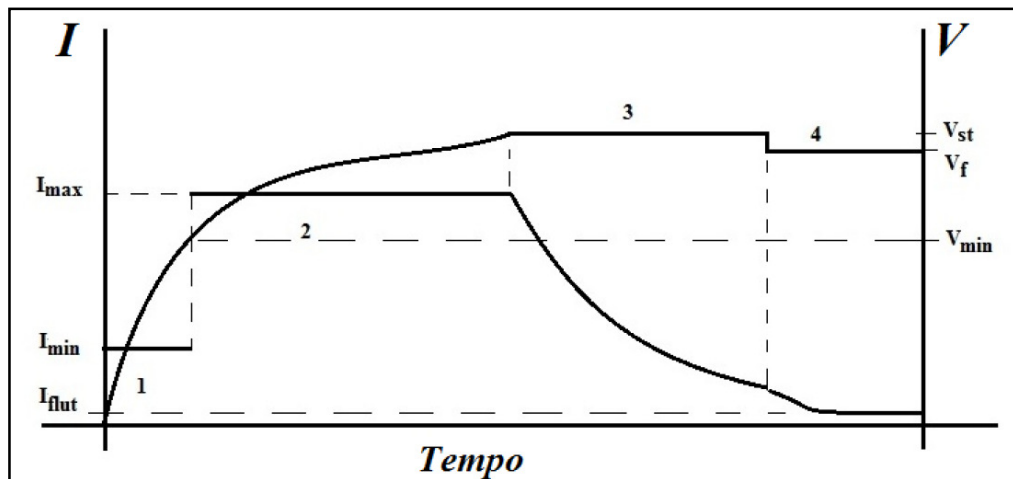
Em muitas situações, as perdas de energia podem ser da ordem de 10% a 40%, dependendo do valor da tensão da bateria, da radiação incidente e da temperatura. Contudo, estas perdas podem ser evitadas por meio da utilização de um regulador de potência máxima (MPP) que consiste essencialmente num conversor CC/CC regulado.

3.10.2 Atuação do controlador de carga

A Figura 33 mostra o método do processo de carregamento de uma bateria utilizando um controlador de carga a dois níveis de tensão.

Numa bateria inicialmente descarregada, é aplicada ao primeiro estágio uma corrente mínima controlada, I_{min} , para se evitar picos de corrente e formação excessiva de gases. Esta etapa é mantida até que a bateria atinja uma tensão mínima de trabalho, V_{min} .

Figura 33 - Método de dois níveis para carregamento de baterias



Fonte: Bastos, R. F., 2009[48]

Quando esta tensão mínima, V_{min} , é alcançada, a bateria inicia o processo de carga na segunda etapa, injetando a corrente de carga desejada, I_{max} . Com a injeção de uma corrente de carga elevada, a tensão tende a subir a uma taxa proporcional à corrente no momento no qual ela atinge o valor máximo permitido pela bateria, V_{st} , a terceira etapa é iniciada fixando-se este valor de sobretensão na bateria.

A terceira etapa tem a função de reduzir o tempo de carga por meio da regulação de uma sobretensão, V_{st} . Como a tensão é fixa, a corrente de carga inicia um processo de queda à medida que a bateria se aproxima da carga completa.

Quando a carga completa é atingida, inicia-se a quarta etapa que tem a função de compensar a auto descarga da bateria aplicando-se uma tensão de flutuação, V_f , pois, a bateria está carregada e não está em operação.

Após o uso da bateria, caso o processo de carga se inicie com uma carga diferente de zero, o processo necessita ser reiniciado a partir da segunda etapa.

Este método une as melhores características do método de corrente constante e do método de tensão constante, pois, limita a corrente no início do carregamento, evitando aquecimento, e limita a tensão ao final do processo, não permitindo sobretensões.

3.10.3 Baterias chumbo-ácido estacionárias

A bateria estacionária (Figura 34) é projetada para oferecer quantidade constante de corrente por um longo período, além de poder ser descarregada completamente diversas vezes[49]. São ideais para diversas aplicações[50], em diferentes setores: telecomunicações, geração, transmissão e distribuição de energia, *nobreaks*/estabilizadores, refinarias (*onshore*), oleodutos, vigilância eletrônica, etc.

Figura 34 - Baterias estacionárias



Fonte: Autor da dissertação

Quando a bateria atinge a tensão de 10,5 V, o controlador de carga corta o fornecimento de energia para o sistema que está sendo alimentado. Esta tensão é um dos parâmetros programáveis do controlador de carga. Então, se utilizarmos 10,5 V como tensão limite para descarga, os tempos, exibidos na Tabela 6, serão mantidos, bem como a vida útil da bateria de 4 anos[49], aproximadamente, 1500 ciclos.

Tabela 6 - Correntes de descarga [A] em diferentes regimes a 25°C (tensão final 10,5 V)

Modelos	Horas															Minutos			
	100	20	20	9	8	7	6	5	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	45	30	15
UPMF300	0,3	1,3	2,4	2,6	2,9	3,3	3,8	4,4	4,9	5,4	6	7	8,2	10	12,8	18	21	25	40
UPMF500	0,4	1,8	3	3,3	3,7	4,2	4,9	5,8	6,2	6,8	7,6	8,6	9,9	12	15	20	25,3	33	52
UPMF700	0,5	2,3	4,1	4,5	5	5,6	6,5	7,5	8,2	9,2	10	11,5	13,6	16,3	21	27	32	43	65
UPMF1000	0,7	3	5,4	5,8	6,4	7,3	8,2	9,8	10,5	11,5	12,5	14,5	17	19	25,2	35	42,5	55	84
UPMF1500	0,93	4	7,6	8,2	9	10	11,5	13,2	14,5	16	18,2	21	25	29,5	38	54	69	90	130
UPMF2000	1,2	5,3	9,4	10,2	11,5	13	14,5	17	18,4	20,3	22,6	25	29,5	34,5	44	60	75	96	150
UPMF2500	1,7	7,5	13	14,4	16,2	18	20	23	25	28	31	34	40	47	58	81	99	130	200
UPMF3000	1,9	8,5	15,6	17	19	21,4	24,7	28	30	33	36	41	48	57	72	95	112	152	231
UPMF4001	2,4	11	20	21,5	24	26,5	30	35	38	41,5	46	52	60	72	90	120	145	191	290

Fonte: UNICOPA, 2018[49]

Como descrito anteriormente no item 3.10.1, a função do controlador de carga, principalmente, é a preservação da vida útil da bateria por meio do controle das tensões de carga e do nível de tensão mínimo em que esta desliga e da tensão entregue a carga.

3.11 Características elétricas de uma célula eletroquímica

3.11.1 Circuito elétrico equivalente de uma célula eletroquímica

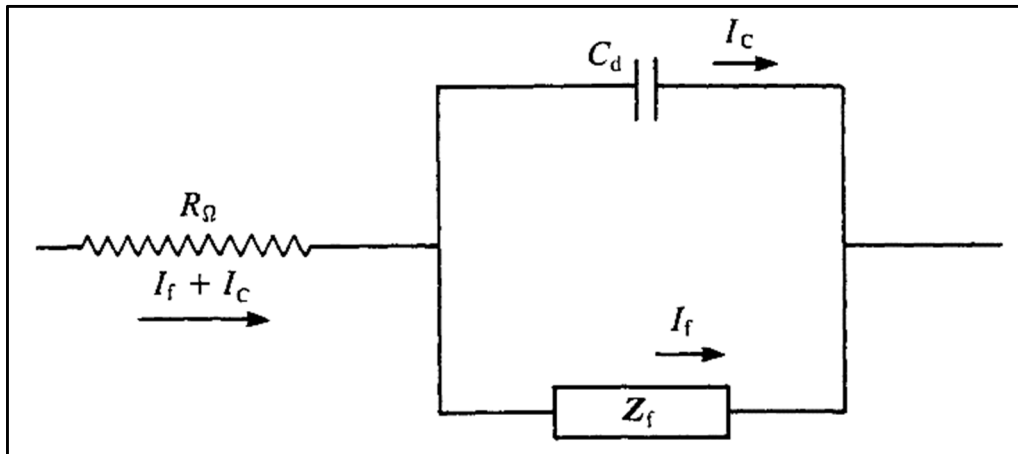
Qualquer célula eletroquímica pode ser representada em termos de um circuito elétrico equivalente formado pela combinação dos três componentes eletrônicos passivos¹² básicos: resistores, capacitores e indutores, sendo que este último somente nos casos de frequências muito altas[51]. Este circuito deve conter, no mínimo, componentes para representar:

- a dupla camada: um capacitor puro de capacitância C_d
- a impedância do processo faradaico Z_f
- a resistência não-compensada R_Ω que é, geralmente, a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e o de referência

A combinação destes elementos é mostrada na Figura 35, na qual R_Ω é a resistência da solução, contatos e material dos eletrodos, Z_f é a impedância do processo no eletrodo e C_d é a capacitância da dupla camada[51].

¹² Classe de componentes passivos são aqueles que não produzem potencial elétrico (tensão) e nem corrente elétrica[52].

Figura 35 - Circuito elétrico equivalente de uma célula eletroquímica para um eletrodo simples

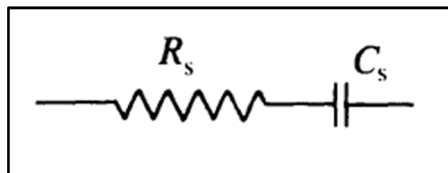


Fonte: Brett, C. e Brett, A. M., 1994[51]

A impedância Z_f pode ser subdividida de duas maneiras equivalentes[51]:

1. Subdivisão em uma resistência, R_s , em série com uma pseudo capacitância, C_s , de acordo com a Figura 36

Figura 36 – Impedância Z_f : R_s em série com C_s

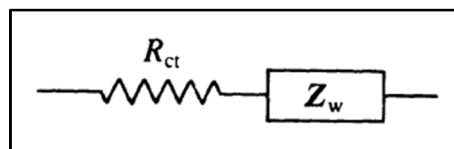


Fonte: Brett, C. e Brett, A. M., 1994[51]

Esta configuração (Z_s) geralmente é utilizada para estudo dos processos no eletrodo no qual utiliza-se o princípio do equilíbrio entre a célula eletroquímica em estudo e a impedância variável Z_s (ponte de Wheatstone).

2. Subdivisão em uma resistência medindo a resistência à transferência de carga (*charge transfer*), R_{ct} , e uma impedância que mede a dificuldade do transporte de massa das espécies eletroativas, chamada de impedância Warburg, Z_w , de acordo com a Figura 37

Figura 37 – Impedância Z_f : R_{ct} em série com Z_w



Fonte: Brett, C. e Brett, A. M., 1994[51]

Então, para reações favoráveis cineticamente, $R_{ct} \rightarrow 0$ e Z_w predomina, e, para reações que não são favoráveis cineticamente, $R_{ct} \rightarrow \infty$ e R_{ct} predomina. Este circuito é chamado de circuito Randles.

3.11.2 Componentes eletrônicos passivos

Os três componentes eletrônicos passivos[52], resistores, capacitores e indutores, quando submetidos a um potencial elétrico alternado, representam impedâncias elétricas, Z .

Resistores

Os resistores são dispositivos que dificultam a passagem da corrente elétrica através de uma resistência dada por características físicas, tais como material do qual é feito, dimensões (área da seção transversal e comprimento), fornecendo uma resposta linear da corrente em relação à tensão aplicada quando ôhmica (quando depende também da temperatura, o resistor é classificado como não-ôhmico). O resistor possui resposta apenas real, em ambos os casos, isto significa que seu valor de resistência, R , é independente da frequência do sinal aplicado ao sistema. A impedância Z do resistor possui apenas a componente (real) e é representada por:

$$Z_R = R.$$

Os outros dois dispositivos, capacitor e indutor, têm valores imaginários, ou seja, são dependentes da frequência do sinal de entrada do sistema[53].

Capacitores

Os capacitores são dispositivos capazes de armazenar energia em forma de um campo eletrostático. Sua construção regular é constituída de dois condutores elétricos em forma de placas separadas por um material isolante (dielétrico), sendo que estes condutores tem a capacidade de acumular e descarregar cargas, capacidade esta denominada de capacitância, C . O capacitor é um componente que responde ao estímulo de um potencial elétrico alternado com frequência ω , ou seja, depende da frequência e atrasa o sinal de tensão em relação a corrente. É composta por uma reatância capacitiva[54], ωC , sendo que a impedância do capacitor consiste basicamente de um valor imaginário, j . Esta impedância é representada por:

$$Z_c = \left(\frac{1}{\omega C}\right)j$$

Indutores

O indutor é um dispositivo que armazena energia em forma de campo magnético e, assim como o capacitor, responde a potenciais elétricos alternadas (é

dependente da frequência), porém, com o comportamento de adiantar o sinal de tensão em relação a corrente[55]. É constituído basicamente por várias espiras de um material condutor com superfície isolada ao redor de uma peça de material ferromagnético que direcionará as linhas de força, concentrando dessa forma o campo magnético que armazenará a energia[55], sendo a indutância, L , a razão entre o fluxo magnético e a corrente elétrica que o gerou. A impedância do indutor é representada pela reatância indutiva, ωL , também imaginária, caracterizada por:

$$Z_L = (\omega L)j$$

3.11.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)[51]-[52]-[56] permite caracterizar eletricamente um sistema eletroquímico pela aplicação de um potencial elétrico variável (tensão) e medição da resposta pela corrente, obtendo-se a impedância deste sistema. A partir desta impedância, o sistema em estudo pode ser modelado como um circuito elétrico equivalente, do tipo capacitivo e/ou indutivo e/ou resistivo, ligados em série ou paralelo, representando os fenômenos eletroquímicos que ocorrem neste sistema.

As transferências de elétrons na superfície do eletrodo são causadas por reações eletroquímicas que envolvem principalmente a resistência do eletrólito, adsorção de espécies eletroativas, transferência de carga na superfície do eletrodo e transferência de massa da solução até a superfície do eletrodo. Cada um destes processos pode ser considerado como um componente ou circuito elétrico[57]. Quando a técnica EIE é empregada num eletrodo utilizado numa eletrólise, por exemplo, sua superfície dará uma resposta resistiva à aplicação da tensão de baixa amplitude em diversos valores de frequência

Dentre algumas das vantagens[57] do uso da técnica EIE podemos citar a utilização de sinais de pequena amplitude que não perturbam as propriedades do eletrodo, a possibilidade de estudar reações de corrosão com medição de taxas de corrosão em meios de baixa condutividade e a possibilidade de medir simultaneamente a resistência de polarização e capacitância da dupla camada.

Oliver Heaviside[52]-[56]-[58] forneceu a base para o desenvolvimento desta técnica com estudos de circuitos elétricos com impedâncias resistiva, capacitiva e indutiva, modelando o comportamento destes componentes e suas respostas

quando submetidos a transitórios elétricos, fazendo uso da técnica de linearização de expressões matemáticas para resolução de equações diferenciais.

A técnica EIE surgiu com os experimentos realizados por Walther Hermann Nernst[52], em 1894, a partir da utilização da ponte de Wheatstone para a aplicação de estímulos elétricos e com o objetivo de realizar medida das propriedades elétricas de soluções aquosas, soluções orgânicas e diferentes materiais dielétricos.

A EIE foi se aprimorando com o passar do tempo através da associação de teorias e modelos já existentes com as expressões de impedância eletroquímica.

Emil Gabriel Warburg[52] associou expressões de impedância eletroquímica com a teoria de difusão de Adolf Fick[59].

Contribuições para a implementação de análise de dados de Bode[60] e Nyquist foram desenvolvidas e incorporadas a EIE no período de 1952 a 1972.

A partir da segunda guerra mundial[61], a EIE teve um grande destaque e aumento em sua utilização principalmente na área de análise de materiais e de meios eletroquímicos devido ao grande impulso proporcionado pela evolução tecnológica com foco na criação de dispositivos armazenadores e geradores de energia tais como baterias de íons de lítio, células fotovoltaicas e células a combustível.

Atualmente, a EIE tem sido cada vez mais utilizada por pesquisadores do mundo inteiro e em uma abrangente gama de aplicações, desde equipamentos industriais até materiais orgânicos e sistemas biológicos, uma vez que existe uma alta demanda de pesquisas sobre a caracterização dos materiais e seu comportamento em meios variados. Dessa forma é possível extrair a melhor solução para a tecnologia em estudo visando maior confiabilidade, eficiência e sustentabilidade na elaboração de novos projetos.

Existem, atualmente, três tipos de estímulos elétricos que são aplicados no ensaio de EIE[61]. O primeiro consiste em um estímulo do tipo degrau unitário em que o nível de potencial é nulo para instantes anteriores a uma determinada referência ($V(t) = 0$ para $t < 0$) e possui um determinado valor constante para instantes posteriores a essa mesma referência ($V(t) = V_0$ para $t > 0$). O segundo sinal consiste em um ruído aleatório (*white noise*) e o terceiro e mais comumente utilizado consiste na aplicação de um sinal senoidal de baixa amplitude em diferentes valores de frequência.

A partir dos dados coletados, são elaborados dois principais gráficos para análise, o gráfico de Bode e o de Nyquist.

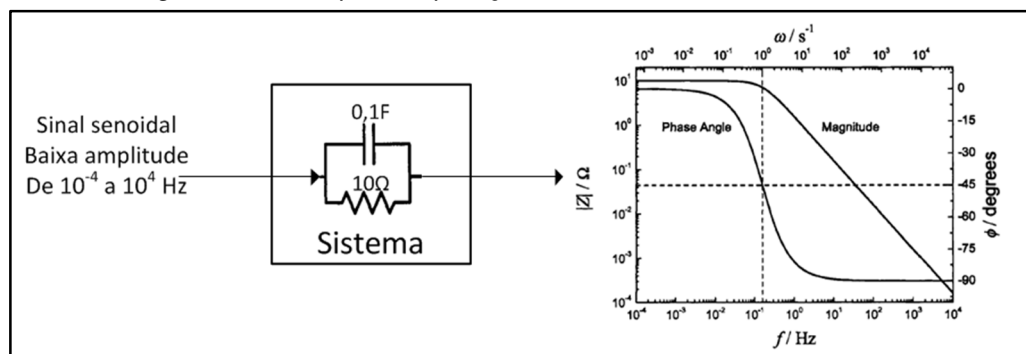
O gráfico de Nyquist apresenta a impedância resultante de suas componentes cartesianas: impedância imaginária (ordenada) e impedância real (abscissa), que ocorrem sobre a superfície do eletrodo.

O gráfico de Bode é dividido em duas curvas. No eixo da ordenada, ficam as curvas de módulo da resultante da impedância e a curva de fase entre a componente capacitiva e a resistiva. Na abscissa do gráfico de Bode é representada a frequência do sinal senoidal de tensão que foi aplicado.

Brett[51], Barsoukov[61] e Carvalho[62] mostram em seus trabalhos que, com o estudo das curvas de Nyquist e Bode, é possível definir as principais características e fenômenos da superfície dos eletrodos.

A Figura 38 exemplifica um ensaio de EIE, que consiste na aplicação de um sinal conhecido na entrada de sistema eletroquímico com a coleta de dados referente à saída do sistema: um sinal senoidal de baixa amplitude e frequências variadas foi parametrizado por software e aplicado por um galvanostato/potenciostato a um sistema desconhecido e como resultado gerou o gráfico de Bode representando a saída do sistema.

Figura 38 - Exemplo da aplicação do sistema EIE em um sistema



Fonte: Takara, M. E. e Saliba-Silva, A. M., 2016[63]

Com os dados de entrada e saída conhecidos, é possível modelar o circuito equivalente elétrico do sistema eletroquímico em análise e compará-lo a modelos já conhecidos para investigar fenômenos presentes e propriedades do sistema[58].

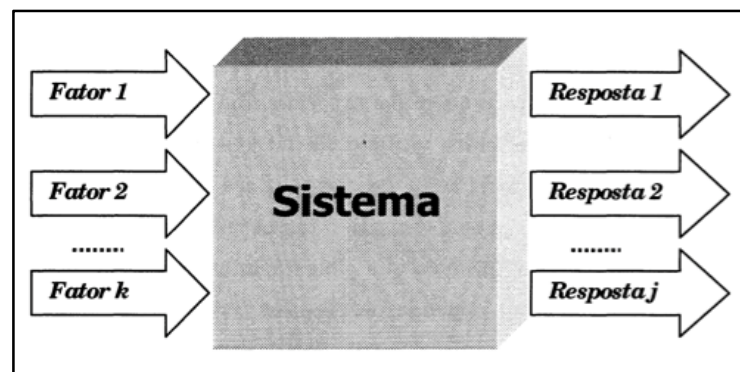
3.12 Planejamento estatístico

Na construção e estudo de um eletrolisador otimizado, como o proposto neste trabalho, torna-se importante a verificação da interrelação entre os fatores quantitativos e qualitativos que influenciam a produção de hidrogênio. Por exemplo, a impedância elétrica do sistema (eletrodos + eletrólito + membrana de separação) influencia fortemente a corrente elétrica do eletrolisador, parâmetro este importante para a produção do hidrogênio. Por sua vez, a impedância é função de fatores como distância entre catodo e anodo, concentração do eletrólito, área de exposição e tipo de material dos eletrodos.

Em estatística, diz-se que se está interessado em descobrir como a resposta (rendimento da produção dos gases) depende de fatores, sejam quantitativos (impedância), como qualitativos (tipo de material dos eletrodos), ou seja, um sistema pode ser representado por uma função (em princípio desconhecida), ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída)[64].

A Figura 39 mostra um esquema de abordagem desse tipo de investigação:

Figura 39 – Esquema de um sistema como uma função que liga fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída)



Fonte: Barros Neto, B., Scarminio, I. S. e Bruns, R. E., 2001[64]

Um certo número de fatores, F_1, F_2, \dots, F_k , atuando sobre o sistema em estudo, produz as respostas R_1, R_2, \dots, R_j . O sistema atua como uma função desconhecida em princípio, o que justifica os experimentos, que opera sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída as respostas observadas. O objetivo do experimento é descobrir essa função, ou pelo menos, obter uma aproximação satisfatória desta. Com esse conhecimento, poder-se-á entender melhor a natureza da reação em estudo e escolher as melhores condições de operação do sistema.

No planejamento de qualquer experimento, a primeira coisa que se deve fazer é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse[65]. Os fatores, em geral, são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar. Podem ser qualitativos, como o tipo de eletrólito e de material do eletrodo ou quantitativos, como a concentração e a distância entre os eletrodos. Às vezes, num determinado experimento existem fatores que podem afetar as respostas, mas, que não se tem condições de, ou não se está interessado em, controlar.

Após a identificação de todos os fatores e respostas, é necessário definir com o máximo de clareza o objetivo que se pretende atingir, para se escolher o planejamento mais adequado. Por exemplo, qual o tipo de material de eletrodo será o mais viável para a construção de um eletrolisador de baixo custo que possa atender as necessidades de produção de gases. Ou qual a concentração do eletrólito mais adequada para se atingir o rendimento máximo da produção.

O planejamento dos experimentos, ou seja, a especificação detalhada de todas as operações experimentais que devem ser realizadas, vai depender do objetivo particular que se deseja atingir. Objetivos diferentes precisarão de planejamentos diferentes.

Projeto Fatorial

Um dos tipos de planejamento é o fatorial com níveis[64], usado em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não muita influência sobre a resposta, ainda sem a necessidade de se descrever rigorosamente essa possível influência.

Este tipo de planejamento é mais simples de se executar e pode ser ampliado para planejamentos mais sofisticados se desejar conhecer melhor a relação entre a resposta e os fatores importantes.

Caso se esteja considerando um número de fatores relativamente grande, é possível que alguns deles não tenham influência significativa sobre a resposta e o planejamento complexo se tornaria um desperdício. O melhor seria fazer primeiro uma triagem para decidir quais os fatores que merecem um estudo mais aprofundado, utilizando um planejamento fatorial incompleto como o fatorial fracionário.

Quando vários fatores são de interesse em um experimento, um experimento fatorial deve ser usado, no qual, os fatores são variados conjuntamente nesses experimentos.

Em um experimento fatorial, em cada tentativa completa ou réplica do experimento, todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores são investigadas.

Para executar um planejamento fatorial, começa-se por especificar os níveis em que cada fator deve ser estudado, isto é, os valores dos fatores (ou as classes, nos casos qualitativos) a serem usados para fazer os experimentos.

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, é preciso fazê-lo variar de nível, manipulá-lo, e observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta. Como, para isso, precisa-se ter o fator em pelo menos dois níveis diferentes, pode-se concluir que o planejamento mais simples de todos é aquele em que todos os fatores são estudados em apenas dois níveis.

Para k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, um planejamento completo de dois níveis exige a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado de planejamento fatorial 2^k .

No caso do planejamento fatorial 2^k , pode-se, por exemplo, querer estudar o efeito do fator concentração em dois níveis, 3% e 5% e o efeito da distância entre eletrodos a 60 mm e 150 mm. Para fazer um planejamento fatorial completo, deve-se realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido (por exemplo: concentração de 5% e distância de 60 mm), é um ensaio experimental.

Para fazer o planejamento 2^2 , deve-se realizar ensaios e registrar as respostas observadas em todas as quatro possíveis combinações dos níveis escolhidos: (3%, 60 mm), (3%, 150 mm), (5%, 60 mm) e (5%, 150 mm). A lista dessas combinações, junto com as respostas obtidas nos experimentos, é chamada de matriz de planejamento. Com as respostas obtidas, pode-se estimar o erro experimental de uma resposta individual. A extensão desse erro é importante para se decidir se existem ou não efeitos significativos que possamos atribuir à ação dos fatores.

3.13 Eficiência energética

Na sociedade moderna da qual fazemos parte, praticamente todas as atividades exigem um consumo de alguma forma de energia, tais como a eletricidade, aquelas provenientes de hidrocarbonetos (gasolina, óleo diesel, gás) ou de insumos naturais (álcool, biomassa).

A energia pode ser usada de forma simples, como iluminação, aquecimento ou para movimentos, até em sistemas complexos como numa indústria, requerendo transformações energéticas primárias e secundárias. Essas transformações energéticas proporcionam não só o provimento da energia útil como também ocorre uma perda de energia durante o processo.

Assim, todo processo de transformação para obtenção de energia requer uma análise da sua eficiência, ou seja, da relação entre a energia produzida no processo pela energia requerida na sua produção (ou transformação energética). Podemos fazer uma analogia com o cálculo comumente realizado da eficiência de um automóvel no qual divide-se a quantidade de energia que o veículo proporciona com o seu deslocamento pela que estava contida no combustível originalmente.

No caso do hidrogênio, como ele é um vetor energético, isto é, não é uma fonte primária de energia, na natureza ele está sempre associado a outros elementos, não existindo no estado livre, sua produção exige um gasto energético para a dissociação de uma fonte primária.

A eletrólise da água, processo estudado neste trabalho, necessita de uma fonte de energia elétrica para a dissociação da água (hidrogênio e oxigênio). Essa energia elétrica pode ser proveniente de fontes renováveis como a energia solar (foco deste trabalho), eólica, hídrica, maremotriz ou geotérmica, tornando o processo da eletrólise uma forma de produzir hidrogênio limpo, mas, também demanda grandes quantidades de energia.

O hidrogênio é o elemento químico mais leve e o de maior energia por unidade de massa comparativamente com qualquer combustível.

Poder calorífico dos combustíveis

Poder calorífico[66] é a quantidade de energia total liberada como calor pelo combustível quando este é submetido à combustão completa com o oxigênio sob condições padrão.

É medida experimentalmente e quantificada em:

- poder calorífico superior (*HHV – Higher Heating Value*)
- poder calorífico inferior (*LHV – Lower Heating Value*)

A Tabela 7 exibe os valores de HHV e LHV do hidrogênio e de alguns hidrocarbonetos.

Tabela 7 - Poder calorífico de combustíveis

Combustível	Valor do Poder Calorífico Superior – HHV (25°C e 1 atm) [kJ/g]	Valor do Poder Calorífico Inferior – LHV (25°C e 1 atm) [kJ/g]
Hidrogênio	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,6
Gasolina	47,5	44,5
Gasóleo	44,8	42,5
Metanol	19,96	18,05

Fonte: Miguel, F. e colaboradores, 2005[66]

A quantidade de energia liberada durante a reação do hidrogênio é de, aproximadamente, 2,7 vezes maior que a energia liberada pela combustão da gasolina, por exemplo. A Tabela 8 exibe a relação entre a energia liberada pelo hidrogênio e os demais combustíveis à base de hidrocarbonetos.

Tabela 8 - Relação entre LHV Hidrogênio e demais combustíveis

Combustível	Relação entre o LHV do Hidrogênio e demais Combustíveis à base de Hidrocarbonetos
Hidrogênio	1,00
Metano	2,398
Propano	2,630
Gasolina	2,695
Gasóleo	2,822
Metanol	6,644

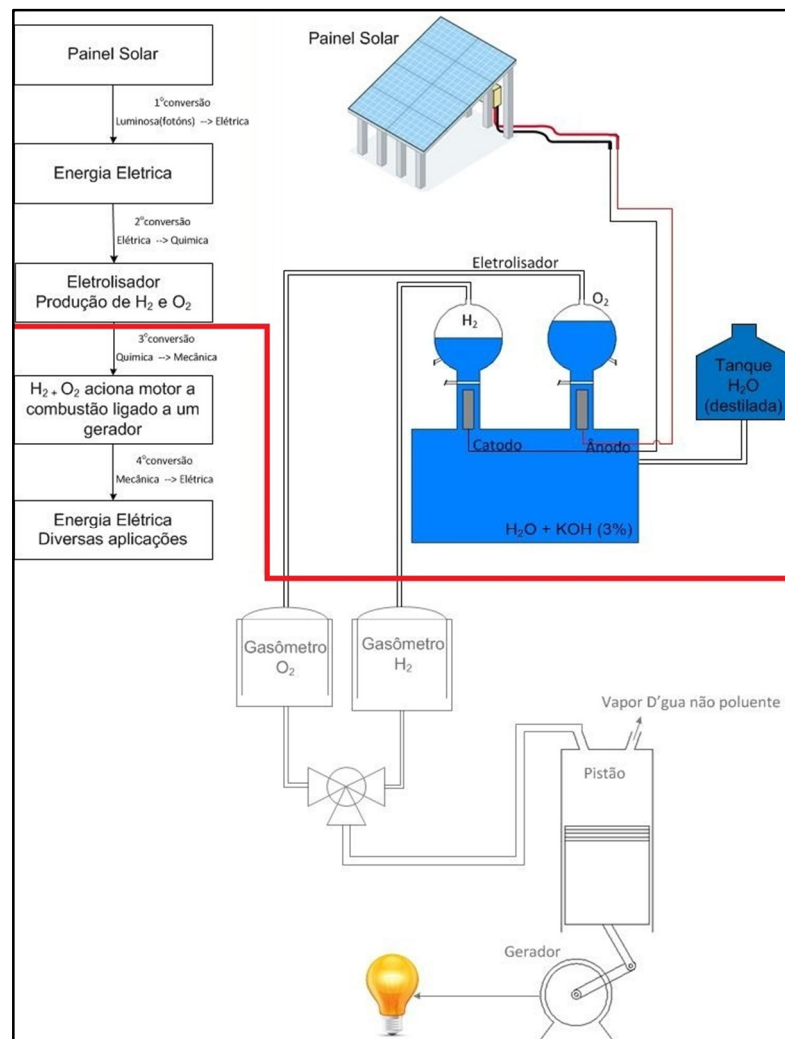
Fonte: Autor da dissertação

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho propõe um sistema para o estudo da viabilidade energética do uso de energia solar para a produção de hidrogênio, no qual uma fonte de energia primária solar será utilizada para obtenção de energia elétrica (painel fotovoltaico) que alimentará um eletrolisador para a eletrólise alcalina da água, tendo como produtos os gases hidrogênio e oxigênio separadamente.

A Figura 40 mostra o diagrama do sistema proposto neste trabalho (acima da linha vermelha) interligado a um sistema que utilizaria o oxigênio, juntamente com o ar atmosférico, e o hidrogênio produzido como combustível para o funcionamento de um motor a combustão, com a água sendo um subproduto; este motor acionaria um gerador elétrico para diversos usos. O que está abaixo da linha vermelha não será contemplado neste presente trabalho.

Figura 40 - Sistema proposto



Fonte: Autor da dissertação

4.1 Etapas metodológicas

As etapas da metodologia empregada para a implementação do sistema proposto e obtenção dos dados para a análise da eficiência energética da produção de hidrogênio pela eletrólise alcalina foram as seguintes:

- a) Projeto e construção de eletrolisador de célula única adequado para a obtenção da correlação de parâmetros que interferem na resistência do sistema e, conseqüentemente, na produção de hidrogênio.
- b) Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para determinação do circuito elétrico equivalente do sistema eletrolisador para análise das camadas de óxidos formadas no eletrodo, utilizando o Galvanostato/Potenciostato Metrohm (modelo PGSTAT302N), do CCN-IPEN, executando o protocolo FRA (*Frequency Response Analysis*)[67] disponível no software NOVA para comandar o equipamento e realizar a aquisição e visualização dos dados[68].
- c) Aplicação do Planejamento de Experimento[64] [65] para otimização da tomada das medidas de resistência do sistema em três projetos:
 - i. Projeto Fatorial 2^5 : neste projeto foram considerados cinco fatores (concentração do eletrólito, distância entre os eletrodos, área de exposição dos eletrodos, tipo do material do anodo e tipo do material do catodo), com dois níveis cada fator, para a definição dos fatores com efeitos mais relevantes no valor da resistência;
 - ii. Projeto Fatorial Completo Geral 3^3 : neste projeto, foram desconsiderados 2 fatores (tipo do material do anodo e tipo do material do catodo) por serem desprezíveis na influência do valor da resistência, sendo considerados apenas os 3 primeiros fatores (concentração do eletrólito, distância entre os eletrodos, área de exposição dos eletrodos), agora com 3 níveis cada;
 - iii. Projeto Fatorial 2^4 : neste projeto foram considerados os três fatores do projeto anterior (concentração do eletrólito, distância entre os eletrodos, área de exposição dos eletrodos) mais o fator tipo de membrana separadora de gases (Nafion e Zirfon), todos os fatores com 2 níveis cada. Foram fixados os tipos de material dos eletrodos: anodo de aço inoxidável e catodo de níquel.

- d) Medição de parâmetros sobre a produção de hidrogênio (tensão, corrente, temperatura e volume) com sistema eletrônico de aquisição desenvolvido exclusivamente para este trabalho.
- e) Análise estatística (regressão) para obtenção da equação que descreve a relação estatística entre os fatores principais e interações entre fatores e a resposta da resistência do sistema.
- f) Projeto e construção de eletrolisadores, com 4 células e uma célula, para produção de hidrogênio com o painel fotovoltaico e fonte externa, cujos dados foram utilizados para posterior análise da eficiência energética global do sistema desde a captação solar até a produção dos gases.
- g) Projeto e construção de um sistema de controle automático para aquisição dos dados dos eletrolisadores desenvolvido especificamente para a realização deste trabalho.
- h) Cálculo e análise da eficiência energética com base na energia fornecida à eletrólise e energia do hidrogênio produzido, considerando seu poder calorífico inferior (LHV).
- i) Projeto e confecção de eletrodo de referência de Hidrogênio: protótipos de eletrodos de referência de Hidrogênio foram construídos e testados para uso em meio alcalino, uma vez que eletrodos convencionais de Platina podem se danificar em meios alcalinos de concentrações altas; projetou-se e construiu-se eletrodos cujos testes de aceitação e calibração foram feitos no laboratório do Centro de Combustíveis Nucleares do IPEN.
- j) Tratamentos dos eletrodos: foram testados alguns substratos para os eletrodos e tratamento de superfície, conforme literatura estudada.
- k) Preparação de solução alcalina de hidróxido de potássio (KOH) de diversas concentrações: 1 M, 2,5 M e 5M.
- l) Aplicação de um painel fotovoltaico comercial de 140 W a 25°C e 101 W a 45°C (Kyocera Solar do Brasil Ltda) para captação de energia solar para conversão em energia elétrica, direta, sem utilização de um sistema para controle da carga elétrica.

4.2 Materiais e dispositivos experimentais

A seguir serão apresentados o aparato experimental e os dispositivos construídos exclusivamente para a realização dos experimentos.

4.2.1 Sistema fotovoltaico

O sistema fotovoltaico é constituído por um painel fotovoltaico instalado em suporte de madeira (Figura 41), localizado numa área aberta e próximo ao local da produção do hidrogênio por eletrólise.

Este painel solar alimenta diretamente o eletrolisador por meio de um cabo de 17 m de extensão (EPOFLEX 90 – 2 fios de 4 mm² de bitola), não havendo a necessidade de um sistema de controle de carga para alimentar uma bateria¹³, como nos casos convencionais descritos pela literatura[47].

4.2.1.1 Painel fotovoltaico

O painel solar (Figura 42) utilizado neste trabalho foi o do fabricante Kyocera, montado segundo as especificações técnicas[69], para a alimentação direta do eletrolisador.

Figura 41 - Painel solar instalado em suporte



Fonte: Autor da dissertação

Figura 42 - Painel fotovoltaico



Fonte: Autor da dissertação

¹³ A justificativa desta ligação direta sem o uso de baterias está descrita posteriormente

A Tabela 9 a seguir mostra os dados de especificação técnica do painel.

Tabela 9 - Valores nominais do painel solar Kyocera Modelo KD140SX – UFBS

Irradiância e Temperatura da Célula	1000 W.m ⁻² AM 1,5 25°C	800 W.m ⁻² AM 1,5 45°C	Máxima Tensão do Sistema
P_{max}	140 W	101 W	600 V
V_{pmax}	17,7 V	16,0 V	
I_{pmax}	7,91 A	6,33 A	Massa 12,9 kg
V_{oc}	22,1 V	–	
I_{sc}	8,68 A	–	
N.o Série	Taxa de fogo	Fiação de cobre	Isolação
1340V04M0000256	classe C	somente entre 10 a 14 AWG	90°C (mínimo)
Módulo fotovoltaico para uso em locais perigosos		Classe 1 – divisão 2 – grupos A, B, C, D Classe 1 – zona 2 – grupo II C	

Fonte: Autor da dissertação

4.2.1.2 Sistema para levantamento da curva de carga do painel solar

O comportamento elétrico do painel, ou seja, a relação entre a tensão produzida e corrente aplicada a uma carga resistiva, foi levantado utilizando-se uma resistência (Figura 43) ligada aos terminais do painel solar (a foto exibe uma resistência de 12,5 Ω, porém, a utilizada no levantamento da curva de carga do painel solar foi de 9,0 Ω). As tensões e correntes foram medidas pelo mesmo sistema de aquisição automatizado utilizado para obtenção dos parâmetros da eletrólise que será descrito posteriormente (item 4.2.6).

Figura 43 - Carga resistiva para levantamento do comportamento elétrico do painel solar



Fonte: Autor da dissertação

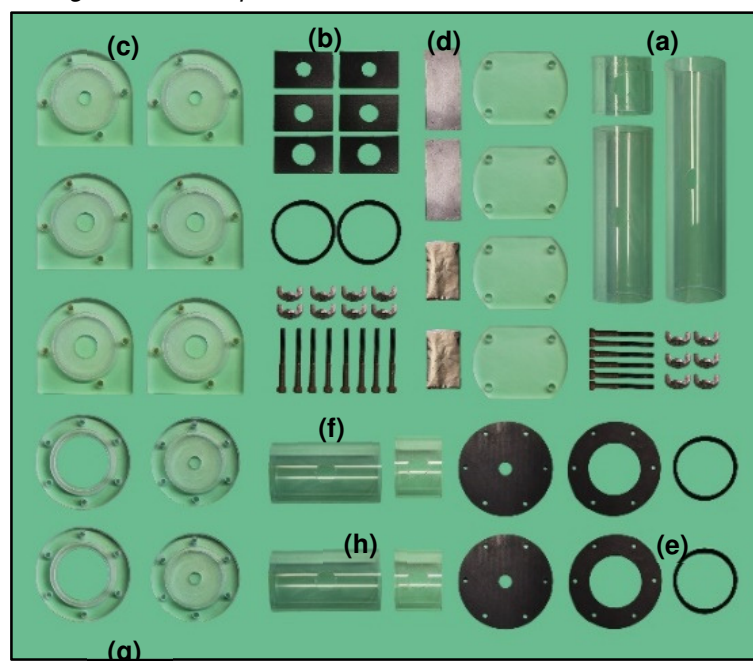
4.2.2 Eletrolisadores preliminares

Os eletrolisadores foram construídos separadamente e em sequência para cada necessidade de obtenção dos parâmetros de análise apresentados anteriormente. Após testes com um, foram feitas adaptações e modificações subsequentes de acordo com as necessidades exigidas para a implementação do próximo. A sequência da construção destes eletrolisadores consta do Apêndice A.

4.2.3 Eletrolisador de célula única

A partir do estudo dos eletrolisadores construídos e testados preliminares, um eletrolisador de célula única foi projetado e construído de forma que o dispositivo pudesse ser montado a partir de peças individuais (Figura 44) de acordo com a combinação dos níveis dos fatores que influenciam a impedância. Por exemplo, para a distância entre eletrodos de 200 mm, foi utilizado o tubo maior (Figura 44a); para a área de 100 mm², utilizou-se um vedador de borracha nitrílica com furo menor (Figura 44b) e respectivo suporte de acrílico (Figura 44c) também com furo menor para ser posicionado sobre o eletrodo (Figura 44d). Outras peças em comum que compõem este eletrolisador são: borrachas nitrílicas para vedação (Figura 44e), parafusos e porcas-borboletas para fixação (Figura 44f), suporte para fixação da membrana separadora de gases (Figura 44g). Para a análise de gases produzidos foram utilizados tubos com furação (Figura 44h).

Figura 44 - Componentes do eletrolisador de célula única

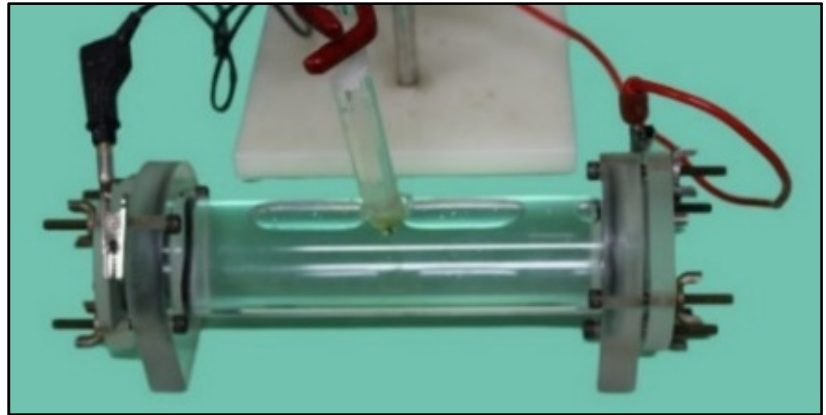


Fonte: Autor da dissertação

4.2.3.1 Eletrolisador de célula única sem membrana separadora de gases

Figura 45 - Eletrolisador de Célula Única sem membrana separadora

Este eletrolisador foi montado sem a membrana de Náfion ou Zirfon que separa os gases produzidos (Figura 45)



Fonte: Autor da dissertação

A Figura 46 a seguir mostra os três tamanhos de eletrolisadores montados com os componentes exibidos na Figura 44, sendo os comprimentos de:

- a) 200 mm,
- b) 150 mm, e
- c) 60 mm.

O tubo menor de 60 mm não foi utilizado com membrana separadora devido à sua dimensão reduzida.

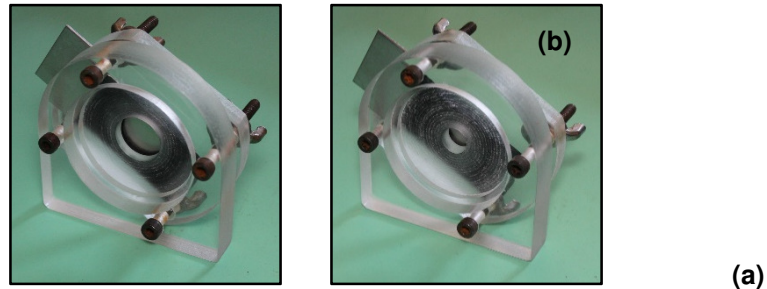
Figura 46 - Eletrolisadores montados com tubos de diversos comprimentos



Fonte: Autor da dissertação

Além da variação do tamanho do tubo, os eletrolisadores foram montados com diferentes tamanhos de área de exposição do eletrodo ao eletrólito, conforme exibido na Figura 47 a seguir. Nesta figura foram representadas as áreas de (a) 100 mm² e (b) 300mm².

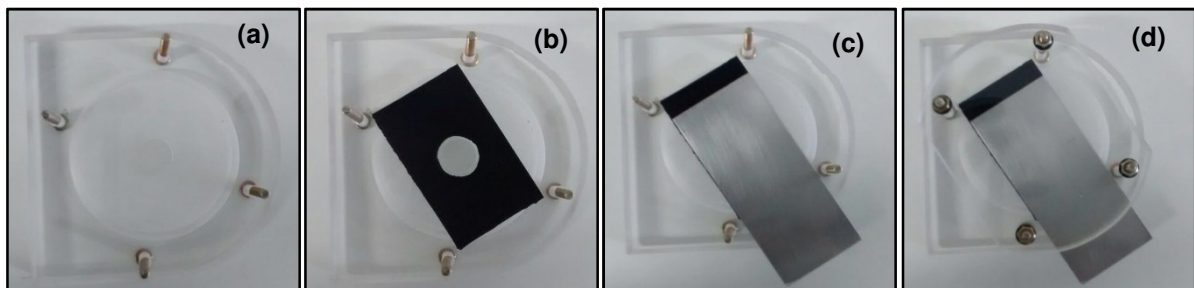
Figura 47 - Eletrodos com diferentes áreas de exposição



Fonte: Autor da dissertação

A sequência de montagem das laterais do eletrolisadores (Figura 47) onde foram inseridos os eletrodos foi exibida a seguir (Figura 48): sobre a peça de acrílico com furo (Figura 48a) foi sobreposto o vedador de borracha de acrílico (Figura 48b) e sobre este a placa do eletrodo (Figura 48c), o conjunto foi finalizado com uma peça de acrílico sem furo (Figura 48d).

Figura 48 - Montagem do suporte do eletrolisador



Fonte: Autor da dissertação

Entre o tubo e o suporte do eletrodo foi inserido um anel de vedação de borracha nitrílica para evitar vazamentos do eletrólito (Figura 49).

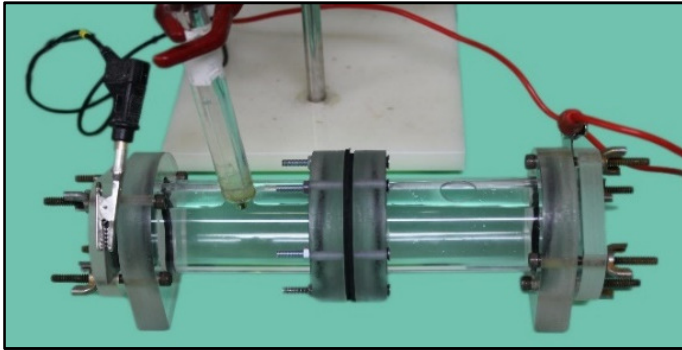
Figura 49 - Vedação entre tubo com eletrólito e eletrodos



Fonte: Autor da dissertação

4.2.3.2 Eletrolisador de célula única com membrana separadora de gases

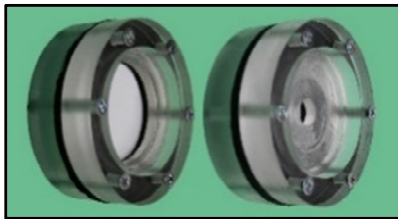
Figura 50 – Eletrolisador de célula única com membrana separadora de gases



Fonte: Autor da dissertação

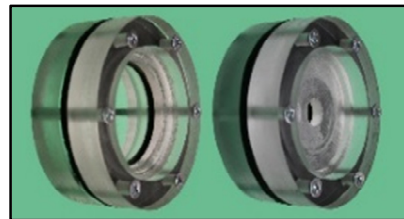
Medidas de impedância com a influência da membrana separadora de gases foram realizadas com o mesmo eletrolisador de célula única (Figura 50), inserindo-se uma membrana com o diafragma separador de gases Zirfon[38] (Figura 51) e, depois, Nafion[39] (Figura 52) e seguindo o projeto fatorial 2^4 descrito no item c)iii do capítulo 4.

Figura 51 - Membrana com separador de Zirfon



Fonte: Autor da dissertação

Figura 52 - Membrana com separador de Nafion



Fonte: Autor da dissertação

Figura 53 - Sequência de montagem da célula única com membrana separadora dos gases produzidos



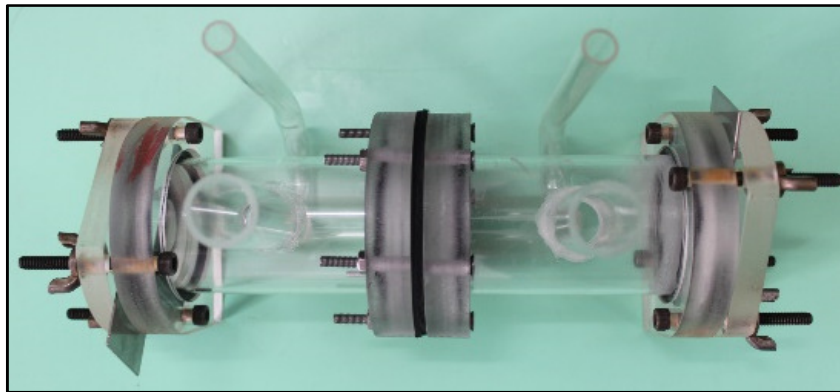
Fonte: Autor da dissertação

A Figura 53, ao lado, mostra a sequência de montagem desta célula com os componentes exibidos na Figura 44.

4.2.3.3 Eletrolisador de célula única adaptado para produção dos gases

Para as medidas da produção de hidrogênio, adaptou-se o eletrolisador de célula única com membrana separadora de gases (Figura 50), trocando o tubo do corpo do dispositivo por outro (Figura 55) no qual foi adaptado um cano reto por onde sai a produção do gás e um cano em “J” para permitir a circulação do eletrólito por convecção, conforme pode ser visto na Figura 54.

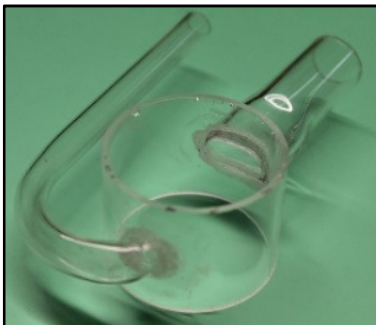
Figura 54 - Eletrolisador de célula única adaptado para produção



Fonte: Autor da dissertação

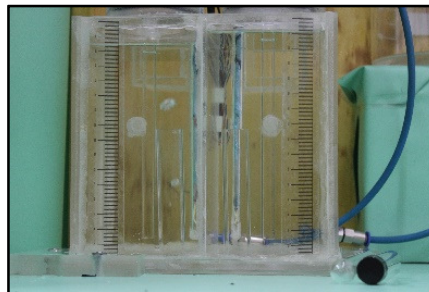
Os gases produzidos foram, então, armazenados em reservatórios separados com tubos internos (Figura 56) e a medida do volume de gases produzidos pôde ser medido em tubos graduados (Figura 57), preenchidos com eletrólito, acima deste reservatório.

Figura 55 - Tubo para produção



Fonte: Autor da dissertação

Figura 56 - Reservatório de gases



Fonte: Autor da dissertação

Figura 57 - Tubos graduados



Fonte: Autor da dissertação

Figura 58 - Conjunto Eletrolisador, Reservatórios e Tubos graduados



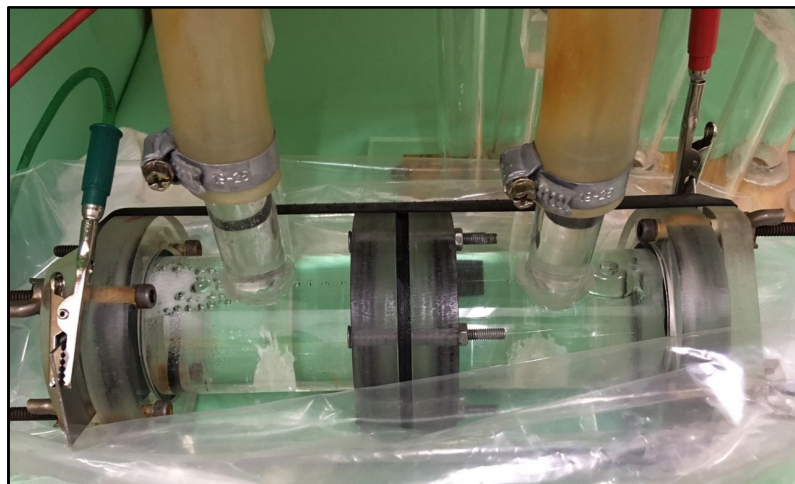
Fonte: Autor da dissertação

A Figura 58 ilustra o conjunto do eletrolisador, reservatórios dos gases e tubos de medição.

