

WILLIAN ROTTAVA

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UM REATOR ELETROLÍTICO  
FOTOVOLTAICO PARA A PRODUÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO

CASCVEL  
PARANÁ - BRASIL  
ABRIL - 2016

WILLIAN ROTTAVA

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UM REATOR ELETROLÍTICO  
FOTOVOLTAICO PARA A PRODUÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Energia na Agricultura, para a obtenção do título de Mestre.

CASCADEL  
PARANÁ - BRASIL  
ABRIL – 2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

R76d

Rottava, Willian

Desenvolvimento e avaliação de um reator eletrolítico fotovoltaico para a produção de gás hidrogênio. Willian Rottava. Cascavel, 2016.

51 f.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Antônio Lindino

Coorientador: Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná,  
Campus de Cascavel, 2016

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Energia na  
Agricultura

1. Energia solar. 2. Energia - Armazenamento. 3. Sustentabilidade. I.  
Lindino, Cleber Antônio II. Souza, Samuel Nelson Melegari de. III.  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná. IV. Título.

CDD 21.ed. 621.473

CIP-NBR 12899

Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Bejio – CRB 9<sup>o</sup>/965

WILLIAN ROTTAVA

**“DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UM REATOR  
ELETROLITICO FOTOVOLTAICO PARA PRODUÇÃO DE GÁS  
HIDROGÊNIO”**

Dissertação apresentado ao programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura. Área de concentração Agroenergia, **aprovado** pela seguinte Banca Examinadora:

  
Orientador: Prof. Cleber Antonio Lindino  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel

  
Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Baniczatti  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel

  
Prof. Dr. Carlos Henrique Coimbra Araújo  
Universidade Federal do Paraná – UFPR/Palotina

Cascavel, 06 de abril de 2016.

A minha família, aos meus professores e aos amigos...  
pela paciência, amor e compreensão.

dedico

## **AGRADECIMENTO**

A Deus, por permitir chegar a mais esta conquista.

À minha família, pelo apoio em todos os momentos, em especial, ao meu irmão por toda a ajuda.

Ao professor orientador, Dr. Cleber Antonio Lindino, por seus conselhos, paciência e ensinamentos.

Aos demais professores, pela dedicação e ensinamentos.

A todos os responsáveis pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Energia na Agricultura.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná, por ter fornecido infraestrutura para a pesquisa.

A Capes, pelo apoio e incentivo a pesquisa.

Aos amigos de turma que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivos Gerais.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Geração de Energia.....	4
3.2 Energia Solar.....	4
3.2.1 energia solar fotovoltaica.....	5
3.2.2 painel solar fotovoltaico.....	6
3.2.3 princípio de funcionamento de um painel solar fotovoltaico.....	7
3.2.4 efeito fotovoltaico.....	8
3.2.5 tipos de células fotovoltaicas.....	9
3.3 Hidrogênio.....	9
3.4 Eletrólise.....	11
3.4.1 produção de hidrogênio via eletrólise.....	11
3.4.2 tipos de eletrolisadores.....	17
3.4.3 custo da eletrólise.....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
4.1 Material.....	18
4.1.1 localização do experimento em laboratório.....	18
4.1.2 materiais utilizados no experimento em laboratório.....	18
4.1.3 medição dos dados da eletrólise.....	19
4.1.4 localização do experimento em escala piloto.....	19
4.1.5 materiais utilizados na construção do reator eletrolítico.....	19
4.1.6 materiais utilizados na construção do gasômetro.....	21
4.1.7 materiais utilizados na construção do manômetro.....	21

4.1.8	painel fotovoltaico utilizado para fornecer energia eletromotriz.....	21
4.1.9	materiais utilizados para registrar a energia eletromotriz.....	22
4.1.10	material utilizado para determinar o consumo do reator.....	22
4.2	Métodos.....	23
4.2.1	montagem do experimento em laboratório.....	23
4.2.2	medição do volume de hidrogênio produzido em laboratório.....	24
4.2.3	montagem do experimento piloto.....	24
4.2.4	procedimento para a eletrolise da água em meio ácido.....	25
4.2.5	medição do consumo do reator.....	25
4.2.6	medição do volume produzido no reator eletrolítico.....	25
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5.1	Desprendimento do Hidrogênio Utilizando Diversos Eletrodos e Eletrólitos.....	26
5.2	Cinética da Reação de Eletrolise e Consumo do Eletrólito.....	29
5.3	Reator Eletrolítico Fotovoltaico.....	30
6.	CONCLUSÃO.....	34
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Radiação solar média anual do Brasil ( $\text{Wh.m}^{-2}.\text{dia}$ ).....	6
Figura 2 - Principais rotas para produção e aplicação do hidrogênio como vetor energético.....	10
Figura 3 - Curvas de tensão aplicada versus temperatura para eletrólise.....	13
Figura 4 - Eletrólise da água.....	15
Figura 5 - Potenciostato e célula eletroquímica em escala laboratorial.....	19
Figura 6 - Reator eletrolítico unipolar. 1a) saída de gás $\text{H}_2$ . 1b) saída de gás $\text{O}_2$ . 2) válvula de entrada e saída de solução. 3) placa para separar os gases produzidos. 4a) eletrodo de grafite cátodo. 4b) eletrodo de grafite ânodo.....	20
Figura 7 - Sistema completo desenvolvido para a produção de hidrogênio.....	20
Figura 8 - Painel fotovoltaico modelo SUNTECH 22-12/D.....	21
Figura 9 – Fluxograma sistema do reator eletrolítico fotovoltaico desenvolvido. 1a, b, c) painéis fotovoltaicos, 2) datalogger, 3) reator eletrolítico, 4a) gasômetro de 7,5 cm 4b) gasômetro de 5,0 cm e 5) manômetro.....	22
Figura 10 - (a) Corrente gerada na reação do desprendimento do hidrogênio utilizando o eletrodo de grafite com ácido fórmico, (b) ácido fórmico e 0,1% de glicerol a $25^\circ\text{C}$ e (c) ácido fórmico e 0,1% de glicerol a $40^\circ\text{C}$ . Os ruídos são característicos do desprendimento do gás hidrogênio.....	27
Figura 11 - a) Concentração de ácido fórmico ao longo do tempo b) Distribuição fracionaria das espécies de ácido fórmico na concentração de trabalho (software Hydra/Medusa), com pH da solução determinado em 1,63.....	29
Figura 12 - Relação entre Irradiação solar (kW) e Corrente (A) gerada pelos painéis fotovoltaicos.....	30

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Eficiência dos eletrolisadores.....	14
Tabela 2 - Área superficial dos eletrodos.....	18
Tabela 3 - Testes realizados para determinar o eletrodo e o eletrólito.....	23
Tabela 4 - Valores de densidade de corrente, massa de hidrogênio e volume de hidrogênio produzido.....	26
Tabela 4 - Continuação.....	27
Tabela 5 - Resultados dos testes com o reator eletrolítico fotovoltaico.....	31
Tabela 5 - Continuação.....	32

## LISTA DE SIGLAS E SIMBOLOS

A.cm <sup>-2</sup>	Densidade de corrente
C	Unidade de carga elétrica em Coulomb
C.mol <sup>-1</sup>	Coulomb por mol
cm	Unidade de comprimento centímetro
cm <sup>2</sup>	Unidade de área em centímetro quadrado
cm <sup>3</sup>	Unidade de volume em centímetro cúbico
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
e <sup>-</sup>	Elétrons
E	Tensão elétrica em volts
E°	Potencial de equilíbrio da eletrólise
eV	Elétron volts
F	Constante de Faraday (Coulomb)
h	Hora
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	Ácido fórmico
H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ácido acético
I	Corrente elétrica (Ampere)
kg	Quilograma
kWh.m <sup>-2</sup> .dia	Quilowatts hora por metro quadrado dia
kW	Unidade de energia em Quilowatts
L	Unidade de volume em litros
MJ	Unidade de energia em Megajoule
mL	Unidade de volume em mililitro
mmCA	Milímetros de coluna d'água
m <sup>3</sup>	Unidade de volume em metro cúbico
O <sub>2</sub>	Oxigênio
Pka	Potencial de ionização do ácido
PW	Peta watts
Pt	Platina

PVC	Policloreto de Vinila
R\$	Unidade monetária em reais
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titânio
TW	Terawatts
US\$	Unidade monetária em dólar estadunidense
V	Unidade de tensão elétrica em volts
v/v	Volume por volume
W	Unidade de energia em watts
W.m <sup>-2</sup>	Unidade de energia por área em watts por metro quadrado
Wp	Watts pico de energia
ΔG	Energia livre de Gibbs
° C	Temperatura em Celsius
€	Unidade monetária em euro

# DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UM REATOR ELETROLÍTICO FOTOVOLTAICO PARA A PRODUÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO

## RESUMO

ROTTAVA, Willian; M. Sc.; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Julho de 2015; **Desenvolvimento e Avaliação de um Reator Eletrolítico Fotovoltaico para a Produção de Gás Hidrogênio**; Orientador: Prof. Dr. Cleber Antônio Lindino. Co-orientador: Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza.

Este trabalho desenvolveu e avaliou um sistema de reator eletrolítico para a produção de gás hidrogênio aplicando uma força eletromotriz proveniente de energia solar. A energia solar foi convertida em energia elétrica por meio de painéis fotovoltaicos e, pelo método da eletrólise, gerou-se o gás hidrogênio. Para a realização do trabalho, foram testados diferentes eletrodos e eletrólitos para determinar a melhor combinação a ser aplicado no reator em escala piloto. Desenvolveu-se um reator eletrolítico do tipo unipolar com eletrodos de grafite e utilizando-se de eletrólitos de ácido fórmico com adição de glicerol. Após uma série de testes, o eletrodo de grafite foi escolhido, principalmente pela facilidade de aquisição e utilização e também devido ao bom desempenho. O eletrólito com maior produção de hidrogênio utilizando o grafite foi o ácido fórmico com adição de glicerol a 40° C, sendo que a adição de 0,1% de glicerol a 25° C proporcionou um aumento de 313,2% na produção de hidrogênio em relação à utilização de somente ácido fórmico.

Palavras-chave: Energia solar, Armazenamento de energia, Sustentabilidade.

## ABSTRACT

ROTTAVA, Willian; M. Sc.; State University of West Paraná; July of 2015; **Development and Evaluation of Eletrolytic Photovoltaic Reactor to Produce Hydrogen gas**; Adviser: Prof. Dr. Cleber Antônio Lindino. Co-adviser: Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza.

This work aimed to develop and evaluate an electrolytic reactor system for the production of hydrogen gas by applying an electromotive force from solar energy. Solar energy is converted into electrical energy through photovoltaic panels and the method of electrolysis was generated hydrogen gas. To carry out the work, different electrodes and electrolytes were tested to determine the best combination to be applied in the reactor on a pilot scale. Developed an electrolytic reactor with unipolar electrodes and graphite using formic acid electrolyte with added glycerol. After a series of tests, the graphite electrode was chosen primarily for its ease of acquisition and use, and also due to the good performance. The electrolyte with higher hydrogen production using graphite was added formic acid with glycerol at 40 °C, with the addition of 0,1% glycerol at 25 °C gave a 313,2% increase in hydrogen production compared to using only formic acid.

Keywords: Solar energy, Energy storage, Sustainability.

## 1. INTRODUÇÃO

Conforme Medeiros (2010), devido às perspectivas de um prazo relativamente curto para o esgotamento das reservas de petróleo em nível mundial, há a necessidade urgente de reestruturação da matriz energética.

O desenvolvimento socioeconômico necessita de um suprimento energético maior e mais estável. Isso leva a uma busca por formas alternativas de energia, tais como eólica, solar e biomassa. A quantidade de energia que o Sol fornece todos os dias à Terra é suficiente para alimentar toda demanda energética diária do planeta diversas vezes (MANISH e BANERJEE, 2008).

Neste sentido, para o aproveitamento de forma direta da energia solar com propósito de gerar energia elétrica utilizam-se células fotovoltaicas que convertem energia solar (fótons) em energia elétrica (elétrons). Atualmente, no mercado são utilizadas, na grande maioria, células de silício, das quais existem três tipos: silício cristalino, que se subdividem em monocristalino e policristalino ou silício amorfo (GUEYMARD, 2004).

As células monocristalinas possuem maior eficiência de conversão fotovoltaica, em torno de 12 a 18%, sendo as células de policristalino têm entre 10 a 12% de eficiência, e as de silício amorfo têm entre 6 e 7% (GUEYMARD, 2004).

Como desvantagem do sistema fotovoltaico, não há geração de energia durante a noite, sendo que em dia com tempo nublado ou chuvoso, a eficiência é reduzida. Portanto, uma solução para armazenar a energia produzida é o uso de baterias, porém, uma alternativa para “estoque” de energia solar é a geração de hidrogênio como vetor energético, que pode ser vantajoso (GOLTSOV e VERIROGLU, 2001).

