

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE DA ÁGUA UTILIZANDO ENERGIA  
SOLAR FOTOVOLTAICA

DANIEL KNOB

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, dezembro de 2013

À minha família. Pai, mãe, irmão.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adonis Marclo Saliba Silva, pela paciência, apoio, confiança e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela possibilidade de realizar este trabalho.

Ao Dr. Vanderlei S. Bergamaschi pelo apoio, sugestões e discussões que tanto contribuíram na execução dos experimentos realizados.

Ao Maurício Marques, colega e amigo que tanto ajudou nas tarefas diárias, ao qual devo muita gratidão e respeito.

A todos os colegas do Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio que me acolheram e me apoiaram.

Aos meus familiares e amigos que me fizeram chegar até aqui.

"É durante as fases de maior adversidade que  
surgem as grandes oportunidades de se fazer o  
bem a si mesmo e aos outros."

Dalai Lama

# GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE DA ÁGUA UTILIZANDO ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA

Daniel Knob

## RESUMO

Tendo em vista a Economia do Hidrogênio e sua infinidade de possibilidades, este trabalho estuda a geração de hidrogênio utilizando a energia solar fotovoltaica. Tendo em vista o consumo mundial de energia crescente, novos métodos de produção energética tem que ser levados em consideração, como o fato do hidrogênio ser um vetor energético de baixo impacto ambiental. Por outro lado, as reservas de combustíveis fósseis não serão capazes de satisfazer essa demanda em longo prazo e seu uso contínuo produz efeitos colaterais, como a poluição que ameaça a saúde humana e os gases de efeito estufa associados à mudança climática. No contexto do Brasil, a eletrólise da água combinada com as energias renováveis e células a combustível seriam uma boa base para melhorar o fornecimento de energia distribuída. Propõe-se, no presente trabalho, produzir hidrogênio por energia renovável, especificamente pelo acoplamento direto de um gerador fotovoltaico a um eletrolisador alcalino de água experimental, concebido localmente. Busca-se entender as características inerentes da interação desses dispositivos, encontrar as eficiências de cada etapa do sistema montado, assim como a eficiência global, adquirindo uma noção mais precisa e prática do uso da energia solar fotovoltaica na alimentação de um eletrolisador. Os resultados experimentais evidenciaram que a transferência da energia do gerador fotovoltaico ao eletrolisador depende fortemente das condições instantâneas climáticas e do modo como estes estão conectados. A interdependência entre variáveis foi reproduzida pelas investigações com destaque para: densidade de corrente no eletrolisador, potencial elétrico, irradiância solar, concentração do eletrólito, área do eletrodo e dimensões da célula eletrolítica. A eficiência do eletrolisador alcançada foi de 21%. A eficiência global (irradiância solar - hidrogênio) foi de 2%. O presente estudo dá subsídios para que seja dimensionado o acoplamento do sistema eletrolisador - gerador FV a partir de uma célula eletrolítica buscando-se minimizar perdas.

## HYDROGEN PRODUCTION THROUGH WATER ELECTROLYSIS USING SOLAR PHOTOVOLTAIC ENERGY

Daniel Knob

### ***ABSTRACT***

In view of the Hydrogen Economy and its endless possibilities, this work studies the hydrogen production using solar photovoltaic energy. With increasing global energy consumption, new methods of energy production have got to be taken into consideration, as hydrogen that it is an energy carrier with low environmental impact. On the other hand, fossil fuel reserves will not be able to meet this demand in the long term and its continuous use produces side effects such as pollution that threatens human health and greenhouse gases which are associated with climate change. For Brazilian energy context, electrolysis combined with renewable power source and fuel cell power generation would be a good basis to improve the distributed energy supply. It is proposed in this paper, to produce hydrogen by a direct coupling of a PV array with an experimental alkaline electrolyzer designed locally. It seeks to understand the inherent characteristics of the interaction of these energy forms, find the efficiencies of each step of the assembled system, as well as the global efficiency, acquiring a more precise notion and practice of the use of solar photovoltaic coupled with an electrolyzer. The experimental results showed that the transfer of energy from the PV array to the electrolyzer depends heavily on instant climatic conditions and how they are connected. The interdependence between variables was reproduced by the investigations, considering especially: current density, electric potential, solar irradiance, concentration of electrolyte, the electrode area and size of the electrolytic cell. The electrolyzer achieved an efficiency of 21%, approximately one-third of a commercial electrolyser efficiency. The overall efficiency (sol-hydrogen) was 2%. The present study gives subsidies to design an electrolyser – PV generator system based on a given electrolytic cell seeking low losses.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Combate às mudanças climáticas.....	1
1.2 O potencial fotovoltaico.....	3
1.3 Economia do Hidrogênio .....	5
2. OBJETIVOS .....	10
3. REVISÃO DA LITERATURA .....	11
3.1 O hidrogênio como vetor energético.....	11
3.1.1 Geração de hidrogênio por combustíveis fósseis.....	11
3.2 Eletrólise da água .....	19
3.2.1 Considerações termodinâmicas.....	27
3.2.2 Analogia da célula eletrolítica com um circuito elétrico .....	31
3.2.3 Parâmetros de construção de um eletrolisador alcalino .....	35
3.3 Energia solar fotovoltaica .....	38
3.3.1 Recurso solar.....	38
3.3.2 Princípio do fenômeno fotovoltaico.....	39
3.3.3 Tecnologias fotovoltaicas existentes.....	42
3.3.4 Características da conversão da energia solar para energia elétrica .....	45
3.3.5 Aplicações fotovoltaicas .....	47
3.4 Integração Eletrólise da água - Sistema solar fotovoltaico .....	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	68
5.1 Fase 1 – Eletrolisador A: testes básicos de funcionamento da eletrólise.....	68
5.2 Fase 2 – Eletrolisador B: desenvolvimento de uma célula eletrolítica .....	70
5.3 Fase 3 – Eletrolisador C: quatro células, análise dos pontos de operação .....	77
5.4 Fase 4 – Eletrolisador D: quatro células, análise das eficiências.....	81
6. CONCLUSÕES .....	94
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	96
APÊNDICE – Metodologia detalhada e dados experimentais dos Eletrolisadores C e D .....	101

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1– Histórico da eletrólise .....	21
Tabela 2 – Principais características dos eletrolisadores existentes .....	25
Tabela 3 - Fases experimentais do estudo e eletrolisador de referência.....	63
Tabela 4 – Materiais utilizados nos eletrolisadores montados ao longo do estudo .....	64
Tabela 5 – Especificação de equipamentos utilizados nos experimentos .....	65
Tabela 6 – Dados e pontos de operação nominais do gerador fotovoltaico utilizado no experimento .....	65
Tabela 7 – Comparação das fases experimentais do estudo e eletrolisador de referência .....	68
Tabela 8 - Dados experimentais, Eletrolisador C, e cálculos de taxa de produção de hidrogênio, potência elétrica, consumo elétrico, densidade de corrente de operação e eficiências energéticas .....	102
Tabela 9 - Dados experimentais, Eletrolisador D, dia 1, e cálculos de taxa de produção de hidrogênio, potência elétrica, consumo elétrico, densidade de corrente de operação e eficiências energéticas .....	104
Tabela 10 - Dados experimentais, Eletrolisador D, dia 2, e cálculos de taxa de produção de hidrogênio, potência elétrica, consumo elétrico, densidade de corrente de operação e eficiências energéticas .....	108
Tabela 11 - Dados experimentais, Eletrolisador D, dia 3, e cálculos de taxa de produção de hidrogênio, potência elétrica, consumo elétrico, densidade de corrente de operação e eficiências energéticas .....	110



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução da capacidade instalada fotovoltaica global acumulada entre 2000 e 2011... 4	4
Figura 2 – Formas de geração, armazenamento e uso do hidrogênio..... 6	6
Figura 3 – Princípio básico de funcionamento de uma AFC..... 16	16
Figura 4 – Desenho de uma célula eletroquímica..... 20	20
Figura 5 – Desenho de um eletrolisador alcalino unipolar ..... 22	22
Figura 6 – Desenho de um eletrolisador alcalino bipolar ..... 22	22
Figura 7 – Custo do Hidrogênio de acordo com o custo da Energia Elétrica..... 26	26
Figura 8 - Analogia da célula de eletrólise da água com circuito elétrico..... 31	31
Figura 9 – Variação do sobrepotencial com a temperatura ..... 33	33
Figura 10 – Variação do sobrepotencial da célula com a densidade de corrente ..... 34	34
Figura 11 - Perda de energia causadas pela resistência da reação, ôhmicas, iônicas e de formação de bolhas ..... 35	35
Figura 12 – Espectro Ultravioleta e Infravermelho da Radiação ..... 39	39
Figura 13 – Cristal de silício..... 40	40
Figura 14 - Constituição de uma célula fotovoltaica típica ..... 41	41
Figura 15 – Relação Custo x Eficiência das três gerações de tecnologias fotovoltaicas..... 43	43
Figura 16 – Características da Curva IxV de um Módulo Fotovoltaico..... 46	46
Figura 17 – Influencia da Intensidade Luminosa no desempenho do Módulo Fotovoltaico ..... 47	47
Figura 18 – Perfil da Irradiação Solar ao longo do tempo para um dia limpo (esquerda) e para um dia nublado (direita)..... 50	50
Figura 19 – Variáveis Elétricas ( $I_{ref}$ , $I_e$ , $V_e$ ), Temperatura ( $T_e$ ) e Pressão ( $P_{re}$ ) no Eletrolisador na produção de Hidrogênio para um dia limpo (esquerda) e para um dia nublado (direita)..... 51	51
Figura 20 – Produção de Hidrogênio e Pureza dos Gases $H_2$ (HTO) e $O_2$ (OTH) para um dia limpo (esquerda) e para um dia nublado (direita)..... 51	51
Figura 21 – Características volt-ampere teóricas de uma planta eletrolisador-fonte fotovoltaica para diferentes números de células eletrolíticas ..... 53	53
Figura 22 – Configuração experimental de um sistema integrado eletrolisador – gerador FV ..... 54	54

Figura 23 – Curvas experimentais $V \times i$ do eletrolisador para diferentes temperaturas, estudo da Argélia .....	55
Figura 24 – Medição da temperatura do eletrolisador e irradiação em função da hora do dia, estudo da Argélia .....	56
Figura 25 – Potência calculada absorvida pelo eletrolisador, estudo da Argélia .....	56
Figura 26 – Eficiência calculada global do sistema e do eletrolisador, estudo da Argélia .....	57
Figura 27 – Eficiência de adaptação do gerador FV para acoplamento direto com eletrolisador de uma célula, estudo da Argélia.....	58
Figura 28 – Características de desempenho simuladas do gerador FV e pontos de operações do eletrolisador medidos com acoplamento direto, estudo da Argélia.....	59
Figura 29 – Curvas sobrepostas de corrente versus potencial para o sistema otimizado, gerador FV e eletrolisador, e a curva de potência versus potencial para o sistema fotovoltaico .....	60
Figura 30 – Parcelas de (a) irradiação solar e (b) energia solar para a eficiência sol-hidrogênio para o sistema eletrolisador - gerador FV otimizado.....	61
Figura 31 – Operação de um eletrolisador com variação do número de células .....	62
Figura 32 – Testes básicos de funcionamento da eletrólise, dois eletrodos mergulhados no eletrólito e captação e medição do hidrogênio e oxigênio produzido, Eletrolisador A.....	69
Figura 33 – Esquema da construção da célula eletrolítica, Eletrolisador B .....	70
Figura 34 – Análise de condutividade Eletrolisador B, numeração dos pontos da variação da posição do ânodo (1 a 9) e cátodo na posição hachurada.....	71
Figura 35 – Resistência elétrica em função da distância entre eletrodos para diferentes concentrações de NaCl, ânodo de alumínio e cátodo de aço niquelado, Eletrolisador B.....	72
Figura 36 – Curvas de polarização experimentais $V-I$ , Eletrolisador B, para diferentes concentrações de KOH comparada à curva do Eletrolisador de Referência .....	73
Figura 37 – Densidade de corrente e potência do Eletrolisador B em função do potencial elétrico. Condições: solução aquosa de KOH 30% $g.g^{-1}$ ; eletrodos de níquel com 10 $cm^2$ de área superficial .....	74
Figura 38 – Análise qualitativa do hidrogênio produzido pela célula eletrolítica montada (Eletrolisador B) .....	75
Figura 39 – Pontos de operação do acoplamento Eletrolisador B - gerador FV e pontos nominais de máxima potência ( $V_{max}$ e $I_{max}$ ), corrente de curto-circuito ( $I_{cc}$ ) e circuito aberto ( $V_{ca}$ ) .....	76

Figura 40 – Esquema de conexão direta eletrolisador-gerador FV .....	78
Figura 41 – Variação da irradiação e potência entregue ao eletrolisador e produção acumulada de hidrogênio ao longo de um dia, Eletrolisador C.....	79
Figura 42 – Pontos de operação do acoplamento eletrolisador-gerador FV e pontos nominais de máxima potência ( $V_{max}$ e $I_{max}$ ), corrente de curto-circuito ( $I_{cc}$ ) e circuito aberto ( $V_{ca}$ ), Eletrolisador C.....	80
Figura 43 – Variação da irradiação e potência entregue ao eletrolisador e produção acumulada de hidrogênio, dia 1 .....	82
Figura 44 – Variação da irradiação e potência entregue ao eletrolisador e produção acumulada de hidrogênio, dia 2.....	83
Figura 45 – Variação da irradiação e potência entregue ao eletrolisador e produção acumulada de hidrogênio, dia 3.....	84
Figura 46 – Pontos de operação Eletrolisador D - gerador FV, pontos nominais de máxima potência ( $V_{max}$ e $I_{max}$ ), corrente de curto-circuito ( $I_{cc}$ ) e potencial de circuito aberto ( $V_{ca}$ ), dia 1.	85
Figura 47 – Pontos de operação Eletrolisador D - gerador FV, pontos nominais de máxima potência ( $V_{max}$ e $I_{max}$ ), corrente de curto-circuito ( $I_{cc}$ ) e potencial circuito aberto ( $V_{ca}$ ), dia 2 .....	86
Figura 48 – Pontos de operação Eletrolisador D - gerador FV, pontos nominais de máxima potência ( $V_{max}$ e $I_{max}$ ), corrente de curto-circuito ( $I_{cc}$ ) e circuito aberto ( $V_{ca}$ ), dia 3.....	86
Figura 49 – Variação da densidade de corrente em relação à potência de operação do eletrolisador .....	87
Figura 50 - pontos de operação do acoplamento Eletrolisador D - gerador-FV de acordo com a quantidade de células eletrolíticas em série: 1, 2,3 e 4 células.....	89
Figura 51 – Eficiência da eletrólise, eficiência fotovoltaica e eficiência global, dia 3 .....	90
Figura 52 – Eficiência da eletrólise por densidade de corrente, dados agregados .....	91
Figura 53 – Eficiência FV por densidade de corrente, dados agregados.....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFC – Célula a combustível alcalina

DMFC – Célula a combustível de metanol direto

FV – fotovoltaico

I<sub>cc</sub> – Corrente de curto circuito

I<sub>max</sub> – Corrente de máxima potência

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

MCFC – Célula a combustível de carbonatos fundidos

MPP – Ponto de máxima potência

MPPT – Seguidor do ponto de máxima potência

PAFC – Célula a combustível de ácido fosfórico

PEM – Membrana polimérica condutora de prótons

PEMFC - Célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons

P<sub>max</sub> – potência máxima

SOFC – Célula a combustível de óxidos sólidos

V<sub>ca</sub> – Potencial de circuito aberto

V<sub>max</sub> – Potencial de máxima potência

## 1. INTRODUÇÃO

O mundo em 2010 consumia 17,4 trilhões de watts, ou 17,4 terawatts equivalentes em uma taxa contínua [1]. Há expectativas de aumento da população da Terra, de crescimento econômico e desenvolvimento tecnológico. Projeta-se, para 2050 setenta e cinco por cento a mais de demanda energética (30 TW) e quase o triplo ao final do século (46 TW). As reservas de combustíveis fósseis não serão capazes de satisfazer essa demanda em longo prazo e seu uso contínuo produz efeitos nocivos, como a poluição atmosférica que ameaça a saúde humana e os gases de efeito estufa associados às mudanças climáticas [2].

Graças às suas características únicas, principalmente em termos de versatilidade e potencial de redução contínua de custos, a geração fotovoltaica está prestes a se tornar uma fonte de eletricidade dominante capaz de atender de forma sustentável a demanda crescente de eletricidade, principalmente de economias em crescimento nas regiões de elevados índices de irradiação solar [3].

O potencial de uso do hidrogênio como fonte intermediária de energia vem se concretizando e uma inserção deste na economia, vista como uma integração da geração, armazenamento e uso de hidrogênio, oferece possibilidades para a gestão de energia no futuro. O hidrogênio pode ser gerado por fontes renováveis, nuclear e por combustíveis fósseis com captura e sequestro de carbono.

Um caminho promissor para gerar hidrogênio é pela separação da água utilizando energia elétrica (eletrólise), pela aplicação de um potencial elétrico na água misturada a substâncias chamadas eletrólito, para dividi-la em hidrogênio e oxigênio. A eletrólise oferece praticamente nenhuma poluição ou subprodutos tóxicos se a corrente elétrica é gerada utilizando energias renováveis. Esta opção pode ser usada para produção distribuída ou centralizada de hidrogênio [4].

### 1.1 Combate às mudanças climáticas

Emissões globais de gases do efeito estufa devido às atividades humanas têm crescido desde os tempos pré-industriais, com um aumento de 70% entre 1970 e 2004. As concentrações atmosféricas globais de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O aumentaram significativamente como resultado das

atividades humanas desde 1750 e agora excedem em muito os valores pré-industriais. Em 2005, excedia de longe a faixa natural ao longo dos últimos 650.000 anos. A maior parte do aumento observado nas temperaturas médias globais desde meados do século 20 é muito provavelmente devido ao aumento observado nas emissões antropogênicas de gases de efeito estufa. O aquecimento antropogênico nas últimas três décadas, provavelmente teve uma influência perceptível na escala global sobre as mudanças observadas em muitos sistemas físicos e biológicos [5].

Em maio de 2013, os níveis de dióxido de carbono na atmosfera ultrapassaram 400 partes por milhão, pela primeira vez em pelo menos oitocentos mil anos. Políticas que têm sido aplicadas, ou estão agora a ser implantadas, sugerem que em longo prazo, o aumento da temperatura é mais provável de estar compreendida entre 3,6°C e 5,3°C (em comparação com os níveis pré-industriais), com a maior parte do aumento ocorrendo este século [6]. Com as políticas de mitigação das mudanças climáticas atuais (2007) e práticas de desenvolvimento sustentável, as emissões globais de gases do efeito estufa continuarão a crescer ao longo das próximas décadas [7]. Emissões de gases do efeito estufa continuadas a taxas atuais ou acima causariam um maior aquecimento e induziriam muitas mudanças no sistema climático global durante o século 21 que, muito provavelmente, serão maiores do que as observadas durante o século 20. O aquecimento antropogênico e elevação do nível do mar continuariam por séculos devido às escalas de tempo associadas aos processos climáticos e *feedbacks*, mesmo que as concentrações de gases de efeito estufa fossem estabilizadas [5].

O maior crescimento das emissões globais de gases do efeito estufa entre 1970 e 2004 veio do setor de fornecimento de energia, um aumento de 145%. O crescimento das emissões diretas de transporte neste período foi de 120%, a indústria 65% e uso da terra, mudança no uso da terra e florestas de 40% [7]. Emissões de CO<sub>2</sub> relacionadas com a energia chegaram a 31,6 gigatoneladas em 2012, um aumento de 0,4 gigatonelada, ou 1,4%, sobre o seu nível de 2011, confirmando a tendência de crescimento.

Enquanto a ação global ainda não é suficiente para limitar o aumento da temperatura global a 2° C, essa meta ainda é tecnicamente viável [6]. O setor de energia responde por cerca de dois terços das emissões de gases de efeito estufa, já que mais de 80% do consumo global de energia é baseada em combustíveis fósseis. Desta forma, energia é o centro deste desafio.

Existem várias opções para reduzir as emissões de gases de efeito estufa a partir do sistema de energia e ainda satisfazer a demanda global por serviços energéticos. Algumas destas opções são: conservação de energia e aumento de eficiência, substituição de combustível fóssil por energia renovável, nuclear e desenvolver e aplicar tecnologias de captura e armazenamento de carbono [8].

Dos cerca de 300 GW de nova capacidade de geração de eletricidade adicionada globalmente sobre o período de dois anos, de 2008 a 2009, 140 GW vieram de energias renováveis [8]. Esses desenvolvimentos sugerem a possibilidade de que as energias renováveis poderão desempenhar um papel muito mais proeminente em países desenvolvidos e em desenvolvimento nas próximas décadas.

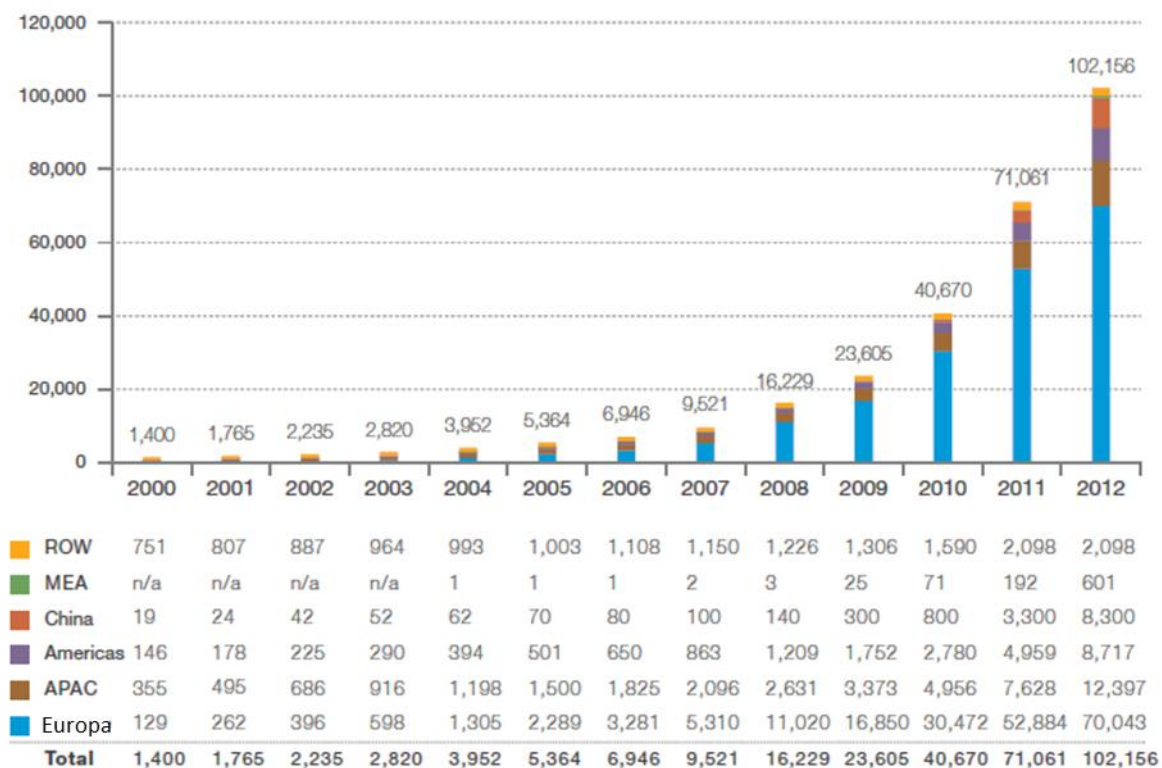
Se implantadas corretamente, fontes renováveis de energia podem contribuir para o desenvolvimento social e econômico, para o acesso à energia, para um abastecimento energético seguro e sustentável e para a redução dos impactos negativos do fornecimento de energia no ambiente e na saúde humana [8].

## **1.2 O potencial fotovoltaico**

De acordo com o Relatório da EPIA - *Global Market Outlook for Photovoltaics UNTIL 2016* de Maio de 2012 [9], globalmente, a energia solar fotovoltaica representava, no final de 2011, aproximadamente 0,5% da demanda de eletricidade e 1% da demanda de pico.

A Figura 1 ilustra a evolução da capacidade instalada fotovoltaica global acumulada entre 2000 e 2011 [9]. Em todo o mundo 31,1 GW de sistemas fotovoltaicos foram instalados em 2012, acima dos 30,4 GW em 2011; a energia solar fotovoltaica permanece, depois de hidrelétricas e energia eólica, a terceira mais importante fonte de energia renovável em termos de capacidade instalada mundialmente; 17,2 GW de capacidade FV foram conectadas à rede na Europa em 2012, em comparação a 22,4 GW em 2011; a Europa ainda representa a parte predominante do mercado global fotovoltaico, com 55% de toda a nova capacidade em 2012; a Alemanha foi o maior mercado FV no ano, com 7,6 GW de sistemas recém conectados, seguido pela China, com cerca de 5 GW; Itália, com 3,4 GW, dos EUA, com 3,3 GW, e Japão, com 2 GW; pelo segundo ano consecutivo, a energia solar fotovoltaica foi número um em novas fontes de geração de eletricidade instaladas na Europa; sob um cenário *Business-as-Usual* pessimista, o

mercado global anual pode chegar a 48 GW em 2017, em um cenário orientado por políticas, poderia alcançar 84 GW em 2017.



\*ROW: Resto do Mundo \*MEA: Oriente Médio e África \*APAC: Ásia e Pacífico

Figura 1 – Evolução da capacidade instalada fotovoltaica global acumulada entre 2000 e 2011 [9]

Os preços dos sistemas fotovoltaicos reduziram 50% nos últimos cinco anos e vão continuar a diminuir na próxima década. Isto levará o custo da geração fotovoltaica a cair, enquanto que o custo da eletricidade em geral deverá subir. Como resultado, a FV será capaz de chegar à plena competitividade com eletricidade da rede, definido como a paridade de rede, antes de 2020 para todos os segmentos de mercado, em países com mercados maduros e regimes de apoio eficientes. Mas isso também irá depender se certos requisitos forem cumpridos [10]. Muitos fatores, desde segmentos de mercado, variações regionais na radiação solar e as diferenças nacionais em procedimentos legais e administrativos para a eficácia e adaptação dos regimes de apoio, vão influenciar o momento em que a competitividade será alcançada.

Em 2030, a energia solar fotovoltaica pode cobrir até 25% da demanda de eletricidade na Europa. Isto será impulsionado principalmente por sua trajetória de



competitividade e evolução do preço futuro do sistema, que deve cair de no máximo de 2,31 € / W em 2012, no segmento residencial para um mínimo de 1,30 € / W em 2022 [11].

Os mercados fotovoltaicos têm se desenvolvido inicialmente nos países do Norte, apesar de não possuírem uma grande quantidade de luz solar. As tarifas *feed-in* tem ajudado no desenvolvimento do mercado e na redução dos preços em todo o mundo. Porém, há muitos países na região do Cinturão do Sol (a área em torno de 30 ° norte e sul do Equador), que poderiam se beneficiar de sistemas fotovoltaicos isolados ou conectados à rede. Essa região representa 78% da população mundial, 27% do PIB global [12].

No caso da América Latina, uma série de condições específicas foi citada para penetração significativa da energia solar fotovoltaica na região. *Know-how* e a percepção da fotovoltaica devem ser melhorados através do reforço de atores regionais com alta competência. O aumento da consciência para o potencial fotovoltaico entre os políticos, também da mídia e industriais seria a base de melhores políticas de apoio e à remoção de barreiras administrativas [3]. Políticas de apoio específicas precisam ser criadas para desencadear o crescimento da fotovoltaica nesses países.

### **1.3 Economia do Hidrogênio**

Do desafio de encontrar formas eficientes de produzir, distribuir e utilizar a energia que melhoram a qualidade de vida, sem ameaçar o meio ambiente e o clima ou prejudicar as relações geopolíticas, nasce a visão da Economia do Hidrogênio [13].

O hidrogênio é um vetor energético com teor zero de carbono. Assim como a eletricidade, o hidrogênio pode ser produzido a partir de todas as fontes de energia, como a biomassa, a energia eólica e solar, energia nuclear e combustíveis fósseis com sequestro de carbono [14]. Sua combustão produz apenas calor e água sem poluentes ofensivos ou dióxido de carbono. O hidrogênio pode ser combinado com o oxigênio em reações eletroquímicas em uma célula a combustível para produzir eletricidade. Um vetor energético limpo, versátil que permite muitos usos, incluindo iluminação, refrigeração, comunicação, processamento de informação e transporte. A elevada eficiência de conversão das células a combustível, até 60%, torna-os atrativos em comparação com alternativas de geração elétrica baseados em combustíveis fósseis, com eficiência de cerca de 34%, em média, e adiciona um recurso para o argumento ambiental

para o hidrogênio - não só é livre de poluentes e gases de efeito estufa, mas também utiliza consideravelmente menos energia primária para um determinado uso de energia [13].

A economia do hidrogênio pode ser considerada como uma rede de processos químicos que produz hidrogênio através da reforma de combustíveis fósseis, conversão de biomassa e eletrolítica, biofotolítica ou termoquímica da água; armazenamento químico ou físico de hidrogênio; e conversão da energia contida no hidrogênio armazenado em energia elétrica e calor, no ponto de utilização [15]. As formas de geração, armazenamento e uso do hidrogênio são ilustradas na Figura 2. Para o hidrogênio se tornar um combustível eficiente, sustentável e ambientalmente amigável serão necessários inovação e desenvolvimento dos meios para a sua produção, armazenamento e uso [13].



Figura 2 – Formas de geração, armazenamento e uso do hidrogênio

Ao longo da última década, muitos trabalhos têm procurado desenvolver, modificar e evoluir a visão original de John Bockris [16] de uma economia do hidrogênio, refletindo sobre os recentes contextos ambiental, de recursos e político-econômico e desenvolvimentos tecnológicos [17].

Para identificar as direções necessárias e diminuir significativamente as lacunas de pesquisa, o seminário *Basic Energy Sciences (BES) Workshop on Hydrogen Production, Storage, and Use* relativo às necessidades básicas de pesquisa para a Economia do Hidrogênio, foi realizado em maio de 2003. Criou-se então o estudo “*Basic Research Needs for the Hydrogen Economy*” [18] ou “Pesquisas Básicas Necessárias para a Economia do Hidrogênio”, que teve

como principal objetivo identificar as necessidades e oportunidades de pesquisas em geração, armazenamento e uso de hidrogênio com foco em novas, emergentes e cientificamente desafiadoras áreas com potencial para causar impacto na ciência e tecnologia.

Segundo o estudo “*Basic Research Needs for the Hydrogen Economy*” [18], muitas das barreiras técnicas para uma economia do hidrogênio comercialmente viável abrangem as áreas funcionais de produção, armazenamento e utilização. Superar esses obstáculos requer uma abordagem integrada, em que os avanços científicos em uma área estimulem a inovação em outras. Tal abordagem integrada de investigação destaca direções de investigação transversais e promove esforços interdisciplinares amplos, bem como uma forte coordenação entre as ciências básicas e aplicadas e a cooperação entre as instituições competentes. Ainda segundo o estudo, a economia do hidrogênio oferece uma visão convincente de um futuro de energia que é ao mesmo tempo abundante, limpa, flexível e segura. Esta visão de um fluxo de energia, originário do sol, que flui através de hidrogênio como um vetor para realizar o trabalho elétrico, produzindo água como único subproduto, efetivamente aborda os principais desafios energéticos do século 21.

No estudo “*The Hydrogen Fuel Alternative*” (2008) [13], Cabtree e Dresselhaus afirmam que o hidrogênio como combustível limpo aliado à eficiência das células a combustível oferecem uma alternativa atraente aos combustíveis fósseis. Afirmam, porém, que a implantação das células a combustível a hidrogênio em uma escala significativa requer grandes avanços na produção, armazenamento e utilização de hidrogênio.

Apesar de um acordo amplo que o hidrogênio poderá fazer uma contribuição significativa para os objetivos das políticas energéticas, a literatura apresenta fortes divergências sobre a forma que a economia do hidrogênio deve tomar [19].

Em aplicações de transporte, houve avanços significativos na tecnologia das baterias, com íon de lítio e baterias de polímero de lítio tornando disponíveis com muito mais densidade gravimétrica e volumétrica de energia do que as baterias tradicionais de chumbo-ácido [17]. No entanto, o hidrogênio é visualizado em maior ou menor grau como um meio de armazenamento ou vetor energético para fins de transporte em sistemas de energia no futuro, onde as energias renováveis devem desempenhar um papel importante na matriz energética [20].

Tecnologias de hidrogênio são, atualmente, “emergentes”. Em grande parte nas fases experimentais e de projetos de demonstração, buscam um nicho para competir com tecnologias existentes em aplicações estacionárias e móveis [21].

Recentemente, abordagens tem sido investigadas e testadas no contexto da Economia do Hidrogênio, pela transformação da crescente geração “flutuante” de energia elétrica renovável em energia química na forma de hidrogênio devido à crescente demanda por armazenamento de energia [22]. Armazenamento de hidrogênio na forma de *town gas* (gás manufacturado para uso doméstico e industrial) em cavernas de sal tem tido sucesso comprovado em vários projetos de demonstração e pode ser considerado como o uma tecnologia com estado da arte [23].

Hidrogênio pode ser extraído de combustíveis fósseis, como o gás natural e carvão. A tecnologia de reforma do gás natural utiliza vapor de alta temperatura para a reforma do metano em hidrogênio e dióxido de carbono. Esta tecnologia tem sido usada comercialmente por muitos anos em instalações industriais de grande porte, centralizadas [4]. O impacto ambiental, porém é uma grande preocupação, já que a reforma de gás natural em hidrogênio produz tanta poluição e CO<sub>2</sub> quanto queimar o gás diretamente.

A eletrólise da água é um componente-chave para a produção de hidrogênio sustentável e eficiente. Reduzir o consumo de energia, custo e manutenção e aumentar a confiabilidade, durabilidade e segurança são os desafios para a utilização generalizada da eletrólise da água.

Um grande desafio é a produção de hidrogênio por energia solar economicamente competitiva aos combustíveis fósseis [18], um dos possíveis caminhos é a aplicação em conjunto de duas tecnologias, a eletrólise da água e a solar fotovoltaica. Hidrogênio menos dispendioso e altamente puro facilitaria a implantação da tecnologia de células a combustível eliminando caros sistemas de purificação e difundiria o uso de células a combustível de baixa temperatura como as alcalinas e do tipo PEM com necessidades de combustíveis não contaminados por carbono.

No Brasil, é promissora a utilização da energia solar como produção distribuída de energia elétrica e de hidrogênio associado ao uso de células a combustível. Ainda, a crescente demanda energética descompassada à crescente geração intermitente de energia renovável, traz a necessidade de armazenamento de energia. Nestes contextos, o presente trabalho busca participar e contribuir na divulgação e solução destes desafios.

Este trabalho, portanto, a partir de uma visão de Economia do Hidrogênio e sua infinidade de possibilidades, investiga a geração de hidrogênio por eletrólise alcalina da água utilizando a energia solar fotovoltaica. Essa investigação, dedicada a elucidar noções práticas das inerentes características da interação dessas formas de energia, deve contribuir, em diversos

âmbitos - pessoal, social e acadêmico – na introdução dos temas propostos e servir de base para futuros trabalhos que se dediquem à geração de hidrogênio por eletrólise utilizando fontes de energia alternativas.

## **2. OBJETIVOS**

Investigar a produção de hidrogênio por energia solar, especificamente pelo acoplamento direto de um gerador fotovoltaico a um eletrolisador alcalino de água experimental projetado e construído localmente. Entender as características inerentes da interação desses dispositivos e encontrar as eficiências de cada etapa do sistema montado, assim como a eficiência global do processo. Adquirir, por fim, uma noção prática sobre os aspectos relevantes do uso da energia solar fotovoltaica na alimentação de um eletrolisador para produção de hidrogênio.

### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1 O hidrogênio como vetor energético**

Hidrogênio pode ser extraído de combustíveis fósseis, como o gás natural e carvão. Também pode ser extraído de combustíveis renováveis como etanol e outras biomassas, além da água.

##### **3.1.1 Geração de hidrogênio por combustíveis fósseis**

O desenvolvimento de métodos de seqüestro de carbono seguros, efetivos e econômicos, são vitais para assegurar o uso das fontes energéticas fósseis baseadas em carbono para geração de hidrogênio, durante uma transição para fontes mais limpas e seguras [18].

Sequestro e captura de carbono envolve a implementação dos seguintes processos de forma integrada: a separação de CO<sub>2</sub> a partir de misturas de gases (por exemplo, os gases de combustão de uma estação de energia ou um fluxo de CO<sub>2</sub>) e a compressão deste CO<sub>2</sub> ao estado *liquid-like*; o transporte do CO<sub>2</sub> para um local de armazenagem adequado, e injeção do CO<sub>2</sub> numa formação geológica, onde é retido por uma mecanismo de captura natural (ou modificado) e monitorizado [24].

Apesar de haver a possibilidade de se produzir hidrogênio em larga escala através da reforma do gás natural ou outras reservas de carbono, o hidrogênio gerado não é suficientemente puro para certos usos, como em células a combustível de baixas temperaturas, por estar contaminado por carbono. Essa contaminação acaba levando à adição de mais etapas no processo de reforma e agregando custos e complexidade ao sistema de geração e/ou uso de hidrogênio [18].

##### **3.1.1 Geração de hidrogênio sem emissão de CO<sub>2</sub>**

Tecnologias de geração de hidrogênio sem emissão de CO<sub>2</sub> devem explorar diversas fontes de energia, que compreendem a adoção do sol e a energia nuclear [18]. Estes podem se dividir em produção por reforma de biocombustíveis líquidos, gaseificação de biomassa, usinas térmicas (eletrólise de alta temperatura e ciclo termoquímico), eletrólise da água, quebra fotoeletroquímica da água e biológica [4].

Reforma de biocombustíveis líquidos. Líquidos provenientes de biomassa podem ser reformados para hidrogênio utilizando tecnologias de alta temperatura similares aos utilizados para reformar o gás natural. No entanto, alguns líquidos bio-derivados também oferecem a possibilidade de usar processos de reforma de baixa temperatura, o que poderia melhorar significativamente a eficiência do sistema e reduzir o custo do reformador [4]. Todas estas tecnologias podem potencialmente utilizar uma variedade de matérias-primas tais como os açúcares, álcoois de açúcar (tais como o etanol), de bio-óleos, e fluxos de açúcar menos refinados (tal como a celulose de plantas não comestíveis).

Gaseificação de biomassa. Assim como o carvão, a biomassa pode ser utilizada como matéria prima no processo de gaseificação. A gaseificação de biomassa ao invés do carvão minimizaria os impactos de carbono, mas o custo da biomassa e de problemas de abastecimento apresentaria outros desafios. Tecnologias de gaseificação poderão usar carvão ou biomassa como matéria-prima, ou uma combinação dos dois simultaneamente. Co-gaseificação de carvão e de biomassa poderão contribuir para abordar tanto as questões de carbono relacionadas com o carvão, quanto aos problemas de custo e alimentação relacionados à biomassa [4]. Abordagens com captura de carbono são consideradas em uma estratégia de longo prazo nestes processos.

Produção de hidrogênio por usinas térmicas. A geração de hidrogênio a partir de termoelétricas, transformando a energia térmica em elétrica e, posteriormente, essa energia elétrica em hidrogênio e oxigênio através de eletrólise de água tem uma eficiência de 26% (calor-hidrogênio). Essa energia térmica pode vir dos reatores nucleares, usinas de concentração de raios solares ou de combustíveis fósseis associados, preferencialmente, ao sequestro de carbono. A eletrólise a altas temperaturas tem eficiências no processo maiores com relação às eletrolises a temperaturas mais baixas [18]. A altas temperaturas, hidrogênio pode ser produzido separando-o do oxigênio sem a intervenção da eletricidade com maiores eficiências de conversão energética [18]. Qualquer fonte de calor pode ser utilizada para separar a água por meio de ciclos de termoquímicos [13]. As altas temperaturas permitem taxas de reação extremamente rápidas que aceleram significativamente a produção de hidrogênio [4]. Essas temperaturas devem ser superiores a 500°C, alcançadas em usinas de concentração de raios solares, mas não nos reatores nucleares atuais refrigerados à água. Reatores nucleares de altas temperaturas (500°C a 950°C) refrigerados a gás poderão ter um importante papel na geração de hidrogênio [18]. A energia solar pode ser concentrada com espelhos com foco em uma lente especial para gerar temperaturas



próximas a 2.000 °C. Estas temperaturas podem ser usadas para desencadear uma série de reações químicas que separam as moléculas de água para produzir hidrogênio sem gerar emissões nocivas [4].

Eletrólise da água de baixa temperatura. Um caminho promissor para produzir hidrogênio é pela separação da água utilizando energia elétrica (eletrólise), pela aplicação de um potencial elétrico na água misturada a substâncias chamadas eletrólito, para dividi-la em hidrogênio e oxigênio. A eletrólise é menos eficiente do que um caminho químico direto, mas oferece praticamente nenhuma poluição ou subprodutos tóxicos se a corrente elétrica é gerada utilizando energias renováveis. Esta opção, porém, pode ser usada para produção distribuída de hidrogênio em postos de abastecimento [4]. O hidrogênio pode também funcionar como um meio de armazenamento de energia para a energia renovável através da eletrólise usando a eletricidade excedente, quando a geração excede a demanda. Pode ser utilizado, posteriormente, em aplicações de alto valor, como sistemas de co-geração, veículos de passageiros e ônibus, ou pode ser convertido novamente em eletricidade, utilizando células de combustível ou turbinas, quando a demanda excede a geração (pico de demanda) [25]. O hidrogênio também pode ser transportado por grandes distâncias através de gasodutos, potencialmente com maior eficiência e menor custo do que a transmissão convencional de energia elétrica de longa distância convencional, possibilitando a transmissão de energia a partir de instalações de geração renovável em locais remotos.

Produção fotoeletroquímica de hidrogênio. O hidrogênio pode ser produzido diretamente a partir de luz solar e água, utilizando uma classe especial de materiais semicondutores. Esses semicondutores altamente especializados absorvem a luz solar e utilizam a energia da luz para separar diretamente as moléculas de água em hidrogênio e oxigênio.

Hidrogênio biológico. Pesquisas científicas buscam encontrar maneiras de aproveitar os processos biológicos naturais que convertem e armazenam a energia da luz solar, de forma renovável, em hidrogênio. Os caminhos para a geração metabólica de hidrogênio são encontrados em microrganismos unicelulares, tais como algas verdes, cianobactérias, bactérias fotossintéticas e em algumas formas de bactérias fermentativas escuras.