Todas as peças foram calculadas e projetadas em Autocad e sistemas de válvulas foram utilizadas para as manobras de preenchimento e esvaziamento do eletrólito no eletrolisador, no reservatório e nos tubos graduados.

A Figura 59 exibiu a célula em funcionamento, produzindo os gases separadamente, hidrogênio no eletrodo da esquerda e oxigênio no eletrodo da direita. Os gases foram produzidos separadamente devido à membrana separadora (Nafion ou Zirfon) e foram conduzidos por mangueiras até os tubos graduados (Figura 57).

Figura 59 - Célula produzindo gases H_2 e O_2 separadamente

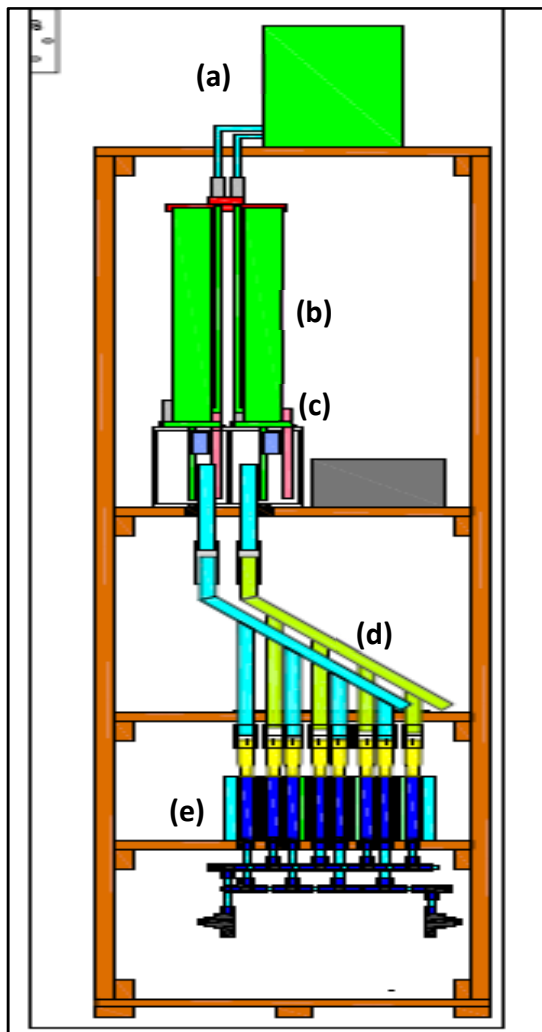


Fonte: Autor da dissertação

4.2.4 Eletrolisador para produção de hidrogênio

Para a análise energética da produção de hidrogênio com o painel fotovoltaico e fonte externa, um eletrolisador final com um conjunto de 4 células e com 1 célula foi projetado (Figura 60) e construído (Figura 61). O detalhamento do projeto encontra-se no Apêndice B.

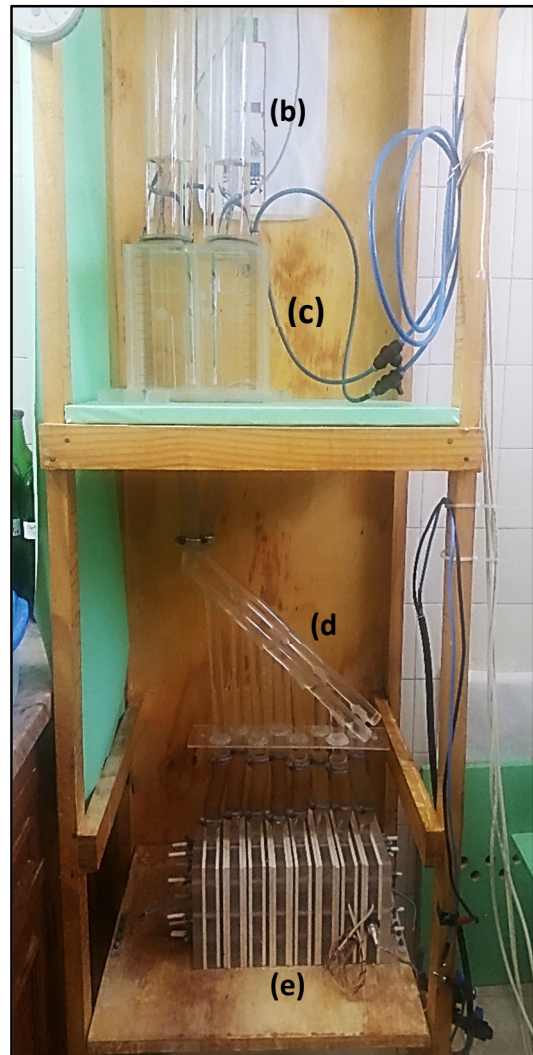
Figura 60 – Projeto do sistema para produção do hidrogênio com eletrolisador de 4 células



Fonte: Autor da dissertação

- a) Tanque de reposição de água destilada
- b) Tubos graduados para medição do volume de gases produzidos

Figura 61 - Montagem do sistema para produção do hidrogênio com eletrolisador de 4 células



Fonte: Autor da dissertação

- c) Reservatórios separados para os gases produzidos
- d) Tubos transversais para condução dos gases
- e) Eletrolisador de 4 células / eletrolisador de 1 célula

A seguir, foi descrito o detalhamento da construção dos dispositivos inéditos que compõem este eletrolisador, uma vez que o reservatório de gases separados (Figura 56) e os tubos graduados (Figura 57) foram reutilizados do eletrolisador de célula única exposto anteriormente no item 4.2.3.

4.2.4.1 Tanque de reposição de água destilada

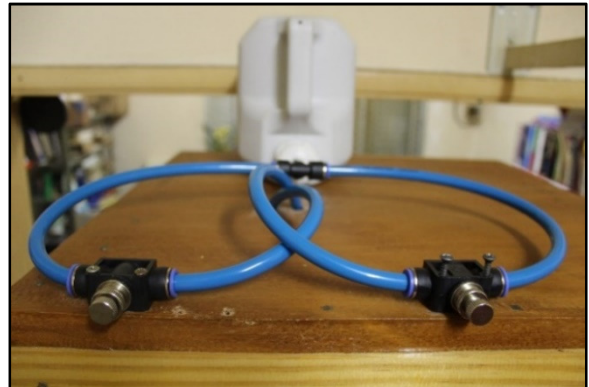
Acima do conjunto do eletrolisador foi colocado um tanque de água destilada (Figura 62) para reposição do eletrólito ao longo da produção do hidrogênio; na foto ao lado (Figura 63), temos um detalhamento do sistema de válvulas utilizado para o controle de entrada de água no sistema.

Figura 62 - Tanque de reposição de água destilada



Fonte: Autor da dissertação

Figura 63 - Sistema de válvulas para o tanque de água destilada



Fonte: Autor da dissertação

4.2.4.2 Tubos transversais para produção separada dos gases

Os tubos transversais projetados (Apêndice B) foram construídos em acrílico utilizando-se estruturas tubulares cortados transversalmente e colados com cola acrílica (Figura 65).

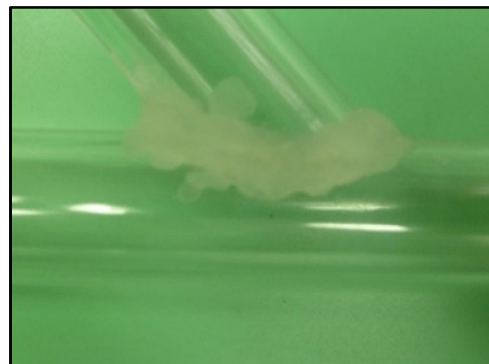
A Figura 64 mostra os tubos coletores montados completamente.

Figura 64 - Montagem dos tubos coletores



Fonte: Autor da dissertação

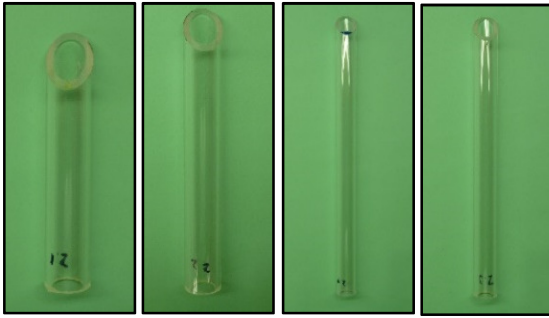
Figura 65 - Detalhe da fixação dos tubos com cola acrílica



Fonte: Autor da dissertação

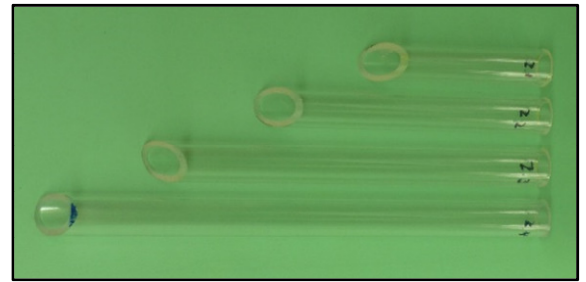
As Figura 66, Figura 67, Figura 68, Figura 69, Figura 70, Figura 71, Figura 72 e Figura 73, a seguir, mostraram a sequência da montagem dos tubos coletores:

Figura 66 - Detalhe dos coletores de gases



Fonte: Autor da dissertação

Figura 67 - Conjunto dos coletores de gases



Fonte: Autor da dissertação

Figura 68 - Detalhamento da curva do coletor sem fixação



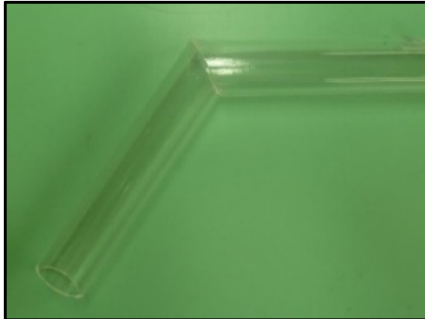
Fonte: Autor da dissertação

Figura 69 - Detalhamento do conjunto de coletores sem fixação



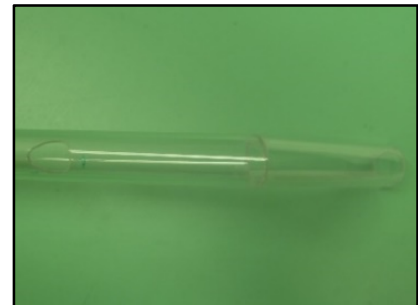
Fonte: Autor da dissertação

Figura 70 - Vista Lateral da curva do coletor fixada



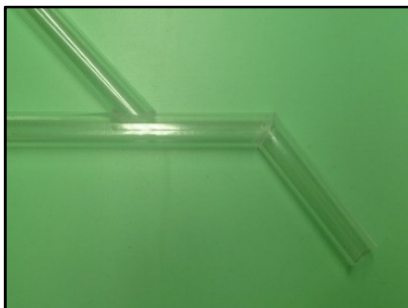
Fonte: Autor da dissertação

Figura 71 - Vista Superior da curva do coletor fixada



Fonte: Autor da dissertação

Figura 72 - Vista Lateral das curvas do coletor fixados



Fonte: Autor da dissertação

Figura 73 - Conjunto de tubos coletores montado

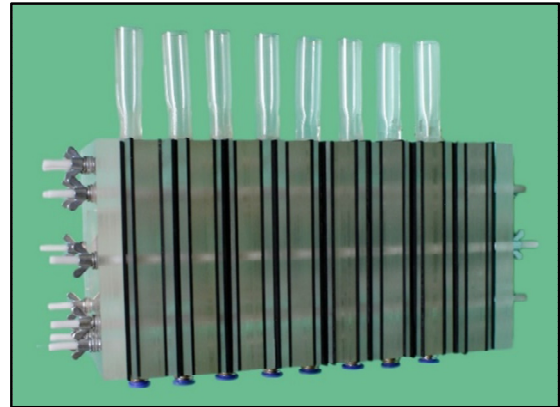


Fonte: Autor da dissertação

4.2.4.3 Eletrolisador de quatro células

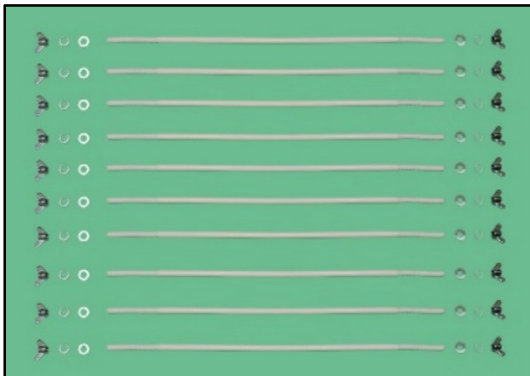
Este eletrolisador para produção de hidrogênio foi composto de quatro células produtoras de gases por eletrólise, cada célula tem saída para o hidrogênio e oxigênio separadamente, totalizando em oito saídas como pôde ser visto pelos tubos verticais exibidos na Figura 74.

Figura 74 - Eletrolisador de 4 células



Fonte: Autor da dissertação

Figura 75 - Conjunto de hastes rosqueadas, arruelas e borboletas para alinhamento e fixação das células



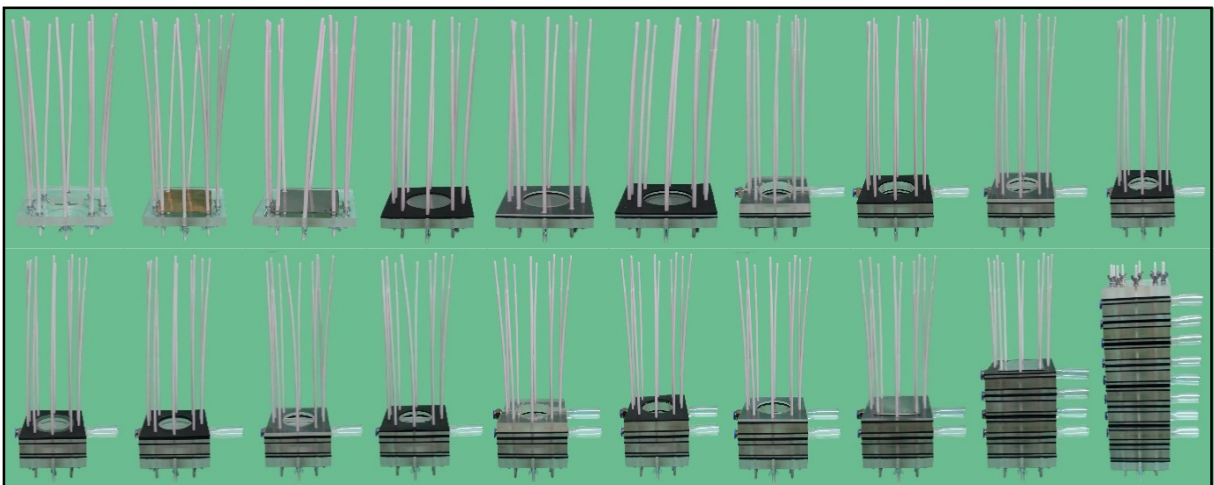
Fonte: Autor da dissertação

Cada célula foi composta por um conjunto de peças justapostas, alinhadas com hastes rosqueadas de policarbonato e presas com borboletas metálicas (Figura 75); os eletrodos foram dispostos a 6,4 cm um do outro.

As células foram colocadas uma após às outras, formando o conjunto do eletrolisador.

A sequência de montagem do eletrolisador pode ser vista na Figura 76.

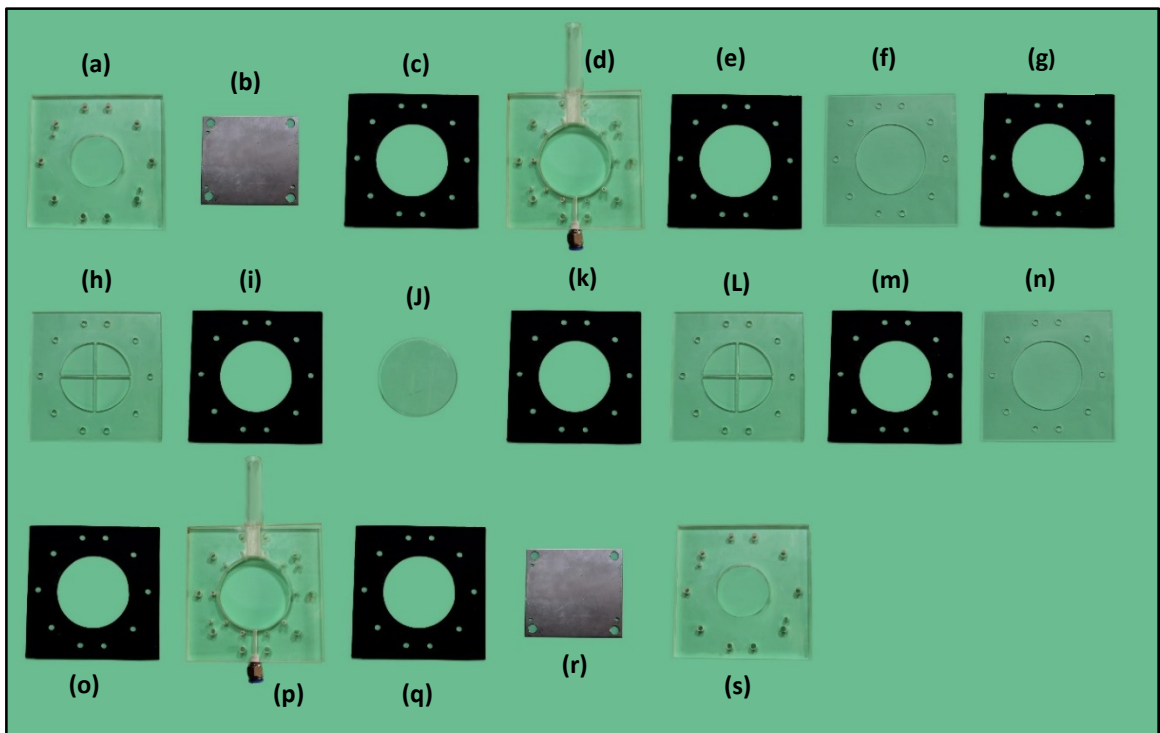
Figura 76 - Sequência de montagem das células



Fonte: Autor da dissertação

A Figura 77, a seguir, exibe os componentes de cada célula:

Figura 77 - Componentes da célula produtora de gases



Fonte: Autor da dissertação

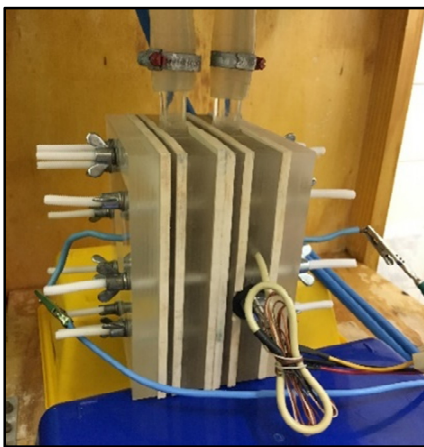
- Finalizador de acrílico que teve como função fechar a célula (Figura 77a e s)
- Eletrodo de aço inoxidável 316L recoberto com folha de níquel (catodo) para a produção de hidrogênio (Figura 77b) e eletrodo de aço inoxidável 316L (anodo) para a produção de oxigênio (Figura 77r)
- Vedação em borracha nitrílica¹⁴ (Figura 77c), (e), (g), (i), (k), (m), (o) e (q), com abertura de área de 50,27 cm² para permitir o contato do eletrólito com os eletrodos
- Peça em acrílico com tubo para captação do gás produzido: hidrogênio (Figura 77d) e oxigênio (Figura 77p)
- Peça em acrílico para separação da membrana separadora dos gases (Figura 77f e n)
- Suporte para membrana separadora dos gases (Figura 77h e l)
- Membrana separadora dos gases, Zirfon (Figura 77j), sendo que a foto é apenas ilustrativa, pois, a membrana deve ser conservada num eletrólito até seu uso na eletrólise para não a danificar.

¹⁴ Para melhorar a vedação, posteriormente, esta borracha foi substituída por uma borracha com polímero pulsômetro (cor branca) do fabricante Maxbor.

4.2.4.4 Eletrolisador de uma célula

A análise energética da produção de hidrogênio também foi feita com um eletrolisador de uma célula (Figura 78). Para melhorar a vedação da célula, trocou-se a borracha nitrílica (cor preta) por uma borracha com polímero pulsômetro (cor branca) do fabricante Maxbor. Este eletrolisador foi montado na mesma estrutura do eletrolisador de 4 células (Figura 79), trocando-se o conjunto das 4 células pela célula única.

Figura 78 - Eletrolisador de 1 célula



Fonte: Autor da dissertação

Figura 79 - Montagem do sistema para produção do hidrogênio com eletrolisador de 1 célula



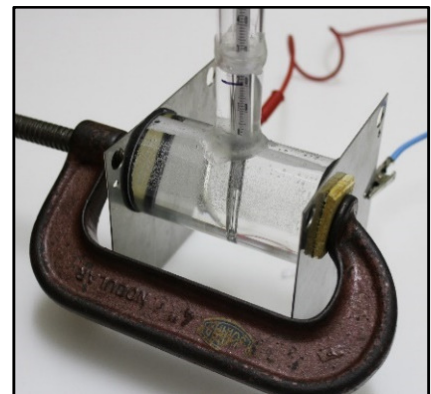
Fonte: Autor da dissertação

4.2.5 Eletrolisador para verificação da influência das bolhas na eficiência energética

Um eletrolisador sem membrana separadora de gases (Figura 80) foi construído para a verificação da influências das bolhas de gases sobre a superfície do eletrodo na eficiência energética da produção de hidrogênio em função da variação da tensão da célula.

Este eletrolisador foi montado nos moldes dos eletrolisadores de célula única sem membrana separadora descritos no item 4.2.3.1, porém, sem as extremidades de acrílico para facilitar a filmagem das bolhas de hidrogênio produzidas na superfície do eletrodo. Foram utilizados eletrodos de aço inox 316L, sendo que, no catodo, este foi recoberto com uma folha de níquel. Os eletrodos possuíam área de exposição de 12,57 cm² e o espaçamento entre eles foi de 9,0 cm.

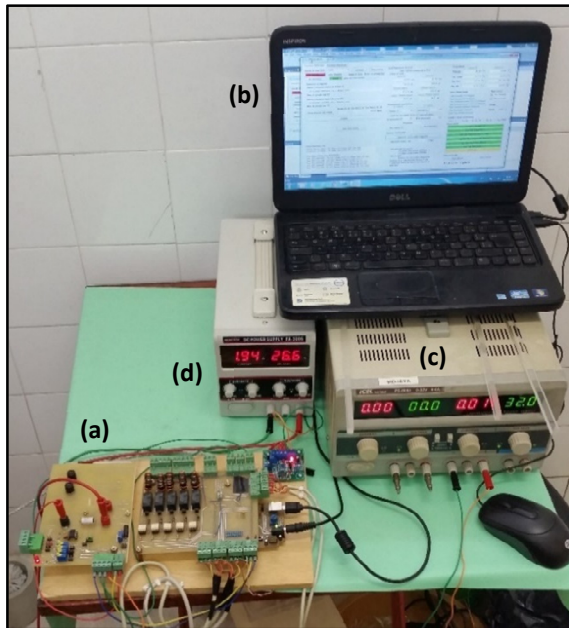
Figura 80 - Eletrolisador sem membrana



Fonte: Autor da dissertação

4.2.6 Sistema automatizado de controle do registro dos parâmetros da eletrólise

Figura 81 - Sistema automatizado de registro de parâmetros da eletrólise



Fonte: Autor da dissertação

Um sistema de controle automático de registro dos parâmetros (Figura 81) foi projetado e montado para agilização e padronização da tomada de dados referentes à produção dos gases, tais como:

- tensão aplicada aos eletrodos;
- corrente aplicada aos eletrodos;
- temperatura do eletrólito; e
- volume de hidrogênio e oxigênio produzidos.

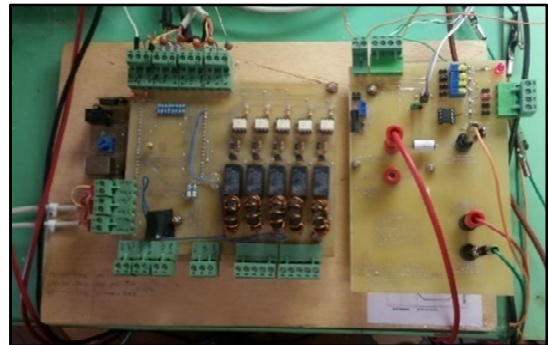
Este sistema foi composto por:

- placa controladora (Figura 81a e Figura 82) das aquisições/digitalizações dos parâmetros anteriormente citados, projetada e construída especificamente para este trabalho.

O microcontrolador PIC 18F4550 desta placa executa um programa na linguagem C também desenvolvido especificamente para este trabalho.

Estes valores digitalizados de tensão e corrente, juntamente com os valores digitalizados de volume e temperatura foram enviados ao computador a cada segundo, onde o software supervisor os exibiu na tela da Figura 91, criando simultaneamente um arquivo com estes dados para análise posterior. O circuito elétrico da placa controladora e da placa padrão constam do Apêndice C;

Figura 82 - Placa controladora do registro dos parâmetros da eletrólise



Fonte: Autor da dissertação

- notebook Dell, com processador I3 e 4 Gb RAM (Figura 81b) para execução do software supervisorio (Figura 91), também desenvolvido especificamente para este trabalho, na linguagem C# em ambiente *Visual Studio VS 2010*; e
- duas fontes de tensão de corrente contínua: uma (Figura 81c) de 32 V / 1 A para alimentação do circuito da placa controladora e outra (Figura 81d) de 26 V / 6 A para alimentação do eletrolisador.

4.2.6.1 Sistema de medição da temperatura com termopar

O sistema de medição da temperatura foi constituído por um termopar inserido no tubo que contém o eletrólito para a produção do hidrogênio e uma placa controladora, conforme pode ser visto na Figura 83.

Figura 83 - Sistema de medição de temperatura



Fonte: Autor da dissertação

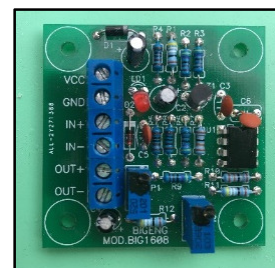
A medição da temperatura do eletrólito para a produção do hidrogênio foi realizada com um sensor termopar para a obtenção de valores mais precisos da temperatura do que utilizando um sensor resistivo de temperatura tipo NTC 10K.

Figura 84 - Termopar PT100



Fonte: Autor da dissertação

Figura 85 - Placa controladora do termopar



Fonte: Autor da dissertação

O termopar utilizado foi o PT100 (Figura 84), também denominado de termoresistência, cuja característica padrão é apresentar uma resistência elétrica de junta no valor de 100 Ω quando a temperatura do meio for de 0°C. A tabela da variação ôhmica segundo a norma IEC 751 encontra-se no Anexo A.

O elemento sensor deste termopar utilizado é feito de níquel, permitindo uma leitura de temperaturas na faixa entre - 60°C a 180°C.

A medição da temperatura nestes sensores é feita por uma medição indireta da resistência apresentada nos terminais do termopar (que por sua vez são

ligadas à placa controladora mostrada, na Figura 85, fornecendo um nível de tensão), sendo que essa resistência tem uma relação linear com a temperatura.

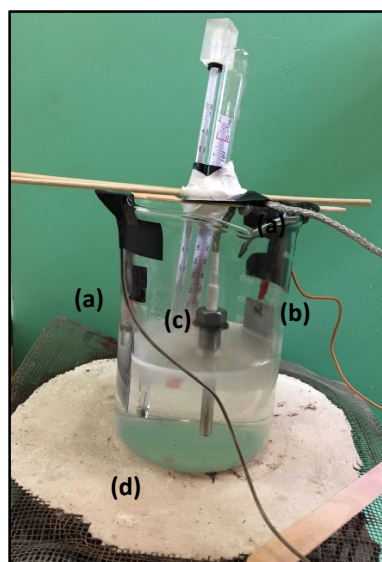
Para adequar o sensor às características de temperatura da eletrólise, a placa controladora foi calibrada de forma que a relação padrão do termopar mudasse para que 0 V na saída correspondesse a 10°C e 5 V correspondesse a 60°C, quanto à resistência do termopar, 10°C correspondesse a 103,9 Ω e 60°C a 138,51 Ω .

Essa faixa menor de temperatura abrangida pelo termopar, permitiu também que a digitalização de seu sinal de saída (tensão) pudesse ser feita com maior precisão e resolução, aumentando também a precisão dos valores de temperatura correspondente. Esta placa controladora do termopar foi projetada e construída especificamente para este trabalho e o circuito elétrico encontra-se no Apêndice D.

Aparato experimental para verificação da resposta do termopar

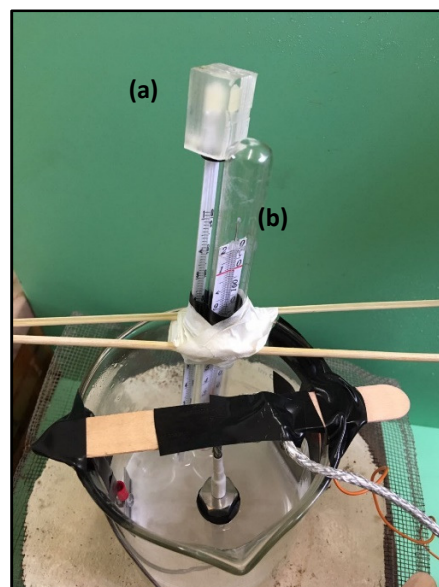
Para verificar e comprovar a linearidade da resposta do sensor termopar, foi montado o seguinte aparato instrumental (Figura 86) de forma que a variação da corrente com a variação da temperatura pudesse ser medida. A Figura 87 mostra a eletrólise com produção do gás H₂ e O₂.

Figura 86 - Aparato experimental para medição da variação de temperatura da eletrólise



Fonte: Autor da dissertação

Figura 87 - Produção dos gases



Fonte: Autor da dissertação

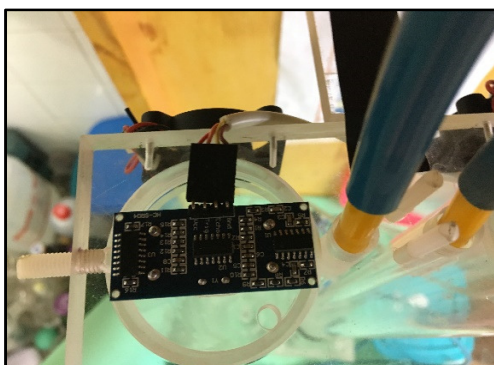
Um béquer com eletrólito alcalino (KOH – 1M) e dois eletrodos, catodo de níquel (Figura 86a) e anodo de aço inox (Figura 86b) foram utilizados para simular a eletrólise, um termopar (Figura 84 e Figura 86c) foi inserido para medir a variação de

temperatura do eletrólito enquanto a respectiva corrente era medida, ambos controlados pelo sistema de registro (Figura 81) exposto anteriormente. A temperatura foi variada externamente ao béquer com um aquecedor elétrico (500 W – 110V) disposto abaixo deste; uma tela de amianto (Figura 86d) foi utilizada para distribuição uniforme do calor. A variação da temperatura foi visualmente acompanhada também com um termômetro de mercúrio (Figura 87a) e um álcool (Figura 87b).

4.2.6.2 Sistema de medição do volume de gases produzidos

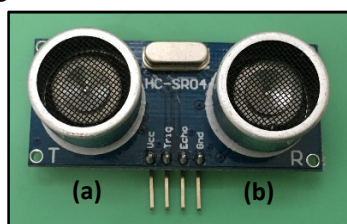
O sistema de medição do volume (Figura 88) dos gases produzidos foi constituído por dois sensores de ultrassom HC-SR04 (Figura 89), posicionados no topo de cada um dos tubos graduados (Figura 57), e uma placa controladora (Figura 90). Cada sensor mede o volume dos gases hidrogênio e oxigênio separadamente e foi constituído por um emissor (Figura 89a) e um receptor (Figura 89b) de ultrassom.

Figura 88 - Sistema de medição de volume de gases produzidos acoplado ao tubo



Fonte: Autor da dissertação

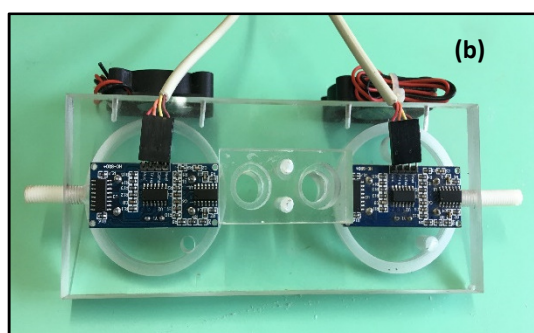
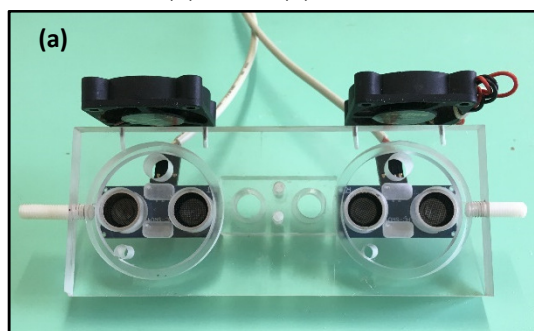
Figura 89 - Sensores de ultrassom



Fonte: Autor da dissertação

Figura 90 - Placa controladora dos sensores de ultrassom:

(a) frente (b) verso



Fonte: Autor da dissertação

O emissor do sensor de ultrassom emite uma onda sonora na frequência do ultrassom que reflete na superfície do eletrólito dentro do tubo; essa onda refletida é percebida pelo receptor e um sinal de tensão é enviado para a placa controladora que calcula a distância da emissão até a superfície do eletrólito (sendo a velocidade de propagação da onda sonora considerada constante no meio ar).

Esta distância é a altura do cilindro que está cheio do gás produzido, sendo, então, utilizada para cálculo do volume de gás que preenche o tubo cilíndrico no exato instante da leitura da tal distância, uma vez que o diâmetro do tubo é conhecido:

$$V_{cilindro} = \pi \cdot (raio_{cilindro})^2 \cdot distancia$$

4.2.6.3 Sistema de controle de corrente e tensão aplicados ao eletrolisador

O sensoriamento da tensão aplicada para realização da eletrólise e da corrente do eletrólito foi feito por um sistema eletrônico (placa controladora) que mediu esses parâmetros e digitalizou estes valores analógicos.

Este sistema de controle de corrente tem a função de voltímetro e amperímetro digital, uma vez que os valores de corrente que circulam no eletrólito não são possíveis de serem obtidos com um multímetro padrão para serem digitalizados.

O circuito elétrico foi apresentado no Apêndice E.

4.2.6.4 Software supervisor da placa controladora

A interação homem x máquina com o sistema de aquisição foi feito por um *software* supervisor que foi implementado na linguagem C# em ambiente Visual Studio VS 2010.

A Figura 91 mostra a tela de interação deste supervisor no qual são possíveis de se configurar os locais de destino dos dados sobre os gases hidrogênio e oxigênio (Figura 91a) e também visualizar os parâmetros obtidos de cada gás:

- Volume (Figura 91b)
- Temperatura (Figura 91c)

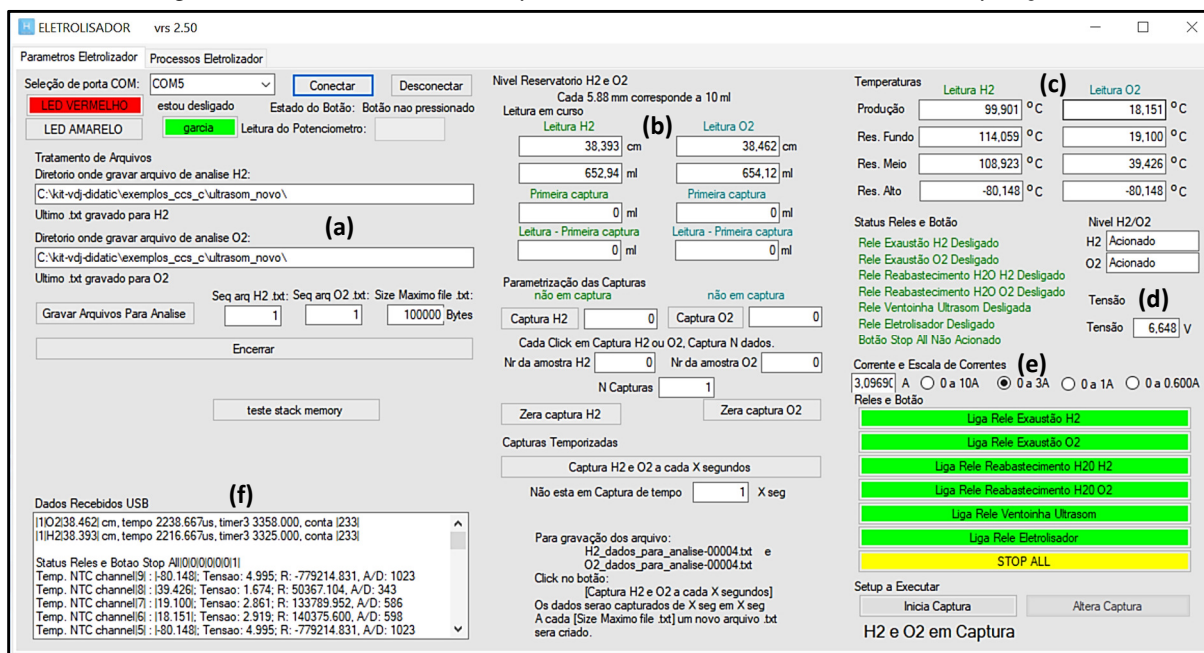
O valor de tensão aplicada ao eletrolisador pode ser também ser visualizado nesta tela (Figura 91d).

A corrente aplicada e a escala de corrente utilizada também são visualizadas nesta tela (Figura 91e).

A tensão e corrente são medidas e digitalizadas com um sistema implementado na placa controladora, como descrito posteriormente no item 4.2.6.3.

Na janela exibida pela Figura 91f é possível visualizar os dados recebidos pela USB da placa controladora.

Figura 91 - Tela do software supervisor do sistema de controle de aquisição



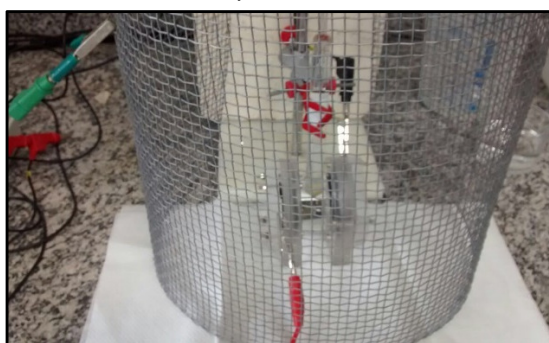
Fonte: Autor da dissertação

4.2.7 Equipamento para medidas de impedância

Para as medidas de impedância com a célula única sem membrana (Figura 45) e com membrana (Figura 50) foi utilizado o equipamento Galvanostato/Potenciostato Metrohm (modelo PGSTAT302N) e o software NOVA dedicado para comandar o equipamento e realizar a aquisição, tratamento e visualização dos dados.

Este equipamento encontra-se no laboratório de eletroquímica do Centro de Combustível Nuclear do IPEN.

Figura 92 - Aparato para medida da impedância



Fonte: Autor da dissertação

A Figura 92 mostra o aparato experimental com o eletrolisador para a medida de impedância: uma grade metálica deve ser posicionada em volta do eletrolisador para evitar que campos elétricos externos interfiram na tomada de dados pelo equipamento. O eletrolisador desta figura é apenas ilustrativo, pois, não foram feitas medidas com o de tubo menor de 60 cm.

4.2.8 Eletrodos de aço inoxidável

Os eletrodos dos eletrolisadores propostos anteriormente também foram preparados e testados para se obter uma produção otimizada dos gases e viável quanto a durabilidade.

Inicialmente foram utilizados eletrodos de placas de aço inoxidável com recobrimento por eletrodeposição de cobre e níquel e somente níquel. Para se verificar o comportamento desses eletrodos quanto ao desgaste em solução alcalina, foram realizados testes qualitativos. Uma descrição mais detalhada da preparação dos eletrodos e teste de desgaste encontra-se descrito no Apêndice F. Também foram realizados testes para verificar o comportamento elétrico dos eletrodos na eletrólise: impedância e cronoamperometria¹⁵, cujo roteiro encontra-se também no Apêndice F.

No eletrolisador para produção de hidrogênio de 4 e 1 células foram utilizados eletrodos de aço inoxidável 316L com cobertura de folha de níquel no catodo e aço inoxidável 316L no anodo, com área útil (contato com o eletrólito) de 50,27 cm² e espaçamento entre eletrodos de 6,4 cm.

4.2.9 Eletrodo de referência de hidrogênio de baixo custo para uso em meio alcalino

Os eletrodos de referência usados nos ensaios de cronoamperometria com o potenciostato[68] são, em geral, de Ag-AgCl e usados em meio ácido, não sendo viável para uso em meio alcalino devido à corrosão ocasionada por este tipo de solução.

Para solucionar este problema, desenvolveu-se um eletrodo de hidrogênio (Figura 93) para utilização em soluções alcalinas, cujo projeto se encontra no Apêndice G.

Estes eletrodos foram testados no laboratório de eletroquímica do CCN-IPEN e obtiveram resultados aceitáveis para serem utilizados.

Figura 93 - Eletrodo de referência de hidrogênio de baixo custo para uso em meio alcalino



Fonte: Autor da dissertação

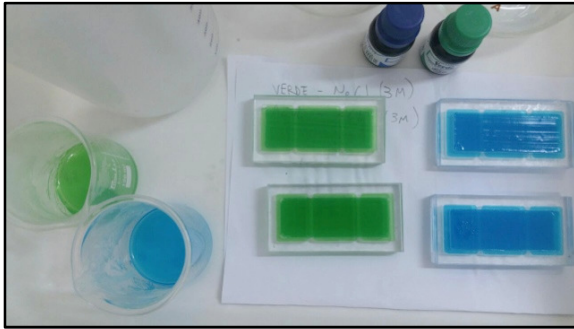
¹⁵ Cronoamperometria é uma técnica de medida eletroquímica usada em análise eletroquímica para a determinação da cinética e mecanismo de reações eletródicas. Uma forte modificação de potencial é imposta ao eletrodo de trabalho de uma célula eletroquímica e a corrente que flui é medida como função do tempo.

4.2.10 Membrana para separação dos meios

4.2.10.1 Membranas de baixo custo

A membrana separadora dos gases é proporcionalmente o elemento mais custoso de um eletrolisador.

Figura 94 - Membrana de alga marinha de baixo custo



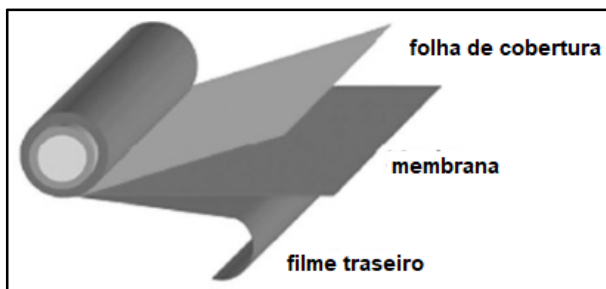
Fonte: Autor da dissertação

Membranas de alga marinha (Figura 94) foram confeccionadas e testadas quanto à resistência a soluções alcalinas de várias concentrações (KOH, NaOH e KCl), cujos resultados qualitativos encontram-se no Apêndice H.

4.2.10.2 Membranas separadoras disponíveis comercialmente

Como membranas separadoras foram utilizadas:

Figura 95 - Membrana Nafion™ da Du Pont



Fonte: Dupont, 2018[38]

Nafion 212 da empresa Du Pont[38], ilustrado pela Figura 95, com 50,8 μm de espessura e massa específica de 100 g/cm^3 .

Figura 96 - Membrana Zirfon da Agfa



Fonte: Agfa, 2016[40]

Zirfon Perl UTP 500 da empresa Agfa[39], ilustrado pela Figura 96, com (500 ± 50) μm de espessura, porosidade de (50 ± 10) %, tamanho de poro $(0,15 \pm 0,05)$ μm e resistência a pressões acima de 200 bar.

4.2.11 Teste de resistência de materiais de vedação à solução alcalina (KOH)

Devido a agressividade característica de soluções alcalinas, testes de imersão de materiais constituintes de isolações, vedações e estruturas dos eletrolisadores e eletrodos construídos, em soluções de alta concentração de KOH foram feitos, cujos resultados qualitativos foram registrados no Apêndice I.

4.2.12 Outros materiais de consumo

- Água destilada preparada no destilador da marca Cristófoli-Burton, modelo n.º WS-303, 127 V, 50/60 Hz, 4,3 A.
- Solução de KOH preparada em várias concentrações (hidróxido de potássio mais água destilada).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização elétrica do sistema eletrolisador

A produção de hidrogênio tem relação direta com o potencial aplicado aos eletrodos[19] que ocasiona uma corrente elétrica entre eles que, por sua vez, é função da resistência do sistema.

Uma vez que o sistema eletrolisador pode ser compreendido como sendo uma célula eletroquímica, este sistema pode ser representado por um circuito elétrico equivalente de impedâncias.

Utilizou-se a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)[52]-[56] para modelar o circuito elétrico equivalente da impedância do sistema estudado neste trabalho, a partir de resultados de corrente obtidos pela aplicação de um potencial elétrico alternado, com frequência variável, aos eletrodos.

Foram realizados 180 experimentos de EIE com eletrolisadores de célula única sem membrana separadora de gases (Figura 45), com combinação dos valores dos seguintes parâmetros (fatores):

- Distância entre eletrodos: 60 mm e 200 mm
- Área de exposição do eletrodo: 200 mm² e 300 mm²
- Concentração do eletrólito KOH: 1 M e 5 M
- Tipo de material do anodo: aço inoxidável 316L e níquel
- Tipo de material do catodo: aço inoxidável 316L e níquel

Em todos os experimentos foram gerados gráficos de Bode-Nyquist e de fase, com respectivas sugestões de circuitos elétricos equivalentes.

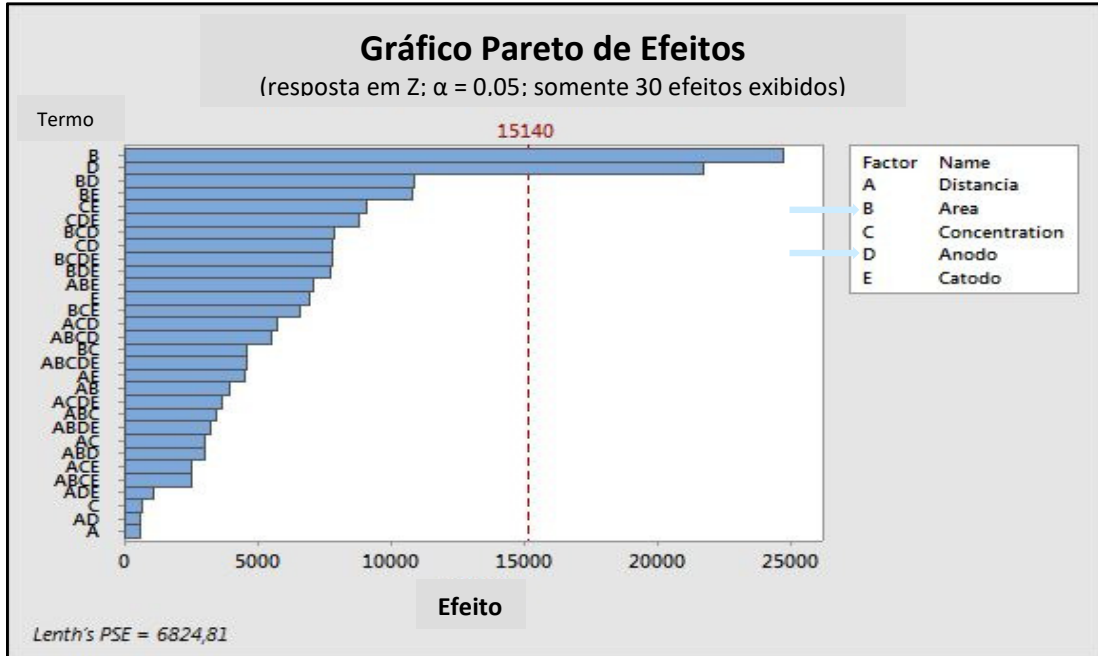
Com estes resultados elaborou-se um modelo de circuito elétrico equivalente ao qual todos os experimentos se ajustaram com um chi-quadrado bem próximo ao ideal ($X^2 \cong 0$), com variação média dos valores na ordem de milésimos. Do total de experimentos, apenas 2 apresentaram maiores erros no ajuste ao circuito equivalente, provavelmente foram erros do tipo sistemáticos¹⁶.

Uma análise estatística fatorial com os resultados de impedância obtidos em baixas frequências foi realizada para se verificar quais parâmetros (fatores) foram os de maior influência nos valores da impedância e obteve-se o gráfico de pareto

¹⁶ Erros sistemáticos são devidos a causas identificáveis e podem em princípio ser eliminados. Erros desse tipo resultam em valores que são sistematicamente mais altos ou mais baixos. Há quatro tipos de erros sistemáticos: *Instrumentais, Observacionais, Ambientais, Teóricos*[83]

(Gráfico 1) que mostrou que apenas a área dos eletrodos e tipo de material do anodo foram os mais relevantes na resposta da impedância.

Gráfico 1 – Parâmetros relevantes na impedância (baixa frequência)

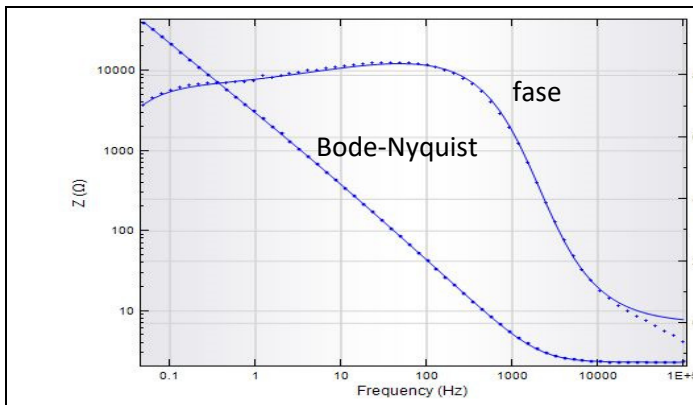


Fonte: Autor da dissertação

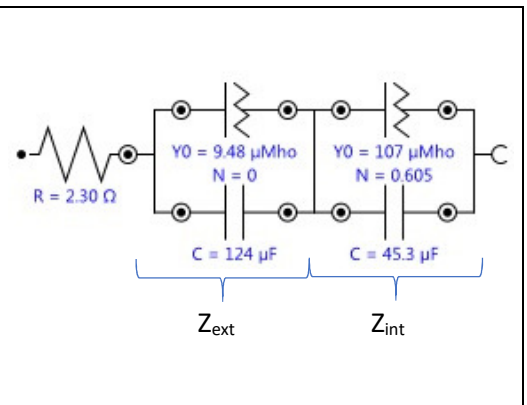
Assim, fixou-se a distância entre os eletrodos em 200 mm e concentração do eletrólito (KOH) em 5 M e, dentre todos os 180 experimentos de EIE realizados previamente, elegeu-se aqueles experimentos cujos gráficos (Gráfico 2, Gráfico 3, Gráfico 4 e Gráfico 5) e respectivos circuitos elétricos equivalentes (Figura 97, Figura 98, Figura 99 e Figura 100) foram apresentados a seguir para a análise da influência da área e dos tipos de material do anodo na formação de camadas de óxido sobre a superfície do anodo.