O hidrogênio apresenta-se como um dos combustíveis mais promissores em longo prazo, porém não é uma fonte primária de energia e, para ser produzido, necessita de métodos para sua geração (FORSBERG, 2005; MANISH e BANERJEE, 2008).

Segundo Medeiros (2010), a produção de hidrogênio, a partir da eletrólise da água, pode ser viável para o Brasil considerando seu potencial hidrelétrico, eólico e

solar, pois tem-se um dos maiores territórios do mundo com possibilidade de geração de energias renováveis.

Um importante método de geração de hidrogênio é a eletrólise da água, porém este método é de alto custo devido ao elevado consumo de energia. Nos últimos anos, tem havido um esforço considerável para uma produção de hidrogênio viável e eficaz (JIANG *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2006). Para atingir este objetivo, é necessário escolher eletrodos e eletrólitos apropriados.

O elevado custo na eletrólise, atualmente, é considerado principalmente alto, devido a uso de eletrodos à base de metais nobres, como Platina (Pt), Irídio (Ir) e Rutênio (Ru). Torna-se, portanto necessário desenvolver eletrodos resistentes, eficientes e viáveis sem o uso de metais nobres (JIANG *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2006).

De acordo com Jiang *et al.* (2010), as propriedades que um eletrodo deve apresentar para a eletrólise são: grande área superficial ativa, estabilidade eletroquímica, boa condutividade elétrica, baixo sobre potencial, baixo custo e facilidade de uso. Além disso, o eletrodo deve ter uma boa atividade eletrocatalítica e alta resistência à corrosão.

Apesar da eletrólise da água não ser o método mais viável de geração de hidrogênio, este processo permite a obtenção de hidrogênio de alta pureza (FORSBERG, 2005).

Estudos recentes apontam a eletrólise ácida da água com potencial para a geração de hidrogênio, devido a menor demanda de energia para o processo. Segundo Guo *et al.* (2011), o uso de ácido fórmico promove uma reação de redução gerando hidrogênio e uma reação de oxidação gerando gás carbônico.

Neste contexto, esta dissertação tem como objetivo o armazenamento da energia solar, por meio de painéis fotovoltaicos, utilizando eletrólise para a geração de hidrogênio.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos Gerais

Armazenar a energia solar utilizando módulos fotovoltaicos e célula eletroquímica para converter a energia proveniente do Sol em gás hidrogênio.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Determinar o eletrodo com melhor desempenho, melhor aplicação e menor custo.
- Determinar o eletrólito com maior desempenho com o eletrodo escolhido.
- Desenvolver um reator eletrolítico viável com uma alta produtividade eletrolítica para armazenamento químico da energia solar em hidrogênio.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Geração de Energia

No cenário mundial, o Brasil se destaca por possuir grande participação de fontes renováveis em sua matriz energética e por investir na diversificação das fontes utilizadas. A descoberta do pré-sal com enormes reservas de petróleo e o grande potencial de produção de biocombustíveis colocam novas perspectivas para o crescimento econômico do país (SERRA *et al*, 2005).

Se comparado com outros países, o Brasil possui um potencial energético privilegiado, pois a produção de petróleo e gás natural vem aumentando gradualmente e as possibilidades de aproveitamento hidrelétrico e a obtenção de energia utilizando biomassa como fonte primária é grande. 45% da oferta interna de energia no Brasil são obtidas de fontes renováveis. Essa é uma das proporções mais altas do mundo, muito superior à média mundial, de 12,9% (FUKUROSAKI, 2011).

As fontes renováveis de energia são aquelas que se renovam de geração em geração, pois são encontradas na natureza em grande quantidade ou que possuem a capacidade de regeneração por meios naturais. Dentre as fontes alternativas, uma tecnologia que está em constante desenvolvimento é a energia solar fotovoltaica, por ser uma das menos poluentes e se destaca por ser silenciosa, modular, pouca manutenção, possui prazos de instalação e operação muito pequenos (EL CHAR e EL ZEIN, 2011; SINGH, 2013). Porém, os altos custos dos painéis fotovoltaicos restringem o uso em grande escala.

A superfície da Terra recebe 89 PW (Peta Watts) de energia solar, cerca de 10.000 vezes a mais do que toda população terrestre consome, cerca de 13 TW (Tera Watts) por ano com estimativa de chegar a 50 TW em 2050 (PEREIRA *et al*, 2006). Com toda essa energia disponível para ser explorada, estudos de novas tecnologias que abrangem os diversos setores devem ser desenvolvidos para maior difusão da energia solar fotovoltaica.

## 3.2 Energia solar

De acordo com Pereira *et al.* (2006), o Brasil está situado numa zona de insolação bastante elevada, porém a energia fotovoltaica ainda não é bem explorada, devido ao fato de o Brasil possuir muitos recursos hídricos com incentivo à geração de energia elétrica por meio de grandes hidroelétricas. Contudo, a energia solar tende a ser mais explorada, com maior desenvolvimento da tecnologia dos módulos fotovoltaicos, diminuição dos custos e aumento dos incentivos para exploração desta tecnologia (MOOSAVIAN *et al.*, 2013).

### 3.2.1 Energia Solar Fotovoltaica

A quantidade de irradiância que a superfície da Terra recebe é de  $8,9 \times 10^{16}$  W. Isso equivale a dizer que, em um minuto de irradiação, a Terra recebe mais energia do Sol do que se consome de energia em um ano no planeta, apesar dos fatores que causam a dispersão e absorção da radiação solar que atravessa a atmosfera terrestre, fazendo com que ocorra uma diminuição em sua energia (PEREIRA *et al.*, 2006; STUHLMANN *et al.*, 1990).

Segundo Pereira *et al.* (2006), o Brasil, apesar das diferenças climáticas, apresenta um nível de radiação médio na atmosfera em torno de  $5400 \text{ Wh.m}^{-2}.\text{dia}$ , demonstrando boa uniformidade, sendo o valor máximo obtido no norte do estado da Bahia  $6500 \text{ Wh.m}^{-2}.\text{dia}$  e o mínimo no litoral norte de Santa Catarina  $4250 \text{ Wh.m}^{-2}.\text{dia}$ . A quantidade de radiação média em cada região do Brasil está apresentada na Figura 1.

O grande potencial de energia solar no Brasil é melhor visualizado se considerar que países da União Europeia investem em vários projetos de aproveitamento de energia solar, inclusive com recursos governamentais, sendo que as médias de radiação variam de  $900$  a  $1850 \text{ Wh.m}^{-2}.\text{dia}$  (PEREIRA *et al.*, 2006).

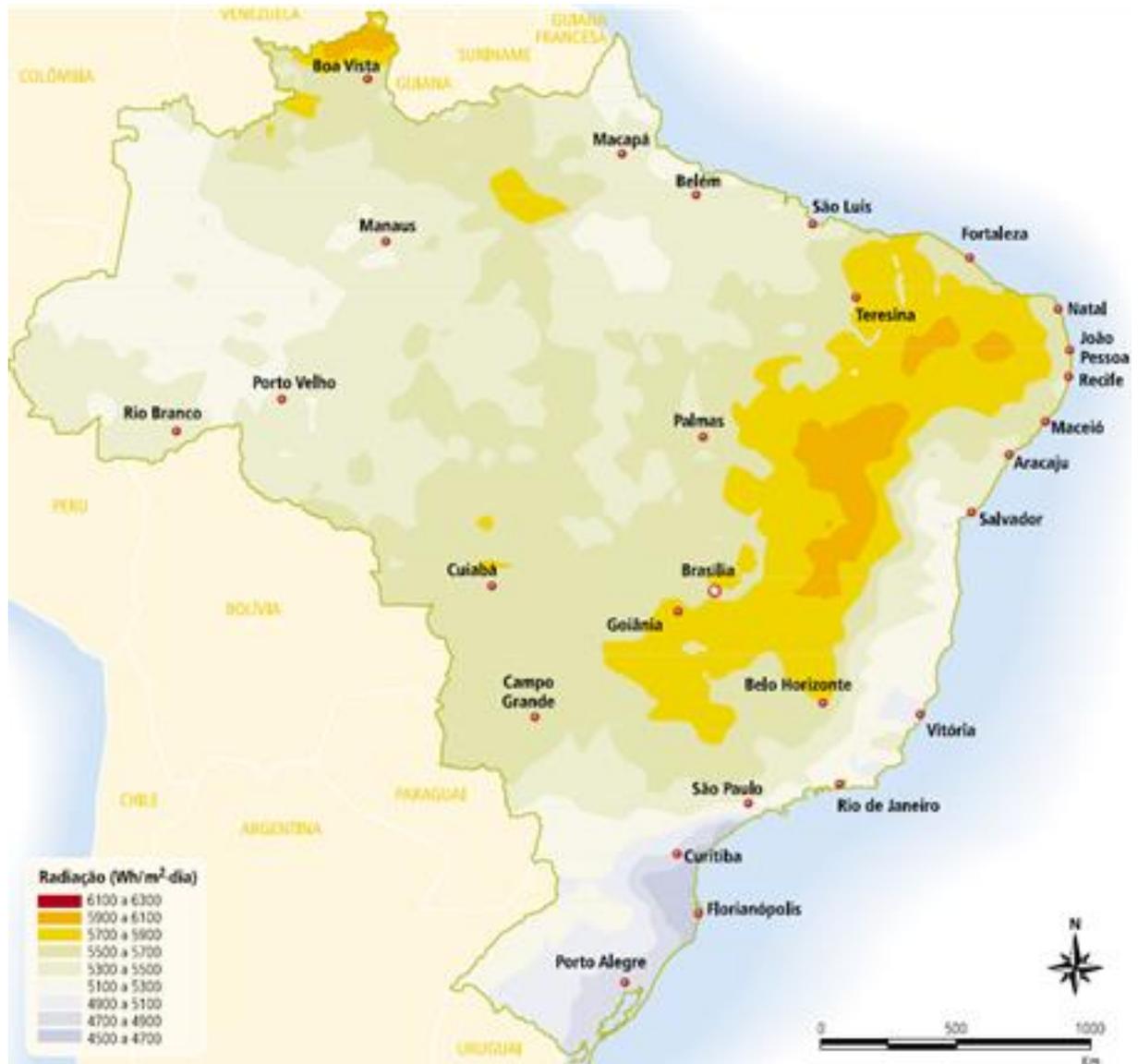


Figura 1 - Radiação solar média anual do Brasil (Wh.m<sup>-2</sup>.dia) (PEREIRA *et al*, 2006).

### 3.2.2 Painel solar fotovoltaico

A célula solar, também conhecida por painel solar fotovoltaico, é o elemento básico para a transformação da radiação eletromagnética em energia elétrica e pode ser compreendida como um dispositivo semicondutor que produz uma corrente elétrica, quando exposta à luz (GUNEY, 2016; TWIDELL e WEIR, 2011).

Segundo dados do CRESEB (2014), no mercado internacional, o custo dos sistemas fotovoltaicos para o consumidor final varia de US\$ 2/Wp a US\$ 4/Wp, em que Wp (Watt pico) é a potência máxima que o painel fotovoltaico pode atingir. Já no Brasil, esse valor é estimado em R\$10/Wp e, assim, um sistema instalado de 1 KWp

custaria R\$ 10.000,00. Em média, no Brasil, o retorno financeiro se dá entre 6 a 10 anos, e os módulos fotovoltaicos, atualmente, têm garantia de 25 anos.

Contudo, como desvantagem do sistema fotovoltaico pode-se citar que não gera energia durante a noite. É importante lembrar que num dia chuvoso ou nublado ocorre geração de eletricidade, no entanto, a eficiência é menor do que num dia ensolarado. Uma possível solução é o uso de baterias para armazenar a energia, mas montar um banco de baterias é caro e tem vida útil pequena, cerca de 4 a 5 anos. Deve-se considerar que o uso de baterias vai contra a ideia de sustentabilidade, pois são constituídas de elementos extremamente tóxicos, como cádmio e chumbo. As baterias apropriadas para sistemas fotovoltaicos são as de chumbo-ácido (HOSENUZZAMAN *et al* 2015; WANG *et al* 2015).

### **3.2.3 Princípio de funcionamento de um painel solar fotovoltaico**

A célula solar é um módulo semicondutor a zero Kelvin que possui uma banda preenchida por elétrons, chamada de banda de valência e uma segunda banda de nível mais alto, chamada de banda de condução. Entre essas duas bandas existe uma banda, em que os elétrons não podem ocupar chamada de *band gap* ou de lacuna. Para que o elétron passe da banda de valência para a de condução, uma quantidade mínima de energia é necessária, sendo uma constante que é característica para cada material (SHOCKLEY e QUEISSER, 1961; SINGH, 2013; WANG *et al*, 2015).

