

UNIVERSIDADE DE LISBOA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



**Produção de  $H_2$  a partir de água, em pequena escala,  
utilizando elétrodos de *Ni foam* e com recurso a energia  
fotovoltaica**

Maria Gabriela Pinto Larcher Martins da Silva

**Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente**

Dissertação orientada por:

Professor Killian Lobato

2017



# Agradecimentos

Em primeiro gostaria de agradecer ao Professor Killian Lobato pela oportunidade que me deu para desenvolver este projeto e pela orientação prestada ao longo do desenvolvimento deste.

Agradeço ao Professor Jorge Correia que se demonstrou sempre disponível para esclarecer qualquer dúvida e por todo o apoio que demonstrou na elaboração do presente trabalho.

Aos meus pais, por me terem dado a melhor educação possível, por me terem sempre apoiado e incentivado e por todo amor que sempre recebi. À minha irmã, tias e avós pela boa disposição e carinho que sempre me transmitiram. Um especial agradecimento à Tata por toda a paciência, auxílio e alegria.

À família que criei, nomeadamente, a todos os meus amigos de infância bem como aqueles que criei na Faculdade, graças a eles tive uma boa vida académica.

Por último, agradeço a cooperação de alguns alunos do curso Mestrado Integrado em Engenharia na Energia e do Ambiente da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, no âmbito da cadeira Projeto de Licenciatura, para a realização da presente dissertação.



## Resumo

A presente dissertação de mestrado teve como principal objetivo a conceção de um sistema modular com o intuito de capturar energia proveniente do sol utilizando-a para o processo de eletrolise da água a fim de se produzir gás hidrogénio.

A criação do sistema uno passou, pelo desenho, conceção e fabrico de um painel fotovoltaico e de dois eletrolisadores. Procedeu-se à caracterização eletroquímica de ambos os sistemas a fim de os emparelhar e criar um só sistema capaz de produzir hidrogénio de uma forma independente de energias não renováveis, tendo sido realizada, numa última fase, a captura do gás hidrogénio.

Foi estudado o comportamento da eletrólise para diferentes distâncias entre elétrodos, tendo-se concluído que maior proximidade entre elétrodos reflete-se em maiores valores de corrente de *Water Splitting* bem como taxas de produção de hidrogénio mais elevadas.

Obteve-se um valor de *Solar to Fuel Efficiency* de 2 %, um rendimento da produção de hidrogénio de 82 % para a menor distância entre os elétrodos, e um rendimento de 66 % quando a distância entre elétrodos é maior.

**Palavras-chave:** Hidrogénio; *Water Splitting*; Elétrodos; Distância entre elétrodos; Energia Fotovoltaica.



## **Abstract**

The main objective of the present Master's dissertation consisted on the design of a modular system with the purpose of capturing energy from the sun, using it for the process of electrolysis of water in order to produce hydrogen gas.

The creation of a unique system has gone through the design and manufacture of a photovoltaic panel and two electrolyzers. The electrochemical characterization of both systems was performed in order to pair them and create a single system capable of producing hydrogen independently of non-renewable energies, in which the capture of the hydrogen gas was carried out in a later stage.

The electrolysis behavior was studied for different distances between electrodes, and it was concluded that a greater proximity between electrodes is reflected in higher current values of Water Splitting as well as in higher hydrogen production rates.

The Solar to Fuel Efficiency value obtained was 2 %, a 82 % yield for the smaller distance between the electrodes and a yield of 66% when the distance between electrodes was higher.

**Key words:** Hydrogen; Water Splitting; Electrodes; Distance between electrodes; Photovoltaic Energy.



# Índice

Índice.....	ix
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas.....	xiii
Acrónimos.....	xv
Simbologia e Notações.....	xvii
1. Capítulo – Introdução.....	1
1.1 Hidrogénio como vetor energético.....	1
1.1.1 Propriedades do hidrogénio.....	2
1.1.2 A economia do H <sub>2</sub> .....	2
1.1.3 Produção do H <sub>2</sub> .....	4
1.1.4 Tecnologias de Produção a partir de <i>Water Splitting</i> .....	8
1.1.5 Armazenamento, Transporte e Utilização.....	11
1.2 Recurso Solar.....	13
1.2.1 Energia solar fotovoltaica.....	13
1.2.2 Características das células fotovoltaicas.....	14
2. Capítulo – Conceção do Sistema Modular.....	17
2.1 Suporte Fotovoltaico.....	17
2.1.1 Células Fotovoltaicas.....	17
2.1.2 Preparação do Painel.....	18
2.1.3 Conceção do Painel.....	19
2.2 Sistema Eletroquímico.....	19
2.2.1 Eléttodos.....	19
2.2.2 Eletrólito.....	20
2.2.3 Estrutura do Eletrolisador 1.....	21
2.2.4 Estrutura do Eletrolisador 2.....	22
3. Capítulo - Caracterização eletroquímica dos sistemas.....	23
3.1 Fonte PV.....	23
3.1.1 Curvas IV dos módulos solares.....	24
3.1.2 Curva IV do Painel.....	25
3.2 Célula eletrolítica.....	27
3.2.1 Curva de Polarização da Célula Eletrolítica.....	27
3.2.2 Aplicação do parâmetro distância entre eléttodos.....	27
3.2.3 Curvas de Polarização dos eléttodos.....	30