### **3.1.3 Armazenamento do hidrogênio**

O armazenamento de hidrogênio é diferenciado para aplicações de transporte, portátil, estacionário, armazenamento de energia em larga escala [26]. Aplicações estacionárias e portáteis requerem funções de armazenamento com requisitos muito diferentes. Sistemas de armazenamento de hidrogênio utilizados para aplicações estacionárias como aquecimento residencial, geração de energia elétrica e aplicações industriais podem ocupar uma grande área, empregar várias etapas químicas de ciclos de carga/descarga que operam em alta temperatura e pressão, e compensar a cinética lenta com capacidade extra. Armazenamento de hidrogênio para o transporte, porém, deve operar dentro de um volume mínimo e especificações de peso, carga/descarga próxima da temperatura ambiente, fornecer hidrogênio em taxas rápidas o suficiente para locomoção de carros, caminhões e ônibus a longas distâncias. Os requisitos de armazenamento de hidrogênio para aplicações de transporte, assim como outras aplicações portáteis, são muito mais rigorosos e difíceis de alcançar do que aqueles para aplicações estacionárias [18].

O desafio é encontrar um material de armazenamento que satisfaça os três requisitos concorrentes: alta densidade de hidrogênio; a reversibilidade do ciclo de carga/descarga a temperaturas moderadas (70-100 °C) para ser compatível com a atual geração de células a combustível; e rápida cinética de carga/descarga com barreiras energéticas mínimas de energia. Além desses critérios técnicos básicos, meios de armazenamento viáveis deve satisfazer custo, peso, durabilidade e requisitos de segurança [13].

Armazenar hidrogênio como gás comprimido ou líquido são as opções mais viáveis comercialmente hoje, mas sistemas de armazenamento completamente rentáveis ainda têm de ser desenvolvidos [26]. As potenciais vantagens das tecnologias de armazenamento sólido de hidrogênio, ainda em estágios iniciais de desenvolvimento, em comparação com o armazenamento de hidrogênio gasoso e líquido são: menor volume; baixa pressão (maior eficiência energética); saída com maior pureza do hidrogênio.

Hidrogênio gasoso. O método mais comum para armazenar o hidrogênio em forma gasosa é em tanques de aço, apesar de tanques de compósitos leves projetados para suportar altas pressões também estão se tornando cada vez mais comuns. Hidrogênio gasoso arrefecido a temperaturas próximas às criogênicas, é uma outra alternativa que pode ser utilizada para aumentar a densidade de energia volumétrica de hidrogênio gasoso. Em um cenário futuro, onde participação das fontes renováveis na matriz energética deverá ser ampliada, o fornecimento de

energia será fortemente dependente do potencial de armazenamento de alta capacidade de energia de uma forma segura e confiável em intervalos de tempo de vários meses. Uma opção concebível para uso em larga escala do hidrogênio, investigada pelo projeto colaborativo H2STORE financiado pelo governo alemão, é o armazenamento de hidrogênio ou gases sintéticos em grandes estruturas subterrâneas, como cavernas de sal e reservatórios porosos [23].

Hidrogênio líquido. O modo mais comum para armazenar hidrogênio em uma forma líquida é esfriá-lo a temperaturas criogênicas ( $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Outras opções incluem o armazenamento de hidrogênio como um constituinte em outros líquidos, tais como soluções de  $\text{NaBH}_4$ , líquidos orgânicos recarregáveis, ou amônia anidra ( $\text{NH}_3$ ).

Hidrogênio sólido. O armazenamento de hidrogênio em materiais sólidos tem o potencial para se tornar uma forma segura e eficiente de armazenar energia, tanto para aplicações estacionárias e móveis. Existem quatro grupos principais de materiais adequados: carbono entre outros materiais de elevada área de superfície; hidretos químicos reativos à água; hidretos químicos e térmicos; hidretos recarregáveis.

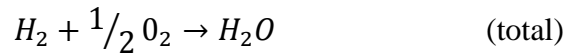
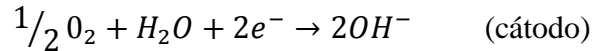
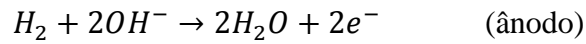
### **3.1.4 Uso do hidrogênio**

Uma vez produzido, o hidrogênio é ambientalmente amigável, flexivelmente convertível para outras formas de energia elétrica, química ou térmica com alta eficiência. O hidrogênio pode ser combinado com o oxigênio nas reações eletroquímicas de uma célula a combustível para produzir eletricidade [13]. Tem potencial para substituir combustíveis fósseis em aplicações de transporte em carros e caminhões leves, produzir energia elétrica para a rede e fornecer eletricidade portátil para a eletrônica pessoal e outras aplicações.

Uma célula a combustível consiste basicamente em uma célula eletroquímica, na qual o abastecimento de um combustível e um oxidante é realizado de maneira externa e contínua. A conversão de energia na célula a combustível ocorre por meio de duas reações eletroquímicas parciais em dois eletrodos, separados por um eletrólito apropriado, ou seja, a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo [27]. Como principais componentes das células a combustível temos o ânodo, eletrodo onde ocorre sua oxidação do combustível, que fornece a interface entre o combustível e o eletrólito, catalisa a reação de oxidação e conduz elétrons para o circuito externo. O cátodo, eletrodo do oxigênio onde ocorre a redução, fornece a

interface entre o oxigênio e o eletrólito, catalisa a reação de redução e conduz elétrons do circuito externo até a reação catódica. O eletrólito transporta espécies iônicas envolvidas nas reações eletrolíticas e previne a condução eletrônica entre os eletrodos (curto circuito).

As semi-reações e a reação global que ocorrem, considerando-se uma célula a combustível alcalina são [28]:



Os elétrons liberados na reação do ânodo passam pelo circuito externo e formam íons  $OH^-$  no cátodo, o íon  $OH^-$  é então transportado pelo eletrólito, como ilustra a Figura 3.

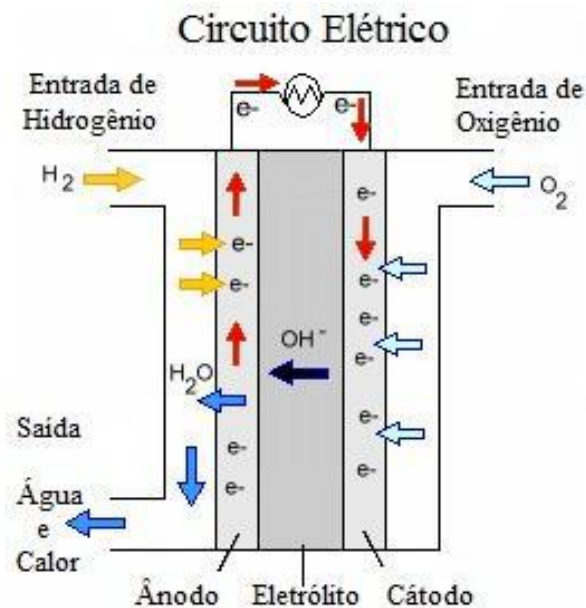


Figura 3 – Princípio básico de funcionamento de uma AFC [29]

As células a combustível têm sua eficiência teórica máxima determinada pelo quociente entre a energia livre de Gibbs reação e a entalpia de reação.

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

onde:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$\Delta H$  representa a energia total da reação e  $\Delta G$  a parte desta energia que pode ser convertida em trabalho elétrico e  $T\Delta S$  em calor irreversível [27].

Existem vários tipos de células de combustível em diferentes estados de desenvolvimento [30]. Essencialmente, a escolha do eletrólito dita a temperatura de funcionamento da célula. Essa temperatura de funcionamento e o seu tempo de vida ditam as propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas dos materiais que são usados nos seus principais componentes (eletrodos, eletrólito, coletor de corrente, etc.).

Célula a Combustível Alcalina. A célula do tipo AFC baseia-se na utilização de um eletrólito alcalino (geralmente KOH) em concentrações entre 3 e 45% [28]. É considerada a mais eficiente de todas as células a combustível. As vantagens de um eletrólito alcalino em comparação a um eletrólito ácido é não haver necessidade de uso de metais nobres como eletrocatalisadores e o ambiente propício à reação no eletrodo do oxigênio, atingindo boa performance. Eletrodos de material de baixo custo poroso podem ser utilizados, como o níquel [31], mas a platina também é utilizada. No entanto, apresenta uma grande desvantagem que ainda impede sua utilização em grande escala, uma sensibilidade para o  $\text{CO}_2$  até mesmo em baixas concentrações, o que prejudica sua operação e diminui sua vida útil. Exigindo, portanto, o combustível hidrogênio e oxigênio com alto grau de pureza [29]. Esforços contínuos têm demonstrado que a concentração de  $\text{CO}_2$  pode ser reduzida a um nível aceitável, por um certo número de métodos viáveis, tais como: absorção, adsorção, processo eletroquímico, circulação de eletrólito, utilização de hidrogênio líquido e utilização de membranas de permuta aniônicas sólidas. O tempo de vida da AFC poderia atingir até 5000 horas [32].

Célula a Combustível de Membrana Polimérica Condutora de Prótons. A célula com membrana condutora de prótons (ou PEM, *Polymer Exchange Membrane*) é a célula com o princípio de funcionamento mais simples entre todas. Possui um eletrólito em estado sólido que é muito eficaz na permuta dos íons positivos entre o ânodo e o cátodo [30]. O eletrodo da PEMFC é constituído por partículas de carvão ativo ("carbon black") com platina ancorada na sua superfície. Essas partículas de carvão são recobertas pelo próprio material da membrana, maximizando a interface trifásica, gás, condução eletrônica e iônica. Estes eletrodos são chamados de eletrodos de difusão gasosa [27].

Célula a Combustível de Metanol Direto. Uma solução teoricamente favorável para o problema do abastecimento de hidrogênio é a utilização de metanol como combustível. Isso pode

ser feito nas células a combustível de metanol direto (*direct methanol fuel cell*) (DMFC), que, ao invés de hidrogênio, utiliza o metanol como combustível em sua forma líquida ou vaporizado, diluído com água e nitrogênio. A DMFC apresenta a mesma construção de uma PEMFC, mas o metanol sofre oxidação anódica direta. A DMFC oferece muitas vantagens em aplicações portáteis, como computadores portáteis, telefones celulares e leitores de multimídia pessoais [29].

Célula a Combustível de Ácido Fosfórico. As células a combustível de ácido fosfórico (*phosphoric acid fuel cell*) (PAFC), baseia-se no uso de ácido fosfórico como eletrólito. Os eletrólitos ácidos são preferidos por não apresentarem sensibilidade ao  $\text{CO}_2$  e pela estabilidade relativamente alta do ácido fosfórico quando comparado a outros ácidos [28]. A PAFC utiliza um eletrólito condutor de prótons e as reações que ocorrem no ânodo e no cátodo são as mesmas da célula PEMFC. Na PAFC, as reações eletroquímicas ocorrem em partículas altamente dispersas nos eletrocatalisadores suportados em carbono negro. Tal como acontece com células a combustível PEM, a platina ou ligas de platina é utilizada como catalisador nos eletrodos. O eletrólito é um ácido inorgânico (ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )), concentrado (100%) que, como na PEMFC, tem a função de conduzir os prótons [29].

Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos. As células a combustível de carbonato fundido (*molten carbonate fuel cell*) (MCFC), caracteriza-se pela utilização de eletrólitos formados de uma mistura ou de uma solução de carbonatos fundidos de metais alcalinos, como por exemplo, carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) entre outros, em uma matriz suporte de aluminato de lítio ( $\text{LiAlO}_2$ ). Esse tipo de célula pertence à classe de células a combustível de alta temperatura de operação (aproximadamente  $600^\circ\text{C}$ ) [28]. Por isso é utilizada em aplicações estacionárias de geração de energia elétrica e cogeração [29].

Célula a Combustível de Óxidos Sólidos. As células a combustível de óxido sólido (*solid oxide fuel cell*) (SOFC) apresentam uma propriedade importante da zircônia estabilizada com ítria (YSZ), sendo a zircônia composta por óxido de zircônio e a ítria é composta por óxido de ítrio. A YSZ com aproximadamente 8% em mol de ítria, estabiliza a zircônia por meio da condução de íons de oxigênio a partir de  $800^\circ\text{C}$ . As SOFC pertencem à classe de células a combustível de alta temperatura de operação (entre  $800$  e  $1000^\circ\text{C}$ ) [28].

Aplicações de alta potência (acima de 250 kW) são mais viáveis pelas SOFC. Células a combustível de alta temperatura oferecem eficiência atraente e flexibilidade de combustível,

podendo ser alimentadas com hidrocarbonetos. Também geram maior calor residual, que pode ser usado em aplicações combinadas [33].

Células a combustível estacionárias podem ser utilizadas em uma ampla gama de aplicações comerciais, industriais e residenciais e pode complementar ou mesmo substituir a energia da rede elétrica [25]. Estas células a combustível podem ser sistemas multi-megawatt para geração de energia centralizada em larga escala, pequenas unidades de, por exemplo, um quilowatt, para energia de backup, ou sistemas de um quilowatt a algumas centenas para edifícios e aplicações de geração distribuída, incluindo produção combinada de calor e eletricidade.

Como as células a combustível podem ser independentes da rede, e oferecem alta confiabilidade e baixo nível de emissões, elas estão se tornando uma opção atraente para aplicações críticas de demanda, tais como centrais de dados, torres de telecomunicações, geradores de emergência e sistemas de suporte de vida e de defesa nacional e aplicações de segurança nacional.

Veículos de transporte alimentados por células a combustível tem o potencial de reduzir significativamente a poluição automotiva e produção de gases de efeito estufa, reduzir a demanda por petróleo, e conservar as reservas de combustíveis fósseis [13]. O uso de células a combustível no setor de transportes poderia proporcionar benefícios substanciais e é, talvez, o maior mercado potencial para as células de combustível [25].

Uma grande utilidade para as células a combustível é em aplicações portáteis e móveis em que são necessárias fontes de alimentação compactas e eficientes [25]. As células a combustível podem operar por mais tempo entre reabastecimento ou recarga do que as baterias do mesmo peso e volume [13].

### **3.2 Eletrólise da água**

Eletrólise é um processo eletroquímico onde a energia elétrica é a força motriz das reações químicas. As substâncias em eletrólise são decompostas devido a passagem de corrente elétrica. Hidrogênio é produzido por eletrólise inserindo-se dois eletrodos na água. A molécula da água se divide, produzindo oxigênio no ânodo e hidrogênio no cátodo [34].

A Figura 4 apresenta o desenho esquemático de uma célula eletroquímica. Íons de hidrogênio carregados positivamente migram para o cátodo carregado negativamente, onde são

reduzidos para formar o gás hidrogênio (H<sub>2</sub>). No outro eletrodo, o ânodo, forma-se de maneira análoga o gás oxigênio.

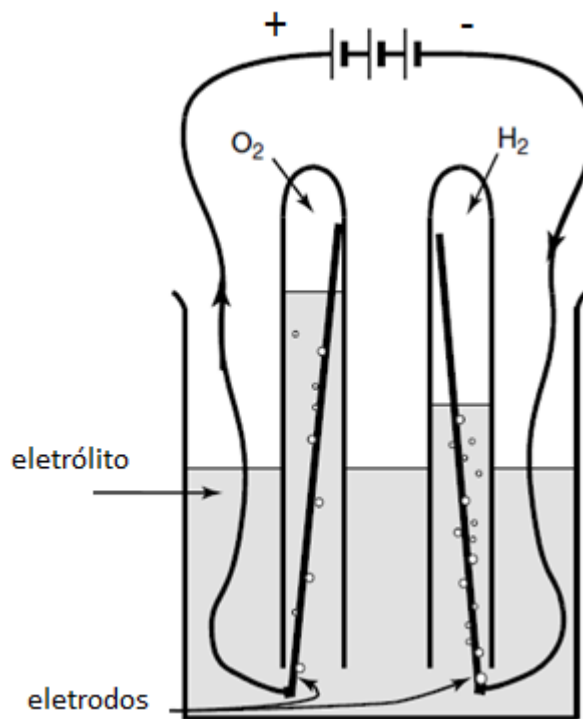
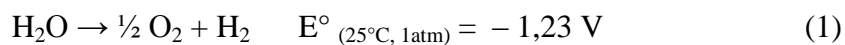


Figura 4 – Desenho de uma célula eletroquímica [35]

Independente da tecnologia empregada, a reação global da eletrólise é a mesma [36]:



A história da eletrólise da água começou na primeira revolução industrial, no ano de 1800, quando Nicholson e Carlisle foram os primeiros a descobrir a possibilidade de decomposição eletrolítica da água [37]. A Tabela 1 apresenta o histórico da geração de hidrogênio por eletrólise de água, que há mais de cem anos é realizada na indústria.



Tabela 1– Histórico da eletrólise [37]

<b>Ano</b>	<b>Evento</b>
<b>1800</b>	Nicholson e Carlisle descobrem a quebra eletrolítica da água.
<b>1902</b>	Mais de 400 eletrolisadores industriais em operação.
<b>1939</b>	Primeira grande planta de eletrólise em operação – capacidade 10.000Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /h
<b>1948</b>	Primeiro eletrolisador pressurizado por Zdansky/Lonza.
<b>1966</b>	Primeiro sistema de membrana eletrolítica polimérica (PEM) da General Electric
<b>1972</b>	Primeira unidade de eletrólise por sólido óxido construída.
<b>1978</b>	Primeiros sistemas alcalinos avançados.

Existem três tipos de unidades industriais de eletrólise atualmente: alcalino unipolar, alcalino bipolar e por membrana polimérica condutora de prótons (PEM) [34].

Os eletrolisadores alcalinos envolvem solução aquosa de hidróxido de potássio, usada pela alta condutividade. São divididos em unipolar e bipolar.

Os eletrolisadores alcalinos unipolares (Figura 5) tem eletrodos conectados em paralelo em um tanque. Uma membrana é instalada entre o cátodo e o ânodo, que separa o hidrogênio do oxigênio quando esses gases são produzidos, mas permite a transferência de íons [34]. É a tecnologia mais bem desenvolvida, prestando-se bem a aplicações estacionárias e pressões acima de 25 bar. Os desafios dessa tecnologia são melhoria de eficiência, tempo de vida e custo [38].

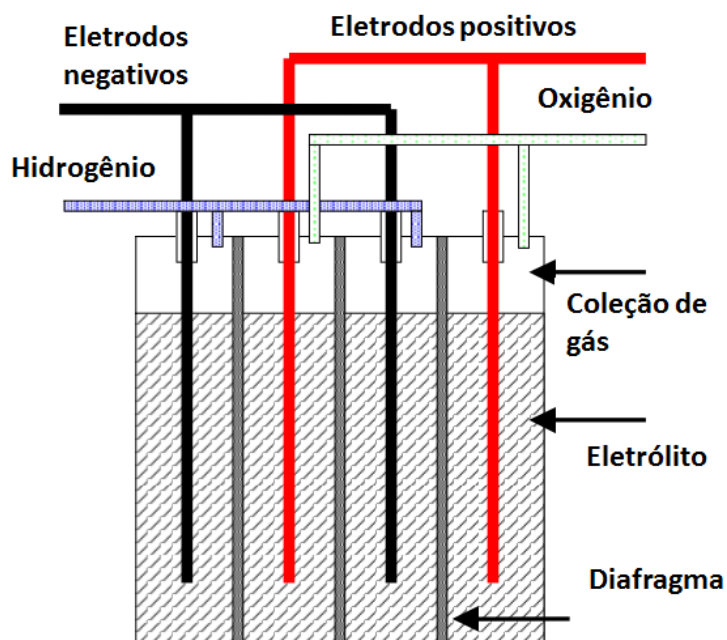


Figura 5 – Desenho de um eletrolisador alcalino unipolar [39]

Os eletrolisadores bipolares são diferenciados pela conexão de células de eletrólises em série, sendo o hidrogênio produzido de um lado da célula e o oxigênio do outro, tendo também uma membrana que separa os eletrodos. A Figura 6 ilustra um eletrolisador alcalino bipolar.

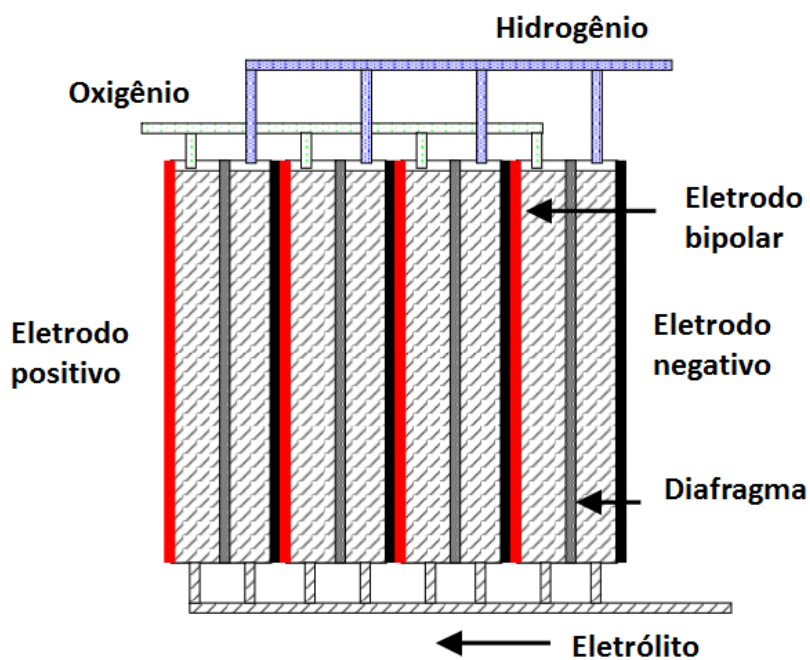
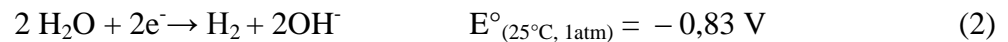


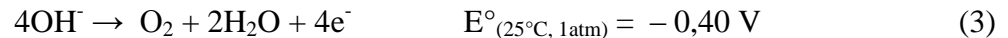
Figura 6 – Desenho de um eletrolisador alcalino bipolar [39]

Em um sistema alcalino a reação para cada eletrodo é:

Geração de Hidrogênio no Cátodo (Alcalina)



Geração de Oxigênio no Ânodo (Alcalina)

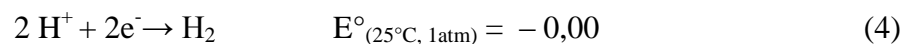


O outro tipo de eletrolisador, do tipo PEM (de Membrana Polimérica Condutora de Prótons), tem como eletrólito uma membrana sólida que conduz íons, ao contrário da solução aquosa dos eletrolisadores alcalinos. A membrana permite que o íon  $\text{H}^+$  a atravesse lado do ânodo para o cátodo, onde forma o hidrogênio. A membrana também faz a separação dos gases hidrogênio e oxigênio. A ausência de corrosão, a alta densidade de corrente e a capacidade de operar em altíssimas pressões (centenas de bar) são as vantagens dessa tecnologia. O maior desafio é o tempo de vida da membrana polimérica condutora de prótons.

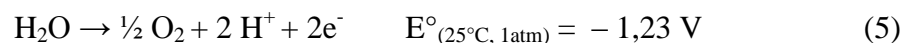
De acordo com Kai Zeng e Dongke Zhang (2012) [40], devido ao preço e à disponibilidade limitada dos metais do grupo da platina, catalisadores que eletrolisadores PEM empregam atualmente, essa tecnologia tem escassas possibilidades de ser empregada na produção de hidrogênio em larga escala. A importância e os avanços recentes no desenvolvimento de catalisadores sem metais do grupo da platina estão prestes a beneficiar mais o campo da eletrólise alcalina do que o de dispositivos PEM. O artigo apresenta os dados originais que demonstram que um eletrolisador alcalino avançado, com performances que rivalizam com os de eletrolisadores PEM sem metais do grupo da platina e com catalisadores de alta estabilidade e durabilidade.

A reação em cada eletrodo difere entre PEM e sistemas alcalinos, sendo as reações para cada eletrodo no sistema PEM :

Geração de Hidrogênio no Cátodo (PEM)



Geração de Oxigênio no Ânodo (PEM)



Cada tipo de eletrolisador requer diferentes equipamentos no processo de eletrólise. Unidades PEM não necessitam de tanques misturadores de KOH já que não há necessidade de solução eletrolítica para esses eletrolisadores. A necessidade de pureza da água também difere entre os eletrolisadores.

As eficiências energéticas de sistemas de eletrólises podem ser definidas pelo poder calorífico superior do hidrogênio dividido pela energia consumida pelo sistema do eletrolisador por massa de hidrogênio produzido,

$$\eta = \frac{PCS}{C_e} \quad (6)$$

onde PCS é o poder calorífico superior do hidrogênio e  $C_e$  a energia consumida por massa de hidrogênio produzido. O poder calorífico superior corresponde à energia liberada quando a água líquida é formada, enquanto que o poder calorífico inferior é a energia liberada na formação do vapor. A eletrólise parte, em eletrolisadores comerciais de água líquida, portanto o poder calorífico superior do hidrogênio foi utilizado na equação [34].

Além dos eletrolisadores alcalinos e PEM, existe a eletrólise a vapor, um sistema de alta temperatura baseado em óxido sólido. Pode ser visto em termos simples como a operação inversa de uma célula a combustível de óxido sólido. A produção de hidrogênio por meio de eletrólise a vapor pode envolver menor consumo de energia elétrica que a eletrólise da água de baixa temperatura, refletindo a melhoria das condições termodinâmicas e cinéticas operacionais em temperaturas elevadas [41]. A Tabela 2 apresenta as principais características dos eletrolisadores já comercializados e em estágio de desenvolvimento.

Tabela 2 – Principais características dos eletrolisadores existentes [38]

<b>Tecnologia</b>	<b>Eletrolisador convencional</b>	<b>Eletrolisador alcalino avançado</b>	<b>Eletrolisador de membrana inorgânica</b>	<b>Eletrolisador PEM</b>	<b>Eletrolisador de vapor /alta temperatura</b>
<b>Estágio de desenvolvimento</b>	Unidades comerciais em grande escala	Protótipos e comercial	Unidades comerciais	Protótipos e comercial	Laboratório e início de comercial
<b>Potencial da célula (V)</b>	1,8 – 2,2	1,5-2,5	1,6-1,9	1,4-2,0	0,95-1,3
<b>Densidade de corrente (A/cm<sup>2</sup>)</b>	0,13-0,25	0,20-2,0	0,2-1,0	1,0-4,0	0,3-1,0
<b>Temperatura (°C)</b>	70-90	80-145	90-120	80-150	900-1000
<b>Pressão (bar)</b>	1-2	Acima de 120	Acima de 40	Acima de 400	Acima de 30
<b>Cátodo</b>	Aço inox ou Ni	Catalisador de Ni	Núcleo de óxido com base de cobalto	Fibra de carbono e Pt	Ni
<b>Ânodo</b>	Ni	Ni ativo	Núcleo de óxido com base de cobalto	Ti poroso com propriedades catalisadoras	Ni-NiO ou Perovisquita
<b>Separador de gases</b>	Asbestos 1,2-1,7 Ohm/cm <sup>2</sup>	Asbestos <100°C PBI-K-titanato depositado em teflon >100°C 0,5-0,7 Ohm/cm <sup>2</sup>	Membrana de ácido poliantimoniaco 0,2-0,3 Ohm/cm <sup>2</sup>	Multicamadas de telas de metal expandido	Nenhum
<b>Eletrólito</b>	25-40% KOH	14-15% KOH	Perfluosulfônico KOH	Membrana ácida sólida de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10-12mm 0,46 Ohm/cm <sup>2</sup>	ZrO <sub>2</sub> estabilizado
<b>Eficiência da célula (GJ H<sub>2</sub> / GJ el)</b>	66-69	69-77	73-81	73-84	81-86
<b>Energia necessária (kWh/Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>)</b>	4,3-5,1	3,8-4,3	4,8	3,6-4,0	2,5-3,5

Há vários benefícios potenciais do uso de eletrólise nos setores de energia. Entre eles a geração de hidrogênio para uso em transporte, a produção de hidrogênio em períodos fora de pico e sua conversão para eletricidade em períodos de pico de demanda, redução da intermitência e

transmissão da produção das energias renováveis. Ainda, há maneiras de reduzir os custos de sistemas de eletrólise com energias renováveis, integrando os sistemas de eletrônica de potência [39]. Ainda no contexto do Brasil, a eletrólise combinada com a fonte de energia renovável e geração de energia de célula a combustível pode melhorar o fornecimento de energia distribuída para áreas remotas, onde a rede elétrica não está presente ou é deficiente e é baseada em combustíveis fósseis [36].

Há oportunidades para reduzir os custos de capital e operacionais do eletrolisador, mas o custo da eletricidade é um fator chave para o custo do hidrogênio. O Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) estabeleceu a meta de custo para o hidrogênio em \$ 2,00-3,00 dólares por quilo para atender o mercado de transporte [39]. A Figura 7 mostra o efeito do custo da energia elétrica no preço do hidrogênio. O gráfico mostra que para as eficiências dos eletrolisadores atuais, para se produzir hidrogênio por menos de \$ 3,00 dólares por quilo, o custo da energia elétrica tem que estar entre 4 e 5,5 centavos de dólar por kWh [34]. Sistemas ideais teriam que ter acesso a preços de eletricidade inferior a \$ 0,075 dólares por kWh, que representa o preço mais alto possível da eletricidade para que eletrolisadores de baixa temperatura possam produzir hidrogênio a \$ 3,00 dólares por quilo. O custo da energia elétrica e a eficiência do eletrolisador têm, portanto, grande efeito no custo de geração de hidrogênio.

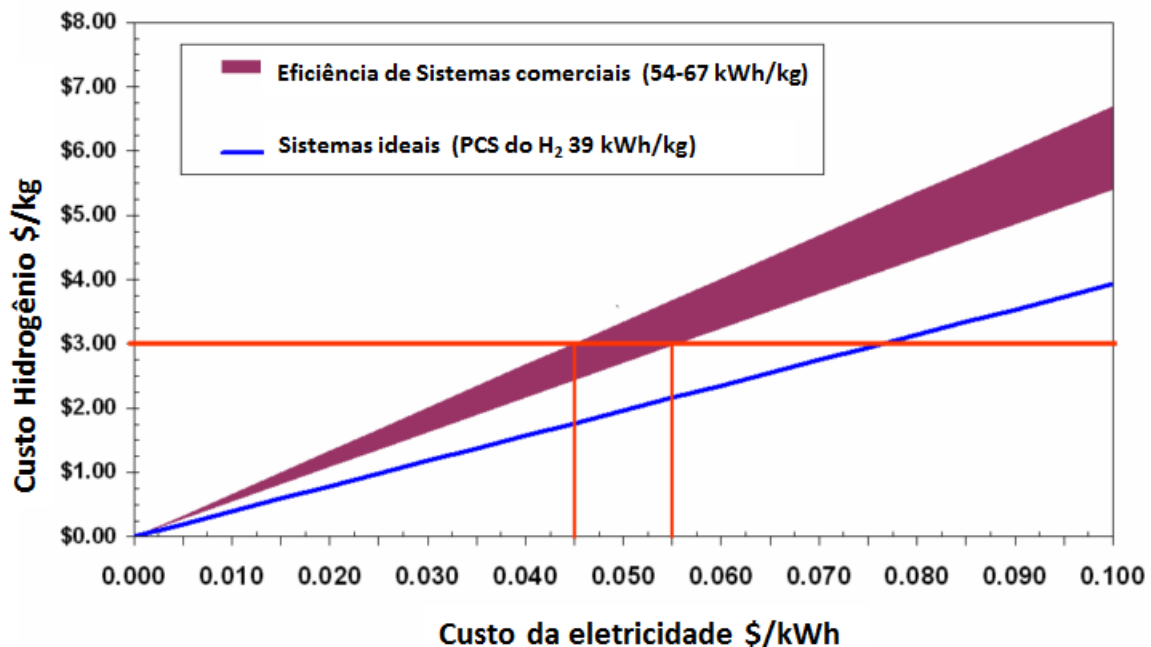


Figura 7 – Custo do Hidrogênio de acordo com o custo da Energia Elétrica [34]

### 3.2.1 Considerações termodinâmicas

Da eletroquímica, diversos termos, equações e conceitos foram elaborados ao longo de mais de dois séculos. Serão apresentados neste item termos, equações e conceitos que auxiliam na compreensão dos fenômenos presentes na eletrólise da água.

Potencial de Eletrodo. O termo potencial de eletrodo combina duas noções básicas: eletrodo e potencial. Um sistema que contenha duas (ou mais) fases de contato, que inclui pelo menos um condutor eletrônico e um iônico, é geralmente considerado como um eletrodo em eletroquímica [42]. Os eletrodos podem ser baseados em metais, ligas, qualquer tipo de semicondutores (ou seja, os óxidos e os sais com condução eletrônica ou mistos, polímeros condutores de elétrons, vários compostos covalentes de metais), e também sobre uma variedade de materiais compósitos. Os condutores iônicos correspondentes são normalmente soluções de eletrólitos, eletrólitos sólidos (particularmente, materiais amorfos e poliméricos) ou fundidos, fluidos supercríticos, e vários sistemas quasi-líquidos.

Eletrodos reais, por vezes, representam sistemas extremamente complexos, que podem incluir várias interfaces, cada uma representa certa queda de potencial. Estas interfaces, em conjunto com as fases em contato, tomam parte no equilíbrio estabelecido no sistema eletroquímico. O potencial do eletrodo é uma das mais importantes de noções termodinâmicas da eletroquímica, o qual descreve o fenômeno de equilíbrio nos sistemas que contêm espécies eletricamente carregadas [42].

A energia livre de Gibbs e a equação de Nerst para eletrólise da água. Para extrair hidrogênio e oxigênio da água uma diferença de potencial mínima ( $E^\circ$ ) na célula eletroquímica deve ser superada e é chamada de potencial de equilíbrio [41], definido pelo equilíbrio das diferenças de potencial do ânodo e cátodo, descrito por :

$$E^\circ = E^\circ_{anodo} - E^\circ_{catodo} \quad (7)$$

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) da reação eletroquímica para a voltagem de equilíbrio é dada pela equação:

$$\Delta G = nFE^\circ \quad (8)$$

onde  $n$  é o número de moles dos elétrons transferidos na reação e  $F$  é a constante de Faraday. Na eletrólise da água,  $E^\circ$  (25 °C) é 1,23 V e a energia livre de Gibbs para mudança na reação é + 237,2 kJ.mol<sup>-1</sup>, que é a quantidade mínima de energia necessária para que a reação

ocorra. A voltagem da célula eletroquímica, neste ponto, é conhecida como potencial reversível [41].

Sob condições ideais reversíveis, a máxima eficiência com relação à fonte de energia elétrica é  $\eta_{\max} = 120\%$ . Para isso, calor deve fluir na célula eletroquímica pelos seus arredores. Quando o potencial na célula assume o valor de 1,48 V (0,25 V acima do potencial reversível) em condições padrões, a célula terá uma eficiência máxima que será  $\eta_{\max} = 100\%$ . Nessas condições a célula não aquece nem resfria. Essa diferença de potencial de 1,48 V denota-se potencial termoneutro. Para potenciais acima desse valor, calor é produzido pela célula eletroquímica e a eficiência de geração de hidrogênio diminui [37].

Eficiência das Células Eletrolíticas. A eficiência energética é comumente definida como a percentagem da produção de energia em relação a entrada total de energia. No entanto, há um número de maneiras de expressar a eficiência da eletrólise, dependendo de como o sistema de eletrólise é avaliado e comparado. Em geral, no sentido eletroquímico, a eficiência de um potencial elétrico aplicado a uma célula de eletrólise pode sempre ser calculado usando a equação:

$$\eta_V = \frac{(E_{\text{anodo}} - E_{\text{catodo}})}{E_{\text{célula}}} \quad (9)$$

O significado físico da equação (9) é a proporção do potencial elétrico efetivo para a eletrólise pelo potencial elétrico total aplicada em toda célula eletrolítica. Pode ser considerada uma boa aproximação da eficiência do sistema de eletrólise [41].

Dupla Camada Elétrica. A maioria dos eventos na eletroquímica tem lugar numa interface, e é por isso eletroquímica interfacial constitui a maior parte da ciência da eletroquímica. Interfaces relevantes aqui são metal - eletrólito líquido, metal- eletrólito sólido, semicondutores - eletrólitos, e a interface entre duas soluções de eletrólitos imiscíveis. Estas interfaces são carregáveis, ou seja, quando o potencial externo é aplicado, ocorre a separação da carga de cargas positivas e negativas sobre os dois lados do contato. Uma interface deste tipo pode acumular energia e ser caracterizada por a capacitância elétrica. Propriedades da interface desempenham um papel crucial na conversão eletroquímica de energia, a eletrólise, eletrocatalise e dispositivos eletroquímicos [43].

O formalismo de Nernst é suficiente quando temos a idealização da superfície do eletrodo da célula galvânica, ou seja, para sistemas reversíveis, sem passagem de corrente elétrica. Nos estudos cinéticos, quando há passagem de corrente, deve-se levar em consideração a estrutura da interface. Na aplicação de um potencial elétrico espera-se a formação de uma dupla



camada elétrica adjacente aos dois lados da interface para o equilíbrio de cargas. No carregamento da dupla camada elétrica não ocorre troca de cargas na interface [28].

Cinética do Eletrodo. A cinética do eletrodo descreve fenômenos na superfície do eletrodo sob a passagem de corrente elétrica [28]. A velocidade da reação no eletrodo é caracterizada pela densidade de corrente – que depende da natureza e pré-tratamento das superfícies dos eletrodos; e pela composição da solução eletrolítica adjacente aos eletrodos. Estes íons na solução próximos aos eletrodos, formam a dupla camada elétrica sob o efeito do eletrodo. Finalmente, a velocidade da reação depende do potencial de eletrodo, caracterizado pelo sobrepotencial da reação. O estudo da cinética de eletrodos procura estabelecer uma relação macroscópica entre a densidade de corrente, o sobrepotencial de superfície e da composição da solução eletrolítica adjacente à superfície do eletrodo [41].

Corrente de intercâmbio. De acordo com a lei de Faraday, o número de moles das espécies eletrolisadas,  $N$ , é dado por:

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (10)$$

onde  $Q$  é o número de mols de elétrons consumidos na reação de eletrodo,  $F$  é a constante de Faraday [41]. A taxa de eletrólise pode ser expresso como:

$$\frac{dN}{dt} \quad (11)$$

$dQ / dt$  pode ser considerado como a corrente farádica  $i$ . Geralmente a área da superfície à qual a reação tem lugar deve ser levada em conta. A taxa da reação de eletrólise pode ser expresso como:

$$\frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (12)$$

onde  $j$  é a densidade de corrente. A constante de velocidade de uma reação química pode ser, em geral, expressa pela equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{E_A}{RT}} \quad (13)$$

onde,  $E_A$  representa a energia de ativação em  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ,  $A$  é o fator de frequência.  $R$  é a constante do gás, e  $T$  é a temperatura de reação. Embora a equação seja simplificada, ela revela a relação entre a energia de ativação e a constante de velocidade [41].

Para uma reação de um passo e um elétron, através da relação entre a corrente e a taxa de reação, a dependência da densidade de corrente sobre o potencial de superfície e da

composição da solução eletrolítica adjacente à superfície do eletrodo é determinada pela equação de Butler-Volmer:

$$i = i_{catodo} - i_{anodo} = F A k^0 (C_0(0, t) e^{-\alpha f (E - E^0)} - C_R(0, t) e^{f(1-\alpha)(E - E^0)}) \quad (14)$$

onde A é a área de superfície do eletrodo através do qual a corrente passa,  $k^0$  é a constante padrão de taxa padrão, refere-se ao coeficiente de transferência, seu valor situa-se entre 0 e 1, para esta reação de um elétron, f é a relação F / RT. t e 0 no suporte são, respectivamente, o tempo específico em que ocorre esta corrente e a distância do eletrodo. Para a meia reação R1,  $C_0(0, t)$  representa a concentração das espécies de reação no cátodo no estado oxidado, enquanto  $C_R(0, t)$  é a concentração do produto de reação que se encontra no estado reduzido. A equação de Butler-Volmer pode ser simplificada como:

$$i = i_0 (e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta}) \quad (15)$$

$i_0$  é conhecida como a densidade de corrente de intercâmbio, que é a corrente da reação reversível. A taxa da eletrólise pode ser expressa por corrente ou densidade de corrente. A velocidade da reação também pode ser diretamente determinada pelo sobrepotencial, que depende de inúmeros fatores. Um dos fatores importantes é a energia de ativação, a  $E_A$ , que é fortemente influenciada pelo material de eletrodo. Para reduzir as energias de ativação das reações de eletrodos, ou reduzir o sobrepotencial, portanto, é necessário considerar como eles estão relacionados com os materiais de eletrodo e configurações de superfície [41].

Eletrocatalise. O fenômeno da eletrocatalise pode ser definido como a aceleração de uma reação de eletrodo por uma substância que não é consumida na reação global, ou seja, ocorre quando, em um mesmo sobrepotencial, uma reação eletroquímica processa-se com velocidades diferentes [28].

Eletrocatalisadores facilitam a transferência de carga ou a reação química, reduzindo a energia de ativação da reação. O papel do electrocatalisador é efetuado pela estrutura eletrônica dos eletrodos. Na reação de evolução de hidrogênio, Ni, Pd, Pt com configurações eletrônicas  $d^8s^2$ ,  $d^{10}s^0$  e  $d^9s^1$ , apresentam valores mínimos de sobrepotencial e Zn, Cd, Hg com configuração eletrônica  $d^{10}s^2$  mostrando valores máximos de sobrepotencial [41].

Normalmente, a etapa de transferência de elétrons, que envolve adsorção, é a determinante da reação eletroquímica global. A seleção de um eletrocatalisador apropriado para uma dada reação é feita comparando-se os resultados de curvas de polarização obtidas com

estudos experimentais. O melhor eletrocatalisador é aquele que apresentar uma maior taxa de reação, ou seja, uma maior densidade de corrente sob o mesmo sobrepotencial [28].

### 3.2.2 Analogia da célula eletrolítica com um circuito elétrico

K. Zeng e D. Zhang, no estudo *Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications*, 2010 [41], apresentaram uma analogia entre circuito elétrico e as células eletrolíticas. A partir dessa analogia é possível compreender o comportamento de um circuito elétrico em que células eletrolíticas fazem parte da composição.

Para que a reação eletroquímica de eletrólise da água aconteça, algumas barreiras devem ser superadas pela fonte de energia. Tipicamente, essas barreiras incluem, como apresentado na Figura 8, a resistência elétrica do circuito, as energias de ativação das reações eletroquímicas que ocorrem sobre as superfícies dos eletrodos, a disponibilidade de superfícies do eletrodo, devido à cobertura parcial formada por bolhas de gás e as resistências à transferência iônica no interior da solução de eletrólito [41]. Essas barreiras são analisadas no contexto da termodinâmica e cinética, bem como nos princípios dos processos de transporte.