Os elementos pertencentes ao IV grupo da Classificação Periódica dos Elementos, como o silício, possuem como característica a presença de quatro elétrons de valência que se ligam aos vizinhos em ligações covalentes, formando uma rede cristalina. Ao adicionar átomos penta valentes, geralmente fósforo (dopante N), este apresentará um elétron em excesso que ficará fracamente ligado ao seu átomo, necessitando de uma pequena quantidade de energia para liberar o elétron para a banda de condução, algo em torno de 0,02 eV. Por outro lado, ao adicionar átomos trivalentes, geralmente Boro (dopante P), este apresentará um elétron em falta para fazer a ligação covalente com os átomos de silício (SHOCKLEY e QUEISSER, 1961; SINGH, 2013).

Por meio da união dos cristais do tipo N e P, uma junção PN é formada, sendo que a condução dos elétrons na junção segue no sentido N para P e surge, assim, um campo elétrico na região da junção. Quando essa rede de cristais é

iluminada por fótons com energia igual ou maior ao *band gap* do material semiconductor produzem elétrons livres, ou seja, os fótons promovem elétrons das ligações covalentes, formando pares elétrons lacunas que serão acelerados por efeito do campo elétrico em sentidos opostos. Este fenômeno é em essência o efeito fotovoltaico (PANDEY *et al*, 2016; WANG *et al*, 2016).

Com a formação da diferença de potencial entre as superfícies opostas da célula, quando a mesma é iluminada e um condutor conecta as faces da célula, circulará uma corrente, cuja intensidade é proporcional à irradiância que incide sobre a célula, conhecida como corrente de circuito aberto (KIRAN e INAN, 1999; PANDEY *et al*, 2016).

O espectro da radiação solar contém fótons com energia variando de 0,5 eV, na faixa do infravermelho, até 2,7 eV, na faixa do ultravioleta, sendo que a faixa da luz visível vai de cerca de 1,7 eV, para a luz vermelha, até 2,5 eV, para a azul. O silício apresenta um banda gap de 1,1 eV e, conseqüentemente, uma grande parte da energia incidente não é aproveitada (SINGH, 2013; PANDEY *et al*, 2016).

#### **3.2.4 Efeito Fotovoltaico**

Edmond Becquerel, no ano de 1839, observou que a incidência de luz em um dos eletrodos de uma célula eletrolítica originava uma corrente elétrica, chamando o efeito de fotovoltaico. Posteriormente, Hertz, no ano de 1888, observou que a incidência de luz ultravioleta sobre dois eletrodos provocava a ruptura do ar com uma menor diferença de potencial entre ambos e, após experimentos, deduziu que os metais emitiam cargas negativas, isto é, elétrons pela ação da luz (EL CHAAR e EL ZEIN, 2011; WANG *et al*, 2015).

As células fotovoltaicas são fabricadas com material semiconductor, ou seja, um material com características intermediárias entre um condutor e um isolante. Portanto, cada célula solar se compõe de duas camadas, que separadamente são neutras. Mas ao serem unidas, formam um campo elétrico e, ao incidir luz sobre a célula fotovoltaica, os fótons choca-se com outros elétrons da estrutura da célula fornecendo energia e transformando-os em condutores (EL CHAAR e EL ZEIN, 2011; WANG *et al*, 2015).

Neste contexto, uma célula fotovoltaica transforma radiação eletromagnética em energia elétrica, mas não a armazena.

### 3.2.5 Tipos de Células Fotovoltaicas

Atualmente, três tipos diferentes de cristais de silício são utilizados na confecção das células fotovoltaicas.

O módulo monocristalino é o tipo de célula de silício mais utilizada e comercializada. Para a utilização do silício é necessário obter um alto grau de pureza, que é gerado por meio do processo Czochalski (GUEYMARD, 2004; HUGHES *et al*, 2015). Neste processo, vai-se extraíndo um cilindro do material fundido, sendo que esse cilindro é posteriormente cortado em fatias finas, que formarão as células fotovoltaicas (HUGHES *et al*, 2015; TIMILSINA *et al*, 2012).

Das células fotovoltaicas, as de estrutura monocristalina são as que apresentam a melhor eficiência, variando de 12 a 18%, porém são as que demandam maior custo de fabricação.

Para o módulo policristalino, o processo de fabricação não varia muito, porém os controles em relação à pureza dos cristais obtidos são menores, diminuindo assim o custo e a eficiência cujo máximo obtido é de 12,5%.

Já o módulo amorfo, os cristais de silício estão em grande desordem e em função disso o processo de fabricação não necessita ser muito apurado, tornando-se menos custoso. Porém, a eficiência é afetada neste sistema, em torno de 6%, surgindo outro problema neste sistema, que é a degradação das células logo nos primeiros meses de operação, reduzindo a eficiência da célula durante toda a vida útil (GUEYMARD, 2004; HUGHES *et al*, 2015).

### 3.3 Hidrogênio

O Hidrogênio atômico é o elemento mais abundante do universo, constituído por um próton e um elétron, normalmente associado a outros elementos, mas formando um gás molecular ( $H_2$ ) de alta energia interna (GOLTSOV e VERIROGLU, 2001).

O hidrogênio é considerado como um composto com a maior eficiência na liberação de energia utilizando células a combustíveis, sendo a produção deste um assunto importante e adaptável à maior parte das tecnologias de utilização de energia existentes, sem grandes modificações (AGROFIOTES *et al*, 2007; BOTTON, 2007).

Atualmente, o hidrogênio é produzido por diferentes processos para fins não energéticos, sendo o principal insumo para a síntese de amônia e metanol,

tratamento de óleos e graxas, para a indústria de vidro e eletrônicos, entre outros. (FUKUROZAKI, 2008).

As principais rotas (Figura 2) atualmente existentes para a produção de hidrogênio são a reforma do gás natural ou de etanol, a gaseificação de carvão ou biomassa, a eletrólise da água, as rotas fermentativas e processos combinados, como energia solar associada à eletrólise (FRIBERG, 1993; HALMEMAN *et al.* 2008).

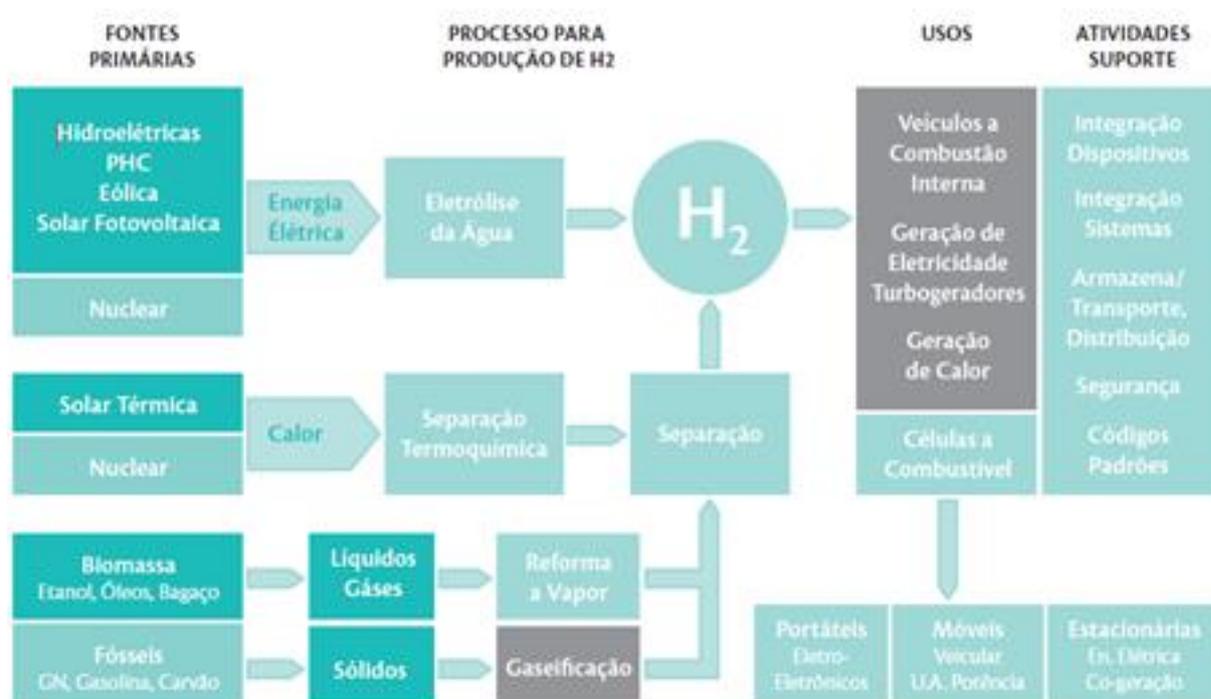


Figura 2 - Principais rotas para produção e aplicação do hidrogênio como vetor energético (CGEE, 2010).

A eletrólise da água representa apenas 4% da produção mundial de hidrogênio, tendo como principais vantagens a alta pureza do hidrogênio produzido, a simplicidade do processo com fontes variadas de energia para alimentar o processo. Atualmente, a eletrólise atende a nichos de mercado que demandam de pequenas taxas de produção de hidrogênio, como o setor militar, espacial e laboratórios (ZENK e ZHANG, 2009).

Segundo o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (2010), um dos aspectos para incentivar a economia de hidrogênio é substituir os bancos de baterias com autonomia igual ou superior a 72 MJ (5 kW, 4 h) por armazenamento na forma de hidrogênio em parte dos equipamentos já instalados ou novos. As

aplicações poderiam ser estações de rádio base para telefonia, sistemas com painéis fotovoltaicos ou turbinas eólicas que necessitem de autonomia e aplicações de energia ininterrupta. Outras formas de incentivos passam por programas de políticas públicas, investimentos privados e desenvolvimento de tecnologia.

Segundo este mesmo estudo, a maior dificuldade de desenvolver o mercado de hidrogênio se encontra na logística do hidrogênio. No Brasil, a produção é de 12,5 bilhões de metros cúbicos, e considera-se que 1% em peso é queimado como combustível e 94,3% transportado por tubovia, como matéria prima para diversas indústrias. Somente 4,7% são transportados e armazenados em alta pressão em cilindros, cestas e carretas.

Portanto, a utilização do hidrogênio como vetor energético produzido por fontes renováveis intermitentes (solar e eólica) é fundamental para a ampliação da inserção destas tecnologias em regiões descentralizadas (CGEE, 2010).

### **3.4 Eletrólise**

A eletrólise é um método utilizado na obtenção de reações de oxirredução. Em soluções eletrolíticas, este processo se baseia na passagem de uma corrente elétrica através de um sistema líquido que contenha íons, gerando assim, reações químicas (ZENK e ZHANG, 2010).

Denomina-se como eletrólise da água ao processo eletroquímico de dissociação, no qual os produtos finais das reações desencadeadas são hidrogênio e oxigênio moleculares e o balanço mássico destas reações indica somente a decomposição da água. Quando é aplicada uma força eletromotriz acima de um determinado potencial mínimo, há passagem de corrente entre os eletrodos, desencadeando as reações eletrolíticas (SHERIF *et al*, 2005; SOUZA, 1998).

#### **3.4.1 Produção de Hidrogênio Via Eletrólise**

A produção de hidrogênio via eletrólise da água é uma tecnologia conhecida há mais de um século. Possibilita vantagens como a utilização da energia elétrica disponível, redução nas emissões de poluentes e possibilidade de interação com diversas fontes renováveis (SERRA *et al*, 2005). A eletrólise da água é relativamente eficiente (> 70%), mas, por necessitar de eletricidade, o hidrogênio produzido por eletrólise da água tem custo elevado (SHERIF *et al*, 2005; SOUZA, 1998)

De acordo com Linardi (2008), a água é uma das substâncias termodinamicamente mais estáveis na natureza e se torna difícil separar as moléculas de água em gás hidrogênio e gás oxigênio.

Para a obtenção de hidrogênio e oxigênio a partir da eletrólise da água, é preciso superar um potencial ( $E^\circ$ ) de equilíbrio do sistema. Com a reversibilidade estabelecida e ausência de corrente entre as duas reações dos eletrodos, o potencial de circuito aberto da célula é chamada de potencial de equilíbrio, e é definido como a diferença do potencial de equilíbrio entre ânodo e o cátodo, descrito pela Equação 1 (FRIBERG, 1993; LINARDI, 2008).

Equação 1.

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de uma reação eletroquímica pode ser descrita pela Equação 2. A eletrólise da água pode ser considerada um processo reversível, de forma que seu balanço energético é dado pela Equação 2.

Equação 2.