3.3	Emparelhamento dos Sistemas .....	31
4.	Capítulo – Produção de H <sub>2</sub> .....	33
4.1	Medição volumétrica do gás produzido .....	33
4.2	Resultados obtidos na produção de H <sub>2</sub> .....	34
4.2.1	Ensaio 3 .....	34
4.3	Cálculo dos Rendimentos .....	36
4.3.1	Rendimento para D = 15,5 cm.....	37
4.3.2	Rendimento para D = 6,5 cm.....	37
4.3.3	Rendimento vs Distância .....	38
5.	Capítulo – Eficiência do Sistema Modular .....	38
6.	Capítulo – Discussão e Conclusão .....	40
	Bibliografia.....	42
	Anexos.....	44
	Anexo A – Protocolo de Manuseamento do Painel Simulator .....	44
	Anexo B – Cálculo das massas do eletrólito .....	49
	Anexo C – Trabalho Experimental.....	49
	Anexo D – Protocolo Experimental <i>VeraSol</i> e Potencióstato .....	54

# Índice de Figuras

Figura 1.1: Expetativa de uma sociedade baseada na "Economia do Hidrogénio" [6] .....	3
Figura 1.2: Esquema da Eletrólise da água [21].....	7
Figura 1.3: Dispositivo foto-eletróquímico integrado: os materiais que captam a luz solar, a cor azul, e os elétrodos, a cor cinzenta, estão em contacto físico .....	9
Figura 1.4: Dispositivo foto-eletróquímico parcialmente integrado: um dos elétrodos está em contacto físico com a apreensão de luz solar enquanto o outro está ligado através de um fio externo .....	10
Figura 1.5: Dispositivo foto-eletróquímico modular: conjunto de células fotovoltaicas que captam a luz solar e, separadamente, realiza a eletrólise da água em que as unidades estão ligadas por um circuito externo.....	10
Figura 1.6: Comportamento típico de uma curva IV .....	15
Figura 2.1: Célula ETM 300 - 0,5V .....	17
Figura 2.2: Esboço da placa de acrílico com as 8 células inseridas conjuntamente com os 16 terminais banana fêmea [37] .....	18
Figura 2.3: Painel Solar [34] .....	19
Figura 2.4: Esboço do Eletrolisador 1 .....	21
Figura 2.5: Esboço do Eletrolisador 2 .....	23
Figura 3.1: Curvas IV dos oito módulos solares .....	24
Figura 3.2: Comparação entre a Curva IV esperada, a cor azul, com a Real, a cor laranja.....	26
Figura 3.3: Ensaio 1: Curva de Polarização da Célula .....	27
Figura 3.4: Esquema da aproximação entre elétrodos.....	28
Figura 3.5: Curva de Polarização para cada distância entre elétrodos .....	29
Figura 3.6: Curvas de Polarização do Ni foam e do DSA.....	30
Figura 3.7: Interseção entre curva IV e curvas de polarização obtidas .....	31
Figura 3.8 : Emparelhamento entre Curva IV real e curva de polarização para menor distância entre elétrodos .....	33
Figura 4.1: Processo experimental para obtenção do valor de Hidrogénio produzido .....	34
Figura 4.2: Taxa de produção de hidrogénio para a distância maior, a cor azul, e menor, a cor laranja, entre elétrodos .....	35
Figura 6.1: Otimização do Sistema Modular.....	40



# Índice de Tabelas

Tabela 1.1 Aplicações dos diferentes tipos de células de combustível .....	13
Tabela 3.1: Parâmetros representativos de cada célula Fotovoltaica .....	25
Tabela 3.2: Comparação entre os parâmetros obtidos das curvas IV Esperada e Real .....	26
Tabela 3.3: Valores máximos de correntes obtidos.....	32
Tabela 4.1: Valores referentes à maior distância entre elétrodos .....	35
Tabela 4.2: Valores referentes à menor distância entre elétrodos .....	36
Tabela 4.3: Rendimento vs Distância.....	38