Gráfico 2 – Bode-Niquist e fase – Parâmetros: área = 200mm²; anodo = Ni; catodo = Ni (X² = 0,045999)

Figura 97 – Circuito Equivalente – Parâmetros: área = 200mm²; anodo = Ni; catodo = Ni

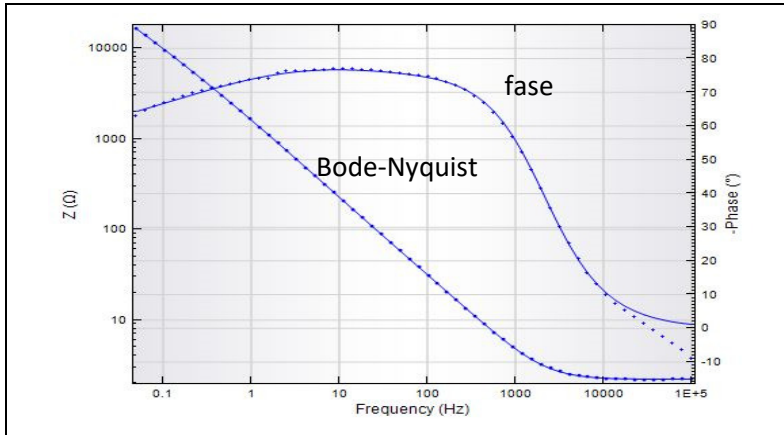


Fonte: Autor da dissertação



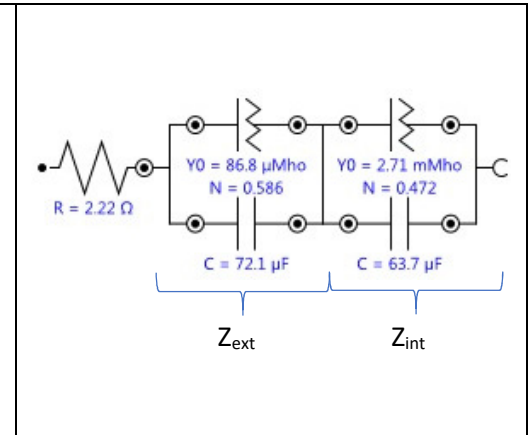
Fonte: Autor da dissertação

Gráfico 3 – Bode-Nyquist e fase – Parâmetros: área = 200mm² ;
anodo = aço 316L; catodo = Ni
(X² = 0,08338)



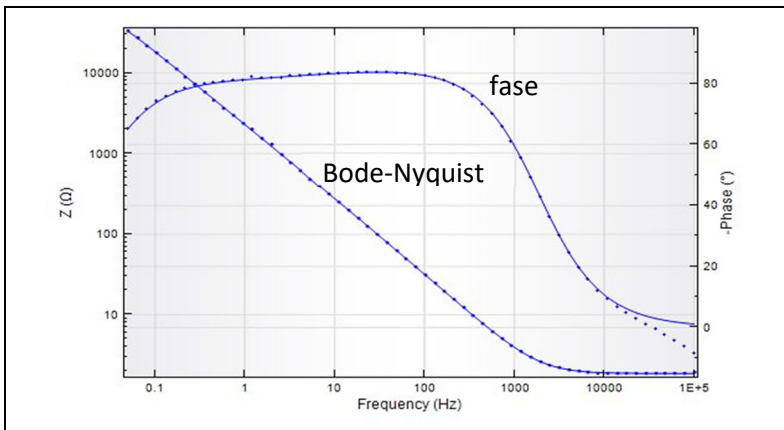
Fonte: Autor da dissertação

Figura 98 – Circuito Equivalente –
Parâmetros: área = 200mm²; anodo =
aço 316L; catodo = Ni



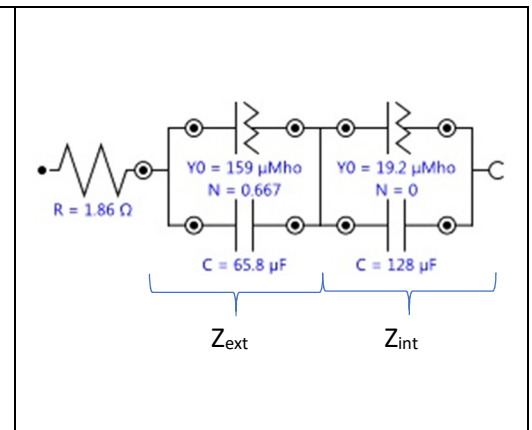
Fonte: Autor da dissertação

Gráfico 4 - Bode-Nyquist e fase – Parâmetros: área = 300mm² ;
anodo = Ni; catodo = Ni
(X² = 0,081254)



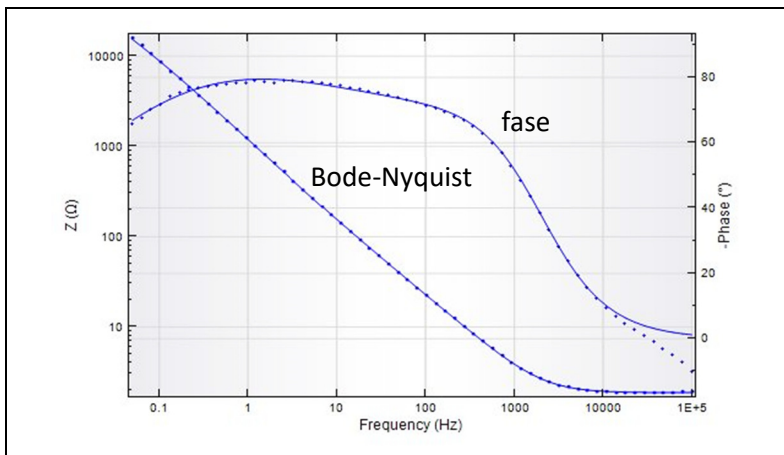
Fonte: Autor da dissertação

Figura 99 - Circuito Equivalente -
Parâmetros: área = 300mm²; anodo =
Ni; catodo = Ni



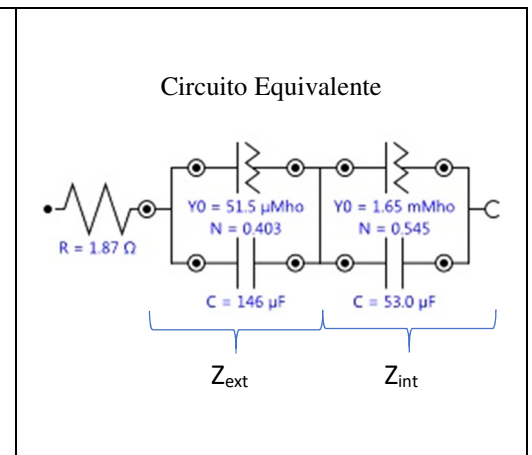
Fonte: Autor da dissertação

Gráfico 5 – Bode-Nyquist e fase – Parâmetros: área = 300mm² ;
anodo = aço 316L; catodo = Ni
(X² = 0,11617)



Fonte: Autor da dissertação

Figura 100 – Circuito Equivalente –
Parâmetros área = 300mm² ; anodo =
aço 316L; catodo = Ni

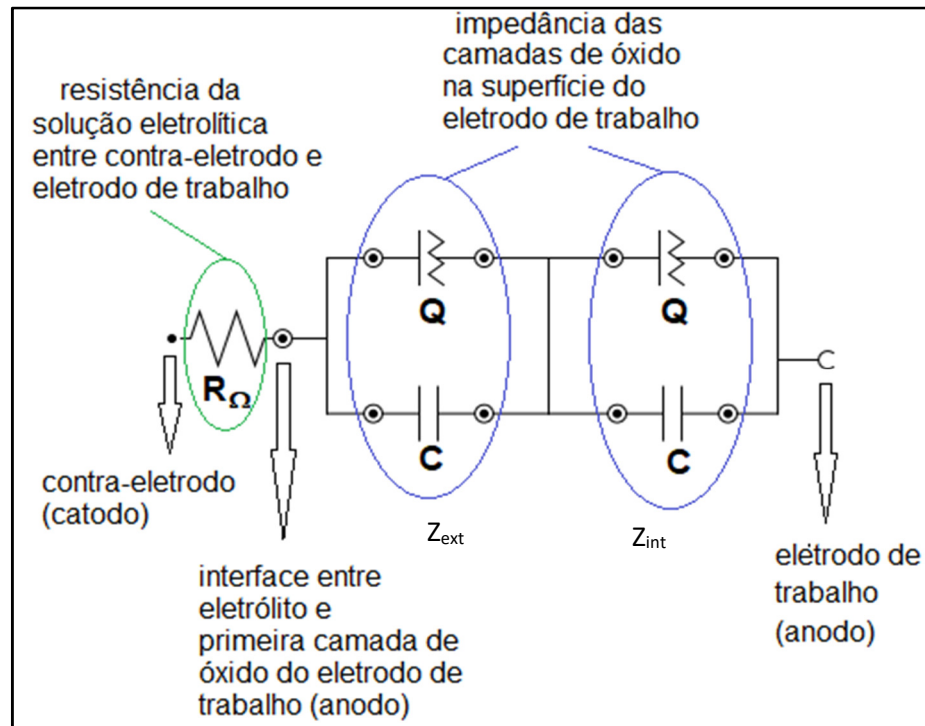


Fonte: Autor da dissertação

5.1.1 Circuito elétrico equivalente

Pôde-se concluir que o circuito equivalente obtido (Figura 101) representou, com alto índice de confiabilidade, o comportamento dos experimentos realizados.

Figura 101 – Circuito elétrico equivalente



Fonte: Autor da dissertação

O circuito equivalente foi dividido em duas partes:

- o resistor R_{Ω} representou a resistência do eletrólito (solução de KOH) entre o contra-eletródo (catodo) até a interface com o eletródo de trabalho (anodo), resistência dos contatos e resistência do material do eletródo[51].
- as associações em paralelo do capacitor C com o elemento de constante de fase Q representaram as camadas de óxidos[35]-[70]-[71] do filme passivador formado na superfície do eletródo de trabalho (anodo), constituindo uma proteção à corrosão.

De acordo com Cunha Belo[70], as composições das camadas do filme passivador formado na superfície do aço inoxidável são essencialmente:

- óxido de cromo na camada interna
- óxido de ferro na camada externa

As impedâncias de ambos os elementos constante de fase (Z_Q)[72] e capacitor (Z_C)[53] são complexas e dependem da frequência angular (ω), sendo:

Equação 1

$$Z_Q = \frac{1}{Q_0(j\omega)^n}$$

Equação 2

$$Z_C = \frac{-1}{\omega C} j$$

nas quais:

- Q_0 é o elemento de constante de fase (*CPE – constant phase element*) [$\Omega^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^n$]
- n é o expoente do elemento de constante de fase, adimensional, sendo
 - $n = 0 \rightarrow Z_Q$ se torna somente resistivo
 - $0 < n < 1 \rightarrow Z_Q$ se comporta como um capacitor com defasagem diferente de 90°
 - $n = 1 \rightarrow Z_Q$ se comporta como um capacitor perfeito, com defasagem igual a 90°
- C é a capacitância do capacitor [F]
- ω é a frequência angular [$rad \cdot s^{-1}$]

A frequência angular é dada por:

Equação 3

$$\omega = 2\pi f$$

sendo que f é a frequência de oscilação do potencial aplicado (tensão alternada), medida em hertz [Hz].

Calculou-se a impedância equivalente total Z_{total} das camadas de óxido (Figura 101) sendo que:

- Z_{int} é a impedância equivalente da camada de óxido mais interna à superfície do anodo (resultante da ligação em paralelo de Z_Q e Z_C desta respectiva camada)
- Z_{ext} é a impedância equivalente da camada de óxido mais externa à superfície do anodo (resultante da ligação em paralelo de Z_Q e Z_C desta respectiva camada)
- Z_{total} é a impedância equivalente total das camadas de óxidos (resultante da ligação em série de Z_{int} e Z_{ext})

5.1.2 Impedância das camadas de óxido

A frequência de oscilação, f , sendo de valor muito baixo, implica numa impedância equivalente dos elementos em paralelo, Z_Q e Z_C , altas[52]. Uma consequência direta da alta impedância é que uma corrente baixa circulará entre os eletrodos, não havendo evolução dos gases, ou seja, não há produção de hidrogênio numa eletrólise com aplicação de tensão alternada, mesmo com baixas frequências.

Com os experimentos de EIE realizados na condição de baixas frequências verificamos o comportamento da formação e presença das camadas de óxido[35]-[70]-[71] no anodo, benéficas ao processo de eletrólise quanto à proteção contra corrosão deste eletrodo, contudo, estas camadas diminuem a eficiência da produção dos gases oxigênio e hidrogênio.

As impedâncias Z_{ext} e Z_{int} do circuito elétrico equivalente, apresentadas na Tabela 10, foram calculadas com a menor frequência de oscilação, 50 mHz, obtida por extrapolação do gráfico de Bode-Nyquist para os menores valores de frequência. Foram também utilizados os respectivos valores de elemento de constante de fase (indicada pela admintância Y_0), expoente do elemento de constante de fase (N) e capacitância (C) mostrados no circuito equivalente exibido junto com cada um dos gráficos. A impedância total Z_{total} foi calculada pela soma das impedâncias em série Z_{ext} e Z_{int} .

Tabela 10 - Impedâncias com eletrodos de áreas 200 mm² e 300 mm²

Circuito Equivalente	Área [mm ²]	Anodo	Catodo	Z_{ext} [Ω]	Z_{int} [Ω]	Z_{total} [Ω]
Figura 97	200	níquel	níquel	20645,91	14850,16	35496,06
Figura 98	200	inox 316L	níquel	14 994,50	629,32	15 623,82
Figura 99	300	níquel	níquel	10 624,46	16 831,51	27 455,97
Figura 100	300	inox 316L	níquel	12 793,62	1 117,92	13 911,54

Fonte: Autor da dissertação

Análise quanto à área

Na comparação das impedâncias quanto à área dos eletrodos, para cada valor de área (200 mm² e 300 mm²) foram mantidas as mesmas combinações entre os tipos de material dos eletrodos: anodo de níquel e catodo de níquel (Figura 97 e Figura 99 respectivamente) e anodo de aço inoxidável 316L e catodo de níquel (Figura 98 e Figura 100 respectivamente).

Os valores da impedância total, Z_{total} , apresentados na tabela 10 mostram que os experimentos correspondentes aos eletrodos de maior área (Figura 99 e Figura 100) apresentam um circuito equivalente com menor valor de impedância das camadas de óxido formadas na superfície do anodo quando comparados aos eletrodos de menor área (Figura 97 e Figura 98).

Uma área maior de eletrodo permite maior mobilidade dos íons entre a superfície do eletrodo e a solução, resultando numa menor impedância. A menor impedância é a desejável para a produção de gases na eletrólise.

Maiores valores de impedância, como os obtidos nos experimentos com eletrodos de menor área (Figura 97 e Figura 98), são mais desejáveis quanto à proteção do anodo contra corrosão, contudo, como a produção de gases foi priorizado, neste trabalho optou-se pelo uso de eletrodos de maior área.

Análise quanto ao tipo de material do anodo

Uma vez definido que eletrodos de maior área são os mais viáveis para a eletrólise quanto à produção dos gases, analisaram-se os valores de impedância apresentados nas duas últimas linhas da Tabela 10 quanto aos tipos de materiais do anodo.

Fixou-se o níquel como material do catodo, uma vez que o tipo de material do catodo não se mostrou um fator relevante para a resposta da impedância (Gráfico 1 de Pareto) em baixas frequências e o níquel é um metal adequado para a produção de hidrogênio, segundo o diagrama de Volcano (Figura 10),

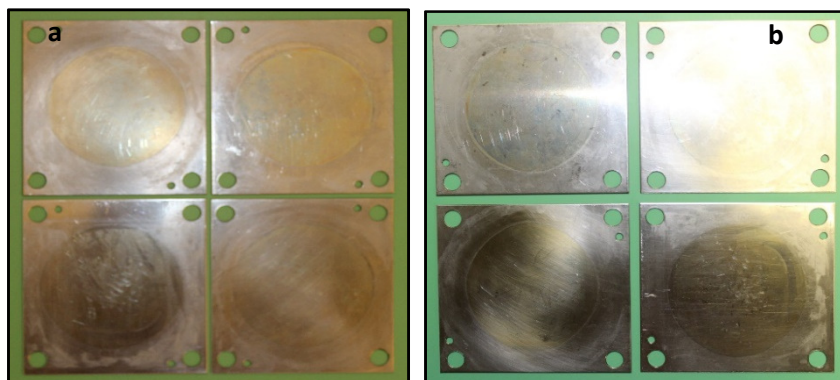
Em termos de proteção à corrosão do anodo, a combinação anodo de níquel e catodo de níquel (Figura 99) mostrou ser a mais adequada por ter apresentado maior valor de impedância das camadas de óxido.

Como a produção de hidrogênio é o foco central deste trabalho, a combinação de materiais de eletrodo com anodo de aço inoxidável 316L e catodo de níquel (Figura 100) foi a escolhida para a realização das eletrólises cujos resultados de produção e eficiência foram analisadas neste trabalho.

A Figura 102a mostra os eletrodos anódicos de aço inoxidável 316L após a realização da eletrólise antes da limpeza e polimento e a Figura 102b mostra os mesmos eletrodos após o polimento. Pode-se observar que não houve corrosão

significativa destes elementos, corroborando a escolha do aço inoxidável 316L como material do elemento anódico.

Figura 102 – Eletrodos anódicos após realização da eletrólise



Fonte: Autor da dissertação

Ainda na Tabela 10, observamos que nesta combinação a camada interna de óxido apresentou uma impedância menor que a impedância da camada externa, possivelmente devido à espessura da camada interna ser mais fina que a externa.

5.1.3 Resistência do sistema: eletrólito, contatos e material de eletrodos

Na condição quando a tensão aplicada à eletrólise é de alta frequência, a resistência do resistor R_{Ω} se sobressaiu¹⁷ às impedâncias Z_{Ω} (Equação 1) e Z_c (Equação 2) do circuito equivalente exibido na Figura 101 e o sistema se comportou como o de um circuito de corrente contínua que é o circuito correspondente ao de uma eletrólise.

5.1.3.1 Resultados do projeto fatorial 2⁵

Para identificar quais dos fatores considerados numa eletrólise seriam os mais relevantes na medida da resistência R_{Ω} do sistema em alta frequência, foi realizado um planejamento de experimento do tipo Fatorial 2⁵, considerando os seguintes fatores com 2 níveis cada:

- Distância entre eletrodos: 60 mm, 150 mm
- Área de exposição do eletrodo: 100 mm² e 300 mm²
- Concentração do eletrólito KOH: 1M e 5M
- Tipo de material do anodo: Níquel e Aço Inoxidável 316L
- Tipo de material do catodo: Níquel e Aço Inoxidável 316L

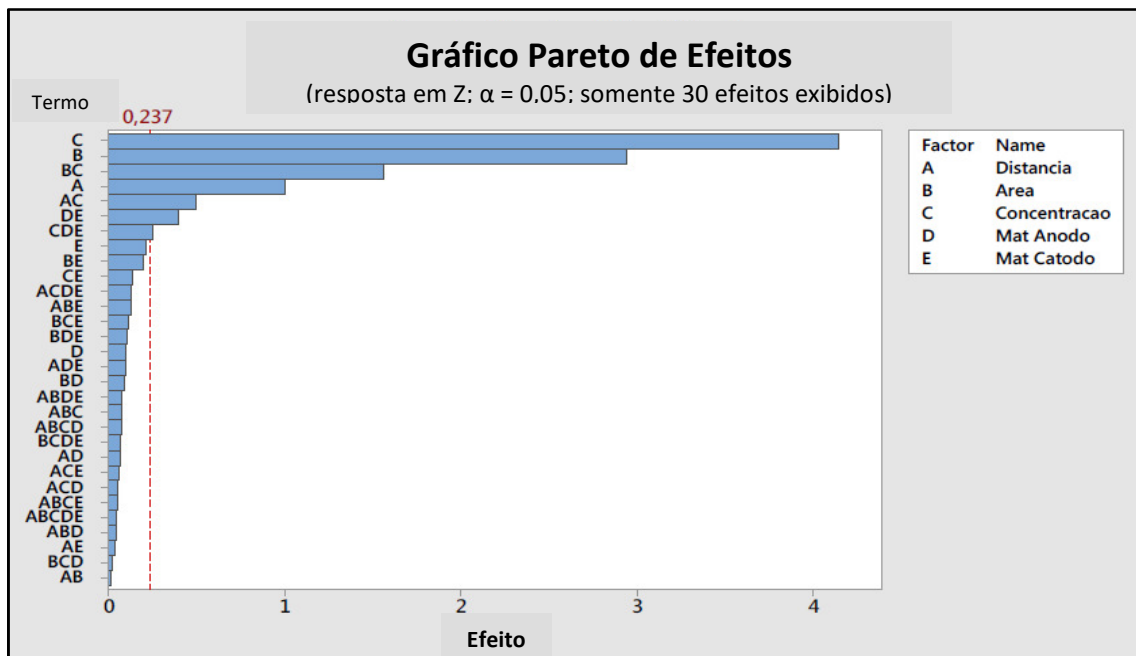
¹⁷ Num circuito elétrico alternado, quando a frequência é alta, as impedâncias dos capacitores ideais tendem a zero e eles são enxergados como um curto-circuito.

Com as medidas de resistência correspondentes à alta frequência realizadas com o eletrolisador de célula única sem membrana separadora de gases (Figura 45), relativas às combinações entre os níveis dos fatores, foi feita uma análise estatística utilizando o software Minitab[73] e obtivemos o Gráfico 6 de efeitos.

Neste Gráfico 6, vemos que os efeitos mais relevantes (maiores que o corte em 0,237 indicada pela linha tracejada) na medida da resistência foram:

- fatores principais: concentração, área e distância
- interações entre fatores: [área*concentração], [distância*concentração], [mat.anodo*mat.catodo] e [concentração*mat.anodo*mat.catodo]

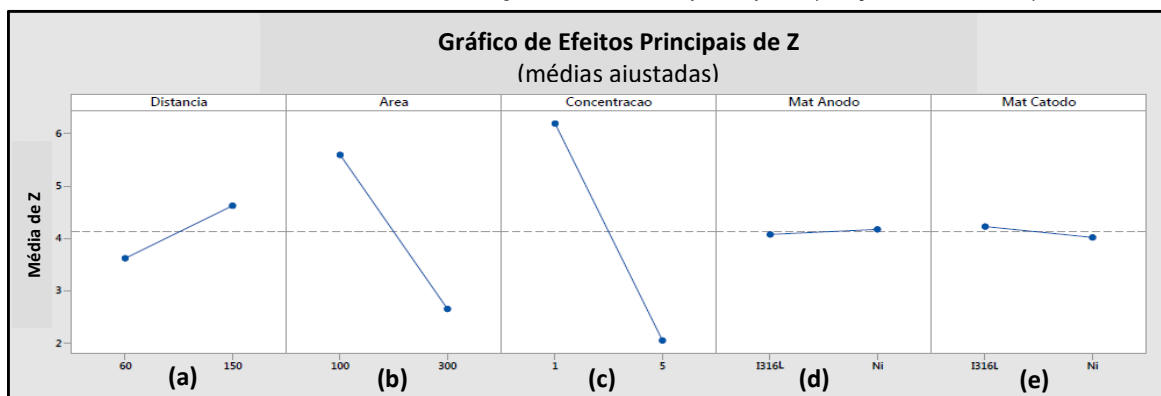
Gráfico 6 - Efeitos dos Fatores na Resistência (Projeto Fatorial 2⁵)



Fonte: Autor da dissertação

Fatores principais

No conjunto do Gráfico 7 temos a variação da resistência em função dos fatores principais distância, área e concentração, sendo que os fatores material dos eletrodos (anodo e catodo) não afetaram a resposta (resistência). Isto é verificado pela inclinação da reta desses gráficos: quanto maior o coeficiente angular, maior o efeito do fator na resposta.

Gráfico 7 – Resistência em função dos fatores principais (Projeto Fatorial 2⁵)

Fonte: Autor da dissertação

Podemos verificar que o fator concentração é o que tem maior influência na resistência do sistema, como pode ser visto pela inclinação da reta no Gráfico 7c em comparação aos demais gráficos do conjunto.

Quando examinamos a dependência da concentração na condutividade de eletrólitos observamos que a condutividade basicamente aumenta com a concentração devido ao aumento do número de cargas (íons) em solução[74].

A condutividade específica k dos eletrólitos[74] é função da concentração C da substância na solução eletrolítica e da condutividade molar¹⁸ do eletrólito Λ_m , conforme a Equação 4:

$$\text{Equação 4}$$

$$k = \Lambda_m \cdot C$$

Pelo Gráfico 7c, vemos que o maior valor de concentração do eletrólito (5M) forneceu a menor resistência, conseqüentemente, a maior condutividade, concordando com a equação anterior.

O sistema eletrolítico analisado comporta-se como um condutor elétrico quanto à resistência, sendo esta resistência diretamente proporcional ao comprimento do condutor, l , cuja distância entre os eletrodos é seu equivalente, e inversamente proporcional à área da seção transversal do condutor, A , com a área de contato do eletrólito com o eletrodo como equivalente. Essa relação é dada pela segunda lei de Ohm (Equação 5), na qual, ρ é a condutividade elétrica do material do condutor:

¹⁸A condutividade molar, Λ_m , é a condutividade associada com um faraday de carga. É definida como a condutividade de uma solução contendo um mol do eletrólito colocada entre eletrodos planos distantes 1 cm um do outro e com área superficial exatamente suficiente para conter todo o volume da solução. Sua unidade é $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Equação 5

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

Os efeitos dos fatores área e distância entre eletrodos obtidos nos Gráfico 7b e Gráfico 7a, respectivamente, comprovaram o comportamento do sistema como uma condutor elétrico: o aumento da área contribui para a diminuição da resistência e o aumento da distância contribui para o aumento da resistência.

O fator área dos eletrodos foi o segundo fator principal de maior influência na resposta da resistência (inclinação da reta do Gráfico 7b). Uma maior área de contato do eletrólito com o eletrodo fornece uma região de maior mobilidade para os íons entre a solução e o eletrodo, aumentando a condutividade e consequentemente diminuindo a resistência.

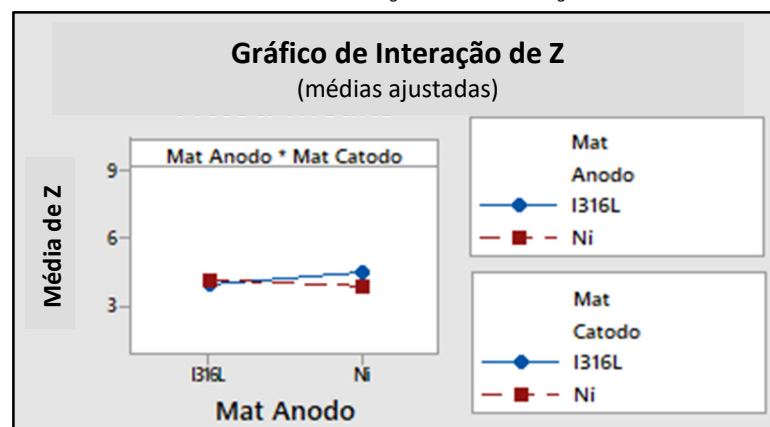
O fator distância entre os eletrodos foi o terceiro fator de influência na resistência (Gráfico 7a), sendo análogo ao comprimento l do condutor na Equação 5: quanto maior a distância entre os eletrodos, maior será a resistência imposta a mobilidade dos elétrons.

Interação entre fatores

A interação entre os três fatores [concentração*mat.anodo*mat.catodo] apresentou um efeito (0,249) muito próximo do corte (0,237), então, ele foi considerado como não-relevante para esta análise.

A interação entre os fatores [mat.anodo*mat.catodo] não afeta significativamente o valor da resistência do sistema, como pode ser visto pelo Gráfico 8 que é aproximadamente uma constante.

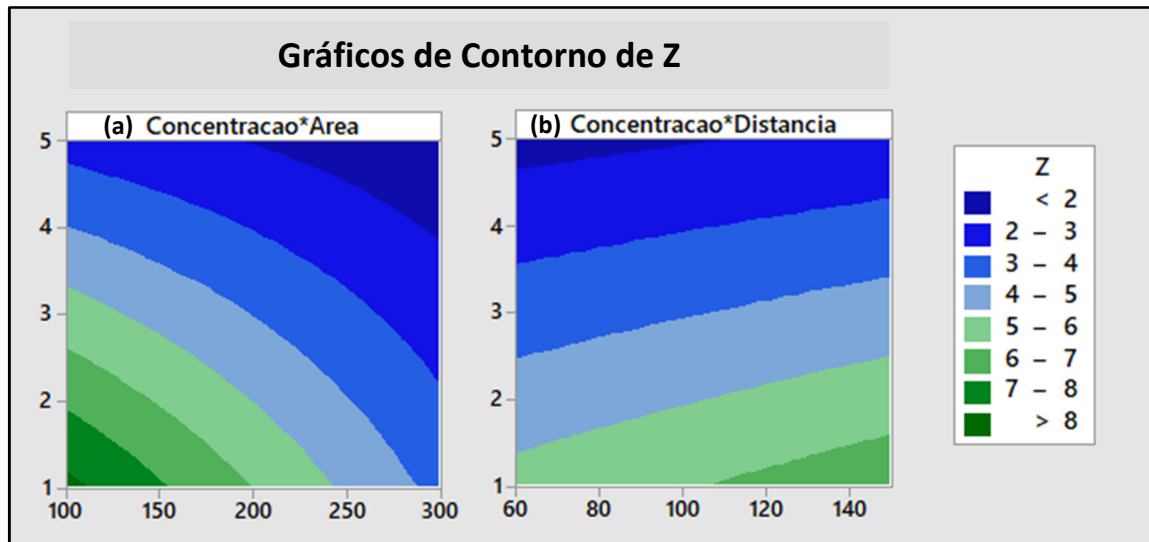
Gráfico 8 – Resistência em função das interações entre fatores



Fonte: Autor da dissertação

O Gráfico 9 de contorno mostra, em visão bidimensional, como a resistência se comporta em função da interação entre dois fatores: todos os pontos que têm a mesma resistência estão ligados pela mesma cor para produzir linhas de contorno (faixas) com resistência constante, assim, a faixa de cada cor indica as combinações dos níveis dos fatores que resultaram num mesmo valor de resistência.

Gráfico 9 – Resistência em função das interações entre 2 fatores (Projeto Fatorial 2⁵)



Fonte: Autor da dissertação

O Gráfico 9(a), que exibe a interação de maior relevância [concentração*área] resultante do gráfico de pareto (Gráfico 6), mostra sete faixas de valores decrescentes de resistência com o aumento da concentração para a menor área, 100 mm², enquanto que para a maior área, 300 mm², as faixas de valores de resistência são de somente três (também decrescentes com o aumento da concentração, porém, somente com as faixas de menores valores de resistência). Isto indica que as combinações de maiores concentrações e maiores áreas são as que produzem menores valores de resistência, em acordo com as equações Equação 4 e Equação 5.

O Gráfico 9b que exibe a interação [concentração*distância] mostra que para pequenas distâncias e com o aumento da concentração, a resistência diminui, em acordo com a Equação 4. Contudo essa interação tem menor influência na resposta da resistência, dado pelo gráfico de pareto (Gráfico 6), uma vez que a resistência varia menos (a quantidade de faixas de valores de resistência é menor que a do Gráfico 9a).

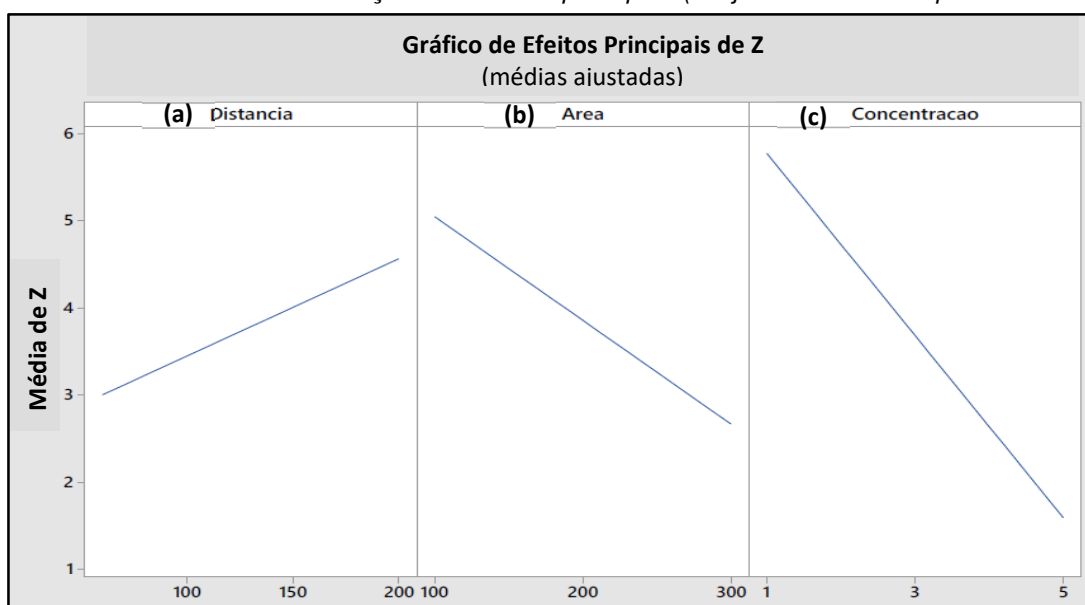
5.1.3.2 Resultados do projeto fatorial completo geral 3³

Como o efeito do tipo de material do anodo e do catodo mostraram ter pouca influência na resistência do sistema (Gráfico 6), replanejamos o experimento, aumentando mais um nível para os fatores principais, realizando as medidas para um projeto geral completo 3³, considerando os seguintes fatores e níveis:

- Distância entre eletrodos¹⁹: 105 mm, 150 mm e 200 mm
- Área de exposição do eletrodo: 100 mm², 200 mm² e 300 mm²
- Concentração do eletrólito KOH: 1M, 2,5M e 5M

Obtivemos o conjunto do Gráfico 10 com a variação da resistência em função dos fatores principais concentração, área e distância, em acordo com a Equação 4, condutividade proporcional à concentração ou resistência inversamente proporcional à concentração (inclinação negativa do Gráfico 10C), e também em acordo com a Equação 5, com a resistência inversamente proporcional à área (inclinação negativa do Gráfico 10b) e diretamente proporcional à distância (inclinação positiva do Gráfico 10a). Os resultados deste projeto fatorial 3³ confirmaram aqueles obtidos no projeto anterior 2⁵.

Gráfico 10– Resistência em função dos fatores principais (Projeto Fatorial Completo Geral 3³)

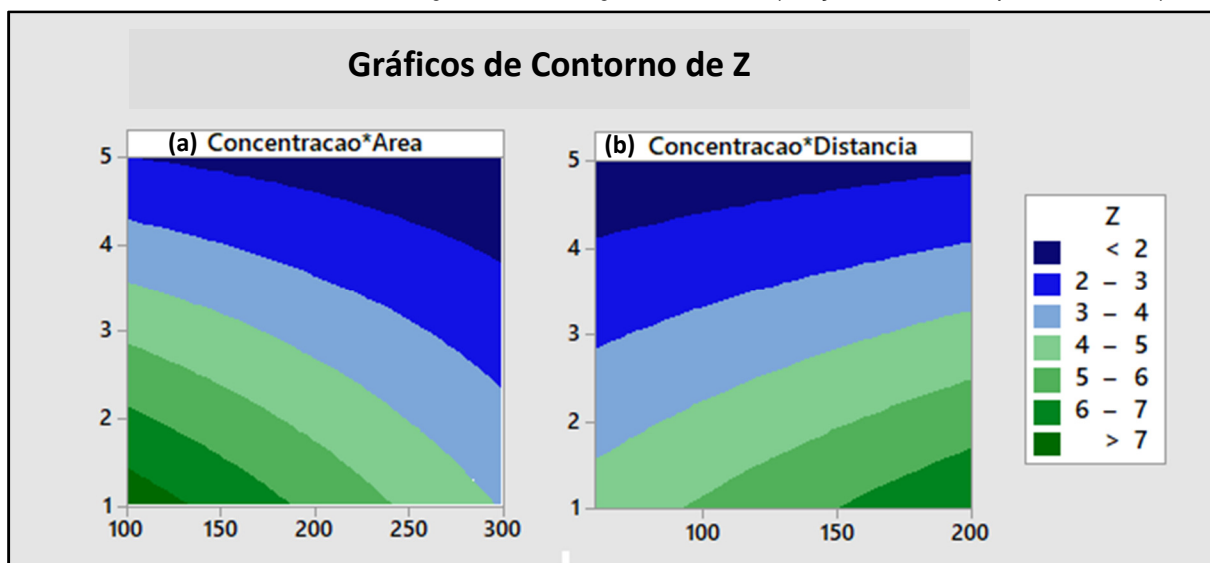


Fonte: Autor da dissertação

¹⁹ Neste projeto, foi utilizado um eletrolisador com distância de 105 mm, ao invés de 60 mm como no projeto anterior, para mantermos os mesmos níveis (valores de fator) dos que serão utilizados no Projeto Fatorial 2⁴, que considera a membrana separadora de gases, para determinação dos coeficientes de regressão para obtenção da resistência. Neste caso, o tubo de 60 mm não comportava fisicamente a estrutura da membrana, sendo necessário um tubo de maior distância entre eletrodos.

O Gráfico 11 de contorno mostra, em visão bidimensional, as regiões nas quais as interações entre dois fatores que apresentaram valores de mesma resistência (linhas de contorno de mesma cor têm o mesmo valor de resistência). As regiões de azul mais escuro mostram combinações dos níveis de dois fatores que apresentam valores baixos de resistência e as áreas de verde mais escuro apresentam valores mais altos de resistência. Estes gráficos confirmam aqueles obtidos no projeto anterior 2⁵.

Gráfico 11 – Resistência em função das interações 2 fatores (Proj. Fatorial Completo Geral 3³)



Fonte: Autor da dissertação

5.1.3.3 Resultados do projeto fatorial 2⁴

Medidas de resistência com a influência da membrana separadora de gases foram realizadas com o eletrolisador de célula única (Figura 50), inserindo-se uma membrana com o diafragma separador de gases Nafion[38] (Figura 51) e, depois, Zirfon[39] (Figura 52) e seguindo o projeto fatorial 2⁴.

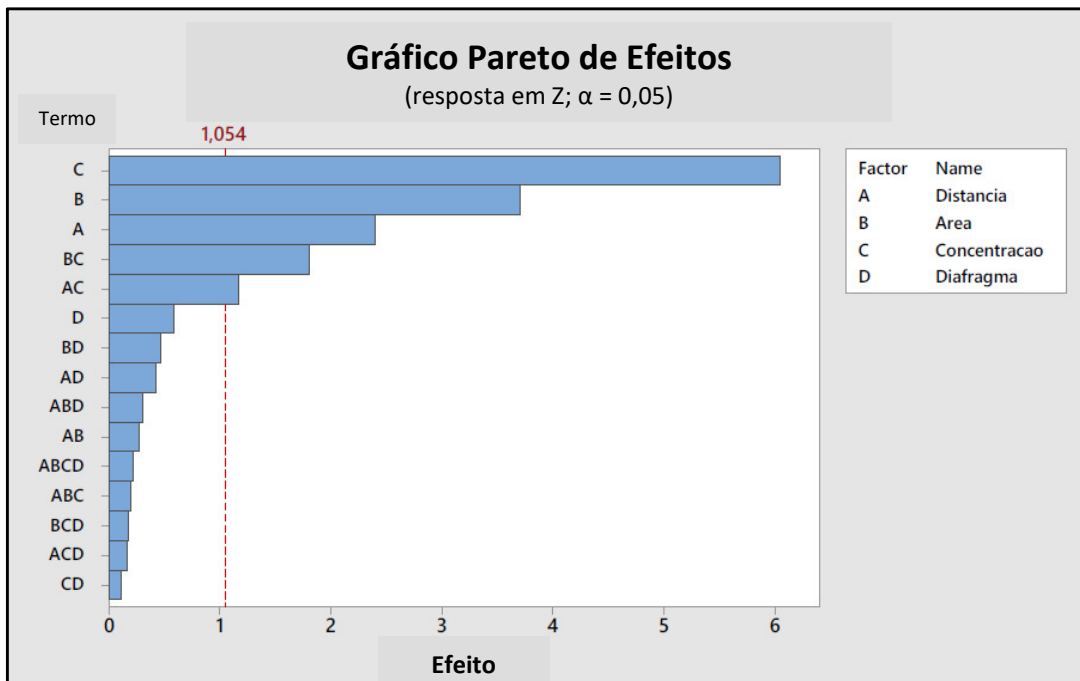
Fixou-se o material do anodo como sendo inox 316L e o do catodo como sendo níquel[63], pois, apesar do tipo de material de eletrodo não ser fator relevante no valor da resistência, a escolha destes tipos de materiais para os eletrodos foi mantida conforme o estudo realizado previamente.

Os fatores considerados neste projeto fatorial foram os três fatores principais determinados no projeto 2⁵ e confirmados com o projeto fatorial 3³, acrescido do fator tipo de membrana separadora de gases, com os seguintes níveis:

- Distância entre eletrodos: 105 mm e 200 mm
- Área de exposição do eletrodo: 100 mm² e 300 mm²
- Concentração do eletrólito KOH: 1M e 5M
- Membrana separadora de gases: Nafion e Zirfon

Com os valores de resistência obtidos de acordo com o projeto fatorial 2⁴, foram calculados os valores absolutos dos efeitos padronizados²⁰ referentes aos fatores principais e às interações entre eles, resultando no gráfico de pareto (Gráfico 12).

Gráfico 12 - Efeitos dos Fatores na Resistência (Projeto Fatorial 2⁴)



Fonte: Autor da dissertação

Neste Gráfico 12, as barras que cruzam a linha de referência são estatisticamente significativas, então, os fatores principais concentração, área e distância e as interações [área*concentração] e [distância*concentração] são estatisticamente significativos, em nível de significância $\alpha = 0,05$, com o modelo Fatorial.

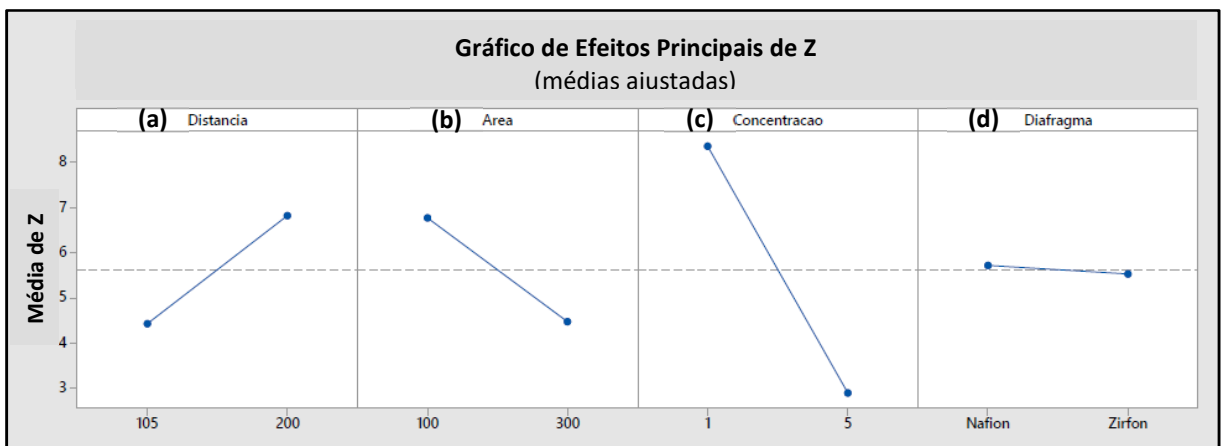
Estes resultados reafirmaram os fatores de efeitos mais relevantes na resistência do sistema obtidos anteriormente, indicando que o tipo de membrana separadora não teve influência significativa.

²⁰ Os efeitos padronizados são estatísticas t que testam a hipótese nula de que o efeito é 0.

O conjunto do Gráfico 13 dos efeitos dos fatores principais confirma também a concordância com a Equação 4 e com a Equação 5: pela primeira, a resistência é inversamente proporcional à concentração (inclinação negativa do Gráfico 13c) e, pela segunda, a resistência é inversamente proporcional à área (inclinação negativa do Gráfico 13b) e diretamente proporcional à distância (inclinação positiva do Gráfico 13a).

O fator tipo da membrana (diafragma) não afeta significativamente o valor da resistência do sistema, como pode ser visto pelo Gráfico 13d aproximadamente constante.

Gráfico 13 - Resistência Z em função dos fatores principais (Projeto Fatorial 2⁴)



Fonte: Autor da dissertação

O gráfico de efeitos (Gráfico 12) mostrou o valor absoluto dos efeitos, indicando quais efeitos são relevantes, não indicando quais efeitos aumentaram ou diminuíram o valor da resistência.

O Gráfico 13 mostrou a influência quantitativa dos efeitos no valor da resistência somente dos fatores principais.

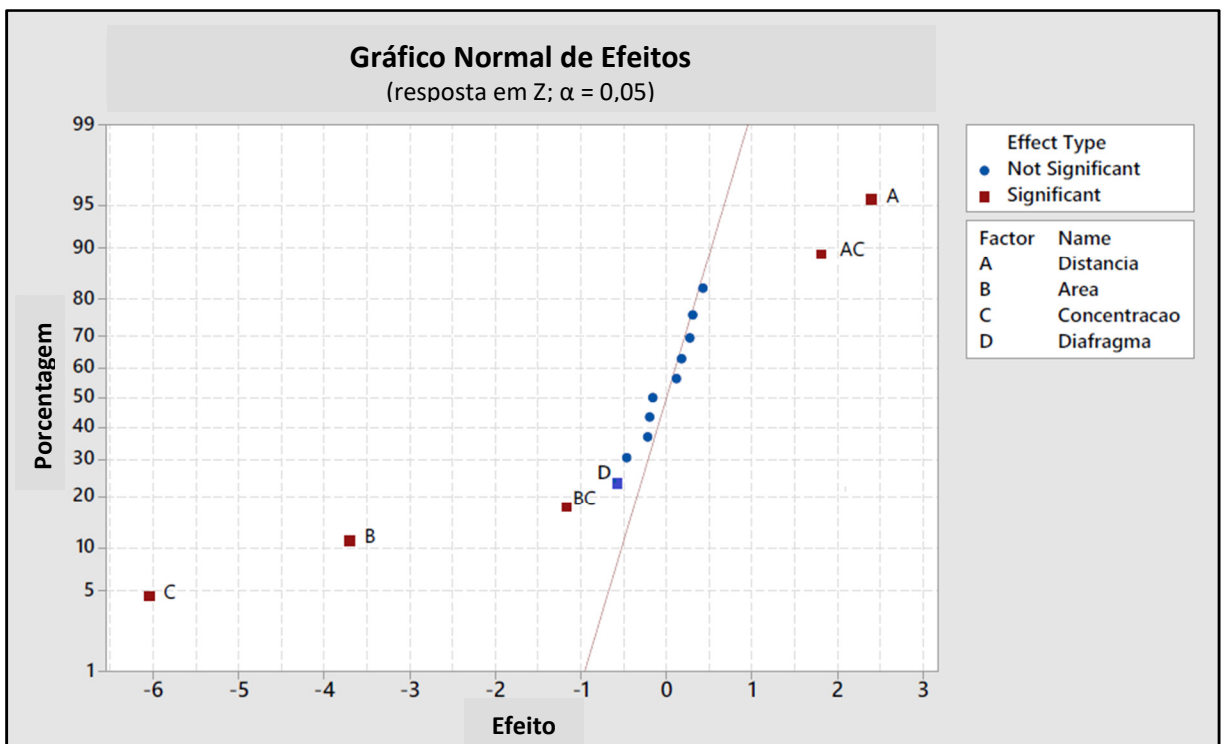
Para examinar a magnitude e a contribuição dos efeitos de todos os fatores no valor da resistência, construiu-se o gráfico de probabilidade normal dos efeitos padronizados (Gráfico 14).

O Gráfico 14 de probabilidade normal dos efeitos mostra os efeitos padronizados em relação a uma linha de ajuste de distribuição no caso em que todos os efeitos são zero. Os efeitos mais afastados de zero, que estão no eixo das abscissas, têm maior magnitude e são estatisticamente mais significativos.

Os efeitos positivos (fator principal distância e interação distância*concentração) aumentaram o valor da resistência quando os níveis mudaram do valor baixo para o valor alto.

Os efeitos negativos (fatores principais área e concentração e interação área*concentração) diminuíram o valor da resistência quando os níveis mudaram do valor baixo para o valor alto do fator.

Gráfico 14 - Gráfico de Probabilidade Normal de Efeitos (Projeto Fatorial 2⁴)



Fonte: Autor da dissertação

Obtiveram-se os gráficos de contorno, Gráfico 15 para o diafragma Nafion e Gráfico 16 para o diafragma Zirfon, no qual as combinações dos valores de níveis entre dois fatores foram exibidas em faixas de cores que representaram o valor de resistência dessa combinação.

Estes resultados também concordaram com os gráficos de contorno obtidos anteriormente (Gráfico 9 e Gráfico 11) quanto à variação da resistência em função das interações de fatores:

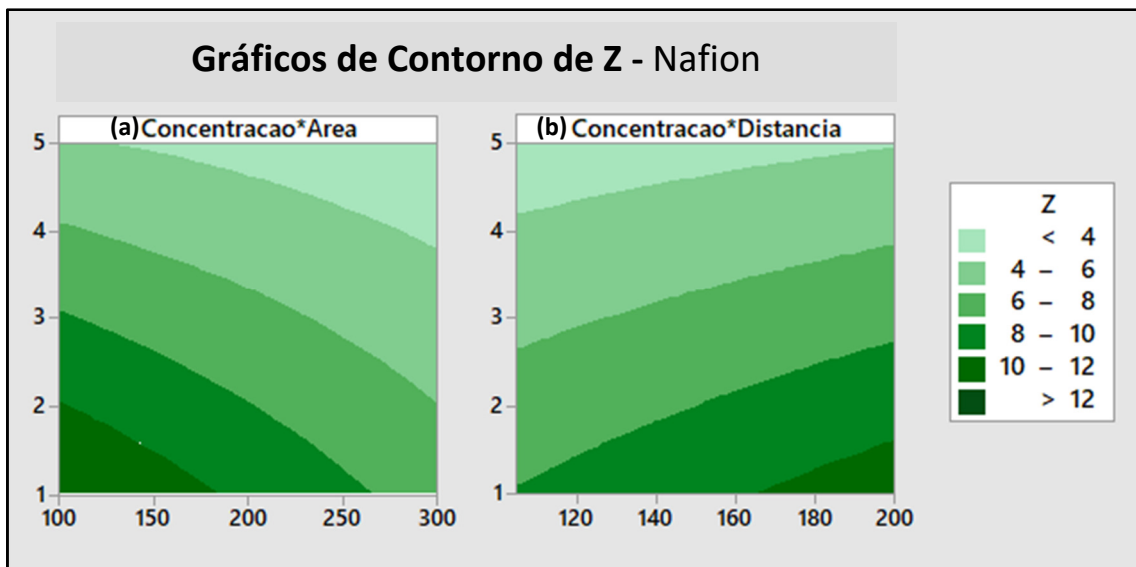
- [concentração*área] – Gráfico 15a e Gráfico 16a: indicam que as combinações de maiores concentrações e maiores áreas são as que produzem menores valores de resistência, em acordo com as equações Equação 4 e Equação 5.

• [concentração*distância] – Gráfico 15b e Gráfico 16b: mostram que para pequenas distâncias e com o aumento da concentração, a resistência diminui, em acordo com a Equação 4.

Qualitativamente, obtivemos que o diafragma Zirfon apresentou menores valores de resistência (valores menores que 3 Ω) que o Nafion (valores menores que 4 Ω), na melhor combinação das interações:

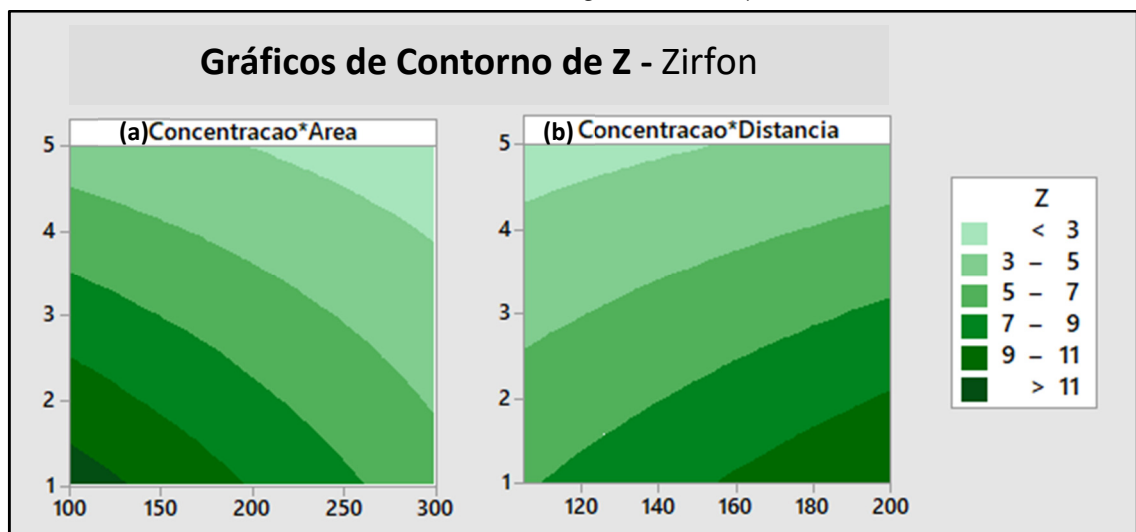
- [concentração*área] – maiores concentração e área
- [concentração*distância] – maior concentração e menor distância

Gráfico 15 – Resistência em função das interações entre 2 fatores principais (Projeto Fatorial Completo Geral 2⁴ – diafragma de Nafion)



Fonte: Autor da dissertação

Gráfico 16 – Resistência em função das interações entre 2 fatores principais (Projeto Fatorial Completo Geral 2⁴ – diafragma de Zirfon)



Fonte: Autor da dissertação

5.1.3.4 Tratamento estatístico

Após o levantamento dos fatores com efeitos relevantes e suas significâncias estatísticas, modelou-se a relação dos fatores principais (concentração, área, distância e tipo de diafragma) e interações ([concentração*área] e [concentração*distância]) com a resistência, segundo os resultados dos planejamentos fatoriais realizados.