A Figura 8 apresenta as resistências (barreiras) em um sistema típico de eletrólise de água. A primeira resistência  $R_1$  é a resistência do circuito elétrico externo, incluindo a fiação e as conexões no ânodo.  $R_{\text{ânodo}}$  é originada a partir do sobrepotencial da evolução da reação de oxigênio na superfície do ânodo.  $R_{\text{bolhas O}_2}$  é a resistência devido a uma cobertura parcial do ânodo pelas bolhas de oxigênio, que dificulta o contato entre o ânodo e o eletrólito. As resistências da membrana e do eletrólito estão assinaladas como  $R_{\text{ions}}$  e  $R_{\text{membrana}}$ , respectivamente. Da mesma forma,  $R_{\text{bolhas H}_2}$  representa o bloqueio do cátodo por bolhas de hidrogênio;  $R_{\text{cátodo}}$  é a resistência causada pelo sobrepotencial da reação de evolução para o hidrogênio e  $R'_1$  é a resistência elétrica das ligações ao cátodo. Somando-se todas, chega-se a uma resistência total. Essas resistências foram divididas em três categorias: resistências elétricas, resistências relacionadas ao transporte e resistência das reações eletroquímicas.

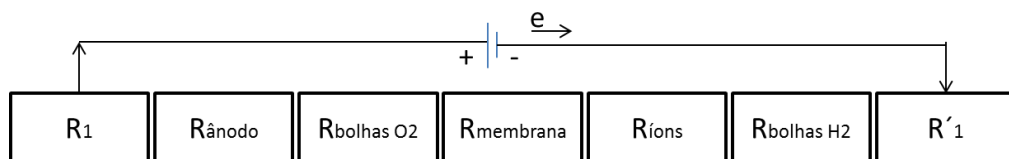


Figura 8 - Analogia da célula de eletrólise da água com circuito elétrico [41]

Resistências elétricas. As resistências elétricas podem ser calculadas usando a lei de Ohm:

$$R = \frac{V}{i} \quad (16)$$

em que  $i$  é a corrente e  $V$  é o potencial aplicado apenas no circuito. Ou, podem ser calculadas a partir da equação física:

$$R = \frac{L}{kA} \quad (17)$$

em que  $L$ ,  $k$  e  $A$  são o comprimento, a condutividade específica e área da seção transversal do condutor, respectivamente.  $R_1$  e  $R'_1$  pertencem a essa categoria [41].

Resistências relacionadas ao transporte. Estas são as resistências físicas experimentadas no processo de eletrólise, tais como bolhas de gás, que cobrem as superfícies do eletrodo e as presentes na solução do eletrólito, as resistências à transferência iônica no eletrólito e, devido à membrana utilizada para a separação de gases.  $R_{\text{bolhas O}_2}$ ,  $R_{\text{ions}}$ ,  $R_{\text{membrana}}$  e  $R_{\text{bolhas H}_2}$  são consideradas resistências de transporte. Ambas as resistências elétricas e resistências de transporte causam a geração de calor de acordo com a lei de Joule e fenômenos de transporte gerando, portanto, perda de eficiência no processo de eletrólise [41].

Resistência das reações eletroquímicas. As resistências das reações ocorrem devido aos sobrepotenciais necessários para ultrapassar as energias de ativação das reações de formação de hidrogênio e de oxigênio na superfície do cátodo e do ânodo, as quais provocam diretamente o aumento do potencial total da célula. Estas são as barreiras de energia inerentes das reações, determinando a cinética das reações eletroquímicas [41].

Sobrepotencial e resistências para a célula eletrolítica. O potencial da célula eletrolítica contém as reações do ânodo e do cátodo. Para compreender o sobrepotencial, é necessário identificar as contribuições de cada reação, no ânodo e no cátodo e os fatores que o influenciam. Como mostrado na Figura 9, um aumento na temperatura resulta em uma diminuição no sobrepotencial para a mesma densidade de corrente [41].

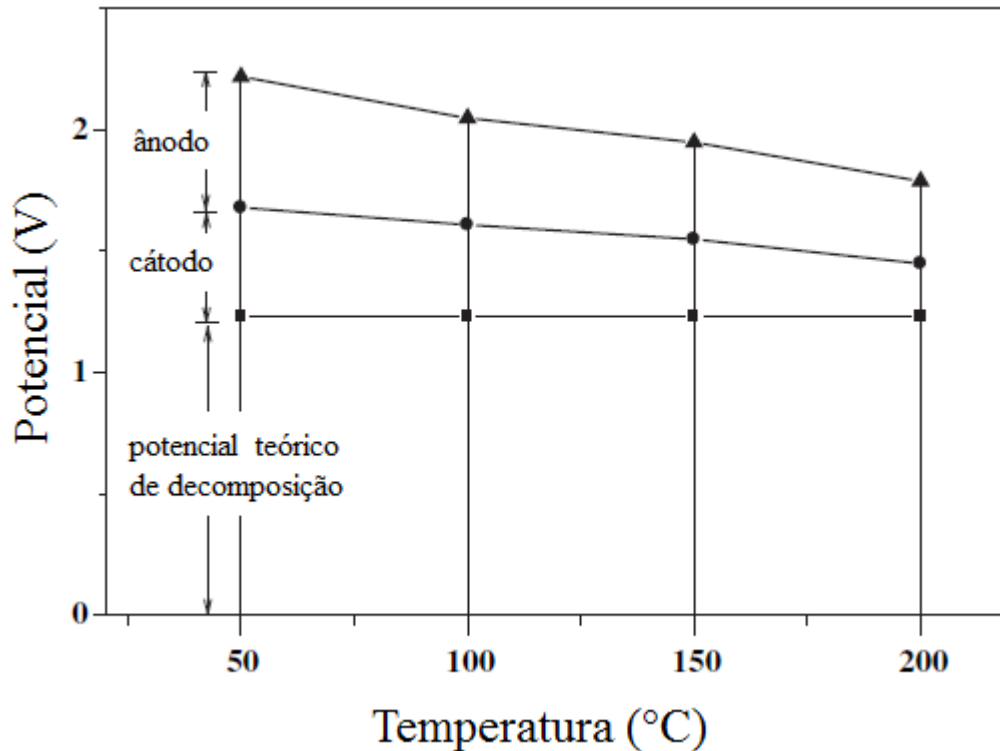


Figura 9 – Variação do sobrepotencial com a temperatura [41]

A Figura 10 apresenta a variação do sobrepotencial em função da densidade de corrente. Como pode ser visto, os sobrepotenciais de evolução de hidrogênio e oxigênio são as principais fontes das resistências da reação. Outras resistências em altas densidades de corrente, são as perdas ôhmicas no eletrólito, que incluem as resistências das bolhas, do diafragma e de transferência iônica. Entender essas resistências abre oportunidades para melhorar a eficiência da eletrólise da água.

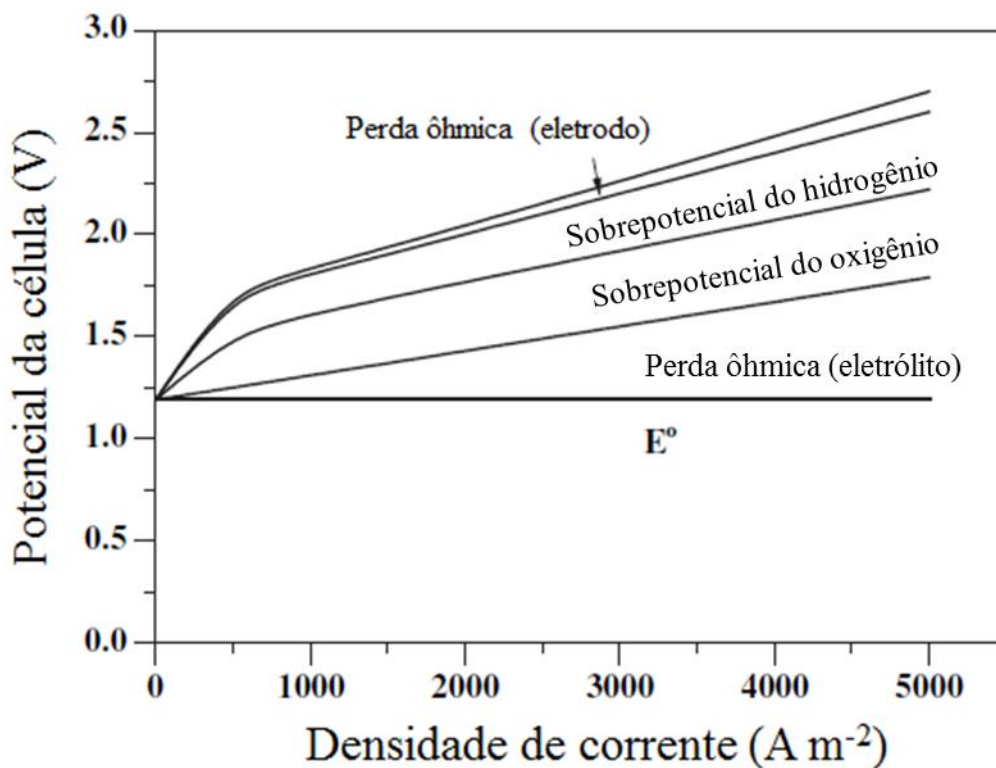


Figura 10 – Variação do sobrepotencial da célula com a densidade de corrente [41]

Ao dividir o sobrepotencial pela densidade de corrente, todas as resistências podem ser unificadas na unidade de Ohm. Com isso, é possível comparar as perdas de energia causadas por resistências diferentes, como ilustrado na Figura 11, onde “ $V_{\text{perda, eletrólito}}$ ” inclui as perdas de energia devido às bolhas de gás no eletrólito e resistências à transferência de íons. As perdas de energia causadas pelas resistências da reação aumentam de forma relativamente lenta, com o aumento da densidade de corrente. A perda de energia no circuito elétrico é relativamente pequena. No entanto, a perda de energia devido à resistência de transferência iônica no eletrólito se torna mais significativa em densidades de corrente mais elevadas. A perda de energia devido à cobertura das bolhas nas superfícies dos eletrodos deve ser considerada como principal contribuição para a perda total de energia. Portanto, minimizar o efeito da formação de bolhas traz melhoria da eficiência da eletrólise [41].

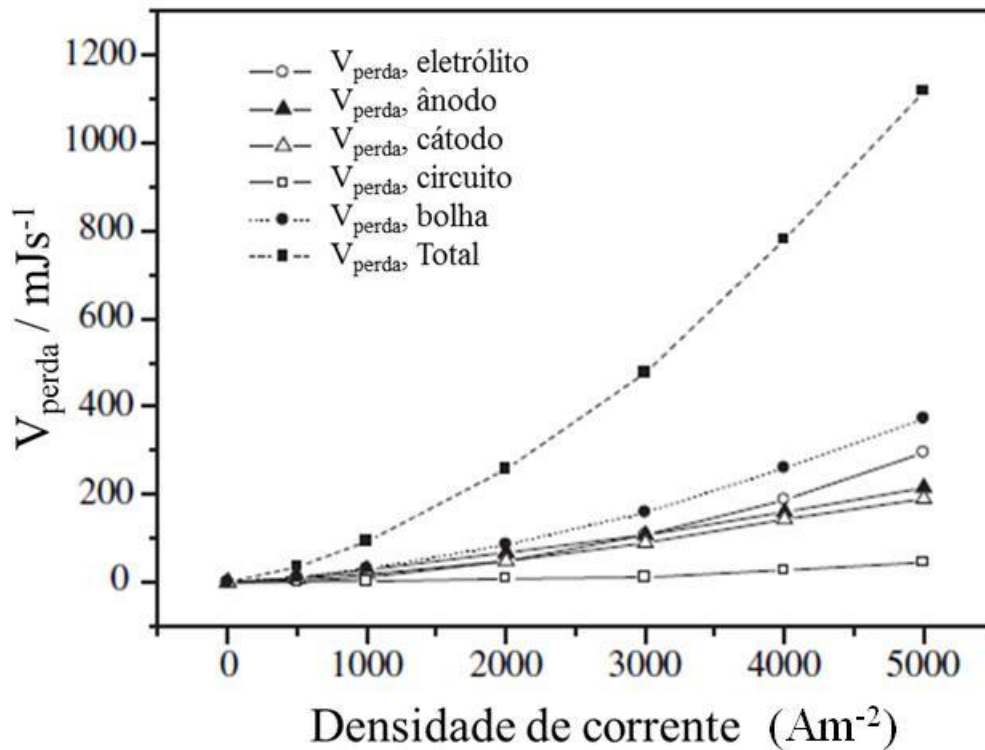


Figura 11 - Perda de energia causadas pela resistência da reação, ôhmicas, iônicas e de formação de bolhas [41]

### 3.2.3 Parâmetros de construção de um eletrolisador alcalino

K. Zeng e D. Zhang (2010) [41], analisaram e evidenciaram parâmetros a serem levados em conta na construção de um eletrolisador alcalino.

Eletrodos. Eletrodos adequados evitam reações indesejadas que poderiam produzir impurezas no gás hidrogênio. A estabilidade do material do eletrodo é essencial para a longevidade dos eletrolisadores para minimizar os custos de operação e manutenção do ponto de vista econômico. Os eletrodos funcionam em ambientes muito corrosivos alcalinos, portanto a necessidade de serem resistentes aos ataques alcalinos. Metais nobres têm a resistência do alcalóide e elevadas atividades eletroquímicas, mas são muito caros para certos tipos de aplicação. Metais de transição, tais como ferro e cobre possuem boas atividades eletroquímicas, mas são menos resistentes aos ataques alcalinos. O níquel é o melhor material de eletrodo para a eletrólise da água alcalina com boa resistência do alcalóide, boa atividade eletroquímica e baixo custo. Em certa medida, o próprio material do eletrodo é um catalisador, influenciando na energia

de ativação da reação eletroquímica. No entanto, uma camada dopada ou revestida mais estável e ativa é normalmente utilizada no projeto de um eletrodo para eletrólise alcalina.

Eletrólito. O tipo e concentração do eletrólito são também importantes na eletrólise devido à transferência iônica no eletrólito. Boa condutância de um eletrólito ajuda a transferência iônica na solução. A concentração de eletrólito também desempenha um papel importante na determinação da resistência elétrica do eletrólito. Hidróxido de potássio 25-30% é amplamente adotado em eletrolisadores comerciais.

Membrana separadora de gases. A mistura dos gases hidrogênio e oxigênio pode ser explosiva e deve ser evitada através do desenho da construção e das membranas separadoras que permitem a passagem de íons ou elétrons e não de átomos de hidrogênio e oxigênio.

Sobrepotencial. O sobrepotencial deve ser mantido baixo, de modo a maximizar a eficiência e minimizar a produção de calor. Por outro lado, quanto menor o sobrepotencial mais lenta será a reação, de modo que existe uma relação de compromisso. Uma das melhores maneiras de aumentar a corrente sem aumentar o sobrepotencial é aumentar as áreas de contato entre os eletrodos e o eletrólito.

Densidade de corrente. A densidade de corrente de funcionamento é outro parâmetro relacionado com a eficiência energética diretamente. Eletrolisadores de água convencionais apresentam densidades de corrente entre 1000-3000 A.m<sup>-2</sup>. A densidade de corrente determina a taxa de geração de hidrogênio. Maior densidade de corrente significa uma maior taxa das reações eletroquímicas. No entanto, a formação mais rápida de bolhas, resultante do aumento da taxa de produção de gás, irá aumentar sobrepotencial devido à perda ôhmica relativa à formação das bolhas. Conseqüentemente, a densidade de corrente de funcionamento deve ser mantida dentro de uma determinada faixa de compromisso entre as taxas de produção de gás e a eficiência energética.

Temperatura. A maioria dos eletrolisadores de água alcalinos convencionais são projetados para funcionar a uma temperatura em torno de 80-90 °C. O potencial de equilíbrio diminui à medida que a temperatura aumenta. No entanto, quanto maior a temperatura de operação, maior a perda de água devido à evaporação e maiores as exigências para os materiais quanto à integridade estrutural. Além disso, a administração de calor e o material específico do diafragma trazem mais problemas de engenharia a temperaturas de operação mais altas.



Pressão. Dependendo da utilização final do hidrogênio, a pressão à qual o eletrolisador opera pode ser superior à pressão atmosférica. As células de pressão elevadas funcionam com 3,5 MPa reduzindo o tamanho das bolhas, minimizando a perda ôhmica. Geralmente, a eficiência de células pressionadas não é significativamente superior ao das células de pressão ambiente. Ambientes pressurizados aumentam as proporções de gás dissolvido e requerem um diafragma específico.

Eficiência. Do ponto de vista de energia líquida, uma eficiência de cerca de 50% para a eletrólise da água baixa temperatura alcalina é alcançada em eletrolisadores comerciais.

Capacidade. A capacidade de geração de hidrogênio de um eletrolisador é um parâmetro importante para avaliar o desempenho de um eletrolisador. De acordo com a necessidade de energia ou de hidrogênio, eletrolisadores de diferentes escalas são projetados para atender as diferentes necessidades dos usuários finais. Comercialmente, um eletrolisador pode variar desde alguns kW vários para várias centenas de MW, em termos de consumo de energia.

As atuais tendências de pesquisa de eletrólise da água alcalina são discutidas a partir de vários aspectos, incluindo eletrodos, eletrólitos, o transporte iônico e formação de bolha [41]. Existem muitas tentativas para tornar a produção eletrolítica mais eficiente, entre elas a redução da energia necessária para o processo eletrolítico de água em diferentes abordagens, como geometria, desenvolvimento de novos materiais de diafragma e, especialmente, o desenvolvimento de novos materiais eletrocatalíticos para os eletrodos [44].

A desativação é o problema principal do material do eletrodo, mesmo se este for níquel. O mecanismo de desativação dos eletrodos de níquel é a formação de uma fase de níquel-hidreto na superfície dos eletrodos de níquel, devido à elevada concentração de hidrogênio [41]. O revestimento de ferro, assim como outros materiais impedem a formação da fase de hidreto de níquel e, portanto, impede a desativação do eletrodo, assim como podem melhorar a eficiência e estabilidade de desprendimento tanto do hidrogênio como do oxigênio.

O objetivo dos estudos em eletrocatalise é reduzir o potencial aplicado à célula eletrolítica, a fim de reduzir o custo operacional [44]. O papel do eletrocatalisador é efetuado na estrutura eletrônica do eletrodos. Ligas, com diferentes distribuições eletrônicas no metal, são adotadas para melhorar a atividade dos eletrodos. Por exemplo, a adoção da liga de molibidênio e de platina teve um aumento significativo na eficiência eletrolítica em comparação aos componentes individuais e materiais catódicos convencionais [41].

O consumo de energia durante a eletrólise da água foi significativamente reduzido pelo efeito da ativação iônica através da adição de pequenas quantidades de compostos de ativação no eletrólito [41]. Por V. Nikolic, et al. (2010) [44], foi apresentada uma redução nos requisitos de energia por unidade de massa de hidrogênio produzido em cerca de 15%, em relação ao sistema não ativado, para uma série de densidades de corrente em uma grande faixa de temperatura, adicionando ativadores iônicos baseados em cobalto e tungstênio diretamente no eletrólito durante o processo eletrolítico.

A formação de bolhas e seu transporte são as principais causas de perdas ôhmicas extras. Não só a dissolução do gás, mas também a interface do gás entre os eletrodos e eletrólitos levam resistências à eletrólise da água. A redução do tempo de residência das bolhas na superfície dos eletrodos leva à redução de perdas [41]. Pode ser alcançada pela adição de materiais hidrófilos no eletrodo ou pela adição de surfactantes para reduzir a tensão superficial, o que pode reduzir o tamanho da bolha ou acelerar sua saída; ou pela circulação do eletrólito para varrer as bolhas nas superfícies dos eletrodos, beneficiando também a transferência de massa do eletrólito e eliminando as diferenças de concentração no eletrólito.

### **3.3 Energia solar fotovoltaica**

Tendo em vista tratar-se de uma energia limpa e renovável, podendo ser utilizada próxima ao local de consumo, baseada em uma fonte inesgotável, o sol, a energia solar fotovoltaica vem firmando-se como uma das mais promissoras para atender a demanda energética dos próximos anos.

#### **3.3.1 Recurso solar**

A radiação solar que atinge o topo da atmosfera terrestre provém da região da fotosfera solar que é uma camada tênue com aproximadamente 300 km de espessura e temperatura superficial da ordem de 5800 K. Dados recentes da WMO (*World Meteorological Organization*) indicam um valor médio de 1367 W/m<sup>2</sup> para a radiação extraterrestre [45]. A radiação solar é radiação eletromagnética que se propaga à velocidade da luz, podendo se observar aspectos ondulatórios e corpusculares. Em termos de comprimentos de onda, a radiação

solar ocupa a faixa espectral de  $0,1\mu\text{ m}$  a  $5\mu\text{ m}$ , tendo uma máxima densidade espectral em  $0,5\mu\text{ m}$ , que é a luz verde.

Pela teoria corpuscular ou fotônica, através da mecânica quântica, é determinada a potência emissiva espectral do corpo negro em termos de sua temperatura e do índice de refração do meio em que está imerso. A conversão direta da energia solar em eletricidade também é explicada por esta teoria [45]. A parcela absorvida dá origem, conforme o meio material, aos processos de fotoconversão e termoconversão [46]. A Figura 12 apresenta a parcela da energia solar correspondente à possível conversão fotovoltaica (ultravioleta) e termoeétrica (Infravermelho).

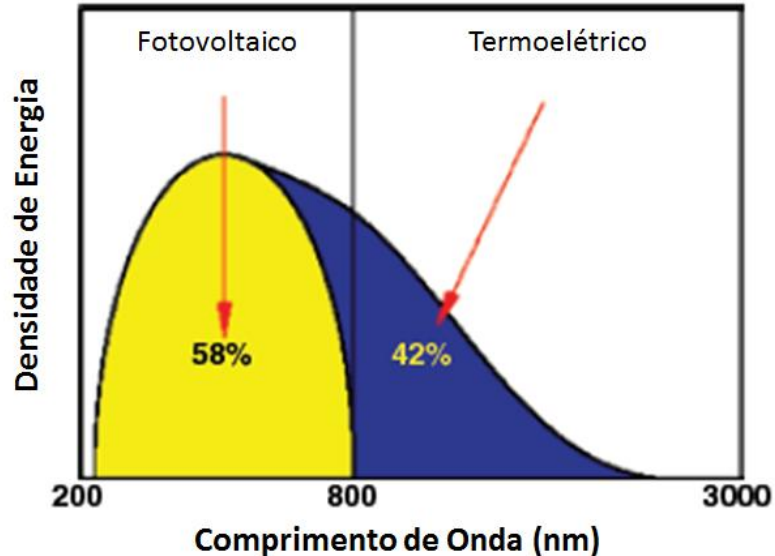


Figura 12 – Espectro Ultravioleta e Infravermelho da Radiação [46]

De toda a radiação solar que chega às camadas superiores da atmosfera, apenas uma fração atinge a superfície terrestre, devido à reflexão e absorção dos raios solares pela atmosfera. Esta fração que atinge o solo é constituída por uma componente direta (ou de feixe) e por uma componente difusa [45].

### 3.3.2 Princípio do fenômeno fotovoltaico

Um átomo de silício é formado por catorze prótons e catorze elétrons. Na camada mais exterior, conhecida como banda de valência, existem quatro elétrons. Quando se constitui

um cristal de silício, os átomos alinham-se segundo uma estrutura em teia (chamada teia de diamante), formando quatro ligações covalentes com quatro átomos vizinhos, como mostra a Figura 13.

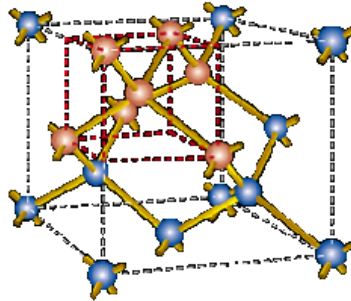


Figura 13 – Cristal de silício [47]

Em cada ligação covalente, um átomo partilha um dos seus elétrons de valência com um dos elétrons de valência do átomo vizinho. Como resultado desta partilha, a banda de valência, que pode conter até oito elétrons, fica cheia. Os elétrons ficam presos na banda de valência e o átomo está em um estado estável. Para que os elétrons possam se deslocar têm de adquirir energia suficiente para passarem da banda de valência para a banda de condução. Esta energia é designada por energia da banda proibida e no caso do cristal de silício é igual a 1,12 eV.

Quando um fóton da radiação solar contendo energia suficiente atinge um elétron da banda de valência, este se move para a banda de condução, deixando uma lacuna no seu lugar, a qual se comporta como uma carga positiva. Neste caso, diz-se que o fóton criou um par elétron-lacuna. Uma célula fotovoltaica constituída por cristais de silício puro não produziria energia elétrica. Os elétrons passariam para a banda de condução, mas acabariam por se recombinar com as lacunas, não dando origem a qualquer corrente elétrica. Para haver corrente elétrica é necessário que exista um campo elétrico, isto é, uma diferença de potencial entre duas zonas da célula.

Com o processo de dopagem do silício, que consiste na introdução de elementos estranhos com o objetivo de alterar as suas propriedades elétricas, cria-se duas camadas na célula, a camada tipo p e a camada tipo n, que possuem, respectivamente, um excesso de cargas positivas e um excesso de cargas negativas, relativamente ao silício puro. Na região onde os dois materiais se encontram, designada junção p-n, cria-se, portanto, um campo elétrico que separa os portadores de carga que a atingem: os elétrons, excitados pelos fótons com energia suficiente para

excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução, são acelerados para um terminal negativo, ao passo que as lacunas são enviadas para um terminal positivo [47]. Nestas condições, ligando os terminais a um circuito que se fecha exteriormente através de uma carga, circulará corrente elétrica. Esta é a base do funcionamento das células fotovoltaicas, como pode ser visto esquematicamente na Figura 14.

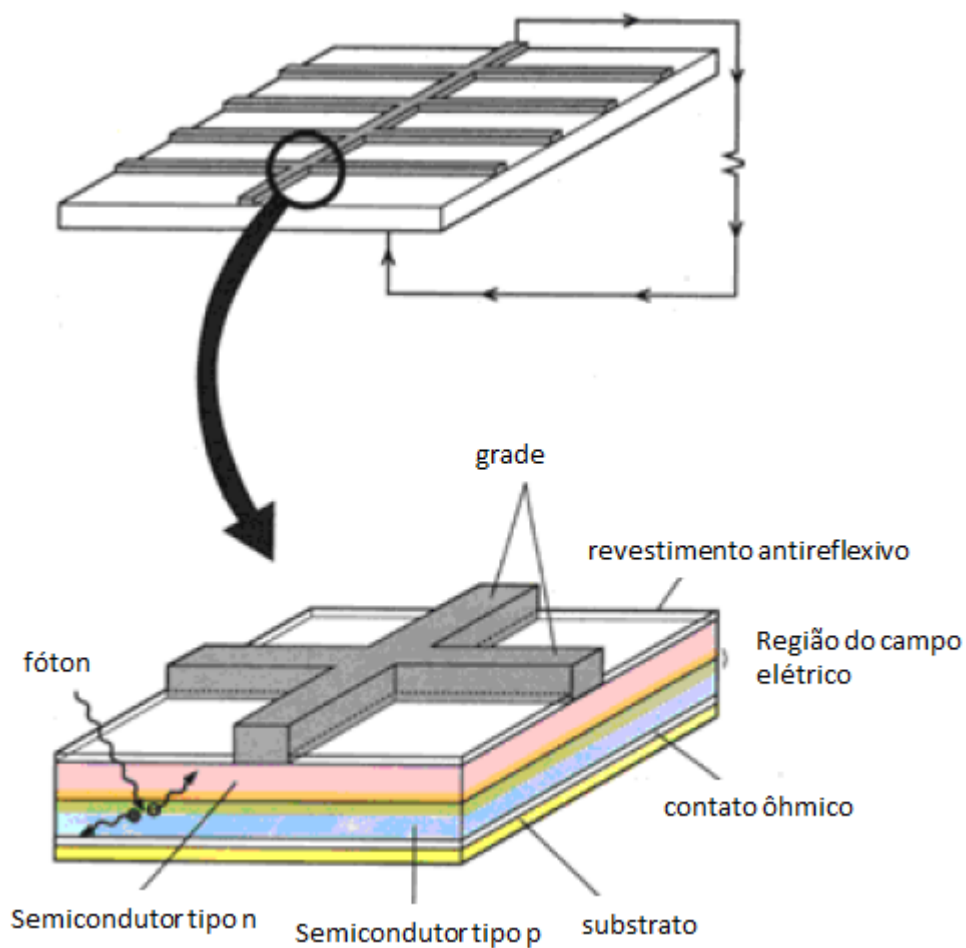


Figura 14 - Constituição de uma célula fotovoltaica típica [47]

### 3.3.3 Tecnologias fotovoltaicas existentes

A tecnologia fotovoltaica atualmente existente pode ser dividida em três gerações, como pode ser visto na Figura 15. As células de primeira geração, feitas a partir de silício cristalino, englobam as soluções monocristalinas e policristalinas. As de segunda geração apareceram há cerca de 30 anos, e correspondem às soluções de filme fino, onde novos materiais semicondutores são explorados. Por fim, a categoria das células de terceira geração, que engloba vários novos conceitos de células solares, na sua maioria está ainda apenas na fase de desenvolvimento [48].

Em quase todas as tecnologias de dispositivos fotovoltaicos, o melhor entendimento de materiais e propriedades tem resultado em aumento contínuo em eficiência. Placas Si, estão bastante próximas do limite teórico, enquanto que as placas *thin films* como as de Si amorfo (a-Si), Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS), e CdTe estão em patamares de eficiência bem abaixo de seu máximo potencial. Aumentos de eficiências alcançadas em pesquisas, porém, não se traduzem facilmente em ganhos de eficiência na produção. Novas tecnologias com *dye cells*, fotovoltaicas orgânicas e conceitos da terceira geração acabam de iniciar e têm um longo caminho de desenvolvimento à frente [49].

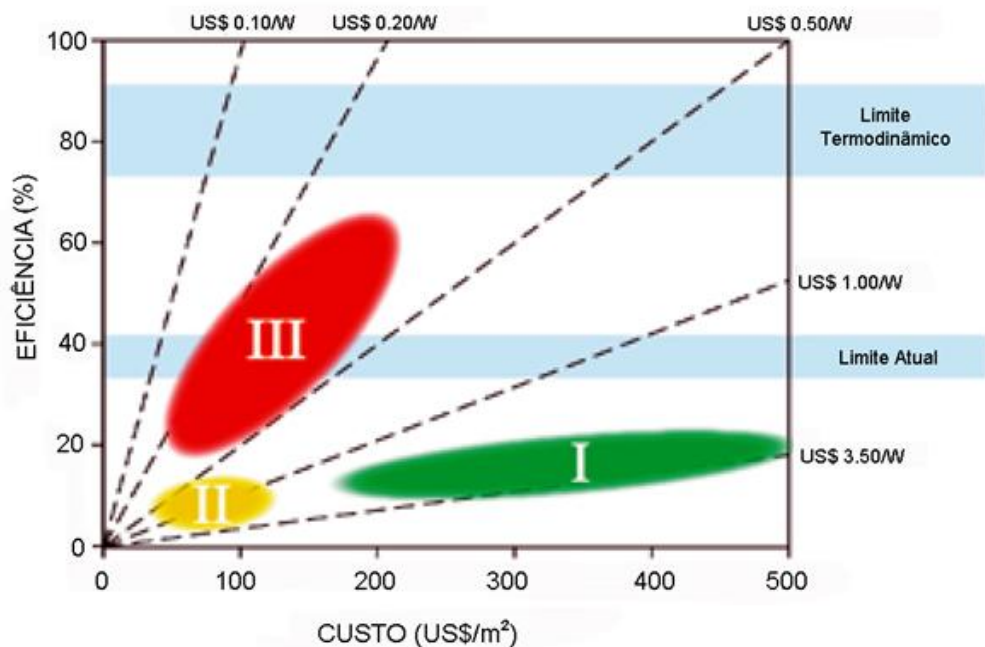


Figura 15 – Relação Custo x Eficiência das três gerações de tecnologias fotovoltaicas [49]

Primeira Geração. A primeira geração é representada pelo silício cristalino [48]. Esses dispositivos *single-junction* têm sido nominados de tecnologia fotovoltaica da primeira geração, apresentam uma eficiência máxima teórica de conversão de aproximadamente 31% dentro de condições padrão estabelecidas pela norma IEC (*International Electrotechnical Commission*), que corresponde a uma irradiação direta perpendicular de  $1 \text{ kW/m}^2$  sob um espectro global AM 1.5 e uma temperatura na célula de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  [49].

As células solares de silício evoluíram consideravelmente, incorporando em seu projeto passivação das superfícies, armadilha de luz e sofisticados revestimentos antirreflexo, ajudando a absorver o máximo de luz na faixa de comprimento de onda acessível ao silício [48].

Segunda Geração. As tecnologias de segunda geração correspondem às com eficiências de conversão parecidas, porém potencialmente menos custosas por unidade de potência, que as de silício cristalino, representam uma base bastante ampla de tecnologias, como a fotovoltaica *thin film*, concentradores solares, conversão térmica solar e no campo emergente da energia fotovoltaica orgânica. Ainda não há significativa penetração no mercado, atualmente, para as tecnologias de segunda geração [49].

Silício amorfo tem sido o maior sucesso comercial entre as tecnologias fotovoltaicas *thin film*, com 5% a 6% do mercado até 2008. Esses dispositivos são tipicamente de única junção ou tripla junção através de um processo de deposição de múltiplas camadas, permitindo a absorção de uma maior extensão do espectro solar. O desenvolvimento contínuo dessas células de multijunção é um desafio aos limites de síntese e processamento de materiais, ainda não totalmente compreendidos. Silício amorfo sofre, no entanto, de uma instabilidade conhecida como efeito Stabler-Wronski que causa a degradação da eficiência da célula com o passar dos anos, redução tipicamente entre 10% e 20% [49].

Terceira Geração. A terceira geração de tecnologia fotovoltaica era originalmente descrita pela tecnologia de última geração das células solares *thin film*, com as características específicas de alta eficiência e o uso de materiais abundantes, não tóxicos e duráveis. Porém, o termo terceira geração, tem sido aplicado a qualquer avanço em tecnologia fotovoltaica de células orgânicas a células de multijunção [49].

O foco principal das células da terceira geração é sobre as abordagens para a conversão de energia solar obtendo eficiências muito altas, explorando os processos que têm

perdas menores. Neste caso, o custo permitido da célula pode ser maior em relação às células da segunda geração. Uma alternativa é desenvolver dispositivos de moderadas eficiências (~15%) a um custo extremamente reduzido. Alcançar a meta de \$ 0,30 dólares por watt exige significativos avanços da ciência básica e aplicada nos próximos 20 anos em uma variedade de tecnologias.

O silício tem sido o material dominante na indústria fotovoltaica desde a sua aplicação na indústria espacial em 1958. As etapas primárias de processamento para a produção de células solares a base de silício, desde o quartzo, são: produção de silício metálico de grau metalúrgico via reação carbotérmica; refino do silício grau metalúrgico via química ou metalúrgica para silício grau solar; fabricação do “*wafer*”; fabricação da célula solar.

As células solares são, então, interconectadas e encapsuladas em módulos solares (painéis), os quais podem ser usados individualmente ou incorporados a um sistema fotovoltaico para geração e suprimento de eletricidade.

O material dominante usado em células fotovoltaicas é o silício, particularmente o silício policristalino [50]. O material precursor tanto para a fabricação do silício grau eletrônico como para a fabricação do silício grau solar é o silício grau metalúrgico [51].

Uma vez que o silício de alta pureza tenha sido produzido, o passo subsequente envolve convertê-lo em folhas finas de boa qualidade cristalográfica, ou *wafers*, para utilização como célula solar. Uma espessura de cerca de 100  $\mu\text{m}$  é necessária para produzir a célula fotovoltaica [52].

Uma vez produzido o lingote, seja mono ou policristalino, o silício é cortado em blocos e em seguida em fatias finas, formando o *wafer*, usando serras de fio específicas. A chave para a redução de custos é o desenvolvimento de *wafers* mais finos, mantendo ao mesmo tempo a resistência estrutural. Produzir *wafers* mais finos e reduzir o desperdício de silício é a principal área de foco da indústria de energia solar, visando reduzir o custo de produção dos módulos e assegurar o uso mais eficiente de silício.

Os custos da etapa de fabricação denominada manufatura de células solares de silício são responsáveis por cerca de 25% do custo do módulo final [53].

Um revestimento antirreflexo é aplicado para minimizar a refletância de superfície [54]. O dióxido de titânio foi a escolha de revestimentos antirreflexo pela indústria. Passa-se então para o processo de formação de contato elétrico. A técnica de metalização mais utilizada para contato nas células solares de silício é serigrafia [55]. O lado frontal de contato é obtido por



um serigrafado de pasta de prata, enquanto que a formação do eletrodo traseiro e a passivação de superfície são obtidas por um serigrafado de pasta de liga de alumínio com silício. Os contatos impressos ficam inicialmente no topo do revestimento do isolante antirreflexivo. As células solares de silício sofrem um curto tratamento térmico a temperaturas de até 900 °C, utilizando-se um forno contínuo. Durante o processo de aquecimento, a camada de revestimento antirreflexo experimenta uma dissolução seletiva de modo que os contatos penetram através do revestimento antirreflexivo sobre o emissor, evitando a penetração profunda no silício [56].

Uma célula solar de silício cristalino produz uma tensão de cerca de 0,5 volts. Portanto, as células individuais são geralmente interligadas para produzir uma tensão eficaz para a aplicação prática. Além disso, as células solares interligadas são encapsuladas para proteção, e um módulo solar é produzido. O módulo solar pode ser usado diretamente para a geração de eletricidade ou pode incorporado a um sistema fotovoltaico. O custo de um módulo de silício cristalino é de cerca de US\$ 2/W [57].

### **3.3.4 Características da conversão da energia solar para energia elétrica**

O módulo fotovoltaico é a unidade básica de todo o sistema fotovoltaico. O módulo é composto por células conectadas em arranjos produzindo tensão e corrente suficientes para a utilização da energia solar. Geralmente, a potência dos módulos é dada pela potência de pico expressa na unidade W (Watt pico), associada às condições padrão de testes (STC - *Standard Test Conditions*): radiação solar de 1 kW/m<sup>2</sup>, temperatura de célula 25°C e Massa de Ar 1,5 [45].

Os principais parâmetros de especificação de uma célula solar são: a corrente de curto-circuito ( $I_{cc}$ ); tensão de circuito aberto ( $V_{ca}$ ); tensão e corrente de máxima potência, respectivamente  $V_{max}$  e  $I_{max}$ ; o fator de forma e a eficiência ( $\eta$ ) [58]. A Figura 16 mostra um modelo simplificado que reproduz a curva IxV para uma célula fotovoltaica típica.

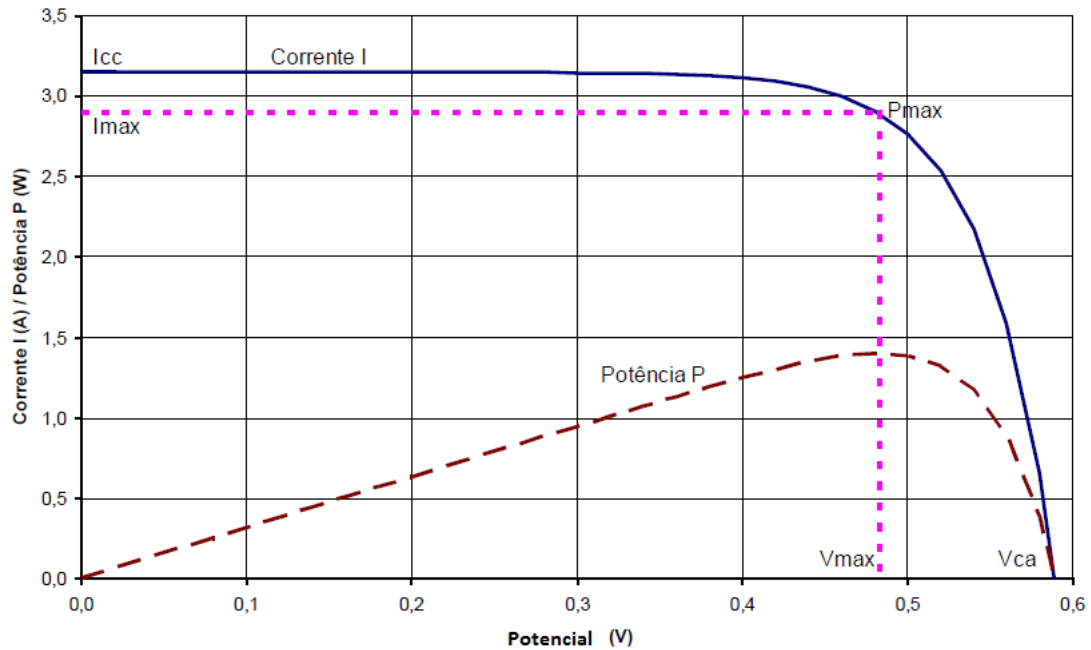


Figura 16 – Características da Curva IxV de um Módulo Fotovoltaico [47]

Para cada ponto na curva IxV, o produto corrente-tensão representa a potência gerada para aquela condição de operação. Para o módulo fotovoltaico existe um valor de tensão ( $V_{max}$ ) e correspondente de corrente ( $I_{max}$ ) para os quais a potência máxima pode ser extraída ( $P_{max}$ ). Não existe geração de potência para condições de circuito aberto e curto-circuito, já que tensão ou corrente são zero, respectivamente [45]. A tensão de um módulo fotovoltaico depende exclusivamente da carga, pois o módulo se constitui de uma fonte de corrente.

O fator de forma é uma grandeza que expressa quanto à curva característica se aproxima de um retângulo no diagrama IxV. Quanto melhor a qualidade das células no módulo, mais próxima da forma retangular será sua curva IxV [45]. O rendimento descreve a relação entre a potência no  $P_{max}$  e a potência total da luz incidente [58].

O desempenho dos módulos fotovoltaicos é fundamentalmente influenciado pela intensidade luminosa e temperatura das células. Como mostra Figura 17, a corrente gerada pelo módulo aumenta linearmente com o aumento da intensidade luminosa. O sol possui movimento aparente no céu de acordo com a hora do dia e com o dia do ano. Para receber maior intensidade luminosa é necessário acompanhamento destes movimentos. Entretanto, os módulos, normalmente, são instalados em posição fixa, devido ao elevado custo dos equipamentos que

permitem sua movimentação (seguidores ou *trackers*). Dessa forma, é fundamental determinar a melhor inclinação para cada região em função da latitude local e das características da demanda [45].