Na qual,  $n$  é o número de elétrons transferido na reação e  $F$  é a constante de Faraday ( $96.489 \text{ C.mol}^{-1}$ ). Na reação total da eletrólise da água, o potencial de equilíbrio ( $E^\circ$ ) a  $25^\circ \text{C}$  é  $1,228 \text{ V}$  e a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é  $+234,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  que é a quantidade mínima de energia necessária para produzir hidrogênio. Ou seja, para que ocorra a dissociação, é necessário o fornecimento de energia ao sistema de eletrólise, e esta reação pode ser descrita por (SERRA *et al*, 2005; SHERIF *et al*, 2005)

Segundo Leroy (1983), tem-se:

—

Equação 3.

Tensão mínima para o desenvolvimento das reações;

—

Equação 4.

Tensão termo neutra, não há troca de calor entre o sistema químico e o meio ambiente.

Sendo:

$n$  = número de elétrons transferidos na reação.

$F$  = constante de Faraday (96.489 Coulombs mol<sup>-1</sup>).

$\Delta H$  = Variação da entalpia da reação.

$V_1$  e  $V_2$  são funções diretas da temperatura em que se desenvolve o processo.

Assim chega-se às seguintes observações:

- Para tensões abaixo de  $V_1$ , a eletrólise não ocorre;
- Para tensões entre  $V_1$  e  $V_2$ , a eletrólise ocorre desde que seja fornecido calor ao processo;
- Para tensões acima de  $V_2$ , a eletrólise é obtida com transferência de calor para o meio ambiente.

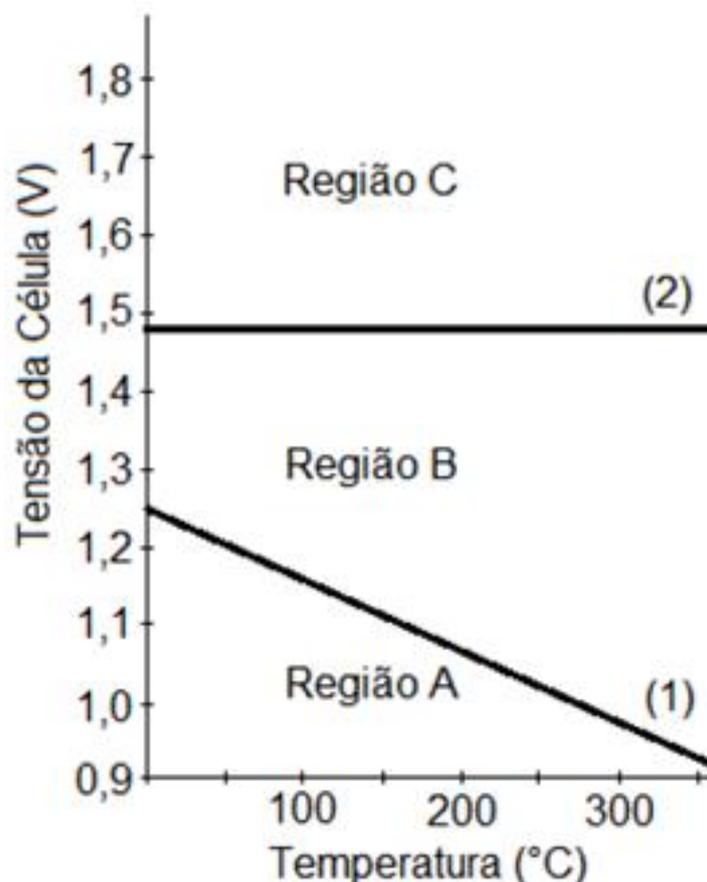


Figura 3 – Curvas de tensão aplicada versus temperatura para eletrólise (SOUSA, 1998).

Região A: impossível à geração de H<sub>2</sub>; região B: geração de H<sub>2</sub> mediante calor e eletricidade; região C: geração de H<sub>2</sub> e calor por meio de eletricidade; curva 1: voltagem reversível; curva 2: voltagem termo neutra.

Segundo Souza (1998), a maioria dos eletrolisadores opera na Região C, como mostra a Figura 3, na qual uma tensão é aplicada acima do valor limite inferior determinado pela termodinâmica.

A diferença entre a tensão de operação da célula eletrolítica e a tensão mínima é conhecida como sobretensão da célula. Quanto maior essa diferença, isto é, quanto maior a tensão de operação da célula, menor sua eficiência e maior seu consumo de energia (LEROY, 1983), conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1- eficiência dos eletrolisadores (LEROY, 1983).

Eficiência (%)	Tensão se operação (V)	Consumo de energia (kWh.Nm <sup>-3</sup> )
100	1,481	3,544
96	1,543	3,692
92	1,610	3,852
88	1,683	4,027
84	1,763	4,219
80	1,839	4,400
78	1,899	4,544
76	1,949	4,663
74	2,001	4,789
72	2,057	4,922
70	2,116	5,063

Portanto, tensão e corrente são fornecidos aos eletrodos num meio iônico líquido ou sólido (Figura 4). Quando se aplica uma força eletromotriz acima de um determinado potencial, a passagem de corrente entre os eletrodos produz gás hidrogênio e gás oxigênio (IVY, 2004; MURUGAN e BROWN, 2015).

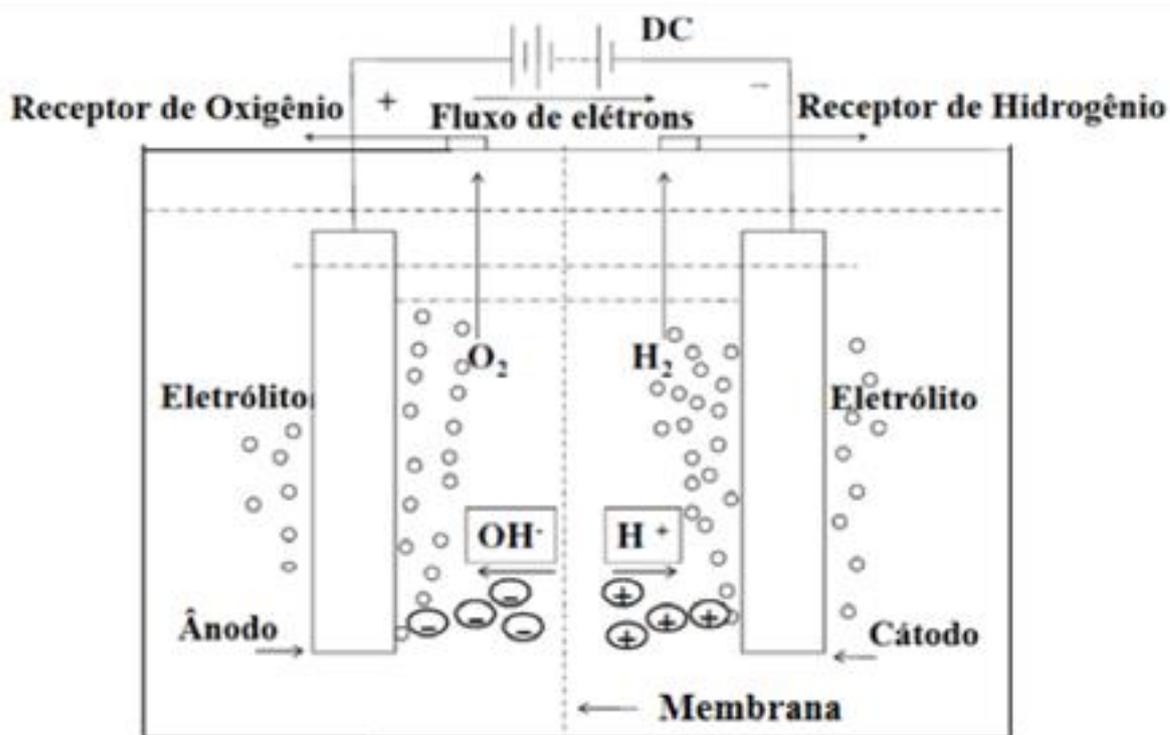


Figura 4 - Eletrólise da água (TORRES, 2014).

Para aumentar a condutividade da solução são utilizados eletrólitos, que consistem em íons, podendo ser os íons hidrogênio, que se move para o cátodo, reduzindo-se e formando o gás  $H_2$ , e íons hidroxilas que se movem para o ânodo, oxidando-se ao gás  $O_2$ , ao se aplicar uma diferença de potencial. Pelo uso de uma membrana, receptores de podem coletar os gases hidrogênio e oxigênio, de acordo com a Equação 5 (a) e (b) respectivamente (ZENK e ZHANG, 2010).

/

/

Equação 5.

Segundo Guo (2011), a eletrólise de soluções aquosas de ácido fórmico ( $CH_2O_2$ ), como as reações de redução e oxidação, sobre os eletrodos podem ser representada pela Equação 6.

Equação 6.

Soluções de ácido fórmico podem ser utilizadas para a produção de gás hidrogênio eletroquimicamente empregando eletrodos metálicos sólidos, e a energia empregada é relativamente menor devido ao aumento de íons em solução quando comparada a eletrólise da água, ou seja, uma interessante economia, tanto financeira quanto ambiental (GUO *et al*, 2011; JUNHUA e KUCERNAK, 2002).

O ácido fórmico possui um grande potencial para produção de hidrogênio para células combustíveis, pois oferece alta densidade de energia e pode ser manuseado com segurança em soluções aquosas (GONZALES *et al*, 2015; TEDSREE *et al*, 2011).

Apesar do fato de que a descoberta da decomposição eletrolítica foi observada pela primeira vez em meio ácido, em plantas industriais o meio básico é preferencial. Isso se deve ao fato de que a corrosão é mais facilmente controlada em meios alcalinos utilizando-se eletrodos mais baratos em comparação com a tecnologia de eletrólise ácida (GONZALES *et al*, 2015; ZOULIAS *et al*, 2004).

A eletrólise alcalina da água atualmente domina a produção global de hidrogênio eletrolítico (IVY, 2004; MURUGAN e BROWN, 2015). O eletrólito é constituído de água destilada com hidróxido de potássio adicionado a uma concentração média de 30% m/v. Na eletrólise alcalina, o íon potássio ( $K^+$ ) e o íon hidróxido ( $OH^-$ ) são os responsáveis pelo transporte iônico (ZOULIAS *et al*, 2004). Hidróxido de potássio é a base condutora com maior potencial eletroquímico, evitando a corrosão dos eletrodos causada pelos eletrólitos ácidos (DINCER e ACAR, 2015).

Eletrólitos alcalinos operam a uma densidade de corrente  $< 0,4 \text{ A cm}^{-2}$  e uma eficiência de conversão que varia de 60-90%. Sem purificação auxiliar, a pureza dos gases são tipicamente 99,8% para hidrogênio e 99,2% para oxigênio (SHERIF *et al*, 2004; SOUZA, 1998).

Em uma solução alcalina, os eletrodos devem ser resistentes à corrosão, e terem boa condutividade elétrica e propriedades catalíticas, bem como boa integridade estrutural, enquanto a membrana deve ter baixa resistência a condutividade iônica. (RATLAMWALA e DINCER, 2015).

Na literatura existe uma enorme variedade de estudos sobre a reação de desprendimento de hidrogênio com diferentes eletrodos (GUO *et al*, 2011). Dentre

estes, utilizam-se normalmente eletrodos modificados com elementos nobres, como a platina (DINCER e ACAR, 2015; KIM *et al*, 2006).

### **3.4.2 Tipos de Eletrolisadores**

Segundo Souza (1998), os eletrolisadores são classificados em unipolares (tipo tanque) e bipolares (filtro prensa). O sistema unipolar é constituído por eletrodos que possuem uma única polaridade que pode ser positiva ou negativa e, desta forma, cada eletrodo processa uma única reação e, conseqüentemente, produz somente um gás ( $H_2$  se for ao eletrodo negativo ou  $O_2$  se for o eletrodo positivo). Os eletrodos são arranjados eletricamente em paralelo e em um reservatório tipo tanque, no qual circula uma elevada corrente elétrica e uma baixa tensão elétrica.

Segundo o mesmo autor, os eletrolisadores tipo bipolar são aqueles nos quais cada eletrodo processa duas reações, sendo de um lado (cátodo) o  $H_2$  e do outro lado  $O_2$  (ânodo), no qual o arranjo elétrico dos eletrodos é feito em série, contendo baixas correntes e altas tensões.

### **3.4.3 Custo da eletrólise**

Os custos de produção de hidrogênio a partir de eletrólise são influenciados pelos custos de capital do eletrolisador, a sua utilização e a média do preço de compra de eletricidade durante o tempo de operação. A utilização com alta tensão e corrente reduz parte dos custos do eletrolisador em produção de hidrogênio. Por outro lado, uma maior utilização de eletricidade aumenta custos, como em horários de pico, na qual o custo da eletricidade aumenta cada vez mais o custo da eletrólise. Assim, a fim de minimizar os custos de hidrogênio, utilização eletrolisador tem de ser equilibrada com o preço da eletricidade (BALL e WEEDA, 2015).