O modelamento foi feito por regressão, utilizando o software Minitab[73], considerando o modelo hierárquico, resultando na Equação 6 de regressão em unidades não-codificadas²¹, esta equação é descrita a seguir, com qualidade da equação $R^2 = 0,9883$:

Equação 6 – Resistência Z_R do sistema

$$\begin{aligned} Z_R = & 10,54 + \\ & + 0,04365 * \text{Distância} - \\ & - 0,03210 * \text{Area} - \\ & - 1,483 * \text{Concentracao} - \\ & + 0,294 * \text{Diafragma_Nafion} + \\ & - 0,294 * \text{Diafragma_Zirfon} + \\ & - 0,00613 * [\text{Concentracao} * \text{Distância}] + \\ & + 0,004528 * [\text{Concentracao} * \text{Area}] \end{aligned}$$

A resistência do sistema é um parâmetro importante na produção de hidrogênio, uma vez que a corrente que circula no sistema de eletrólise depende diretamente dela.

Assim, com a equação obtida, parametrizamos um sistema de eletrólise de forma que a produção foi otimizada para uma produção de hidrogênio mais eficiente.

Para operacionalizar mais facilmente a parametrização do sistema de eletrólise, um software para cálculo da resistência do sistema foi implementado, permitindo obter a resistência de acordo com a escolha dos valores dos fatores relevantes elencados com o estudo apresentado anteriormente.

²¹ Para uma equação de regressão que está em unidades não codificadas, interpreta-se os coeficientes usando as unidades naturais de cada variável (fator) numérica. Para uma variável (fator) categórica, as unidades naturais são -1 para o nível baixo e +1 para o nível alto, como no caso de unidades codificadas.

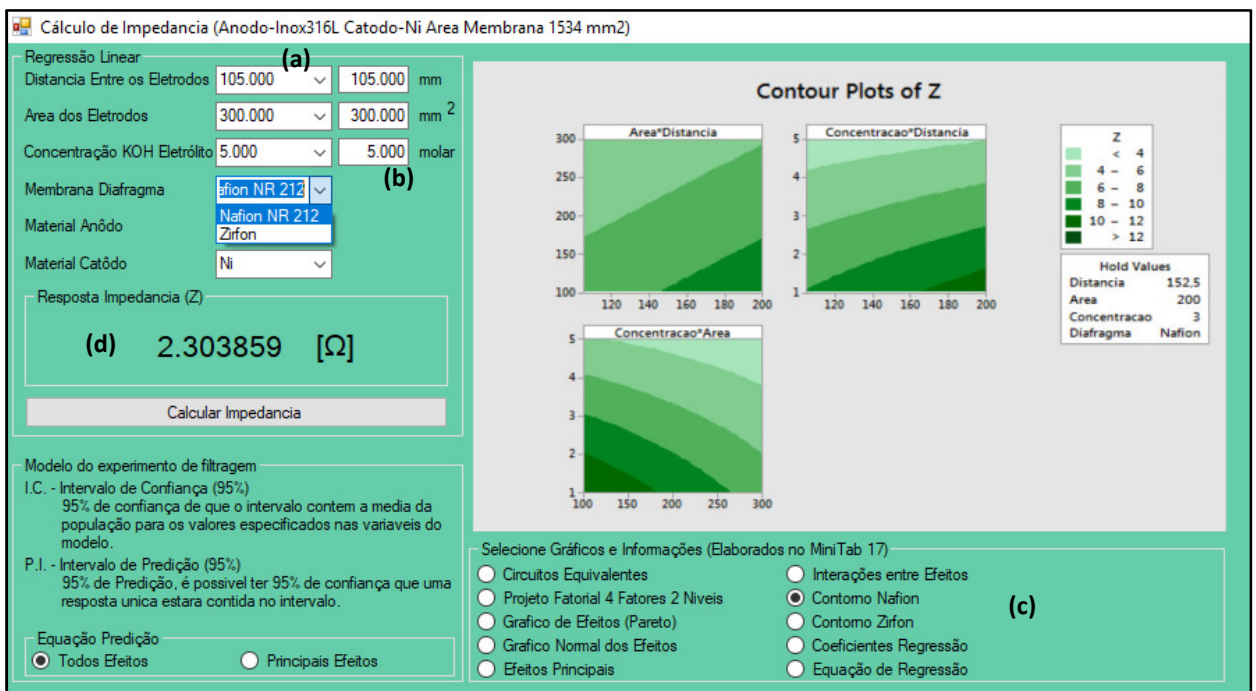
Software para cálculo da resistência do sistema

Com a finalidade de se calcular a resistência do sistema eletrolisador baseado nos parâmetros de maior relevância obtidos anteriormente e equacionados pela Equação 6, foi desenvolvido e implementado o seguinte *software* na linguagem C e ambiente de desenvolvimento em *Visual Studio VS 2017*. com os seguintes parâmetros como dados de entrada:

- Distância entre eletrodos;
- Área de exposição do eletrodo;
- Concentração do eletrólito KOH; e
- Membrana separadora de gases.

A Figura 103 mostra a tela de interação com o usuário do *software*.

Figura 103 - Tela do software para cálculo da resistência



Fonte: Autor da dissertação

Os valores destes parâmetros de entrada podem ser escolhidos em um *list box* (Figura 103a) com valores pré-estabelecidos ou digitados manualmente com quaisquer outros valores (Figura 103b). No menu abaixo, à direita (Figura 103c) ainda podem ser escolhidos alguns gráficos obtidos com a análise das resistências calculadas para diversas configurações do eletrolisador descritas anteriormente que são visualizadas logo acima deste menu. O valor da resistência calculada é exibido no *box* acima do botão de cálculo (Figura 103d).

5.2 Levantamento da curva de carga do painel solar

Este levantamento²² foi necessário para permitir conhecer as possibilidades de insolação da região na qual seria instalado o eletrolisador com fonte de energia fornecida por um painel solar.

5.2.1 Influências na curva de carga do painel solar

Em linhas gerais, pôde-se notar os efeitos da intermitência da energia solar na produção de energia elétrica pelo painel solar que foi utilizado.

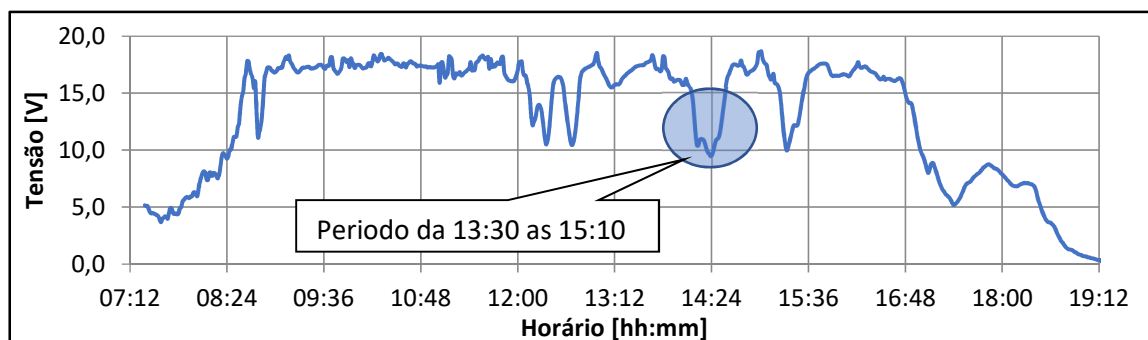
Alguns efeitos relevantes foram notados e apresentados a seguir, cujo detalhamento da metodologia sobre o ensaio e todos os gráficos obtidos foram reunidos no Apêndice J.

a) Efeito da passagem de uma nuvem carregada:

No dia 10/11/2018, durante a aquisição da tensão gerada pelo painel que estava sendo realizada segundo a segundo e acumulada para exibição minuto a minuto, para sua caracterização, ocorreu uma situação específica: no período entre 13h30min e 15h10min, o sol foi encoberto por nuvens carregadas, tornando o céu nublado. A sombra das nuvens sobre o painel solar provocou uma queda no valor da tensão gerada.

Para a análise deste efeito da passagem de nuvens na produção de energia elétrica pelo painel, este período foi destacado no gráfico gerado da tensão ao longo do dia (Gráfico 17). Este gráfico mostra que a produção do gás hidrogênio ficaria prejudicada pelas variações do tempo meteorológico, pois, a tensão variaria substancialmente no eletrolisador.

Gráfico 17 - Tensão gerada pelo painel solar durante o dia 10/11/2018, exibição minuto a minuto



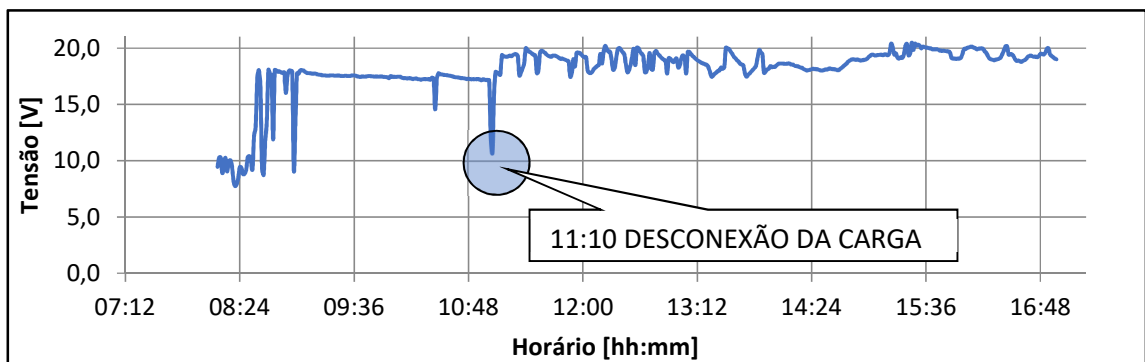
Fonte: Autor da dissertação

²² Todos os horários indicados nos gráficos devem ser considerados dentro do Horário de Verão.

b) Tensão em aberto:

Outro efeito que normalmente é observado em painéis solares é a tensão em aberto que consiste na geração de tensão sem conexão com uma carga (corrente nula, sem realização de trabalho). Ao longo do dia 12/11/2018, foram realizadas medidas da tensão (Gráfico 18) e da corrente de um período com a carga desconectada, tensão em aberto, durante a geração de tensão do painel solar conectado preliminarmente a uma carga de 9,00 Ω . A desconexão da carga ocorreu às 11h10min.

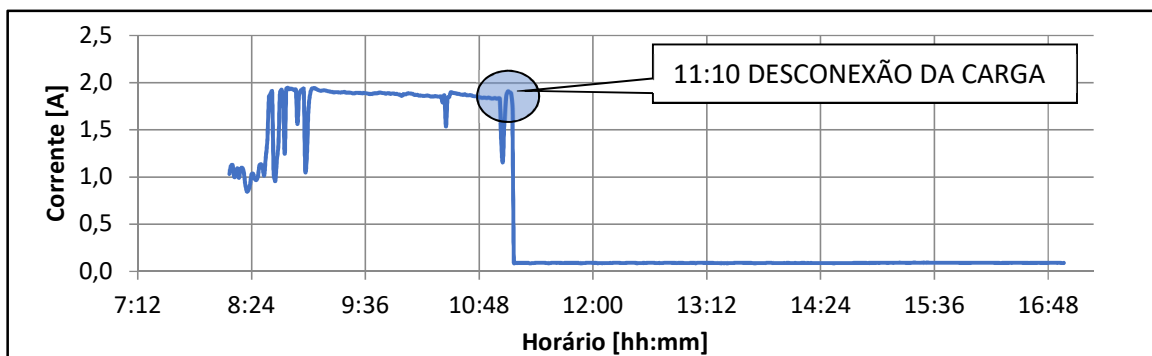
Gráfico 18 - Tensão gerada pelo painel solar durante o dia 12/11/2018, exibição minuto a minuto



Fonte: Autor da dissertação

O Gráfico 19 exibe o comportamento da corrente minuto a minuto correspondente à tensão gerada pelo painel exibida no Gráfico 18. Observou-se que a corrente caiu a zero com a desconexão da carga às 11h10min.

Gráfico 19 - Corrente gerada pelo painel solar durante o dia 12/11/2018, exibição minuto a minuto



Fonte: Autor da dissertação

Como se pode notar no Gráfico 18, houve um aumento considerável da geração de tensão com o sistema em aberto (sem carga), chegando em torno de 20 V, contudo, com a carga desconectada, não houve circulação de corrente (Gráfico 19), fato que provocaria uma quebra no processo produtivo do hidrogênio pelo eletrolisador.

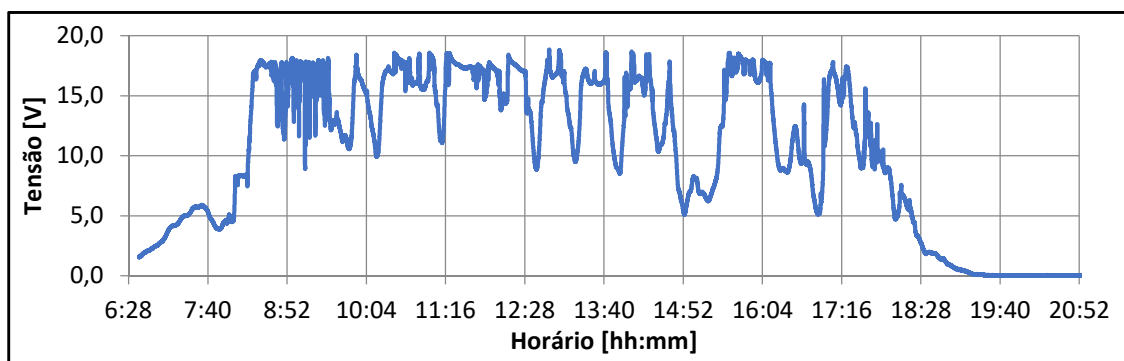
5.2.2 Curva de carga do painel solar

O comportamento elétrico do painel, denominado de curva de carga, ou seja, a relação entre a tensão produzida e corrente aplicada a uma carga resistiva, foi levantado utilizando-se uma resistência (Figura 43), ligada aos terminais do painel solar²³, simulando a carga na eletrólise. As tensões e correntes foram medidas a cada segundo pelo mesmo sistema de aquisição automatizado utilizado para obtenção dos parâmetros da eletrólise.

O processo de agrupamento dos dados obtidos foi descrito resumidamente a seguir e no Apêndice J foram reunidos todos os gráficos de tensão e corrente ao longo do período de aquisição, bem como o detalhamento da metodologia do agrupamento dos dados.

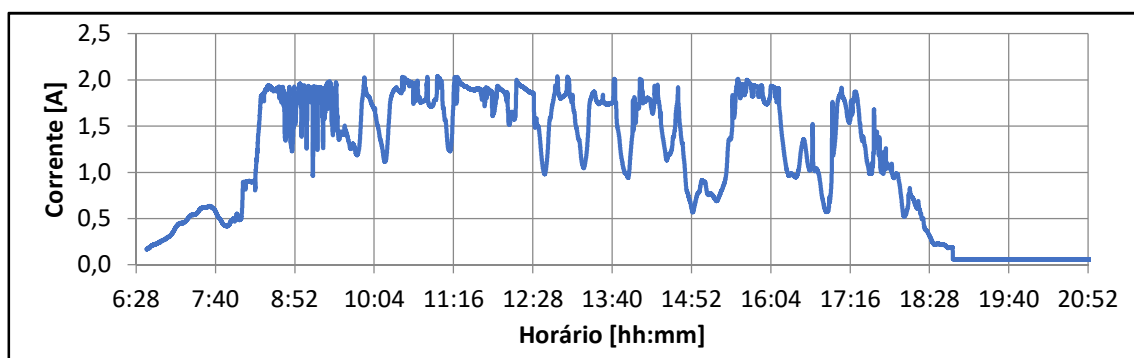
Inicialmente, uma aquisição da geração de energia pelo painel solar (tensão e corrente) foi realizada durante o decorrer do dia 11/11/2018, totalizando 54212 aquisições. Estes dados foram agrupados levando-se em conta apenas os segundos ímpares do período, totalizando 27106 dados cujos valores de tensão foram apresentados no Gráfico 20 e os valores de corrente foram apresentados no Gráfico 21.

Gráfico 20 - Tensão gerada ao longo do dia 11/11/2018, somente os segundos ímpares



Fonte: Autor da dissertação

Gráfico 21 - Corrente ao longo do dia 11/11/2018, somente os segundos ímpares



Fonte: Autor da dissertação

²³ A foto exibe uma resistência de 12,5 Ω , porém, a utilizada no levantamento da curva de carga do painel solar foi de 9,0 Ω .

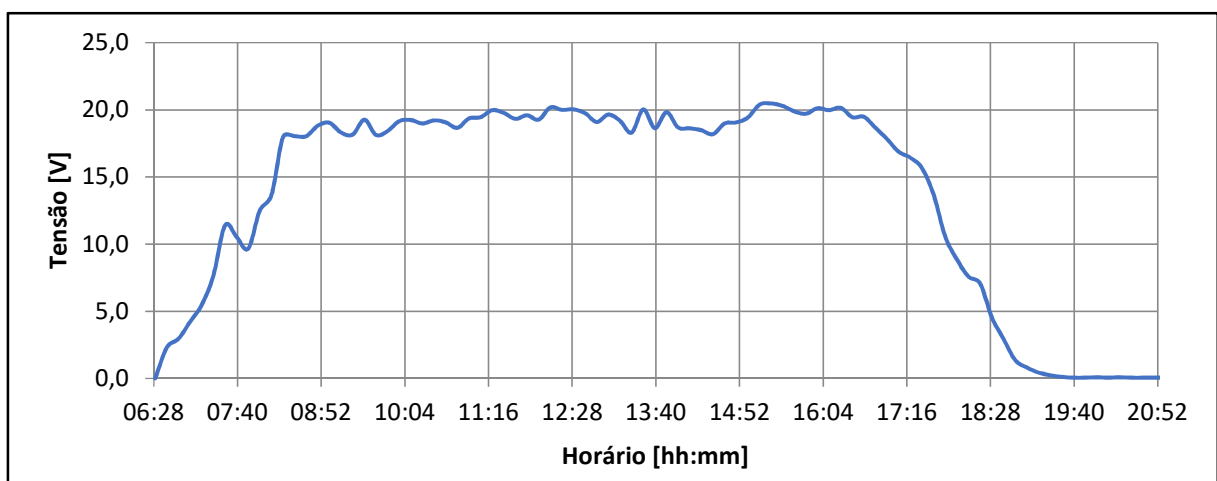
Depois foram agrupados minuto a minuto, considerando-se os maiores valores de tensão do minuto (e respectiva corrente), resultando num agrupamento com 9904 dados, cujos gráficos de tensão e corrente encontram-se no Apêndice J (Apêndice - Gráfico 15 e Apêndice - Gráfico 16, respectivamente). Estes dados foram então reduzidos para 90 dados, agora agrupados de 10 em 10 minutos, considerando-se os maiores valores de tensão dentro dos 10 minutos e respectiva corrente, cujos gráficos de tensão e corrente encontram-se no Apêndice J (Apêndice - Gráfico 17 e Apêndice - Gráfico 18, respectivamente).

Observando-se esses gráficos de tensão (Apêndice - Gráfico 17) e corrente (Apêndice - Gráfico 18) produzidos pelo último agrupamento que resultou em 90 pontos, a geração de tensão pelo painel solar variou muito ao longo do dia, mesmo com dados agrupados de 10 em 10 minutos.

Para obtermos uma curva de carga que caracterizasse a real geração do painel solar, consideramos, então, os dados adquiridos em 6 dias consecutivos, no período do dia 08/11/2018 ao dia 13/11/2018, englobando dias ensolarados e nublados.

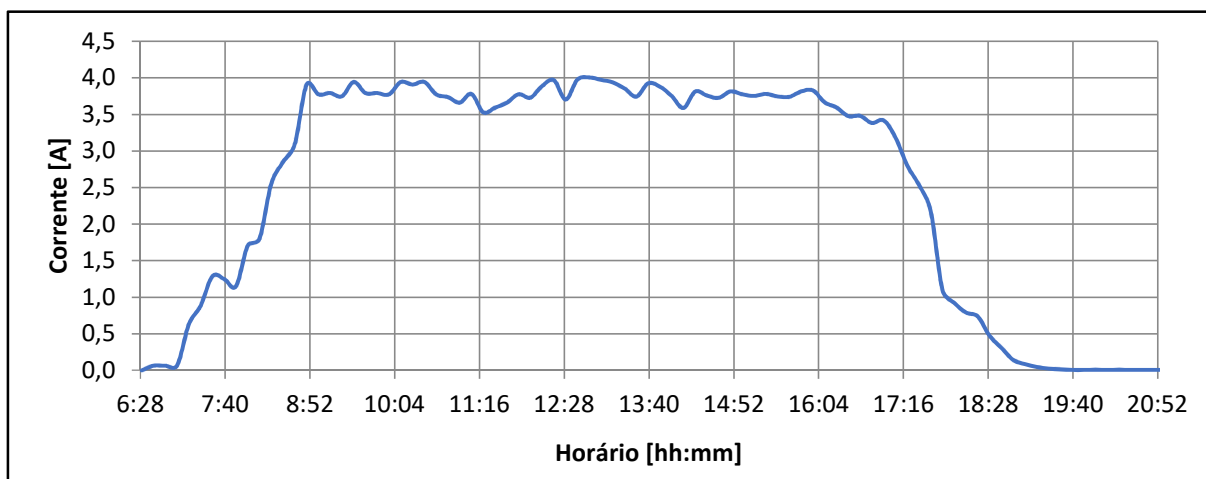
Estes dados adquiridos foram agrupados de 10 em 10 minutos, considerando-se os maiores valores de tensão deste intervalo, obtendo-se o Gráfico 22 com 91 pontos e o Gráfico 23 com as respectivas correntes.

Gráfico 22 - Tensão gerada em 6 dias, agrupados pelo valor máximo no intervalo de 10 minutos



Fonte: Autor da dissertação

Gráfico 23 – Corrente no período de 6 dias, respectiva ao valor máx. tensão em 10 minutos



Fonte: Autor da dissertação

Os gráficos anteriores (Gráfico 22 e Gráfico 23) mostraram que, se considerarmos um período de insolação que seja suficiente para se obter uma tensão gerada e respectiva corrente constantes ao longo do processo de eletrólise, podemos obter uma situação real bem próxima à situação idealizada de fornecimento de energia solar sem a interferência de nuvens ao longo da incidência do sol sobre o painel, representando, assim, a melhor condição para a utilização de energia solar na eletrólise.

Uma justificativa para a ligação direta do painel solar com o eletrolisador se dá pelo fato da faixa de tensão para carregamento de uma bateria estacionária comercial estar entre 12,6 V e 19,6 V, sendo que, abaixo do limite mínimo, a bateria não entraria na operação de carregamento.

Pelo levantamento da curva de carga do painel, exibido pelo Gráfico 22, obtivemos que, ao longo de um dia de insolação sobre o painel, a tensão gerada por ele variou de alguns volts até próximo de 20 V.

Caso uma bateria estacionária fosse utilizada para armazenamento da energia elétrica produzida pelo painel solar, parte desta tensão gerada pelo painel solar seria desperdiçada devido à faixa de tensão de carregamento dessas baterias, isto é, quando a tensão gerada pelo painel solar estivesse abaixo do limite mínimo, o painel não estaria carregando a bateria e nem alimentando cargas ligadas ao sistema.

Além disso, temos que a vida útil aproximada de um painel solar é de 20 anos, enquanto que a vida útil de uma bateria estacionária é de 1500 ciclos (4 anos[49]), considerando a profundidade de descarga de 20% (10,5 V).

Somado a isto temos as seguintes desvantagens no uso das baterias:

- Resíduo após 4 anos (descarte das baterias);
- Desperdício de tensão gerada;
- Tempo de recarga da bateria muito alto (6 a 8 horas);
- Tensão gerada que recarrega as baterias não alimentando o eletrolisador; e
- Necessidade da eletrólise durante o dia, mesmo período de recarga da bateria.

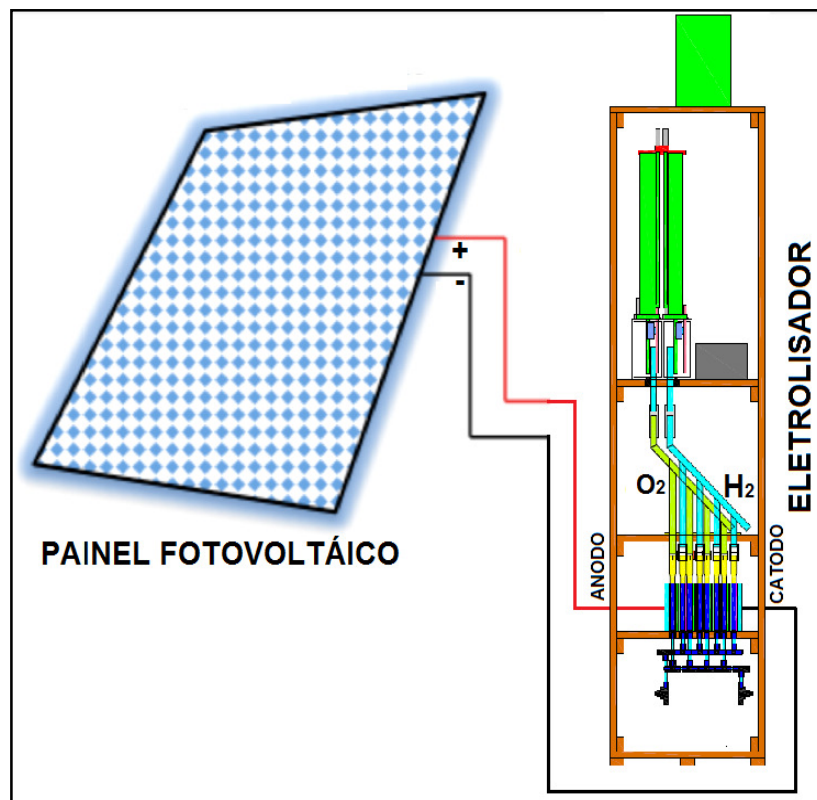
Assim, neste trabalho optou-se por um sistema de produção de hidrogênio por eletrólise alcalina com ligação direta do painel solar com o eletrolisador (Figura 104) ao invés de um sistema com um banco de baterias estacionárias para armazenar a energia elétrica produzida pelo painel solar e um controlador de carga para fornecer esta energia elétrica à eletrólise.

5.3 Análise da produção e eficiência energética do hidrogênio produzido

Optamos pela ligação direta entre o painel fotovoltaico e o eletrolisador e não carregar baterias para que estas supram o eletrolisador.

Propusemos, então, a configuração de ligação direta entre painel solar e eletrolisador exibido na Figura 104.

Figura 104 - Tensão gerada pelo painel solar suprindo a energia consumida pelo eletrolisador.



Fonte: Autor da dissertação

Para a análise da produção, os seguintes parâmetros sobre o hidrogênio foram registrados com o sistema automatizado de controle e software supervisorio descritos anteriormente:

- tensão aplicada aos eletrodos (descrito no item 4.2.6.3);
- corrente aplicada aos eletrodos (descrito no item 4.2.6.3);
- temperatura do eletrólito (descrito no item 4.2.6.1); e
- volume produzido (descrito no item 4.2.6.2).

Estas aquisições foram realizadas a cada segundo durante períodos especificados em cada tomada de dados relatadas a seguir.

Para a análise de produção do hidrogênio e eficiência energética, a eletrólise foi realizada com fornecimento de energia elétrica por uma fonte externa DC (Figura 81d) e pelo painel solar (Figura 41).

Todas as eletrólises foram realizadas com eletrólito KOH de 1M de concentração.

A produção de hidrogênio foi realizada somente com a membrana separadora Zirfon[®] (Figura 96), uma vez que a medida de resistência do sistema apresentou um menor valor quando no uso do Zirfon[®]. Além disso, observou-se experimentalmente que, com o uso do Nafion[®], houve uma saturação do eletrólito com as bolhas de gás formadas, sugerindo a necessidade de um sistema extra de circulação forçada do eletrólito para evitar essa saturação.

O eletrolisador de 4 células da Figura 74, ligadas em série na montagem exibida na Figura 61, foi utilizado para a produção separada do hidrogênio; cada célula com área de contato dos eletrodos com o eletrólito de 50,27 cm² e espaçamento entre eletrodos de 6,4 cm.

Também foram realizadas medidas sobre a produção de hidrogênio com um eletrolisador composto de apenas uma célula (Figura 78), com área de contato dos eletrodos com o eletrólito de 50,27 cm² e espaçamento entre eles de 6,4 cm, montado na mesma estrutura (Figura 79) que o de 4 células.

5.3.1 Parâmetros da produção de hidrogênio

Na Tabela 11 exibiu-se os seguintes parâmetros para cada um dos conjuntos de aquisições, bem como o período:

- Medidas de tensão, corrente e temperatura que foram realizadas a cada segundo nos períodos especificados;
- Resistência do sistema que foi calculada com os dados de tensão e corrente obtidos na aquisição;
- Energia fornecida à eletrólise que foi calculada com a potência fornecida segundo a segundo a Equação 7:

$$\text{Equação 7}$$

$$E = P \cdot \Delta t$$

- Densidade de corrente que foi calculada pela razão entre a corrente média e área do eletrodo (contato da superfície com o eletrólito) de 50,27 cm².

Tabela 11 - Parâmetros elétricos da produção de hidrogênio

Parâmetros	Fonte Externa 4 Células	Painel Solar 4 Células	Fonte Externa 1 Célula	Painel Solar 1 Célula
Horário da Eletrólise²⁴ [hh:mm]	09:47 às 24:00	07:37 às 17:37	17:47 às 06:36	08:50 às 18:10
Período da Eletrólise [s]	51122	29380	46127	33668
Tensão Média Aplicada [V]	15,69	15,71	6,03	6,04
Corrente Média [A]	1,49	1,53	3,30	4,55
Temperatura Média [°C]	29,7	32,03	29,8	36,70
Resistência Média [Ω]	10,57	11,60	1,83	1,50
Energia Fornecida Total [kJ]	1193,23	735,35	917,82	1075,48
Densidade de Corrente [mA/cm ²]	29,59	30,44	65,57	90,51

Fonte: Autor da dissertação

²⁴ Todos os horários indicados nos gráficos devem ser considerados dentro do Horário de Verão.

5.3.2 Produção de hidrogênio e eficiência energética

Wang e cols[44] apresentaram um cálculo de eficiência da eletrólise aquosa comparando a energia consumida teórica, com tensão de decomposição termodinâmica da água em 1,23 V, com a energia consumida na prática, com tensão da célula de 2,0 V, sendo a energia dada em kWh, resultando em uma eficiência energética de 61,5 %. Eles utilizam a primeira lei de Faraday para este cálculo de eficiência.

Neste trabalho, propusemos calcular a eficiência com base em parâmetros elétricos mensuráveis diretamente da eletrólise, como a tensão e a corrente aplicadas, e medida da massa de hidrogênio produzido que é consequência direta das características do eletrolisador, tipo de material e área dos eletrodos, distância entre eles, concentração e temperatura do eletrólito e membrana de separação, traduzidos pelo valor de resistência do sistema.

Assim, a obtenção da eficiência energética da produção do hidrogênio foi feita pela relação entre a energia fornecida para a produção e a energia do hidrogênio produzido, em joules.

Na Tabela 12 exibiram-se os seguintes resultados das eletrólises efetuadas, bem como o período e tensão:

- Volume de hidrogênio produzido: a produção de hidrogênio em volume foi calculada a partir da massa efetiva de água consumida na eletrólise, cujo roteiro e detalhamento dos cálculos foram descritos no Apêndice K.
- Velocidade de produção: obtida pela razão entre o volume de hidrogênio produzido e o respectivo período da eletrólise.
- Energia do hidrogênio produzido em cada eletrólise obtida pelo produto:

Equação 8

Energia massa hidrogênio produzida = massa hidrogênio produzida x LHV H₂
sendo o poder calorífico inferior (LHV) do hidrogênio de 119,93 kJ/g[66].

- Energia Fornecida: calculada como descrito anteriormente.
- Eficiência energética: dada pela Equação 9, em porcentagem:

Equação 9

$$\eta = \frac{\text{energia massa H}_2 \text{ produzido}}{\text{eneergia fornecida}} \times 100 \%$$

Tabela 12 - Dados da eletrólise

Parâmetros	Fonte Externa	Painel Solar	Fonte Externa	Painel Solar
	4 Células	4 Células	1 Célula	1 Célula
Período da Eletrólise [s]	51122	29380	46127	33668
Tensão Média Aplicada [V]	15,69	15,71	6,03	6,04
Volume de Hidrogênio Produzido [l]	65,12	37,65	24,43	28,75
Velocidade de Produção [ml/min]	76,43	76,9	31,81	51,2
Energia do Hidrogênio Produzido [kJ]	575,28	329,80	215,71	248,40
Energia Fornecida [kJ]	1.193,23	735,35	917,82	1075,48
Eficiência Energética [%]	48,21	44,85	23,52	23,10

Fonte: Autor da dissertação

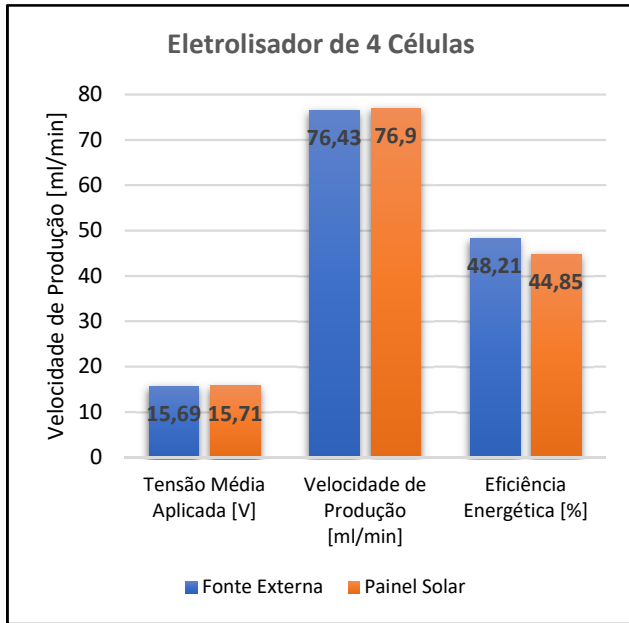
Pelos resultados da eficiência energética expostos na Tabela 12, pudemos verificar que, utilizando o eletrolisador de quatro células (Figura 74), tanto com a energia fornecida pela fonte externa de tensão DC ou pelo painel fotovoltaico, a média dos resultados da eficiência energética foi de 46,53%. No caso do eletrolisador de uma célula (Figura 78), a média da eficiência energética foi de 23,31% para ambos os tipos de fonte de fornecimento de energia.

Para o eletrolisador de 4 células, no qual a tensão aplicada foi de 15,7 V, tanto pela fonte externa como pelo painel solar, obtivemos valores da velocidade de produção semelhantes para ambos tipos de fonte de energia fornecida, bem como para a eficiência energética, como pôde ser visto no Gráfico 24.

No Gráfico 25 mostraram-se os mesmos parâmetros, porém, obtidos com o eletrolisador de 1 célula e tensão aplicada de 6,0 V, também para ambos os tipos de fonte. Uma vez que a produção de hidrogênio depende diretamente da tensão aplicada à eletrólise (ou seja, da energia fornecida), obtivemos valores menores que os mostrados no Gráfico 24.

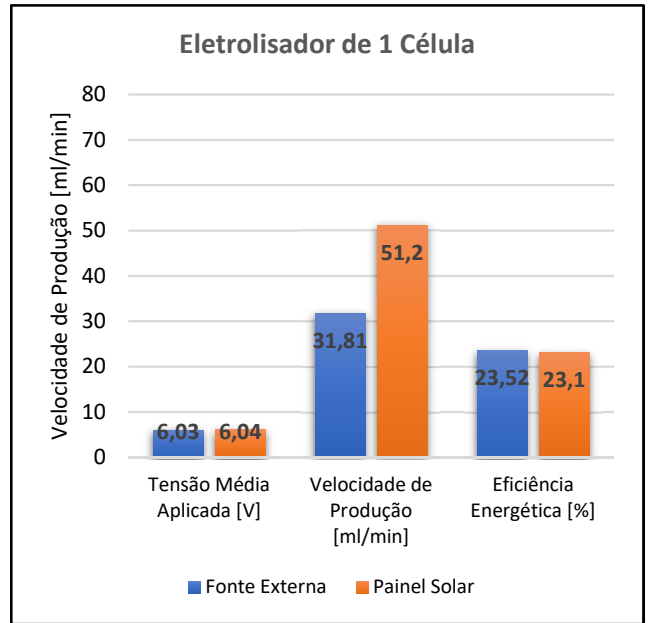
No sub-capítulo 5.4 a seguir, analisou-se essa relação entre a tensão aplicada e a produção de hidrogênio mais detalhadamente.

Gráfico 24 - Dados da velocidade de produção e eficiência energética com eletrolisador de 4 células



Fonte: Autor da dissertação

Gráfico 25 - Dados da velocidade de produção e eficiência energética com eletrolisador de 1 célula

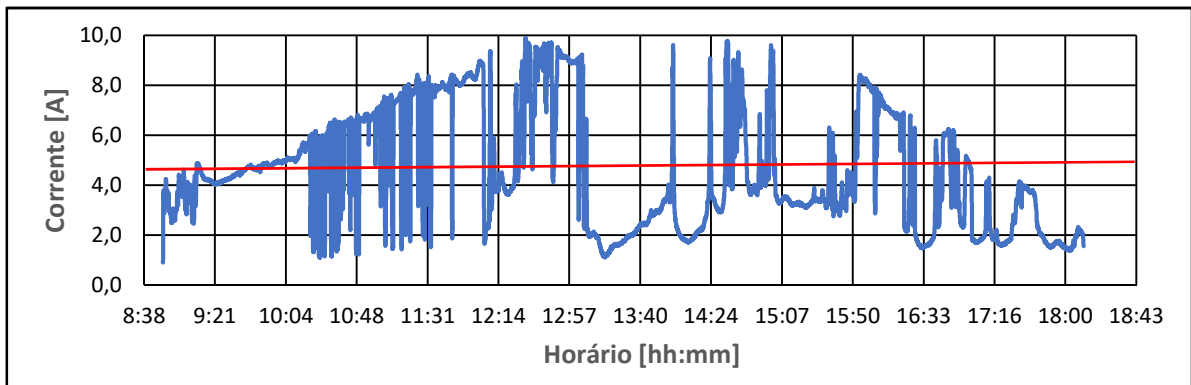


Fonte: Autor da dissertação

Ainda neste mesmo Gráfico 25, notou-se que a velocidade de produção (51,20 ml/min), quando utilizado o painel solar, foi superior àquela obtida com fonte externa (31,81 ml/min).

Isto foi devido à corrente aplicada à eletrólise com o uso do painel solar, como pode ser visto no Gráfico 26 (a linha vermelha indica a corrente média).

Gráfico 26 – Corrente aplicada à eletrólise com eletrolisador de 1 célula – fonte: painel solar



Fonte: Autor da dissertação

Ao longo do período total da eletrólise, 9,35 h, a corrente média foi de 4,55 A. Analisando as medidas de corrente obtidas a cada segundo, observamos que a corrente instantânea atingiu valores acima de 5,5 A em 31% do período total.

Assim, durante o período com estes altos valores de corrente, houve uma maior produção de hidrogênio num curto período de tempo, aumentando a velocidade

de produção, como visto no Gráfico 25, em comparação com uma situação de corrente aplicada à eletrólise praticamente constante como quando uma fonte externa é utilizada ou quando a incidência solar sobre o painel é mais uniforme.

5.4 Eficiência energética em função do aumento da energia fornecida à eletrólise

Para verificarmos como se comporta a eficiência energética em relação ao aumento da energia fornecida (tensão aplicada), eletrólises com o eletrolisador de 1 célula (Figura 78) foram realizadas, variando-se a tensão aplicada.

Os períodos foram estabelecidos pelo tempo no qual um tubo de 550 ml foi preenchido totalmente com o hidrogênio produzido para cada valor de tensão aplicada (à temperatura ambiente de 25 °C e pressão atmosférica de 0,90790 atm)²⁵. O mesmo sistema de aquisição automático foi utilizado (Figura 81), adquirindo-se dados a cada segundo e obtendo-se a energia fornecida e energia do hidrogênio produzido pela soma dos valores ao longo do período de aquisição. O cálculo da eficiência energética foi feito da mesma maneira que descrito anteriormente.

Tabela 13 - Parâmetros da eletrólise com eletrolisador de 1 célula

Tensão Aplicada [V]	Densidade de Corrente [mA/cm ²]	Temperatura [°C]	Período de Eletrólise [s]	Volume de Hidrogênio Produzidos [l]	Velocidade de Produção [ml/min]	Energia Fornecida [J]	Energia Produzida [J]	Eficiência Energética [%]
2,0	6,2	25,0	21600	0,647	1,796	12173	5803	47,7
2,4	8,4	25,0	13219	0,729	3,307	13511	6537	48,4
3,0	26,1	25,0	3636	0,644	10,628	14572	5779	39,7
3,4	32,4	25,0	2940	0,685	13,976	16998	6145	36,2
4,0	46,9	25,0	2051	0,624	18,241	19531	5595	28,6
4,4	61,0	25,0	1571	0,656	25,040	21590	5883	27,3
5,0	67,2	25,0	1365	0,612	26,898	23199	5491	23,7
5,4	85,8	25,0	1090	0,640	35,206	26346	5739	21,8
6,0	92,1	25,0	1028	0,622	36,308	28765	5582	19,4
6,4	111,0	25,0	831	0,641	46,283	29725	5752	19,4
6,5	103,1	25,0	945	0,599	38,018	31703	5373	16,9
7,0	119,8	25,0	783	0,606	46,447	33146	5439	16,4

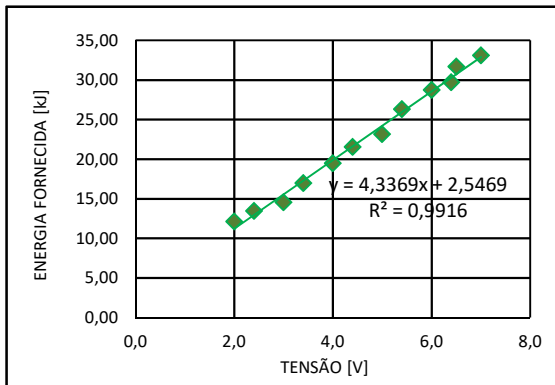
Fonte: Autor da dissertação

²⁵ Temperatura do ambiente e pressão atmosférica no local onde o experimento foi realizado: no bairro Jardim São Paulo, cidade de São Paulo.

Os valores dos períodos de eletrólise com as respectivas tensões aplicadas à célula e densidade de corrente²⁶, bem como, as energias fornecida e produzida, volume, velocidade de produção de hidrogênio e eficiência energética, foram expostos na Tabela 13.

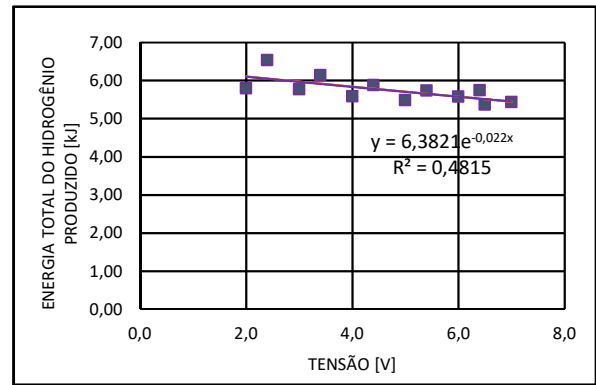
Gráficos da relação destes parâmetros em função da tensão aplicada foram feitos e exibidos a seguir.

Gráfico 27 – Energia fornecida versus tensão aplicada à célula



Fonte: Autor da dissertação

Gráfico 28 – Energia do hidrogênio produzido versus tensão aplicada à célula

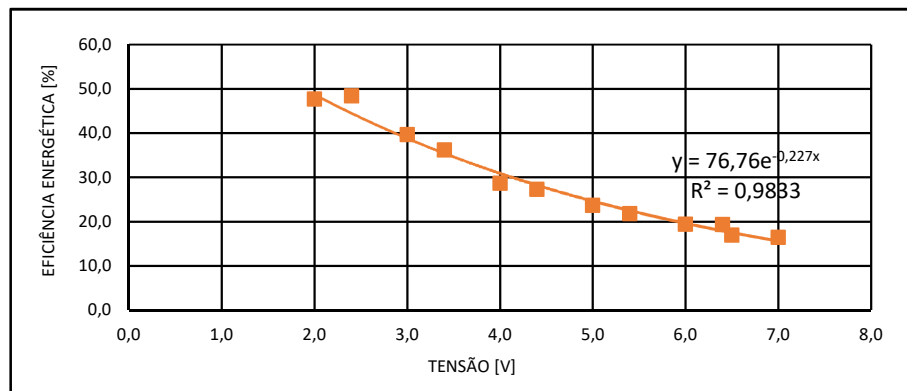


Fonte: Autor da dissertação

O Gráfico 27 exibiu a energia fornecida para a produção de hidrogênio em função da tensão aplicada na eletrólise, mostrando um comportamento crescente linear com a tensão aplicada.

O Gráfico 28 mostrou que a energia total do hidrogênio produzido decresceu exponencialmente em função da tensão aplicada na eletrólise.

Gráfico 29 – Eficiência energética versus tensão aplicada à célula

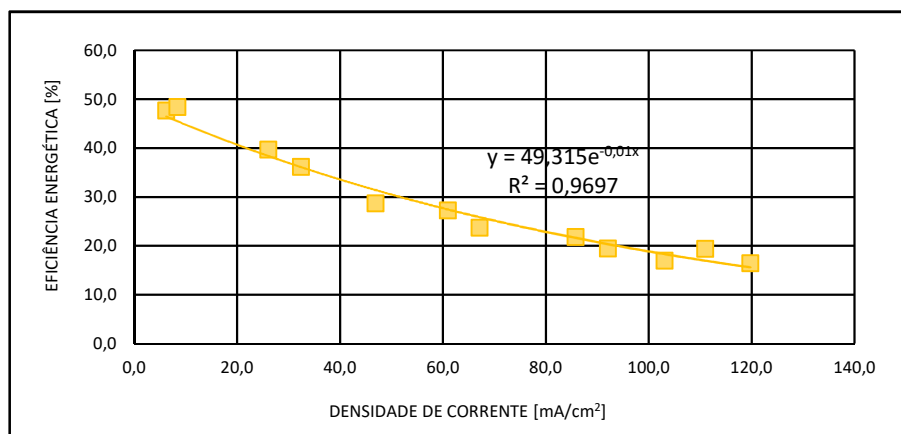


Fonte: Autor da dissertação

²⁶ Para o cálculo da densidade de corrente foi considerada uma área de contato do eletrólito com a superfície dos eletrodos de 50,27 cm².

O Gráfico 29 mostrou uma queda exponencial nos valores de eficiência em função do aumento da tensão aplicada, sugerindo a existência de um limite na eficiência da eletrólise, limite no qual, mesmo aumentando-se a energia fornecida à eletrólise (Gráfico 27), não houve considerável aumento da energia do hidrogênio produzido (Gráfico 28), para esta configuração de eletrolisador.

Gráfico 30 – Eficiência energética versus densidade de corrente

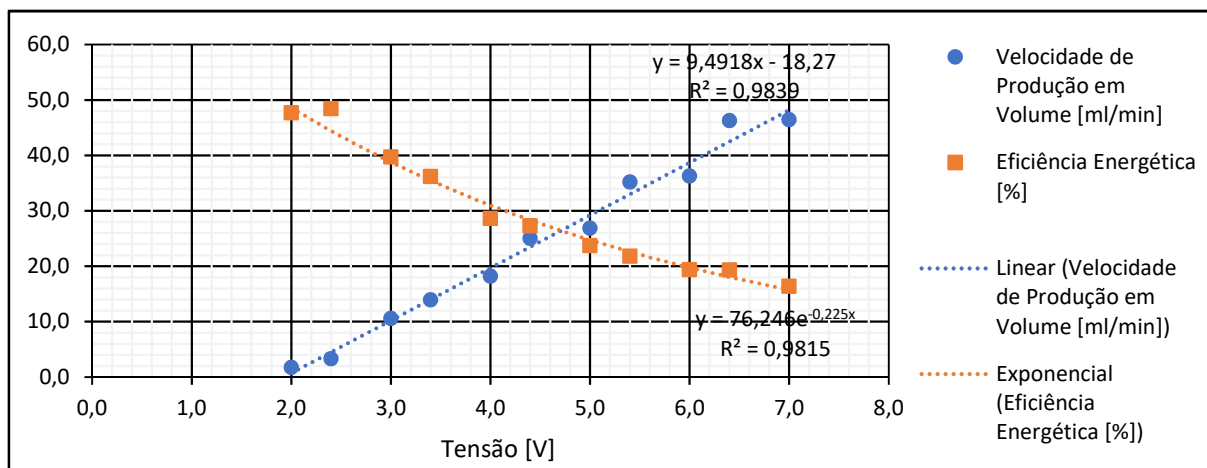


Fonte: Autor da dissertação

Da mesma forma, o Gráfico 30 mostrou que a eficiência energética decaiu exponencialmente com o aumento da densidade de corrente, corroborando com o fato de que, mesmo fornecendo-se mais energia à eletrólise, não houve aumento na eficiência para esta configuração de eletrolisador.

O Gráfico 31 mostrou a variação da produção de hidrogênio, medida em velocidade de produção, e da eficiência energética, medida em porcentagem, com o aumento da tensão aplicada aos eletrodos.

Gráfico 31 – Produção de hidrogênio e eficiência energética – eletrolisador de 1 célula



Fonte: Autor da dissertação

O Gráfico 31 mostrou que mesmo aumentando-se a velocidade de produção, a eficiência energética decaiu exponencialmente.

Assim, com o aumento da energia aplicada à eletrólise (tensão aplicada à célula), aumentou-se a velocidade da produção de hidrogênio, porém, em detrimento da eficiência energética (a relação entre energia utilizada na eletrólise e a energia do hidrogênio produzido diminuiu).

Uma das formas de melhorar a eficiência seria aumentar a quantidade de células do conjunto, pois, uma vez que elas estão ligadas em série, em cada uma delas teríamos uma tensão aplicada menor que a fornecida pela fonte de energia.

5.5 Influência das bolhas de gases produzidos na eficiência energética

O eletrolisador sem membrana separadora (Figura 80) foi montado especificamente para análise qualitativa da influência das bolhas de gás na superfície do eletrodo quanto à queda da eficiência energética em função do aumento da tensão aplicada. Os cálculos da eficiência energética foram feitos como descritos anteriormente.

Os valores dos períodos de eletrólise com as respectivas tensões aplicadas à célula e densidade de corrente, bem como, as energias fornecida e produzida, massa, volume, velocidade de hidrogênio produzido e eficiência energética, foram expostos na Tabela 14.

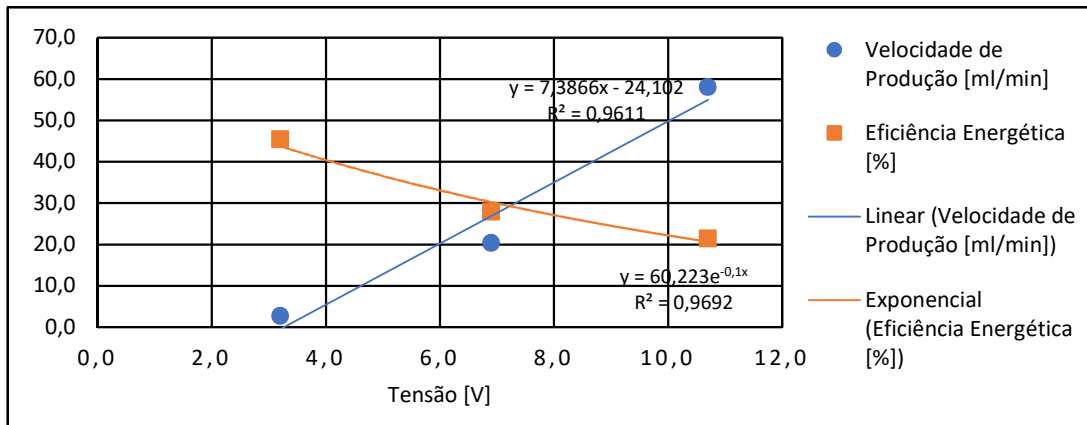
Tabela 14 - Parâmetros da eletrólise com eletrolisador sem membrana separadora

Tensão Aplicada [V]	Densidade de Corrente [mA/cm ²]	Temperatura [°C]	Período de Eletrólise [s]	Volume de Hidrogênio Produzidos [l]	Velocidade de Produção [ml/min]	Energia Fornecida [J]	Energia Produzida [J]	Eficiência Energética [%]
3,2	22,4	32,0	42266	1,969	2,795	38500	17519	45,5
6,9	117,7	55,0	5628	1,917	20,433	57916	16211	28,0
10,7	268,6	70,0	1777	1,721	58,109	62504	13466	21,5

Fonte: Autor da dissertação

O Gráfico 32 mostra a variação da produção de hidrogênio, medida em velocidade de produção, e da eficiência energética, medida em porcentagem, com o aumento da tensão aplicada aos eletrodos. Com o aumento da tensão, verificou-se que apesar da produção aumentar, a eficiência energética diminuiu.