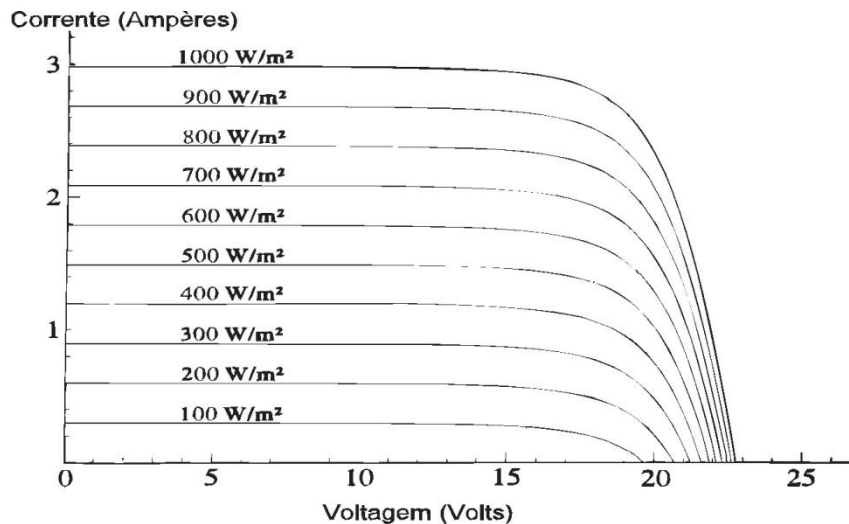


Figura 17 – Influência da Intensidade Luminosa no desempenho do Módulo Fotovoltaico [45]

A incidência de um nível de insolação e a variação da temperatura ambiente implica em uma variação de temperatura nas células que compõem os módulos. O aumento do nível de insolação aumenta a temperatura da célula e conseqüentemente tende a reduzir a eficiência do módulo. Os módulos de silício amorfo apresentam uma menor influência da temperatura na potência de pico, embora também sofram redução no seu desempenho [45].

### 3.3.5 Aplicações fotovoltaicas

Sistemas fotovoltaicos podem fornecer energia limpa para aplicações de pequena ou larga-escala. Podem ser instalados no centro de uma rede de produção de energia ou utilizados de forma descentralizada. Pequenos geradores fotovoltaicos podem ser espalhados por toda a rede, conectando-se diretamente. Nas áreas remotas ou quando é demasiadamente caro ligar à rede, os sistemas fotovoltaicos podem ser autônomos, ligados a baterias [12].

Quando um sistema fotovoltaico está ligado à rede de eletricidade local, qualquer excesso de energia que é gerado pode alimentar a rede de eletricidade. Sob um regime de tarifa-

prêmio, o proprietário do sistema fotovoltaico é pago de acordo com a lei para a potência gerada pelo fornecedor de eletricidade local [12].

Um sistema isolado da rede é geralmente equipado com baterias, para que energia ainda possa ser consumida à noite ou depois de vários dias de baixa irradiação. Um inversor é necessário para converter a energia DC gerada em corrente alternada para uso em aparelhos [12].

Sistemas típicos isolados da rede levam eletricidade para áreas remotas ou em desenvolvimento. Eles podem ser pequenos sistemas domésticos que cobrem as necessidades básicas de eletricidade de uma família, ou pequenas redes solares que fornecem energia suficiente para várias casas, uma comunidade ou a utilização de pequenas empresas [12].

As células fotovoltaicas são encontradas em diversos aparelhos eletrônicos comuns, como relógios, calculadoras, brinquedos e carregadores de bateria (como, por exemplo, embutido em roupas e mochilas). Serviços como irrigação de água, sinais de trânsito, iluminação e cabines telefônicas também podem depender de sistemas individuais fotovoltaicos [12].

Em 2007, no mundo, os sistemas fotovoltaicos conectados à rede foram responsáveis por 94% do total instalado, ou seja, os 6% restantes corresponderam aos sistemas não conectados à rede [59].

A eletricidade produzida por uma instalação FV em uma casa ao longo de um ano geralmente pode cobrir as demandas de uma família típica. Dependendo dos níveis de irradiação solar em cada cidade e do padrão de consumo de eletricidade de uma casa típica, a área necessária para as instalações solares variam entre 14 m<sup>2</sup>, em Roma, a 45 m<sup>2</sup>, em Nova York [12]. Para a energia solar ser verdadeiramente eficaz, deve ser implantada em conjunto com o consumo responsável de energia e eficiência energética. Medidas que melhorem a eficiência energética das edificações torna possível atender a demanda de eletricidade com energia solar sustentável, utilizando áreas de cobertura significativamente mais baixas.

### **3.4 Integração Eletrólise da água - Sistema solar fotovoltaico**

A separação da água por uma fonte de energia renovável apresenta a forma de geração de hidrogênio mais abundante e favorável ao meio ambiente. Pode ser gerado através de meios eletrolíticos, fotoquímicos, ou biológico, oferecendo uma variedade de rotas para alcançar uma transição para uma matriz energética baseada em recursos renováveis [18].

Uma das maneiras mais promissoras para fornecer energia limpa, livre de carbono em unidades de eletrólise é através de eletricidade produzida a partir do vento e tecnologias solares. No entanto, estas tecnologias enfrentam desafios na integração com a eletrólise nas áreas de custos e da variabilidade de saída de energia. Ambas fontes produzem eletricidade que varia de acordo com os processos naturais. Um sistema solar apresenta fatores de capacidade típicos de cerca de 25%, sistemas eólicos, em torno de 35% [39].

A integração em rede das energias renováveis implica em certos problemas devido à sua inerente variabilidade. Neste contexto, sistemas de geração de hidrogênio poderão desempenhar um papel relevante na estabilização e redução dessa inconstância [60]. A geração de hidrogênio como acumulador e transformador de energia é uma solução promissora para a utilização em larga escala da energia solar [61].

A maneira mais eficiente de se produzir hidrogênio utilizando a energia do sol é através da tecnologia da eletrólise da água utilizando células fotovoltaicas como conversoras da energia solar em eletricidade. Dentre os tipos de células existentes, que variam de acordo com sua fabricação, silício monocristalino, silício policristalino e silício amorfo, tem eficiências de conversão de energia solar para elétrica, tipicamente, de 20%, 15% e 7%, respectivamente. Eletrolisadores atuais apresentam eficiências de até 75%, relação entre a energia livre contida no hidrogênio e a energia elétrica utilizada, resultando em uma eficiência integrada entre energia solar fotovoltaica e eletrólise por volta de 15% [15].

Das formas promissoras de produzir hidrogênio por eletrólise, podem ser citadas a eletrólise da água alimentada por gerador fotovoltaico e a geração fotoeletroquímica direta de hidrogênio a partir da água. A primeira é a tecnologia mais madura, e ainda há um potencial de ampliar a eficiência de conversão energética. No entanto, as características inerentes à simplicidade do design do sistema e potencial robustez da conversão fotoeletroquímica direta trazem vantagens para essa tecnologia [62].

Eletrolisadores acoplados a fontes alternativas de energia precisarão operar em condições diferentes das atuais, condições de alimentação variáveis e dinâmicas. O estudo conduzido por A. Ursúa, et al. (2010) [60], analisou o comportamento de um eletrolisador alcalino alimentado por um simulador de uma geração fotovoltaica de energia, com alta variabilidade. O simulador gerou a fonte de energia assumindo que o sistema fotovoltaico estava conectado a um conversor DC/DC com MPPT (*Maximum Power Point Tracker*), assumindo que,

independente da irradiação, a maior potência possível seria transmitida ao eletrolisador. A Figura 18 mostra dois dias de irradiação solar, utilizados para simular a fonte de energia fotovoltaica, um dia limpo e outro com nuvens, onde há maior variabilidade de irradiação.

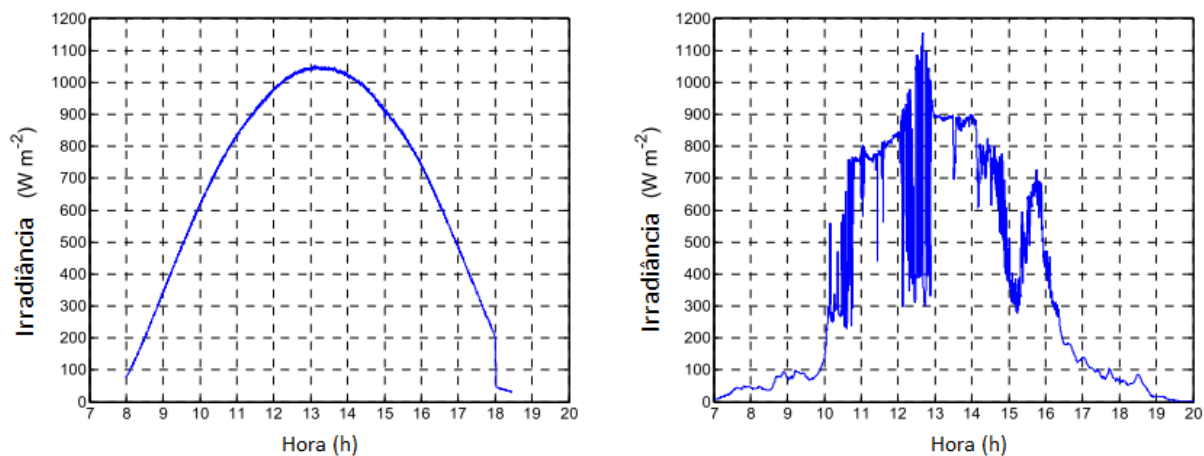


Figura 18 – Perfil da Irradiação Solar ao longo do tempo para um dia limpo (esquerda) e para um dia nublado (direita) [60]

A Figura 19 representa a corrente de referência ( $I_{ref}$ ), as variáveis elétricas do eletrolisador ( $I_e$  e  $V_e$ ) e a evolução da temperatura  $T_e$  e pressão  $P_{re}$  do processo eletrolítico durante os dois dias de testes. Por causa do limite mínimo de funcionamento do eletrolisador, com uma corrente de 30 A, o hidrogênio foi produzido entre 08h27min e 17h55min no primeiro dia e entre 10h03min e 16h27min no segundo dia à pressão relativamente estável de 19.5 bar.

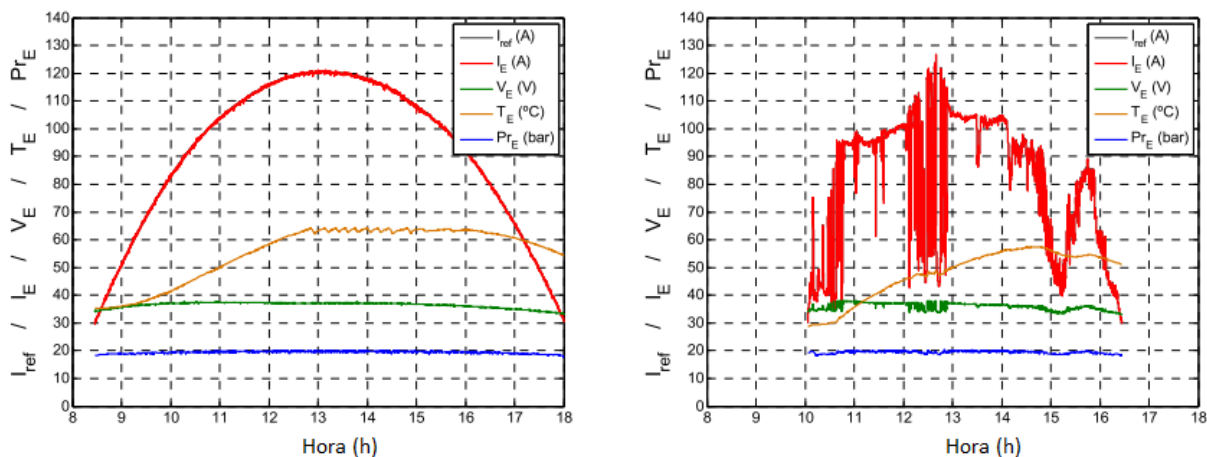


Figura 19 – Variáveis Elétricas ( $I_{ref}$ ,  $I_e$ ,  $V_e$ ), Temperatura ( $T_e$ ) e Pressão ( $P_{re}$ ) no Eletrolisador na produção de Hidrogênio para um dia limpo (esquerda) e para um dia nublado (direita) [60]

A Figura 20 representa a geração de hidrogênio ( $H_2$ ) durante os dois dias, um dia limpo e o outro nublado, também a impureza dos gases (Hidrogênio: OTH em partes por mil; Oxigênio: HTO em %). Pode ser observado que a taxa geração de hidrogênio varia proporcionalmente à variação da corrente entregue. Ela varia de amplitude constantemente devido ao repetitivo abrir e fechar das válvulas de regulagem do nível do eletrólito no eletrolisador, o que alterou a o valor medido.

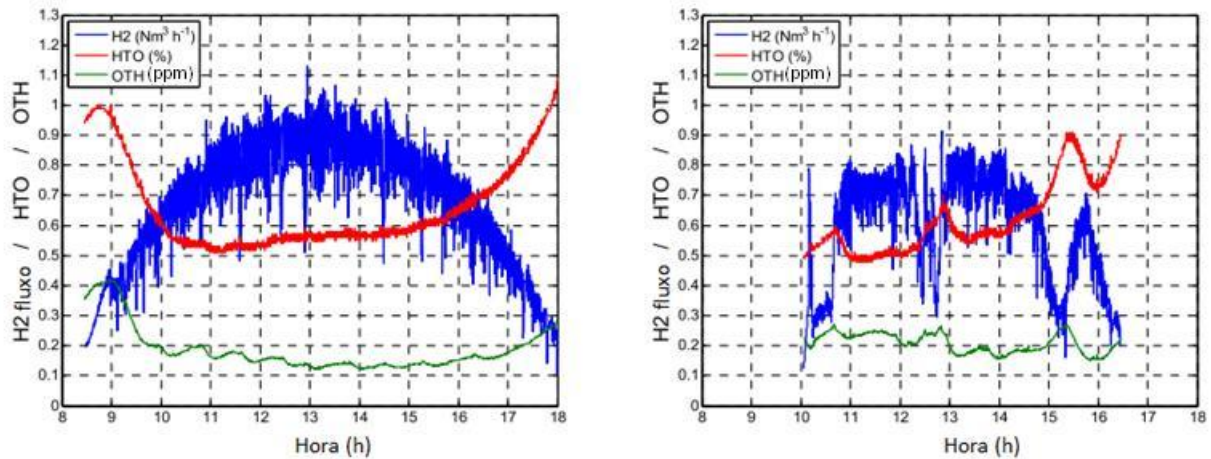


Figura 20 – Produção de Hidrogênio e Pureza dos Gases  $H_2$ (HTO) e  $O_2$  (OTH) para um dia limpo (esquerda) e para um dia nublado (direita) [60]

O consumo de energia por geração de hidrogênio por  $m^3$  a uma atmosfera e zero grau Celsius ( $C_e$ ) e a eficiência do eletrolisador ( $\eta_E$ ) foram calculados através das equações:

$$C_E = \frac{\int_0^{dt} I_E V_E dt}{\int_0^{dt} H_2 dt} \quad (1)$$

$$\eta_E = \frac{HHV_{H_2} 1Nm^3}{C_E} \quad (2)$$

“ $\Delta t$ ” é a variação de tempo em que o eletrolisador teve as condições mínimas e funcionou (entre 08h27min e 17h55min no primeiro dia e entre 10h03min e 16h27min no segundo dia).  $I_E$  e  $V_E$  são corrente e tensão de operação do eletrolisador, respectivamente. A eficiência calculada baseia-se no poder calorífico superior do hidrogênio (3,5 kWh/m<sup>3</sup>).

Os resultados obtidos para o primeiro dia foram uma energia consumida  $C_e = 4908$  Wh/m<sup>3</sup> e eficiência de  $\eta_E = 72,1\%$ , enquanto que no segundo dia,  $C_e = 4842$  Wh/m<sup>3</sup> e  $\eta_E = 73,3\%$ . A dinâmica imposta ao eletrolisador variou as suas condições de trabalho, mas não afetaram sua eficiência. As eficiências são consideradas altas nos dois casos. No primeiro dia, os intervalos de pureza do hidrogênio (OTH) variaram entre 0,13-0,42 ppm (partes por mil), e do oxigênio (HTO) entre 0,52-1,1%. No segundo dia, OTH variou entre 0,16-0,25 ppm, e HTO faixas de 0,5-0,9%. A diferença entre as impurezas dos gases é devida ao coeficiente significativamente maior de difusão do hidrogênio através da membrana de separação de gás das células eletrolíticas do que o oxigênio [60].

A geração de hidrogênio a partir de geradores fotovoltaicos deve ter baixo custo, o mínimo de componentes e baixa manutenção [63]. Experimentalmente, foi estabelecido que as mudanças na densidade da irradiação solar levam à quebra das condições de operação do eletrolisador, o que reduz a eficiência de transformação da energia solar em energia química do hidrogênio. Para tal, um mecanismo de variação no número de células de acordo com a variação da irradiação solar é sugerido [61]. Na Figura 21 mostram-se as características volt-ampere teóricas de uma planta eletrolisador-fonte fotovoltaica para diferentes números de células eletrolíticas.



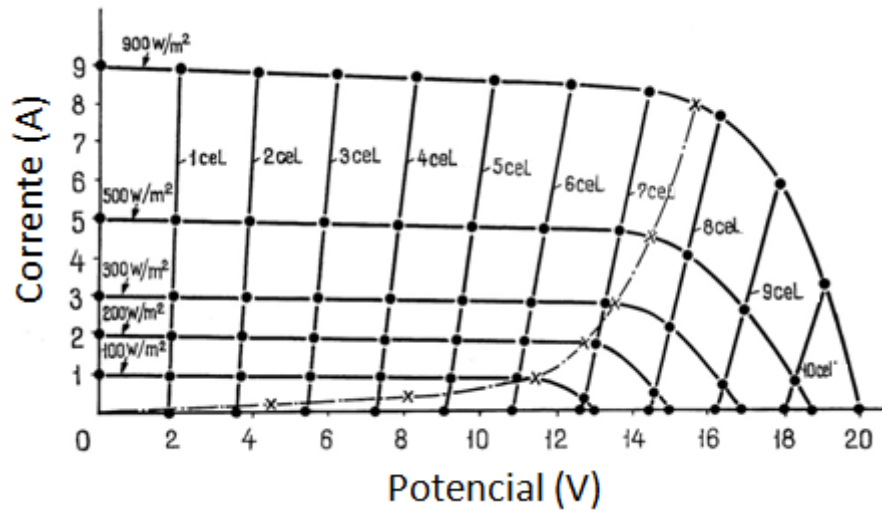


Figura 21 – Características volt-ampere teóricas de uma planta eletrolisador-fonte fotovoltaica para diferentes números de células eletrolíticas [61]

Há duas possibilidades para a conexão do eletrolisador ao gerador FV. Uma é o acoplamento direto e a segunda é a instalação de um conversor de corrente contínua seguidor do ponto de máxima potência. O acoplamento direto pode ter um grande benefício em simplicidade, custo e, ao mesmo tempo, ser bastante eficiente. Uma transferência otimizada de energia requer que o gerador FV opere no ponto de máxima potência [63].

Através da combinação das células de eletrólise em série e em paralelo, é possível igualar a curva de polarização do eletrolisador e a curva de pontos máximos de potência do sistema fotovoltaico conectado para diferentes níveis de irradiação. O método aqui apresentado baseia-se na aproximação linear de ambas as curvas. Com um tal método, é possível conseguir a eficiência de transferência de energia de até 99% [64].

O rendimento do gerador FV é influenciado pela irradiação e temperatura, enquanto que temperatura do eletrólito, densidade de corrente e potencial de operação da célula eletrolítica influenciam o rendimento do eletrolisador [63].

Uma combinação de sistemas fotovoltaicos e de eletrólise da água foi utilizada por A. Djafour, et al. [63]. O estudo foi feito na Universidade de Ouargla (Sudeste da Argélia). Dois módulos fotovoltaicos policristalinos (55 W cada) montados em paralelo, instalados em um ângulo ideal com o plano horizontal, orientado para o sul buscando máxima irradiação solar ao longo do ano, foram conectados a um eletrolisador (Figura 22).

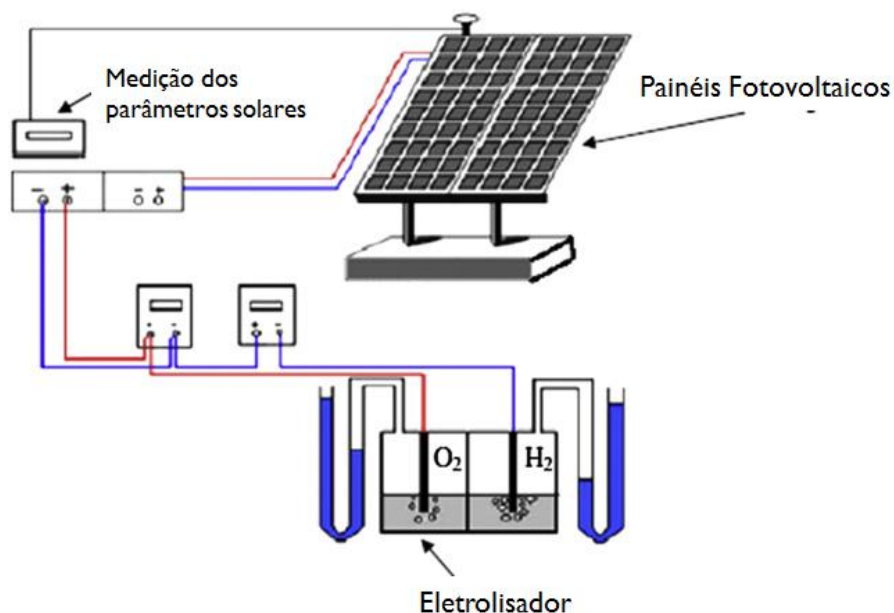


Figura 22 – Configuração experimental de um sistema integrado eletrolisador – gerador FV [63]

A célula eletrolítica foi fabricada por Djafour em vidro, possui as seguintes dimensões: 30 x 16 x 15 cm. É composta também por um separador e dois eletrodos de aço com uma área de secção transversal de 3.14 cm<sup>2</sup>. Assim, o hidrogênio e o oxigênio são recolhidos através do deslocamento da água saturada no tubo em forma de U. O eletrólito é uma solução de KOH a 27%. As curvas de polarização obtidas para diferentes temperaturas de eletrólito estão representadas na Figura 23. As curvas de polarização, para cada temperatura de eletrólito, são principalmente ôhmicas, devido a um projeto não otimizado da célula eletrolítica.

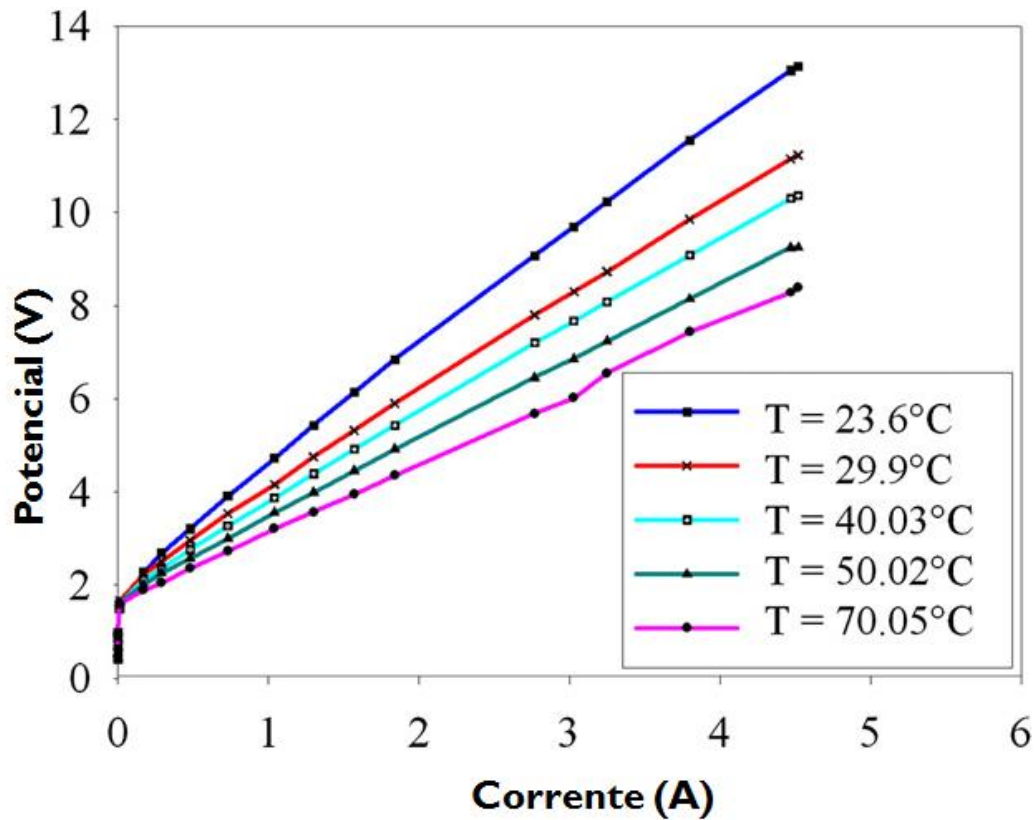


Figura 23 – Curvas experimentais  $V \times i$  do eletrolisador para diferentes temperaturas, estudo da Argélia [63]

Dados obtidos durante a operação de um dia de sol são apresentados nas Figura 24 e Figura 25. Na Figura 24, a evolução da temperatura do eletrolisador e irradiância são apresentadas. A radiação solar máxima foi de  $806 \text{ W/m}^2$ , obtidos às 12 h 30 min, enquanto a temperatura máxima foi de  $58 \text{ }^\circ\text{C}$  obtida às 14 h 30 min.. A potência absorvida pelo eletrolisador é mostrada na Figura 25, na prática, é maior que 50 W por um intervalo de 3 horas.

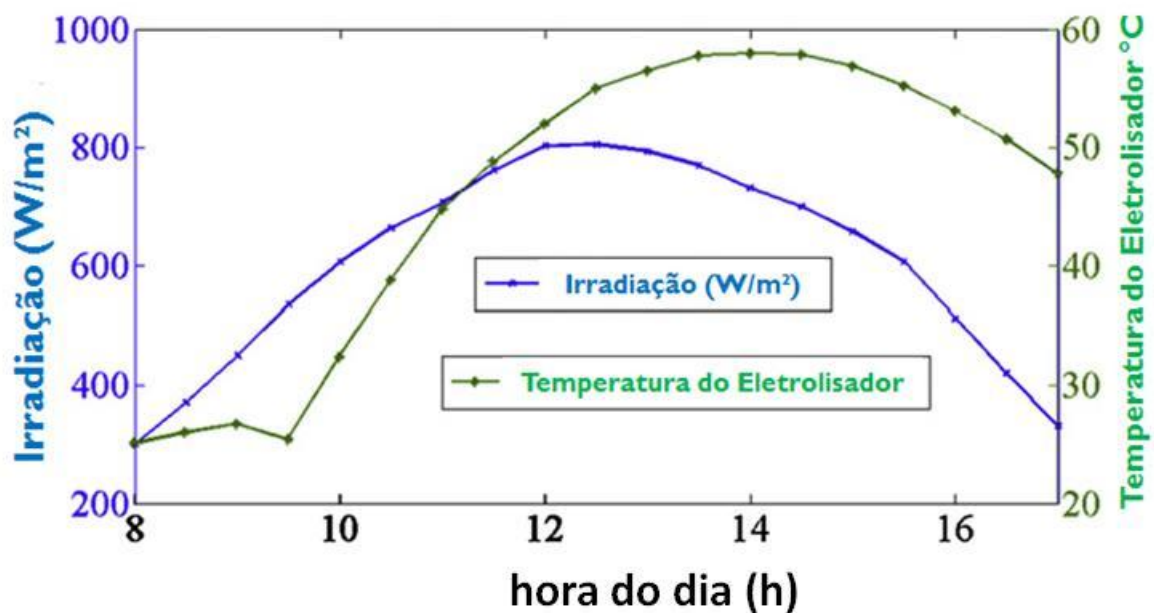


Figura 24 – Medição da temperatura do eletrolisador e irradiação em função da hora do dia, estudo da Argélia [63]

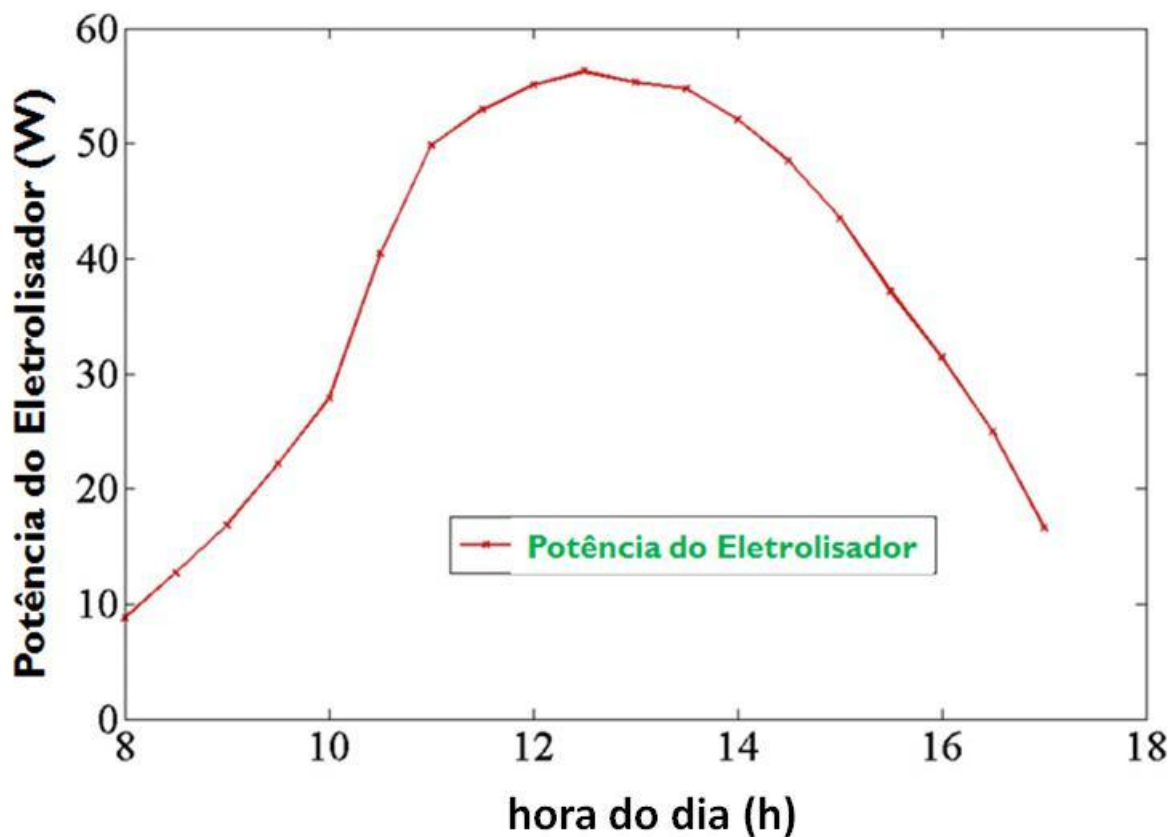


Figura 25 – Potência calculada absorvida pelo eletrolisador, estudo da Argélia [63]

Usando os valores medidos da corrente do acoplamento direto, a temperatura do eletrólito e fluxo de hidrogênio foi calculada eficiência do eletrolisador (Figura 26),. Os testes experimentais, realizados proporcionaram a possibilidade de avaliar o desempenho e a caracterização dos componentes do sistema.

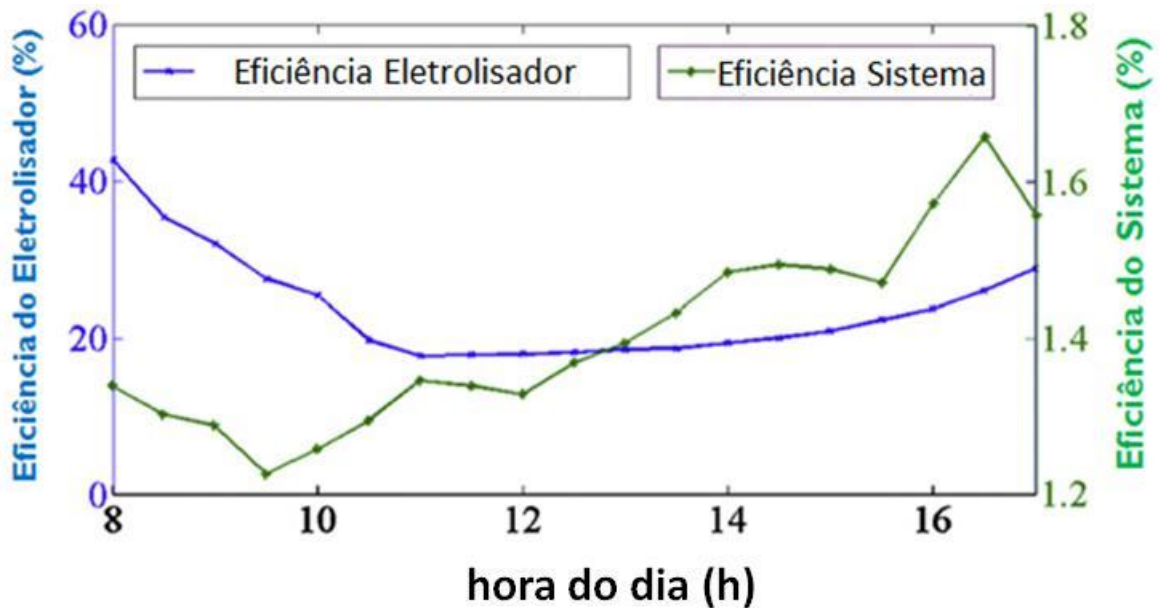


Figura 26 – Eficiência calculada global do sistema e do eletrolisador, estudo da Argélia [63]

A partir das curvas de eficiência do sistema e do eletrolisador (Figura 26), Djafour, et. al. chegaram à conclusão de que a eficiência do sistema é baixa devido à célula eletroquímica não estar otimizada com um separador espesso e pouco condutor, e também a defasagem do acoplamento entre gerador e eletrolisador, apontado pela curva de eficiência da adaptação do gerador fotovoltaico (Figura 27).

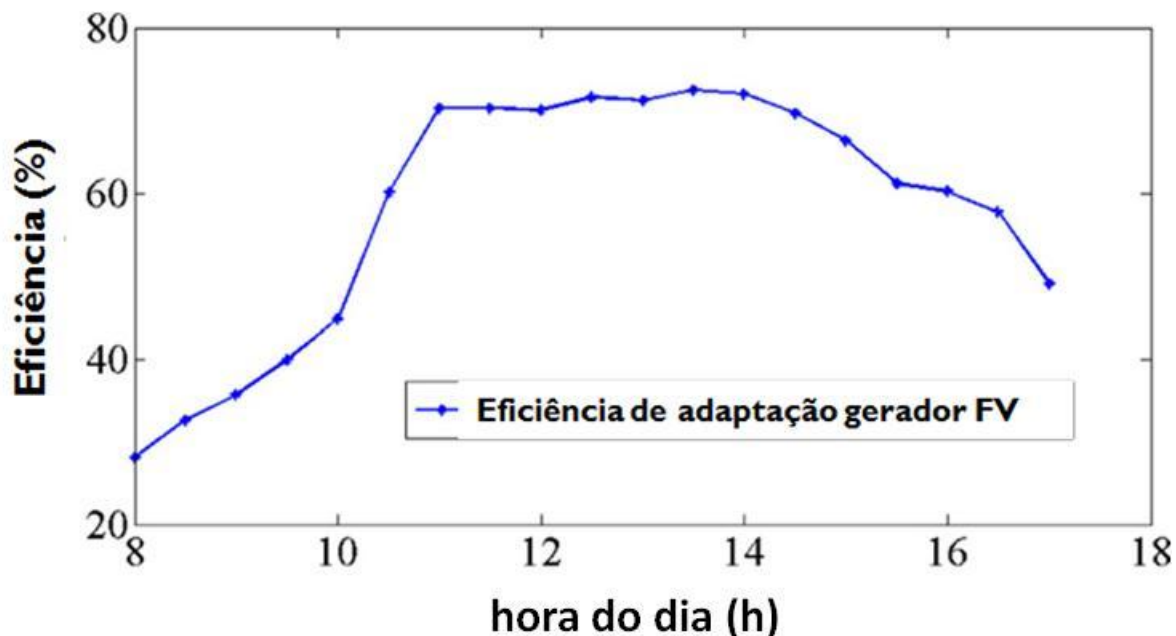


Figura 27 – Eficiência de adaptação do gerador FV para acoplamento direto com eletrolisador de uma célula, estudo da Argélia [63]

A Figura 28 mostra os resultados da simulação do acoplamento entre dois módulos FV em paralelo e um eletrolisador que contém quinze linhas de células em paralelo com oito células em série em cada linha. Na simulação, a eficiência de adaptação do gerador foi superior a 90 %, durante sete horas de funcionamento. O volume de hidrogênio calculado produzido foi 157,99 litros de hidrogênio por dia dentro de nove horas de funcionamento. A Figura 28 mostra a curva de carga do eletrolisador e as curvas do sistema FV sob diferentes condições de irradiância e temperatura. Os pontos de intersecção destas duas curvas representam os pontos de operação que se espera do eletrolisador acoplado ao sistema fotovoltaico.

Ainda segundo A. Djafour, et al. [63], foi possível observar que o eletrolisador gera hidrogênio em níveis baixos a altos de irradiâncias, independentemente da temperatura. No entanto, para baixas irradiâncias (cerca de  $300 \text{ W/m}^2$ ) o ponto de operação está afastado do ponto de máxima potência do gerador FV (MPP), e a eficiência do sistema é menor. Sob condições de irradiância entre  $700$  e  $770 \text{ W/m}^2$ , o ponto de operação está próximo ao MPP. Para os valores de irradiância acima de  $770 \text{ W/m}^2$ , o ponto de operação se distancia do ponto MPP.

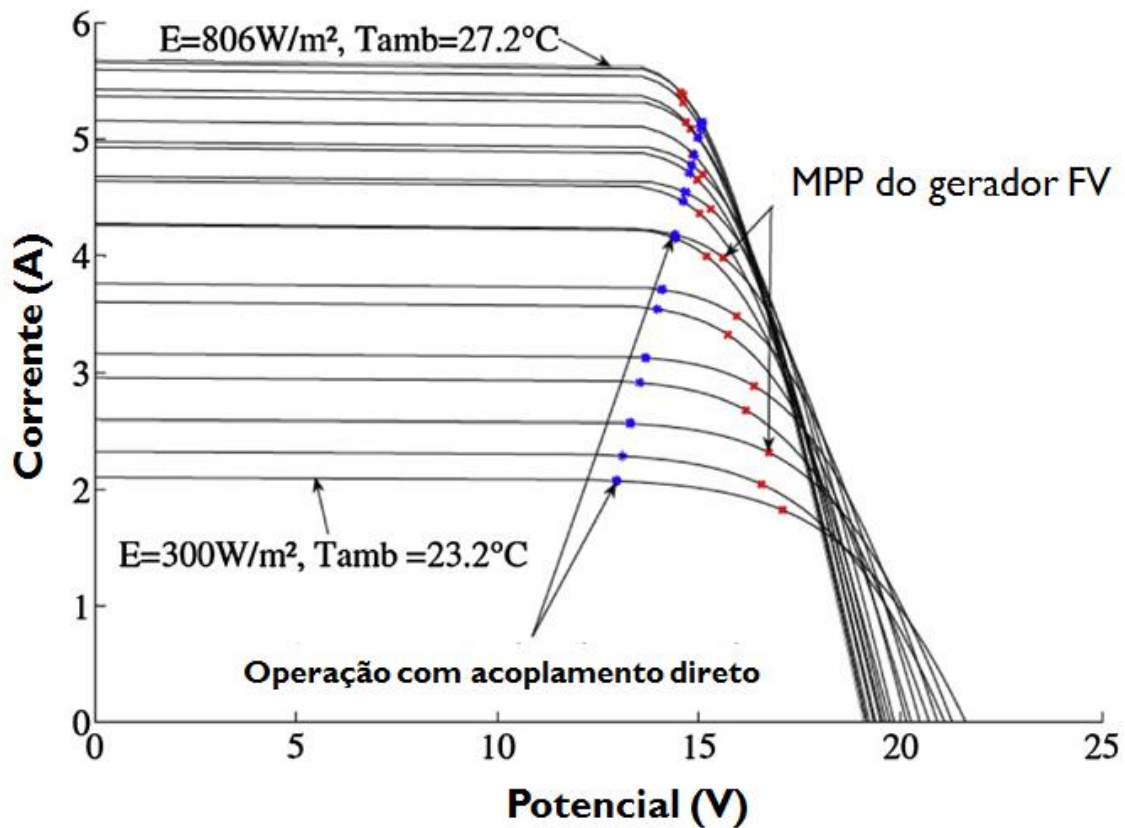


Figura 28 – Características de desempenho simuladas do gerador FV e pontos de operações do eletrolisador medidos com acoplamento direto, estudo da Argélia [63]

N. Kelly, et al. (2010) [65] descreveram métodos para a utilização e combinação de tecnologias existentes em sistemas que otimizam a coleta e a conversão da energia solar em combustíveis de transporte em sistemas eletrolisador – gerador FV de conexão direta. A otimização pode ser compreendida examinando a Figura 29, que mostra as curvas  $I \times V$  do gerador FV e do eletrolisador de alta pressão.