Conforme Ball e Weeda (2015), o custo de obtenção de hidrogênio por eletrólise é pouco superior a 10 €/kg e, com a cotação do euro em R\$ 4,23 segundo a Bovespa, algo em torno de 42,30 R\$/kg. Considerando o custo de capital de 1200 €/kW com uma produção otimizada em torno de 3000 a 6000 horas, após isso o custo do capital domina os custos de produção, tornando o hidrogênio cada vez mais caro.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Localização do Experimento em Laboratório

O experimento foi realizado no Laboratório de Estudos em Química Analítica Limpa - LEQAL, Campus Toledo, na latitude de 24 72"42.61" S e Longitude 53 75"26.43" O, com altitude de 551 metros (Google Earth, 2010).

#### 4.1.2 Materiais Utilizados no Experimento em Escala de Laboratório

O experimento foi realizado utilizando-se o potenciostato Microquímica, acoplado a um computador, com uma célula eletroquímica conforme a Figura 5. A célula eletrolítica, com capacidade de 50 mL, possui entradas para os eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo. Os eletrodos de trabalho estudados foram a platina (Pt), o aço 316, o óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e o grafite, sendo que o eletrodo de platina foi utilizado como padrão nas medidas do laboratório, devido à sua eficiência e relativa inercia às reações químicas paralelas; o eletrodo de referência utilizado foi o de prata/cloreto de prata/KCl saturado (Ag/AgCl/KCl<sub>sat.</sub>) e o contra eletrodo utilizado foi uma placa de platina. A área de cada eletrodo utilizado está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Área superficial dos eletrodos

Eletrodos	Área superficial (cm <sup>2</sup> )
Platina (Pt)	0,007
Grafite	1,59
Óxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> )	1,25
Aço 316	4,99

O experimento utilizou diversos eletrólitos para determinar aquele com melhor desempenho para os diferentes eletrodos. Foram testados o ácido fórmico (HCOOH), o ácido acético (H<sub>3</sub>C<sub>2</sub>OOH), o ácido fórmico com adição de glicerol, o ácido fórmico com adição de glicerol com a temperatura controlada a 40° C e glicose, todos reagentes com pureza P.A..



Figura 5 - Potenciostato de microquímica e célula eletroquímica utilizados em escala laboratorial.

#### 4.1.3 Medição dos Dados da Eletrólise

Os dados da eletrolise foram coletados pelo Software MQPG da Microquímica e os softwares Origin<sup>®</sup> e Excel<sup>®</sup> foram utilizados para a visualização e cálculos dos resultados.

#### 4.1.4 Localização do Experimento em Escala Piloto

O experimento foi realizado no Centro de Análise de Sistemas Alternativos de Energia – CASA do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura da Unioeste, Campus de Cascavel, na latitude de 24 59"20.74" S e Longitude 53 26"58.49" O, com altitude de 790 metros (Google Earth, 2010).

#### 4.1.5 Materiais Utilizados na Construção do Reator Eletrolítico

Na construção do reator eletrolítico, do tipo unipolar, foi utilizado um tubo de Policloreto de Vinila (PVC) com 20,0 cm de diâmetro e 20,0 cm de altura e capacidade interna de 6.283 cm<sup>3</sup> ou 6,283 litros. O reator apresenta duas capas de 20,0 cm de diâmetro, para fechar o reator, vedado com cola de fibra de vidro e silicone vermelho para altas temperaturas. A fim de separar o gás H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> produzido, o reator possui uma placa de náilon, com 15,0 cm de altura e 20,0 cm de largura

para separar os dois eletrodos, cátodo e o ânodo, mantendo a solução em contato com as duas comportas. A Figura 6 apresenta o reator eletrolítico.

O eletrodo utilizado no reator foi o eletrodo de grafite usado para cortes em metais. O eletrodo possui diâmetro de 1,0 cm com uma altura de 15,0 cm, sendo que 10,0 cm estão introduzidos no reator eletrolítico e o restante está fora do reator para fazer o contato com a fonte de energia e apresenta uma área superficial de  $32,2 \text{ cm}^2$ .

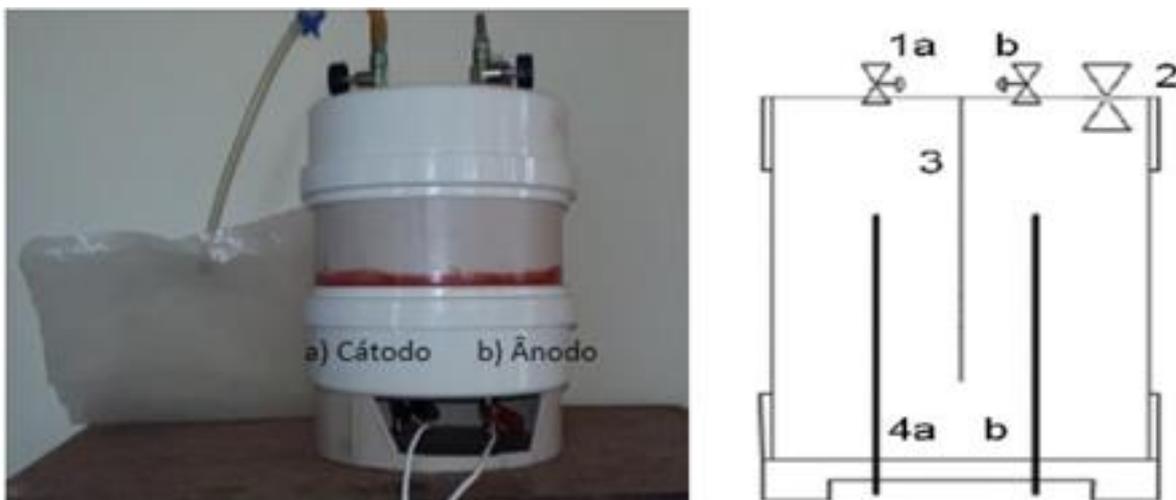


Figura 6 - Reator eletrolítico unipolar. 1a) saída de gás  $\text{H}_2$ . 1b) saída de gás  $\text{O}_2$ . 2) válvula de entrada e saída de solução. 3) placa para separar os gases produzidos. 4a) eletrodo de grafite cátodo. 4b) eletrodo de grafite ânodo.



Figura 7 - Sistema completo desenvolvido para a produção de hidrogênio.

#### 4.1.6 Materiais Utilizados na Construção do Gasômetro

Para armazenamento do gás hidrogênio produzido, montou-se um gasômetro com tubo de PVC com dimensões de 7,5 cm de diâmetro e 55,0 cm de altura, encaixado em outro tubo de PVC, com dimensão de 10,0 cm de diâmetro e 50,0 cm de altura, para servir de guia, e outro gasômetro com dimensões de 5,0 cm de diâmetro, 55,0 cm de altura, inserido num tubo de 7,5 cm de diâmetro e 50,0 de altura. Os tubos de 7,5 cm e 5,0 cm foram graduados em centímetros, sendo que, cada centímetro corresponde a um volume de gás de 44,2 centímetros cúbicos e 19,6 centímetros cúbicos, respectivamente.

#### 4.1.7 Materiais Utilizados na Construção do Manômetro

O manômetro foi construído utilizando-se o princípio de vasos comunicantes, com tubo de PVC flexível e transparente e formato de U, conforme apresentado na Figura 7, e a entrada de gás a ser medido está posicionado no lado „a” e o lado „b” é aberto para a entrada da pressão atmosférica, pois quando a pressão do gás a ser medido é maior que a pressão atmosférica, verifica-se uma diferença dos níveis da coluna de água, e esta diferença é a pressão exercida pelo gás em milímetros de coluna d'água (mmCA).

#### 4.1.8 Painel Fotovoltaico Utilizado para Fornecer Energia Eletromotriz

Foram utilizados três painéis solares fotovoltaicos como fonte de energia eletromotriz, modelo SUNTECH STP 22-12/D do tipo policristalino com capacidade de 22 Watts de potência máxima cada, corrente de 1,31 Amperes e 16,8 Volts de tensão de cada painel a 25 °C e 1000 W.m<sup>-2</sup> (Figura 8). A Figura 9 apresenta o fluxograma do sistema montado.



Figura 8 - Painel fotovoltaico modelo SUNTECH 22-12/D.

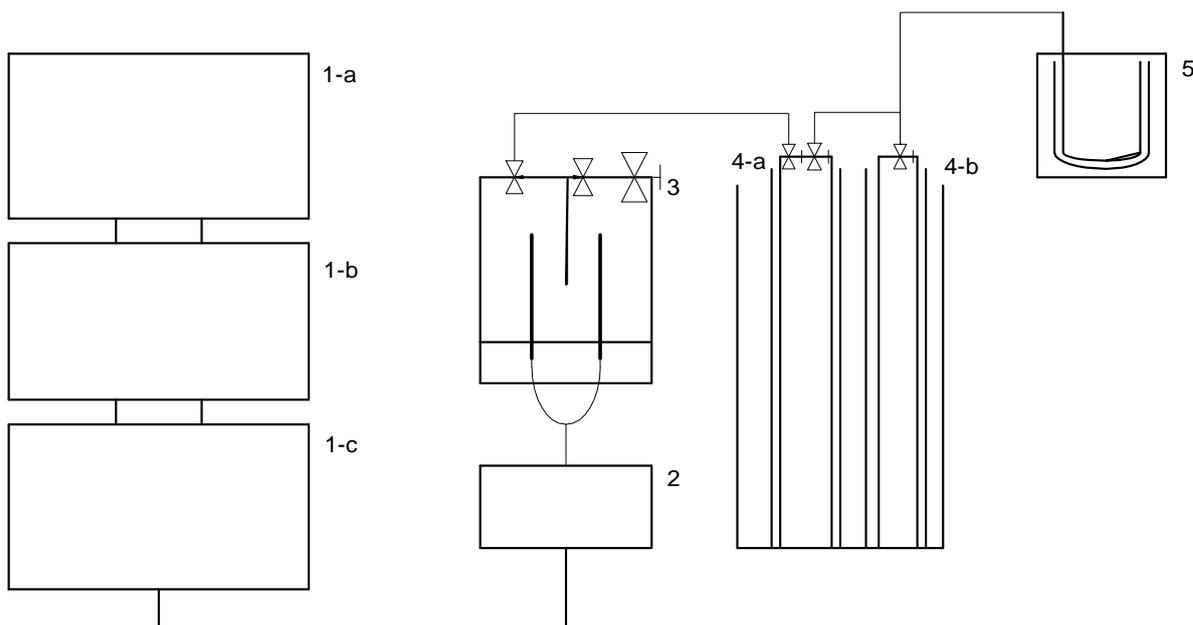


Figura 9 – Fluxograma sistema do reator eletrolítico fotovoltaico desenvolvido. 1a, b, c) painéis fotovoltaicos, 2) Datalogger, 3) reator eletrolítico, 4a) gasômetro de 7,5 cm 4b) gasômetro de 5,0 cm e 5) manômetro.

#### 4.1.9 Materiais Utilizados para Registrar a Energia Eletromotriz

Para registrar a variação de corrente e tensão gerado pelos painéis fotovoltaicos ao longo do dia, utilizou-se um datalogger CAMPBELL SCIENTIFIC CR1000 que permite coletar variáveis de tensão, corrente, potência e irradiação solar.

#### 4.1.10 Material Utilizado para Determinar o consumo do reator

Para determinar o consumo da solução, realizaram-se testes controlados com a Fonte corrente-voltagem ECEL OS-5000, aplicando-se a diferença de voltagem de -1,5 V e coletando-se amostras da solução e, por meio de titulação ácido-base, e titulante a solução de NaOH na concentração de  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  padronizada com hidrogenoftalato de potássio, com indicador colorido fenolftaleína e bureta calibrada com erro de  $\pm 0,1 \text{ mL}$  para determinar a concentração ácida da solução, ao longo de um período de 12 h. Utilizou-se também um condutímetro MS TECNOFON calibrado com padrão de  $146,9 \text{ } \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para determinar a condutividade da solução ao longo do tempo.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Montagem do Experimento em Laboratório

O experimento foi realizado para determinar o eletrodo e o eletrólito com melhor desempenho e menor custo para utilizar no reator eletrolítico de escala piloto. Os testes foram realizados de forma que cada eletrodo foi testado em cada um dos eletrólitos, sendo 19 testes de eletrolise realizados conforme a Tabela 3.