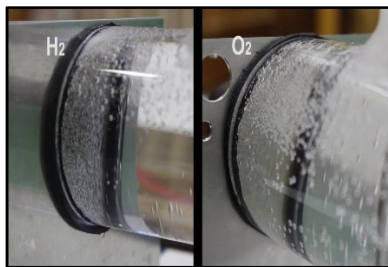
Gráfico 32 – Produção de hidrogênio e eficiência energética – eletrolisador sem membrana separadora



Fonte: Autor da dissertação

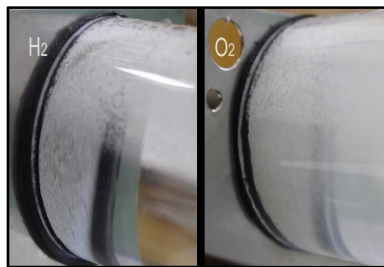
As figuras seguintes mostram a evolução das bolhas de gases na superfície de ambos os eletrodos para cada valor de tensão aplicada à célula: Figura 105 (3,2 V), Figura 106 (6,9 V) e Figura 107 (10,7 V). Pode-se observar que a quantidade de bolhas aumentou substancialmente com o aumento da tensão aplicada.

Figura 105 - Evolução das bolhas de gases com tensão aplicada de 3,2 V



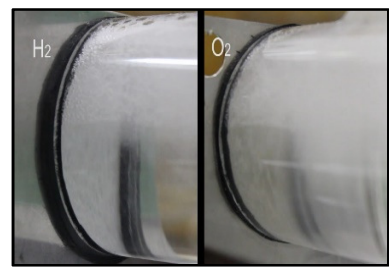
Fonte: Autor da dissertação

Figura 106 - Evolução das bolhas de gases com tensão aplicada de 6,9 V



Fonte: Autor da dissertação

Figura 107 - Evolução das bolhas de gases com tensão aplicada de 10,7 V



Fonte: Autor da dissertação

A Tabela 14 mostra os valores dos parâmetros da eletrólise realizada com o eletrolisador sem membrana (Figura 80) com três valores de tensão (3,2 V; 6,9 V e 10,7 V), corroborando que o volume de hidrogênio produzido permaneceu aproximadamente constante, havendo um decaimento de eficiência energética.

Uma das causas do volume produzido não aumentar com o aumento da tensão aplicada à célula é o emplastamento (recobrimento) com as bolhas de gás produzidas na superfície do eletrodo.

Devido a grande quantidade de gás produzido com tensões maiores, as bolhas em nucleação ainda presas à superfície não conseguem crescer e se desprenderem a tempo para permitir que as recém-nucleadas possam seguir o processo cinético de liberação da superfície do eletrodo.

A Figura 105, a Figura 106 e a Figura 107 mostram o aumento na quantidade das bolhas dos gases produzidos na superfície dos eletrodos com o aumento da tensão (3,2 V; 6,9 V e 10,7 V) na eletrólise realizada com o eletrolisador sem membrana (Figura 80).

Uma forma de melhorar a eficiência seria aumentar a quantidade de células ligadas em série, reduzindo a tensão aplicada em cada uma delas e também aumentando a área livre dos eletrodos.

5.6 Evaporação da água durante a eletrólise

Alguns experimentos qualitativos foram realizados à pressão de 0,90790 atm, eletrólito KOH - 1M, com eletrodos de área 1 cm² e 4 mm de distância entre eles, atingindo temperaturas em torno de 70° C.

Nestas condições observamos que o efeito da evaporação da água do eletrólito aumentou significativamente, alterando a massa de água consumida na eletrólise ao longo do tempo que não seria somente a água consumida na produção do hidrogênio.

Assim, na pressão próxima a 1 atm, observamos que o aumento da temperatura é um fator relevante na obtenção do gás hidrogênio e, conseqüentemente, na análise sobre a eficiência energética.

5.7 Retorno financeiro do investimento em painéis solares

O retorno financeiro[75]-[76], ou *pay-back*, do investimento num sistema eletrolisador para produção de hidrogênio com painel solar pode ser calculado basicamente pelo tempo necessário para que o investimento no painel solar retorne devido à energia fornecida por ele para a eletrólise.

Consideremos o seguinte cenário no qual a energia elétrica fornecida para a eletrólise seja proveniente de painéis solares em substituição à energia fornecida por concessionárias.

Se considerarmos um eletrolisador com 44,5% de eficiência média, como, por exemplo, o estudado neste trabalho, e uma energia elétrica fornecida de 300 kWh necessária para uma operação do eletrolisador por 300 h por mês, a energia produzida em hidrogênio será de 133,5 kWh por mês, podendo ser “abatido energeticamente” do cálculo do retorno financeiro.

Considerando apenas os custos do consumo do eletrolisador por mês e o investimento no painel solar, temos:

Custo do consumo do eletrolisador por mês:

- Tempo de realização da eletrólise para a produção de hidrogênio por mês = 10 horas por dia x 30 dias por mês de operação de um eletrolisador = 300 h/mês
- Potência consumida pelo eletrolisador = 1 kW
- Potência consumida pelo eletrolisador por mês = 300 kWh/mês
- Preço da energia fornecida pela concessionária por 1 kWh = R\$ 0,72[77]
- Custo do consumo do eletrolisador por mês = R\$ 216,09/mês

Custo do(s) painel(is) solar(es):

- Potência útil do painel solar = $330 W_{\text{pico}}$ com eficiência de $90\%^{27}$ = 297 W
- Para suprir o eletrolisador de 1 kW, serão necessários 3,37 painéis solares
- Preço deste painel solar = R\$ 749,00[78]
- Investimento do fornecimento pelo painel solar de 300 kWh/mês para o eletrolisador = $3,37 \text{ painéis} \times R\$ 749,00 = R\$ 2521,89$

Retorno financeiro do investimento:

- Investimento no painel / custo do consumo do eletrolisador = $R\$ 2521,89 / R\$ 216,09/\text{mês} = 11,7 \text{ meses}$

tornando viável o uso de painéis solares fornecendo energia para a produção de hidrogênio.

²⁷ A potência útil de dispositivos elétricos/eletrônicos sofre uma queda estimada de 10% devido a perdas gerais como cabeamento, poeira sobre as fotocélulas e demais intempéries ocorridas ao longo da utilização.

6 CONCLUSÃO

- I. Os estudos iniciais sobre os tipos de materiais para os componentes dos eletrolisadores levaram às seguintes escolhas de parâmetros:
 - 1) Para o eletrólito alcalino, foi utilizado o hidróxido de potássio (KOH) devido ao fato de, em solução aquosa, possuir maior condutividade em relação à solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), em concordância com os resultados obtidos na literatura.
 - 2) Para o eletrodo catódico, foi utilizado níquel, uma vez que o níquel apresentou melhores propriedades de corrosão em relação ao 316L, conforme ensaios de EIE, e também por ser o metal acessível e adequado à produção de hidrogênio.
 - 3) Para o eletrodo anódico optou-se pelo aço inoxidável 316L, escolhido pela sua condutividade maior que a do níquel (menor impedância), colaborando para a produção dos gases. O aço inoxidável 316L não sofreu corrosão significativa após as eletrólises.
 - 4) Quanto à membrana separadora de gases, utilizou-se o Náfion[®] e o Zirfon[®] nas eletrólises para determinação da resistência do sistema. Para a produção do hidrogênio, optou-se pelo Zirfon[®], uma vez que os ensaios mostraram ter menor resistência ôhmica no processo de eletrólise.
- II. Um resultado direto deste trabalho foi o projeto e montagem de um eletrolisador ligado diretamente a um painel solar. No arranjo do eletrolisador com 4 células, obteve-se uma eficiência energética de 48,21% com energia fornecida por uma fonte externa DC e 44,85% pelo painel solar. No arranjo com 1 célula, obteve-se 23,52% e 23,10% com energia fornecida respectivamente por fonte externa e painel solar.
- III. Outro resultado direto foi a análise da eficiência energética da produção de hidrogênio utilizando o sistema proposto com arranjo de 1 célula e variando-se a tensão aplicada. Verificamos que, ao aumentarmos a tensão aplicada na célula, a velocidade de produção do gás aumentou, porém, a massa produzida de hidrogênio manteve-se constante, diminuindo a eficiência energética. Dois fatores que influenciaram nestes resultados foram:
 - 1) Com o aumento da tensão aplicada às células eletrolisadoras, houve um emplastamento das bolhas de gás na superfície do catodo, não permitindo que as bolhas pudessem se desprender e novas bolhas nucleassem.

2) O efeito do aumento da temperatura com as tensões elevadas fez com que parte da energia fornecida à eletrólise se transformasse em calor, aquecendo o eletrólito.

IV. Conclui-se que para melhorar a relação entre a eficiência energética e a velocidade de produção de hidrogênio, de forma a obter uma maior quantidade de energia produzida em hidrogênio com pureza acima de 99,9%, são necessários:

1) Aumentar a quantidade de painéis solares do sistema, adequando a tensão e a corrente aplicados à eletrólise, atendendo o limite na eficiência energética em relação à velocidade de produção.

2) Aumentar a concentração do eletrólito, aumentando assim a condutividade (diminuindo a resistência), uma vez que foi obtido pelo ensaio de EIE em altas frequências que a concentração do eletrólito foi o fator que mais influenciou a produção de hidrogênio.

3) Alterar as características construtivas do eletrolizador pela adição de mais células eletrolisadoras, aumentando a área de contato dos eletrodos com o eletrólito, pois, obtivemos que a área dos eletrodos foi o segundo fator mais relevante para a produção do hidrogênio pelo estudo de EIE em altas frequências.

V. De uma forma geral o hidrogênio produzido pela sistemática desenvolvida pode ser armazenado e posteriormente utilizado, minimizando o problema da intermitência da energia solar limpa.

VI. Verificou-se também que um painel solar pode ser aplicado diretamente ao eletrolizador, aproveitando toda a energia da incidência solar, tanto em períodos de dias ensolarados como em períodos de dias altamente nublados.

VII. No cálculo do retorno financeiro, consideramos a energia consumida na eletrólise e o custo de painéis solares necessários para suprir os eletrolisadores, resultando em um retorno financeiro médio de 11,7 meses, tornando viável a substituição da energia elétrica fornecida por uma concessionária. Notou-se que nesta sistemática há a possibilidade de produção de hidrogênio em locais remotos onde a distribuição da energia elétrica é ausente.

VIII. Um importante produto deste trabalho foi a criação de uma metodologia e elaboração de um sistema para aquisição, digitalização, controle e registro dos parâmetros da eletrólise a cada segundo, o que permitiu uma análise do comportamento em tempo real da eletrólise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sven Teske, “Renewables Global Futures Report: Great debates towards 100% renewable energy,” Paris - France, 2017.
- [2] I. J. Perez-Arriaga, “Managing large-scale penetration of intermittent renewables,” *MIT Energy Initiat.*, vol. 115, no. 3, p. A13, 2011.
- [3] Marcelo Pinho Almeida, “Implicações Técnicas da Inserção em Grande Escala da Geração Solar Fotovoltaica na Matriz Elétrica,” Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo, 2017.
- [4] N. E. O. (NEO) NASA, “Mapas de Insolação Mensais,” *NASA Goddard Space Flight Center*, 2007. [Online]. Disponível em: http://neo.sci.gsfc.nasa.gov/view.php?datasetId=CERES_INSOL_M. [Acessado em: 12-Jan-2016].
- [5] A. Manabe *et al.*, “Basic study of alkaline water electrolysis,” *Electrochim. Acta*, vol. 100, pp. 249–256, 2013.
- [6] M. Linardi, “Hidrogênio e Células a Combustível,” *Economia e Energia*, no. 66, pp. 15–32, 2008.
- [7] M. Balat, “Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 15, pp. 4013–4029, 2008.
- [8] E. I. Santiago, G. A. Camara, and E. A. Ticianelli, “CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method,” *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 23, pp. 3527–3534, 2003.
- [9] J. A. Turner, “Sustainable hydrogen production,” *Science (80-.)*, vol. 305, no. 5686, pp. 972–974, 2004.
- [10] W. Kreuter and H. Hofmann, “Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 8, pp. 661–666, 1998.
- [11] A. J. Appleby, G. Crepy, and J. Jacquelin, “High efficiency water electrolysis in alkaline solution,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 3, no. 1, pp. 21–37, 1978.
- [12] E. H. Gomes Neto, “Ambiente Energia Fontes de Hidrogênio,” *Ambiente Brasil*, 2016. [Online]. Disponível em: http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/celula_combustivel/fontes_de_hidrogenio.html. [Acessado em: 16-Mar-2016].

- [13] A. M. Saliba-Silva, F. M. S. Carvalho, V. S. Bergamaschi, and M. Linardi, "Water Electrolysis for Hydrogen Production in Brazilian Perspective," in *The 8.th Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission*, pp. 1–6, 2009.
- [14] Amanda Staller, "New Catalyst for Commercially Viable Hydrogen Fuel Cells," *The Electrochemical Society*, 2016. [Online]. Disponível em: <http://www.electrochem.org/redcat-blog/new-catalyst-commercially-viable-hydrogen-fuel-cells/>. [Acessado em: 26-Oct-2017].
- [15] Asociación Española del Hidrógeno, "TECNOLOGÍAS DE HIDRÓGENO Y PILAS DE COMBUSTIBLE," 2018. [Online]. Disponível em: http://www.aeh2.org/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=44&Itemid=41&lang=es. [Acessado em: 19-Dec-2018].
- [16] S. Srinivasan, S. Srinivasan, and J. Ogden, "Fuels: Processing, Storage, Transmission, Distribution, and Safety," *Fuel Cells*, pp. 375–438, 2006.
- [17] M. Linardi, "Sistemas de Células a Combustível," in *Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível*, 1.a Edição., São Paulo: Artliber Editora, pp. 109–134, 2010.
- [18] NEB, "Combined Hydrogen and Power Production," 2017. [Online]. Disponível em: <https://www.nebb.com/combined-hydrogen-and-power-production>. [Acessado em: 26-Oct-2017].
- [19] D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, and J. L. Figueiredo, "Hydrogen production by alkaline water electrolysis," *Quim. Nova*, vol. 36, no. 8, pp. 1176–1193, 2013.
- [20] U. E. Department, "Hydrogen Production: Electrolysis," *ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY*, 2017. [Online]. Disponível em: <https://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis>. [Acessado em: 01-Oct-2017].
- [21] S. A. S. Machado and L. a. Avaca, "The hydrogen evolution reaction on nickel surfaces stabilized by H-absorption," *Electrochim. Acta*, vol. 39, no. 10, pp. 1385–1391, 1994.
- [22] J. T. Pinho and M. A. Galdino, *Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos*, Edição Esp. Rio de Janeiro - Brasil: CEPAL-CRESESB-PRC-PRODEEM, 2004.
- [23] Tom Markvart and Luis Castanerw, *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*. Elsevier Ltd, 2003.
- [24] "Hydrogen from Electrolysis," in *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*, p. Appendix G, 2004.

- [25] S. Trassatti, "Work Function, Electronegativity, and Electrochemical Behaviour of Metals," *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 39, pp. 163–184, 1972.
- [26] K. Scott, "5. Hydrogen Production and Water Electrolysis," in *Sustainable and Green Electrochemical Science and Technology*, 1st ed., Oxford, UK: John Wiley & Sons, Inc., pp. 159–202, 2017.
- [27] E. R. Gonzalez, L. A. Avaca, S. A. S. Machado, and M. Ferreira, "Hydrogen Evolution Reaction on Ni-S Electrodes in Alkaline Solutions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 19, no. 1, pp. 17–21, 1994.
- [28] J. M. Olivares-Ramírez, M. L. Campos-Cornelio, J. Uribe Godínez, E. Borja-Arco, and R. H. Castellanos, "Studies on the hydrogen evolution reaction on different stainless steels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 15 SPEC. ISS., pp. 3170–3173, 2007.
- [29] A. Singh, S. L. Y. Chang, R. K. Hocking, U. Bach, and L. Spiccia, "Highly active nickel oxide water oxidation catalysts deposited from molecular complexes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 579–586, 2013.
- [30] M. De Giz, G. Tremilliosi-Filho, E. R. Gonzalez, S. Srinivasan, and A. J. Appleby, "The hydrogen evolution reaction on amorphous nickel and cobalt alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 20, no. 6, pp. 423–427, 1995.
- [31] C. I. Müller *et al.*, "Electrochemical investigations on amorphous Fe-base alloys for alkaline water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 17, pp. 8926–8937, 2014.
- [32] "Raney nickel," *Schools Wikipedia Selection*. Nature, 2007.
- [33] T. Schmidt and H. Wendt, "Electrocatalysis of cathodic hydrogen and anodic oxygen evolution in alkaline water electrolysis by in situ activation procedures," *Electrochim. Acta*, vol. 39, no. 11–12, pp. 1763–1767, 1994.
- [34] N. Inox, "ABINOX - Associação Brasileira do Aço Inoxidável," *Coletânea de Informações Técnicas - Aço Inoxidável*, 2010. [Online]. Disponível em: <https://www.abinox.org.br/site/aco-inox-abc-do-aco-inox.php>. [Acessado em: 24-Apr-2019].
- [35] R. A. Marques, "Estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável ferrítico AISI 444 para aplicação como biomaterial," IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2014.
- [36] V. Gentil, *Corrosão*, 3.a edição. Rio de Janeiro - Brasil: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1996.

- [37] Hartmut Wendt; Gehard Kreysa, "Electrochemical Cell and Plant Engineering: Materials Choice and Corrosion Problems," in *Electrochemical Engineering - Science and Technology in Chemical and Other Industries*, 1st ed., Berlin: Springer-Verlag, pp. 187–220, 1999.
- [38] "Nafion - Dupont." [Online]. Disponível em: <http://www.dupont.ca/en/products-and-services/membranes-films/fluoropolymer-films/brands/nafion-pfsa-membranes.html>. [Acessado em: 26-Feb-2018].
- [39] R. Coquet, "ZIRFON PERL™ separator for alkaline water electrolysis Agfa-Gevaert Group – Historical highlights," in *Hannover Messe*, no. April, pp. 1–15, 2016.
- [40] Agfa, "Zirfon perl utp 500," no. March. Agfa, Belgium, pp. 1–2, 2016.
- [41] J. Ph. VERMEIREN, W. ADRIANSENS and R. LEYSEN, "THE COMPOSITE ZIRFON® SEPARATOR FOR ALKALINE WATER," *Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solution*, pp. 179–180, 1998.
- [42] Vermeiren, Ph., Doyen, W., Adriansens, W. and Leysen, R., "Preparation of a membrane and its use in an electrochemical cell," European Patent No. 0 624 283, 1995.
- [43] H. Vandenborre, R. Leysen, H. Nackaerts, and P. Vanasbroeck, "A survey of five year intensive R&D work in Belgium on advanced alkaline water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 9, no. 4, pp. 277–284, 1984.
- [44] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, and Z. Guo, "The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production - A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 29, pp. 573–588, 2014.
- [45] J. A. de Carvalho Jr, *Emissões em Processos de Combustão*. São Paulo: Editora UNESP, 2003.
- [46] Câmara Técnica de Controle Ambiental - CONAMA, "Proposta de Resolução do Grupo de Trabalho sobre Emissão de Poluentes Atmosféricos por Fontes Fixas." Ministério do Meio Ambiente, pp. 1–42, 2005.
- [47] J. Carneiro, "Projeto Interdisciplinar II - Dimensionamento de Sistemas Fotovoltaicos," Guimarães - Portugal, 2009.
- [48] R. F. Bastos, "Sistema de Gerenciamento para Carga e Descarga de Baterias (Chumbo- Ácido) e para Busca do Ponto de Máxima Potência Gerada em Painéis Fotovoltaicos Empregados em Sistemas de Geração Distribuída," São Carlos - SP - Brasil, 2013.
- [49] UNICOBA, "Manual Técnico Bateria Estacionária," Extrema - MG - Brasil, 2018.

- [50] Moura, “Baterias Moura - produtos,” 2018. [Online]. Disponível em: https://www.moura.com.br/produtos/estacionarias/?utm_medium=Post-Moura-Uso-Estacionarias&utm_source=Banner-Post&utm_campaign=Linha-Estacionarias. [Acessado em: 16-Nov-2018].
- [51] C. Brett and A. M. Brett, *ELECTROCHEMISTRY Principles, Methods, and Applications*, 1st (reperi. New York: Oxford University Press, 1994.
- [52] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, 1st ed., vol. 48. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [53] M. Gussow, *Eletricidade Básica*, 2nd ed. Porto Alegre - RS - Brasil: McGraw-Hill, 2007.
- [54] P. E. Reativos, “CEFET-RJ Curso Técnico de Eletrônica Turma 2A ELT Eletricidade 2 Prof. Gouvêa.”
- [55] A. Rodolfo and D. O. S. Santos, “Análise por impedância eletroquímica ‘ON-LINE’ de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC),” Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares - IPEN/CNEN, 2007.
- [56] J. R. Macdonald, “Impedance spectroscopy and its use in analysing the steady-state ac response of solid and liquid electrolytes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 223, pp. 25–50, 1987.
- [57] M. A. O. SILVA, “Estudos eletroquímicos de eletrólise a membrana polimérica para a produção de hidrogênio,” IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2011.
- [58] D. D. MacDonald, “Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1376–1388, 2006.
- [59] D. P. Incropera, F. P., Bergman, T. L., Lavine, A. S., Dewitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 7th ed. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [60] R. L. Boylestad, *Introdução à Análise de Circuitos*, 8th ed. Rio de Janeiro - Brasil: Prentice-Hall do Brasil, 1998.
- [61] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, 2nd Ed. New Jersey - USA: John Wiley & Sons Inc., 2005.
- [62] L. A. De Carvalho, P. R. Bueno, I. De Química, U. E. Paulista, and A. Sp, “Espectroscopia De Impedância Eletroquímica Aplicada Ao Estudo Das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis,” vol. 29, no. 4, pp. 796–804, 2006.

- [63] E. M. Takara and A. M. (IPEN) Saliba-Silva, “Estudos de proteção anticorrosiva sobre eletrodos de níquel e de aço ABNT-316L destinados à eletrólise alcalina da água por EIE . Sumário,” São Paulo, 2016.
- [64] B. . BARROS NETO, I. S. . SCARMINIO, and R. E. BRUNS, *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2001.
- [65] D. C. Montgomery, *Applied Statistics and Probability for Engineers Third Edition*, vol. 37, no. 4. 2003.
- [66] F. Miguel, S. Mamede, D. Santos, F. António, and C. Mamede, “O Combustível ‘Hidrogênio,’” *Millenium*, no. 31, pp. 252–270, 2005.
- [67] “NOVA Impedance Spectroscopy Tutorial 1.11.0.” Metrohm Autolab.
- [68] “NOVA Release Notes 1.10.1,” no. October. Metrohm Autolab, pp. 1–242, 2014.
- [69] Kyocera, Catálogo “Installation Manual of Solar Photovoltaic Power Modules.” Kyocera, Rio de Janeiro - Brasil, pp. 1–4.
- [70] M. Da Cunha Belo, B. Rondot, C. Compere, M. F. Montemor, A. M. P. Simões, and M. G. S. Ferreira, “Chemical composition and semiconducting behaviour of stainless steel passive films in contact with artificial seawater,” *Corros. Sci.*, vol. 40, no. 2–3, pp. 481–494, 1998.
- [71] N. B. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, and M. Da Cunha Belo, “The electronic structure of passive films formed on stainless steels,” *Corros. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1809–1822, 1995.
- [72] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, “CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1473–1479, 2006.
- [73] “Minitab 18.” Pensilvânia - USA.
- [74] D. C. . trad. A. J. C. Harris, *Análise Química Quantitativa*, 9.a edição. Rio de Janeiro - Brasil: Livros Técnicos Científicos Editora Ltda, 2017.
- [75] R. A. de S. Lima, “Metodologias de Seleção de Alternativas de Investimento.” ESALQ - USP, Piracicaba - São Paulo - Brasil, p. 40, 2015.
- [76] R. A. de S. Lima, “Alguns Conceitos de Matemática Financeira.” ESALQ - USP, Piracicaba - São Paulo - Brasil, p. 90, 2015.
- [77] Elektro, “Taxas e Tarifas,” 2019. [Online]. Disponível em: <https://www.elektro.com.br/sua-casa/tarifas-taxas-e-tributos>. [Acessado em: 22-

Jan-2019].

- [78] NeoSolar Energia, Catálogo “Painel Solar Fotovoltaico,” 2018. [Online]. Disponível em: <https://www.neosolar.com.br/loja/painel-solar-fotovoltaico-gcl-p6-72-330wp.html%0A>. [Acessado em: 22-Jan-2019].
- [79] V. Sense, “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Powerful and Cost- Effective Tool for Fuel Cell Diagnostics,” *Cell*, vol. 35, pp. 1–5, 1990.
- [80] “NOVA Release Notes 1.10.” Metrohm Autolab, pp. 1–55, 2002.
- [81] J. B. Russell and D. Guimarães, *Química Geral*, 2nd ed., vol. I. Brasil: Makron Books, 1994.
- [82] “Physico-chemical properties of substance.” [Online]. Disponível em: <http://chemister.ru/Database/properties-en.php?dbid=1&id=325>. [Acessado em: 11-Jan-2019].
- [83] E. R. Preston, D. W., Dietz, *The Art of Experimental Physics*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1991.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS APUD²⁸

[A1] Aldas K. Application of a two-phase flow model for hydrogen evolution in an electrochemical cell. *Applied Mathematics and Computation*, 2004; 154:507–19.

[A2] Krenz M. Untersuchungeselektroden nahen Raumesgasentwickelnder Elektroden. Dissertation A, Humboldt – Universität: Berlin; 1984.

[A3] Balzer R J, Vogt H. Effect of electrolyte flow on the bubble coverage of vertical gas-evolving electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003; 150: E11–6.

[A4] Dukovic J, Tobias C W. The influence of attached bubbles on potential drop and current distribution at gas-evolving electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 1987; 134: 331–43.

[A5] Qian K, Chen Z D, Chen J J. Bubble coverage and bubble resistance using cells with horizontal electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998; 28: 1141–5.

[A6] Kiuchi D, Matsushima H, Fukunaka Y, Kuribayashi K. Ohmic resistance measurement of bubble Froth layer in water electrolysis under microgravity. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006; 153:E138–43.

[A7] Mandin P, Aissa A A, Roustan H, Hamburger J, Picard G. Two-phase electro lysis process: from the bubble to the electrochemical cell properties. *Chemical Engineering and Processing*, 2008; 47: 1926–32.

[A8] Janssen L J. Effective solution resistivity in beds containing one monolayer or multilayers of uniform spherical glass beads. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000; 30: 507–9.

[A9] Matsushima H, Fukunaka Y, Kuribayashi K. Water electrolysis under microgravity Part II: description of gas bubble evolution phenomena. *Electrochimica Acta*, 2006; 51: 4190–8.

[A10] Iida T, Matsushima H, Fukunaka Y J. Water electrolysis under a magnetic field. *Electrochemical Society*, 2007; 154: E112–5.

[A11] Lin M Y, Hourng L W, Kuo C W. The effect of magnetic force on hydrogen production efficiency in water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012; 37:1311–20.

[A12] Matsushima H, Kiuchi D, Fukunaka Y. Measurement of dissolved hydrogen supersaturation during water electrolysis in a magnetic field. *Electrochimica Acta*,

²⁸ Estas referências foram citadas no artigo de Wang e colaboradores [44], sendo, então, citadas neste trabalho como “APUD”.

2009; 54: 5858–62.

[A13] Koza J A, Mühlhoff S, Zabiński P, Nikrityuk P A, Eckert K, Uhlemann M, et al. Hydrogen evolution under the influence of a magnetic field. *Electrochimica Acta*, 2011; 56: 2665–75.

[A14] Matsushima H, Iida T, Fukunaka Y. Observation of bubble layer formed on hydrogen and oxygen gas-evolving electrode in a magnetic field. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012; 16: 617–23.

[A15] Li S D, Wang C C, Chen C Y. Water electrolysis in the presence of an ultrasonic field. *Electrochimica Acta*, 2009; 54: 3877–83.

[A16] Cheng H, Scott K, Ramshaw C. Intensification of water electrolysis in a centrifugal field. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002; 149:D172–7.

[A17] Mat M D, Aldas K. Application of a two-phase flow model for natural convection in an electrochemical cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005; 30:411–20.

[A18] Stojic D, Marceta M P, Sovilj S P, Miljanic Š S. Hydrogen generation from water electrolysis-possibilities of energy saving. *Journal of Power Sources*, 2003 315–9.

[A19] Nikolic V M, Tasic G S, Maksic A D, Saponjic D P, Miulovic S M, Kaninski M P M. Raising efficiency of hydrogen generation from alkaline water electrolysis – energy saving. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010; 35:12369–73.

[A20] Tasic G S, Maslovara S P, Zugic D L, Maksic A D. Characterization of the Ni–Mo catalyst formed in situ during hydrogen generation from alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011; 36:11588–95.

[A21] Wei Z D, Ji M B, Chen S G, Liu Y, Sun C X, Yin G Z, et al. Water electrolysis on carbon electrodes enhanced by surfactant. *Electrochimica Acta*, 2007; 52:3323–9.

[A22] Rossi A, Boodts J F C. Ir-based oxide electrodes: oxygen evolution reaction from mixed solvent. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002; 32:735–41.

[A23] Michaud P A, Panizza M, Ouattara L, Diaco T, Foti G, Comninellis C. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin alloy anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003; 33:151–4.

[A24] Souza R F, Padukga H C, Goncalves R S, Rault-Berthelot J. Dialkylimidazolium ionic liquids as electrolytes for hydrogen production from water electrolysis. *Electrochemistry Communications*, 2006; 8:211–6.

[A25] Pool D H, Stewart M P, O'Hagan M, Shaw W J, Roberts J A S, Bullock R M, et

al. Acidic ionic liquid/watersolution as both medium and proton source for electrocatalytic H₂ evolution by [Ni(P₂N₂)₂]₂ complexes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012; 109:15634–9.

[A26] Coughlin R W, Farooque M. Hydrogen production from coal, water and electrons. *Nature*, 1979; 279:301–3.

[A27] Coughlin R W, Farooque M. Electrochemical gasification of coal-simultaneous production of hydrogen and carbon dioxide by a single reaction involving coal, water, and electrons. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1980; 19:211–9.

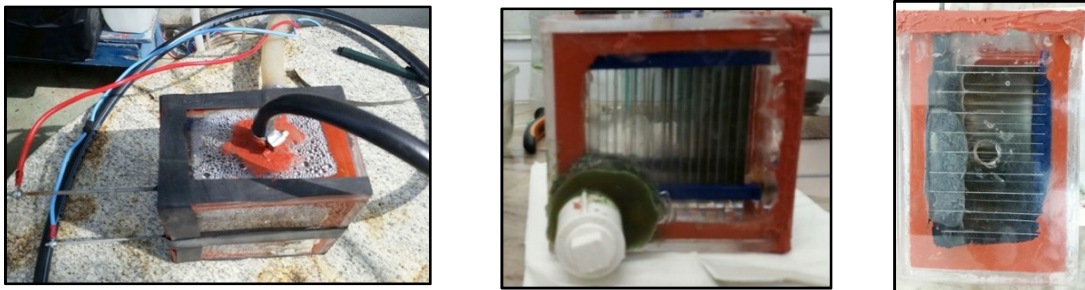
APÊNDICE A– Histórico dos eletrolisadores de confecção própria

Eletrolisador 1

Inicialmente foi construído um conjunto de células (Apêndice - Figura 1) para a produção de hidrogênio por eletrólise a fim de se realizar o dimensionamento energético necessário para a produção dos gases de acordo com o painel fotovoltaico a ser utilizado.

O primeiro eletrolisador é um conjunto de células (eletrodos de aço inox dispostos em paralelo) para a produção de hidrogênio e oxigênio por eletrólise, sem separação dos gases, a fim de se realizar o dimensionamento energético necessário para a produção dos gases de acordo com o painel fotovoltaico escolhido para ser utilizado.

Apêndice - Figura 1 - Células de Hidrogênio do primeiro eletrolisador



Fonte: Autor da dissertação

O painel fotovoltaico a ser utilizado neste projeto será o da Kyocera, especificado anteriormente.

Num primeiro momento, utilizar-se-á uma fonte elétrica convencional (adaptada), Apêndice - Figura 2, para esta produção, com os mesmos valores nominais do painel solar, sendo que deverá ser substituída pelo painel solar posteriormente.

Apêndice - Figura 2 - Fonte de energia elétrica para a produção de Hidrogênio



Fonte: Autor da dissertação

Para esta análise energética, a massa de hidrogênio produzida e consumida é o parâmetro levado em conta, sendo obtida pela conversão do volume obtido de forma otimizada.

Apêndice - Figura 3 - Hidrogênio produzido



Fonte: Autor da dissertação

A garrafa PET à esquerda, Apêndice - Figura 3, contém o Hidrogênio produzido e o frasco graduado a direita contém a solução aquosa da eletrólise

Eletrolisador 2

Este eletrolisador é, na verdade, um protótipo de célula única (Apêndice - Figura 4) com dois eletrodos de aço inox (um como ânodo e outro como cátodo) construído num recipiente de vidro aberto, com trilhos que possibilitem a variação das distâncias entre os eletrodos e a medição de corrente e tensão para determinação da resistência ôhmica do eletrólito em função da distância entre os eletrodos.

A fim de se obter informação sobre a influência do meio separador dos gases, dois conjuntos de medidas de corrente e tensão para a determinação da resistividade do eletrólito foram tomados: um utilizando-se celofane como membrana separadora de meio e outro conjunto de medidas utilizando-se o Nafion® (Apêndice - Figura 5).

Apêndice - Figura 4 - Protótipo de célula única



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 5 - Fonte variável de tensão e multímetros



Fonte: Autor da dissertação

Eletrodos

A área útil dos eletrodos utilizados neste eletrolisador foi reduzida e uniformizada para a tomada dos dados para o cálculo da condutividade elétrica do eletrólito.

Apêndice - Figura 6 - Aparato experimental para levantamento da curva de resistividade do eletrólito



Fonte: Autor da dissertação

Entende-se área útil como aquela em contato com o eletrólito (Apêndice - Figura 6). Nas fotos do quarto quadrante pode-se ver um detalhamento das janelas de acrílico utilizadas para definir esta área útil, bem como a área útil da membrana, tanto do celofane como do Nafion®.

Medidas Experimentais

Para uma análise qualitativa da resistência elétrica²⁹ do eletrólito em função da variação das distâncias entre os eletrodos e dos meios separadores, foram construídos gráficos com os valores de tensão e corrente (tensão no eixo das ordenadas e corrente no das abscissas) e verificada a linearidade entre tensão e corrente.

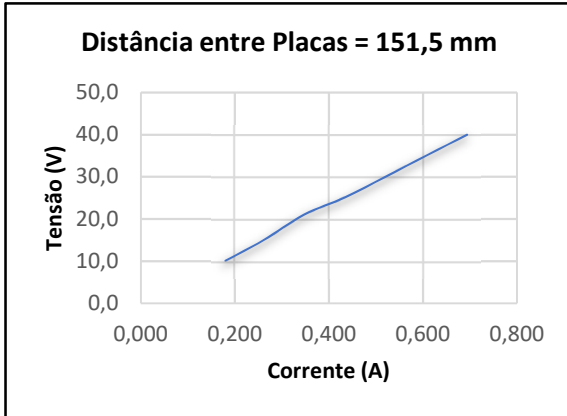
Resultados Preliminares

Resultados das resistências do eletrólito, titulação 0,3%, em função da variação das distâncias entre os eletrodos, sem a membrana separadora:

- Distância de 151,5 mm (Apêndice - Gráfico 1),
- Distância de 122 mm (Apêndice - Gráfico 2),
- Distância de 94 mm (Apêndice - Gráfico 3),
- Distância de 65 mm (Apêndice - Gráfico 4),
- Distância de 45 mm (Apêndice - Gráfico 5)

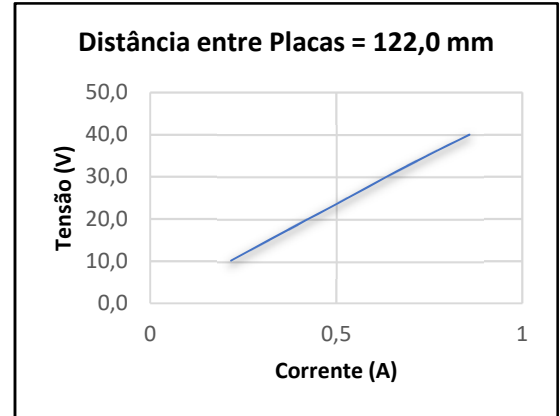
²⁹ Segundo a Teoria Cinética de Eletrodos, quando a concentração dos reagentes for pequena, como neste caso (titulação em torno de algumas unidades), o sobrepotencial é ôhmico, ou seja, a queda de potencial entre os eletrodos imersos num eletrólito é dado pela lei de Ohm.

Apêndice - Gráfico 1 - Curva Resistência
d = 151,5 mm



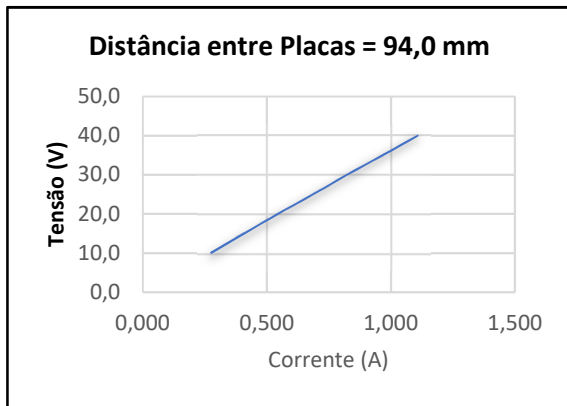
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 2 - Curva Resistência
d = 122,0 mm



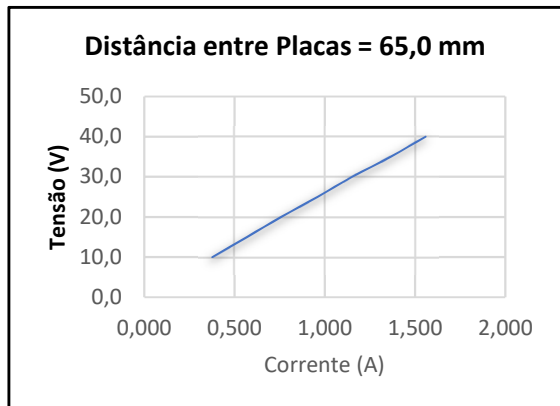
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 3 - Curva Resistência
d = 94,0 mm



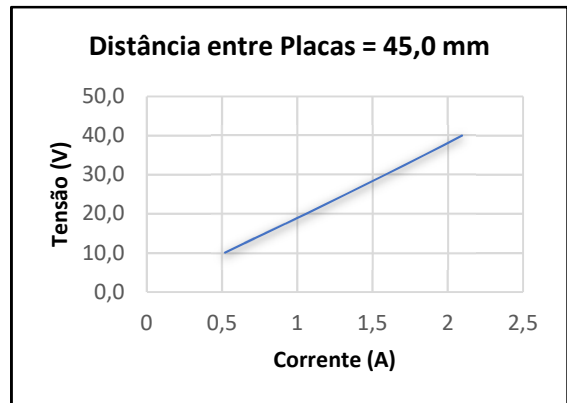
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 4 - Curva Resistência
d = 65,0 mm



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 5 - Curva Resistência
d = 45,0 mm

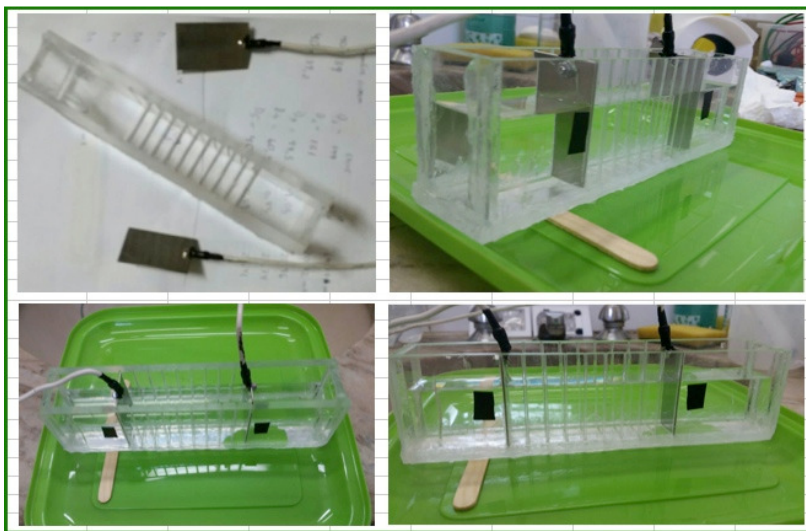


Fonte: Autor da dissertação

Eletrólizador 3

Nesta etapa, o eletrólizador (Apêndice - Figura 7) foi construído com canaletas para posicionamento vertical dos eletrodos dispostos a distâncias pré-determinadas para levantamento de curvas da resistência do eletrólito.

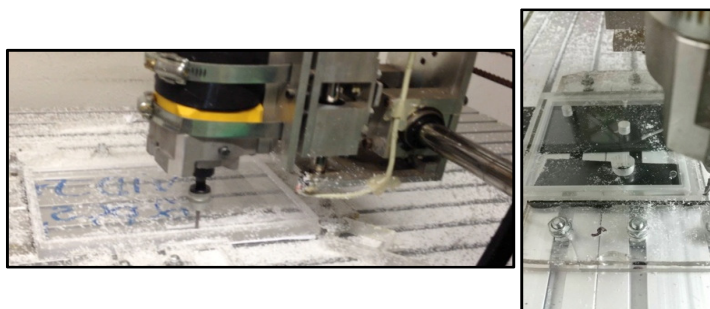
Apêndice - Figura 7 - Canaleta para determinação da resistividade do eletrólito



Fonte: Autor da dissertação

Com a finalidade de se obter um eletrólizador com dimensões mais precisas, este eletrólizador foi projetado em programa de computador específico para projeto auxiliado por computador (CAD – Computed Aided Design)³⁰, sendo suas partes constituintes cortadas em acrílico com fresa automatizada³¹ (Apêndice - Figura 8) e montado com recursos próprios.

Apêndice - Figura 8 - Fresa cortando o acrílico para construção do eletrólizador



Fonte: Autor da dissertação

³⁰ O software utilizado foi o Autocad da Autodesk.

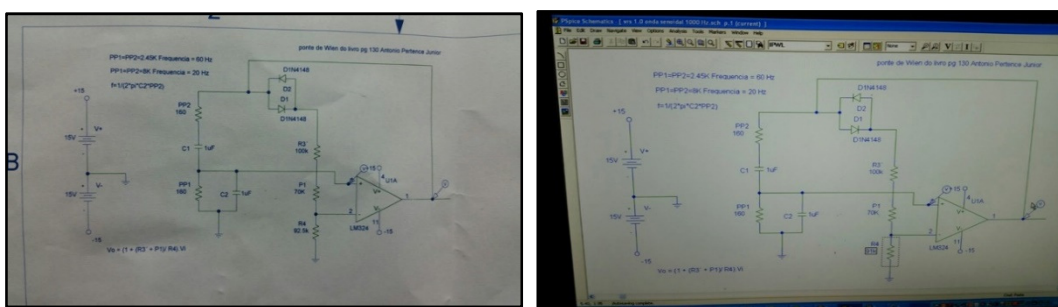
³¹ O controle CNC (Computer Numeric Control – Comando Numérico Computadorizado) de fresas automatizadas proporciona maior precisão de corte e, conseqüentemente, um produto final com dimensões mais próximas do desejado em projeto.

Algumas alterações foram introduzidas em relação ao protótipo anterior devido a melhorias e/ou necessidades técnicas.

Alimentação Elétrica

Para o levantamento das curvas ôhmicas características do eletrólito, um circuito eletrônico foi projetado (Apêndice - Figura 9) e introduzido (Apêndice - Figura 10) no aparato experimental para obter-se tensões senoidais entre 1V e 5V (Apêndice - Figura 11). Devido às necessidades particulares e únicas do projeto, não será utilizado aparato disponível comercialmente.

Apêndice - Figura 9 - Projeto do circuito eletrônico para fornecimento de tensão entre 1V e 5V



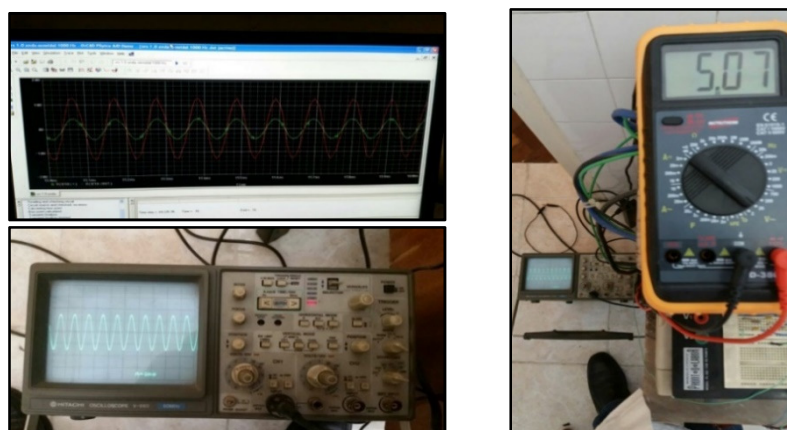
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 10 - Circuito eletrônico para fornecimento de tensão entre 1V e 5V



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 11 - Tensão senoidal obtida



Fonte: Autor da dissertação

Eletrodos

Outra modificação foi a delimitação da área útil dos eletrodos para 855 mm², com isolamento da área restante (Apêndice - Figura 12), inclusive a traseira, de forma que todas as medidas foram tomadas com a mesma área produzindo os gases. A uniformização e redução da área útil do eletrodo já havia sido feita no eletrolisador anterior (eletrolisador 2) utilizando-se janelas de acrílico (Apêndice - Figura 6), porém, ocorreram infiltrações do eletrólito entre essas janelas, atingindo uma área maior que a delimitada pela janela, alterando as medidas obtidas.

Apêndice - Figura 12 - Eletrodos: face traseira a esquerda e face para produção dos gases a direita



Fonte: Autor da dissertação

Resultados Preliminares

As curvas de resistência foram obtidas sistematicamente de acordo com a seguinte variação de parâmetros:

- Titulação do eletrólito: 0,3%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%,9%, 10% e 20%.
- Distância entre eletrodos: 8,5 mm, 18,5 mm, 28,5 mm, 38,5 mm, 48,5 mm, 58,5 mm, 68,5 mm, 78,5 mm e 88,5 mm;
- Tensão aplicada aos eletrodos: de 1 V a 5 V.

Para cada valor de titulação foram variadas as tensões de 1 V a 5 V.

Para cada valor de tensão foram variadas as distâncias entre os eletrodos, sendo medidas as respectivas correntes e calculadas as respectivas resistências.

Pelo Método dos Mínimos Quadrados, considerando as resistências calculadas anteriormente no eixo das ordenadas e a distância no das abscissas, foi calculado, para cada valor de titulação do eletrólito e para cada valor de tensão, um valor de resistividade do eletrólito.

Por média aritmética dos valores de resistividade em função das tensões aplicadas nos eletrodos, obteve-se a resistência média do eletrólito para um determinado valor de titulação.

A seguir encontram-se as tabelas com os valores obtidos de resistividade para cada valor de titulação.