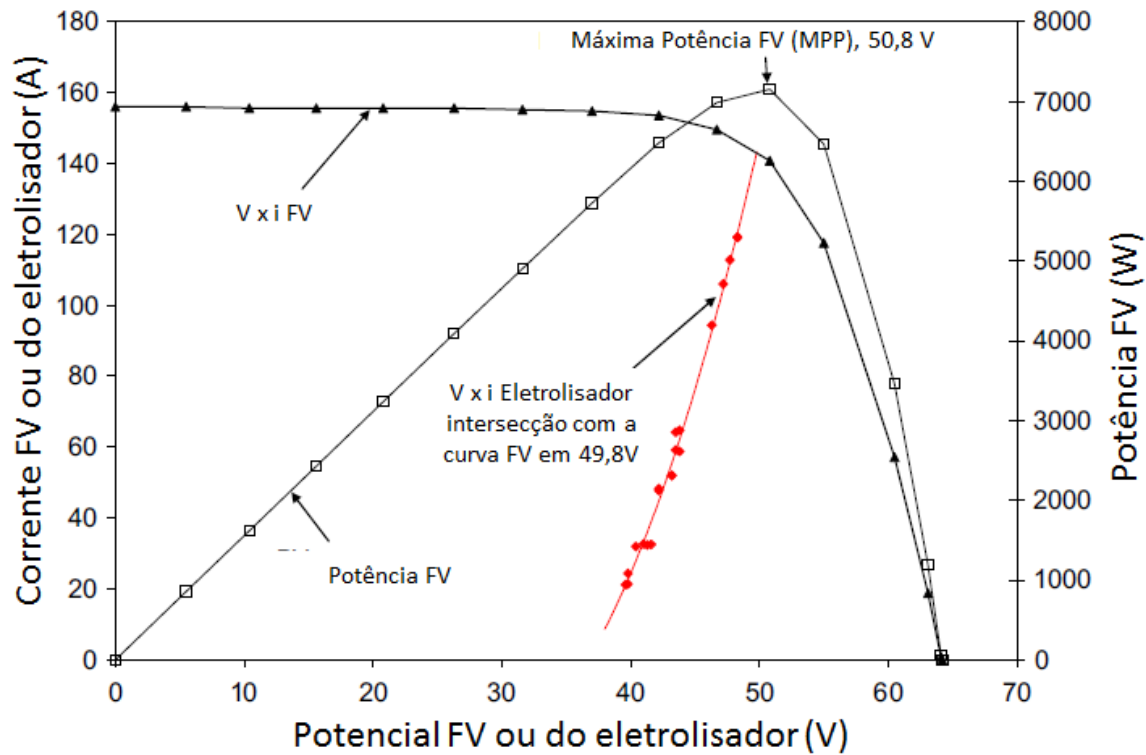


Figura 29 – Curvas sobrepostas de corrente versus potencial para o sistema otimizado, gerador FV e eletrolisador, e a curva de potência versus potencial para o sistema fotovoltaico [65]

Um polinômio de segunda ordem (quadrática) foi usado para se ajustar e extrapolar a curva  $V \times I$  do eletrolisador. A intersecção das curvas  $V \times I$  do eletrolisador e  $V \times I$  do gerador FV ocorreu em 49,8 V e 143,3 A. Nota-se que o cruzamento está muito próximo do potencial de máxima potência FV de 50,8 V. Para este eletrolisador, com vinte e quatro células de eletrólise em série, a eficiência a 49,8 V, com base no poder calorífico inferior do hidrogênio, 1,254 V, é de 60,4% ( $100 \% \times 1,254 \text{ V} \times 24 \text{ células em series} / 49,8 \text{ V}$ ).

Segundo o estudo, a eficiência combinada do sistema fotovoltaico - eletrolisador com as características de operação da Figura 29 é o produto da eficiência FV (15,2%) com a eficiência do eletrolisador (60,3%), nos pontos de operação. Esta eficiência é de aproximadamente 9,2%.

Em correntes FV inferiores, como ocorreriam nos dias nublados e perto de nascer ou pôr do sol, a corrente e o potencial no eletrolisador seriam menores, aumentando a eficiência na eletrólise, mas reduzindo a produção de hidrogênio, porque a taxa de produção é proporcional à corrente. O sistema também permaneceu otimizado sob uma ampla faixa de condições de irradiação solar e de temperatura. Além disso, a eficiência de conversão de energia solar para



hidrogênio permaneceu quase constante (Figura 30 - b), mesmo quando a irradiação solar varia (Figura 30 - a). Como o potencial FV diminui ligeiramente em dias nublados e perto do nascer do sol e pôr do sol, o potencial para máxima potência também diminui e, sendo a corrente de operação do eletrolisador menor em voltagens mais baixas, as curvas  $i \times V$  do gerador FV e do eletrolisador cruzaram a um potencial próximo ao de máxima potência FV para manter a máxima eficiência [65].

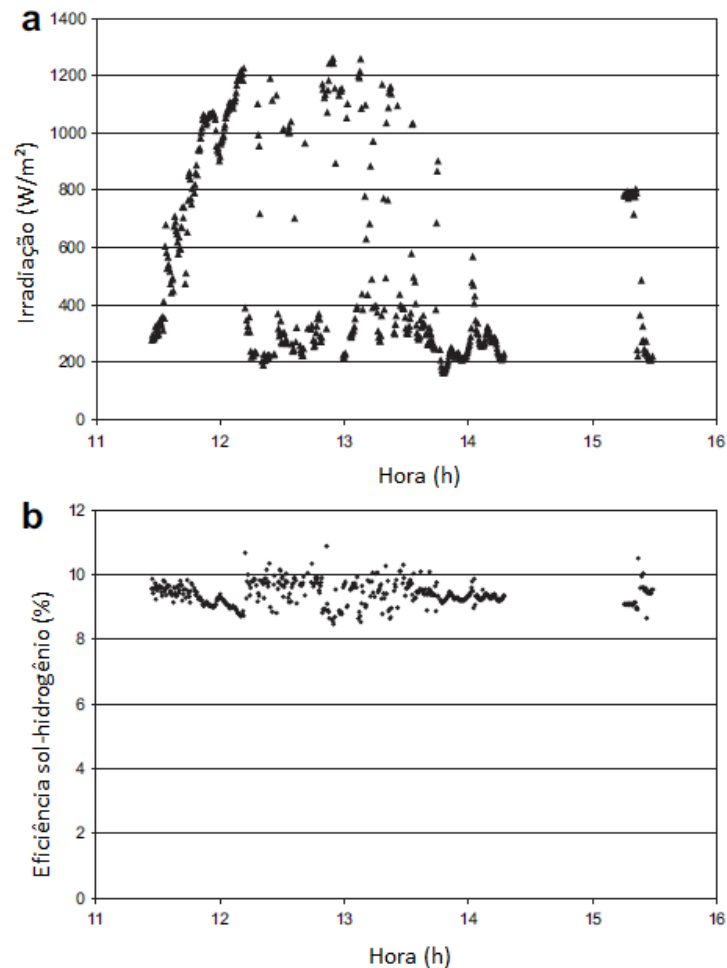


Figura 30 – Parcelas de (a) irradiação solar e (b) energia solar para a eficiência sol-hidrogênio para o sistema eletrolisador - gerador FV otimizado [65]

A variação da eficiência de acordo com as condições de operação do sistema eletrolisador – gerador FV pode ser contornada. A Figura 31 apresenta os resultados com uma planta eletrolisador - gerador FV obtidos por T. Schucan [66]. O eletrolisador opera em “escada” com 24 células eletrolíticas entre 1000 e 700 W/m<sup>2</sup>, 25 entre 750 e 500 W/m<sup>2</sup> e 26 para níveis de irradiação abaixo de 500 W/m<sup>2</sup>, rastreando o ponto de operação de máxima potência.

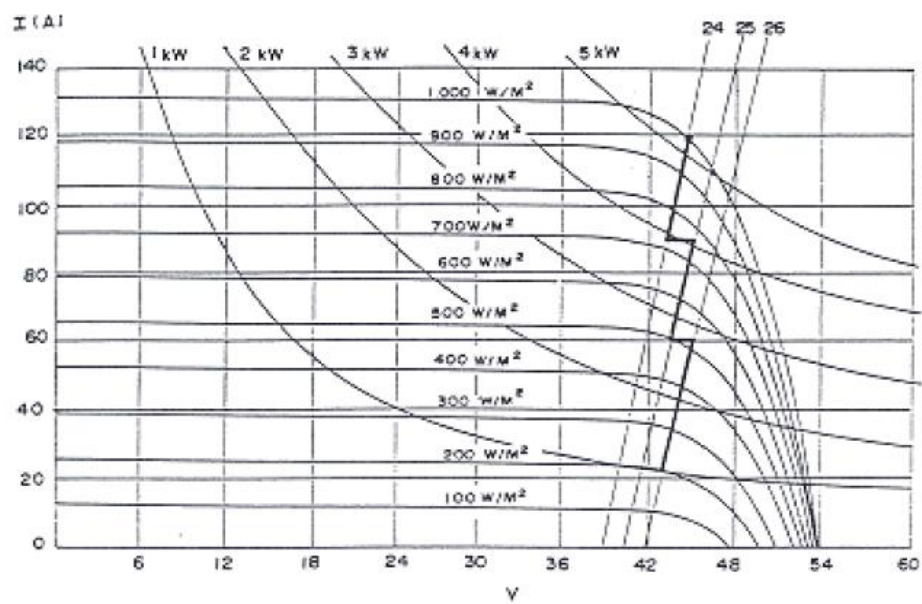


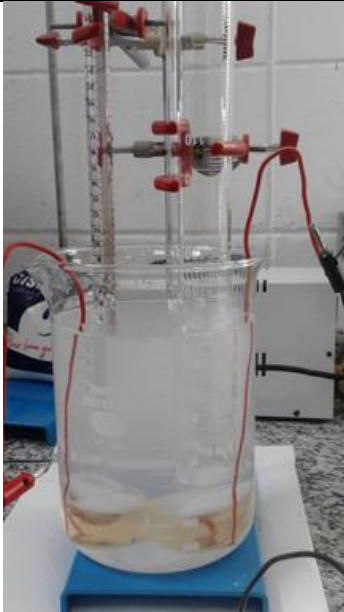
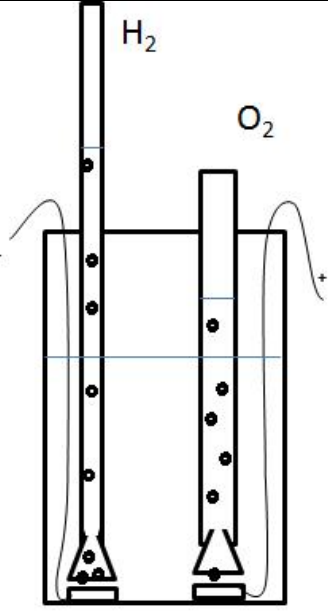
Figura 31 – Operação de um eletrolisador com variação do número de células [66]

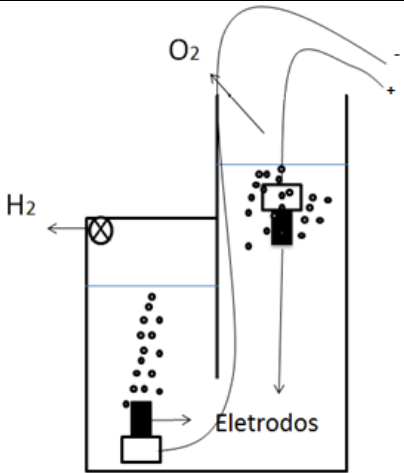
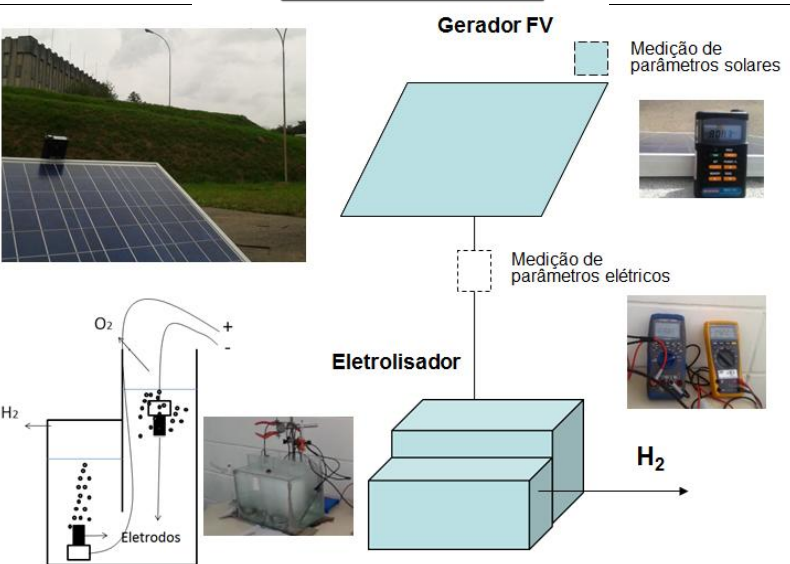
#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho, contou-se com a infraestrutura do Laboratório de Produção de Hidrogênio do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio do IPEN. Uma série de experimentos foi realizada, sendo que os resultados das análises trouxeram subsídios para a montagem dos sistemas subsequentes, dividindo o estudo em fases distintas de investigação.

Na Tabela 3 são apresentadas as três fases do presente estudo, sendo a primeira fase, a construção e experimentos com o Eletrolisador A, a segunda, construção e experimentos com o Eletrolisador B e a terceira a construção e experimentos com os Eletrolisadores C e D.

Tabela 3 - Fases experimentais do estudo e eletrolisador de referência

Fase	Eletrolisador	Materiais base	
1	Eletrolisador A	Eletrodos de alumínio 5 cm <sup>2</sup> . Solução aquosa de NaCl. Captura do hidrogênio por funil.	 

2	Eletrolisador B	Eletrodos de alumínio 9 cm <sup>2</sup> , aço niquelado 0,3 cm <sup>2</sup> e níquel 10,5 cm <sup>2</sup> . Solução aquosa de NaCl e KOH.	
3	Eletrolisador C	Eletrodos de níquel 30 cm <sup>2</sup> . Solução aquosa de KOH 30% em massa.	
	Eletrolisador D	Eletrodos de níquel 30 cm <sup>2</sup> . Solução aquosa de KOH 30% em massa.	

Na Tabela 4 apresentam-se os materiais utilizados nos eletrolisadores montados ao longo do estudo. Os eletrolisadores foram montados com estrutura de vidro.

Tabela 4 – Materiais utilizados nos eletrolisadores montados ao longo do estudo

Fase	Eletrodos (cátodo e ânodo)	Área Superficial	Eletrólitos
1	Alumínio	0,5 cm <sup>2</sup>	NaCl (5, 10, 25%)
	Aço niquelado	0,286 cm <sup>2</sup>	NaCl e NaOH
2	Níquel	10,5 cm <sup>2</sup>	NaCl, NaOH e KOH
3	Níquel	30,25 cm <sup>2</sup>	KOH (30%)

A Tabela 5 apresenta a especificação de equipamentos de medição e potência utilizados nos experimentos: fonte de alimentação, módulo FV, multímetros e medidor de irradiância solar e seus respectivos usos.

Tabela 5 – Especificação de equipamentos utilizados nos experimentos

<b>Equipamento</b>	<b>Especificação</b>
Fonte de alimentação	FA-3003
Módulo FV 60 Wp	YL055P-17b 2/5
Multímetro (2x)	Agilent U1252A /Minipa ET-2075B
Medidor de Irradiância Solar	Instrutherm MES100
Cromatógrafo	Agilent 7890A

O módulo FV indicado na Tabela 5 foi escolhido por sua faixa de potência (60 Wp), possui uma eficiência de conversão de energia solar em elétrica nominal de 12% e teve no momento da compra uma melhor relação entre custo e benefício entre potência nominal e custo do mercado. A fonte de alimentação e os multímetros estavam disponíveis no laboratório. O medidor de irradiação solar é portátil e tem uma precisão nominal de +/- 5%. Os dados e pontos de operação nominais do gerador fotovoltaico utilizados no experimento são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados e pontos de operação nominais do gerador fotovoltaico utilizado no experimento

<b>Módulo FV 60 Wp YL055P-17b 2/5</b>	
<b>Pmax</b>	<b>60 W</b>
<b>Vmax</b>	17,2 V
<b>Imax</b>	3,49 A
<b>Icc</b>	3,85
<b>Vca</b>	21,6 V
<b>Temp. operação nominal</b>	50°C

Todos os eletrolisadores montados tinham o mesmo esquema de montagem: um eletrodo no cátodo e um no ânodo envolvidos por um eletrólito e um espaço para captação de

hidrogênio. Eram então conectados às fontes de energia para realização dos experimentos propostos. Para todas as medições realizadas foram tomados o tempo, a marcação de volume do hidrogênio produzido pelo eletrolisador, a temperatura da solução eletrolítica, potencial e corrente elétrica. A pressão do hidrogênio foi considerada igual à atmosférica em todos os experimentos. As alturas de coluna d'água não ultrapassaram 10 cm, o que representa uma variação na ordem de 0,01 bar.

Para todas as medições realizadas nos experimentos com os eletrolisadores montados foram tomados o tempo, a marcação de volume do hidrogênio produzido pelo eletrolisador, a temperatura da solução eletrolítica, potencial e corrente elétrica. A pressão do hidrogênio foi considerada igual à atmosférica em todos os experimentos. As alturas de coluna d'água não ultrapassaram 10 cm, o que representa uma variação na ordem de 0,01 bar. A partir do potencial e corrente, calculou-se a resistência elétrica equivalente do eletrolisador e potência de operação, segundo as equações (3) e (4).

$$R = \frac{V}{i} \quad (1)$$

$$P = V \cdot i \quad (2)$$

onde R é a resistência elétrica, V o potencial, i a corrente elétrica e P a potência de operação. O consumo elétrico é calculado pela equação:

$$C_e = P \cdot \Delta t \quad (3)$$

onde  $C_e$  é o consumo elétrico em W.h, P é a potência elétrica de operação e  $\Delta t$  é o intervalo de tempo medido, em horas de funcionamento do eletrolisador. A produção de hidrogênio no período, pela equação:

$$ProdH_2(g \cdot s^{-1}) = \frac{P \cdot V \cdot MM}{R(T-273,15) \cdot \Delta t} \quad (4)$$

onde  $ProdH_2$  é a taxa de produção de hidrogênio convertida para massa em  $g \cdot s^{-1}$ , P é a pressão que está submetido o hidrogênio, V, o volume medido em litros, MM é a massa molar do hidrogênio, R a constante universal dos gases, T é a temperatura medida na solução eletrolítica e  $\Delta t$ , o intervalo de tempo medido.

A eficiência da eletrólise ( $\eta_{eletrólise}$ ) foi considerada como:

$$\eta_{eletrólise} = \frac{PCS.ProdH_2}{P} \quad (5)$$

onde PCS é o poder calorífico superior do hidrogênio ( $39,4 \text{ W.h.g}^{-1}$ ), ProdH<sub>2</sub> é a taxa de produção de hidrogênio convertida para massa em  $\text{g.s}^{-1}$ ,  $\Delta t$  é o intervalo de tempo medido e P é a potência elétrica de operação. A eficiência FV ( $\eta_{FV}$ ) foi considerada como:

$$\eta_{FV} = \frac{P}{Irrad.S_{FV}} \quad (6)$$

onde P é a potência elétrica de operação, Irrad é a irradiação solar e  $S_{FV}$  é a área superficial do gerador FV. A eficiência global ( $\eta_{global}$ ) foi considerada como:

$$\eta_{global} = \frac{PCS.ProdH_2}{Irrad.S_{FV}} \quad (7)$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados os resultados divididos cronologicamente em três fases de experimentos. Na Tabela 7 são apresentados os eletrolisadores experimentais do estudo: testes básicos da eletrólise, desenvolvimento de uma célula eletrolítica e desenvolvimento de dois eletrolisadores de quatro células eletrolíticas ligadas em série em um gerador FV.

Tabela 7 – Comparação das fases experimentais do estudo e eletrolisador de referência

Fase	Eletrolisador	Experimento	Materiais base
	Eletrolisador de Referência [63]	Uma célula eletrolítica	Eletrodos de aço inoxidável 3,14 cm <sup>2</sup> . Solução aquosa de KOH 30% g.g <sup>-1</sup> .
1	Eletrolisador A	Testes básicos da eletrólise	Eletrodos de alumínio 5 cm <sup>2</sup> . Solução aquosa de NaCl. Captura do hidrogênio por funil.
2	Eletrolisador B	Desenvolvimento de uma célula eletrolítica	Eletrodos de alumínio 9 cm <sup>2</sup> , aço níquelado 0,3 cm <sup>2</sup> e níquel 10,5 cm <sup>2</sup> . Solução aquosa NaCl e KOH.
3	Eletrolisador C	Eletrolisador de quatro células eletrolíticas ligadas em série em um gerador FV. Definição de parâmetros adequados de operação.	Eletrodos de níquel 30 cm <sup>2</sup> . Solução aquosa de KOH 30% g.g <sup>-1</sup> .
	Eletrolisador D	Eletrolisador de quatro células eletrolíticas ligadas em série em um gerador FV. Determinação das eficiências.	Eletrodos de níquel 30 cm <sup>2</sup> . Solução aquosa de KOH 30% g.g <sup>-1</sup> .

### 5.1 Fase 1 – Eletrolisador A: testes básicos de funcionamento da eletrólise

Com o intuito de desenvolver uma célula eletrolítica, o Eletrolisador A, representado pela Figura 32, foi montado com dois eletrodos de alumínio circulares com 5 cm<sup>2</sup> de área superficial, mergulhados em solução aquosa de NaCl com 25% g.g<sup>-1</sup>. Os eletrodos foram mergulhados em um béquer. Os eletrodos não foram separados por diafragma. A produção de hidrogênio foi capturada por um funil e armazenada em uma bureta graduada. Foi aplicado pela fonte de alimentação um potencial elétrico que variou de 0 a 10 volts em intervalos de tempo de cinco minutos. Com isso, gráficos das variáveis elétricas, produção de hidrogênio, potência



consumida e eficiência puderam ser elaborados e comparados. Buscou-se entender os parâmetros que influenciam na resistência ôhmica na eletrólise.

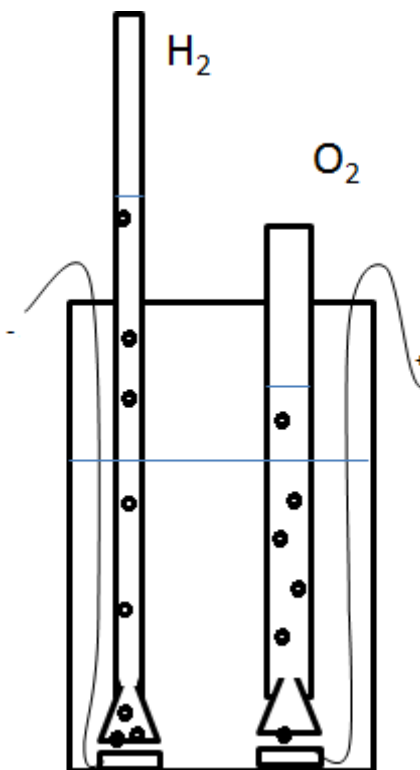


Figura 32 – Testes básicos de funcionamento da eletrólise, dois eletrodos mergulhados no eletrólito e captação e medição do hidrogênio e oxigênio produzido, Eletrolisador A

Nos experimentos realizados, em poucos minutos era possível notar corrosão dos eletrodos de alumínio, principalmente o ânodo, que gera o oxigênio. A cor da solução rapidamente mudava para uma tonalidade marrom.

Os resultados encontrados pelas medições e cálculos efetuados para este eletrolisador se mostraram distantes dos padrões encontrados na literatura. O patamar de resistência ôhmica equivalente do Eletrolisador A apresentou valores na ordem de 10 ohms.

O funil de captação do hidrogênio produzido separou fisicamente a solução eletrolítica. Na ausência do aparato para captar hidrogênio, maiores correntes eram notadas para o mesmo potencial elétrico aplicado. Conclui-se que a barreira física causada pelo funil interferiu no transporte de íons na solução, originando o aumento da resistência ôhmica equivalente.

Estas primeiras análises foram importantes para constatações das dinâmicas básicas da eletrólise, de quais pontos práticos são relevantes na idealização de um eletrolisador. A

captação de hidrogênio sem fuga deste para o ambiente e sem instalação de diafragma se tornou alvo de investigação. Além disso, objetivou-se a busca por uma célula eletrolítica com uma curva experimental V-I próxima à obtida por A. Djafour, et al. [63], representada pela Figura 23 para operar em valores de potencial elétrico menores possíveis.

## 5.2 Fase 2 – Eletrolisador B: desenvolvimento de uma célula eletrolítica

Baseado nas análises dos resultados dos experimentos anteriores e em parte no eletrolisador montado por A. Djafour, et al. [63], uma célula eletrolítica, denominada Eletrolisador B, foi idealizada e montada, a fim de se produzir hidrogênio em uma escala de aproximadamente 10 W. A Figura 33 ilustra o esquema da construção da célula eletrolítica que tem dimensões 10 cm x 10 cm x 15 cm no cátodo e 10 cm x 10 cm x 25 cm no ânodo.

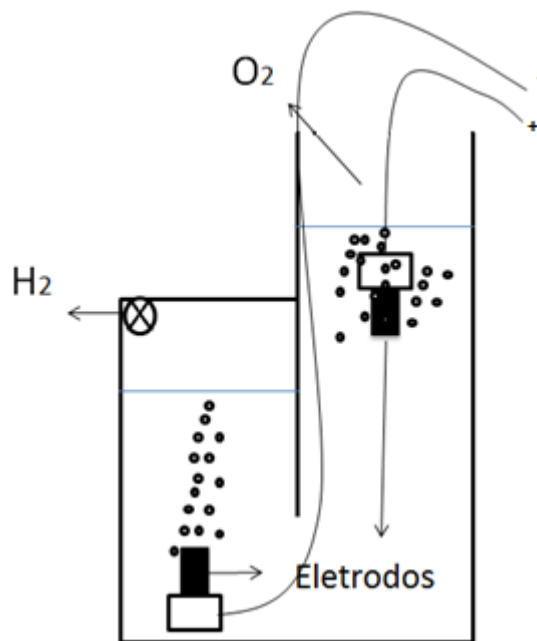


Figura 33 – Esquema da construção da célula eletrolítica, Eletrolisador B

Como ilustrado na Figura 33, há um espaço para circulação de eletrólito entre cátodo e ânodo, que é de 5 cm x 5 cm. A célula foi concebida para também armazenar aproximadamente meio litro de hidrogênio, com o objetivo de se fazer uma medição do volume de hidrogênio gerado. Não foi instalado diafragma. Com isso, o ânodo foi posicionado na parte superior do volume de eletrólito, para que o oxigênio gerado não se dirigisse ao espaço destinado ao cátodo, para evitar a entrada de oxigênio no espaço onde se armazenaria o hidrogênio.

A primeira análise realizada no Eletrolisador B foi a de condutividade. Consistiu em variar as posições dos eletrodos em solução de NaCl, no interior da célula eletrolítica, variando também a concentração do soluto. O objetivo foi o de se analisar a variação da resistência ao transporte de íons através da leitura da variação da resistência elétrica global. Também, entender se a variação de distância entre eletrodos é decisiva, de acordo com as diferentes concentrações do soluto. A Figura 34 apresenta a numeração dos pontos onde foram inseridos eletrodos pontuais – folha de alumínio de 9 cm de altura por 1 cm de largura mergulhada no ânodo e aço niquelado cilíndrico no cátodo com 0,286 cm<sup>2</sup> de área superficial no cátodo. A posição do ânodo variou entre 1 e 9.

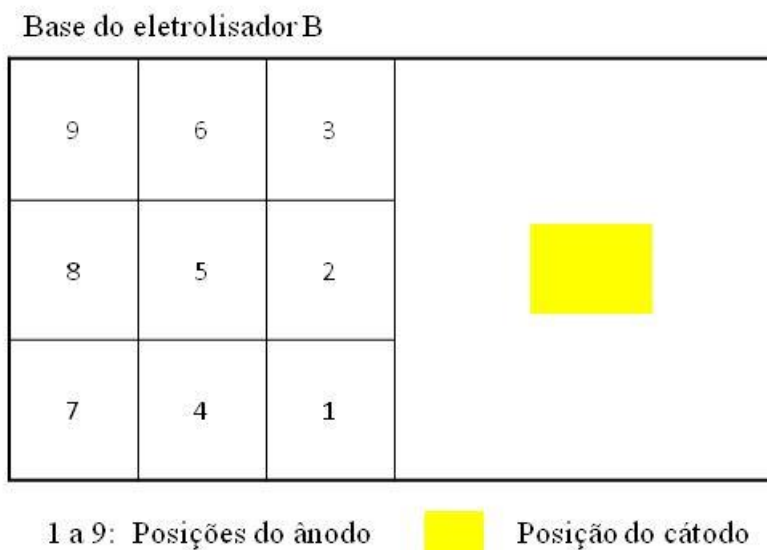


Figura 34 – Análise de condutividade Eletrolisador B, numeração dos pontos da variação da posição do ânodo (1 a 9) e cátodo na posição hachurada

A Figura 35 representa, na análise de condutividade, a variação da resistência elétrica pela distância entre eletrodos para diferentes concentrações de NaCl, ânodo de alumínio e cátodo de aço niquelado. A distância entre eletrodos foram calculadas geometricamente baseando-se nas dimensões da base do Eletrolisador B, representam a distância entre o ponto central das regiões de 1 a 9 das posições do ânodo e o ponto central da região da posição do cátodo.

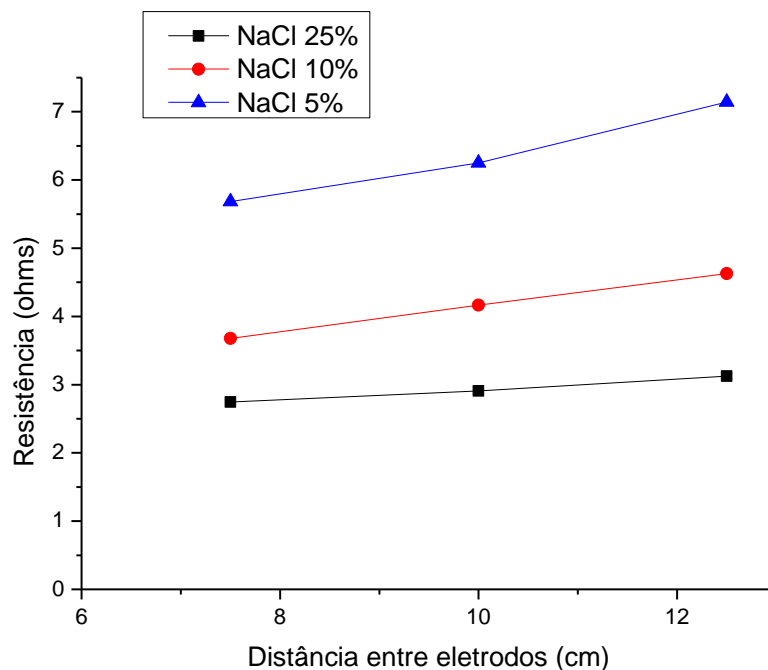


Figura 35 – Resistência elétrica em função da distância entre eletrodos para diferentes concentrações de NaCl, ânodo de alumínio e cátodo de aço níquelado, Eletrolisador B

O estudo de condutividade, como mostrado na Figura 35, sugeriu que há uma relação de dependência entre concentração do soluto e distância entre eletrodos. Quanto mais alta a concentração do soluto menor a resistência elétrica equivalente do eletrólito. Nota-se que, com o aumento da concentração do eletrólito, ocorreu uma diminuição na inclinação das retas. Isto sugere que a distância entre eletrodos contribui menos para o aumento da resistividade do eletrólito do que uma maior concentração do soluto alcalino (NaCl). Concluiu-se que para eletrólitos mais concentrados, um maior distanciamento entre eletrodos não resulta em significativa queda de condutividade do eletrólito. Isso pode ser decisivo para evitar a mistura dos gases oxigênio e hidrogênio. A partir dessa análise dimensional, definiu-se o projeto físico das células eletrolíticas que foram utilizadas neste estudo.

Após a definição dimensional, foi utilizada, no Eletrolisador B, a solução de KOH e dois eletrodos iguais de níquel com aproximadamente 10,5 cm<sup>2</sup> de área superficial. Aumentou-se a sua proporção de 5 a 30% g.g<sup>-1</sup>. O objetivo dessa variação foi entender a dinâmica da eletrólise de acordo com a concentração do soluto. As curvas de polarização – potencial elétrico por corrente – do Eletrolisador B para com eletrólito KOH de 5%, 10%, 20% e 30% em massa foram

plotadas. O objetivo foi o de se definirem as características elétricas da célula eletrolítica proposta em comparação à célula eletrolítica montada por A. Djafour, et al. [63].

A Figura 36 mostra as curvas de polarização experimentais V – I do Eletrolisador B, para eletrodos de níquel e diferentes concentrações de KOH comparadas à curva obtida por A. Djafour, et al. [63].

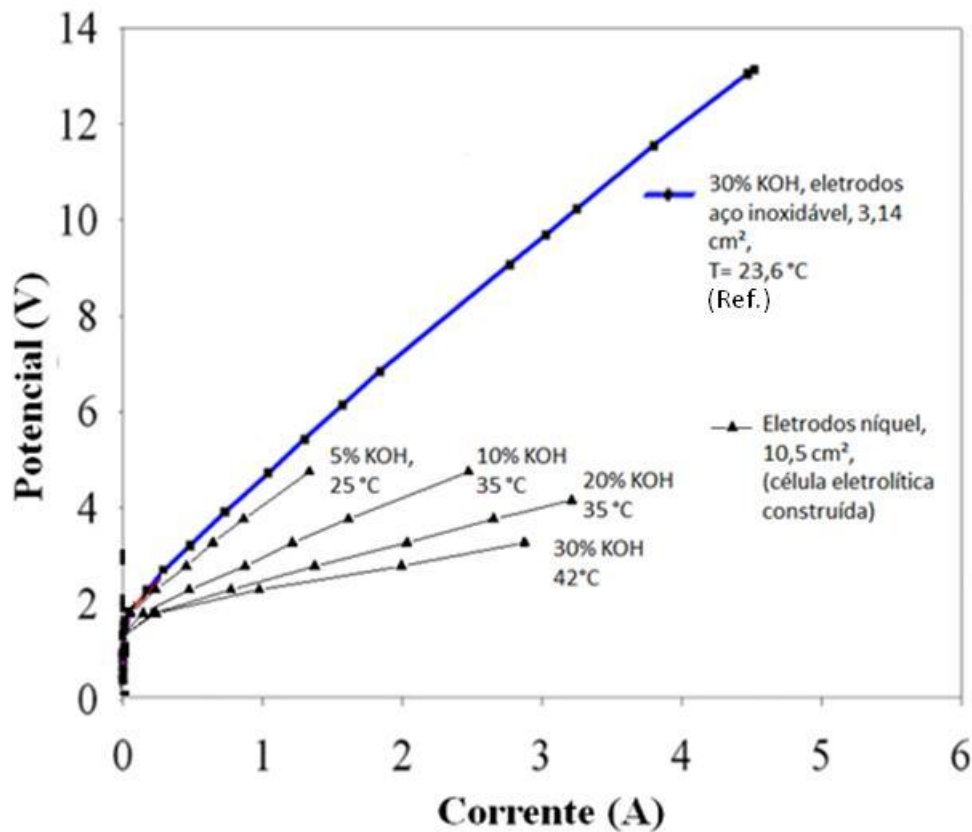


Figura 36 – Curvas de polarização experimentais V–I, Eletrolisador B, para diferentes concentrações de KOH comparada à curva do Eletrolisador de Referência [63]

As curvas de polarização da célula eletrolítica com eletrodos de níquel e solução aquosa de 5%, 10%, 20% e 30% de KOH g.g<sup>-1</sup>, ilustrados na Figura 36 apresentaram um valor inferior na resistência elétrica equivalente da eletrólise em comparação ao Eletrolisador de Referência, sendo a solução aquosa de KOH 30% g.g<sup>-1</sup> a com maior condutividade. Acredita-se que, como não foi instalado o diafragma no Eletrolisador B, a resistência foi significativamente menor, já que, como exposto no item 3.2.2, o diafragma adiciona uma perda ôhmica na eletrólise

e, como citado por A. Djafour, et al. [63], foi instalado em seu projeto experimental um diafragma espesso e pouco condutor em sua célula eletrolítica experimental não otimizada.

A Figura 37 apresenta a variação dos patamares de densidade de corrente e de potência consumida pelo Eletrolisador B em relação ao potencial elétrico. Foram utilizados KOH 30% g.g<sup>-1</sup>, eletrodos de níquel com 10,5 cm<sup>2</sup> de área superficial.

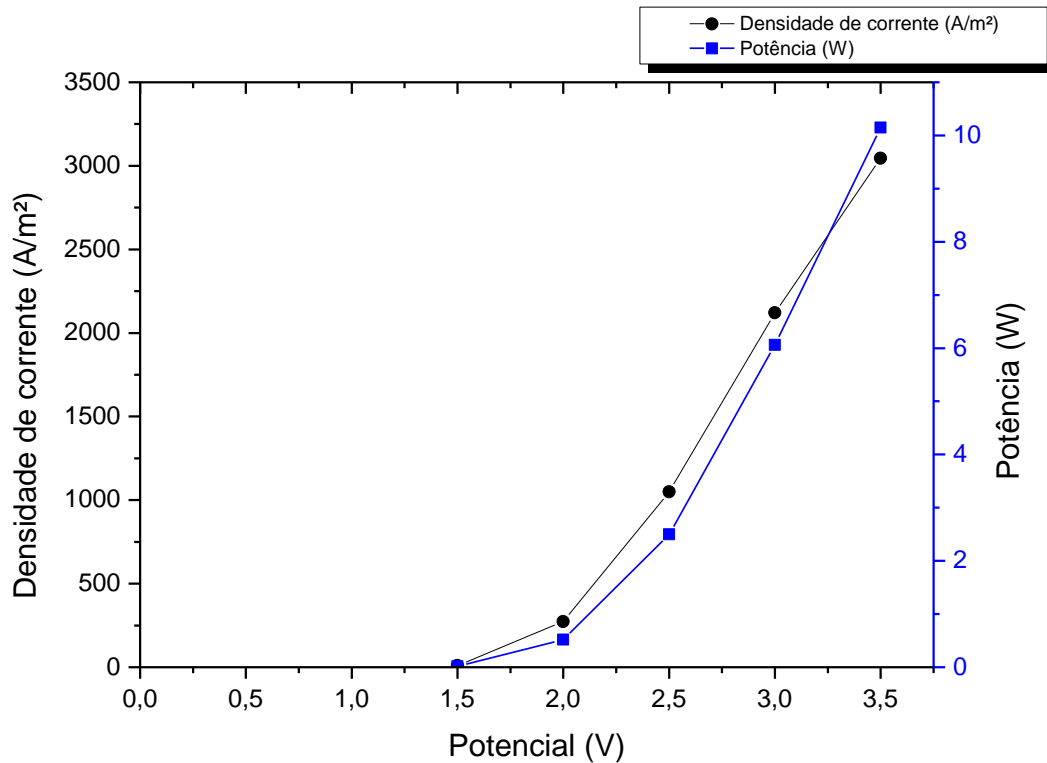


Figura 37 – Densidade de corrente e potência do Eletrolisador B em função do potencial elétrico. Condições: solução aquosa de KOH 30% g.g<sup>-1</sup>; eletrodos de níquel com 10 cm<sup>2</sup> de área superficial

Os parâmetros de operação do Eletrolisador B, vistos na Figura 37, podem ser comparados aos parâmetros apresentados no item 3.2.3. O uso do eletrodo de níquel em solução com 30% g.g<sup>-1</sup> de KOH apresentou como resultado, uma densidade de corrente que variou, nas condições consideradas ótimas, de 1000 a 3000 A/m<sup>2</sup> em um potencial elétrico aplicado de aproximadamente entre 2,5 V e 3,5 V, ou seja, 0,7 V a 1,5 V acima da faixa considerada usual entre 1,8 V e 2,0 V. Já a potência consumida pela célula eletrolítica, no mesmo intervalo de potencial elétrico aplicado, variou de 2,5 W a 10 W, aproximadamente.

Para saber a qualidade do hidrogênio gerado pela célula eletrolítica (Eletrolisador B), análises de pureza do hidrogênio foram realizadas por cromatografia gasosa no cromatógrafo (Agilent 7890A) do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio do IPEN. Amostras foram retiradas do espaço onde ficou armazenado hidrogênio, no interior da célula eletrolítica por seringas de 10 microlitros. A Figura 38 ilustra a análise qualitativa do hidrogênio produzido pela célula eletrolítica (Eletrolisador B). Primeiramente uma amostra padrão (a), com 99,9999% de pureza de hidrogênio foi injetada no cromatógrafo. Após isso, o hidrogênio produzido pelo Eletrolisador B (b) foi injetado manualmente pelo modo splitless no cromatógrafo para comparação e análise. A coluna usada na análise foi a plot U e os detectores usados eram o FID e o TCD. O detector FID (*flame ionization detector*) é usado pra compostos orgânicos e o TCD (*termal conductivity detector*) é considerado um detector universal, para detectar o H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e outras moléculas.

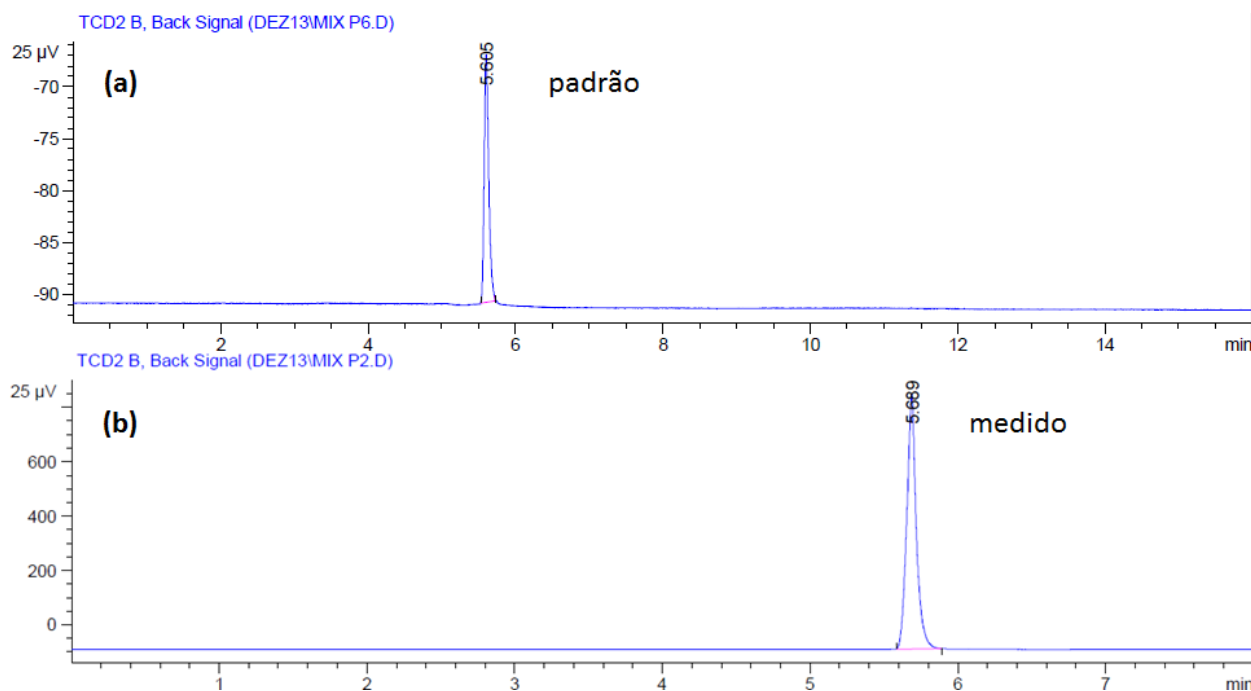


Figura 38 – Análise qualitativa do hidrogênio produzido pela célula eletrolítica montada (Eletrolisador B)

De acordo com o resultado, é possível constatar que o tempo de retenção do hidrogênio produzido pelo Eletrolisador B é o mesmo da amostra padrão. Além disso, outros picos de sinal na curva (b) não são perceptíveis.