Tabela 3 - Testes realizados para determinar o eletrodo e o eletrólito

Ensaio	Eletrodo	HCOOH mol.L <sup>-1</sup>	H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> OOH mol.L <sup>-1</sup>	Glicose mol.L <sup>-1</sup>	Glicerol %	T (°C)
1	Pt	3,0	----	-	0,0	25
2	Grafite	3,0	3,0	-	0,0	25
3	TiO <sub>2</sub>	3,0	3,0	-	0,0	25
4	Aço 316	3,0	3,0	-	0,0	25
5	Pt	----	3,0	-	0,1	25
6	Grafite	3,0	----	-	0,1	25
7	TiO <sub>2</sub>	3,0	----	-	0,1	25
8	Aço 316	3,0	--	-	0,1	25
9	Pt	3,0	-	-	0,1	25
10	Grafite	----	-	-	0,1	25
11	TiO <sub>2</sub>	3,0	-	-	0,1	25
12	Aço 316	3,0	-	-	0,1	25
13	Pt	3,0	-	1,0	0,0	25
14	Grafite	-	-	1,0	0,0	25
15	TiO <sub>2</sub>	-	-	1,0	0,0	25
16	Aço 316	-	-	1,0	0,0	25
17	Pt	-	-	--	0,1	40
18	Grafite	-	-	-	0,1	40
19	Aço 316	-	-	-	0,1	40

Em cada teste, analisou-se o potencial de circuito aberto, a relação corrente/voltagem, por meio da voltametria cíclica e a corrente por unidade de tempo, com a aplicação de potencial fixo de -1,5 V. A solução de ácido fórmico na concentração de 3,0 mol.L<sup>-1</sup> e o eletrodo de platina foram utilizados como referencia para comparação, a partir dos estudos de Tomen *et al.* (2014).

#### 4.2.2 Medição do Volume de Hidrogênio Produzido em Laboratório

Para mensurar o volume de hidrogênio produzido em cada teste utilizou-se dos dados fornecidos pelo software Origin<sup>®</sup> e as equações de Faraday e de Van der Waals, descritas nas Equações 7 a 10.

Equação 7.

Na qual:

- Q = Carga em Coulomb (C)
- I = Corrente elétrica gerado na eletrólise (A)
- t = Tempo (s)

Equação 8.

Na qual:

- Constante de Faraday =  $9,64846 \times 10^4$  c
- Q = Carga gerada em Coulomb

Equação 9.

( — )

Equação 10.

Na qual:

- a =  $0,244 \text{ L}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$  (H<sub>2</sub>)
- b =  $0,0266 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  (H<sub>2</sub>)
- R = constante universal dos gases =  $8,2054 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- T = Temperatura em Kelvin (K)
- n = quantidade de matéria (mol)
- P = Pressão atmosférica (atm)
- V = volume de hidrogênio (L)

#### 4.2.3 Montagem do Experimento Piloto

A eletrólise em meio ácido foi realizada em um reator eletrolítico do tipo unipolar, no qual os eletrodos se apresentam submersos no meio aquoso, no qual o polo negativo (cátodo) gera gás hidrogênio e o polo positivo (ânodo) gera gás oxigênio.

O eletrólito utilizado foi o ácido fórmico  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  adicionando-se 0,1% v/v de glicerina bidestilada. O eletrodo de grafite foi utilizado pelo baixo custo e pelo potencial apresentado na eletrolise em laboratório. A tensão e a corrente fornecida pelo painel fotovoltaico variam conforme as condições climáticas, de forma que não

mantém um padrão de conversão de energia. Portanto, mediu-se a variação de corrente e tensão gerados pelos painéis fotovoltaicos ao longo dos experimentos para analisar a produção de hidrogênio.

#### 4.2.4 Procedimento para a Eletrólise da Água em Meio Ácido

Para a realização do experimento com ácido fórmico, foram utilizadas concentração de  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido fórmico, pois segundo Tomen *et al.* (2014), a concentração foi otimizada para a eletrolise. A preparação da solução, utilizando-se de ácido fórmico com a adição de glicerol 0,1% v/v foi adicionada ao reator contendo o eletrodo de grafite. Após a preparação da solução, foram ligados os eletrodos no painel fotovoltaico para o início da eletrolise.

#### 4.2.5 Medição de consumo do reator

Para mensurar o consumo de concentração de eletrólito consumido no reator utilizou-se fonte com valor de tensão e corrente fixas, de forma que a aplicação de uma carga de energia seja constante e não interfira nos dados de consumo do eletrólito.

Portanto, após testes com o reator sendo alimentado pela fonte, no período de doze horas, coletou-se quatro amostras ao longo do tempo para determinar a variação na condutividade da solução e a concentração ácida do eletrólito por meio de titulação ácido-base,

#### 4.2.6 Medição do volume produzido no reator eletrolítico

Para determinar o volume real produzido no reator eletrolítico fotovoltaico, utilizou-se o valor observado do volume do gasômetro e a pressão observada no manômetro, por meio da equação 11 determina-se o valor real do volume de hidrogênio.

Equação 11.

Na qual:

- $V_r$  = Volume real de hidrogênio produzido (L);
- $V_o$  = Volume observado no gasômetro (L);
- $P_o$  = Pressão observada no manômetro (mm.CA);
- $P_{atm}$  = Pressão atmosférica (mm.CA).

Desta forma, o valor de hidrogênio produzido, observado pelo volume do gasômetro, é corrigido pela pressão exercida em mm.CA.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Desprendimento do Hidrogênio Utilizando Diversos Eletrodos e Eletrólitos

Na Tabela 4 são apresentados os valores de densidade de corrente, a massa de hidrogênio e o volume de hidrogênio produzido por ensaio no período de uma hora. A Figura 10 apresenta os gráficos do perfil da variação de corrente obtido.

Tabela 4 - Valores de densidade de corrente, massa de hidrogênio e volume de hidrogênio produzidos

Ensaio	I/área (A.cm <sup>-2</sup> )	massa H <sub>2</sub> (g)	Volume (mL.cm <sup>-2</sup> .h)
Pt/ácido fórmico a 25 °C	-7,20E-03	7,10E-06	50,94
Grafite/ácido fórmico a 25 °C	-1,35E-03	3,02E-04	9,54
TiO <sub>2</sub> /ácido fórmico a 25 °C	-1,95E-03	3,44E-04	13,82
Aço 316/ácido fórmico a 25 °C	-1,67E-03	1,18E-03	11,85
Pt/ácido acético a 25 °C	-2,66E-03	2,62E-06	18,81
Grafite/ácido acético a 25 °C	-1,99E-04	4,46E-05	1,41
TiO <sub>2</sub> /ácido acético a 25 °C	-2,53E-04	4,49E-05	1,80
Aço 316/ácido acético a 25 °C	-2,98E-04	2,10E-04	2,41
Pt/ácido fórmico + Glicerol a 25 °C	-1,55E-02	1,53E-05	109,42
Grafite/ácido fórmico + Glicerol a 25 °C	-4,96E-03	1,11E-03	35,11
TiO <sub>2</sub> /ácido fórmico + Glicerol a 25 °C	-1,55E-03	2,74E-04	10,99
Aço 316/ácido fórmico + Glicerol a 25 °C	-1,75E-03	1,23E-03	12,41
Pt/glicose a 25 °C	-1,29E-01	1,27E-04	910,79
Grafite/glicose a 25 °C	-9,40E-04	2,11E-04	6,65
TiO <sub>2</sub> /glicose a 25 °C	-1,29E-02	2,28E-03	91,40
Aço 316/glicose a 25 °C	-5,12E-03	3,60E-03	36,24
Pt/ácido fórmico + glicerol a 40 °C	-3,34E-02	3,29E-05	248,06

Tabela 4 - Continuação

Grafite/ácido fórmico + glicerol a 40 °C	-5,30E-03	1,19E-03	39,40
Aço 316/ácido fórmico + glicerol a 40 °C	-1,82E-03	1,28E-03	13,54

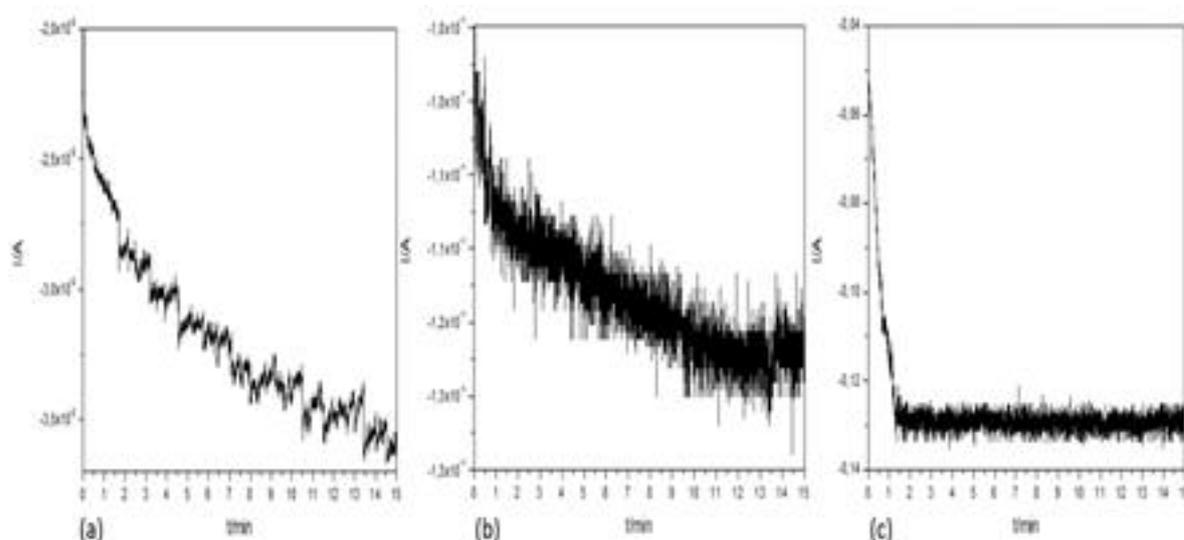


Figura 10 - (a) Corrente gerada na reação do desprendimento do hidrogênio utilizando o eletrodo de grafite com ácido fórmico (b), ácido fórmico e 0,1% de glicerol a 25°C e (c) ácido fórmico e 0,1% de glicerol a 40°C. Os ruídos são característicos do desprendimento do gás hidrogênio.

As ordens decrescentes de desempenho de produção mostram que os principais sistemas são: Pt/glicose/25 °C > Pt/ácido fórmico/glicerol/40 °C > Pt/ácido fórmico/glicerol/25 °C > TiO<sub>2</sub>/glicose/25 °C > Pt/ácido fórmico/25 /C > grafite/ácido fórmico/glicerol/40 °C > Aço316/glicose/25 °C.

De acordo com os resultados obtidos verificou-se que a platina realmente é o eletrodo mais eficaz para a geração do gás hidrogênio, contudo apresenta alto valor de obtenção (US\$ 31,33 o grama – cotação de 14/06/2016), onerando o processo (BULLION RATES, 2016).

De acordo com Tomen *et al.* (2014), a adição de 0,1% de glicerol potencializa a eficiência para o sistema com a solução de ácido fórmico 3 mol L<sup>-1</sup> utilizando eletrodo de platina. Baseado nos resultados obtidos no laboratório, verificou-se que a inserção de glicerol a 0,1% v/v aumentou a produção de hidrogênio em 114,8% para a Pt; 4,7% para o TiO<sub>2</sub>; 268,2% para o grafite e, para o aço, houve diminuição de 20,5%, comparados a 25,0 °C e solução de ácido fórmico que é a referencia adotada da literatura (TOMEN *et al*, 2014).

No caso do eletrodo de aço, a diminuição na produção de gás hidrogênio ocorre devido à adsorção do glicerol na superfície do eletrodo, impedindo a transferência de elétrons, diminuindo o processo de redução da água e, conseqüentemente, da formação do gás hidrogênio. Para os outros eletrodos, a inserção de glicerol aumentou a produção de hidrogênio, com destaque para o eletrodo de grafite, que é bastante poroso.

A etapa lenta do processo de produção de  $H_2$  (g) é a dessorção deste da superfície metálica e que este fenômeno é favorecido com o aumento da rugosidade do substrato (HOLZE, 2005).

Rodrigues (1997) reportou que concentrações de compostos orgânicos menores que  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> não recobrem a superfície metálica completamente (<50%), formando regiões ativas, fenômeno que facilita a reação de desprendimento de hidrogênio.

A utilização de glicerol (glicerina) indica mais uma possibilidade de destino a este resíduo proveniente da produção de biodiesel.

Aumentos na corrente gerada com a utilização de glicose devem ser vistos com cautela, devido a fenômenos de redução desta molécula em potenciais muito negativos, como observado com o eletrodo de  $TiO_2$  que é um catalisador heterogêneo muito utilizado em processos de degradação de moléculas ou sínteses orgânicas.

O aumento na temperatura ocasiona um aumento no desempenho da reação de desprendimento do hidrogênio para o eletrodo de Pt de 272,0%; para o eletrodo de grafite de 45,0% e para o eletrodo de aço de 9,0%, em meio de ácido fórmico e glicerol. Este aumento na eficiência é causado pela maior velocidade de desprendimento das bolhas de gás hidrogênio na superfície do eletrodo e o aumento da cinética de redução da água.