Apêndice - Tabela 1 - Resistividade do eletrólito para titulação de 0,3%

RESUMÃO - [KOH] = 0,3%							
Tabela	Freq. [Hz]	V [V]	Rexterno [Ω]	ro [Ω.m]	ro - ro medio	(ro - ro medio) ²	coef. r ²
1	60	5	0	1,91	0,00992	0,00010	0,99997
2	60	4	0	1,89	-0,00293	0,00001	0,99994
3	60	3	0	1,89	-0,01141	0,00013	0,99981
4	60	2	0	1,90	0,00441	0,00002	0,99931
5	60	1	0	1,86	-0,03509	0,00123	0,99902
ro médio =				1,8972			
n =				4			
soma [(ro - ro medio) ²]				0,00026			
variância =				0,0000641			
desvio padrão =				0,0080			

Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Tabela 2 - Resistividade do eletrólito para titulação de 1%

RESUMÃO - [KOH] = 1%							
Tabela	Freq. [Hz]	V [V]	Rexterno [Ω]	ro [Ω.m]	ro - ro medio	(ro - ro medio) ²	coef. r ²
1	60	5	0	0,3033	-0,01860	0,00035	0,99463
2	60	4	0	0,2999	-0,02202	0,00048	0,99453
3	60	3	0	0,3500	0,02817	0,00079	0,99247
4	60	2	0	0,3343	0,01245	0,00015	0,98689
5	60	1	0	0,2771	-0,04478	0,00200	0,99310
ro médio =				0,3219			
n =				4			
soma [(ro - ro medio) ²]				0,00178			
variância =				0,0004448			
desvio padrão =				0,0211			

Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Tabela 3 - Resistividade do eletrólito para titulação de 2%

RESUMÃO - [KOH] = 2%							
Tabela	Freq. [Hz]	V [V]	Rexterno [Ω]	ro [Ω.m]	ro - ro medio	(ro - ro medio) ²	coef. r ²
1	60	5	0	0,2189	0,01749	0,00031	0,99645
2	60	4	0	0,1878	-0,01361	0,00019	0,99785
3	60	3	0	0,1940	-0,00740	0,00005	0,99808
4	60	2	0	0,2050	0,00352	0,00001	0,98589
5	60	1	0	0,1501	-0,05130	0,00263	0,99047
ro médio =				0,2014			
n =				4			
soma [(ro - ro medio) ²]				0,00056			
variância =				0,0001396			
desvio padrão =				0,0118			

Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Tabela 4 - Resistividade do eletrólito para titulação de 3%

RESUMÃO - [KOH] = 3%							
Tabela	Freq. [Hz]	V [V]	Rexterno [Ω]	ro [Ω.m]	ro - ro medio	(ro - ro medio) ²	coef. r ²
1	60	5	0	0,1166	0,00225	0,00001	0,99816
2	60	4	0	0,1033	-0,01101	0,00012	0,99884
3	60	3	0	0,1144	0,00002	0,00000	0,99658
4	60	2	0	0,1231	0,00874	0,00008	0,99245
5	60	1	0	0,0568	-0,05759	0,00332	0,98330
ro médio =				0,1144			
n =				4			
soma [(ro - ro medio) ²]				0,00020			
variância =				0,0000507			
desvio padrão =				0,0071			

Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Tabela 5 - Resistividade do eletrólito para titulação de 4%

RESUMÃO - [KOH] = 4%							
Tabela	Freq. [Hz]	V [V]	Rexterno [Ω]	ro [Ω.m]	ro - ro medio	(ro - ro medio) ²	coef. r ²
1	60	5	0	0,0988	0,00868	0,00008	0,99813
2	60	4	0	0,0782	-0,01195	0,00014	0,99990
3	60	3	0	0,0838	-0,00635	0,00004	0,99974
4	60	2	0	0,0998	0,00962	0,00009	0,99731
5	60	1	0	0,0502	-0,03994	0,00160	0,97944
				ro médio =	0,0902		
				n =	4		
				soma [(ro - ro medio) ²]	0,00035		
				variância =	0,0000877		
				desvio padrão =	0,0094		

Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Tabela 6 - Resistividade do eletrólito para titulação de 5%

RESUMÃO - [KOH] = 5%							
Tabela	Freq. [Hz]	V [V]	Rexterno [Ω]	ro [Ω.m]	ro - ro medio	(ro - ro medio) ²	coef. r ²
1	60	5	0	0,0587	-0,01014	0,00010	0,99909
2	60	4	0	0,0625	-0,00636	0,00004	0,99746
3	60	3	0	0,0695	0,00068	0,00000	0,99675
4	60	2	0	0,0846	0,01581	0,00025	0,99699
5	60	1	0	0,0731	0,00427	0,00002	0,99362
				ro médio =	0,0688		
				n =	4		
				soma [(ro - ro medio) ²]	0,00039		
				variância =	0,0000984		
				desvio padrão =	0,0099		

Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Tabela 7 - Resistividade do eletrólito para titulação de 6%

RESUMÃO - [KOH] = 6%							
Tabela	Freq. [Hz]	V [V]	Rexterno [Ω]	ro [Ω.m]	ro - ro medio	(ro - ro medio)^2	coef. r^2
1	60	5	0	0,0500	-0,01194	0,00014	0,99964
2	60	4	0	0,0551	-0,00681	0,00005	0,99957
3	60	3	0	0,0664	0,00442	0,00002	0,99435
4	60	2	0	0,0763	0,01433	0,00021	0,99027
5	60	1	0	0,0482	-0,01379	0,00019	0,83664
				ro médio =	0,0620		
				n =	4		
				soma [(ro - ro medio)^2]	0,00041		
				variância =	0,0001035		
				desvio padrão =	0,0102		

Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Tabela 8 - Resistividade do eletrólito para titulação de 7%

RESUMÃO - [KOH] = 7%							
Tabela	Freq. [Hz]	V [V]	Rexterno [Ω]	ro [Ω.m]	ro - ro medio	(ro - ro medio)^2	coef. r^2
1	60	5	0	0,0483	-0,00826	0,00007	0,99960
2	60	4	0	0,0533	-0,00326	0,00001	0,99852
3	60	3	0	0,0613	0,00471	0,00002	0,99719
4	60	2	0	0,0634	0,00681	0,00005	0,99744
5	60	1	0	0,0269	-0,02967	0,00088	0,97491
				ro médio =	0,0566		
				n =	4		
				soma [(ro - ro medio)^2]	0,00015		
				variância =	0,0000369		
				desvio padrão =	0,0061		

Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Tabela 9 - Resistividade do eletrólito para titulação de 8%

RESUMÃO - [KOH] = 8%							
Tabela	Freq. [Hz]	V [V]	Rexterno [Ω]	ro [$\Omega.m$]	ro - ro medio	(ro - ro medio) ²	coef. r ²
1	60	5	0	0,0443	-0,00288	0,00001	0,99823
2	60	4	0	0,0486	0,00151	0,00000	0,99657
3	60	3	0	0,0537	0,00660	0,00004	0,99648
4	60	2	0	0,0419	-0,00523	0,00003	0,88601
5	60	1	0	0,0463	-0,00082	0,00000	0,98419
				ro médio =	0,0471		
				n =	4		
				soma [(ro - ro medio) ²]	0,00008		
				variância =	0,0000204		
				desvio padrão =	0,0045		

Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Tabela 10 - Tabela 16 – Resistividade do eletrólito para titulação de 9%

RESUMÃO - [KOH] = 9%							
Tabela	Freq. [Hz]	V [V]	Rexterno [Ω]	ro [$\Omega.m$]	ro - ro medio	(ro - ro medio) ²	coef. r ²
1	60	5	0	0,0335	-0,00798	0,00006	0,99988
2	60	4	0	0,0376	-0,00397	0,00002	0,99984
3	60	3	0	0,0494	0,00789	0,00006	0,99600
4	60	2	0	0,0456	0,00406	0,00002	0,99761
5	60	1	0	0,0406	-0,00094	0,00000	0,98629
				ro médio =	0,0415		
				n =	4		
				soma [(ro - ro medio) ²]	0,00016		
				variância =	0,0000396		
				desvio padrão =	0,0063		

Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Tabela 11 - Resistividade do eletrólito para titulação de 10%

RESUMÃO - [KOH] = 10%							
Tabela	Freq. [Hz]	V [V]	Rexterno [Ω]	ro [$\Omega.m$]	ro - ro medio	(ro - ro medio) ²	coef. r ²
1	60	5	0	0,0300	-0,00603	0,00004	0,99941
1	60	4	0	0,0336	-0,00244	0,00001	0,99976
3	60	3	0	0,0403	0,00428	0,00002	0,99853
4	60	2	0	0,0402	0,00419	0,00002	0,99138
5	60	1	0	0,0541	0,01806	0,00033	0,88896
				ro médio =	0,0360		
				n =	4		
				soma [(ro - ro medio) ²]	0,00008		
				variância =	0,0000195		
				desvio padrão =	0,0044		

Fonte: Autor da dissertação

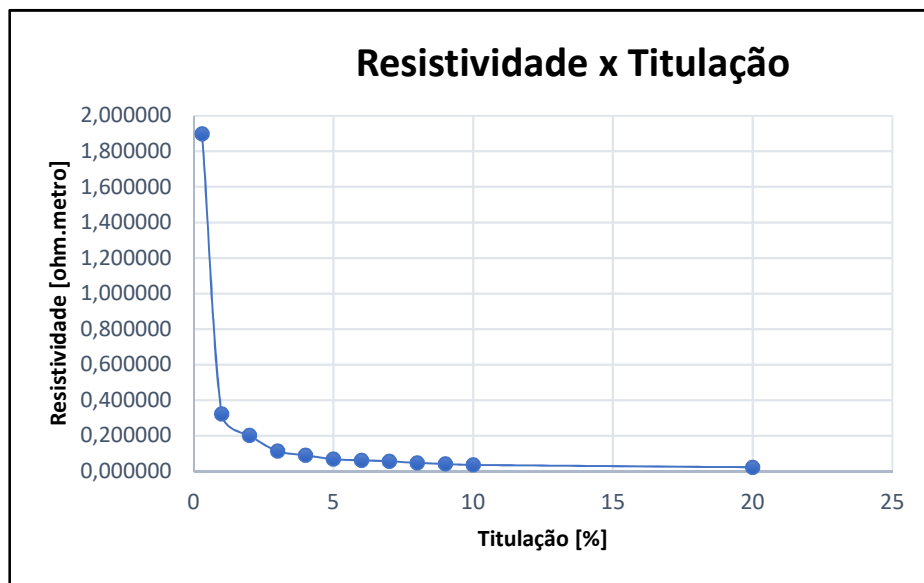
Apêndice - Tabela 12 - Resistividade do eletrólito para titulação de 20%

RESUMÃO - [KOH] = 20%							
Tabela	Freq. [Hz]	V [V]	Rexterno [Ω]	ro [$\Omega.m$]	ro - ro medio	(ro - ro medio) ²	coef. r ²
1	60	5	0	0,0209	-0,00161	0,00000	0,99935
2	60	4	0	0,0211	-0,00141	0,00000	0,94428
3	60	3	0	0,0251	0,00267	0,00001	0,99053
4	60	2	0	0,0228	0,00036	0,00000	0,97149
5	60	1	0	0,0088	-0,01370	0,00019	0,39945
				ro médio =	0,0225		
				n =	4		
				soma [(ro - ro medio) ²]	0,00001		
				variância =	0,0000030		
				desvio padrão =	0,0017		

Fonte: Autor da dissertação

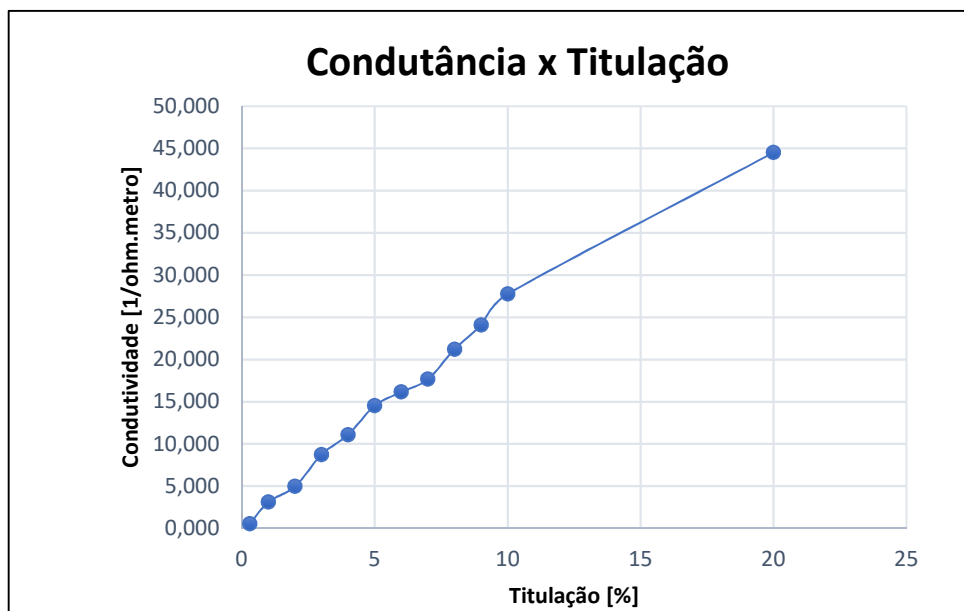
Com os resultados de resistividade obteve-se a condutância. Os valores de resistividade e os de condutividade em função da titulação foram plotados no Apêndice - Gráfico 6 e Apêndice - Gráfico 7, respectivamente.

Apêndice - Gráfico 6 - Resistividade x Titulação



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 7 - Gráfico Resistividade x Titulação



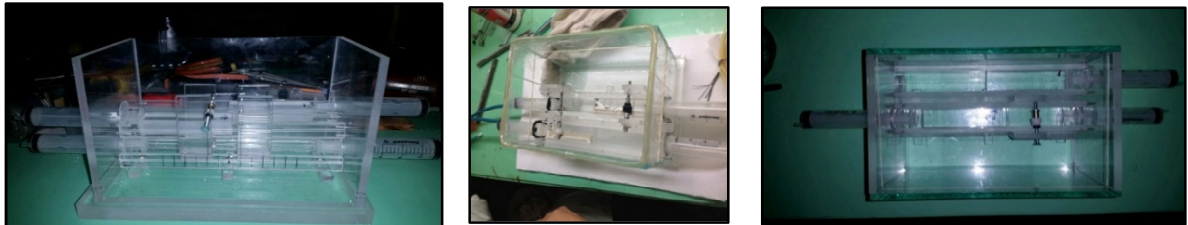
Fonte: Autor da dissertação

Eletrolisador 4

O eletrolisador 3 anterior (com canaletas ou ranhuras) permitia a variação da distância entre os eletrodos, porém, não o ângulo de inclinação entre eles, além disso, a produção dos gases seria eliminada diretamente para a atmosfera por tratar-se de um equipamento aberto.

Para sanar a questão da movimentação e angulação dos eletrodos, alterações foram introduzidas e um novo eletrolisador 4 foi construído (Apêndice - Figura 13), sendo que suas partes constituintes também foram cortadas em acrílico com fresa automatizada (Apêndice - Figura 8). Este equipamento também será montado com recursos próprios.

Apêndice - Figura 13 - Etapa de montagem do eletrolisador 4

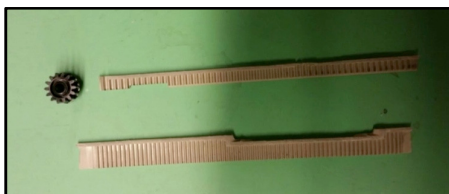


Fonte: Autor da dissertação

Partes constituintes do eletrolisador

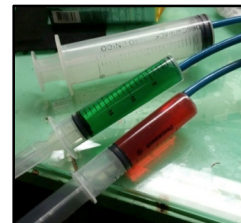
- Um sistema de pinhão e cremalheira (Apêndice - Figura 14) para movimentar os eletrodos de forma a variar o ângulo de inclinação de um em relação ao outro.
- Conjunto de seringas externas (Apêndice - Figura 15) e tubos de silicone formando um sistema hidráulico para controlar o movimento linear, variando a distância entre eles, e o movimento circular, alterando o ângulo entre os eletrodos. O sistema hidráulico permite um controle externo da variação da distância entre os eletrodos e a angulação, uma vez que este eletrolisador será tampado, diferentemente dos dois anteriores (eletrolisadores 2 e 3).

Apêndice - Figura 14 - Pinhão e cremalheira



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 15 - Seringas do comando hidráulico



Fonte: Autor da dissertação

- Uma tela preta (Apêndice - Figura 16) foi introduzida paralelamente ao eixo de ligação dos eletrodos para que as bolhas dos gases possam ser vistas e registradas por câmeras fotográficas e/ou de vídeo, caso haja necessidade de registro da produção dos gases em mídia³².
- Para a captação dos gases e posterior armazenamento, construiu-se uma tampa com sistema de vedação de silicone térmico vermelho (Apêndice - Figura 17).

Apêndice - Figura 16 - Tela preta no interior do eletrolisador para visualização das bolhas de gases



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 17 - Sistema de vedação com silicone térmico vermelho

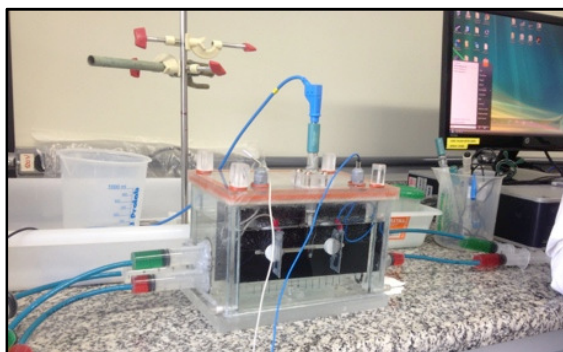


Fonte: Autor da dissertação

Testes com eletrolisador

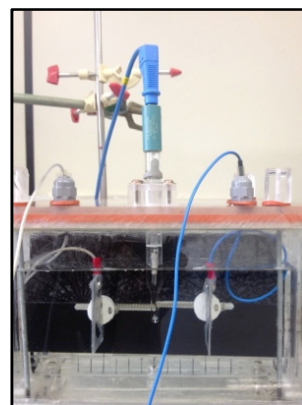
Foram realizados testes para avaliar o funcionamento do eletrolisador 4 (Apêndice - Figura 18) quanto aos movimentos lineares (Apêndice - Figura 19) e angulares (Apêndice - Figura 20). Testes de ciclovoltametria com o potenciostato do laboratório do CCN (Apêndice - Figura 21) também foram realizados para verificar os sobrepotenciais anódicos e catódicos.

Apêndice - Figura 18 - Eletrolisador 4



Fonte: Autor da dissertação

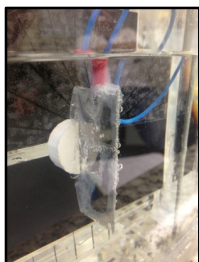
Apêndice - Figura 19 - Movimentação linear



Fonte: Autor da dissertação

³²Este recurso permitirá uma eventual análise cinética da produção dos gases a partir dos registros de coalescência (nucleação e crescimento) e desprendimento das bolhas de hidrogênio e oxigênio.

Apêndice - Figura 20 - Movimentação angular



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 21 - Potenciostato



Fonte: Autor da dissertação

Eletrodos

Para isolamento da área útil do eletrodo, foram testadas duas novas técnicas diferentes das utilizadas anteriormente:

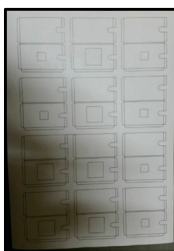
- Recobrimento dos eletrodos com película autocolante para isolar a área do eletrodo que não terá contato com o eletrólito; uma janela deverá ser aberta para haver produção de gases somente na área exposta pela janela. Isso deverá ser feito para limitar e uniformizar a área útil para produção de gases.
- Cobertura dos eletrodos com esmalte ao invés da película com a mesma finalidade.

Resultados Preliminares

Os eletrodos deste eletrolisador foram encapados com película autocolante Contact (Apêndice - Figura 22) para isolar a área do eletrodo onde não terá contato com o eletrólito; uma janela foi aberta para haver produção de gases somente na área exposta pela janela. Isso foi feito para limitar e uniformizar a área útil para produção de gases.

Durante os testes, foi visto que havia penetração do eletrólito sob a película, produzindo gases, soltando-a e expondo toda a área dos eletrodos ao eletrólito. Para tentar sanar esse problema, foi feito um teste cobrindo os eletrodos com esmalte (Apêndice - Figura 23), contudo, sob a película de esmalte também houve formação de gases, fazendo com que o esmalte se soltasse ao longo do tempo da produção dos gases (Apêndice - Figura 24), além do esmalte se dissolver na solução de KOH ao longo da produção dos gases.

Apêndice - Figura 22 -
Máscara para recorte da
película



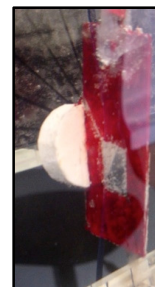
Fonte: Autor da
dissertação

Apêndice - Figura 23 - Cobertura de
esmalte: a janela central foi protegida
com papel e depois retirada



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 24 - Produção
de Hidrogênio descolando a
camada de esmalte do eletrodo



Fonte: Autor da dissertação

Eletrolisador 5

Este eletrolisador (Apêndice - Figura 25) foi construído especificamente para permitir o registro, em foto ou vídeo, da cinética das bolhas de um dos gases, desde a coalescência até o desprendimento.

Partes constituintes do eletrolisador:

- O corpo foi confeccionado em vidro e a tampa em acrílico (cortada em fresa automatizada, Apêndice - Figura 8) e também montado com recursos próprios.
- O eletrodo utilizado para a análise da produção das bolhas de gás foi posicionado na base do eletrolisador para permitir que estas se desprendam mais facilmente de sua superfície, facilitando a visualização.
- Para canalização das eventuais bolhas suspensas que venham atrapalhar a filmagem da nucleação e desprendimento dessas, um funil foi colocado sobre o eletrodo.
- Um suporte lateral para um dispositivo portátil para filmagem foi projetado, conforme pode ser visto nas figuras Apêndice - Figura 26 e Apêndice - Figura 27.

Apêndice - Figura 25 – Eletrolisador 5



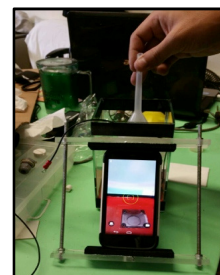
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 26 -
Suporte para celular



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 27 -
Celular acoplado ao suporte



Fonte: Autor da dissertação

Eletródos

Ambas as formas de isolamento da superfície dos eletrodos (película autocolante e esmalte) utilizados no eletrólizador 4 para evitar contato com eletrólito não permitiram que um isolamento adequado ocorresse ao longo da eletrólise.

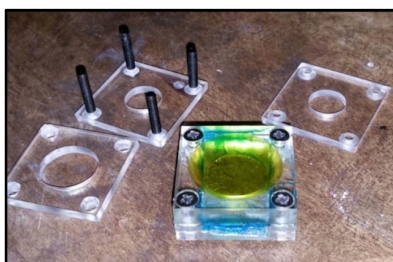
Assim, uma nova técnica foi desenvolvida para a construção dos eletrodos com área delimitada e uniforme: as placas de níquel puro (Apêndice - Figura 28) foram inseridas entre duas placas de acrílico (Apêndice - Figura 29), sendo uma delas com janela para permitir o contato com o eletrólito; este conjunto (acrílico mais placa de níquel) foi parafusado, prensando e fixando o eletrodo no suporte de acrílico. Posteriormente os parafusos foram isolados com silicone para não reagirem com o eletrólito (Apêndice - Figura 30).

Apêndice - Figura 28 - Placas de níquel puro



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 29 - Suportes de acrílico com janelas e parafusos para fixação dos eletrodos



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 30 - Montagem do eletrodo no acrílico



Fonte: Autor da dissertação

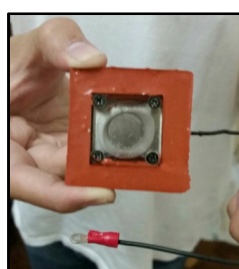
Este conjunto foi recoberto com silicone térmico vermelho e uma caixa foi moldada ao seu redor (Apêndice - Figura 31) para o posicionamento adequado dentro do eletrólizador de modo que o eletrólito entre em contato apenas com a área delimitada e uniformizada do eletrodo, obtendo uma densidade de corrente uniformizada. Para o contato elétrico, um fio condutor com terminal foi soldado à placa (Apêndice - Figura 32).

Apêndice - Figura 31 - Molde de silicone térmico vermelho



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 32 - Eletrodo finalizado com terminal para contato elétrico



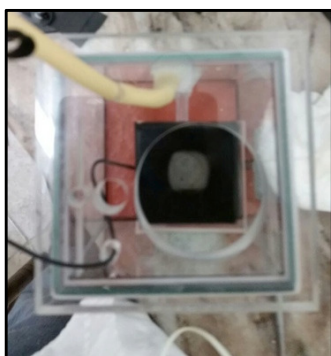
Fonte: Autor da dissertação

Eletrolisador 6

Após alguns testes com o eletrolisador 5 anterior, verificou-se que, apesar do funil para captação das bolhas em suspensão, a filmagem lateral não produziu resultados razoáveis para análise da cinética das bolhas.

Para sanar este problema, uma nova tampa (Apêndice - Figura 33) foi projetada e cortada em acrílico com fresa automática (Apêndice - Figura 8), montada com recursos próprios, para acoplar a câmara na parte superior (Apêndice - Figura 34) e permitir uma vista superior do eletrodo que foi elevado do nível de baixo do eletrolisador com um suporte (Apêndice - Figura 35), colocando-o numa posição mais próxima da câmara e numa profundidade menor no eletrólito que no caso do eletrolisador 5 anterior.

Apêndice - Figura 33 - Tampa do eletrolisador modificada



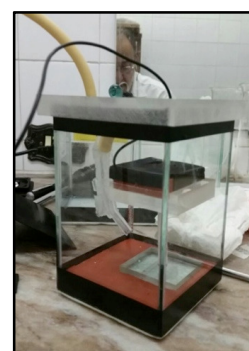
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 34 - Acoplamento da câmara na tampa



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 35 - Suporte de elevação do eletrodo



Fonte: Autor da dissertação

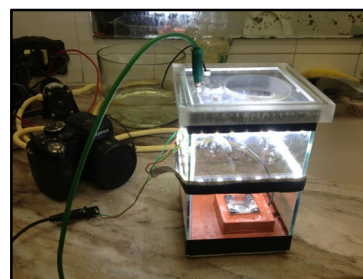
Para permitir uma filmagem adequada das bolhas formadas na superfície do eletrodo, um conjunto de leds (Apêndice - Figura 36) foi acoplado ao eletrolisador para iluminação (Apêndice - Figura 37).

Apêndice - Figura 36 - Fita de leds para iluminação



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 37 - Eletrolisador iluminado para filmagem



Fonte: Autor da dissertação

Com essas modificações, a câmara posicionada na parte superior do eletrodo (Apêndice - Figura 38) viabilizou a filmagem da superfície do eletrodo (Apêndice - Figura 39) dentro de uma câmara escura (Apêndice - Figura 40), produzindo uma boa imagem da formação das bolhas (Apêndice - Figura 41).

Apêndice - Figura 38 -
Camêra acoplada à
tampa do eletrolisador



Fonte: Autor da
dissertação

Apêndice - Figura 39 -
Filmagem da vista
superior do eletrodo



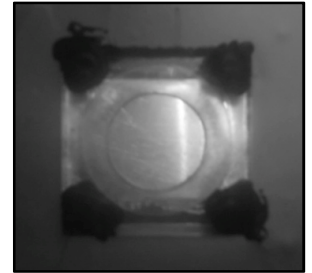
Fonte: Autor da
dissertação

Apêndice - Figura 40 -
Câmara escura para
filmagem das bolhas de gás



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 41 -
Imagem da superfície
do eletrodo



Fonte: Autor da
dissertação

Eletrolisador 7

O eletrolisador 6 anterior apresentou um problema quanto às bolhas em suspensão no eletrólito: mesmo posicionando-o próxima à câmara e numa pequena profundidade dentro do eletrólito, as bolhas em suspensão atrapalhavam a visualização das bolhas nas fases de nucleação e desprendimento, comprometendo a filmagem.

Um novo eletrolisador foi então construído (Apêndice - Figura 42), com o corpo em vidro e a tampa (Apêndice - Figura 43) projetada e cortada em acrílico com fresa automática (Apêndice - Figura 8), sendo montado com recursos próprios. A tampa possui furação (Apêndice - Figura 44) para acoplamento do dispositivo de limpeza de bolhas suspensas no eletrólito (Apêndice - Figura 45) e para o eletrodo de referência.

Apêndice - Figura 42 -
Eletrolisador 7



Fonte: Autor da
dissertação

Apêndice - Figura
43 - Tampa



Fonte: Autor da
dissertação

Apêndice - Figura 44 -
Furação para o eletrodo de
referencia a esquerda e para o
dispositivo de limpeza a direita



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 45 -
Dispositivo para
limpeza



Fonte: Autor da
dissertação

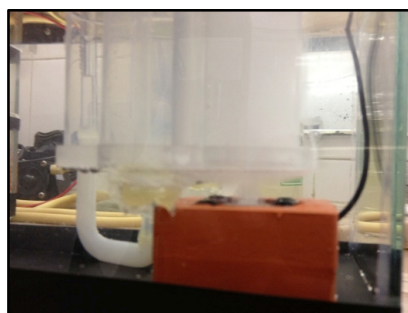
O dispositivo para limpeza (Apêndice - Figura 45) das bolhas suspensas no eletrólito foi projetado e montado em plástico, com recursos próprios. Ele é constituído por canos (Apêndice - Figura 46) que, um a um, são posicionados sobre o eletrodo (Apêndice - Figura 47) dentro do eletrólito, girando-se o eixo central; quando a região dentro do tubo sobre o eletrodo ficar com muitas bolhas de gás suspensas (Apêndice - Figura 48), dificultando a visualização da superfície do eletrodo, o dispositivo é girado e um outro tubo com eletrólito limpo é posicionado acima do eletrodo.

*Apêndice - Figura 46 -
Dispositivo para limpeza
das bolhas suspensas no
eletrólito*



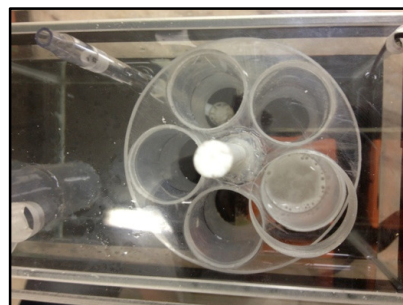
*Fonte: Autor da
dissertação*

*Apêndice - Figura 47 - Cano
posicionado sobre o eletrodo*



Fonte: Autor da dissertação

*Apêndice - Figura 48 - Tubo
sobre o eletrodo com eletrólito
com bolhas suspensas*



Fonte: Autor da dissertação

Para a dispersão mais rápida e eficiente das bolhas de gás, um sifão (Apêndice - Figura 49) foi introduzido ao lado do dispositivo de limpeza que, se necessário, é acionado através de uma bomba d'água (Apêndice - Figura 50), fazendo circular o eletrólito dispersando as bolhas suspensas.

Apêndice - Figura 49 - Sifão para injeção de ar



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 50 - Bomba d'água

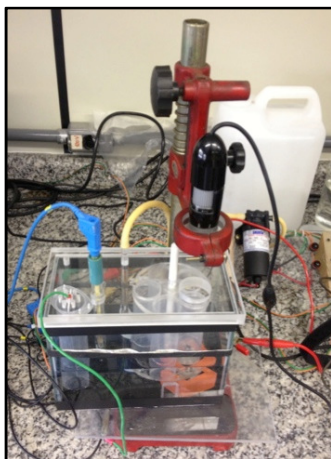


Fonte: Autor da dissertação

Para a filmagem do processo cinético das bolhas de gás produzidas no eletrodo, um dispositivo para filmagem (Apêndice - Figura 51) foi desenvolvido,

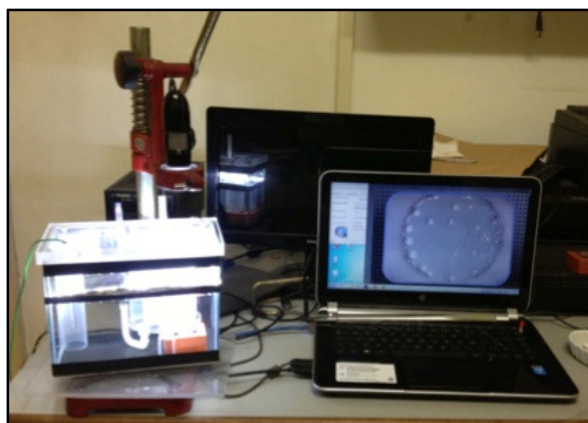
constituindo de um microscópio óptico eletrônico ligado a um computador (Apêndice - Figura 52), suporte para a câmara do microscópio e fita de leds para iluminação.

Apêndice - Figura 51 - Eletrolisador com microscópio acoplado e eletrodos



Fonte: Autor da dissertação

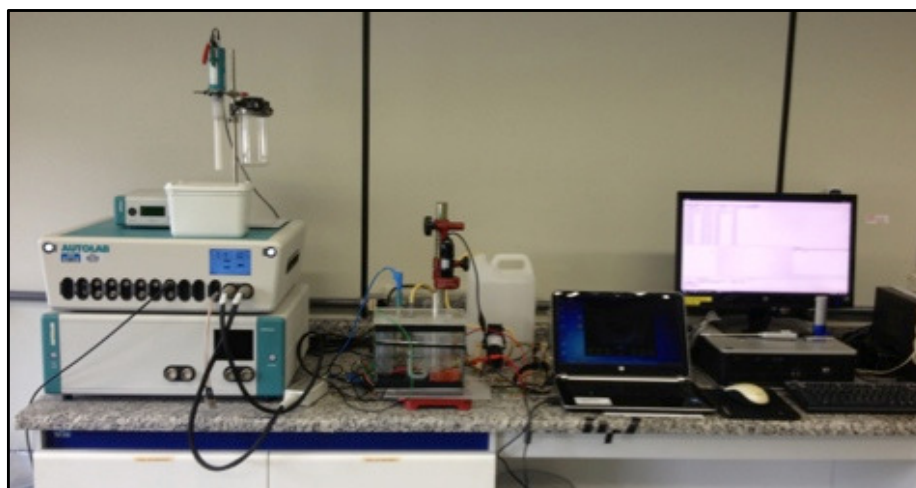
Apêndice - Figura 52 - Sistema para obtenção de imagens da superfície do eletrodo



Fonte: Autor da dissertação

A filmagem do processo cinético da formação do gás oxigênio na superfície de um eletrodo de níquel foi filmado no laboratório do CCN-IPEN³³ e também testes de voltametria foram feitos com o potenciostato disponível no mesmo laboratório (Apêndice - Figura 53).

Apêndice - Figura 53 - Laboratório de Eletroquímica do CCN - IPEN



Fonte: Autor da dissertação

³³ Na foto, da esquerda para a direita: potenciostato, eletrolisador com microscópio e eletrodos, notebook exibindo a imagem da superfície do eletrodo no momento da produção das bolhas, desktop exibindo curva de sobrepotencial obtida com o teste voltanométrico.

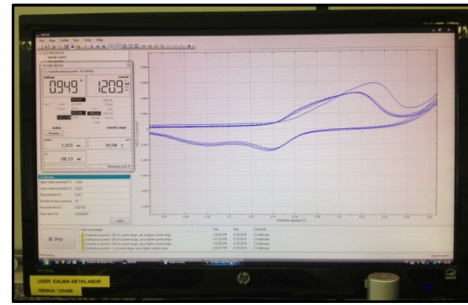
A figura 54 (Apêndice - Figura 54) mostra uma das imagens da superfície do eletrodo no momento da produção de gás oxigênio obtida com o eletrolisador 7 e a figura 55 (Apêndice - Figura 55) mostra um gráfico de tensão aplicada *versus* corrente obtido com o teste de voltametria.

Apêndice - Figura 54 - Imagem da superfície do eletrodo no momento da nucleação das bolhas



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 55 - Gráfico corrente x tensão aplicada para produção dos gases

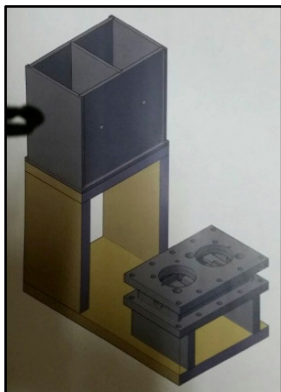


Fonte: Autor da dissertação

Eletrolisador 8

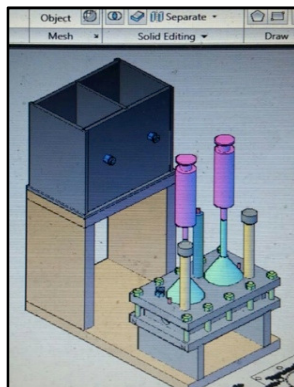
Após os testes realizados com os eletrolisadores anteriores, um novo eletrolisador foi planejado, projetado (Apêndice - Figura 56, Apêndice - Figura 57 e Apêndice - Figura 58) em Autocad e construído (Apêndice - Figura 8) em acrílico cortado com fresa eletrônica (Apêndice - Figura 59, Apêndice - Figura 60, Apêndice - Figura 61 e Apêndice - Figura 62) e recursos próprios. Este eletrolisador já prevê a produção e o armazenamento separados dos gases hidrogênio e oxigênio, com sistema de refrigeração por meio de tanque separado de eletrólito.

Apêndice - Figura 56 - Projeto do suporte do eletrolisador (mais baixo) e tanque de refrigeração (mais alto)



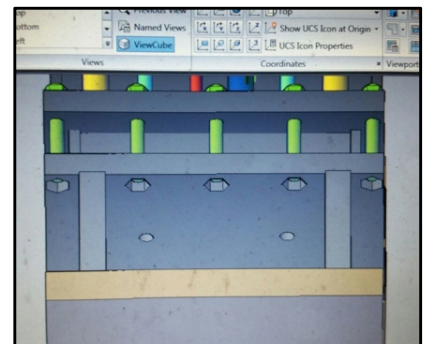
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 57 - Projeto do Eletrolisador com saídas separadas para os gases (funis azuis e seringas rosas); os canos amarelos são para respiro



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 58 - Detalhe dos parafusos para fixação vedada da tampa do eletrolisador



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 59 - Eletrolisador com produção separada dos gases preenchido com água com corante



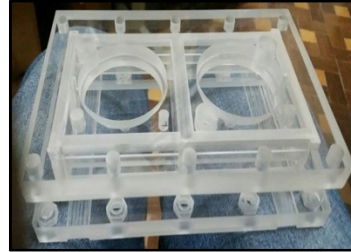
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 60 - Detalhes da tampa (esquerda) e fundo (direita) do eletrolisador



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 61 - Detalhe da tampa e fundo compondo o corpo do eletrolisador



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 62 - Suporte para o eletrolisador e tanque de refrigeração



Fonte: Autor da dissertação

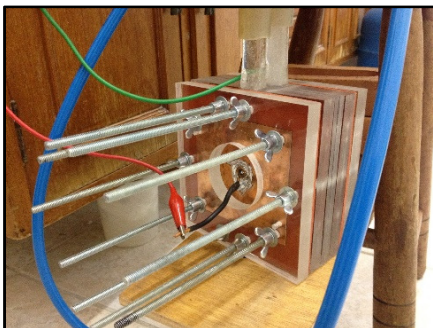
Eletrolisador 9

Após os testes realizados com os eletrolisadores anteriores, este eletrolisador 9 foi planejado para obter parâmetros sobre a produção de hidrogênio. Ele foi projetado em Autocad e construído, com recursos próprios, em acrílico cortado com fresa eletrônica (Apêndice - Figura 8).

A Apêndice - Figura 63 mostra as células do eletrolisador para produção do hidrogênio cujos gases produzidos são armazenados nos reservatórios exibidos na Apêndice - Figura 64.

A Apêndice - Figura 65 mostra o reservatório para o eletrólito de KOH.

Apêndice - Figura 63 - Eletrolisador com 5 células para produção de Hidrogênio



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 64 - Reservatórios de Oxigênio (esquerda) e Hidrogênio (direita)



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 65 - Reservatório do eletrólito (KOH)



Fonte: Autor da dissertação

A eletrólise é realizada com a aplicação de tensão contínua fornecida pela fonte exibida na Apêndice - Figura 66.

A Apêndice - Figura 67 fornece uma visão geral dos reservatórios dos gases e eletrólito.

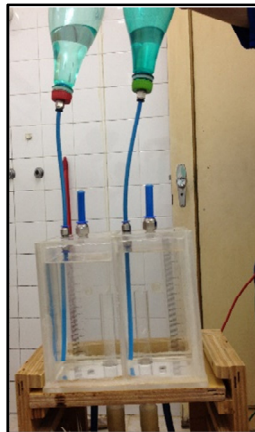
A Apêndice - Figura 68 mostra o suporte no qual o conjunto de células (Apêndice - Figura 63) está conectado: pelos tubos grossos na cor creme passa o eletrólito para dentro da célula e pelos tubos azuis saem os gases produzidos pela eletrólise.

Apêndice - Figura 66 - Fonte de alimentação CC para eletrólise



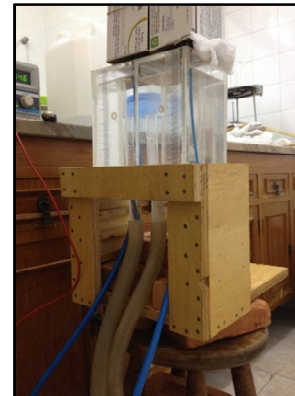
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 67 - Montagem dos reservatórios



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 68 - Suporte dos reservatórios e condutores de eletrólito (tubos grossos) e gases produzidos (tubos finos azuis)



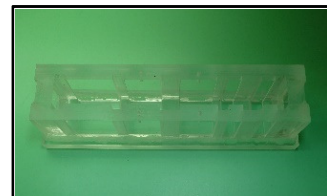
Fonte: Autor da dissertação

Eletrolisador 10

Este eletrolisador de célula única (Apêndice - Figura 69) foi construído para obtenção dos parâmetros elétricos da eletrólise, ou seja, qual o comportamento da resistividade do eletrólito com a variação de:

- Área do eletrodo exposta ao eletrólito na realização da eletrólise
- Distância entre os dois eletrodos (catodo e anodo)
- Resistência do sistema (eletrodo + eletrólito)
- Resistividade do sistema (eletrodo + eletrólito)

Apêndice - Figura 69 - Eletrolisador canaleta de célula única



Fonte: Autor da dissertação

Este eletrolisador foi projetado com base no eletrolisador 3 (Apêndice - Figura 7), pois, o de número 3 não permitia a variação da área do eletrodo em exposição ao eletrólito. Como queremos verificar quantitativamente como a resistividade do sistema responde à variação da distância e da área de exposição, este eletrolisador 10 teve que ser desenvolvido.

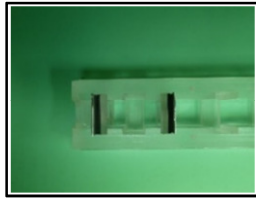
Neste eletrolisador temos encaixes para posicionar os eletrodos em três distâncias diferentes a partir de um eletrodo-base (Apêndice - Figura 70): $d1 = 42 \text{ mm}$ (Apêndice - Figura 71), $d2 = 141 \text{ mm}$ (Apêndice - Figura 72), $d3 = 192 \text{ mm}$ (Apêndice - Figura 73)

Apêndice - Figura 70 - Eletrolisador Canaleta com um eletrodo-base



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 71 - Eletrolisador Canaleta com dois eletrodos - distância $d1$



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 72 - Eletrolisador Canaleta com dois eletrodos - distância $d2$



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 73 - Eletrolisador Canaleta com dois eletrodos - distância $d3$



Fonte: Autor da dissertação

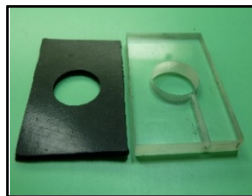
Cada eletrodo (Apêndice - Figura 74) foi justaposto a uma máscara de borracha e acrílico (Apêndice - Figura 75) para que a área exposta do eletrodo pudesse ser controlada nos seguintes valores (Apêndice - Figura 76): $a1 = 1 \text{ mm}^2$, $a2 = 2 \text{ mm}^2$, $a3 = 3 \text{ mm}^2$.

Apêndice - Figura 74 - Eletrodos de aço inoxidável 316L



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 75 - Isolador de borracha e acrílico para área de exposição do eletrodo controlada



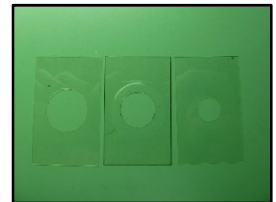
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 76 - Conjunto de eletrodos com área controlada



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 77 - Espaçadores de acetato



Fonte: Autor da dissertação

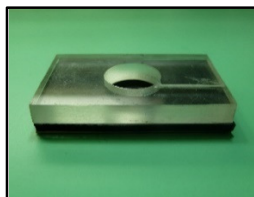
A Apêndice - Figura 78, Apêndice - Figura 79 e Apêndice - Figura 80 exibem, respectivamente, a vista traseira, lateral e superior do conjunto eletrodo+acrílico+borracha que é inserido nas canaletas do eletrolisador para a eletrólise. No caso de folga no encaixe do conjunto na canaleta, espaçadores de acetato (Apêndice - Figura 77) foram inseridos junto com o conjunto.

Apêndice - Figura 78 - Vista traseira do eletrodo montado com a borracha e o acrílico para controle da área exposta



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 79 - Vista lateral do eletrodo montado com a borracha e o acrílico para controle da área exposta



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 80 - Vista superior do eletrodo montado com a borracha e o acrílico para controle da área exposta

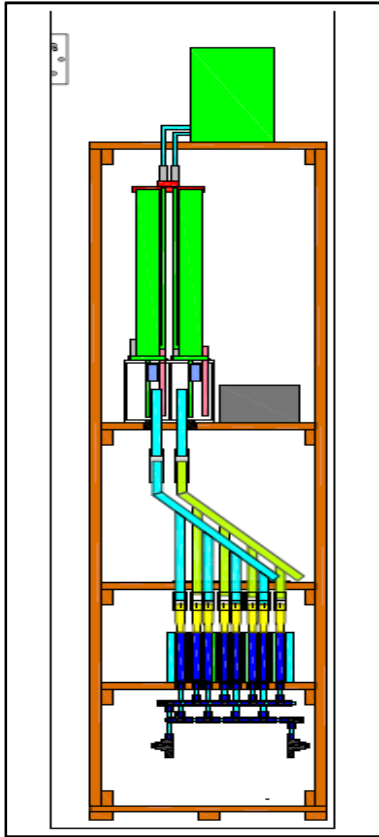


Fonte: Autor da dissertação

APÊNDICE B – Eletrolisador de 4 células para produção de hidrogênio

Projeto

Apêndice - Figura 81 - Projeto do eletrolisador para produção de hidrogênio



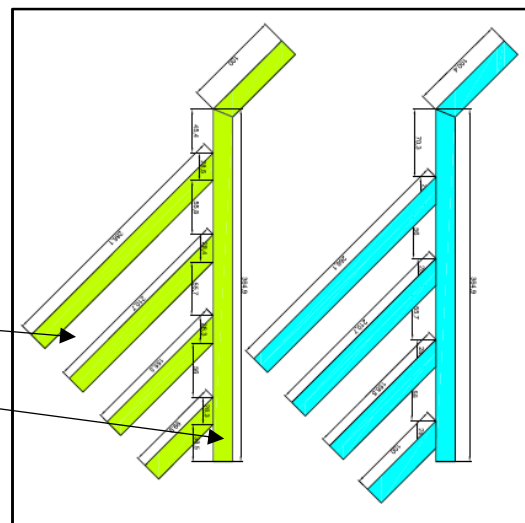
Fonte: Autor da dissertação

Para a análise da produção dos gases, um eletrolisador de 4 células foi projetado em Autocad (Apêndice - Figura 81).

Apêndice - Figura 82 - Projeto dos coletores de hidrogênio e oxigênio

Os coletores de hidrogênio e oxigênio também foram projetados em Autocad (Apêndice - Figura 82) e construídos em acrílico.

Cada **tubo transversal** conecta-se a uma célula de produção do respectivo gás e transporta-o até o **duto receptor**.



Fonte: Autor da dissertação

Construção

A seguir, temos o detalhamento da construção dos dispositivos inéditos que compõem este eletrolisador, uma vez que o reservatório de gases separados (Figura 56) e os tubos graduados (Figura 57) foram reutilizados do eletrolisador de célula única exposto anteriormente no sub-capítulo 4.2.3.

- 1) Tanque de reposição de água destilada, devido ao consumo do eletrólito ao longo da produção

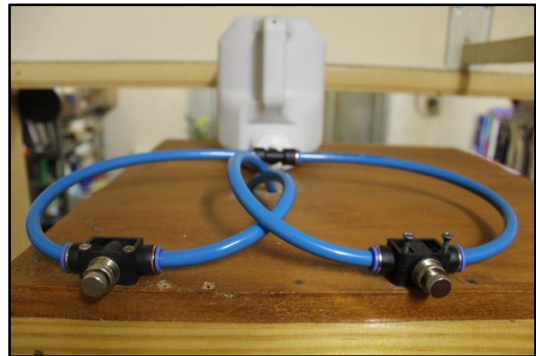
Acima do conjunto do eletrolisador encontra-se um tanque de água destilada (Apêndice - Figura 83) para reposição do eletrólito ao longo da produção do hidrogênio com o painel solar; na foto ao lado (Apêndice - Figura 84), temos um detalhamento do sistema de válvulas utilizado para o controle de entrada de água no sistema.

Apêndice - Figura 83 - Tanque de reposição de água destilada



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 84 - Sistema de válvulas para o tanque de água destilada

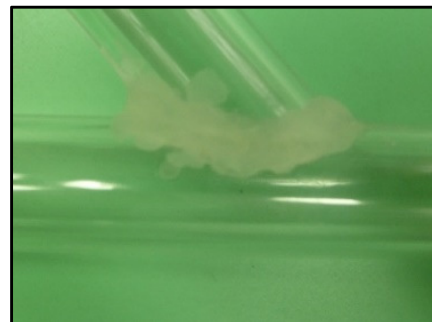


Fonte: Autor da dissertação

- 2) Tubos transversais para produção dos gases produzidos separadamente

Os tubos transversais projetados (Apêndice - Figura 82) foram construídos em acrílico utilizando-se estruturas tubulares cortados transversalmente e colados com cola acrílica (Apêndice - Figura 85).

Apêndice - Figura 85 - Detalhe da fixação dos tubos com cola acrílica



Fonte: Autor da dissertação

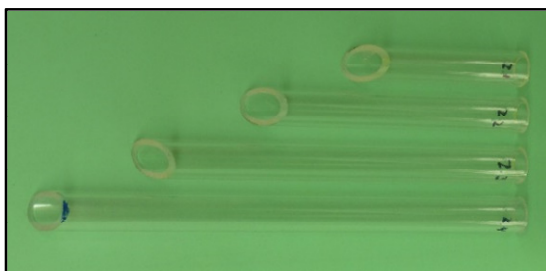
As figuras a seguir mostram a sequência da montagem dos tubos coletores:

Apêndice - Figura 86 - Detalhe dos coletores de gases



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 87 - Conjunto dos coletores de gases



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 88 - Detalhamento da curva do coletor sem fixação



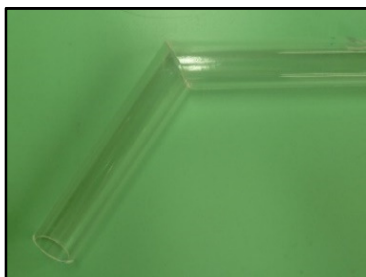
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 89 - Detalhamento do conjunto de coletores sem fixação



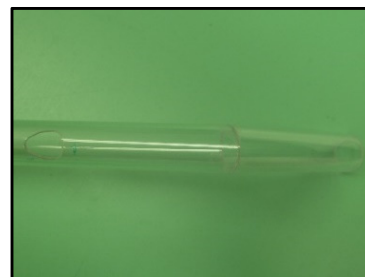
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 90 - Vista Lateral da curva do coletor fixada



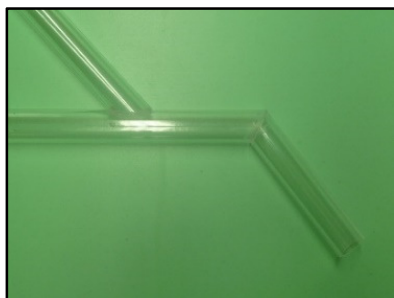
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 91 - Vista Superior da curva do coletor fixada



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 92 - Vista Lateral das curvas do coletor fixados



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 93 - Conjunto de tubos coletores montado

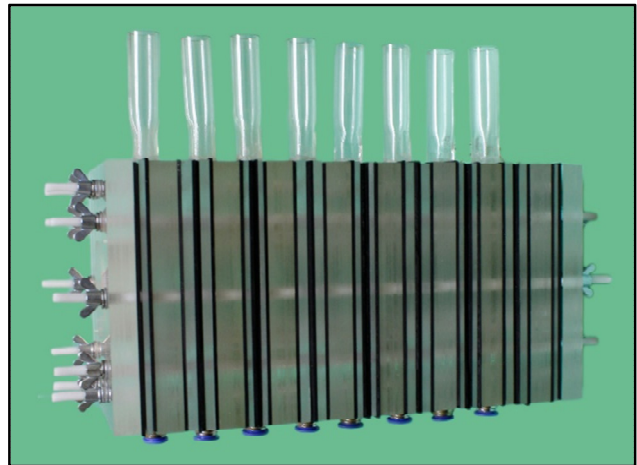


Fonte: Autor da dissertação

3) Quatro Células produtoras de gases

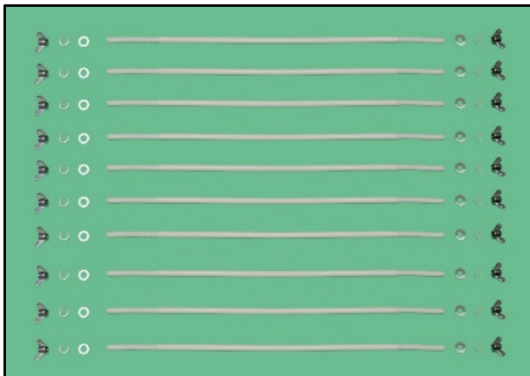
Este eletrolisador para produção de hidrogênio utilizando o painel solar é composto de quatro células produtoras de gases por eletrólise, cada célula tem saída para o hidrogênio e oxigênio separadamente, totalizando em oito saídas como pode ser visto pelos tubos verticais exibidos em Apêndice - Figura 97.

Apêndice - Figura 94 - Eletrolisador de 4 células



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 95 - Conjunto de hastes rosqueadas, arruelas e borboletas para alinhamento e fixação das células

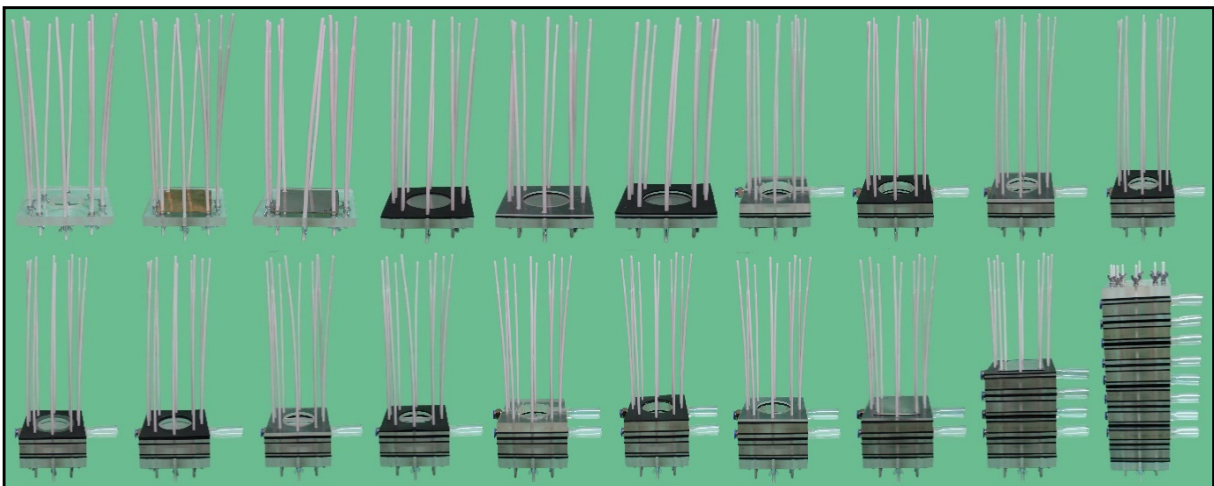


Fonte: Autor da dissertação

Cada célula é composta por um conjunto de peças justapostas, alinhadas com hastes rosqueadas de policarbonato e presas com borboletas metálicas (Apêndice - Figura 95); as células são colocadas uma após às outras, formando o conjunto do eletrolisador.

A sequência de montagem do eletrolisador pode ser vista em Apêndice - Figura 96.