O Eletrolisador B foi, então, acoplado ao gerador FV de 60 Wp e os pontos de operação de potencial elétrico e corrente, irradiação, temperatura e volume de hidrogênio foram medidos e as eficiências da eletrólise, eficiência FV e eficiência global foram calculadas.

A Figura 39 representa os pontos de operação para o Eletrolisador B acoplado ao gerador FV de 60 Wp. A irradiação solar durante as medições variou entre 100 W/m<sup>2</sup> e 230 W/m<sup>2</sup>. A temperatura do eletrólito permaneceu em torno de 26 °C. A eficiência da eletrólise foi calculada em 33,5%, a eficiência FV, 2% e a eficiência global, 0,7%. Plotou-se uma reta para caracterizar a tendência linear dos pontos V-I de operação. Outras duas retas foram plotadas entre os pontos de corrente de curto circuito ( $I_{cc}$ ) e de máxima potência ( $V_{max}; I_{max}$ ); e máxima potência e potencial de circuito aberto ( $V_{ca}$ ).

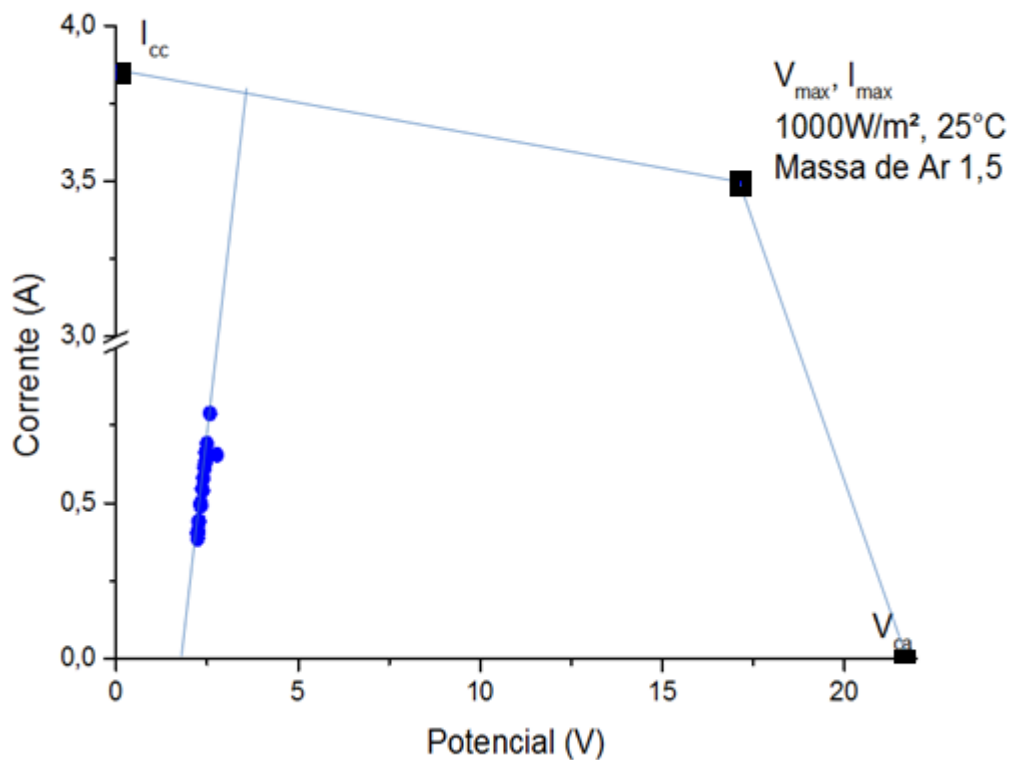


Figura 39 – Pontos de operação do acoplamento Eletrolisador B - gerador FV e pontos nominais de máxima potência ( $V_{max}$  e  $I_{max}$ ), corrente de curto-circuito ( $I_{cc}$ ) e circuito aberto ( $V_{ca}$ )

Os pontos de operação do acoplamento da célula eletrolítica – gerador FV apresentados comprovam a baixa eficiência de conversão de energia solar em elétrica de 2%, em comparação à eficiência nominal de 12%, reproduzindo a problemática apresentada por A.



Djafour, et al. [63], no item 3.4, Figura 26. A reta plotada na Figura 39, caracterizando a tendência dos pontos V-I de operação não está alinhada com o ponto nominal de máxima potência. Em outras palavras, os pontos de operação da célula eletrolítica estão afastados dos pontos de operação de máxima potência do gerador FV.

Para operar o sistema Eletrolisador B – gerador FV em pontos próximos aos de máxima potência, constatou-se necessário acoplar mais células eletrolíticas em série, tornando assim possível aproveitar maior parcela de energia que o gerador FV utilizado pode oferecer.

A soma dos resultados e análises obtidas até então deram subsídios para o dimensionamento de um eletrolisador com quatro células eletrolíticas para acoplamento com o gerador FV de 60 Wp. O potencial de operação para máxima potência do gerador FV, como apresentado na Tabela 6 no capítulo Materiais e Métodos, é 17,2 V. Concluiu-se, portanto, que quatro células eletrolíticas ligadas em série, poderiam operar em um potencial elétrico máximo de 4,3 V cada uma, o que sugeriu um valor compatível com as características do Eletrolisador B, com eletrodos de níquel e solução com 30% de KOH em massa, representadas na Figura 37.

### **5.3 Fase 3 – Eletrolisador C: quatro células, análise dos pontos de operação**

O Eletrolisador C, foi dimensionado com quatro células eletrolíticas monoplares, para conexão direta com o gerador FV com o objetivo de testar as hipóteses levantadas após a série de experimentos e análises das etapas anteriores, em que foi concluído que quatro células eletrolíticas poderiam operar em valores compatíveis de potencial elétrico por célula na conexão com o gerador FV, verificar os pontos de operação do sistema e outros estudos apresentados no item 3.4.

Foi decidido aumentar a área do eletrodo de níquel de 10,5 cm<sup>2</sup>, em cerca de três vezes, visando diminuir a resistência total elétrica equivalente do processo de eletrólise. Para isso, foi desenvolvido em eletrodo de níquel com área de aproximadamente 30,3 cm<sup>2</sup>.

O Eletrolisador C, com dimensões 28 cm x 17 cm x 15 cm foi montado com oito eletrodos de níquel de alta pureza com área superficial de contato com aproximadamente 30,3 cm<sup>2</sup> e solução aquosa de KOH 30% g.g<sup>-1</sup>. O desenvolvimento do eletrolisador contemplou um espaço interno para armazenamento e medição volumétrica do hidrogênio produzido. O oxigênio gerado foi liberado diretamente para a atmosfera. Não há troca de eletrólito entre as quatro

células. Optou-se por não instalar o diafragma entre eletrodos para evitar maiores perdas ôhmicas.

As quatro células eletrolíticas foram, então, conectadas em série e ligadas diretamente ao gerador fotovoltaico. Este foi montado no ângulo da latitude local e voltado para o norte para se otimizar a captação de irradiação solar ao longo do ano. A Figura 40 representa o esquema de conexão direta eletrolisador-gerador FV. Foram medidas a irradiação solar paralela à superfície do gerador FV, potencial elétrico, corrente de saída e volume de hidrogênio gerado de acordo com a hora do dia. A partir dessas variáveis foram calculadas as eficiências energéticas no sistema. O APÊNDICE apresenta a metodologia e os dados obtidos.

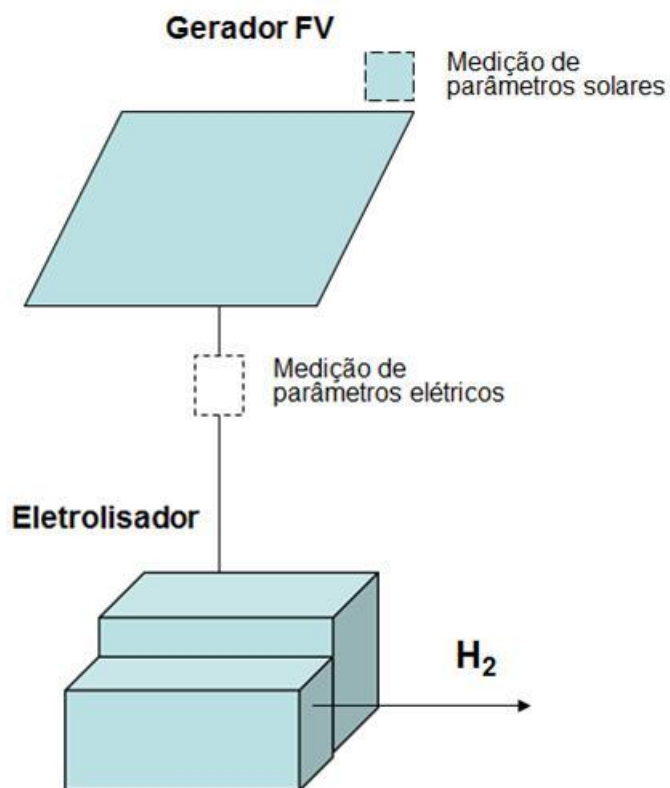


Figura 40 – Esquema de conexão direta eletrolisador-gerador FV

A não instalação de diafragmas entre os eletrodos monopolares, visivelmente, permitiu que bolhas de hidrogênio passassem para a região de produção de oxigênio. Já o inverso – bolhas de oxigênio invadindo a região do hidrogênio - não foi possível notar, visivelmente.

A Figura 41 representa a variação da irradiância e potência entregue ao Eletrolisador C e a produção acumulada de hidrogênio de um dia de medição (04/04/2013), conforme apresentado na Tabela 8 do APÊNDICE. Foram produzidos, em 4 horas e 13 minutos de operação do eletrolisador, aproximadamente 0,58g de hidrogênio.

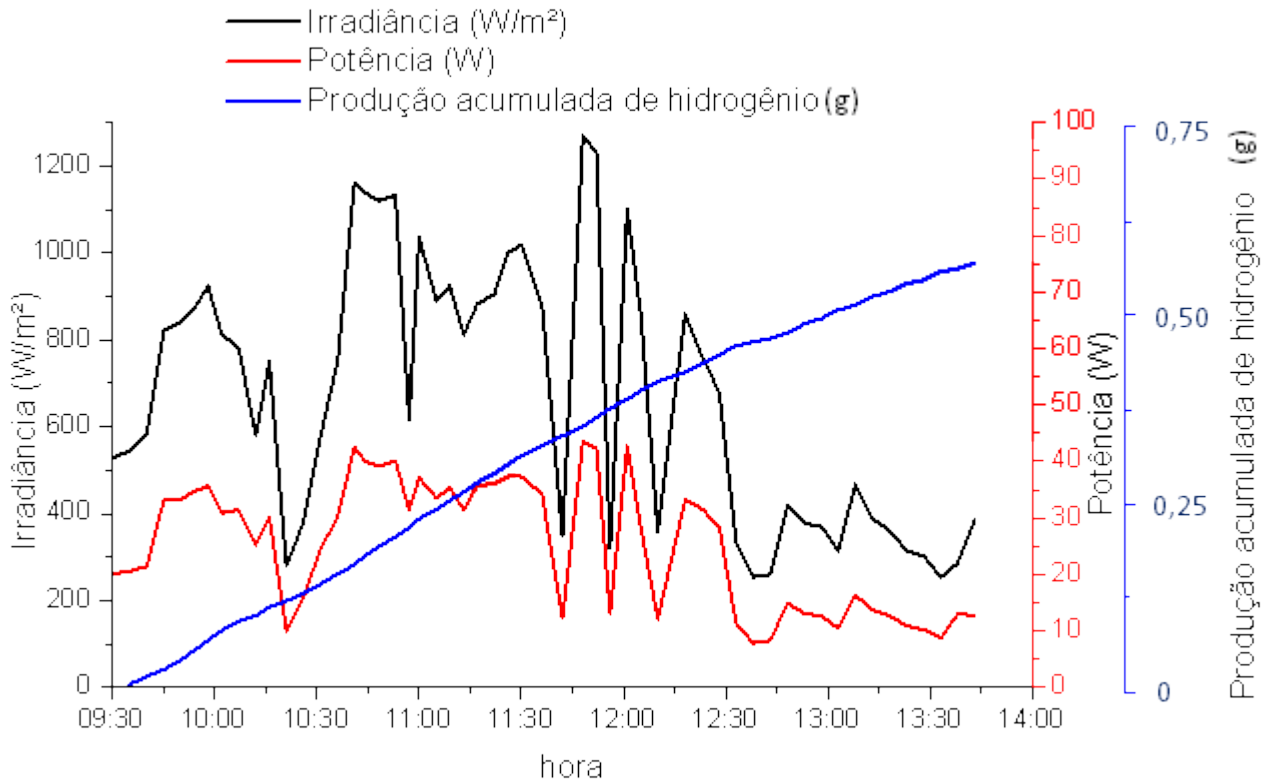


Figura 41 – Variação da irradiação e potência entregue ao eletrolisador e produção acumulada de hidrogênio ao longo de um dia, Eletrolisador C

É possível comparar, a partir da Figura 41, os diferentes níveis de taxa de energia entre irradiância, aproximadamente entre  $200 W.m^{-2}$  e  $1200 W.m^{-2}$ , potência que operou o sistema eletrolisador-gerador FV, aproximadamente de 5 W até 42W e a produção acumulada de hidrogênio, em mais de quatro horas, de 0,58g, que equivale a uma taxa média equivalente de aproximadamente 5,5 W. A comparação destas taxas de energia favorece o entendimento das perdas energéticas desde a energia disponibilizada pelo sol até a energia química acumulada pelo hidrogênio gerado. A eficiência da eletrólise teve como resultado nesse dia 22%; a eficiência FV ficou em 9,0% e a eficiência global foi ligeiramente inferior a 2,0%.

A Figura 42 representa os pontos de operação do sistema Eletrolisador C – gerador FV e os pontos de potência máxima em condições de operação padrão e potencial de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) e corrente de curto circuito ( $I_{cc}$ ) do gerador FV.

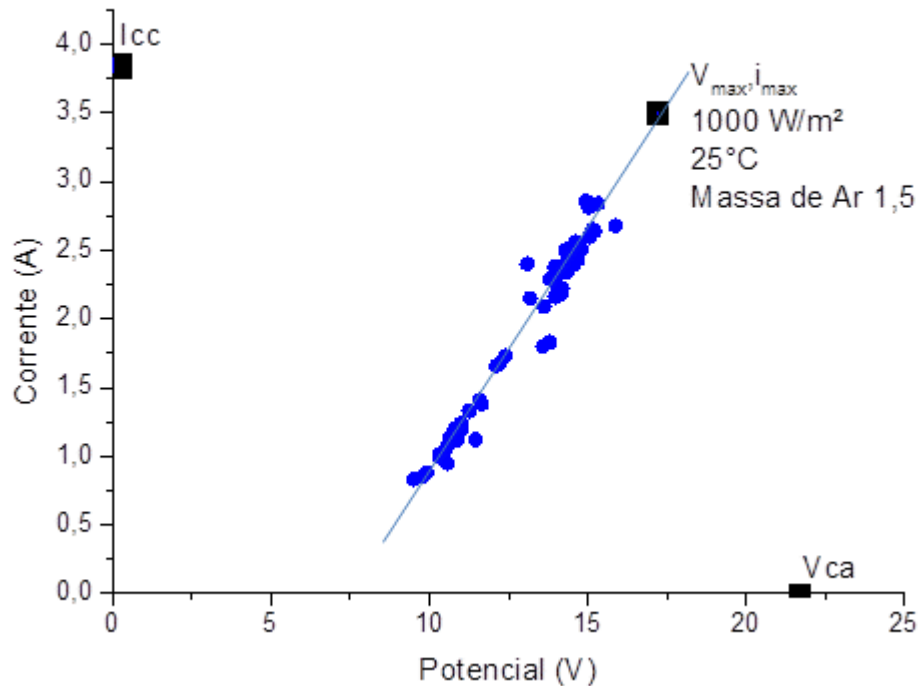


Figura 42 – Pontos de operação do acoplamento eletrolisador-gerador FV e pontos nominais de máxima potência ( $V_{max}$  e  $I_{max}$ ), corrente de curto-circuito ( $I_{cc}$ ) e circuito aberto ( $V_{ca}$ ), Eletrolisador C

Observa-se na Figura 42 que a variação da intensidade de energia solar, de  $200 \text{ W.m}^{-2}$  a  $1000 \text{ W.m}^{-2}$  (ver Figura 41), causou uma variação diretamente proporcional na corrente e uma variação menos expressiva no potencial elétrico. A temperatura do eletrólito variou pouco ao longo de todas as medições, ficando próximo à temperatura ambiente, uma vez que se utilizaram aproximadamente seis litros de eletrólito no eletrolisador e foi gerada uma quantidade pouco representativa de energia térmica pela reação de eletrólise.

Os pontos de operação obtidos no sistema eletrolisador – gerador FV para o Eletrolisador C, ilustrados na Figura 42, sugerem que o eletrolisador de quatro células foi dimensionado acertadamente para o acoplamento com o gerador FV de 60 Wp, pois está alinhado com o ponto de máxima potência nominal do gerador FV, onde o nível de irradiação é 1000

W/m<sup>2</sup>. A reta imaginária formada pelos pontos de operação está na direção do ponto de operação de máxima potência nominal do gerador FV.

#### **5.4 Fase 4 – Eletrolisador D: quatro células, análise das eficiências**

Um segundo eletrolisador de quatro células, o Eletrolisador D, foi montado na sequência dos experimentos também com dimensões 28 cm x 17 cm x 15 cm. O espaço de captação do hidrogênio e capacidade de eletrólito na região dos cátodos do Eletrolisador D, porém, foram reduzidos em comparação ao Eletrolisador C.

Durante quatro meses foram repetidas as medições e análises, de forma análoga à fase 3, para o acoplamento direto entre o Eletrolisador D e o gerador FV, em dias nublados, entreabertos e ensolarados. Foram selecionadas três apresentações de medições diárias realizadas Laboratório de Produção de Hidrogênio do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio do IPEN, dia 1 (12/06/2013), dia 2 (19/06/2013) e dia 3 (08/08/2013). A Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11 do APÊNDICE apresentam dados completos medidos e calculados para os dias 1, 2 e 3.

A passagem de bolhas de hidrogênio para a região de produção de oxigênio no Eletrolisador D foi visivelmente maior em comparação ao Eletrolisador C, o que reflete a menor capacidade de eletrólito na região dos cátodos do Eletrolisador D em comparação ao Eletrolisador C. A instalação de diafragma e separadores de gás são utilizados em eletrolisadores comerciais para, entre outros motivos, solucionar essa problemática.

A Figura 43, Figura 44 e a Figura 45 representam a variação da irradiância e potência entregues ao eletrolisador ao longo dos três dias de medição apresentados e a produção acumulada de hidrogênio.

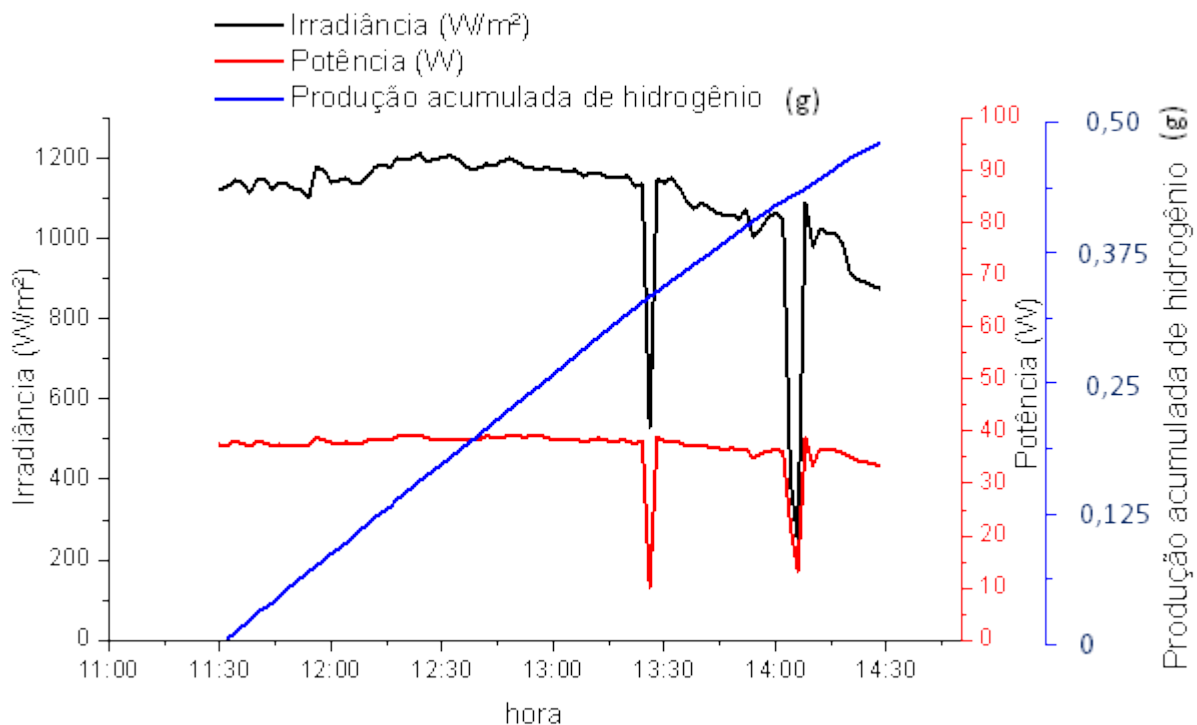


Figura 43 – Variação da irradiação e potência entregue ao eletrolisador e produção acumulada de hidrogênio, dia 1

Os níveis de irradiação do dia 1, representados na Figura 43, permaneceram em um patamar entre  $1000 \text{ W.m}^{-2}$  e  $1200 \text{ W.m}^{-2}$ , tendo uma redução nos valores após as 13:00. Foram produzidos, em 2 horas e 58 minutos de operação do eletrolisador, aproximadamente 0,48g de hidrogênio.

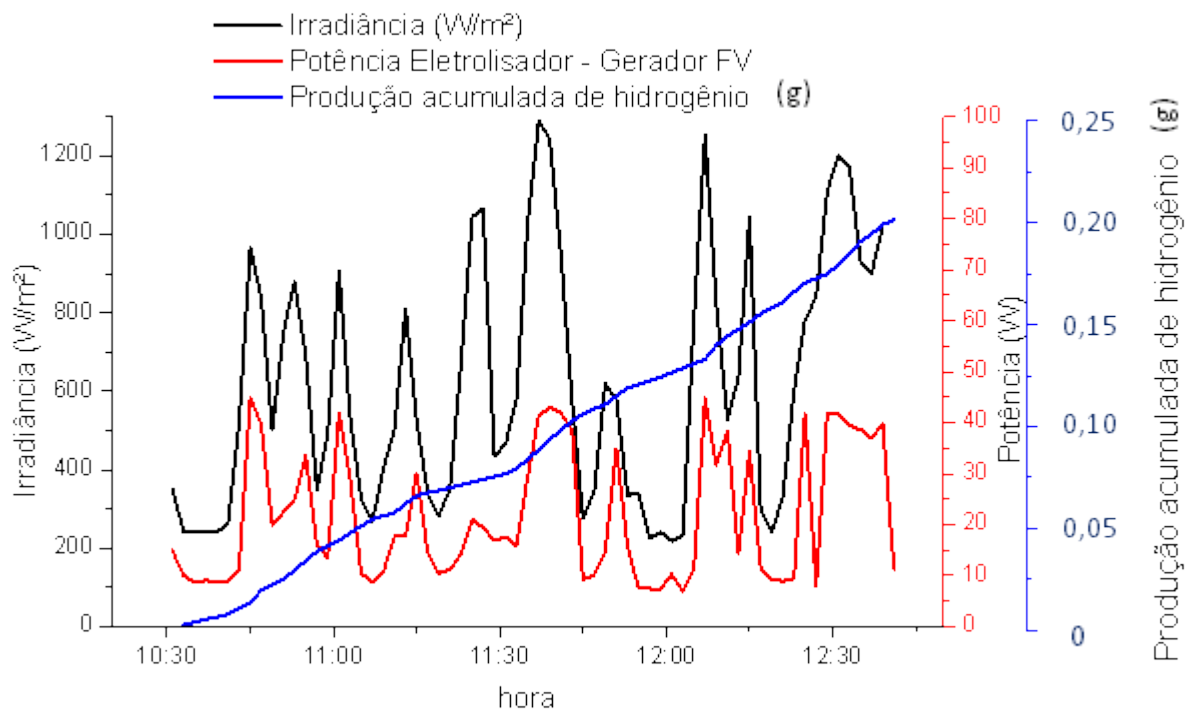


Figura 44 – Variação da irradiação e potência entregue ao eletrolisador e produção acumulada de hidrogênio, dia 2

Os níveis de irradiação do dia 2, representados na Figura 44, variaram ao longo das medições, de 200 W/m<sup>2</sup> até 1200W/m<sup>2</sup>, os vales caracterizam passagem de nuvens e os picos caracterizam irradiação solar direta no gerador FV. Foram produzidos, em 2 horas e 15 minutos de operação do eletrolisador, aproximadamente 0,2g de hidrogênio.

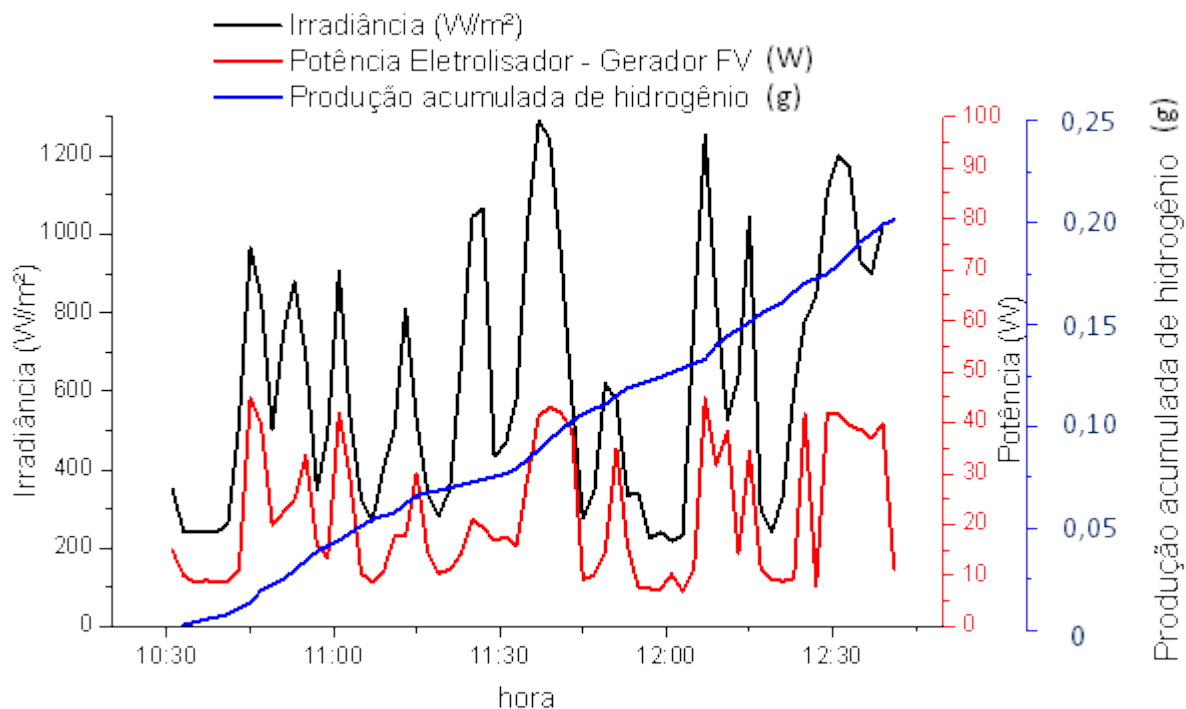


Figura 45 – Variação da irradiação e potência entregue ao eletrolisador e produção acumulada de hidrogênio, dia 3

Os níveis de irradiação do dia 3, representados na Figura 45, iniciaram em aproximadamente  $1000 W/m^2$  e gradativamente diminuíram até aproximadamente  $500 W/m^2$ , caracterizando um fim de tarde de inverno ensolarado, sem passagem de nuvens. Foram produzidos, em 1 hora e 54 minutos de operação do eletrolisador, aproximadamente  $0,22g$  de hidrogênio.

De acordo com os resultados da Figura 43, Figura 44 e Figura 45 é possível comparar os diferentes níveis de taxa de energia entre irradiação, potência que operou o sistema eletrolisador-gerador FV e a produção acumulada de hidrogênio. Para o dia 1 é possível perceber que houve sol com apenas duas obstruções de nuvens. Para o dia 2, houve inúmeras obstruções do sol por passagens de nuvens, caracterizadas pela variação da irradiação por picos e vales. Para o dia 3, houve sol e a irradiação foi diminuindo com o entardecer. A comparação entre as taxas de energia (irradiação, potência do sistema e produção de hidrogênio) e a comparação entre os três dias sugeriram que o eletrolisador reagiu sem quebras operacionais para as diferentes



variáveis climáticas. Estes resultados estão de acordo com os resultados de Djafour, et. al. [63] e Kelly et. al. [65].

A Figura 46, Figura 47 e a Figura 48 representam os pontos de operação do sistema eletrolisador – gerador FV e os pontos de potência máxima em condições de operação padrão e potencial de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) e corrente de curto circuito ( $I_{cc}$ ) do gerador FV para os três dias de medições apresentados.

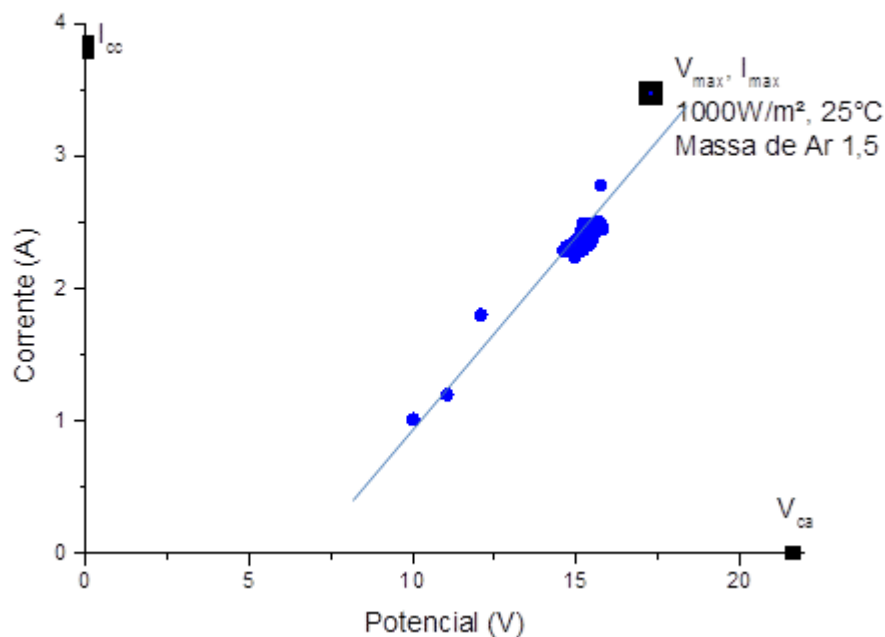


Figura 46 – Pontos de operação Eletrolisador D - gerador FV, pontos nominais de máxima potência ( $V_{max}$  e  $I_{max}$ ), corrente de curto-circuito ( $I_{cc}$ ) e potencial de circuito aberto ( $V_{ca}$ ), dia 1

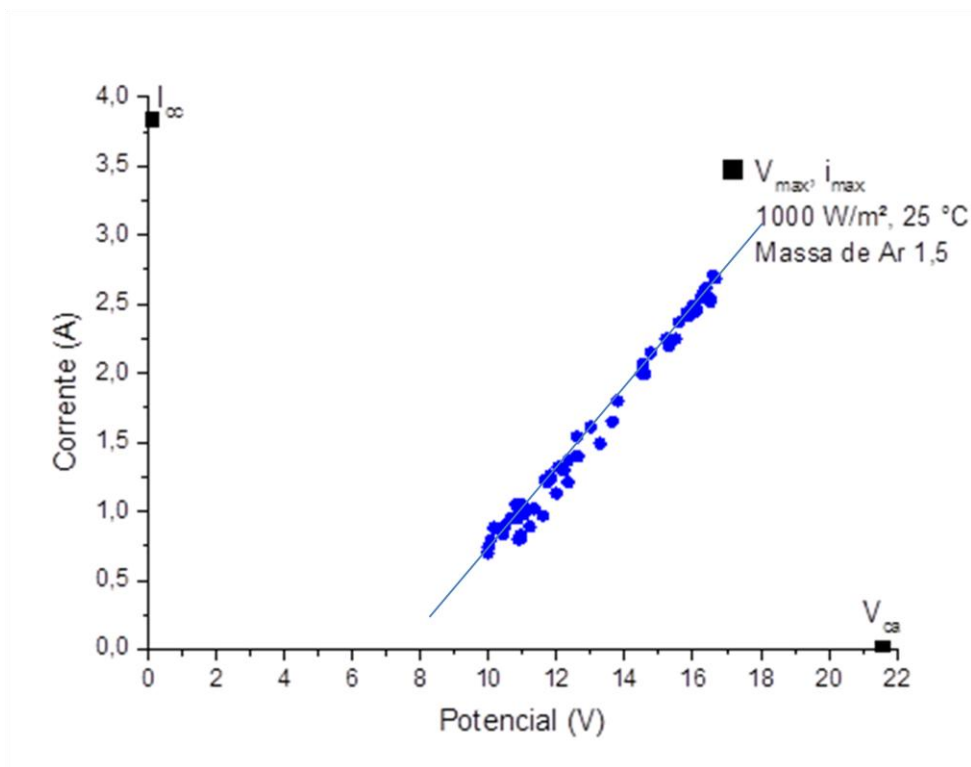


Figura 47 – Pontos de operação Elettrolisador D - gerador FV, pontos nominais de máxima potência ( $V_{max}$  e  $I_{max}$ ), corrente de curto-circuito ( $I_{cc}$ ) e potencial circuito aberto ( $V_{ca}$ ), dia 2

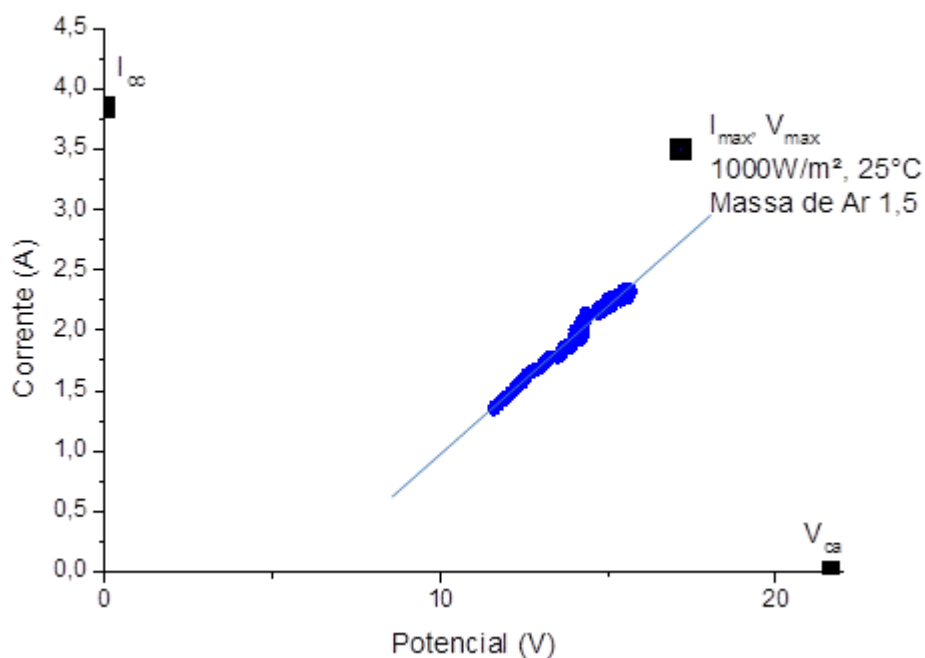


Figura 48 – Pontos de operação Elettrolisador D - gerador FV, pontos nominais de máxima potência ( $V_{max}$  e  $I_{max}$ ), corrente de curto-circuito ( $I_{cc}$ ) e circuito aberto ( $V_{ca}$ ), dia 3

Os pontos de operação na curva de corrente por potencial elétrico para o acoplamento Eletrolisador D – gerador FV, ilustrados na Figura 46, estão alinhados com o ponto de máxima potência nominal do gerador FV. A reta imaginária formada pelos pontos de operação está na direção dos pontos de operação de máxima potência do gerador FV. É possível perceber, porém, conforme a Figura 47 e a Figura 48, que para o dia 3, a reta imaginária apresentou menor ângulo com relação ao eixo das abscissas que no dia 1 e não estavam exatamente alinhadas com o ponto de máxima potência nominal do gerador FV. Isto evidenciou maior resistência à reação de eletrólise naqueles dias. As razões pelas quais os diferentes dias tiveram diferentes resistências ôhmicas da reação eletrólise não foram esclarecidas. Uma hipótese é o desgaste progressivo dos componentes do eletrolisador, com maior possibilidade para eletrólito, eletrodos, conectores e condutores.

A Figura 49 apresenta a densidade de corrente de acordo com a potência entregue ao Eletrolisador D para 261 pontos de operação ao longo dos dias de medições validados.

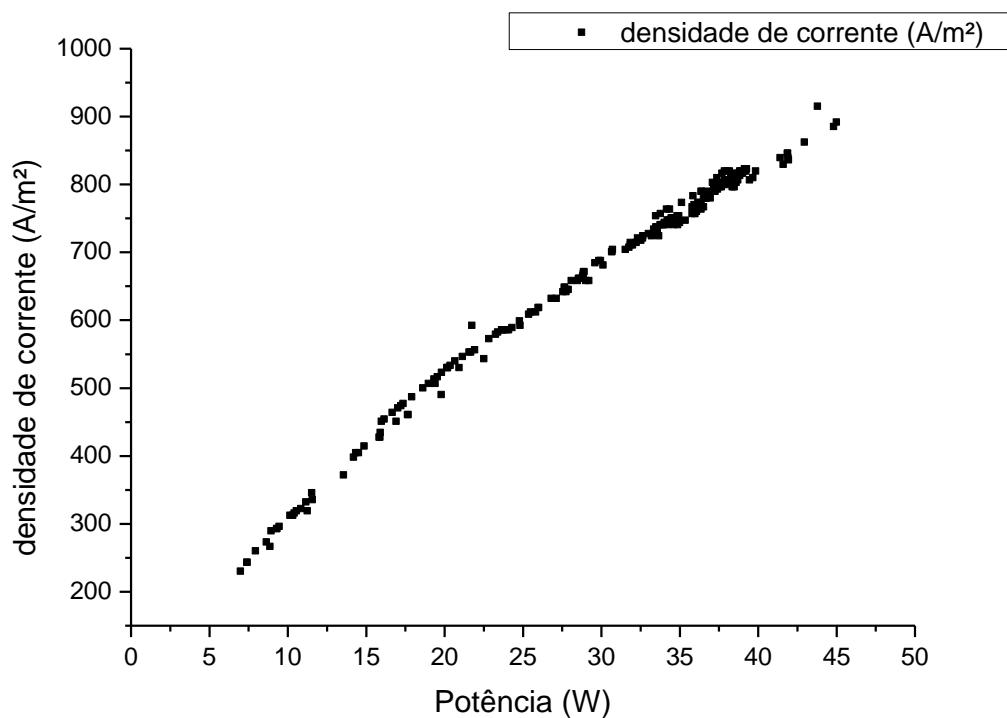


Figura 49 – Variação da densidade de corrente em relação à potência de operação do eletrolisador

Os pontos de densidade de corrente ao se operar o sistema Eletrolisador D – gerador FV, ilustrados na Figura 49, variaram entre 200 a 900  $A.m^{-2}$ . Estes valores estão abaixo da faixa ideal de operação, que é de 1000-3000  $A.m^{-2}$ , conforme apresentado no item 3.2.3. Nos pontos de maior potência, ou seja, maior irradiação solar, a densidade de corrente operou próxima ao valor mínimo da faixa ideal, 1000  $A/m^2$ . Pode ser concluído que é possível dimensionar a área do eletrodo de acordo com a faixa de variação de corrente do gerador FV induzindo o eletrodo a operar em faixas de densidades de corrente desejadas.

Com a finalidade de verificar o comportamento do eletrolisador em função do número de células eletrolíticas, foram analisadas e comparadas quatro configurações: 1, 2, 3 e 4 células ligadas em série diretamente ao gerador FV. Almejou-se, assim, analisar os ganhos da adição de novas células eletrolíticas ao sistema, comparando com os resultados apresentados por A. Djafour, et al., feitos para apenas uma célula eletrolítica. Também foi medida a irradiação solar instantânea e calculada a eficiência FV para uma, duas, três e quatro células.

Dados elétricos foram medidos, para operação de uma, duas, três e quatro células eletrolíticas em série acopladas ao gerador FV e plotados na curva de corrente por potencial elétrico. A Figura 50 representa a variação dos pontos de operação do acoplamento eletrolisador - gerador FV de acordo com a quantidade de células eletrolíticas, também o ponto de potência máxima em condições de operação padrão e potencial de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) e corrente de curto circuito ( $I_{cc}$ ) do gerador FV. A eficiência FV para uma célula teve média de 2,57%, para 2 células, 5,16%, para 3 células, 7,79% e para 4 células, 8,62%.