Este é um resultado importante, pois o sistema de geração de hidrogênio com placas solares permanecerá em ambiente natural com temperatura maior que 25 °C devido à radiação solar.

Considerando os aspectos de custo, eficiência, facilidade de obtenção do material do eletrodo, facilidade para a construção do reator de hidrogênio fotovoltaico, optou-se pelo sistema grafite/ácido fórmico/glicerol/40 °C.

## 5.2 Cinética da reação de eletrolise e consumo do eletrólito

Após determinar o melhor sistema a ser utilizado no reator eletrolítico, precedeu-se à simulação do processo utilizando-se uma fonte de voltagem e avaliou-se o consumo do eletrólito na solução por meio da técnica titulométrica ácido-base, com indicador fenolftaleína e por meio da medida de condutividade elétrica.

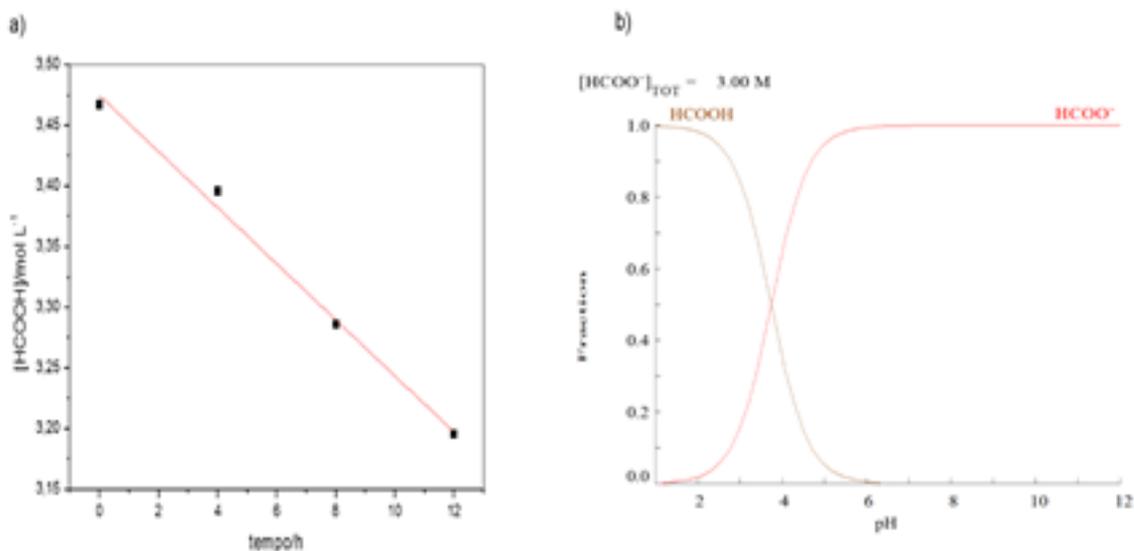


Figura 11 - a) Concentração de ácido fórmico ao longo do tempo de eletrolise. b) Distribuição fracionaria das espécies de ácido fórmico na concentração de trabalho (software Hydra/Medusa<sup>®</sup>), com pH da solução determinado em 1,63.

De acordo com a Figura 11 (a), o consumo do ácido fórmico segue a equação linear  $y = 3,4749 - 0,02315x$ , havendo um decréscimo na concentração do ácido de 8% em 12 horas de funcionamento da eletrolise. A inclinação da reta com valor de 0,02315 indica o valor experimental para a geração da espécie ácida ( $H_3O^+$ ), a partir do gráfico de equilíbrio apresentado na Figura 11 (b).

O valor teórico da espécie ácida ( $H_3O^+$ ), calculado a partir das equações de equilíbrio, da concentração inicial de ácido fórmico ( $3 mol.L^{-1}$ ) e o valor de pka do ácido (3,715) foi calculado em 0,02323, um erro de 0,35 %, validando o resultado experimental. O pH da solução foi determinado em 1,63.

Segundo Guo (2011), a reação do desprendimento do hidrogênio em meio ácido, tem o ácido fórmico como reagente para a produção de hidrogênio, de acordo com a Equação 6. Porém, os resultados de consumo do eletrólito demonstram que o desprendimento do hidrogênio ocorre principalmente da dissociação da água, sendo

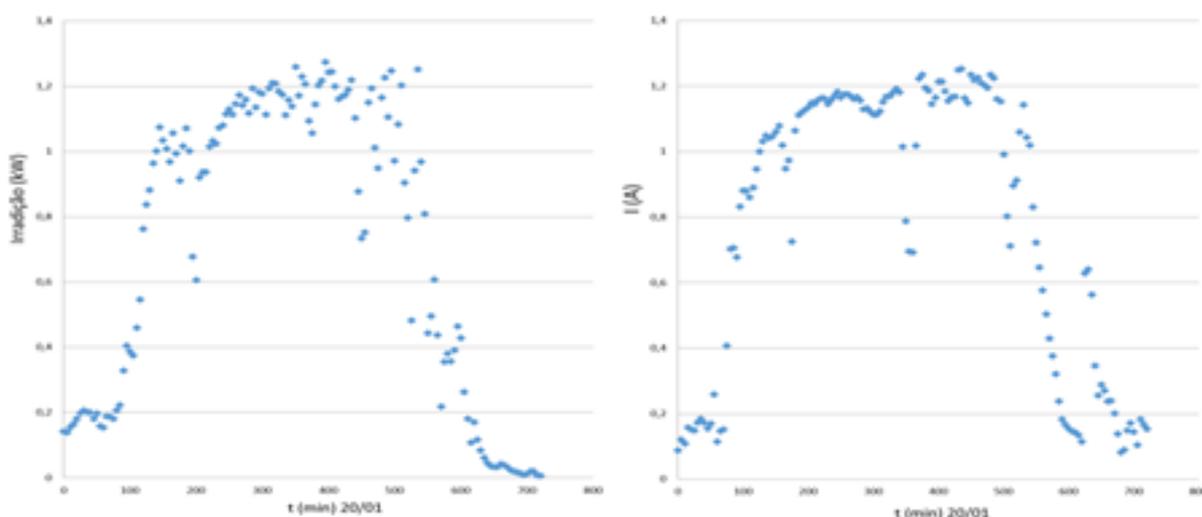
o ácido fórmico um catalisador ou facilitador da reação e não um produto a ser consumido na reação.

Esta afirmação pode também ser corroborada com os valores termodinâmicos, pois o valor da variação de entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ) do rompimento das ligações químicas no ácido fórmico é de  $+425,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e da água é de  $+285,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ou seja, é necessária uma energia 49% maior para romper as ligações do ácido fórmico do que da água para produzir o gás hidrogênio (HAYNES, 2016).

O valor da condutividade elétrica apresentou valor inicial de  $6,93 \mu\text{S cm}^{-1}$ , e de  $6,36 \mu\text{S cm}^{-1}$  em seis horas de eletrólise (diminuição de 8,2%), estabilizando-se neste valor até o período de 12 horas, indicando que a somatória total dos íons em solução está se mantendo, preservando a condutividade elétrica da solução, tornando o processo eletroquímico estável.

### 5.3 Reator eletrolítico fotovoltaico

Os testes foram realizados em dias aleatórios durante o período das 08h às 20h, no horário de verão brasileiro. A aleatoriedade garantiu uma variação real das condições climáticas, apresentando desde dias mais ensolarados a dias chuvosos, sendo que os dados de irradiação solar e potência do painel solar foram fornecidos pelo Datalogger CR1000.



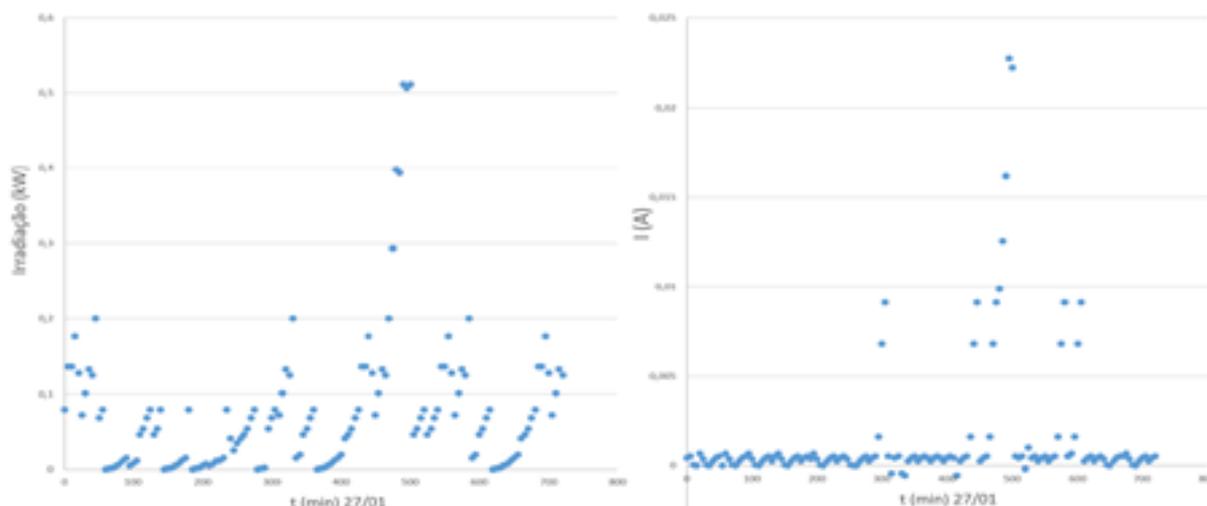


Figura 12 - Relação entre Irradiação solar (kW) e Corrente (A) gerada pelos painéis fotovoltaicos.

Observa-se que na Figura 12, as curvas de irradiação solar incidente no painel fotovoltaico coincidem com a corrente gerada pelo painel fotovoltaico de forma diretamente proporcional.

A quantidade de energia incidente no painel fotovoltaico também varia conforme as condições climáticas. Na Figura 12, observam-se dois dias distintos de incidência de irradiação solar, sendo os dias de maior e menor incidência de irradiação registrados, dia 20/01 e 27/01 respectivamente. Na parte superior apresenta os dados do dia 20 de janeiro, na qual se atribui um dia de céu limpo, sem interferências de nuvens. Na parte inferior apresenta os dados do dia 27 de janeiro, um dia chuvoso em que o tempo permanece encoberto, oferecendo uma barreira natural para a irradiação solar.

O volume de hidrogênio produzido na eletrólise foi quantificado pelos gasômetros e então calculado pela Equação 11. Segundo Leroy (1983), a densidade do hidrogênio é equivalente a  $0,08967 \text{ kg.m}^{-3}$  e possui uma densidade energética de  $145 \text{ MJ.kg}^{-1}$ . Os resultados obtidos dos testes realizados com o reator eletrolítico são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados dos testes com o reator eletrolítico fotovoltaico

Testes	Volume de H <sub>2</sub> (L)	Massa de H <sub>2</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	Energia H <sub>2</sub> (J)
1 - 09/dez	1,47723	1,32E-04	1,91E+04
2 - 10/dez	1,582745	1,42E-04	2,06E+04
3 - 11/dez	1,73243	1,55E-04	2,25E+04

Tabela 5 - Continuação

4 - 14/dez	1,550845	1,39E-04	2,02E+04
5 - 16/dez	1,423245	1,28E-04	1,86E+04
6 - 18/dez	1,003635	9,00E-05	1,31E+04
7 - 04/jan	1,487045	1,33E-04	1,93E+04
8 - 05/jan	1,47723	1,32E-04	1,91E+04
9 - 06/jan	1,56066	1,40E-04	2,03E+04
10 - 08/jan	0	0,00E+00	0,00E+00
11 - 11/jan	1,626915	1,46E-04	2,12E+04
12 - 13/jan	1,47723	1,32E-04	1,91E+04
13 - 15/jan	1,518945	1,36E-04	1,97E+04
14 - 18/jan	1,43306	1,29E-04	1,87E+04
15 - 19/jan	1,49686	1,34E-04	1,94E+04
16 - 20/jan	1,786415	1,60E-04	2,32E+04
17 - 25/jan	1,06989	9,59E-05	1,39E+04
18 - 27/jan	0	0,00E+00	0,00E+00
19 - 29/jan	0	0,00E+00	0,00E+00
20 - 01/fev	1,582745	1,42E-04	2,06E+04
21 - 02/fev	1,047805	9,40E-05	1,36E+04

O menor volume de hidrogênio produzido no estudo da eletrolise foi devido à perda de energia em sobrecarga aos eletrodos de grafite, e a alta tensão aplicada dos painéis fotovoltaicos geram desgastes e perda de energia. A solução para otimizar este sistema é a introdução de um regulador de tensão com o intuito de diminuir a carga de tensão aplicada na eletrodo ao mesmo tempo em que aumenta a corrente elétrica na eletrólise. Deste modo, a perda de energia será reduzida e o ganho no desempenho do reator terá um aumento.