## **Acrónimos**

AFC	Alkaline Fuel Cell
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CCS	Capture Carbon Storage
DSA	Dimensionally Stable Anode
FF	Fill Factor
MCFC	Molten Carbonate Cell
OPEC	Organization of the Petroleum Exporting countries
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PCE	Power Conversion Efficiency
PEC	Photo Electrochemical Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
SFE	Solar to Fuel Efficiency
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
WGS	Water Gas Shift
PV	Photovoltaic



## Simbologia e Notações

C	Carbono
CH <sub>4</sub>	Metano
CO	Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
C <sub>p</sub>	Coefficiente de Pressão
D	Distância entre elétrodos [cm]
e <sup>-</sup>	Carga negativa/eletrão
E <sub>eq</sub>	Potencial de Equilíbrio [V]
H <sup>+</sup>	Ião de Hidrogénio
H <sub>2</sub>	Hidrogénio
H <sub>2</sub> O	Água
I <sub>cc</sub>	Corrente de Curto Circuito [A]
I <sub>mp</sub>	Ponto Máximo de Corrente [A]
NaOH	Hidróxido de Sódio
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de Sódio
O <sub>2</sub>	Oxigénio
OH <sup>-</sup>	Ião Hidróxido
P <sub>in</sub>	Potência incidente de radiação [W]

$P_{\max}$	Potência máxima desenvolvida por módulo solar [W]
$Q$	Quantidade de Carga elétrica [Coulomb]
$\Delta G$	Varição de Energia de Gibbs [kJ/mol]
$\eta_F$	Eficiência Farádica

# 1. Capítulo – Introdução

A evolução da indústria tem vindo a ser uma constante ao longo dos anos, onde o Homem procurou sempre desenvolvimentos nesse sentido. No entanto, o progresso veio acompanhado de cada vez mais preocupações a nível ambiental e sustentável derivado da falta de equilíbrio na gestão dos recursos disponíveis. A utilização de Hidrogénio como combustível tem vindo a revelar ser uma possível alternativa ao uso de combustíveis fósseis de forma a combater as inquietações que estão cada vez mais presentes na vida da humanidade.

O primeiro relato associado à produção de gás hidrogénio foi efetuado por T. Von Honheim, por meio de uma reação química entre metais e ácidos fortes. Mais tarde, em 1671, Robert Boyle descreveu a reação entre limalhas de ferro e óxidos de ferro, o que resultou na produção do mesmo gás. Em 1781 Henry Cavendish reconheceu o gás H<sub>2</sub> como uma substância inflamável e descobriu, em 1781, que o gás produzia água quando queimado. Antoine Lavoisier, em 1783, atribuiu ao elemento o nome “hidrogénio”, do grego *hydro* (água) e *genes* (gerar) depois de repetir a experiência, acompanhado por Laplace, elaborada primeiramente por Cavendish onde é produzida água resultando da queima do hidrogénio. [1,2]

Jules Verne, 1874, afirmou *“Eu acredito que um dia hidrogénio e oxigénio, que juntos formam água, serão utilizados, separados ou juntos, como uma inesgotável fonte de calor e luz”*<sup>1</sup>. Cyrus Harding reforça esta afirmação: *“Quando se esgotarem os depósitos de carvão, seremos aquecidos com água, sendo esta decomposta nos seus elementos pela eletricidade. A água será o carvão do futuro”*<sup>2</sup>.

## 1.1 Hidrogénio como vetor energético

É importante realçar, desde já, que o hidrogénio se trata de um vetor energético, tal como a eletricidade, e não de uma fonte energia. Este vetor não se obtém facilmente na natureza, no entanto, pode ser produzido a partir de fontes de energia, preferencialmente renováveis, de forma a promover um ambiente mais limpo e sustentável. [1]

O H<sub>2</sub> trata-se de um vetor de energia ideal dado que:

1. Pode ser obtido a partir eletricidade e convertido na mesma a altas eficiências;
2. Pode ser produzido a partir de água, sendo esta um elemento abundante na natureza;
3. Trata-se de um combustível renovável;
4. Comparativamente a outros combustíveis, o H<sub>2</sub> consegue ser convertido em energia de formas mais diversificadas e eficientes;
5. Consegue ser armazenado na sua forma gasosa, líquida ou sólida/metálica;
6. Pode ser transportado em tubos e tanques ao longo de grandes distâncias;
7. Trata-se de um combustível conciliável com as preocupações ambientais, dado que não liberta poluentes na sua combustão;
8. Permite uma grande variedade de aplicações.