Apêndice - Figura 96 - Sequencia de montagem das células

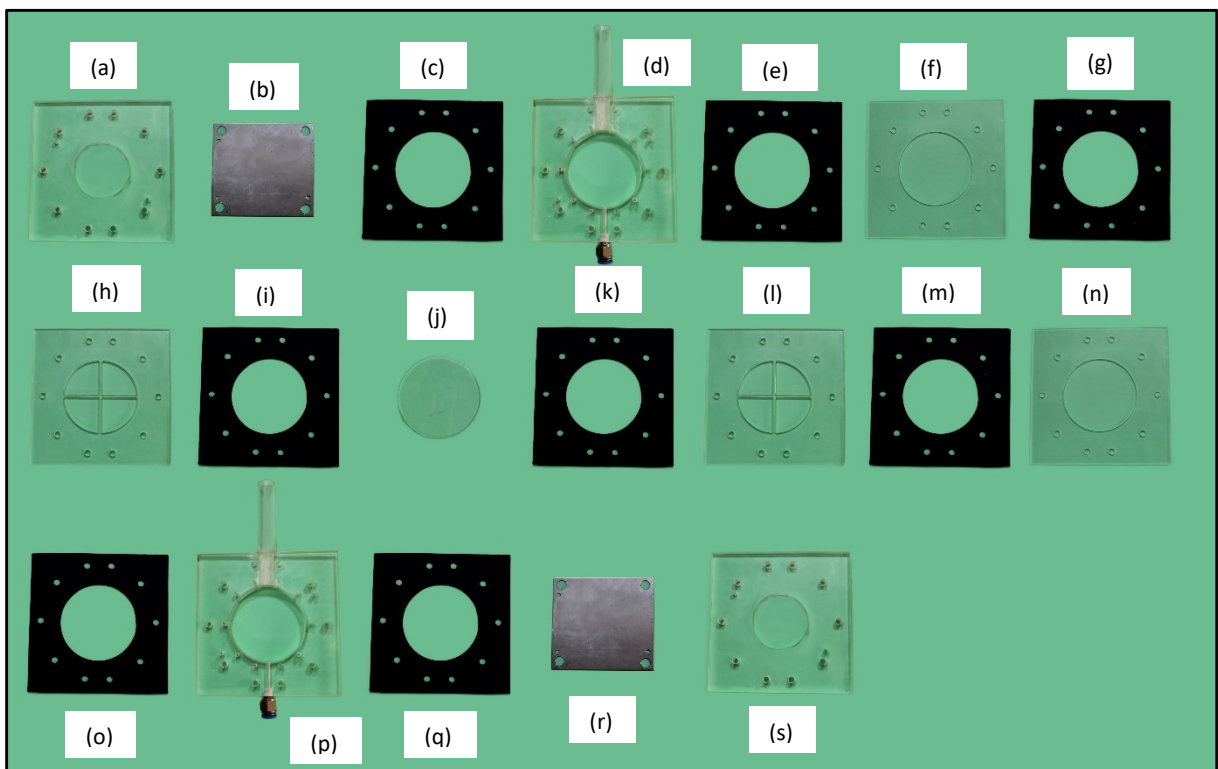


Fonte: Autor da dissertação

A sequência da montagem de uma célula é exibida a seguir em Apêndice - Figura 97:

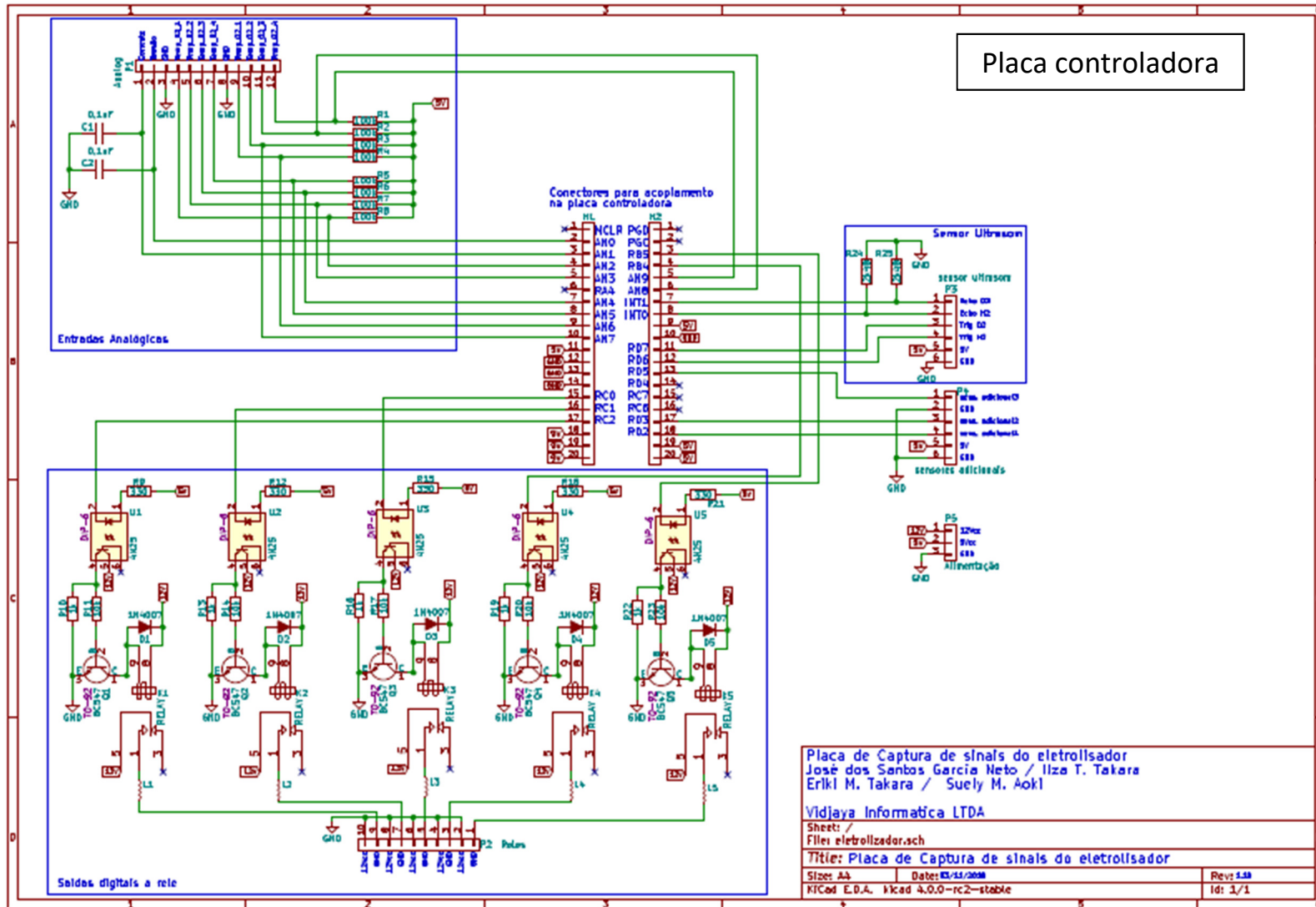
- Finalizador de acrílico que tem como função fechar a célula (a) e (s)
- Eletrodo de níquel (catodo) para a produção de hidrogênio (b) e eletrodo de aço inoxidável 316L (anodo) para a produção de oxigênio (r)
- Vedação em borracha nitrílica (c), (e), (g), (i), (k), (m), (o) e (q)
- Peça em acrílico com tubo para captação do gás produzido: hidrogênio (d) e oxigênio (p)
- Peça em acrílico para separação da membrana separadora dos gases (f) e (n)
- Suporte para membrana separadora dos gases (h) e (l)
 - Membrana separadora dos gases, Nafion ou Zirfon (j), sendo que a foto é apenas ilustrativa, pois, a membrana deve ser conservada num eletrólito até seu uso na eletrólise para não a danificar.

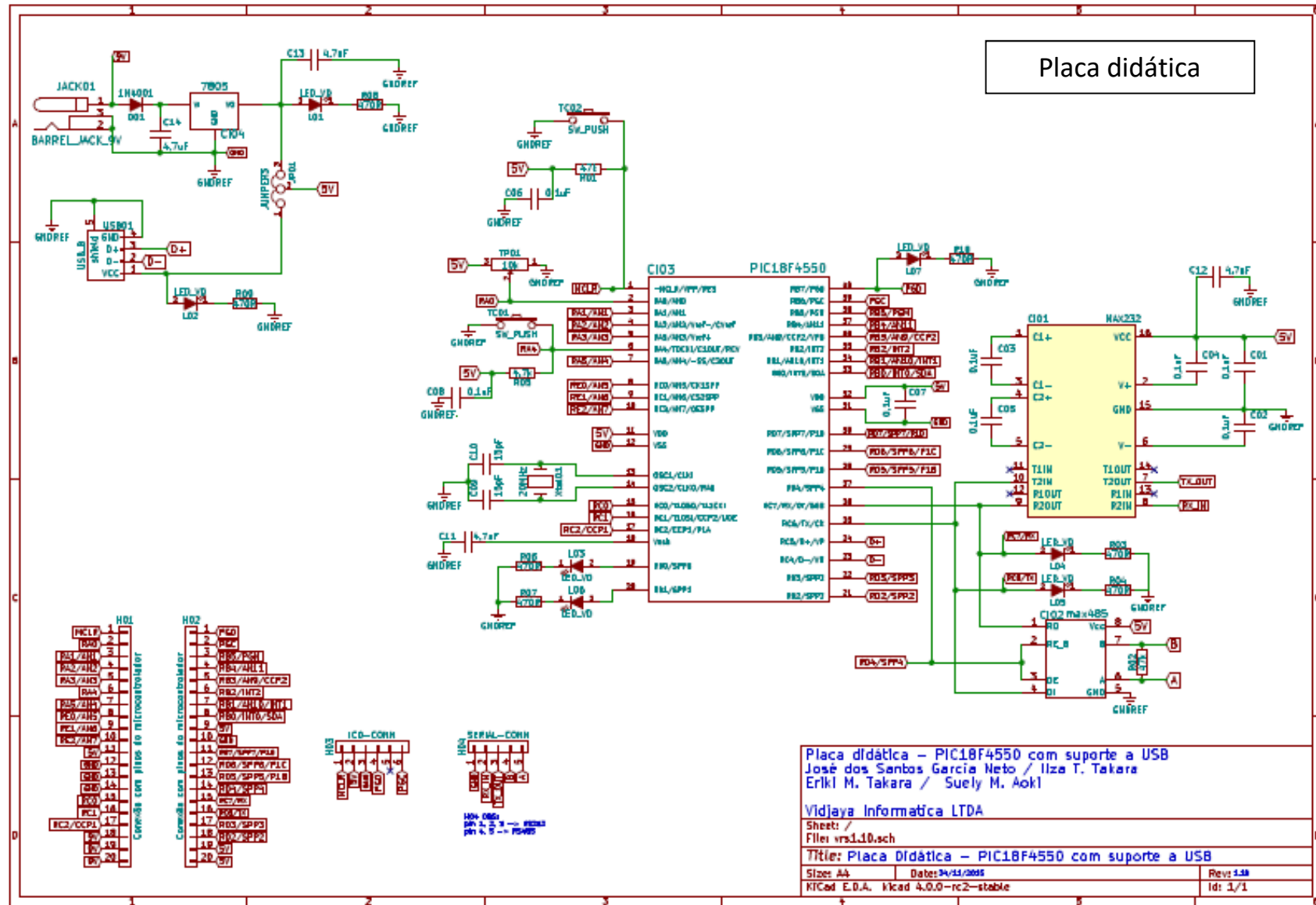
Apêndice - Figura 97 - Componentes das células produtoras de gases



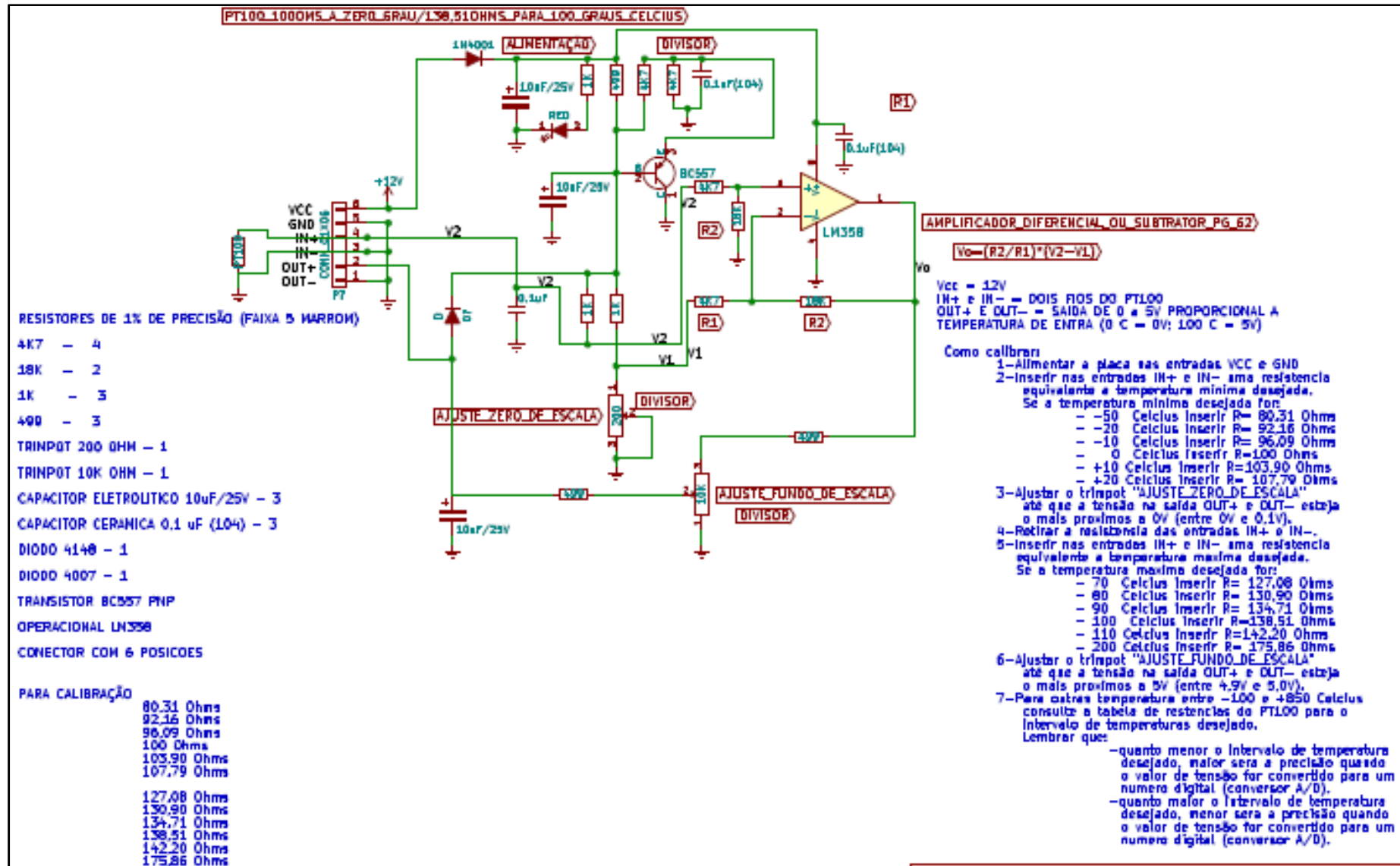
Fonte: Autor da dissertação

APÊNDICE C – Sistema controlador do registro dos parâmetros da eletrólise

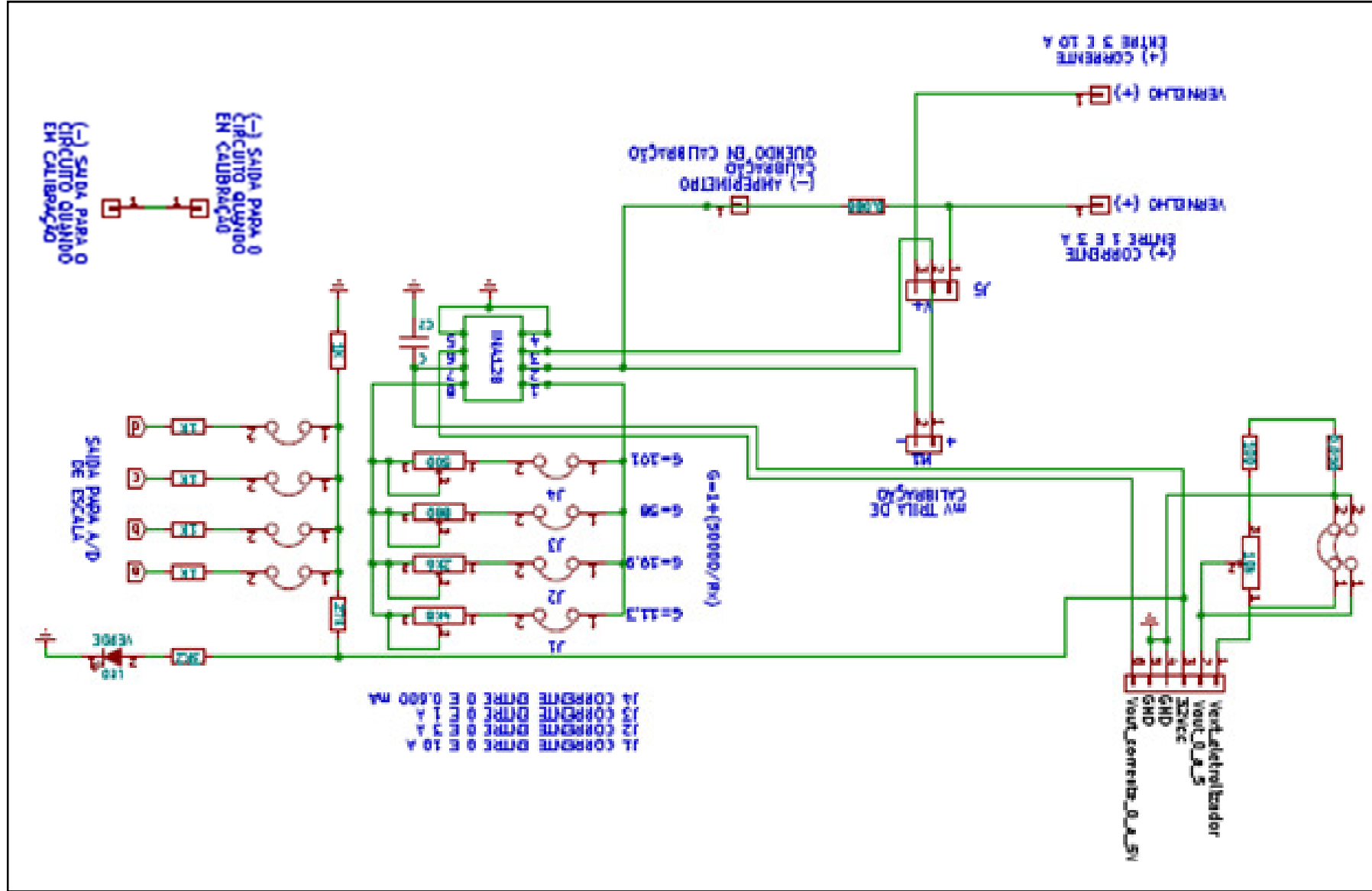




APÊNDICE D – Sistema controlador da temperatura por termopar



APÊNDICE E – Sistema controlador da corrente da eletrólise



APÊNDICE F – Preparação e testes dos eletrodos

Eletrodeposição de Níquel e Cobre em eletrodos de aço inoxidável

Para testes de material de eletrodo e possíveis eletrocatalisadores, foram feitos banhos de Níquel e Cobre em placas de aço inoxidável.

Antes de cada eletrodeposição, deverá ser feito tratamento da superfície:

- Primeira lavagem com água e detergente líquido, utilizando esponja abrasiva
- Lixamento com lixa de abrasividade média
- Segunda lavagem com água e detergente líquido, utilizando esponja abrasiva para retirada de resíduos do lixamento
- Decapagem com solução ácida (HCl)
- Ativação com solução ácida (H_2SO_4 ou HNO_3)
- Neutralização com H_2O deionizada

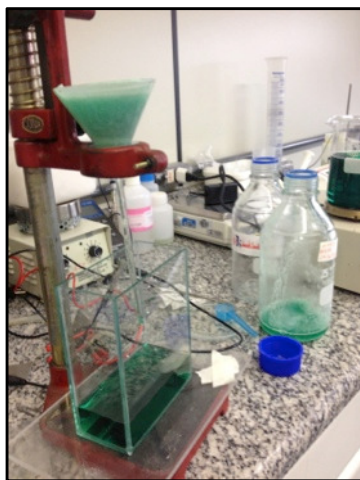
Níquel

Para a cobertura de níquel poderão ser utilizados dois tipos de banho:

- Ácido Maleico (Apêndice - Figura 98)
- Ácido Bórico - banho de Watts (Apêndice - Figura 99)

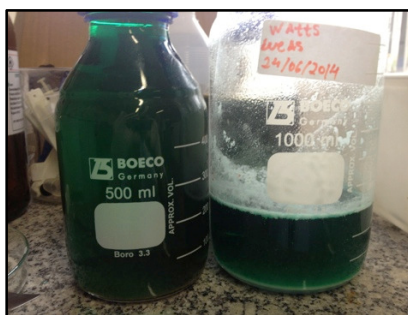
Os resultados da niquelação são mostrados na Apêndice - Figura 100.

Apêndice - Figura 98 -
Processo de filtragem da
solução de ácido Maleico



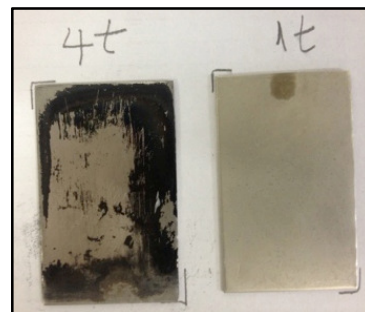
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 99 - Solução de
Watts



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 100 - Placa
4t niquelada com o banho de
ácido maleico e placa 1t
niquelada com o banho de
Watts

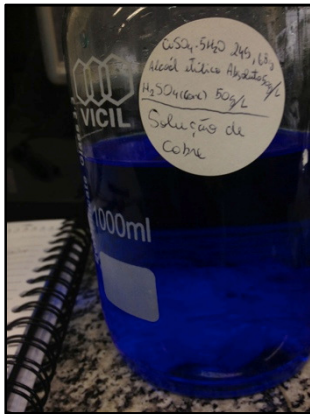


Fonte: Autor da dissertação

Cobre

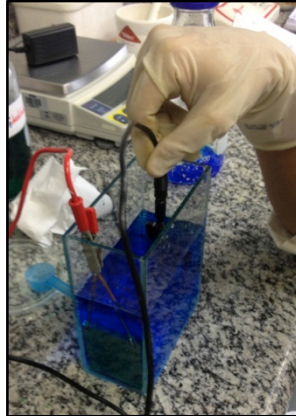
A cobreação foi realizada com o banho tradicional de sulfato de cobre (Apêndice - Figura 101), cujo processo é ilustrado pela Apêndice - Figura 102. O eletrodo resultante é mostrado na Apêndice - Figura 103.

Apêndice - Figura 101 -
Solução de Sulfato de Cobre



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 102 -
Processo de eletrodeposição



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 103 - Placa
cobreada

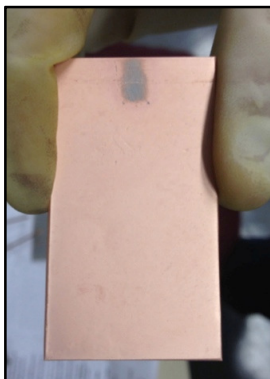


Fonte: Autor da dissertação

Níquel sobre Cobre

Foi feita uma eletrodeposição de cobre (Apêndice - Figura 104) sobre o aço inox e sobre esta cobertura uma segunda camada de níquel (Apêndice - Figura 105), resultando no eletrodo da Apêndice - Figura 106.

Apêndice - Figura 104 -
Placa de aço inox com
cobertura de cobre



Fonte: Autor da
dissertação

Apêndice - Figura 105 - Amostra da
cobertura de níquel sobre cobre
obtida



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 106 - Placa
com dupla camada: níquel
sobre cobre sobre substrato de
aço inox



Fonte: Autor da dissertação

Testes de comportamento elétrico dos eletrodos em eletrólise alcalina

Os testes foram realizados no Laboratório de Eletroquímica do CCN com o equipamento galvanostato/potenciostato da Metrohm, modelo PGSTAT302N, em conjunto com o software NOVA [68] para aquisição, visualização e tratamento dos dados obtidos.

Estes testes têm por objetivo verificar o comportamento elétrico e o mecânico (desgaste superficial, por exemplo) dos eletrodos elaborados quando imersos em solução alcalina para a realização da eletrólise da água a fim de se produzir o hidrogênio.

A principal técnica utilizada foi a Espectrometria de Impedância Eletroquímica [79] (EIE) que forneceu dados sobre a resposta dos eletrodos quanto à impedância quando submetidos a um potencial elétrico.

A análise desses valores de impedância trouxe informações sobre o comportamento da superfície do eletrodo quanto ao desgaste após uma sessão de eletrólise alcalina, permitindo, assim, o estudo da viabilidade de sua utilização no sistema de produção de hidrogênio aqui proposto.

No equipamento da Metrohm, esta técnica foi realizada com base protocolo de Análise de Resposta de Frequência (FRA – Frequency Response Analysis) [67] o qual forneceu informações sobre o material constituinte do eletrodo (inicialmente será analisado o níquel) ao longo de sua utilização na produção do hidrogênio por eletrólise alcalina, informando valores de impedância.

Ainda no mesmo equipamento, para a realização da eletrólise, foi utilizado o protocolo de Cronoamperometria [80], uma vez que este permite a fixação de um valor de tensão (potencial aplicado nos eletrodos) e variação da corrente para esta tensão.

Inicialmente foi realizada uma tomada de dados de Potencial de Circuito Aberto (OCP – Open Circuit Potencial) [80] para determinar em qual potencial haverá estabilização entre o potencial do eletrodo de trabalho e o do eletrodo de referência, além disso, com este procedimento define-se o limite de tempo máximo de estabilização do potencial.

Após o protocolo OCP, foi realizada a seguinte sequência de tomada de

dados no protocolo FRA, ou seja, o protocolo foi realizado três vezes com os específicos objetivos:

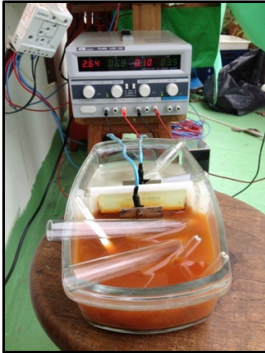
- a) Caracterização do material superficial do eletrodo antes da eletrólise: tomada da medida de impedância do eletrodo de trabalho sem realização da eletrólise, apenas com a mesma limpeza prévia descrita anteriormente no processo de eletrodeposição;
- b) Caracterização do material superficial do eletrodo de trabalho após a confecção de camada protetora de óxido na sua superfície obtida com imersão em solução alcalina por tempo determinado: tomada da medida de impedância do eletrodo de trabalho após este procedimento (ainda sem realização da eletrólise);
- c) Caracterização do material superficial do eletrodo após a eletrólise: o eletrodo de trabalho é submetido a eletrólise alcalina e medidas de impedância são tomadas para averiguar as características finais de sua superfície. Para cada valor de tensão fixado, foi realizada uma sessão de eletrólise, utilizando-se o protocolo de Cronoamperometria citado anteriormente, após a qual o eletrodo será neutralizado com água deionizada para depois tomarem-se as medidas de impedância, utilizando o protocolo FRA. Esta sequência foi repetida para cada potencial aplicado e, por sua vez, para cada potencial serão variados os tempos de eletrólise também.

Teste qualitativo de resistência de eletrodos de aço inoxidável em solução alcalina

O aço inoxidável também podem ser uma opção para os eletrodos de baixo custo, para verificar sua viabilidade em eletrólises alcalinas, testes de resistência a eletrólise alcalina em soluções de alta concentração foram feitas.

A Apêndice - Figura 107 mostra a eletrólise utilizando-se eletrodos de aço inoxidável 304 e membrana separadora de meios de alga marinha (detalhada no Apêndice E) em eletrólito de KOH a 4 molar. A Apêndice - Figura 108 mostra a fonte de tensão contínua aplicada no eletrolisador para o processo de eletrólise. Como pode ser visto, o eletrodo produtor de oxigênio oxidou (Apêndice - Figura 109).

Apêndice - Figura 107 - Montagem do eletrolisador e fonte de tensão após período produzindo os gases



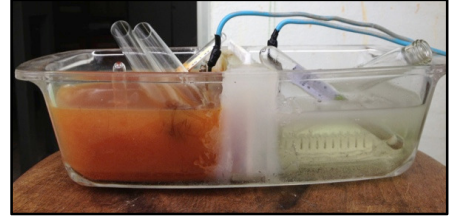
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 108 - Fonte de tensão aplicando tensão e corrente aos eletrodos



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 109 - Detalhe dos eletrodos após eletrólise (o eletrodo produtor de oxigênio oxidou)



Fonte: Autor da dissertação

As figuras Apêndice - Figura 110 e Apêndice - Figura 111 mostram os eletrodos produtores de oxigênio e as figuras Apêndice - Figura 113 e Apêndice - Figura 114 mostram os produtores de hidrogênio.

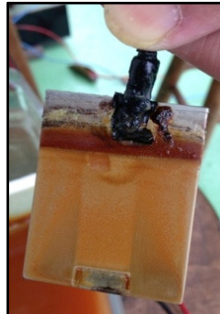
A Apêndice - Figura 112 mostra a ferrugem após filtração do eletrólito no qual o eletrodo produtor de oxigênio estava imerso.

Apêndice - Figura 110 - Eletrodo de produção de oxigênio (frente)



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 111 - Eletrodo de produção de oxigênio (verso)



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 112 – Material filtrado do eletrólito de produção de oxigênio



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 113 - Eletrodo de produção de hidrogênio (frente)



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 114 - Eletrodo de produção de hidrogênio (verso)



Fonte: Autor da dissertação

APÊNDICE G – Eletrodo de referência de hidrogênio

O eletrodo de referência padrão, composto por Ag-AgCl, não foi construído para lidar com soluções alcalinas.

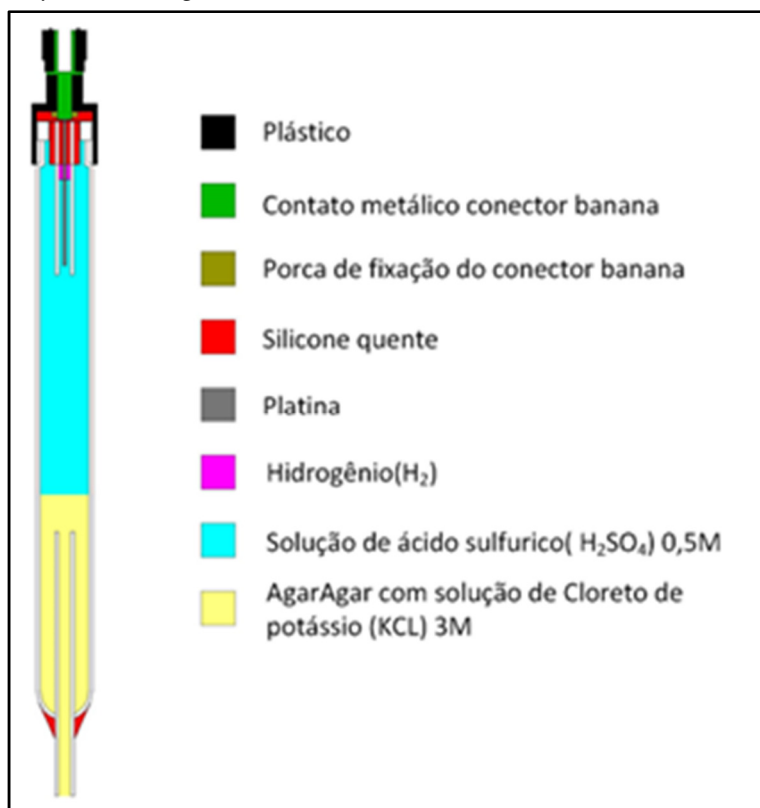
Para solucionar este problema, desenvolveu-se eletrodos de hidrogênio para utilização em soluções alcalinas, que pode ser visto a seguir (Apêndice - Figura 116).

Apêndice - Figura 115 - Eletrodos de referência



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 116 - Vista do corte transversal do eletrodo



Fonte: Autor da dissertação

A figura ao lado (Apêndice - Figura 118) mostra uma vista do corte transversal do projeto do eletrodo de referência de hidrogênio.

O princípio de funcionamento do eletrodo construído consiste em confinar o hidrogênio em contato com um fio de platina.

O hidrogênio é gerado utilizando-se o ensaio de chronoamperometria.

Na construção deste eletrodo, foram utilizados materiais de fácil aquisição e baixo custo.

O corpo do eletrodo é constituído por um tubo de ensaio com tampa. Furou-se a parte inferior do tubo de ensaio para fixar uma cânula. A tampa também foi modificada para receber um conector tipo banana fêmea em sua parte superior e uma segunda cânula que reterá um fio de platina e o gás hidrogênio.

O agar-agar serviu como ponte salina, saturado com solução de KCl (3M).

O hidrogênio é uma molécula leve com baixa densidade, portanto, seu confinamento é dificultado. Assim, faz-se necessário calibrar o eletrodo para usá-lo por um período de aproximadamente seis horas.

A figura ao lado (Apêndice - Figura 117) apresenta a montagem do conjunto físico de calibração.

Utiliza-se um eletrodo de referência de Ag-AgCl, um contra eletrodo de platina e o eletrodo de hidrogênio como eletrodo de trabalho.

Todos são imersos em uma solução de KCl (3M).

Apêndice - Figura 117 - Calibração de eletrodo de referência de hidrogênio



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 118 - Formação de bolhas na calibração do eletrodo de referência



Fonte: Autor da dissertação

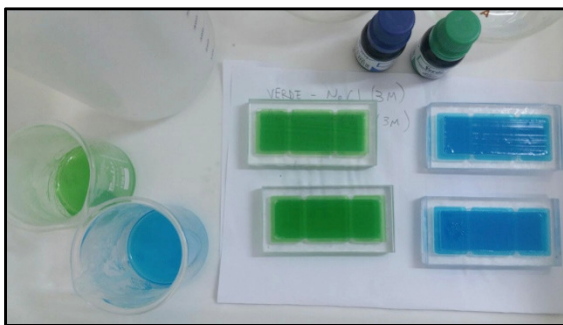
A formação do acúmulo de hidrogênio pode ser visualizada na figura ao lado (Apêndice - Figura 118).

É importante notar que a tampa está deslocada para que não haja aumento de pressão que pode empurrar o agar-agar e inutilizar a ponte salina.

APÊNDICE H – Membranas de separação de baixo custo

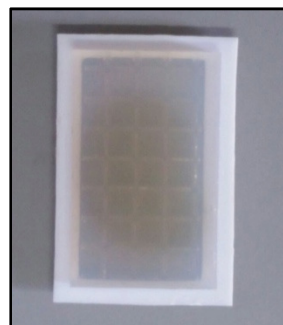
Membranas de alga marinha (Apêndice - Figura 119) foram feitas e testadas quanto à resistência a soluções alcalinas de várias concentrações (KOH, NaOH e KCl). A gelatina de alga marinha foi montada em um suporte de plástico gradeado para fornecer rigidez à membrana, conforme mostra a Apêndice - Figura 120.

Apêndice - Figura 119 - Membranas de gelatina de alga marinha em solução alcalina (KOH - verde e KCl - azul)



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 120 - Membranas de gelatina de alga marinha em suporte de plástico



Fonte: Autor da dissertação

APÊNDICE I – Testes de resistência à corrosão alcalina

Resinas tipo Epoxi

Devido a agressividade característica de soluções alcalinas, testes de imersão de materiais constituintes de isolações, vedações e estruturas dos eletrolisadores e eletrodos construídos, em soluções de alta concentração de KOH foram feitas.

A Apêndice - Figura 121 mostra uma peça de silicone térmico vermelho imersa em solução de KOH a 4M durante três dias: ela perdeu a resistência mecânica. Neste tipo de teste, a cola epóxi não perdeu suas características físicas.

Apêndice - Figura 121 - Silicone em solução de KOH a 4M



Fonte: Autor da dissertação

Borracha de vedação para delimitação de área exposta no eletrodo

Apêndice - Figura 122 - Borracha de vedação em solução alcalina KOH - 5 M



Fonte: Autor da dissertação

A borracha nitrílica utilizada no conjunto para delimitação da área exposta do eletrodo ao eletrólito foi testada na solução de KOH a 5M por 5 dias.

A figura ao lado (Apêndice - Figura 122) mostra que a borracha não sofreu deterioração considerável com a ação da solução alcalina.

APÊNDICE J – Levantamento da curva de carga do painel solar³⁴

O comportamento elétrico do painel, denominado de curva de carga, ou seja, a relação entre a tensão produzida e corrente aplicada a uma carga resistiva, foi levantado utilizando-se uma resistência (Apêndice - Figura 123) ligada aos terminais do painel solar (a foto exibe uma resistência de 12,5 Ω , porém, a utilizada no levantamento da curva de carga do painel solar foi de 9,0 Ω).

Apêndice - Figura 123 - Carga resistiva para levantamento do comportamento elétrico do painel solar



Fonte: Autor da dissertação

As tensões e correntes foram medidas pelo mesmo sistema de aquisição automatizado utilizado para obtenção dos parâmetros da eletrólise que foi descrito no item 4.2.6. Para a caracterização elétrica do painel solar foram levantadas as tensões e correntes em função do tempo em diversas situações cujos respectivos gráficos são expostos a seguir.

Efeito da passagem de uma nuvem carregada

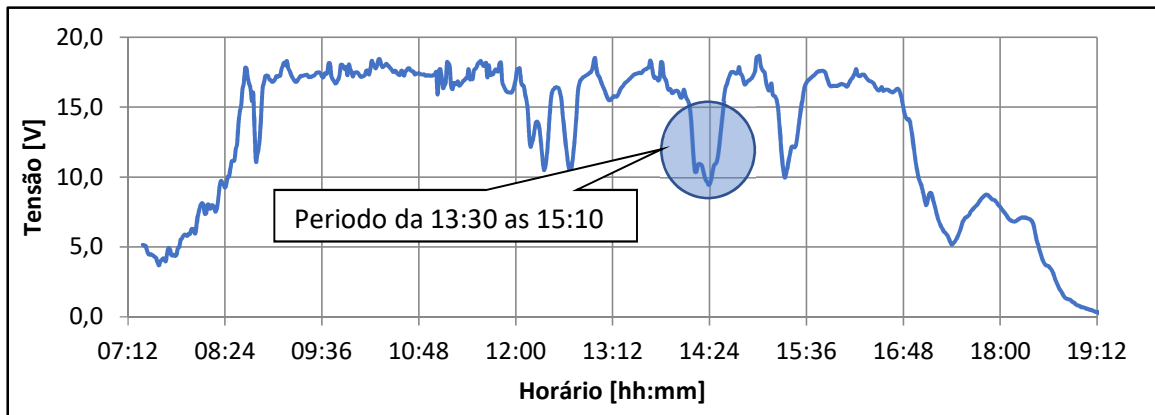
A seguir apresentaremos o efeito da passagem de uma nuvem carregada na geração de tensão pelo painel solar conectado a uma carga resistiva de 9,00 Ω .

O Apêndice - Gráfico 8 exibe a relação da tensão gerada pelo painel solar durante todo o dia 10/11/2018, minuto a minuto.

No destaque do Apêndice - Gráfico 8 temos o período entre 13h30min e 15h10min, no qual vemos uma queda na tensão produzida devido à sombra causada pela passagem de nuvens carregadas, projetando sombra sobre o painel.

³⁴ Todos os horários indicados nos gráficos devem ser considerados dentro do Horário de Verão.

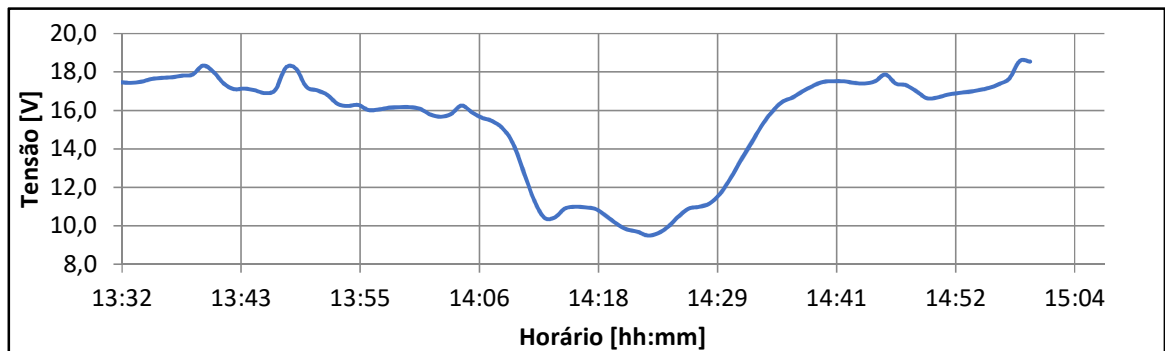
Apêndice - Gráfico 8 – Tensão gerada pelo painel solar durante o dia 10/11/2018, exibição minuto a minuto



Fonte: Autor da dissertação

O Apêndice - Gráfico 9 exibe a ampliação do período das 13h30min às 15h10min do Apêndice - Gráfico 8 para observação da geração de tensão pelo painel solar com a passagem de nuvens carregadas mostradas nas figuras abaixo e que sombreiam o painel.

Apêndice - Gráfico 9 - Detalhamento da tensão gerada pelo painel solar durante o dia 10/11/2018 durante a passagem das nuvens carregadas que provocaram sombra sobre o painel



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 124 - Às 14h02min59s passagem de nuvens se afastando



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Figura 125 - Às 14h04min45s passagem nuvens se aproximando



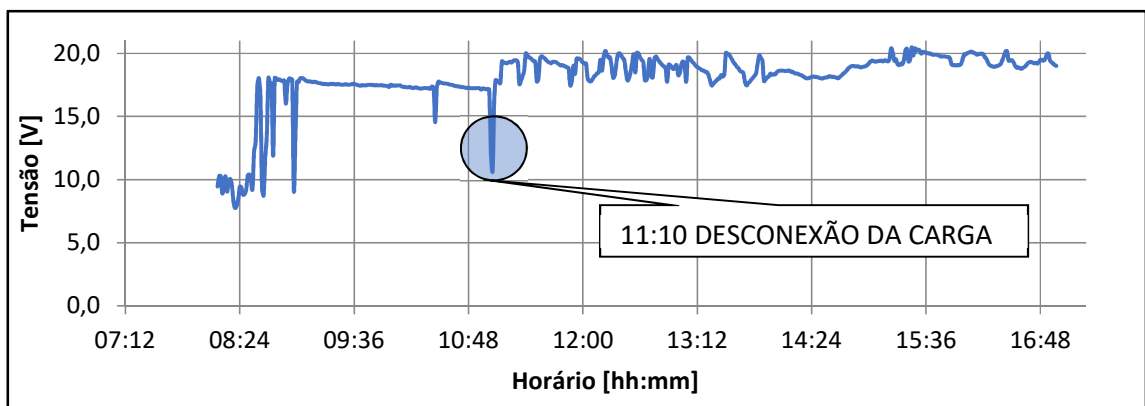
Fonte: Autor da dissertação

Tensão em aberto

Outro efeito que normalmente é observado em painéis solares é a tensão em aberto que consiste na geração de tensão sem conexão com uma carga.

O Apêndice - Gráfico 10, obtido ao longo do dia 12/11/2018, mostra as medidas de um período com a carga desconectada, tensão em aberto, durante a geração de tensão do painel solar conectado preliminarmente a uma carga de $9,00 \Omega$. A desconexão da carga ocorreu às 11h10min.

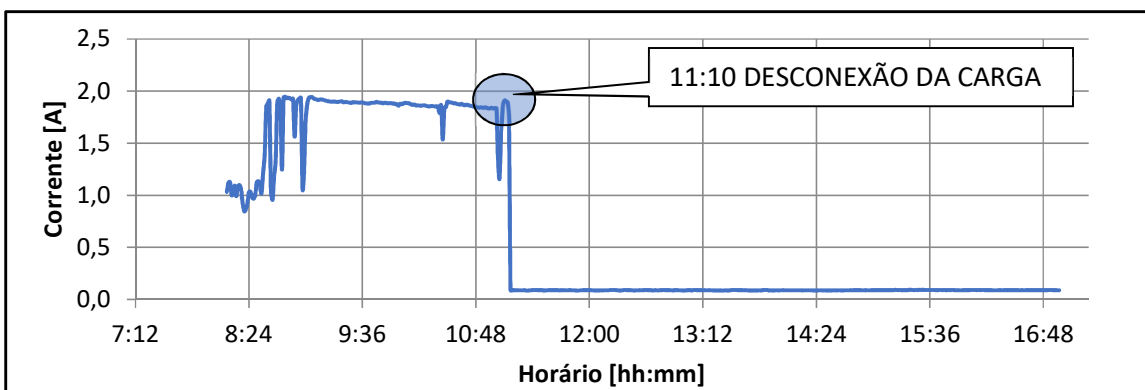
Apêndice - Gráfico 10 - Tensão gerada pelo painel solar durante o dia 12/11/2018, exibição minuto a minuto



Fonte: Autor da dissertação

O Apêndice - Gráfico 11 exibe o comportamento da corrente minuto a minuto da mesma aquisição feita para o Apêndice - Gráfico 10: a corrente cai a zero com a desconexão da carga às 11h10min.

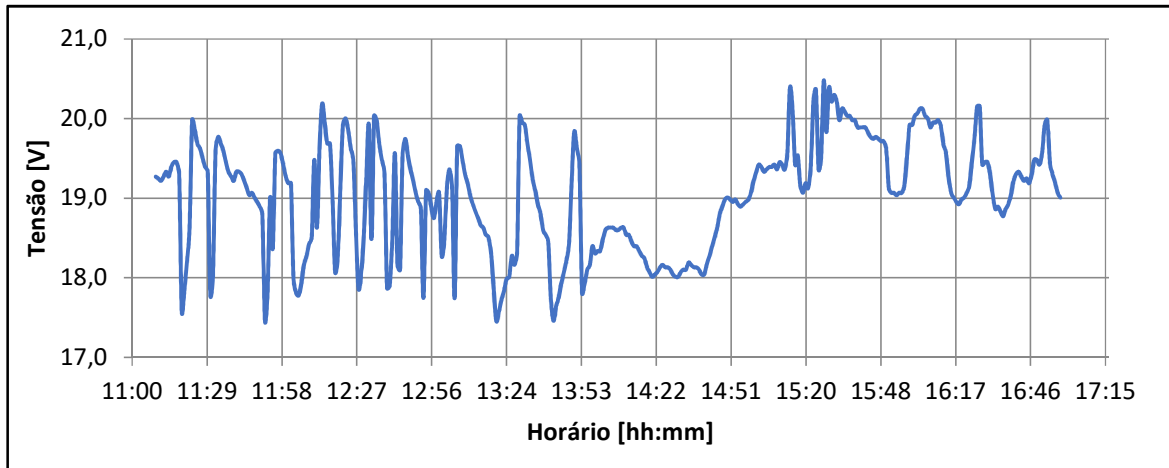
Apêndice - Gráfico 11 - Corrente gerada pelo painel solar durante o dia 12/11/2018, exibição minuto a minuto



Fonte: Autor da dissertação

No Apêndice - Gráfico 12 observa-se um aumento da geração de tensão com o sistema em aberto (sem carga).

Apêndice - Gráfico 12 - Caracterização da tensão em aberto do painel solar



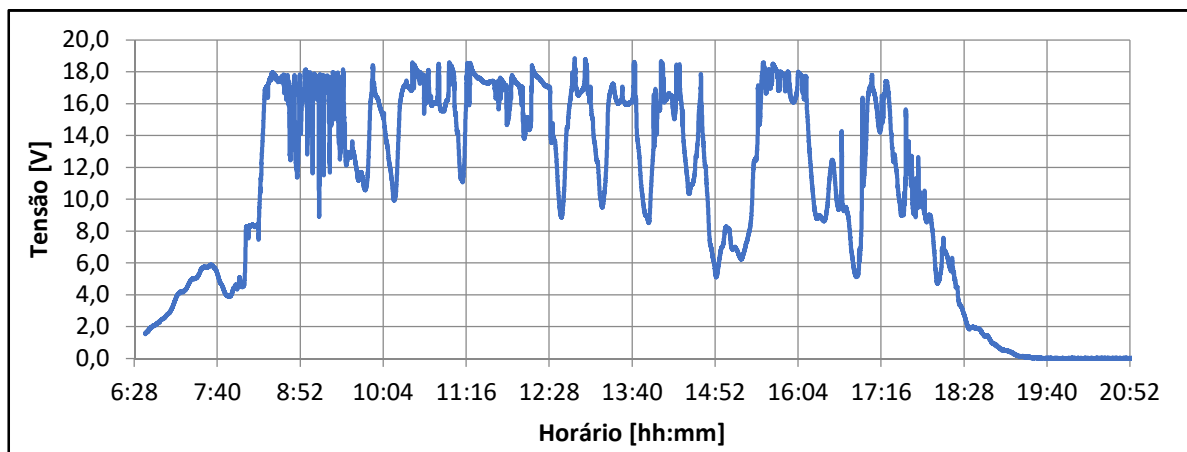
Fonte: Autor da dissertação

Curva de carga do painel solar

Para o levantamento da curva de carga do painel, inicialmente foi feita uma aquisição da geração de energia pelo painel solar durante o decorrer do dia 11/11/2018, segundo a segundo, utilizando o sistema de aquisição automático descrito no item 4.2.6, totalizando 54212 aquisições.

O Apêndice - Gráfico 13 mostra a relação entre as tensões e somente os segundos ímpares do período, totalizando 27106 pontos no gráfico.

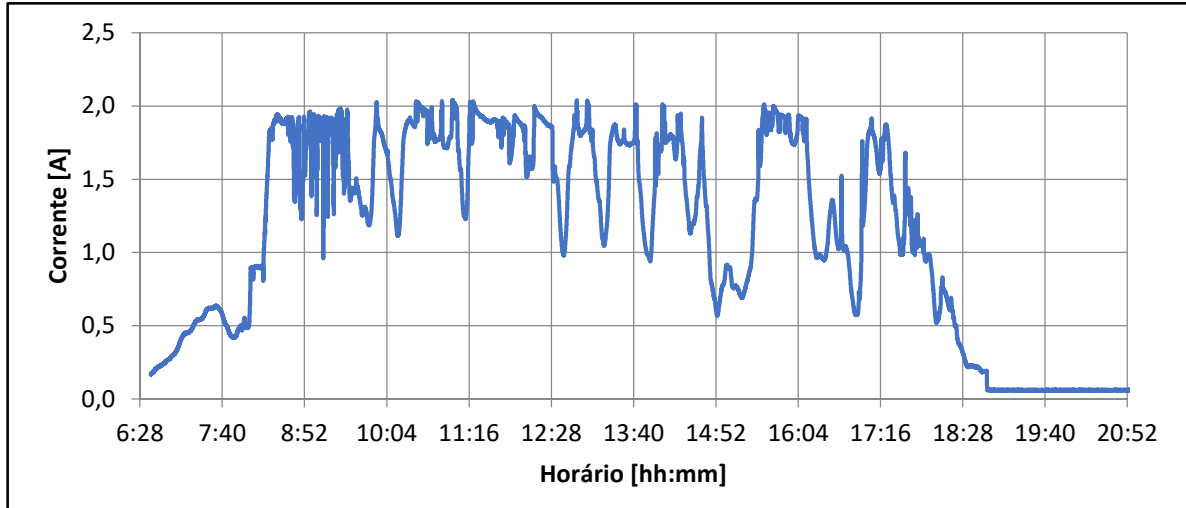
Apêndice - Gráfico 13 - Tensão gerada ao longo do dia 11/11/2018, somente os segundos ímpares



Fonte: Autor da dissertação

O Apêndice - Gráfico 14 mostra as respectivas correntes para cada tensão gerada e exibida no Apêndice - Gráfico 13.

Apêndice - Gráfico 14 - Corrente ao longo do dia 11/11/2018, somente os segundos ímpares

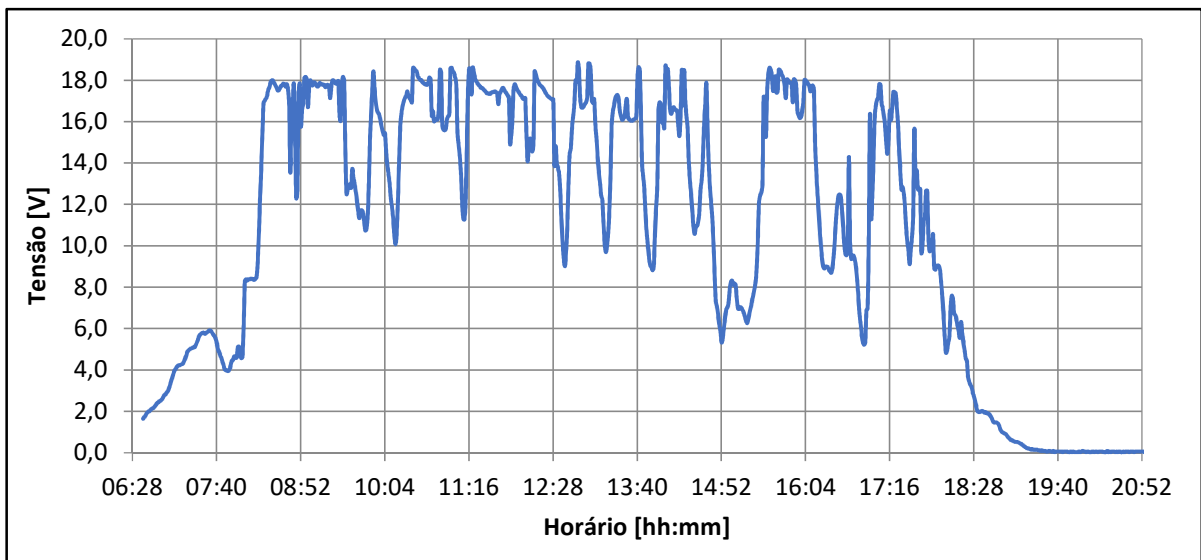


Fonte: Autor da dissertação

Os 27106 pontos do Apêndice - Gráfico 13 foram agrupados minuto a minuto, considerando-se os maiores valores de tensão do minuto.

O resultado deste agrupamento é exibido no Apêndice - Gráfico 15 com 9904 pontos.