Segundo Ball e Weeda (2015), o custo de hidrogênio produzido pela eletrolise está em torno de 10,00 €/kg ou 42,30 R\$/kg. Segundo o mesmo estudo, o custo de produção varia de acordo com o custo da eletricidade, de forma que o fator determinante para o custo final de hidrogênio seja o valor da eletricidade utilizada no processo.

O volume de gás hidrogênio gerado nas 252 horas do estudo foi de 26,349 L ou 0,0263493 m<sup>3</sup>, sendo que o custo principal para produzir este volume de gás

hidrogênio é atribuído à solução de ácido fórmico  $3 \text{ mol L}^{-1}$ , e o reator foi abastecido com 4,7 litros de solução. Considerando o valor de R\$ 19,00 o litro do ácido fórmico grau reagente PA, e que foi adicionado 664 mL do reagente, tem-se o valor de R\$ 12,60.

Assim, no presente trabalho, o custo de produção do hidrogênio gerado pela eletrolise fotovoltaica foi mensurado em R\$/478,20  $\text{m}^3$ , sendo que a energia elétrica fornecida para a reação de desprendimento de hidrogênio é uma fonte ilimitada e gratuita, o gasto de produção de hidrogênio foi atribuído ao consumo da solução.

Contudo, ao utilizar o ácido fórmico proveniente de processos nos quais este é um resíduo, o custo cairá vertiginosamente, como por exemplo, o ácido fórmico constitui em média 5,7% do bio-óleo produzido na pirólise do bagaço de cana (ANDRADE, 2009).

## 6. CONCLUSÃO

A seleção do eletrodo e do eletrólito utilizados em reatores eletrolíticos na geração de gás hidrogênio são importantes para otimizar a eficiência e apresentar uma relação custo/benefício interessante para o mercado de energia.

Os testes laboratoriais indicaram a combinação de eletrodo de grafite, solução de ácido fórmico na concentração de  $3 \text{ mol L}^{-1}$  com a adição de 0,1% de glicerina como o mais eficiente e os resultados dos testes no reator eletrolítico corroboraram com isto, havendo um consumo experimental do ácido condizente com os cálculos teóricos. Os estudos mostraram a viabilidade de se utilizar a célula fotovoltaica para a geração de hidrogênio.

Apesar do alto custo do processo proposto, este apresenta a direção para uma otimização do processo, sendo que uma opção possível é a introdução de um regulador de tensão, para diminuir a tensão e aumentar a corrente de elétrons, aumentando assim, a produção. Outra opção é aumentar o número de pares de eletrodos também com a finalidade de ampliar a corrente gerada. Finalmente, a utilização de ácido fórmico proveniente de resíduos de outros processos pode diminuir seu custo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRAFIOTIS, C. C; PAGKOURA, C; LORENTZOU, S; KOSTOGLU, M; KONSTANDOPOULOS, A. G. **Hydrogen production in solar reactors**. *Catalysis Today*, v. 127, p. 265-277, 2007.
- ANDRADE, R. D. A.: **Calor de combustão de blendas do tipo diesel/biodiesel e diesel/bio- óleo**. Dissertação Mestrado em Química, Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília/DF, 2009.
- BALL, M; WEEDA, M. The hydrogen economy e Vision or reality. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 40, p. 7903-7919, 2015
- BOTTON, J. P. **Líquidos iônicos como eletrólitos para reações eletroquímicas**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- BULLION RATES. Cotação da platina. Disponível em <http://pt.bullion-rates.com/platinum/BRL/spot-price.htm>. Acessado em 14 de junho de 2016.
- CRESESB, **Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sérgio de Salvo Brito**. Disponível em: <http://www.cresesb.cepel.br/content.php?catid%5B%5D=2&catid%5B%5D=5>. Acessado em: 27 de novembro de 2015.
- CGEE. **Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.
- DINCER, I; ACAR, C. **Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability**. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 40, p. 11094-11111, 2015.
- EARTH, Google **Earth** 2011. Informações geográficas do mundo em três dimensões. Disponível em: <http://www.google.com.br/intl/pt-BR/earth/> acessado em: 20 de junho de 2015.
- EI CHAAR, L; EL ZEIN, N. **Review of photovoltaic technologies**. *Renew Sustain Energy*. v. 15, p. 2165–2175, 2011.
- FRIBERG, R. **A photovoltaic solar hydrogen power plant for rural electrification in India part I: A general survey of Technologies applicable within the solar-hydrogen concept**. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 18, p. 853-882, 1993.
- FORSBERG, C. **Future for hydrogen produced using nuclear energy**. *Progress in Nuclear Energy*, v. 47. p. 484-495, 2005.
- FUKUROZAKI, S. H. **Avaliação do ciclo de vida de potenciais rotas Hidrogênio: estudos dos sistemas de gaseificação da biomassa e de energia solar fotovoltaica**. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2011.
- GALLINA, A. L.; DIAS B. V.; RODRIGUES, P. R. P. **Aplicação de Aços Inoxidáveis na Geração de Hidrogênio como Combustível**. *Revista Virtual de Química*. v. 6, p. 224-234, 2014.

- GOLTSOV, V. A; VEZIROGLU, T. N. **From hydrogen economy to hydrogen civilization**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 26, p. 909-915, 2001.
- GONZALES, E. L; LLEREMA, F. I; PEREZ, M. S; IGLESIAS, F. R; MACHO, J. G. **Energy evaluation of a solar hydrogen storage facility: Comparison with other electrical energy storage Technologies**. International Journal of Hydrogen Energy. v. 40, p. 5518-5525, 2015.
- GUEYMARD, C. A. **The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models**. Solar Energy, v. 76, p. 423-453, 2004.
- GUNEY, M. S; **Solar Power and application methods**. Renewable and sustainable energy reviews. v. 57, p. 776-785, 2016.
- GUO, W. L; LI, L; LI, L. L; TIAN, S; LIU, S. L; WU, Y. P. **Hydrogen production via electrolysis of aqueous formic acid solutions**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 9415-9419, 2011.
- HALMEMAN, M. C; SOUZA, S. N. M; OYAMA, P. T. **Potential and cost for the production of electrolytic hydrogen in alcohol and sugar cane plants in the central and south regions of Brazil**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 6858-6864, 2008.
- HAYNES, W.M (editor). Handbook of Chemistry and Physics. 96<sup>th</sup> edition. EUA:CRC Press, 2016.
- HOLZE, R. **Electrochemistry of immobilized particles and droplets**. Electrochimica Acta. v. 51, p. 568-569, 2005.
- HOSENUZZAMAN, M; RAHIM, N. A; SELVARAJ, J; HASANUZZAMAN, M. **Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power generation**. Renewable and sustainable energy reviews. v. 41, p. 284-297, 2015.
- HUGHES, M. D; WANG, S. Y; BORCA-TASCIUC, D. A; KAMINSKI, D. A. **Analysis of ultra-thin crystalline silicon solar cells coupled to a luminescent solar concentrator**. Solar Energy. v. 122, p. 667-677, 2015.
- IVY, J. **Summary of electrolytic hydrogen production**. Milestone Completion Report, NREL, DOE US. NREL/MP 560-36734, 2004.
- JIANG, N; MENG, H. M; SONG, L. J; YU, H. Y. **Study on Ni-Fe-C cathode for hydrogen evolution from seawater electrolysis**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 8056-8062, 2010.
- JUNHUA J.; KUCERNAK, A. **Nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 520, p. 64-70, 2002.
- KIM, S; KORATKAR, N; KARABACAK, T; LU, T. M. **Water electrolysis activated by Ru nanorod array electrodes**. Applied Physics Letters, v. 88, p. 263106, 2006.
- KIRAN, E; INAN, D. **Technical note an approximation to solar cell equation for determination of solar cell parameters**. Renewable Energy. v. 27,p. 235–241, 1999.
- LEROY, R. L. **Industrial water electrolysis – present and future**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 8, p. 401-417, 1983.

- LINARDI, M. **Hidrogênio e células a combustível**. Economia e Energia, v. 12, n. 66, p. 15-32, 2008.
- MANISH, S; BANERJEE, R. **Comparison of biohydrogen production processes**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 279-286, 2008.
- MEDEIROS, E. F. **Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade 2010-2025**. Centro de Gestão e Estudos Energéticos (CGEE), Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação, CGEE: Brasília, 2010.
- MOOSAVIAN, S; RAHIM, N; SELVARAJ, J; SOLANGI, K. **Energy policy to promote photovoltaic generation**. Renew Sustain Energy. v. 25, p. 44–58, 2013.
- MURUGAN, A; BROWN, A. S. **Review of purity analysis methods for performing quality assurance of fuel cell hydrogen**. International Journal of Hydrogen Energy. v. 40, p. 4219-4233, 2015.
- OLDHAM, K. B; MYLAND, J. C. **Fundamentals of electrochemical science**. Academic Press, 1st ed., San Diego, 1993.
- PANDEY, A. K; TYAGI, V. V, SELVARAJ, J; RAHIM, N. A; TYAGI, S. K. **Recent advances in solar photovoltaic systems for emerging trends and advanced applications**. Renewable and sustainable energy reviews. v. 53, p. 859-884, 2016.
- PEREIRA, E. B; MARTINS, F. R; ABREU, S. L; RUTHER, R. **Atlas brasileiro de energia solar**. São José dos Campos: INPE, 2006.
- Platina. Cotação. Disponível em <<http://br.investing.com/commodities/platinum>>. Acesso em 29 de junho de 2015.
- RATLAMWALA, T. A. H; DINCER, I. **Experimental study of a hybrid photo-electro catalytic hydrogen production reactor**. International Journal of Hydrogen Energy. p. 1-15, 2015.
- RODRIGUES, P. R. P. **O Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade de São Paulo, 1997.
- SERRA, E. T; FURTADO, J. G. M; SOARES, G. F. W; NETO, A. C. **Células a Combustível: uma alternativa para geração de energia e sua inserção no mercado brasileiro**. Centro de Pesquisas de Energia elétrica, 2005.
- SHERIF, S. A; BARBIR, F; VEZIROGLU, T. N. **Wind energy and the hydrogen economy – review of the technology**. Solar Energy, v. 78, p. 647-660, 2005.
- SHOCKLEY, W; QUEISSER, H.J. **Detailed balance limit of efficiency of p–n junction solar cells**. Journal of Applied Physics. v. 32, p. 510–519, 1961.
- SINGH, G. **Solar power generation by PV (photovoltaic) technology: a review**. Energy. International Journal of Hydrogen Energy. v. 53, p. 1–13, 2013.
- SOUZA, S. N. M. de. **Aproveitamento de Energia Hidroelétrica Secundária para a Produção de Hidrogênio Eletrolítico**. 1998. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- STUHLMANN, R; RIELAND, M; RASCHKE, E. **An improvement of the IGMK model to derive total and diffuse solar radiation at the surface from satellite data**. Journal Applied Meteorology, v. 29, p. 586-603, 1990.

TEDSREE, K.; LI, T.; JONES, S.; CHAN, C.W.A.; YU, K. M.K.; BAGOT, P.A.J.; MARQUIS, E.A.; SMITH, G.D.W.; TSANG, S. C.E. **Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag–Pd core–shell nanocatalyst**. *Nature Nanotechnology*, v. 6, p. 302-307, 2011.

TIMILSINA, G. R; KURDGELASHVILI, L; NARBEL, P. A. **Solar energy: markets, economics and policies**. *Renew Sustain Energy*. v.16, p. 449–65, 2012.

TOMEN, F. E; BANCZEK, E. P; OLIVEIRA, M. F; GALLINA, A. L; RODRIGUES, P. R. P. **Estudo quimiométrico da produção de gás hidrogênio**. II Simpósio de Bioenergia e Biocombustíveis do Mercosul, 2014.

TORRES, C. S. **Eletrodos para produção de hidrogênio por eletrolise a partir de glicerina e sacarose**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

TWIDELL J, WEIR T; **Renewable energy resources**. *Renewable and sustainable energy reviews*, v 15, p 669-675, 2011.

WANG, C; GONG, G; SU, H; YU, C. W. **Dimensionless and thermodynamic modelling of integrated photovoltaics–air source heat pump systems**. *Solar Energy*, v. 118, p. 175-185, 2015.

WANG, Q; XIE, Y; SOLTANI-KORDSHULI, F; ESLAMIAN, M. **Progress in emerging solution-processed thin film solar cells – Part I: Polymer solar cells**. *Renewable and sustainable energy reviews*. v. 56, p. 347-361, 2016.

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

ZOULIAS, E; VARGARAKI, E; LYMBEROPOULOS, N; CHRISTODOULOU, C. N; KARAGIORGIS, G. N. **A Review on water electrolysis**. *The Cyprus Journal of Science and Technology*, v. 4, p. 41-71, 2004.