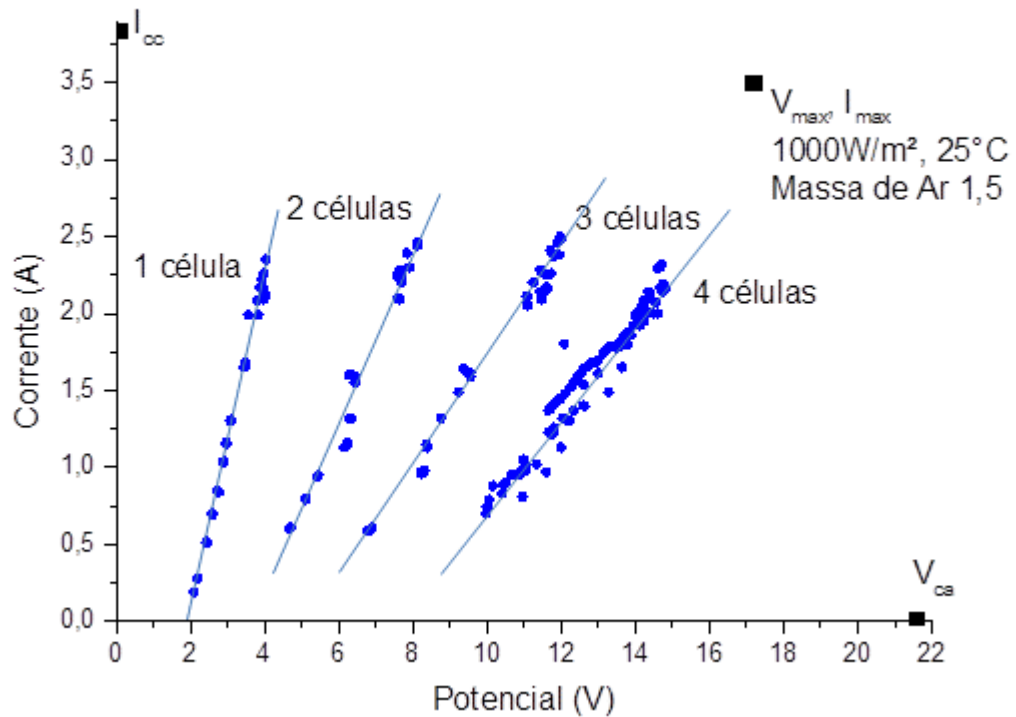


Figura 50 - pontos de operação do acoplamento Eletrolisador D - gerador FV de acordo com a quantidade de células eletrolíticas em série: 1, 2, 3 e 4 células

É possível perceber que os pontos de operação do sistema eletrolisador – gerador FV com quatro células eletrolíticas estão mais próximos ao alinhamento com os pontos de operação de máxima potência do gerador FV, enquanto que para três, duas e uma célula eletrolítica há um distanciamento dos pontos de operação com relação aos pontos de máxima potência, o que resultou em menores valores de eficiência FV. Pôde-se, portanto, reproduzir este efeito que foi amplamente apresentado no item 3.4. Também fica evidente o modo pelo qual houve expressivo ganho na eficiência FV dos eletrolisadores C e D comparando-os com os resultados do Eletrolisador B.

A fim de se analisar a eficiência experimental da eletrólise, a eficiência fotovoltaica - energia solar em eletricidade - e a eficiência global do sistema, são ilustradas na Figura 51 os valores calculados dessas eficiências de acordo com a hora do dia, para o dia 3. A eficiência da eletrólise apresentou um resultado acumulado de 16,2%, a eficiência FV, de 9,03% e a global, que pouco variou ao longo do dia, de 1,46%.

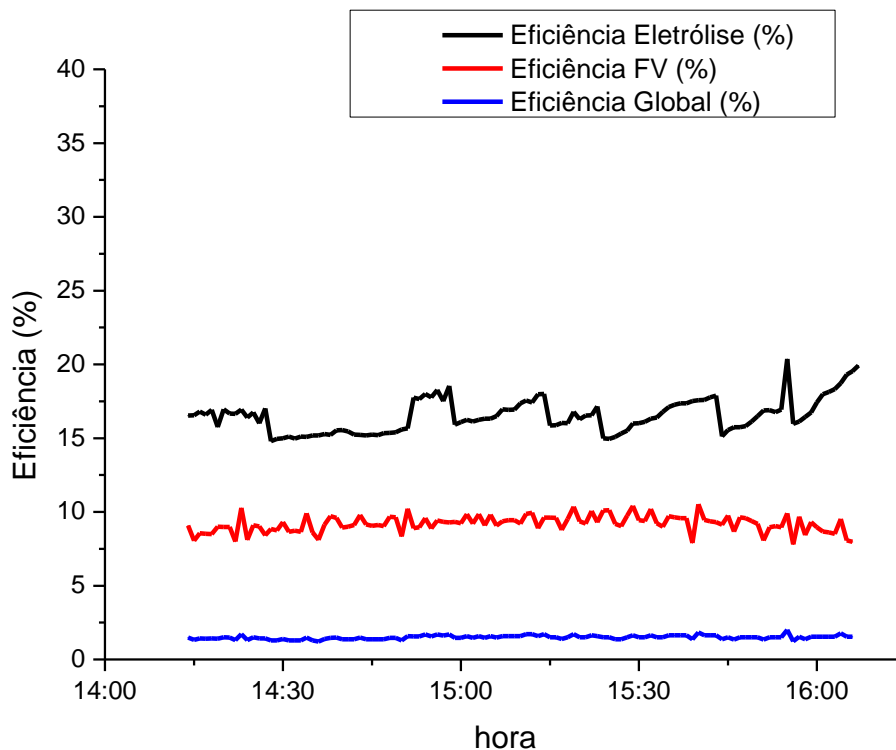


Figura 51 – Eficiência da eletrólise, eficiência fotovoltaica e eficiência global, dia 3

Da Figura 51 pode ser concluído que as eficiências envolvidas no sistema podem ser constantemente calculadas de acordo com a medição da produção de hidrogênio e das variáveis elétricas. Esses parâmetros podem ser utilizados para verificar a operação do sistema e garantir a produção de hidrogênio nos patamares projetados. Não foi possível, porém, tirar conclusões a respeito das dependências entre as eficiências e demais variáveis analisadas ao longo de cada dia de medição. Para isso, dados foram agregados e uma análise mais aprofundada foi realizada.

Com o intuito de definir melhor as eficiências envolvidas no processo foram agregados 261 dados de eficiências instantâneas de acordo com os pontos de operação, representados em densidade de corrente. A Figura 52 representa os resultados calculados de eficiência da eletrólise para os diversos níveis de irradiação para 261 pontos de operação ao longo dos dias de medições validados, ensolarados, nublados, entreabertos. Os dados foram agrupados por nível de densidade de corrente e os desvios padrão e tendência foram ilustrados.

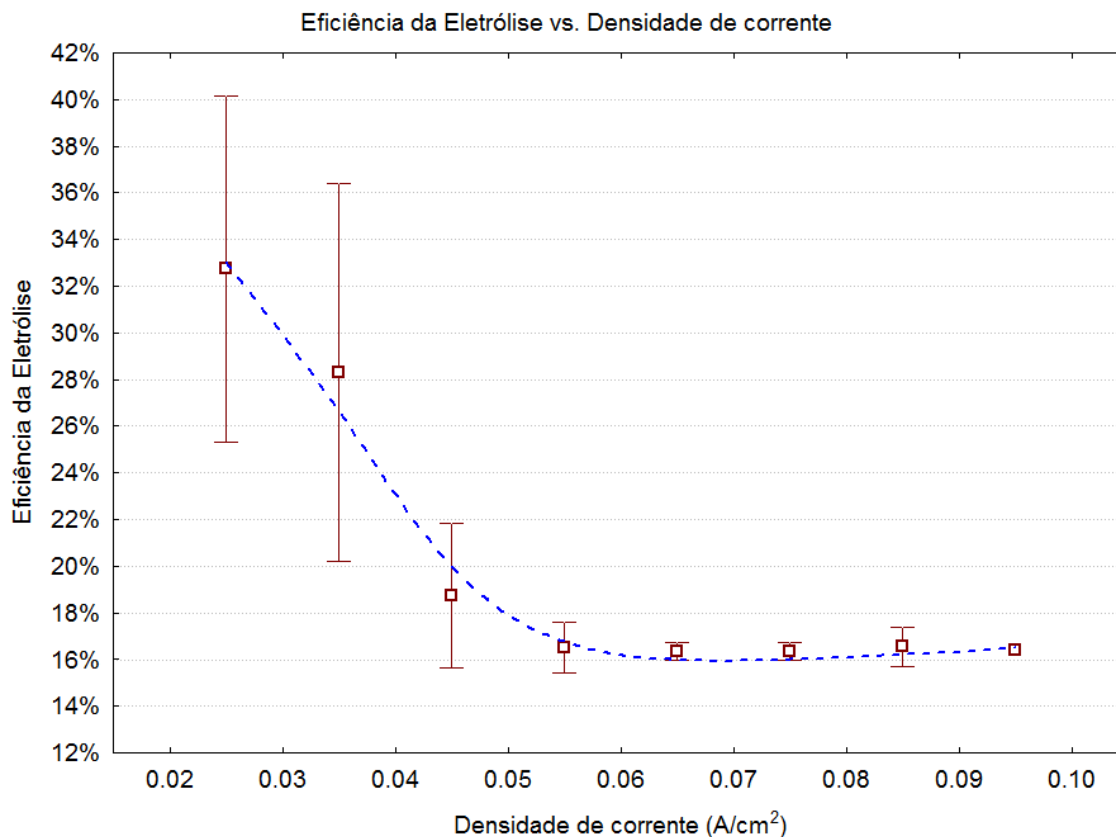


Figura 52 – Eficiência da eletrólise por densidade de corrente, dados agregados

Os resultados de eficiência da eletrólise apontaram para valores de eficiência entre 15% e 18% para pontos de operação com maiores níveis de densidade de corrente e, conseqüentemente, de maiores níveis de irradiação e potencial elétrico, nos pontos utilizados na análise. É possível perceber uma tendência de aumento no valor da eficiência da eletrólise para menores níveis de densidade de corrente, como de irradiação e de potencial. Quanto mais próximo o potencial de operação do potencial termoneutro (-1,48 V), conceito introduzido no item 3.2.1, maior a eficiência da eletrólise, pois não há geração de calor, menor porém é a produção de hidrogênio por unidade de área de eletrodo, havendo uma relação de compromisso. O efeito joule que aumenta exponencialmente com o aumento da densidade corrente elétrica no eletrodo. Em outras palavras, na Figura 52 foi possível evidenciar que quanto maior o potencial imposto em uma interface eletrodo e eletrólito, maior foi a parcela de perda energética pelo efeito joule.

A Figura 53 apresenta a eficiência FV para diversos níveis de densidade de corrente para 261 pontos de operação ao longo dos dias de medições validados. Os dados foram agrupados por nível de densidade de corrente e os desvios padrão e tendência foram ilustrados.

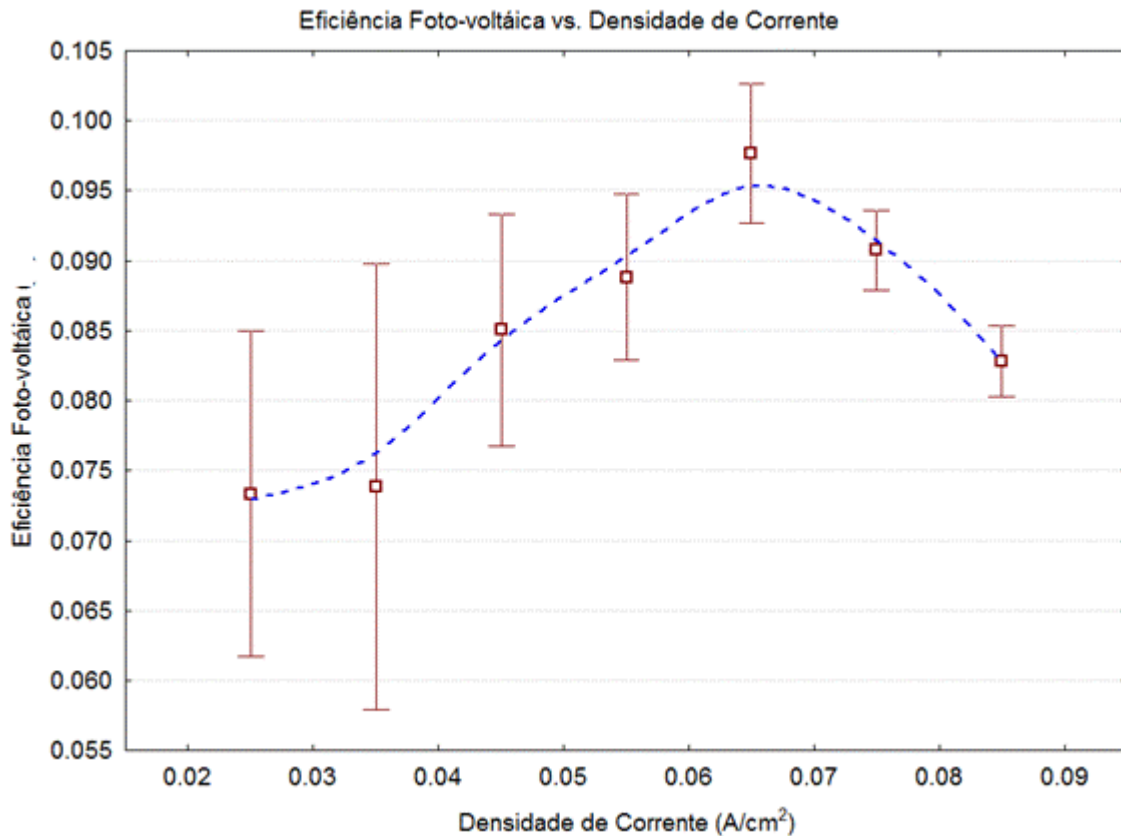


Figura 53 – Eficiência FV por densidade de corrente, dados agrupados

A eficiência FV, ilustrada na Figura 53 variou entre 7,5% e 10%. É possível perceber uma tendência de aumento no valor da eficiência FV para maiores níveis de densidade de corrente (e conseqüente irradiação e de potencial elétrico) até se chegar a um pico (0,065 A.cm<sup>-2</sup>). Há uma queda de eficiência em maiores densidades de corrente. Com isso, é possível analisar o distanciamento dos pontos de operação do sistema eletrolisador – gerador FV, de acordo com a faixa de densidade de corrente, em relação aos pontos de operação de máxima potência do gerador FV. De acordo com os conceitos apresentados no item 3.4, conclui-se que as retas imaginárias formadas pelos pontos de operação na curva de corrente por potencial elétrico para os diferentes dias, não estiveram exatamente alinhadas aos pontos de operação de máxima potência do gerador FV, havendo uma correspondência em níveis de densidade de corrente (ou



irradiação) intermediários, com pico em  $0,065 \text{ A.cm}^{-2}$ . Isso limitou a eficiência de conversão FV onde potencialmente seria mais desejado, em níveis máximos de irradiação solar. A Figura 47 e a Figura 48 evidenciam essa análise.

A eficiência da eletrólise caiu de 22% para aproximadamente 17,5% do Eletrolisador C para o Eletrolisador D. A eficiência FV, caiu de 9% para aproximadamente 8% e a eficiência global, de 2% para 1,5%. Dois motivos principais podem ter ocasionado essas perdas: a maior fuga de hidrogênio para a região do ânodo constatada no Eletrolisador D, para a queda na eficiência da eletrólise calculada e o distanciamento dos pontos de operação do segundo eletrolisador com relação aos pontos de operação de máxima potência ocasionando queda na eficiência FV em pontos de máxima irradiação, já discutido.

Os eletrolisadores de quatro células construídos apresentaram constantemente problemas de vazamento, que se devem à deterioração da cola dos vidros, apresentando um problema não solucionado para essa concepção de montagem. Diversos reparos foram realizados. Vários tipos de colas foram testados, mas não tiveram um resultado satisfatório. Os vazamentos apareceram após três semanas de experimentos para o primeiro eletrolisador construído e após dois meses para o segundo. Todos os materiais envolvidos não apresentaram durabilidade suficiente para o uso prolongado do eletrolisador, principalmente os da estrutura do eletrolisador e dos conectores elétricos e, significativamente menos, do eletrólito e dos eletrodos. Falta de durabilidade dos materiais caracterizou, portanto, uma grande dificuldade durante os estudos.

A não instalação de diafragmas entre os eletrodos monopolares, visivelmente, permitiu que bolhas de hidrogênio passassem para a região de produção de oxigênio. O que pode ser notado pela queda de eficiência entre o Eletrolisador C e o Eletrolisador D, que foi construído com menor espaço interno ao redor do cátodo prejudicando a captação do hidrogênio. Já o inverso – bolhas de oxigênio invadindo a região do hidrogênio - não foi possível notar, visivelmente. Por outro lado, como apresentado no item 3.2.4, o diafragma adiciona resistência à eletrólise, piorando sua eficiência.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais evidenciaram que a transferência da energia do gerador FV ao eletrolisador depende fortemente das condições instantâneas climáticas e do modo como estes equipamentos estão conectados. A interdependência entre variáveis foi reproduzida pelas investigações, com destaque para: densidade de corrente, potencial elétrico, irradiância solar, concentração do eletrólito, área do eletrodo, dimensões da célula eletrolítica. A eficiência do eletrolisador alcançada foi de aproximadamente 21%, enquanto que a eficiência global (irradiância solar - hidrogênio) foi de 2%. O presente estudo dá subsídios para que, a partir de uma célula eletrolítica, seja dimensionado o acoplamento direto do sistema eletrolisador - gerador FV. Aprofundar os estudos na melhoria no desenho da célula eletrolítica e materiais de eletrodo, escolher e instalar um diafragma adequado deve dar um grande ganho na continuidade deste trabalho, buscando-se melhorias do sistema proposto.

## 7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

De acordo com os resultados obtidos e discussões apresentadas, é possível sugerir caminhos para a continuação deste estudo, buscando meios de alcançar maiores eficiências de conversão para um sistema de acoplamento direto eletrolisador - gerador FV e reduzir custos.

Um meio de alcançar melhorias é investigar formas de aperfeiçoar a célula eletrolítica proposta e o processo de eletrólise, atuando na diminuição das resistências envolvidas na reação de quebra da água (elétricas, iônicas, de formação de bolhas no cátodo e no ânodo). Uma reação de eletrólise otimizada, com eletrodos e desenho das células eletrolíticas, sendo a área superficial do eletrodo e quantidade de eletrólito induzindo a operação em patamares de densidade de corrente e temperatura considerados ideais. Isso teria como resultado a mudança nos pontos de operação que foram apresentados na Figura 50. A reta imaginária formada pelos pontos de operação teria uma inclinação que tenderia a ser uma reta perpendicular ao eixo das abscissas. Com isso, mais células eletrolíticas poderiam ser adicionadas em série para o acoplamento com o mesmo gerador FV, atingindo um menor valor de potencial elétrico por célula eletrolítica, que se traduz em ganho de eficiência na eletrólise.

Outra melhoria possível, da qual podem ser sugeridos estudos, é a criação de um mecanismo de variação da quantidade de células eletrolíticas ligadas em série de acordo com a energia instantânea disponibilizada pelo gerador FV, rastreando, assim, os pontos de operação de máxima potência, com é feito por T. Schucan [66] no item 3.4.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IEA, **Key World Energy Statics**, 2012.
- [2] NAULT, R. **Basic Research Needs for Solar Energy Utilization**, *Argonne National Laboratory*, 2005.
- [3] EPIA, **Unlocking the sunbelt potential photovoltaics**, no. March, 2010.
- [4] THE FREEDOMCAR AND FUEL PARTNERSHIP, **Hydrogen Production** - Overview of Technology Options, 2009.
- [5] BARKER, T. **Climate Change 2007 : An Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change**, no. November, pp. 12–17, 2007.
- [6] IEA, **Redrawing the Energy Climate Map**, World Energy Outlook Special Report, 2012
- [7] IPCC, **Climate Change 2007: Mitigation**. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007.
- [8] IPCC, **Renewable energy sources and climate change mitigation** - special report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, vol. 49, no. 11. 2012.
- [9] MASSON, G., LATOUR, M. e BIANCARDI, D. **Global Market Outlook for Photovoltaics Until 2016**, *European Photovoltaic Industry Association*, no. Maio, 2012.
- [10] EPIA, **Solar Photovoltaics Competing in the energy sector** - On the road to competitiveness, 2011.
- [11] EPIA, **Connecting the Sun** - Solar photovoltaics on the road for large-scale, no. Setembro, 2012.
- [12] EPIA, **Solar generation 6** - Solar photovoltaic electricity empowering the world, *Retrieved February*, 2011.
- [13] CRABTREE, G. e DRESSELHAUS, M. **The hydrogen fuel alternative**, *Mrs Bulletin*, vol. 33, no. Abril, pp. 421–429, 2008.
- [14] HYWAYS, **The European Hydrogen Energy Roadmap**, 2010.
- [15] DRESSELHAUS, M, **Basic Research Needs for the Hydrogen Economy - REPORTS OF THE PANELS ON BASIC RESEARCH NEEDS FOR THE HYDROGEN ECONOMY** *Fuel Cells*, vol. 21, no. 50, 2004
- [16] BOCKRIS, J. O'.M. **Energy: The Solar Hydrogen** Alternative, 1975.
- [17] ANDREWS, J. e SHABANI, B. **Re-envisioning the role of hydrogen in a sustainable energy economy**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1184–1203, Jan. 2008.
- [18] DRESSELHAUS, M, **Basic Research Needs for the Hydrogen Economy**, *Fuel Cells*, vol. 21, no. 50, 2004.
- [19] MCDOWALL, W. e EAMES, M. **Towards a sustainable hydrogen economy** - A multi-criteria sustainability appraisal of competing hydrogen futures, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4611–4626, Dez. 2007.

- [20] MERGEL, J.; CARMO, M. e FRITZ, D. **Status on Technologies for Hydrogen Production by Water Electrolysis**, *Transition to Renewable Energy Systems*, Eds. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [21] FLYNN, R.; RICCI, M. e BELLABY, P. **Deliberation over new hydrogen energy technologies** - evidence from two Citizens' Panels in the UK, *Journal of Risk Research*, vol. 16, no. 3–4, pp. 379–391, Abril, 2013.
- [22] SCHAUB, G.; EILERS, H. e GONZÁLEZ, M. I. **Chemical Storage of Renewable Electricity via Hydrogen** – Principles and Hydrocarbon Fuels as an Example, *Transition to Renewable Energy Systems*, Eds. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [23] PUDLO, D.; GANZER, L.; HENKEL, S.; LIEBSCHER, A.; KÜHN, M.; DE LUCIA, M. PANFILOV, M.; PILZ, P.; REITENBACH, V.; ALBRECHT, D.; WÜRDEMANN, H. e GAUPP, R. **Hydrogen underground storage in siliciclastic reservoirs** - intention and topics of the H2STORE project, *EGU General Assembly*. EGU General Assembly, Vienna, 2013.
- [24] IEA, **Technology Roadmap - Carbon capture and storage**, 2013.
- [25] DOE, **The Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program Plan** - An Integrated Strategic Plan for the Research, Development, and Demonstration of Hydrogen and Fuel Cell Technologies, 2011.
- [26] IEA, **Hydrogen Production and Storage** - R&D Priorities and Gaps, 2006.
- [27] SANTORO, T. **Estudo tecnológico de células a combustível experimentais a membrana polimérica trocadora de prótons**, 2004.
- [28] LINARDI, M. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**. São Paulo: Artliber, 2010.
- [29] PIOVANI, J. T. **Dimensionamento de um umidificador para células a combustível em aplicações móveis**, Universidade Federal Do ABC, 2011.
- [30] PEREIRA, B. do V. **Desenvolvimento de um sistema de controlo de pilha de combustível**, 2008.
- [31] KORDESCH, K.; HACKER, V.; REICHMANN, K.; CIFRAIN, M.; HEJZE, T. e ARONSSON, R. R. **The Safe and Economic Revival of Alkaline Hydrogen/Air Fuel Cells with Circulating Electrolytes** - Recommended for Vehicles Using Battery Hybrid Systems and H<sub>2</sub> from Ammonia Crackers, *ECS Transactions*, vol. 11, pp. 167–185, 2008.
- [32] NI, M.; LEUNG, M. K. H. e LEUNG, D. Y. C. **Technological development and prospect of alkaline fuel cells**, no. Jun, pp. 1–7, 2006.
- [33] SOBOTKA, K. **A wind-power fuel cell hybrid system study** - Model of energy conversion for wind energy system with hydrogen storage, 2009.
- [34] IVY, J. **Summary of electrolytic hydrogen production** - milestone completion report, no. Setembro, 2004.
- [35] LARMINIE, J.; DICKS, A. e MCDONALD, M. **Fuel cell systems explained**, 2003.

- [36] SALIBA-SILVA, A.; CARVALHO, F. M. S.; BERGAMASCHI, V. S. e LINARDI, M. **Water Electrolysis for Hydrogen Production in Brazilian Perspective**, *THE 8th LATIN-AMERICAN CONGRESS ON ELECTRICITY GENERATION AND TRANSMISSION - CLAGTEE*, pp. 1–6, 2009.
- [37] ZOULIAS, E. e VARKARAKI, E. **A review on water electrolysis**, *TCJST*, 2004.
- [38] BERNARDI, P. J. **Alternativas para a produção de hidrogênio nas regiões brasileiras visando à geração de energia elétrica distribuída**, INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, São Paulo, 2009.
- [39] KROPOSKI, B.; SEN, P.; HARRISON, K.; LEVENE, J. e NOVACHEK, F. **Electrolysis, Information and Opportunities for Electric Power Utilities**, 2006.
- [40] MARINI, S. SALVI, P. NELLI, P. PESENTI, R. VILLA, M. BERRETTONI, M. e ZANGARI, G. **Advanced alkaline water electrolysis**, *Electrochimica Acta*, vol. 82, pp. 384–391, 2012.
- [41] ZENG, K. e ZHANG, D. **Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications**, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, Jun. 2010.
- [42] PETRII, O. A. e TSIRLINA, G. A. **Electrode Potentials**, *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 1, 2007.
- [43] KORNYSHEV, A. A.; SPOHR, E. e VOROTYNTSEV, A. M. **Electrochemical Interfaces: At the Border Line**, *Encyclopedia of Electrochemistry*, 2007.
- [44] NIKOLIC, V. M.; TASIC, G. S.; MAKSIC, A. D.; SAPONJIC, D. P.; MIULOVIC, S. M. e KANINSKI, M. P. **Raising efficiency of hydrogen generation from alkaline water electrolysis – Energy saving**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 22, pp. 12369–12373, Nov. 2010.
- [45] CRESSES, **Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos**, 2004
- [46] GINLEY, D. S.; GREEN, M. A.; e COLLINS, R. **Solar Energy Conversion Toward 1 Terawatt**, *MRS Bulletin*, vol. 33, no. April, pp. 355–364, 2008.
- [47] CASTRO, R. M. G. **Introdução à energia fotovoltaica**, 2002.
- [48] DÂMASO, E. **A Energia Solar Fotovoltaica em Portugal - Estado-da-Arte e Perspectivas de Desenvolvimento Engenharia e Gestão Industrial**, 2007.
- [49] GINLEY, D.; GREEN, M. A. e COLLINS, R. **Solar Energy Conversion Toward 1 TW**, vol. 33, no. April, pp. 364–373, 2008.
- [50] ZHANG, L. e CIFTJA, A. **Recycling of solar cell silicon scraps through filtration**, Part I: Experimental investigation, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 11, pp. 1450–1461, 2008.
- [51] SARTI, D. e EINHAUS, R. **Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry**, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 72, no. 1–4, pp. 27–40, 2002.
- [52] GREEN, M. A. **Solar cells: Operating principles, technology, and system applications**, vol. 1. University of New South Wales, 1982, p. 274.

- [53] MARKVART, T. and CASTNER, L. **Practical handbook of photovoltaics: fundamentals and applications**, Elsevier, 2003.
- [54] DAS, B. K.; KISHORE, R. A. M. e SINGH, S. N. **Screen printed titanium oxide and PECVD silicon nitride as antireflection coatings on silicon solar cells**, *Renewable Energy An International Journal*, vol. 12, no. 2, pp. 131–135, 1997.
- [55] ERATH, D.; FILIPOVIĆ, A.; RETZLAFF, M.; GOETZ, A. K.; CLEMENT, F.; BIRO, D. e PREU, R. **Advanced screen printing technique for high definition front side metallization of crystalline silicon solar cells**, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 1, pp. 57–61, 2010.
- [56] CHIAM, S. Y.; DASGUPTA, B.; SOLER, D.; LEUNG, M. Y.; LIU, H.; OOI, Z. E.; WONG, L. M.; JIANG, C. Y., CHANG, K. L. e ZHANG, J. **The effect of firing temperature profiles for the high efficiency of crystalline Si solar cells**, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 5, pp. 823–829, 2010.
- [57] SOLAR BUZZ - SILICON, 2011. [Online]. Acesso: <http://www.solarbuzz.com/facts-and-figures/retail-price-environment/module-prices>.
- [58] RIFFEL, D. **Unidade de osmose reversa acionada por energia solar fotovoltaica sem baterias: simulação, projeto e validação experimental**, 2005.
- [59] VARELLA, F.; GOMES, R. e JANNUZZI, G. **Sistemas Fotovoltaicos Conectados à Rede Elétrica no Brasil - Panorama da Atual Legislação**, *International Energy Initiative*, 2009.
- [60] URSÚA, A.; LÓPEZ, J.; GUBÍA, E.; MARROYO, L. e SANCHIS, P. **Photovoltaic Hydrogen Production with Commercial Alkaline Electrolysers**, in *18th World Hydrogen Energy Conference 2010*, 2010.
- [61] RZAYEVA, M. P.; SALAMOV, O. M. e KERIMOV, M. K. **Modeling to get hydrogen and oxygen by solar water electrolysis**, vol. 26, pp. 195–201, 2001.
- [62] CONIBEER, G. e RICHARDS, B. **A comparison of PV/electrolyser and photoelectrolytic technologies for use in solar to hydrogen energy storage systems**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 14, pp. 2703–2711, Set. 2007.
- [63] DJAFOUR, A.; MATOUG, M.; BOURAS, H.; BOUCHEKIMA, B.; AIDA, M. S. e AZOUI, B. **Photovoltaic-assisted alkaline water electrolysis - Basic principles**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 6, pp. 4117–4124, Mar. 2011.
- [64] ATLAM, O.; BARBIR, F. e BEZMALINOVIC, D. **A method for optimal sizing of an electrolyzer directly connected to a PV module**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 12, pp. 7012–7018, Jun. 2011.
- [65] KELLY, N. A.; GIBSON, T. L.; CAI, M.; SPEAROT, J. A. e OUWERKERK, D. B. **Development of a renewable hydrogen economy - Optimization of existing technologies**, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 892–899, Fev. 2010.
- [66] SCHUCAN, T. **Case Studies of Integrated Hydrogen Energy Systems**, INTERNATIONAL ENERGY AGENCY HYDROGEN IMPLEMENTING AGREEMENT TASK 11 : INTEGRATED SYSTEMS Final report of Subtask A : Chapter

7 of 11 Switzerland Chapter 7 CLEAN AIR NOW : SOLAR HYDROGEN FUELED TRUCKS, 2000.



## APÊNDICE – Metodologia detalhada e dados experimentais dos Eletrolisadores C e D

Neste APÊNDICE será apresentada a metodologia de cálculo das variáveis para o Eletrolisador C e o Eletrolisador D e os dados relativos aos dias apresentados nas fases 3 e 4 dos estudos. Os Eletrolisadores C e D compunham montagens similares: quatro células eletrolíticas ligas em série ao gerador FV de 60 Wp. Para todas as medições realizadas foram tomados o tempo, a marcação de volume do hidrogênio produzido pelo eletrolisador, a temperatura da solução eletrolítica, potencial e corrente elétrica. A pressão do hidrogênio foi considerada igual à atmosférica em todos os experimentos. As alturas de coluna d'água não ultrapassaram 10 cm, o que representa uma variação na ordem de 0,01 bar. A partir do potencial e corrente, calculou-se a resistência elétrica equivalente do eletrolisador e potência de operação, segundo as equações (3) e (4).

$$R = \frac{V}{i} \quad (3)$$

$$P = V \cdot i \quad (4)$$

onde R é a resistência elétrica, V o potencial, i a corrente elétrica e P a potência de operação. O consumo elétrico é calculado pela equação:

$$C_e = P \cdot \Delta t \quad (5)$$

onde  $C_e$  é o consumo elétrico em W.h, P é a potência elétrica de operação e  $\Delta t$  é o intervalo de tempo medido, em horas de funcionamento do eletrolisador. A produção de hidrogênio no período, pela equação:

$$ProdH_2(g \cdot s^{-1}) = \frac{P \cdot V \cdot MM}{R(T-273,15) \cdot \Delta t} \quad (6)$$

onde  $ProdH_2$  é a taxa de produção de hidrogênio convertida para massa em  $g \cdot s^{-1}$ , P é a pressão que está submetido o hidrogênio, V, o volume medido em litros, MM é a massa molar do hidrogênio, R a constante universal dos gases, T é a temperatura medida na solução eletrolítica e  $\Delta t$ , o intervalo de tempo medido.

A eficiência da eletrólise ( $\eta_{eletrólise}$ ) foi considerada como:

$$\eta_{eletrólise\%} = 100 \cdot \frac{PCS \cdot ProdH_2}{P} \quad (7)$$

onde PCS é o poder calorífico superior do hidrogênio ( $39,4 \text{ W.h.g}^{-1}$ ), ProdH<sub>2</sub> é a taxa de produção de hidrogênio convertida para massa em  $\text{g.s}^{-1}$ ,  $\Delta t$  é o intervalo de tempo medido e P é a potência elétrica de operação. A eficiência FV ( $\eta_{FV}$ ) foi considerada como:

$$\eta_{FV\%} = 100. \frac{P}{\text{Irrad}.S_{FV}} \quad (8)$$

onde P é a potência elétrica de operação, Irrad é a irradiação solar e S<sub>FV</sub> é a área superficial do gerador FV. A eficiência global ( $\eta_{\text{global}}$ ) foi considerada como:

$$\eta_{\text{global}\%} = 100. \frac{\text{PCS}. \text{ProdH}_2}{\text{Irrad}.S_{FV}} \quad (9)$$

Os Eletrolisadores C e D montados tinham a mesma montagem: quatro células eletrolíticas ligas em série ao gerador FV de 60 Wp. A Tabela 8 apresenta os dados experimentais do Eletrolisador C para um dia de medições e cálculos de taxa de produção de hidrogênio, potência elétrica, consumo elétrico, densidade de corrente de operação e eficiências energéticas do acoplamento do eletrolisador de quatro células eletrolíticas, eletrodo de níquel com área superficial de 30,5cm<sup>2</sup>.

Tabela 8 - Dados experimentais, Eletrolisador C, e cálculos de taxa de produção de hidrogênio, potência elétrica, consumo elétrico, densidade de corrente de operação e eficiências energéticas

dia 1	Eletrolisador C						Área eletrodo			S FV(m <sup>2</sup> )	Eletrólito KOH 30% em massa			
	4 celulas eletrodo de			níquel			30,38 cm <sup>2</sup>			0,41667				
hora	E	i	W/m <sup>2</sup>	T(°C)	h	Volume (l)	Equiv. do fluxo em W	Equiv. Acum. Wh	P	Consumo (W.h)	i/A (A/cm <sup>2</sup> )	Efic. eletrólise	Efic. FV	Efic. global
9:30	12,11	1,66	529	25	0				20,1	0	0,055			
9:35	12,24	1,68	545	25	1,3	0,25	4,869	0,406	20,6	1,71	0,055	23,7%	9,1%	2,12%
9:40	12,41	1,73	583	25	2,5	0,49	5,128	0,833	21,5	3,5	0,057	23,9%	8,8%	2,09%
9:45	14,2	2,34	822	27	3,5	0,69	4,194	1,182	33,2	6,27	0,077	12,6%	9,7%	1,21%
9:50	14,18	2,35	840	27	1,6	0,31	6,237	1,702	33,3	9,05	0,077	18,7%	9,5%	1,76%
9:54	14,54	2,39	873	27	1,6	0,31	7,796	2,221	34,8	11,4	0,079	22,4%	9,6%	2,12%
9:58	14,69	2,43	925	27	1,6	0,31	7,796	2,741	35,7	13,7	0,08	21,8%	9,3%	2,00%
10:02	14,16	2,18	814	29	1,6	0,31	7,744	3,257	30,9	15,8	0,072	25,1%	9,1%	2,26%
10:07	14,19	2,22	781	29	1,5	0,29	5,796	3,74	31,5	18,4	0,073	18,4%	9,7%	1,76%

10:12	13,8	1,83	580	29	1	0,2	3,823	4,059	25,3	20,5	0,06	15,1%	10,4%	1,57%
10:16	13,97	2,16	750	29	1,4	0,27	6,748	4,508	30,2	22,5	0,071	22,4%	9,7%	2,14%
10:21	10,57	0,95	280	29	1	0,2	3,823	4,827	10	23,4	0,031	38,1%	8,6%	3,24%
10:26	11,65	1,38	381	29	1,3	0,25	5,002	5,244	16,1	24,7	0,045	31,1%	10,1%	3,12%
10:31	13,6	1,8	580	29	1,5	0,29	5,796	5,726	24,5	26,8	0,059	23,7%	10,1%	2,37%
10:36	14	2,16	750	29	1,7	0,33	6,597	6,276	30,2	29,3	0,071	21,8%	9,7%	2,09%
10:41	15,88	2,68	1160	29	1,5	0,29	5,796	6,759	42,6	32,8	0,088	13,6%	8,8%	1,19%
10:44	15,22	2,64	1140	29	1,5	0,29	9,66	7,242	40,2	34,8	0,087	24,0%	8,5%	2,01%
10:48	15,06	2,6	1120	29	1,5	0,29	7,245	7,725	39,2	37,4	0,086	18,5%	8,4%	1,54%
10:53	15,14	2,65	1134	31	1,6	0,31	6,155	8,237	40,1	40,8	0,087	15,3%	8,5%	1,29%
10:57	13,09	2,4	615	31	1,5	0,29	7,197	8,717	31,4	42,9	0,079	22,9%	12,3%	2,78%
11:00	14,8	2,51	1036	31	1,5	0,29	9,596	9,197	37,1	44,7	0,083	25,8%	8,6%	2,20%
11:05	14,34	2,34	890	31	1,5	0,29	5,758	9,676	33,6	47,5	0,077	17,2%	9,0%	1,54%
11:09	14,49	2,44	925	31	1,5	0,29	7,197	10,16	35,4	49,9	0,08	20,4%	9,2%	1,85%
11:13	14	2,25	812	32	1,5	0,29	7,174	10,63	31,5	52	0,074	22,8%	9,3%	2,10%
11:17	14,3	2,5	883	32	1,5	0,29	7,174	11,11	35,8	54,4	0,082	20,1%	9,7%	1,93%
11:22	14,56	2,48	905	32	1,5	0,29	5,739	11,59	36,1	57,4	0,082	15,9%	9,6%	1,51%
11:26	14,72	2,54	1001	32	1,5	0,29	7,174	12,07	37,4	59,9	0,084	19,2%	9,0%	1,70%
11:30	14,6	2,56	1019	32	1,5	0,29	7,174	12,55	37,4	62,4	0,084	19,2%	8,8%	1,67%
11:36	14,3	2,4	880	32	1,7	0,33	5,443	13,09	34,3	65,8	0,079	15,9%	9,4%	1,47%
11:42	10,9	1,12	351	32	1,6	0,31	5,112	13,6	12,2	67	0,037	41,9%	8,3%	3,46%
11:48	15,32	2,84	1270	32	1,6	0,31	5,112	14,11	43,5	71,4	0,093	11,7%	8,2%	0,96%
11:52	15,03	2,81	1230	32	1,5	0,29	7,174	14,59	42,2	74,2	0,092	17,0%	8,2%	1,39%
11:56	11,01	1,2	320	34	1,5	0,29	7,127	15,07	13,2	75,1	0,039	53,9%	9,9%	5,29%
12:01	14,95	2,86	1101	34	1,5	0,29	5,702	15,54	42,8	78,6	0,094	13,3%	9,3%	1,23%
12:05	13,63	2,09	860	34	1,5	0,29	7,127	16,02	28,5	80,5	0,069	25,0%	7,9%	1,97%
12:10	10,67	1,14	360	34	1,5	0,29	5,702	16,49	12,2	81,5	0,038	46,9%	8,1%	3,76%
12:18	13,96	2,38	860	34	1,5	0,29	3,563	16,97	33,2	86	0,078	10,7%	9,3%	0,98%
12:23	13,81	2,29	760	34	1,5	0,29	5,702	17,44	31,6	88,6	0,075	18,0%	10,0%	1,78%
12:28	13,19	2,15	680	34	1,5	0,29	5,702	17,92	28,4	91	0,071	20,1%	10,0%	1,99%
12:33	10,55	1,07	335	34	1,5	0,29	5,702	18,39	11,3	91,9	0,035	50,5%	8,1%	4,04%
12:38	9,5	0,83	255	34	0,7	0,14	2,616	18,61	7,89	92,6	0,027	33,2%	7,4%	2,44%
12:43	9,8	0,85	260	34	0,6	0,12	2,237	18,8	8,33	93,3	0,028	26,9%	7,7%	2,04%
12:48	11,26	1,33	418	34	0,9	0,18	3,377	19,08	15	94,5	0,044	22,6%	8,6%	1,92%
12:53	10,94	1,2	378	34	1,5	0,29	5,702	19,55	13,1	95,6	0,039	43,4%	8,3%	3,58%
12:58	10,86	1,17	370	34	0,9	0,18	3,377	19,83	12,7	96,7	0,039	26,6%	8,2%	2,17%
13:03	10,33	1,01	315	34	1,5	0,29	5,702	20,31	10,4	97,5	0,033	54,6%	7,9%	4,30%
13:08	11,6	1,41	468	34	0,8	0,15	2,805	20,54	16,4	98,9	0,046	17,2%	8,4%	1,42%
13:13	11,01	1,24	389	34	1,5	0,29	5,702	21,02	13,7	100	0,041	41,8%	8,4%	3,48%
13:18	10,85	1,17	361	34	0,8	0,15	2,805	21,25	12,7	101	0,039	22,1%	8,4%	1,85%
13:23	10,49	1,04	315	34	1,4	0,27	5,31	21,69	10,9	102	0,034	48,5%	8,3%	4,00%

13:28	10,32	0,99	303	34	0,6	0,12	2,237	21,88	10,2	103	0,033	21,9%	8,1%	1,75%
13:33	9,93	0,88	254	34	1,4	0,27	5,31	22,32	8,74	104	0,029	60,8%	8,3%	4,97%
13:38	10,81	1,2	286	34	0,5	0,1	1,86	22,48	13	105	0,039	14,3%	10,9%	1,54%
13:43	11,46	1,12	386	34	1	0,2	3,761	22,79	12,8	106	0,037	29,3%	8,0%	2,31%
INTEGRAIS												22,0%	9,1%	1,99%

Para os valores das tabelas 8,9 e 10, hora é o horário da medição realizada, E é o potencial elétrico, i é a corrente elétrica,  $W/m^2$  é a irradiância medida, T ( $^{\circ}C$ ) é a temperatura média no eletrólito, h é a medida de volume de hidrogênio, V é o volume equivalente da medida h em litros, Equiv do fluxo em W é o cálculo de quanto o volume de hidrogênio em litros produzido durante o tempo de medição equivale em taxa de energia (W), assumindo as fórmulas apresentadas no Capítulo Materiais e Métodos, Equiv Acum. Wh é o equivalente de hidrogênio acumulado convertido para quantidade de energia acumulada quimicamente no hidrogênio (Wh), P é a potência elétrica, Consumo (Wh) é o equivalente acumulado de energia entregue ao eletrolisador em W.h, i/A é a densidade de corrente nos eletrodos, Efic eletrólise é a eficiência da eletrólise, Efic FV é a eficiência FV e Efic global, a eficiência global.