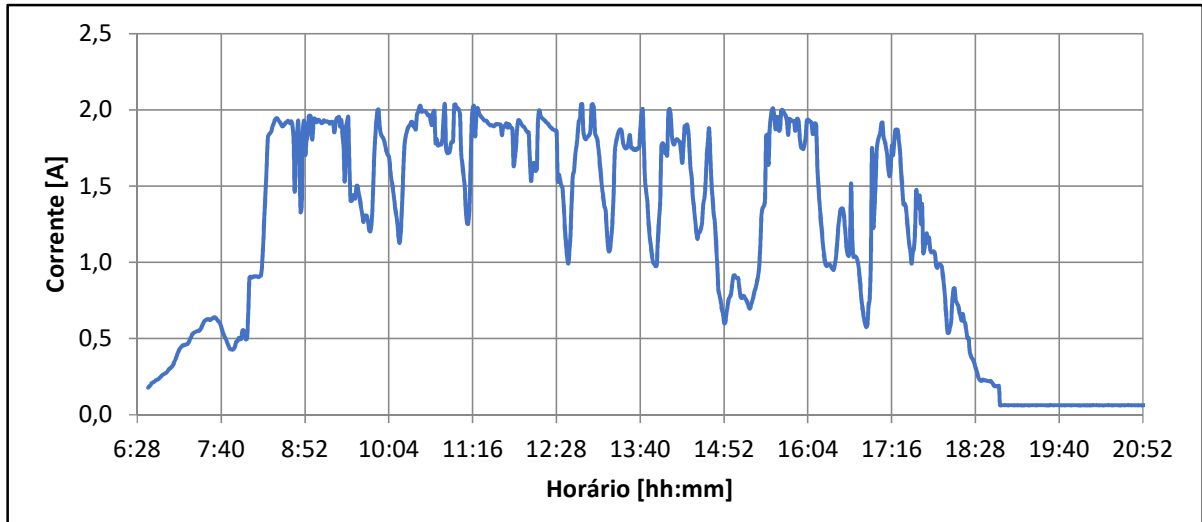
Apêndice - Gráfico 15 - Tensão gerada ao longo do dia 11/11/2018, valor máximo no minuto



Fonte: Autor da dissertação

O Apêndice - Gráfico 16 mostra as respectivas correntes para cada maior valor da tensão gerada no minuto e exibida no Apêndice - Gráfico 15.

Apêndice - Gráfico 16 - Corrente ao longo do dia 11/11/2018 – respectiva ao valor máximo de tensão no minuto

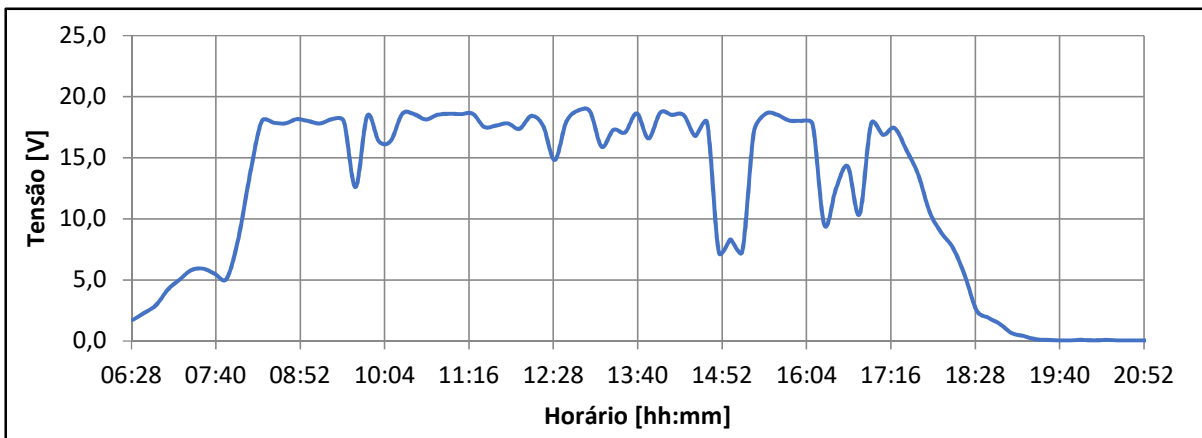


Fonte: Autor da dissertação

Um outro agrupamentos dos 27106 pontos do Apêndice - Gráfico 13 foi realizado, agora agrupados de 10 em 10 minutos gerando o Apêndice - Gráfico 17 com 90 pontos.

Neste Apêndice - Gráfico 17, considerou-se o maior valor de tensão do intervalo de 10 minutos.

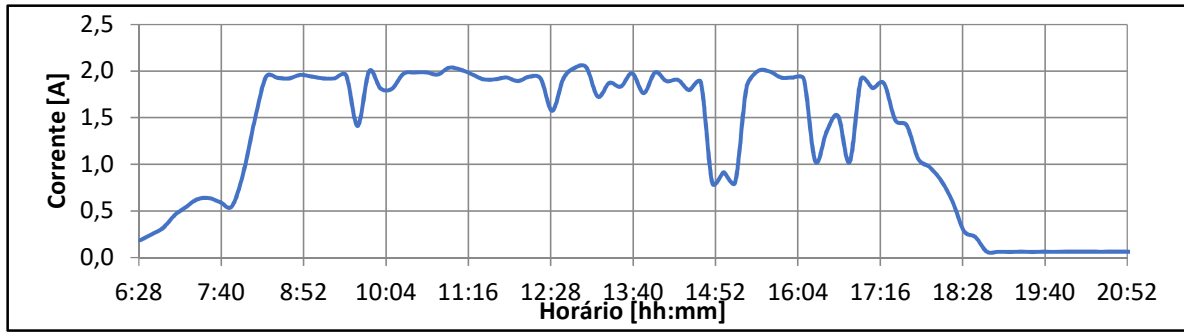
Apêndice - Gráfico 17 - Tensão gerada ao longo do dia 11/11/2018 respectiva ao valor máximo no intervalo de 10 minutos



Fonte: Autor da dissertação

O Apêndice - Gráfico 18 mostra a respectiva corrente para cada maior valor da tensão gerada no intervalo de 10 minutos e exibida no Apêndice - Gráfico 17.

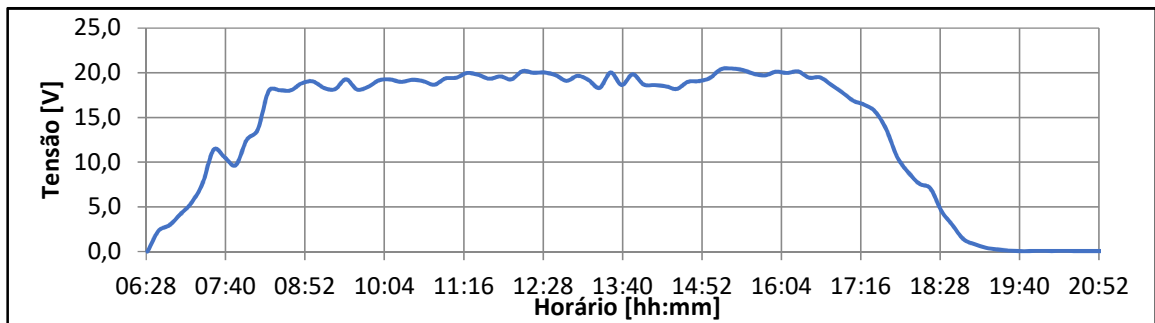
Apêndice - Gráfico 18 - Corrente ao longo do dia 11/11/2018, respectiva a tensão máx. em 10 min



Fonte: Autor da dissertação

Como podemos observar nos gráficos anteriores, a geração de tensão pelo painel solar varia muito ao longo do dia, mesmo com dados agrupados de 10 em 10 minutos (Apêndice - Gráfico 17). Para obtermos uma curva de carga que caracteriza a real geração do painel solar, agrupamos os dados adquiridos em 6 dias consecutivos, no período do dia 08/11/2018 ao dia 13/11/2018, englobando dias ensolarados e nublados. Os dados adquiridos foram agrupados de 10 em 10 minutos, considerando-se os maiores valores de tensão deste intervalo, obtendo-se o Apêndice - Gráfico 19 com 91 pontos.

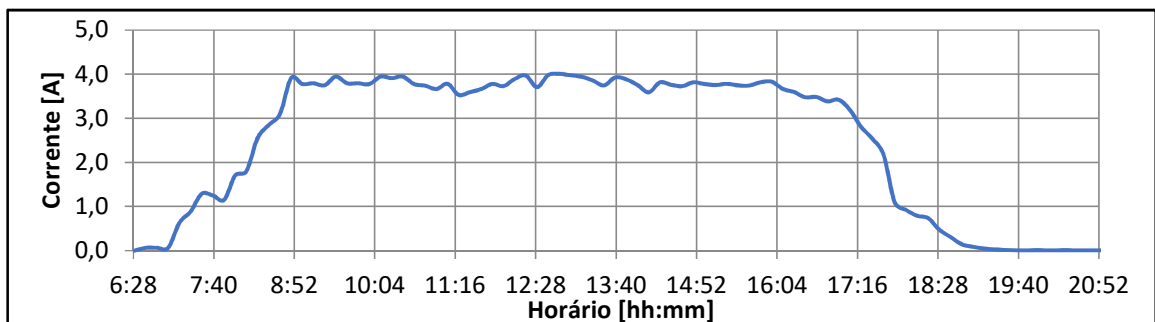
Apêndice - Gráfico 19 - Tensão gerada em 6 dias, agrupados pela tensão máx. no intervalo 10 min



Fonte: Autor da dissertação

O Apêndice - Gráfico 20 mostra a respectiva corrente referente às tensões geradas e exibidas no Apêndice - Gráfico 19.

Apêndice - Gráfico 20 - Corrente no período de 6 dias, respectiva a tensão máx. em 10 min



Fonte: Autor da dissertação

APÊNDICE K – Cálculos da produção de hidrogênio e eficiência energética

Wang e cols [44] apresentam um cálculo de eficiência da eletrólise aquosa comparando a energia consumida teórica, com tensão de decomposição termodinâmica da água em 1,23 V, com a energia consumida na prática, com tensão da célula de 2,0 V, sendo a energia dada em kWh, resultando em uma eficiência de 61,5 %. Eles utilizam a lei de Faraday para este cálculo de eficiência.

Neste trabalho, propusemos calcular a eficiência com base em parâmetros elétricos mensuráveis diretamente da eletrólise, como a tensão e a corrente aplicadas, e medida da massa de hidrogênio produzido que é consequência direta das características do eletrolisador, tipo de material e área dos eletrodos, distância entre eles, concentração e temperatura do eletrólito e membrana de separação, traduzidos pelo valor de impedância do sistema.

Assim, a obtenção da eficiência energética da produção do hidrogênio foi feita pela relação entre a energia gasta para a produção e a energia do hidrogênio produzido, em joules, segundo o roteiro descrito a seguir.

1. Massa efetiva de água consumida na eletrólise

Iniciamos com o cálculo da massa efetiva de água consumida na eletrólise de acordo com o algoritmo descrito a seguir:

- (i) Medida do volume de eletrólito consumido.
- (ii) Cálculo do volume de água consumido:

$\text{volume de água consumida} = \text{volume de eletrólito consumido} \times \text{IPAE}$
--

sendo IPAE (Índice de proporção de água no eletrólito a 1M, em volume) igual a 0,9742.

Este índice foi obtido a partir de:

- massa específica da água igual a 0,997 g/ml (a 25 °C)[81], considerado nos cálculos seguintes como, aproximadamente, 1 g/ml;
- densidade do KOH igual a 2,12 g/ml[82], sendo assim, a massa de 56,10 g de KOH (massa necessária para obtermos uma concentração de 1 M de eletrólito) corresponde a um volume de 26.46 ml.
- considerando uma proporção de 1000,00 ml de água em 1026,46 ml de eletrólito, resulta numa proporção de 97,42% de água no total da solução.

(iii) Medida do volume das perdas de eletrólito consumido, basicamente em vazamentos;

(iv) Cálculo do volume de água das perdas:

$$\text{volume de água das perdas} = \text{volume de eletrólito das perdas} \times \text{IPAE}$$

(v) Cálculo do volume efetivo de água consumido na eletrólise com desconto das perdas:

$$\text{volume efetivo de água} = \text{volume de água consumido} - \text{volume de água das perdas}$$

(vi) Cálculo da massa efetiva de água consumida na eletrólise:

$$\text{massa efetiva de água} = \text{volume efetivo de água consumida na eletrólise} \times \text{massa específica da água} (\sim 1,00 \text{ g/ml})$$

Os resultados obtidos foram apresentados na Apêndice - Tabela 13.

Apêndice - Tabela 13 - Massa efetiva de água consumida na eletrólise

	Fonte Externa 4 Células	Painel Solar 4 Células	Fonte Externa 1 Célula	Painel Solar 1 Célula
Volume Eletrólito Consumido [ml]	130,00	49,00	10,50	19,00
Volume de Água Consumida [ml]	126,65	47,74	10,23	18,51
Volume das Perdas de Eletrólito Consumido [ml]	16,13	23,77	1,26	0,00
Volume de Água das Perdas [ml]	15,71	23,16	1,23	0,00
Volume Efetivo de Água [ml]	110,94	24,58	9,00	18,51
Massa Efetiva de Água Consumida na Eletrólise [g]	110,94	24,58	9,00	18,51

Fonte: Autor da dissertação

2. Massa de água consumida a cada segundo do período de eletrólise

Para cada uma das eletrólises obtivemos a massa de água consumida por segundo pela razão:

$$\text{massa água consumida/s} = \frac{\text{massa efetiva água consumida eletrólise}}{\text{período da eletrólise}}$$

Os resultados foram apresentados na Apêndice - Tabela 14.

3. Taxa de fornecimento de energia a cada segundo do período de eletrólise

A taxa de fornecimento de energia por segundo foi calculada pela razão entre o total de energia fornecida a cada esta eletrólise (dada pela soma da energia

fornecida a cada segundo exibida nos gráficos 49 a 52 do Apêndice K, respectivamente) e o período de cada eletrólise, ou seja:

$$\text{taxa de fornecimento de energia} = \frac{\text{total energia fornecida}}{\text{período da eletrólise}}$$

Os resultados foram apresentados na Apêndice - Tabela 14.

4. Relação entre massa de água consumida e taxa de fornecimento de energia na eletrólise

A massa de água consumida por energia fornecida foi obtida pela relação entre os valores obtidos nos dois itens anteriores:

$$\text{massa água consumida por energia fornecida} = \frac{\text{massa de água consumida/s}}{\text{taxa de fornecimento de energia}}$$

Os resultados foram apresentados na Apêndice - Tabela 14.

Apêndice - Tabela 14 - Massa de água consumida, taxa de fornecimento de energia e massa de água consumida por energia fornecida

	Fonte Externa 4 Células	Painel Solar 4 Células	Fonte Externa 1 Célula	Painel Solar 1 Célula
Massa Efetiva de Água Consumida na Eletrólise [g]	110,94	24,58	9,00	18,51
Período da Eletrólise [s]	36000	29380	22641	33668
Massa de Água Consumida / s do Período de Eletrólise [mg/s]	3,08	0,84	0,40	0,55
Total de Energia Fornecida [kJ]	3368,93	735,35	269,89	1075,48
Taxa de Fornecimento de Energia no Período de Eletrólise [J/s]	93,58	25,03	11,92	31,94
Massa de Água Consumida por Energia Fornecida [µg/J]	32,93	33,42	33,34	17,21
Horário da Eletrólise [hh:mm]	07:37 às 17:37	07:37 às 17:37	12:26 às 18:41	08:50 às 18:10
Período da Eletrólise [s]	36000	29380	22641	33668

Fonte: Autor da dissertação

5. Produção de Hidrogênio

(i) Em massa

Um mol de água[81] contém dois mols de hidrogênio e um mol de oxigênio, sendo:

1 mol de água = 18,01528 g

2 mols de hidrogênio = 2,01588 g (11,1898 % da massa total de água)

1 mol de oxigênio = 15,9994 g (88,8102 % da massa total de água)

A produção de hidrogênio foi calculada pela proporção de hidrogênio contida na massa de água consumida na eletrólise:

$$\text{massa de hidrogênio produzido} = 11,1898\% \times \text{massa efetiva de água consumida na eletrólise.}$$

Gráficos mostrando a produção de hidrogênio, em massa, ao longo do período de cada eletrólise foram apresentados no Apêndice K.

Somando a produção no período inteiro da eletrólise, temos a massa de hidrogênio produzida, equivalendo com o resultado obtido pelo cálculo da proporção molar do hidrogênio na água. Ambos os resultados foram apresentados na Apêndice - Tabela 15.

(ii) Em volume

A equação dos gases ideais é dada por:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

na qual:

$p = 0,9079$ atm (pressão atmosférica na cidade de São Paulo, onde o experimento foi realizado)

V é o volume ocupado pelo gás [litros]

n é o número de mols do gás

$R = 0,082057 \frac{\text{atm}\cdot\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ (constante universal dos gases)

$T = 298$ K (temperatura média ambiente de 25°C)

Com esta equação e a massa de hidrogênio produzida obtida anteriormente, calculamos o volume total médio do hidrogênio produzido, em litros, para cada eletrólise. Gráficos desta produção de hidrogênio, em volume, ao longo do período da eletrólise foram plotados e apresentados no Apêndice K.

Calculando-se o número de mols de hidrogênio (n) e considerando a temperatura (T) no respectivo horário da aquisição, obtivemos o volume instantâneo do hidrogênio produzido. Somando a produção no período inteiro da eletrólise, temos o volume total de hidrogênio produzido. A diferença entre os valores de volume total médio e o volume obtido pela soma deveu-se ao fato que no primeiro cálculo utilizou-se um valor médio de temperatura (25°C) e nos pontos dos gráficos utilizou-se a

respectiva temperatura no momento de aquisição. Ambos os resultados foram apresentados na Apêndice - Tabela 15.

Apêndice - Tabela 15 - Massa e Volume de hidrogênio produzido nas eletrólises

	Fonte Externa 4 Células	Painel Solar 4 Células	Fonte Externa 1 Célula	Painel Solar 1 Célula
Massa de Hidrogênio [g]	12,41	2,75	1,00708	2,07123
Massa de Hidrogênio Total [g] (soma)	12,41	2,75	1,00690	2,07125
Volume Médio de Hidrogênio [l]	165,84	36,56	13,46	27,67
Volume de Hidrogênio Total [l] (soma)	174,47	37,65	13,74	28,75
Número de mols	6,15774	1,36418	0,49948	1,02747

Fonte: Autor da dissertação

6. Eficiência energética

O poder calorífico inferior (LHV) do hidrogênio é de 119,93 kJ/g[66].

A energia da massa de hidrogênio produzida em cada eletrólise foi obtida pelo produto:

$$\text{Energia massa hidrogênio produzida} = \text{massa hidrogênio produzida} \times \text{LHV } H_2$$

Assim, a eficiência energética da produção de hidrogênio em cada eletrólise foi calculada, em porcentagem, como sendo:

$$\eta = \frac{\text{energia massa } H_2 \text{ produzido}}{\text{energia fornecida}}$$

Os resultados obtidos para cada eletrólise encontram-se em Apêndice - Tabela 16.

Apêndice - Tabela 16 - Eficiência energética do hidrogênio produzido por eletrólise alcalina (KOH - 1 M)

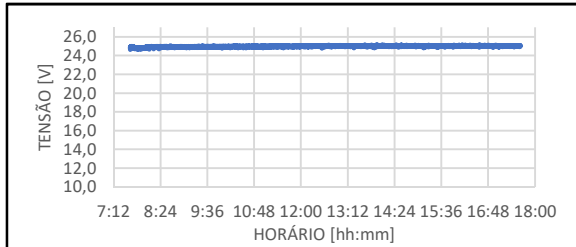
	Fonte Externa 4 Células	Painel Solar 4 Células	Fonte Externa 1 Célula	Painel Solar 1 Célula
Energia da Massa de Hidrogênio Produzido [kJ]	1488,33	329,80	120,78	248,40
Energia Total Fornecida para Eletrólise [kJ]	3368,93	735,35	269,89	1075,48
Eficiência Energética [%]	44,18	44,85	44,75	23,10

Fonte: Autor da dissertação

APÊNDICE I – Gráficos sobre a produção de hidrogênio

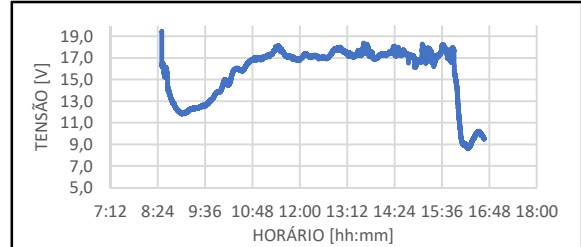
1. Medidas obtidas na eletrólise

Apêndice - Gráfico 21 - Tensão aplicada aos eletrodos – fonte externa – 4 células – período: 36000 s



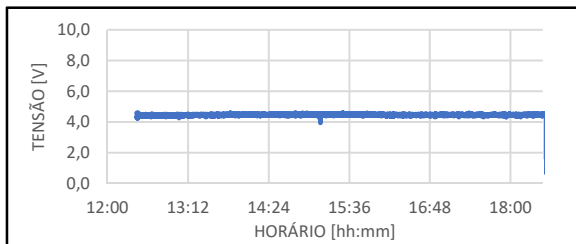
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 22 - Tensão aplicada aos eletrodos – painel solar – 4 células – período: 29380 s



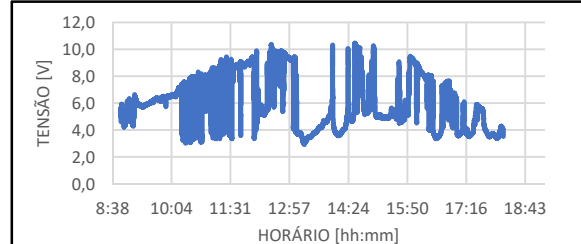
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 23 - Tensão aplicada aos eletrodos – fonte externa – 1 célula – período: 22651 s



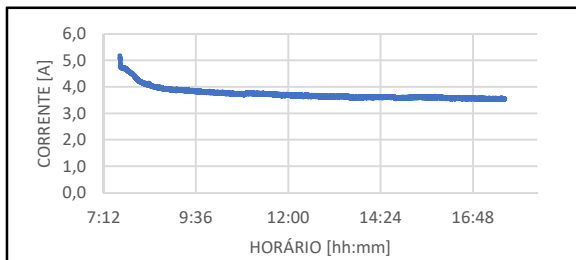
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 24 - Tensão aplicada aos eletrodos – painel solar – 1 célula – período: 33668 s



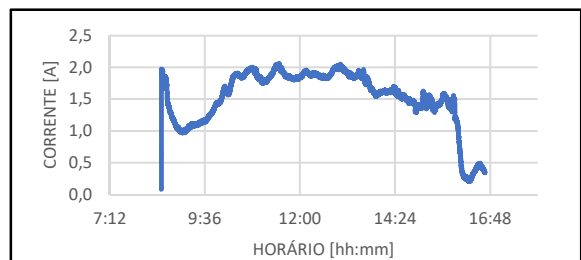
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 25 - Corrente aplicada aos eletrodos – fonte externa – 4 células – período: 36000 s



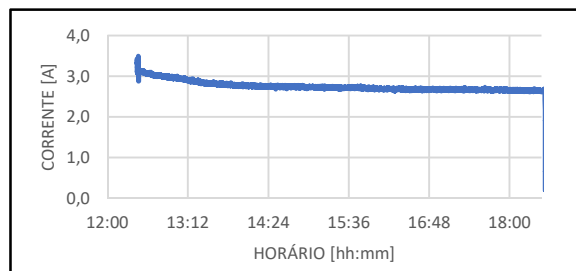
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 26 - Corrente aplicada aos eletrodos – painel solar – 4 células – período: 29380 s



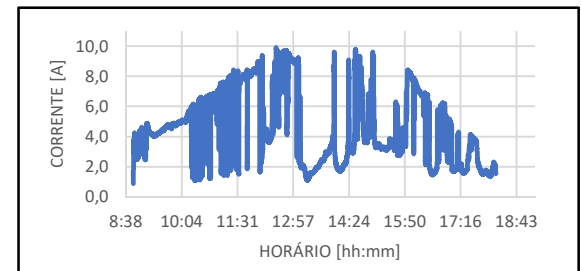
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 27 - Corrente aplicada aos eletrodos – fonte externa – 1 célula – período: 22651 s



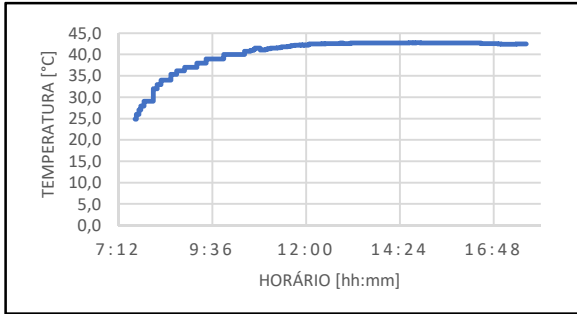
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 28 - Corrente aplicada aos eletrodos – painel solar – 1 célula – período: 33668 s



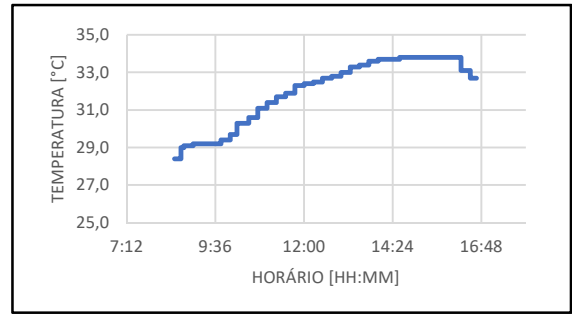
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 29 - Temperatura medida ao longo da produção de H₂ – fonte externa – 4 células – período: 36000 s



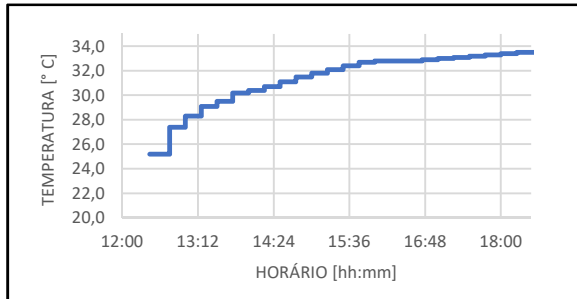
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 30 - Temperatura medida ao longo da produção de H₂ – painel solar – 4 células – período: 29380 s



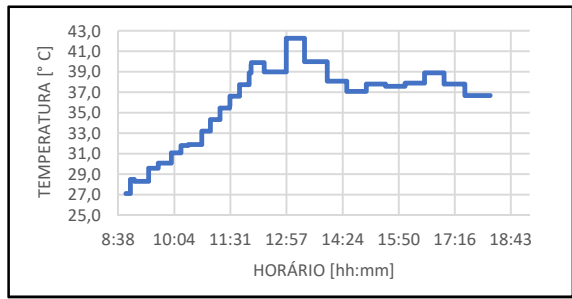
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 31 - Temperatura medida ao longo da produção de H₂ – fonte externa – 1 célula – período: 22651 s



Fonte: Autor da dissertação

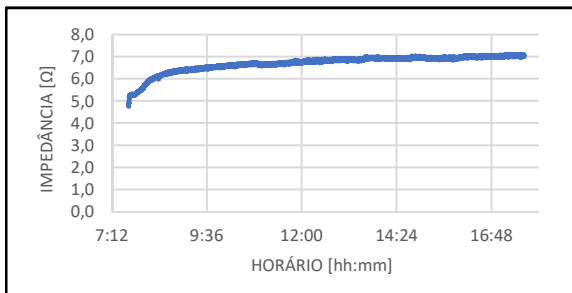
Apêndice - Gráfico 32 - Temperatura medida ao longo da produção de H₂ – painel solar – 1 célula – período: 33668 s



Fonte: Autor da dissertação

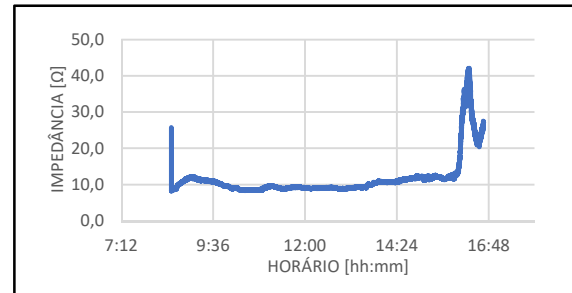
2. Parâmetros calculados da eletrólise

Apêndice - Gráfico 33 - Impedância do sistema – fonte externa – 4 células



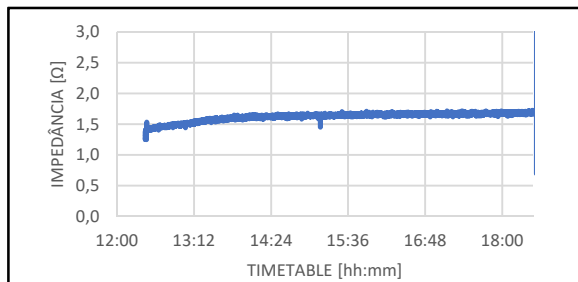
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 34 - Impedância do sistema – painel solar – 4 células



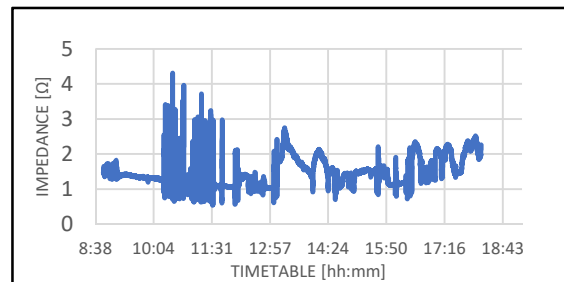
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 35 - Impedância do sistema – fonte externa – 1 célula



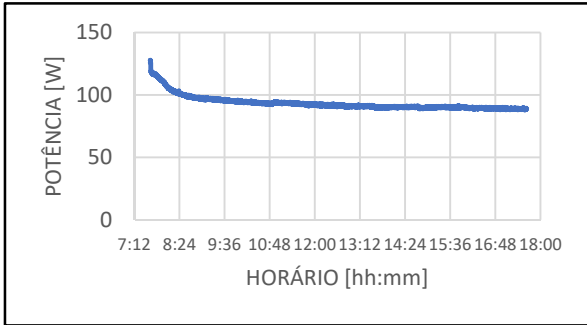
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 36 - Impedância do sistema – painel solar – 1 célula



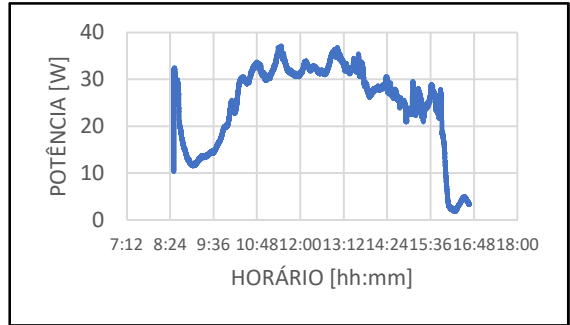
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 37 - Potência fornecida – fonte externa – 4 células



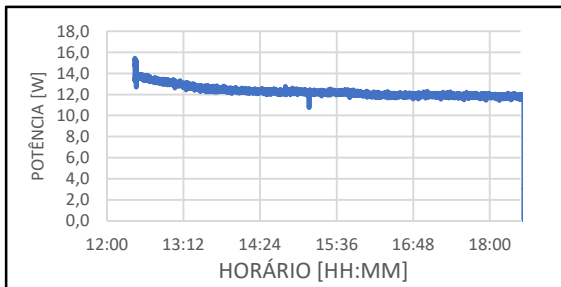
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 38 - Potência fornecida – painel solar – 4 células



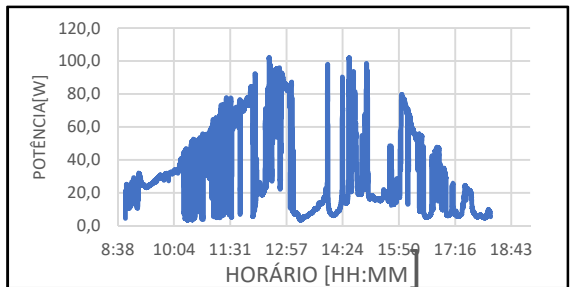
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 39 - Potência fornecida – fonte externa – 1 célula



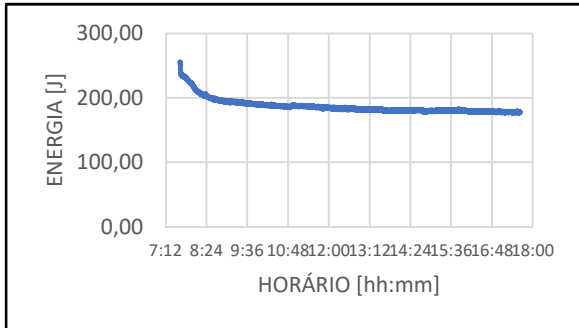
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 40 - Potência fornecida – painel solar – 1 célula



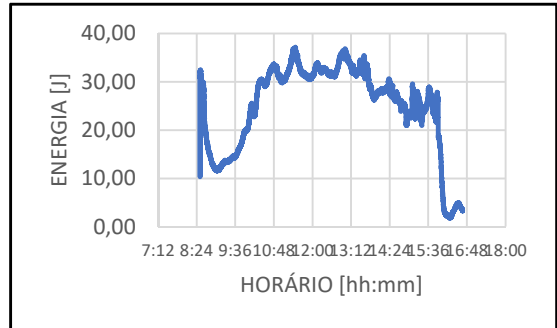
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 41 - Energia consumida na eletrólise – fonte externa – 4 células



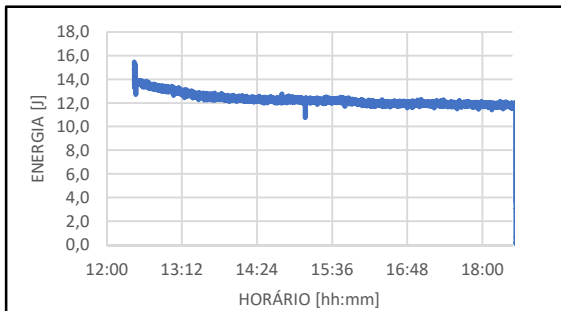
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 42 - Energia consumida na eletrólise – painel solar – 4 células



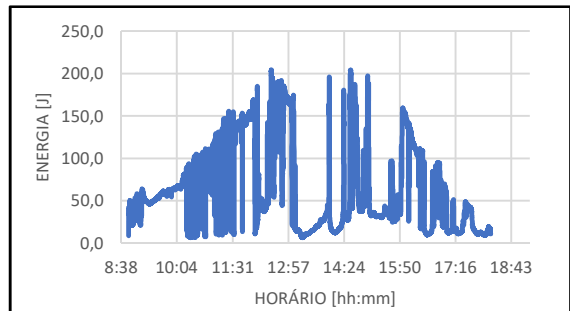
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 43 - Energia consumida na eletrólise – fonte externa – 1 célula



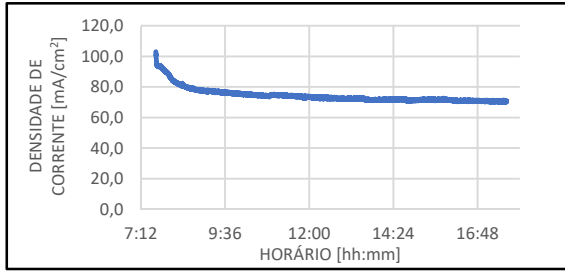
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 44 - Energia consumida na eletrólise – painel solar – 1 célula



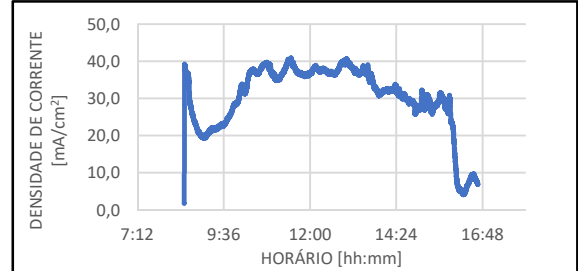
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 45 - Densidade de corrente – fonte externa - 4 células



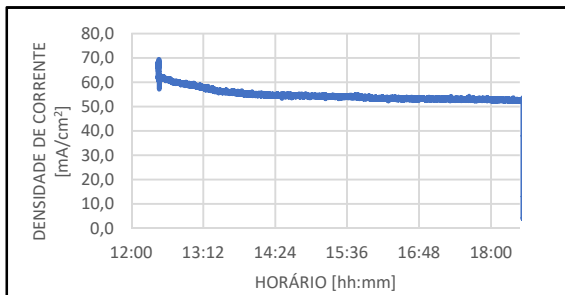
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 46 - Densidade de corrente – painel solar - 4 células



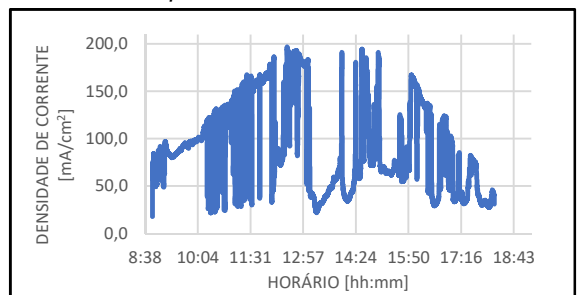
Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 47 - Densidade de corrente – fonte externa - 1 célula



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 48 - Densidade de corrente – painel solar – 1 célula

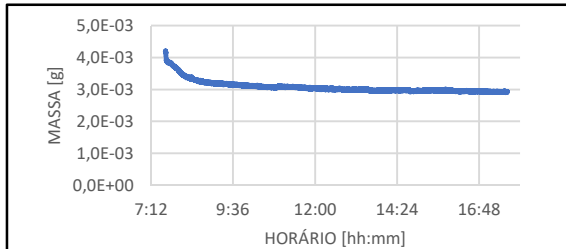


Fonte: Autor da dissertação

3. Produção de hidrogênio e eficiência energética

Apêndice - Gráfico 49 - Massa de água consumida na eletrólise por segundo - fonte externa - 4 células

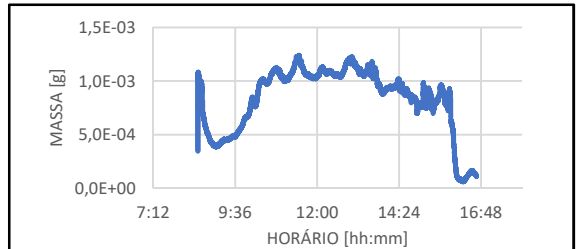
(soma pelo gráfico:110,94 g)



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 50 - Massa de água consumida na eletrólise por segundo – painel solar - 4 células

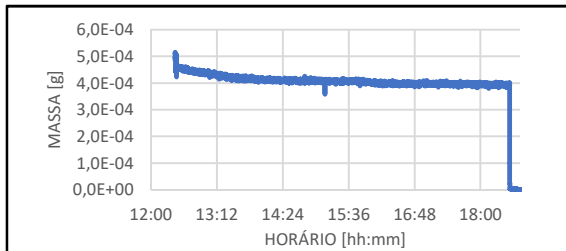
(soma pelo gráfico:24,58 g)



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 51 - Massa de água consumida na eletrólise por segundo - fonte externa - 1 célula

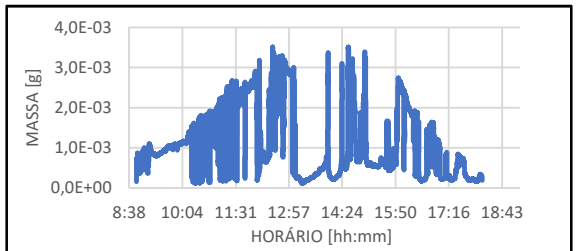
(soma pelo gráfico:9,00 g)



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 52 - Massa de água consumida na eletrólise por segundo – painel solar - 1 célula

(soma pelo gráfico:18,51 g)

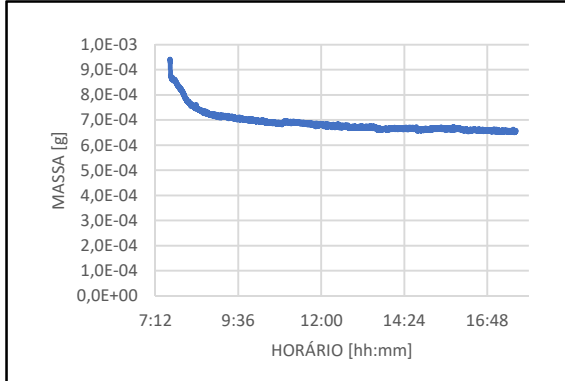


Fonte: Autor da dissertação

Massa de hidrogênio produzido

Apêndice - Gráfico 53 - Massa de hidrogênio – fonte externa - 4 células

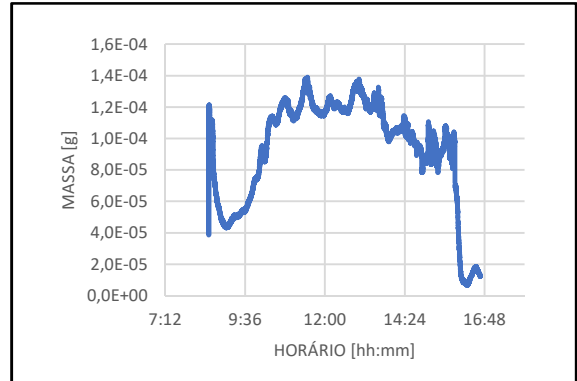
*Cálculo por mol: 12,41 g de hidrogênio
Soma pelo gráfico: 12,41 de hidrogênio*



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 54 - Massa de hidrogênio - painel solar - 4 células

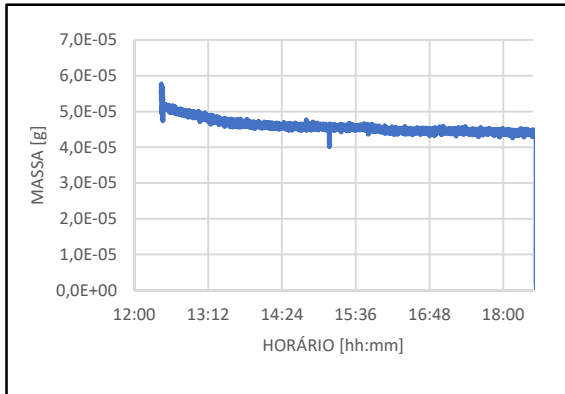
*Cálculo por mol: 2,75 g de hidrogênio
Soma pelo gráfico: 2,75 de hidrogênio*



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 55 - Massa de hidrogênio – fonte externa - 1 célula

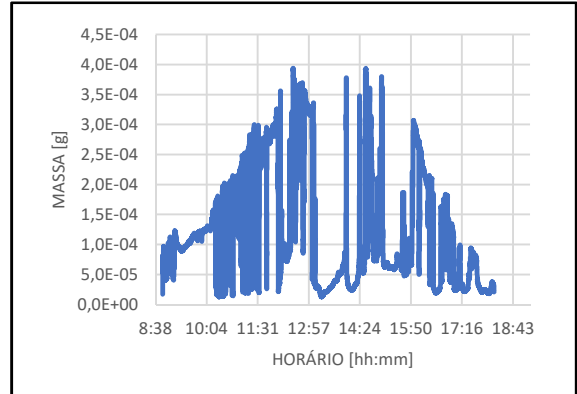
*Cálculo por mol: 1,00708 g de hidrogênio
Soma pelo gráfico: 1,00690 de hidrogênio*



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 56 - Massa de hidrogênio – painel solar - 1 célula

*Cálculo por mol: 2,07123 g de hidrogênio
Soma pelo gráfico: 2,07125 de hidrogênio*

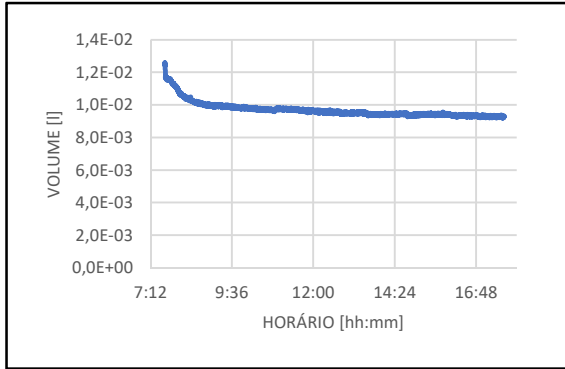


Fonte: Autor da dissertação

Volume de hidrogênio produzido

Apêndice - Gráfico 57 - Volume do hidrogênio produzido - fonte externa - 4 células

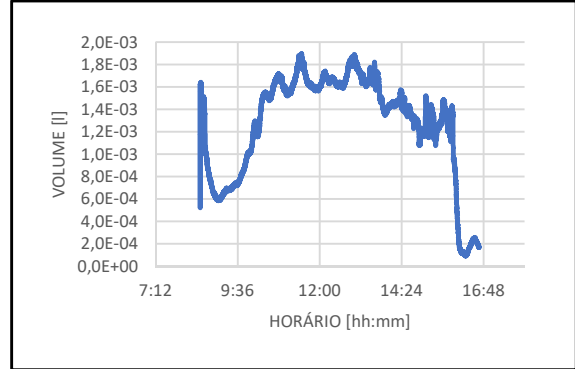
Cálculo pela equação do gás ideal: 165,84 l
 (n = 6,15755 mols)
 Soma pelo gráfico: 174,47 l



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 58 - Volume do hidrogênio produzido - painel solar - 4 células

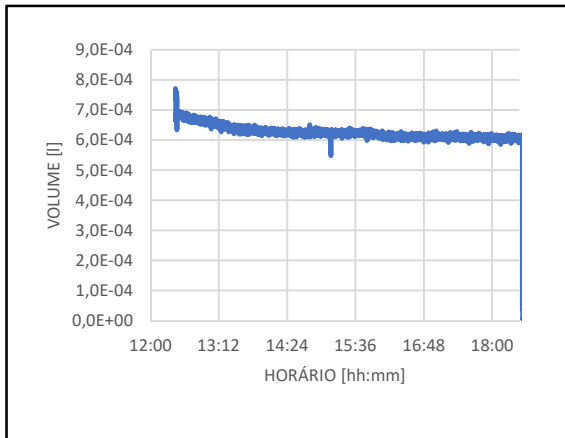
Cálculo pela equação do gás ideal: 36,56 l
 (n = 1,36430 mols)
 Soma pelo gráfico: 37,65 l



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 59 - Volume do hidrogênio produzido - fonte externa - 1 célula

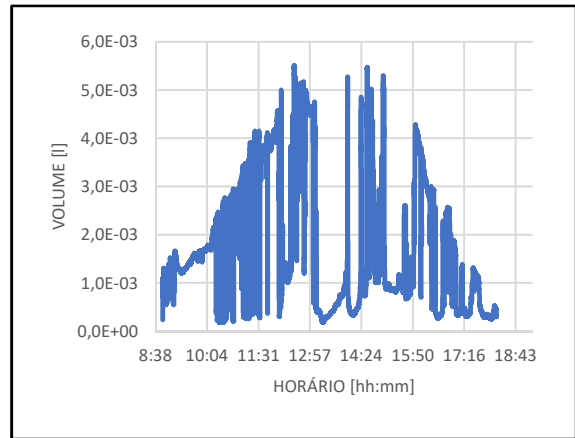
Cálculo pela equação do gás ideal: 13,46 l
 (n = 1,00708 mols)
 Soma pelo gráfico: 13,74 l



Fonte: Autor da dissertação

Apêndice - Gráfico 60 - Volume do hidrogênio produzido - painel solar - 1 célula

Cálculo pela equação do gás ideal: 27,67 l
 (n = 2,07123 mols)
 Soma pelo gráfico: 28,75 l



Fonte: Autor da dissertação

ANEXO A – Tabela de variação ôhmica PT-100

Tabela de Variação Ôhmica PT-100

IEC 751 (ITS 90) – Coeficiente de Temperatura 0,00385 Ohms/°C



°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-200	18,52									
-190	22,83	22,40	21,97	21,54	21,11	20,68	20,25	19,82	19,38	18,95
-180	27,10	26,67	26,24	25,82	25,39	24,97	24,54	24,11	23,68	23,25
-170	31,34	30,91	30,49	30,07	29,64	29,22	28,80	28,37	27,95	27,52
-160	35,54	35,12	34,70	34,28	33,86	33,44	33,02	32,60	32,18	31,76
-150	39,72	39,31	38,89	38,47	38,05	37,64	37,22	36,80	36,38	35,96
-140	43,88	43,46	43,05	42,63	42,22	41,80	41,39	40,97	40,56	40,14
-130	48,00	47,59	47,18	46,77	46,36	45,94	45,53	45,12	44,70	44,29
-120	52,11	51,70	51,29	50,88	50,47	50,06	49,65	49,24	48,83	48,42
-110	56,19	55,79	55,38	54,97	54,56	54,15	53,75	53,34	52,93	52,52
-100	60,26	59,85	59,44	59,04	58,63	58,23	57,82	57,41	57,01	56,60
-90	64,30	63,90	63,49	63,09	62,68	62,28	61,88	61,47	61,07	60,66
-80	68,33	67,92	67,52	67,12	66,72	66,31	65,91	65,51	65,11	64,70
-70	72,33	71,93	71,53	71,13	70,73	70,33	69,93	69,53	69,13	68,73
-60	76,33	75,93	75,53	75,13	74,73	74,33	73,93	73,53	73,13	72,73
-50	80,31	79,91	79,51	79,11	78,72	78,32	77,92	77,52	77,12	76,73
-40	84,27	83,87	83,48	83,08	82,69	82,29	81,89	81,50	81,10	80,70
-30	88,22	87,83	87,43	87,04	86,64	86,25	85,85	85,46	85,06	84,67
-20	92,16	91,77	91,37	90,98	90,59	90,19	89,80	89,40	89,01	88,62
-10	96,09	95,69	95,30	94,91	94,52	94,12	93,73	93,34	92,95	92,55
0	100,00	99,61	99,22	98,83	98,44	98,04	97,65	97,26	96,87	96,48
0	100,00	100,39	100,78	101,17	101,56	101,95	102,34	102,73	103,12	103,51
10	103,90	104,29	104,68	105,07	105,46	105,85	106,24	106,63	107,02	107,40
20	107,79	108,18	108,57	108,96	109,35	109,73	110,12	110,51	110,90	111,29
30	111,67	112,06	112,45	112,83	113,22	113,61	114,00	114,38	114,77	115,15
40	115,54	115,93	116,31	116,70	117,08	117,47	117,86	118,24	118,63	119,01
50	119,40	119,78	120,17	120,55	120,94	121,32	121,71	122,09	122,47	122,86
60	123,24	123,63	124,01	124,39	124,78	125,16	125,54	125,93	126,31	126,69
70	127,08	127,46	127,84	128,22	128,61	128,99	129,37	129,75	130,13	130,52
80	130,90	131,28	131,66	132,04	132,42	132,80	133,18	133,57	133,95	134,33
90	134,71	135,09	135,47	135,85	136,23	136,61	136,99	137,37	137,75	138,13
100	138,51	138,88	139,26	139,64	140,02	140,40	140,78	141,16	141,54	141,91
110	142,29	142,67	143,05	143,43	143,80	144,18	144,56	144,94	145,31	145,69
120	146,07	146,44	146,82	147,20	147,57	147,95	148,33	148,70	149,08	149,46
130	149,83	150,21	150,58	150,96	151,33	151,71	152,08	152,46	152,83	153,21
140	153,58	153,96	154,33	154,71	155,08	155,46	155,83	156,20	156,58	156,95
150	157,33	157,70	158,07	158,45	158,82	159,19	159,56	159,94	160,31	160,68
160	161,05	161,43	161,80	162,17	162,54	162,91	163,29	163,66	164,03	164,40
170	164,77	164,14	165,51	165,89	166,26	166,63	167,00	167,37	167,74	168,11
180	168,48	168,85	169,22	169,59	169,96	170,33	170,70	171,07	171,43	171,80
190	172,17	172,54	172,91	173,28	173,65	174,02	174,38	174,75	175,12	175,49
200	175,86	176,22	176,59	176,96	177,33	177,69	178,06	178,43	178,79	179,16
210	179,53	179,89	180,26	180,63	180,99	181,36	181,72	182,09	182,46	182,82
220	183,19	183,55	183,92	184,28	184,65	185,01	185,38	185,74	186,11	186,47
230	186,84	187,20	187,56	187,93	188,29	188,66	189,02	189,38	189,75	190,11
240	190,47	190,84	191,20	191,56	191,92	192,29	192,65	193,01	193,37	193,74
250	194,10	194,46	194,82	195,18	195,55	195,91	196,27	196,63	196,99	197,35
260	197,71	198,07	198,43	198,79	199,15	199,51	199,87	200,23	200,59	200,95
270	201,31	201,67	202,03	202,39	202,75	203,11	203,47	203,83	204,19	204,55
280	204,90	205,26	205,62	205,98	206,34	206,70	207,05	207,41	207,77	208,13
290	208,48	208,84	209,20	209,56	209,91	210,27	210,63	210,98	211,34	211,70
300	212,05	212,41	212,76	213,12	213,48	213,83	214,19	214,54	214,90	215,25
310	215,61	215,96	216,32	216,67	217,03	217,38	217,74	218,09	218,44	218,80



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0xx11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.