---

<sup>1</sup> J. Verne, A ilha misteriosa, 1874.

<sup>2</sup> Personagem do romance “A ilha misteriosa”, Jules Verne, 1874

Os grandes custos associados à produção de H<sub>2</sub> bem como a dificuldade em armazenar este gás constituem os maiores adversários ao desenvolvimento do vetor energético. O custo de produção de hidrogénio tem por base o custo de matéria-prima, do investimento, nomeadamente equipamentos utilizados nos processos de produção, e o custo de operação e manutenção. Do hidrogénio produzido, atualmente, 96 % advém de combustíveis fósseis como matéria-prima, essencialmente carvão e gás natural. Assim, a grande barreira adjacente ao desenvolvimento deste vetor energético reside no custo associado à sua produção, impedindo-o de ser competitivo relativamente aos restantes combustíveis. [1,3]

### 1.1.1 Propriedades do hidrogénio

O hidrogénio ocupa o primeiro lugar da tabela periódica dos elementos onde é apresentada a sua estrutura atómica simples, sendo constituído apenas por um protão e um eletrão. Consiste também no elemento mais abundante de todo o universo, complementando cerca de 75 % da massa deste. Contudo, quando se depara com hidrogénio na superfície terrestre este não se encontra no seu estado de molécula diatómica, mas sim combinado com outros elementos, como é o caso da água, que se trata da combinação de oxigénio, hidrogénio e hidrocarbonetos. Estes últimos representam compostos orgânicos que são utilizados para a produção de combustíveis bastante familiares para o ser humano como é o caso da gasolina, gás natural, metanol e propano. [4]

Quando se dissocia H<sub>2</sub> de outros elementos, este revela-se um gás incolor, inodoro e insípido, sendo também classificado como não tóxico, porém, não é considerado seguro em espaços pequenos. É ainda caracterizado por ser altamente inflamável.

Este combustível destaca-se por se difundir mais rapidamente que qualquer outro gás sendo cerca de 14 vezes mais leve que o ar e 8 vezes mais leve que o gás natural. Trata-se também do elemento que contém o maior valor energético por unidade de massa (120,7 kJ/g).

### 1.1.2 A economia do H<sub>2</sub>

O conceito “economia do hidrogénio” pode ser definido como uma visão na construção de uma infraestrutura energética baseada neste vetor.

O panorama energético não é o mais agradável de se observar. Existe uma dependência mundial energética suportada maioritariamente por combustíveis fósseis com data prevista de fim. Estima-se que a procura energética irá aumentar em 50% até 2040, onde os combustíveis fósseis representam a maior fatia associada a este valor. O setor dos transportes representa, nos dias de hoje, cerca de 1/4 da energia primária utilizada em que se prevê que será responsável por um acréscimo de 20% da procura energética global e consequente emissão de gases de efeito estufa. Neste sector, o petróleo é o combustível responsável por suprimir 95% da procura. [5,6]

Devido à forte procura de combustíveis fósseis, prevê-se que, se o consumo continuar com o crescimento registado até agora, num prazo de 70-100 anos não será possível corresponder às necessidades energéticas. [6]

Face a este cenário pouco apelativo, a União Europeia decidiu apoiar, em 2002, a iniciativa “Economia do Hidrogénio”. [7] Assim, este novo conceito veio a tornar-se sinónimo de um sistema energético sustentável baseado na utilização apenas de H<sub>2</sub>, em conjunto com a eletricidade, para suporte energético de um país. Esta alternativa tem como principal objetivo criar liberdade e independência relativamente aos combustíveis fósseis. Para que seja uma opção bem-sucedida é necessário que o H<sub>2</sub> seja produzido apenas por fontes renováveis. O propósito deste ideal é que o hidrogénio seja um substituto dos combustíveis fósseis, sendo possível criar uma sociedade independente destes.