A Tabela 9 apresenta os dados experimentais do Eletrolisador D para o dia 1 e cálculos de taxa de produção de hidrogênio, potência elétrica, consumo elétrico, densidade de corrente de operação e eficiências energéticas do acoplamento do eletrolisador de quatro células eletrolíticas, eletrodo de níquel com área superficial de  $30,5cm^2$ . Foram produzidos, em 2 horas e 58 minutos de operação do eletrolisador, aproximadamente 0,48g de hidrogênio.

Tabela 9 - Dados experimentais, Eletrolisador D, dia 1, e cálculos de taxa de produção de hidrogênio, potência elétrica, consumo elétrico, densidade de corrente de operação e eficiências energéticas

dia	Eletrolisador D						Área eletrodo	S FV( $m^2$ )		Eletrólito KOH 30% em massa				
1	4 celulas eletrodo de			níquel			30,38 $cm^2$	0,41667						
hora	Potencial (V)	Corrente (A)	Irradiância $W/m^2$	T( $^{\circ}C$ )	h (cm)	Volume (l)	Equiv. do fluxo em W	Equiv. Acum. Wh	P (W)	Consumo (W.h)	i/A ( $A/cm^2$ )	Efic. eletrólise	Efic. FV	Efic. global
11:30	15,23	2,46	1122	22	0				37,5	0	0,08097			

11:32	15,19	2,46	1130	22	0,63	0,139	6,77	0,226	37,4	1,25	0,08097	18,1%	7,9%	1,42%
11:34	15,33	2,49	1145	22	1,26	0,277	6,77	0,451	38,2	2,52	0,08196	17,7%	8,0%	1,40%
11:36	15,2	2,48	1140	22	1,9	0,418	6,88	0,68	37,7	3,77	0,08163	18,2%	7,9%	1,43%
11:38	15,2	2,44	1115	22	0,75	0,165	8,06	0,949	37,1	5,01	0,08032	21,7%	8,0%	1,72%
11:40	15,27	2,49	1145	22	1,5	0,33	8,06	1,218	38	6,28	0,08196	21,2%	8,0%	1,67%
11:42	15,2	2,49	1146	22	2	0,44	5,37	1,397	37,8	7,54	0,08196	14,2%	7,9%	1,11%
11:44	15,31	2,43	1125	22	2,5	0,55	5,37	1,576	37,2	8,78	0,07999	14,4%	7,9%	1,13%
11:46	15,42	2,43	1138	22	0,75	0,165	8,06	1,844	37,5	10	0,07999	21,5%	7,9%	1,68%
11:48	15,4	2,43	1135	22	1,5	0,33	8,06	2,113	37,4	11,3	0,07999	21,5%	7,9%	1,69%
11:50	15,3	2,43	1124	22	0,63	0,139	6,77	2,339	37,2	12,5	0,07999	18,2%	7,9%	1,43%
11:52	15,44	2,41	1122	22	1,26	0,277	6,77	2,564	37,2	13,8	0,07933	18,2%	8,0%	1,43%
11:54	15,39	2,42	1101	22	1,9	0,418	6,88	2,794	37,2	15	0,07966	18,5%	8,1%	1,48%
11:56	15,59	2,49	1180	22	0,6	0,132	6,45	3,008	38,8	16,3	0,08196	16,6%	7,9%	1,30%
11:58	15,55	2,47	1170	22	1,2	0,264	6,45	3,223	38,4	17,6	0,0813	16,8%	7,9%	1,31%
12:00	15,46	2,45	1140	22	1,9	0,418	7,52	3,474	37,9	18,8	0,08065	19,9%	8,0%	1,57%
12:02	15,43	2,44	1145	22	0,55	0,121	5,91	3,671	37,6	20,1	0,08032	15,7%	7,9%	1,23%
12:04	15,47	2,45	1150	22	1,1	0,242	5,91	3,868	37,9	21,4	0,08065	15,6%	7,9%	1,22%
12:06	15,51	2,42	1135	22	1,9	0,418	8,6	4,155	37,5	22,6	0,07966	22,9%	7,9%	1,80%
12:08	15,51	2,43	1140	22	0,66	0,145	7,09	4,391	37,7	23,9	0,07999	18,8%	7,9%	1,48%
12:10	15,56	2,47	1157	22	1,33	0,293	7,2	4,631	38,4	25,1	0,0813	18,7%	8,0%	1,48%
12:12	15,61	2,47	1180	22	2	0,44	7,2	4,871	38,6	26,4	0,0813	18,7%	7,8%	1,45%
12:14	15,59	2,46	1181	22	0,55	0,121	5,91	5,068	38,4	27,7	0,08097	15,4%	7,8%	1,19%
12:16	15,58	2,46	1179	22	1,1	0,242	5,91	5,265	38,3	29	0,08097	15,4%	7,8%	1,19%
12:18	15,7	2,49	1200	22	2	0,44	9,67	5,587	39,1	30,3	0,08196	24,7%	7,8%	1,91%
12:20	15,7	2,5	1198	22	0,63	0,139	6,77	5,813	39,3	31,6	0,08229	17,3%	7,9%	1,34%
12:22	15,7	2,5	1201	22	1,26	0,277	6,77	6,038	39,3	32,9	0,08229	17,3%	7,8%	1,34%
12:24	15,7	2,5	1211	23	1,9	0,418	6,81	6,265	39,3	34,2	0,08229	17,3%	7,8%	1,34%
12:26	15,62	2,48	1191	23	0,6	0,132	6,43	6,479	38,7	35,5	0,08163	16,6%	7,8%	1,28%
12:28	15,55	2,46	1198	23	1,2	0,264	6,43	6,694	38,3	36,8	0,08097	16,8%	7,7%	1,27%
12:30	15,52	2,47	1202	23	1,8	0,396	6,43	6,908	38,3	38,1	0,0813	16,8%	7,7%	1,27%
12:32	15,55	2,47	1206	23	0,63	0,139	6,75	7,133	38,4	39,3	0,0813	17,6%	7,6%	1,33%
12:34	15,56	2,48	1198	23	1,26	0,277	6,75	7,358	38,6	40,6	0,08163	17,5%	7,7%	1,34%
12:36	15,59	2,47	1182	23	1,9	0,418	6,85	7,586	38,5	41,9	0,0813	17,8%	7,8%	1,38%
12:38	15,58	2,46	1173	23	0,63	0,139	6,75	7,811	38,3	43,2	0,08097	17,6%	7,8%	1,37%
12:40	15,59	2,47	1176	23	1,26	0,277	6,75	8,036	38,5	44,5	0,0813	17,5%	7,9%	1,36%
12:42	15,69	2,49	1186	23	1,9	0,418	6,85	8,264	39,1	45,8	0,08196	17,5%	7,9%	1,37%
12:44	15,72	2,47	1182	23	0,66	0,145	7,07	8,5	38,8	47,1	0,0813	18,2%	7,9%	1,42%
12:46	15,75	2,78	1192	23	1,33	0,293	7,18	8,739	43,8	48,5	0,09151	16,4%	8,8%	1,43%
12:48	15,73	2,48	1200	23	2	0,44	7,18	8,978	39	49,8	0,08163	18,4%	7,8%	1,42%
12:50	15,75	2,49	1192	23	0,63	0,139	6,75	9,203	39,2	51,1	0,08196	17,2%	7,9%	1,34%
12:52	15,62	2,49	1180	23	1,26	0,277	6,75	9,428	38,9	52,4	0,08196	17,3%	7,9%	1,36%

12:54	15,65	2,5	1178	23	1,9	0,418	6,85	9,656	39,1	53,7	0,08229	17,5%	8,0%	1,38%
12:56	15,65	2,5	1170	23	0,63	0,139	6,75	9,881	39,1	55	0,08229	17,2%	8,0%	1,37%
12:58	15,68	2,48	1180	23	1,26	0,277	6,75	10,11	38,9	56,3	0,08163	17,4%	7,9%	1,36%
13:00	15,6	2,46	1170	23	1,9	0,418	6,85	10,33	38,4	57,6	0,08097	17,9%	7,9%	1,39%
13:02	15,63	2,46	1170	23	0,66	0,145	7,07	10,57	38,4	58,9	0,08097	18,4%	7,9%	1,43%
13:04	15,61	2,47	1167	23	1,33	0,293	7,18	10,81	38,6	60,2	0,0813	18,6%	7,9%	1,46%
13:06	15,61	2,47	1171	23	2	0,44	7,18	11,05	38,6	61,5	0,0813	18,6%	7,9%	1,46%
13:08	15,54	2,44	1155	23	0,66	0,145	7,07	11,28	37,9	62,7	0,08032	18,6%	7,9%	1,45%
13:10	15,6	2,46	1162	24	1,33	0,293	7,13	11,52	38,4	64	0,08097	18,6%	7,9%	1,46%
13:12	15,65	2,47	1163	24	2	0,44	7,15	11,76	38,7	65,3	0,0813	18,5%	8,0%	1,46%
13:14	15,65	2,46	1155	24	0,63	0,139	6,73	11,98	38,5	66,6	0,08097	17,5%	8,0%	1,38%
13:16	15,52	2,44	1152	24	1,26	0,277	6,73	12,21	37,9	67,8	0,08032	17,8%	7,9%	1,39%
13:18	15,63	2,45	1150	24	1,9	0,418	6,83	12,44	38,3	69,1	0,08065	17,8%	8,0%	1,41%
13:20	15,59	2,45	1156	24	0,63	0,139	6,73	12,66	38,2	70,4	0,08065	17,6%	7,9%	1,38%
13:22	15,56	2,42	1130	24	1,26	0,277	6,73	12,88	37,7	71,6	0,07966	17,9%	8,0%	1,41%
13:24	15,57	2,45	1135	24	1,9	0,418	6,83	13,11	38,1	72,9	0,08065	17,9%	8,1%	1,43%
13:26	10,01	1,01	530	25	0,57	0,125	6,06	13,31	10,1	73,3	0,03331	59,9%	4,6%	2,72%
13:28	15,66	2,49	1148	25	1,13	0,249	5,96	13,51	39	74,6	0,08196	15,3%	8,2%	1,23%
13:30	15,6	2,45	1140	26	1,7	0,374	6	13,71	38,2	75,8	0,08065	15,7%	8,0%	1,25%
13:32	15,6	2,45	1150	26	0,6	0,132	6,36	13,92	38,2	77,1	0,08065	16,6%	8,0%	1,31%
13:34	15,62	2,43	1125	27	1,2	0,264	6,32	14,13	38	78,4	0,07999	16,6%	8,1%	1,33%
13:36	15,52	2,4	1094	27	1,8	0,396	6,34	14,35	37,2	79,6	0,079	17,0%	8,2%	1,38%
13:38	15,52	2,41	1075	27	0,57	0,125	6,02	14,55	37,4	80,9	0,07933	16,1%	8,4%	1,33%
13:40	15,51	2,4	1088	27	1,13	0,249	5,92	14,74	37,2	82,1	0,079	15,9%	8,2%	1,29%
13:42	15,45	2,4	1077	27	1,7	0,374	6,02	14,94	37,1	83,3	0,079	16,2%	8,3%	1,33%
13:44	15,43	2,39	1064	27	0,6	0,132	6,34	15,16	36,9	84,6	0,07867	17,2%	8,3%	1,42%
13:46	15,41	2,37	1058	27	1,2	0,264	6,34	15,37	36,5	85,8	0,07801	17,4%	8,3%	1,42%
13:48	15,39	2,39	1060	27	1,8	0,396	6,34	15,58	36,8	87	0,07867	17,2%	8,3%	1,42%
13:50	15,45	2,35	1050	27	0,6	0,132	6,34	15,79	36,3	88,2	0,07735	17,5%	8,3%	1,43%
13:52	15,48	2,37	1070	27	1,2	0,264	6,34	16	36,7	89,4	0,07801	17,3%	8,2%	1,41%
13:54	15,21	2,29	1004	27	1,8	0,396	6,34	16,21	34,8	90,6	0,07538	18,2%	8,3%	1,50%
13:56	15,36	2,33	1026	27	0,57	0,125	6,02	16,41	35,8	91,8	0,0767	16,8%	8,4%	1,39%
13:58	15,39	2,35	1055	27	1,13	0,249	5,92	16,61	36,2	93	0,07735	16,4%	8,2%	1,33%
14:00	15,46	2,37	1064	27	1,7	0,374	6,02	16,81	36,6	94,2	0,07801	16,4%	8,3%	1,34%
14:02	15,35	2,34	1049	27	0,45	0,099	4,76	16,97	35,9	95,4	0,07702	13,2%	8,2%	1,08%
14:04	12,08	1,8	400	27	0,9	0,198	4,76	17,13	21,7	96,1	0,05925	21,9%	13,0%	2,82%
14:06	11,05	1,2	250	27	1,35	0,297	4,76	17,29	13,3	96,6	0,0395	35,9%	12,7%	4,52%
14:08	15,8	2,45	1090	27	1,8	0,396	4,76	17,45	38,7	97,9	0,08065	12,3%	8,5%	1,04%
14:10	14,95	2,24	980	27	0,55	0,121	5,81	17,64	33,5	99	0,07373	17,4%	8,2%	1,41%
14:12	15,29	2,4	1025	27	1,1	0,242	5,81	17,83	36,7	100	0,079	15,8%	8,6%	1,35%
14:14	15,17	2,4	1012	27	1,6	0,352	5,28	18,01	36,4	101	0,079	14,5%	8,6%	1,24%

14:16	15,15	2,4	1012	27	0,57	0,125	6,02	18,21	36,4	103	0,079	16,6%	8,6%	1,41%
14:18	15,06	2,38	990	27	1,13	0,249	5,92	18,41	35,8	104	0,07834	16,5%	8,7%	1,42%
14:20	14,94	2,35	915	27	1,7	0,374	6,02	18,61	35,1	105	0,07735	17,2%	9,2%	1,56%
14:22	14,81	2,32	899	27	0,4	0,088	4,23	18,75	34,4	106	0,07637	12,3%	9,2%	1,12%
14:24	14,72	2,32	891	27	0,8	0,176	4,23	18,89	34,2	107	0,07637	12,4%	9,2%	1,13%
14:26	14,68	2,3	882	27	1,2	0,264	4,23	19,03	33,8	108	0,07571	12,5%	9,2%	1,14%
14:28	14,61	2,29	876	27	1,7	0,374	5,28	19,21	33,5	110	0,07538	15,8%	9,2%	1,43%
INTEGRAIS												17,5%	8,07%	1,42%

A Tabela 10 apresenta os dados experimentais do Eletrolisador D para o dia 2 e cálculos de taxa de produção de hidrogênio, potência elétrica, consumo elétrico, densidade de corrente de operação e eficiências energéticas do acoplamento do eletrolisador de quatro células eletrolíticas, eletrodo de níquel com área superficial de 30,5cm<sup>2</sup>. Foram produzidos, em 2 horas e 15 minutos de operação do eletrolisador, aproximadamente 0,2g de hidrogênio

Tabela 10 - Dados experimentais, Eletrolisador D, dia 2, e cálculos de taxa de produção de hidrogênio, potência elétrica, consumo elétrico, densidade de corrente de operação e eficiências energéticas

dia 2	Eletrolisador D						Área eletrodo			S FV(m <sup>2</sup> )		Eletrólito KOH 30% em massa		
	4 células eletrodo de			níquel			30,38 cm <sup>2</sup>			0,41667				
hora	Potencial (V)	Corrente (A)	Irradiância W/m <sup>2</sup>	T(°C)	h (cm)	Volume (l)	Equiv. do fluxo em W	Equiv. Acum. Wh	P (W)	Consumo (W.h)	i/A (A/cm <sup>2</sup> )	Efic. eletrólise	Efic. FV	Efic. global
10:31	12,33	1,21	351	20	0,15				14,9	0	0,0398			
10:33	11,21	0,89	242,1	20	0,3	0,066	3,246	0,108	9,98	0,33	0,0293	32,5%	9,9%	3,18%
10:35	10,87	0,8	239,7	20	0,45	0,099	1,623	0,162	8,7	0,62	0,0263	18,7%	8,7%	1,61%
10:37	10,95	0,83	240,9	20	0,6	0,132	1,623	0,216	9,09	0,93	0,0273	17,9%	9,1%	1,60%
10:39	10,92	0,8	240,3	20	0,75	0,165	1,623	0,27	8,74	1,22	0,0263	18,6%	8,7%	1,60%
10:41	10,95	0,81	263,7	20	0,9	0,198	1,623	0,325	8,87	1,51	0,0267	18,3%	8,1%	1,46%
10:43	11,6	0,97	516,3	20	1,2	0,264	3,246	0,433	11,3	1,89	0,0319	28,8%	5,2%	1,49%
10:45	16,6	2,71	966	20	1,5	0,33	3,246	0,541	45	3,39	0,0892	7,2%	11,2%	0,80%
10:47	16,12	2,46	837	20	2,2	0,484	7,574	0,793	39,7	4,71	0,081	19,1%	11,4%	2,15%
10:49	13,28	1,49	501	20	0,3	0,066	3,246	0,901	19,8	5,37	0,049	16,4%	9,5%	1,54%
10:51	13,64	1,65	753	20	0,6	0,132	3,246	1,01	22,5	6,12	0,0543	14,4%	7,2%	1,02%
10:53	13,79	1,8	879	20	1,1	0,242	5,41	1,19	24,8	6,95	0,0592	21,8%	6,8%	1,46%
10:55	15,3	2,2	690	20	1,6	0,352	5,41	1,37	33,7	8,07	0,0724	16,1%	11,7%	1,86%
10:57	12,22	1,3	348	21	2,1	0,462	5,333	1,548	15,9	8,6	0,0428	33,6%	11,0%	3,64%
10:59	12	1,13	492	21	0,3	0,066	3,235	1,656	13,6	9,05	0,0372	23,9%	6,6%	1,56%
11:01	16,43	2,55	906	21	0,6	0,132	3,235	1,764	41,9	10,4	0,0839	7,7%	11,1%	0,85%
11:03	14,5	2	534	21	1	0,22	4,313	1,907	29	11,4	0,0658	14,9%	13,0%	1,92%
11:05	10,88	0,97	327	21	1,4	0,308	4,313	2,051	10,6	11,8	0,0319	40,9%	7,7%	3,13%
11:07	10,41	0,83	267	21	1,75	0,385	3,774	2,177	8,64	12,1	0,0273	43,7%	7,8%	3,36%
11:09	11,05	0,98	402	21	0,2	0,044	2,157	2,249	10,8	12,4	0,0323	19,9%	6,5%	1,27%
11:11	12,63	1,4	504	21	0,4	0,088	2,157	2,321	17,7	13	0,0461	12,2%	8,4%	1,02%
11:13	12,63	1,4	810	21	0,85	0,187	4,853	2,482	17,7	13,6	0,0461	27,4%	5,2%	1,42%
11:15	14,54	2,07	525	21	1,3	0,286	4,853	2,644	30,1	14,6	0,0681	16,1%	13,8%	2,20%
11:17	11,8	1,23	339	21	1,45	0,319	1,618	2,698	14,5	15,1	0,0405	11,1%	10,3%	1,13%
11:19	10,85	0,96	282	21	1,6	0,352	1,618	2,752	10,4	15,4	0,0316	15,5%	8,9%	1,36%
11:21	11,05	1,01	351	21	1,75	0,385	1,618	2,806	11,2	15,8	0,0332	14,5%	7,6%	1,09%
11:23	11,73	1,21	669	21	1,9	0,418	1,618	2,86	14,2	16,3	0,0398	11,4%	5,1%	0,57%
11:25	13	1,61	1044	22	2,05	0,451	1,543	2,911	20,9	17	0,053	7,4%	4,8%	0,35%



11:27	12,6	1,54	1065	22	2,2	0,484	1,612	2,965	19,4	17,6	0,0507	8,3%	4,4%	0,36%
11:29	12,34	1,37	435	22	0,15	0,033	1,612	3,019	16,9	18,2	0,0451	9,5%	9,3%	0,88%
11:31	12,6	1,4	465	22	0,3	0,066	1,612	3,072	17,6	18,8	0,0461	9,1%	9,1%	0,82%
11:33	12,04	1,32	579	22	0,6	0,132	3,224	3,18	15,9	19,3	0,0434	20,3%	6,6%	1,32%
11:35	14,6	2	1026	22	1,1	0,242	5,374	3,359	29,2	20,3	0,0658	18,4%	6,8%	1,24%
11:37	16,24	2,55	1290	22	1,6	0,352	5,374	3,538	41,4	21,7	0,0839	13,0%	7,7%	0,99%
11:39	16,39	2,62	1242	22	2,2	0,484	6,448	3,753	42,9	23,1	0,0862	15,0%	8,3%	1,23%
11:41	16,3	2,57	948	22	0,5	0,11	5,374	3,932	41,9	24,5	0,0846	12,8%	10,6%	1,35%
11:43	15,9	2,42	576	22	1	0,22	5,374	4,111	38,5	25,8	0,0797	14,0%	16,0%	2,22%
11:45	10,46	0,89	276	22	1,4	0,308	4,299	4,254	9,31	26,1	0,0293	46,2%	8,1%	3,70%
11:47	10,67	0,95	345	22	1,65	0,363	2,687	4,344	10,1	26,4	0,0313	26,5%	7,1%	1,85%
11:49	11,8	1,26	618	22	1,9	0,418	2,687	4,433	14,9	26,9	0,0415	18,1%	5,8%	1,03%
11:51	15,5	2,25	579	22	0,45	0,099	4,836	4,594	34,9	28,1	0,0741	13,9%	14,5%	1,98%
11:53	12,17	1,3	336	22	0,9	0,198	4,836	4,756	15,8	28,6	0,0428	30,6%	11,3%	3,42%
11:55	10,01	0,74	339	24	1,1	0,242	2,07	4,824	7,41	28,8	0,0244	27,9%	5,2%	1,45%
11:57	10,01	0,74	225	24	1,3	0,286	2,135	4,896	7,41	29,1	0,0244	28,8%	7,9%	2,25%
11:59	9,99	0,74	240	24	1,5	0,33	2,135	4,967	7,39	29,3	0,0244	28,9%	7,4%	2,11%
12:01	10,86	0,95	219	24	1,75	0,385	2,669	5,056	10,3	29,7	0,0313	25,9%	11,3%	2,89%
12:03	9,97	0,7	234	24	2	0,44	2,669	5,145	6,98	29,9	0,023	38,2%	7,2%	2,71%
12:05	11,33	1,02	789	24	0,25	0,055	2,669	5,234	11,6	30,3	0,0336	23,1%	3,5%	0,80%
12:07	16,66	2,69	1254	24	0,5	0,11	2,669	5,323	44,8	31,8	0,0885	6,0%	8,6%	0,51%
12:09	14,77	2,15	825	24	1,25	0,275	8,006	5,589	31,8	32,8	0,0708	25,2%	9,2%	2,30%
12:11	15,85	2,42	528	24	1,8	0,396	5,871	5,785	38,4	34,1	0,0797	15,3%	17,4%	2,64%
12:13	11,66	1,23	633	24	2,1	0,462	3,202	5,892	14,3	34,6	0,0405	22,3%	5,4%	1,20%
12:15	15,22	2,25	1044	24	0,45	0,099	4,804	6,052	34,2	35,7	0,0741	14,0%	7,9%	1,09%
12:17	10,98	1,05	300	24	0,9	0,198	4,804	6,212	11,5	36,1	0,0346	41,7%	9,2%	3,80%
12:19	10,44	0,89	240	24	1,25	0,275	3,736	6,336	9,29	36,4	0,0293	40,2%	9,3%	3,70%
12:21	10,16	0,88	330	24	1,5	0,33	2,669	6,425	8,94	36,7	0,029	29,8%	6,5%	1,92%
12:23	10,49	0,9	600	24	2,1	0,462	6,405	6,639	9,44	37,1	0,0296	67,8%	3,8%	2,54%
12:25	16,29	2,57	780	24	0,5	0,11	5,337	6,817	41,9	38,4	0,0846	12,7%	12,9%	1,63%
12:27	10,05	0,79	840	24	0,75	0,165	2,669	6,906	7,94	38,7	0,026	33,6%	2,3%	0,75%
12:29	16,51	2,54	1110	24	1	0,22	2,669	6,994	41,9	40,1	0,0836	6,4%	9,1%	0,57%
12:31	16,51	2,52	1200	24	1,5	0,33	5,337	7,172	41,6	41,5	0,0829	12,8%	8,3%	1,06%
12:33	16,1	2,45	1170	24	2,1	0,462	6,405	7,386	39,4	42,8	0,0806	16,2%	8,1%	1,30%
12:35	15,82	2,44	930	24	0,7	0,154	7,472	7,635	38,6	44,1	0,0803	19,4%	10,0%	1,91%
12:37	15,59	2,37	900	24	1,1	0,242	4,27	7,777	36,9	45,3	0,078	11,6%	9,9%	1,13%
12:39	16	2,49	1020	24	1,6	0,352	5,337	7,955	39,8	46,7	0,082	13,4%	9,4%	1,24%
12:41	10,8	1,05		24	1,9	0,418	3,202	8,062	11,3	47	0,0346	28,2%		
INTEGRAIS												17,1%	8,46%	1,45%

A Tabela 11 apresenta os dados experimentais do Eletrolisador D para o dia 3 e cálculos de taxa de produção de hidrogênio, potência elétrica, consumo elétrico, densidade de corrente de operação e eficiências energéticas do acoplamento do eletrolisador de quatro células eletrolíticas, eletrodo de níquel com área superficial de 30,5cm<sup>2</sup>. Foram produzidos, em 1 horas e 54 minutos de operação do eletrolisador, aproximadamente 0,22g de hidrogênio.

Tabela 11 - Dados experimentais, Eletrolisador D, dia 3, e cálculos de taxa de produção de hidrogênio, potência elétrica, consumo elétrico, densidade de corrente de operação e eficiências energéticas

dia 3	Eletrolisador D						Área eletrodo	S FV(m <sup>2</sup> )		Eletrólito KOH 30% em massa				
	4 celulas eletrodo de			níquel			30,38 cm <sup>2</sup>	0,41667						
hora	Potencial (V)	Corrente (A)	Irradiância W/m <sup>2</sup>	T(°C)	h (cm)	Volume (l)	Equiv. do fluxo em W	Equiv. Acum. Wh	P (W)	Consumo (W.h)	i/A (A/cm <sup>2</sup> )	Efic. eletrólise	Efic. FV	Efic. global
14:13	15,5	2,34	1020	28	0				36,3	0	0,077			
14:14	15,52	2,34	960	28	0,29	0,06	6,004	0,1	36,3	0,61	0,077	16,5%	9,1%	1,49%
14:15	15,57	2,33	1080	28	0,57	0,13	6,004	0,2	36,3	1,21	0,0767	16,5%	8,1%	1,32%
14:16	15,54	2,34	1020	28	0,86	0,19	6,109	0,302	36,4	1,82	0,077	16,8%	8,6%	1,42%
14:17	15,54	2,33	1020	28	1,15	0,25	6,004	0,402	36,2	2,42	0,0767	16,6%	8,5%	1,40%
14:18	15,5	2,33	1020	28	1,44	0,32	6,109	0,504	36,1	3,02	0,0767	16,9%	8,5%	1,42%
14:19	15,45	2,33	960	29	1,71	0,38	5,674	0,598	36	3,62	0,0767	15,8%	9,0%	1,40%
14:20	15,48	2,32	960	29	2	0,44	6,089	0,7	35,9	4,22	0,0764	17,0%	9,0%	1,51%
14:21	15,48	2,32	960	29	0,29	0,06	5,984	0,799	35,9	4,82	0,0764	16,7%	9,0%	1,48%
14:22	15,63	2,3	1080	29	0,57	0,13	5,984	0,899	35,9	5,42	0,0757	16,6%	8,0%	1,32%
14:23	15,64	2,3	840	29	0,86	0,19	6,089	1,001	36	6,02	0,0757	16,9%	10,3%	1,72%
14:24	15,67	2,33	1080	29	1,15	0,25	5,984	1,1	36,5	6,63	0,0767	16,4%	8,1%	1,32%
14:25	15,67	2,32	960	29	1,44	0,32	6,089	1,202	36,4	7,23	0,0764	16,7%	9,1%	1,51%
14:26	15,62	2,31	960	29	1,71	0,38	5,774	1,298	36,1	7,83	0,076	16,0%	9,0%	1,43%
14:27	15,56	2,3	1020	29	2	0,44	6,089	1,399	35,8	8,43	0,0757	17,0%	8,4%	1,42%
14:28	15,57	2,27	960	30	0,25	0,06	5,232	1,487	35,3	9,02	0,0747	14,8%	8,8%	1,29%
14:29	15,48	2,26	960	30	0,5	0,11	5,232	1,574	35	9,6	0,0744	15,0%	8,7%	1,29%
14:30	15,44	2,26	900	30	0,75	0,17	5,232	1,661	34,9	10,2	0,0744	15,0%	9,3%	1,38%
14:31	15,39	2,25	960	30	1	0,22	5,232	1,748	34,6	10,8	0,0741	15,1%	8,7%	1,29%
14:32	15,26	2,29	960	30	1,25	0,28	5,232	1,835	34,9	11,3	0,0754	15,0%	8,7%	1,29%
14:33	15,26	2,27	960	30	1,5	0,33	5,232	1,922	34,6	11,9	0,0747	15,1%	8,7%	1,29%
14:34	15,2	2,28	840	30	1,75	0,39	5,232	2,01	34,7	12,5	0,075	15,1%	9,9%	1,48%

14:35	15,12	2,28	960	30	2	0,44	5,232	2,097	34,5	13,1	0,075	15,2%	8,6%	1,29%
14:36	15,11	2,28	1020	30	0,25	0,06	5,232	2,184	34,5	13,6	0,075	15,2%	8,1%	1,22%
14:37	15,08	2,27	900	30	0,5	0,11	5,232	2,271	34,2	14,2	0,0747	15,3%	9,1%	1,38%
14:38	15,05	2,26	840	31	0,75	0,17	5,18	2,357	34	14,8	0,0744	15,2%	9,7%	1,46%
14:39	15,05	2,23	840	31	1	0,22	5,215	2,444	33,6	15,3	0,0734	15,5%	9,6%	1,47%
14:40	14,98	2,24	900	31	1,25	0,28	5,215	2,531	33,6	15,9	0,0737	15,5%	8,9%	1,38%
14:41	15	2,25	900	31	1,5	0,33	5,215	2,618	33,8	16,5	0,0741	15,5%	9,0%	1,38%
14:42	15,07	2,27	900	31	1,75	0,39	5,215	2,705	34,2	17	0,0747	15,2%	9,1%	1,38%
14:43	15,1	2,27	840	31	2	0,44	5,215	2,792	34,3	17,6	0,0747	15,2%	9,8%	1,47%
14:44	15,13	2,27	900	31	0,25	0,06	5,215	2,879	34,3	18,2	0,0747	15,2%	9,2%	1,38%
14:45	15,1	2,25	900	32	0,5	0,11	5,18	2,965	34	18,7	0,0741	15,2%	9,1%	1,37%
14:46	15,07	2,27	900	32	0,75	0,17	5,197	3,052	34,2	19,3	0,0747	15,2%	9,1%	1,37%
14:47	15,07	2,25	900	32	1	0,22	5,197	3,138	33,9	19,9	0,0741	15,3%	9,0%	1,37%
14:48	15,04	2,25	840	32	1,25	0,28	5,197	3,225	33,8	20,4	0,0741	15,4%	9,7%	1,47%
14:49	15	2,25	840	32	1,5	0,33	5,197	3,312	33,8	21	0,0741	15,4%	9,6%	1,47%
14:50	14,95	2,23	960	32	1,75	0,39	5,197	3,398	33,3	21,6	0,0734	15,6%	8,3%	1,29%
14:51	15,09	2,2	780	32	2	0,44	5,197	3,485	33,2	22,1	0,0724	15,7%	10,2%	1,58%
14:52	15,11	2,21	900	32	0,29	0,06	5,925	3,583	33,4	22,7	0,0727	17,7%	8,9%	1,56%
14:53	14,99	2,24	900	32	0,57	0,13	5,925	3,682	33,6	23,2	0,0737	17,6%	9,0%	1,56%
14:54	14,96	2,24	840	32	0,86	0,19	6,029	3,783	33,5	23,8	0,0737	18,0%	9,6%	1,70%
14:55	14,95	2,23	900	32	1,15	0,25	5,925	3,881	33,3	24,3	0,0734	17,8%	8,9%	1,56%
14:56	14,93	2,21	840	32	1,44	0,32	6,029	3,982	33	24,9	0,0727	18,3%	9,4%	1,70%
14:57	14,9	2,19	840	32	1,71	0,38	5,717	4,077	32,6	25,4	0,0721	17,5%	9,3%	1,62%
14:58	14,92	2,18	840	32	2	0,44	6,029	4,178	32,5	26	0,0718	18,5%	9,3%	1,70%
14:59	14,84	2,2	840	32	0,25	0,06	5,197	4,264	32,6	26,5	0,0724	15,9%	9,3%	1,47%
15:00	14,75	2,19	840	32	0,5	0,11	5,197	4,351	32,3	27,1	0,0721	16,1%	9,2%	1,47%
15:01	14,81	2,16	780	32	0,75	0,17	5,197	4,437	32	27,6	0,0711	16,2%	9,8%	1,58%
15:02	14,85	2,17	840	32	1	0,22	5,197	4,524	32,2	28,1	0,0714	16,1%	9,2%	1,47%
15:03	14,81	2,16	780	32	1,25	0,28	5,197	4,611	32	28,7	0,0711	16,2%	9,8%	1,58%
15:04	14,74	2,16	840	32	1,5	0,33	5,197	4,697	31,8	29,2	0,0711	16,3%	9,1%	1,47%
15:05	14,68	2,17	780	32	1,75	0,39	5,197	4,784	31,9	29,7	0,0714	16,3%	9,8%	1,58%
15:06	14,73	2,14	834	32	2	0,44	5,197	4,87	31,5	30,3	0,0704	16,5%	9,1%	1,48%
15:07	14,39	2,13	786	32	0,25	0,06	5,197	4,957	30,7	30,8	0,0701	17,0%	9,4%	1,57%
15:08	14,35	2,14	780	32	0,5	0,11	5,197	5,044	30,7	31,3	0,0704	16,9%	9,4%	1,58%
15:09	14,4	2,13	780	32	0,75	0,17	5,197	5,13	30,7	31,8	0,0701	16,9%	9,4%	1,58%
15:10	14,33	2,09	780	32	1	0,22	5,197	5,217	29,9	32,3	0,0688	17,4%	9,2%	1,58%
15:11	14,23	2,08	720	32	1,25	0,28	5,197	5,303	29,6	32,8	0,0685	17,6%	9,9%	1,71%
15:12	14,28	2,09	720	32	1,5	0,33	5,197	5,39	29,8	33,3	0,0688	17,4%	9,9%	1,71%
15:13	14,17	2,04	780	32	1,75	0,39	5,197	5,477	28,9	33,8	0,0671	18,0%	8,9%	1,58%
15:14	14,15	2,04	720	32	2	0,44	5,197	5,563	28,9	34,2	0,0671	18,0%	9,6%	1,71%
15:15	14,21	2,03	720	32	0,22	0,05	4,574	5,639	28,8	34,7	0,0668	15,9%	9,6%	1,51%

15:16	14,26	2,02	720	32	0,44	0,1	4,574	5,716	28,8	35,2	0,0665	15,9%	9,6%	1,51%
15:17	14,2	2,01	780	32	0,66	0,15	4,574	5,792	28,5	35,7	0,0662	16,0%	8,8%	1,39%
15:18	14,22	2,01	720	32	0,88	0,19	4,574	5,868	28,6	36,2	0,0662	16,0%	9,5%	1,51%
15:19	14,24	2	660	32	1,11	0,24	4,782	5,948	28,5	36,6	0,0658	16,8%	10,4%	1,72%
15:20	14,04	2	720	32	1,33	0,29	4,574	6,024	28,1	37,1	0,0658	16,3%	9,4%	1,51%
15:21	14,04	1,97	720	32	1,55	0,34	4,574	6,1	27,7	37,6	0,0648	16,5%	9,2%	1,51%
15:22	14,03	1,97	660	32	1,77	0,39	4,574	6,176	27,6	38	0,0648	16,5%	10,1%	1,65%
15:23	14,23	1,96	720	32	2	0,44	4,782	6,256	27,9	38,5	0,0645	17,1%	9,3%	1,58%
15:24	14,23	1,95	660	32	0,2	0,04	4,158	6,325	27,7	38,9	0,0642	15,0%	10,1%	1,50%
15:25	14,18	1,96	660	32	0,4	0,09	4,158	6,395	27,8	39,4	0,0645	15,0%	10,1%	1,50%
15:26	14,13	1,95	720	32	0,6	0,13	4,158	6,464	27,6	39,9	0,0642	15,1%	9,2%	1,37%
15:27	14,13	1,92	720	32	0,8	0,18	4,158	6,533	27,1	40,3	0,0632	15,3%	9,0%	1,37%
15:28	13,96	1,92	660	32	1	0,22	4,158	6,602	26,8	40,8	0,0632	15,5%	9,7%	1,50%
15:29	13,83	1,88	600	32	1,2	0,26	4,158	6,672	26	41,2	0,0619	16,0%	10,4%	1,65%
15:30	13,81	1,88	660	32	1,4	0,31	4,158	6,741	26	41,6	0,0619	16,0%	9,4%	1,50%
15:31	13,88	1,86	660	32	1,6	0,35	4,158	6,81	25,8	42,1	0,0612	16,1%	9,4%	1,50%
15:32	13,7	1,86	600	32	1,8	0,4	4,158	6,88	25,5	42,5	0,0612	16,3%	10,2%	1,65%
15:33	13,71	1,85	660	32	2	0,44	4,158	6,949	25,4	42,9	0,0609	16,4%	9,2%	1,50%
15:34	13,61	1,82	660	32	0,2	0,04	4,158	7,018	24,8	43,3	0,0599	16,8%	9,0%	1,50%
15:35	13,57	1,79	600	32	0,4	0,09	4,158	7,087	24,3	43,7	0,0589	17,1%	9,7%	1,65%
15:36	13,53	1,78	600	32	0,6	0,13	4,158	7,157	24,1	44,1	0,0586	17,3%	9,6%	1,65%
15:37	13,46	1,78	600	32	0,8	0,18	4,158	7,226	24	44,5	0,0586	17,4%	9,6%	1,65%
15:38	13,46	1,78	600	32	1	0,22	4,158	7,295	24	44,9	0,0586	17,4%	9,6%	1,65%
15:39	13,33	1,78	720	32	1,2	0,26	4,158	7,365	23,7	45,3	0,0586	17,5%	7,9%	1,37%
15:40	13,3	1,78	540	32	1,4	0,31	4,158	7,434	23,7	45,7	0,0586	17,6%	10,5%	1,83%
15:41	13,28	1,78	600	32	1,6	0,35	4,158	7,503	23,6	46,1	0,0586	17,6%	9,5%	1,65%
15:42	13,22	1,77	600	32	1,8	0,4	4,158	7,572	23,4	46,5	0,0583	17,8%	9,4%	1,65%
15:43	13,21	1,76	600	32	2	0,44	4,158	7,642	23,2	46,9	0,0579	17,9%	9,3%	1,65%
15:44	13,12	1,74	600	32	0,17	0,04	3,451	7,699	22,8	47,3	0,0573	15,1%	9,1%	1,37%
15:45	12,97	1,69	540	32	0,33	0,07	3,41	7,756	21,9	47,6	0,0556	15,6%	9,7%	1,50%
15:46	12,9	1,68	600	32	0,49	0,11	3,41	7,813	21,7	48	0,0553	15,7%	8,7%	1,35%
15:47	12,9	1,68	540	32	0,66	0,14	3,41	7,87	21,7	48,4	0,0553	15,7%	9,6%	1,50%
15:48	12,83	1,68	540	32	0,82	0,18	3,41	7,926	21,6	48,7	0,0553	15,8%	9,6%	1,50%
15:49	12,73	1,66	540	32	0,99	0,22	3,41	7,983	21,1	49,1	0,0546	16,1%	9,4%	1,50%
15:50	12,6	1,64	540	32	1,15	0,25	3,41	8,04	20,7	49,4	0,054	16,5%	9,2%	1,50%
15:51	12,54	1,61	600	32	1,31	0,29	3,41	8,097	20,2	49,8	0,053	16,9%	8,1%	1,35%
15:52	12,53	1,61	540	32	1,48	0,33	3,41	8,154	20,2	50,1	0,053	16,9%	9,0%	1,50%
15:53	12,56	1,62	540	32	1,64	0,36	3,41	8,21	20,3	50,4	0,0533	16,8%	9,0%	1,50%
15:54	12,51	1,61	540	32	1,81	0,4	3,41	8,267	20,1	50,8	0,053	16,9%	9,0%	1,50%
15:55	12,46	1,59	480	32	2	0,44	4,033	8,334	19,8	51,1	0,0523	20,4%	9,9%	2,00%
15:56	12,44	1,57	600	32	0,15	0,03	3,118	8,386	19,5	51,4	0,0517	16,0%	7,8%	1,23%

15:57	12,39	1,56	480	32	0,3	0,07	3,118	8,438	19,3	51,7	0,0513	16,1%	9,7%	1,54%
15:58	12,32	1,54	540	32	0,45	0,1	3,118	8,49	19	52,1	0,0507	16,4%	8,4%	1,37%
15:59	12,25	1,52	480	32	0,6	0,13	3,118	8,542	18,6	52,4	0,05	16,7%	9,3%	1,54%
16:00	12,1	1,48	480	32	0,75	0,17	3,118	8,594	17,9	52,7	0,0487	17,4%	9,0%	1,54%
16:01	11,97	1,45	480	32	0,9	0,2	3,118	8,646	17,4	53	0,0477	18,0%	8,7%	1,54%
16:02	11,95	1,44	480	32	1,05	0,23	3,118	8,698	17,2	53,2	0,0474	18,1%	8,6%	1,54%
16:03	11,9	1,43	480	32	1,2	0,26	3,118	8,75	17	53,5	0,0471	18,3%	8,5%	1,54%
16:04	11,81	1,41	420	32	1,35	0,3	3,118	8,802	16,7	53,8	0,0464	18,7%	9,5%	1,76%
16:05	11,7	1,38	480	32	1,5	0,33	3,118	8,854	16,1	54,1	0,0454	19,3%	8,1%	1,54%
16:06	11,65	1,37	480	32	1,65	0,36	3,118	8,906	16	54,3	0,0451	19,5%	8,0%	1,54%
16:07	11,6	1,35	####	32	1,8	0,4	3,118	8,958	15,7	54,6	0,0444	19,9%		
INTEGRAIS												16,2%	9,03%	1,46%