Assim, uma “Economia do Hidrogénio” sustenta que tanto o H<sub>2</sub> como a eletricidade serão produzidos, em grandes quantidades, através de fontes de energia disponíveis e serão utilizadas em todas as aplicações ocupadas atualmente pelos combustíveis fósseis. [8]

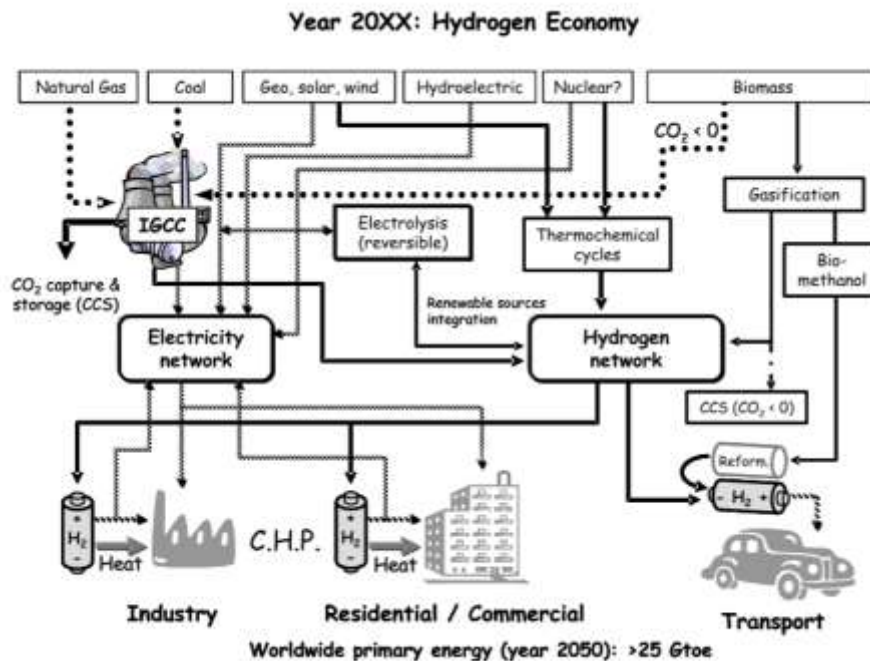


Figura 1.1: Expectativa de uma sociedade baseada na "Economia do Hidrogénio" [6]

Observando a Figura 1.1 visualiza-se um cenário baseado numa economia de hidrogénio onde a produção, transporte, distribuição e utilização são realizados pelos vetores energéticos, eletricidade e hidrogénio, onde é privilegiada a aplicação de fontes de energia renováveis. Atendendo a que as fontes de energia disponíveis apresentam-se como menos previsíveis e, muitas vezes, não controláveis, é necessária a presença de combustíveis fósseis, como o gás natural e o petróleo de forma a suprimir eventuais falhas. Todavia, até na utilização destas fontes não renováveis de energia, a economia de hidrogénio sustenta que, aquando a sua utilização, se deve passar pela captura e armazenamento do carbono (CCS) com o objetivo de reduzir a emissão de gases poluentes para a atmosfera. Também a biomassa, que ao ser utilizada na produção de H<sub>2</sub> emite carbono, passa por este processo de forma a promover-se uma economia de hidrogénio totalmente “limpa”. Contudo, a captura de carbono necessita da existência de equipamentos especializados o que se traduz em acréscimo do valor de produção de H<sub>2</sub> por kg. [9]

Atendendo à dificuldade do transporte do gás H<sub>2</sub>, dado que são necessários materiais e equipamentos especializados, a sua deslocação deve ser feita a pequenas distâncias (50-200km) e a sua produção deve ser descentralizada. [11]

O custo associado aos materiais utilizados para transporte de H<sub>2</sub> é de, aproximadamente, 1 milhão de € para transporte de 1000 Kg de hidrogénio gasoso e 70 mil para transporte de 4000 Kg de H<sub>2</sub> líquido, revelando-se valores pouco apelativos. Os avultados investimentos que são necessários para a criação de infraestruturas de retalho produtoras de H<sub>2</sub> (1,4 M€ - 2,3 M€) também constitui uma desvantagem. [9]

O setor dos transportes tem vindo a desenvolver-se de forma bastante favorável uma vez que já são conhecidas grandes evoluções nesta área. No entanto, existe grande risco associado à implementação de estações de reabastecimento. Para que uma economia de hidrogénio seja executada, é necessário investir em estações de reabastecimento, onde é necessário avultado custo de capital e operacional, com a consequência de um *cash flow* negativo nos primeiros anos (10-15 anos). Assim, a implementação e desenvolvimento de veículos movidos a hidrogénio será lenta e não estará disponível, economicamente, a todos os consumidores. [9-11]

### 1.1.3 Produção do H<sub>2</sub>

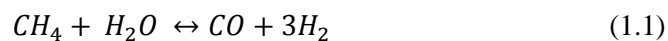
A produção de H<sub>2</sub> pode ser feita a partir de três fontes: combustíveis fósseis, biomassa e energias renováveis, sendo preferíveis as duas últimas na medida em que emitem menos gases poluentes contribuindo para a implementação de uma economia de hidrogénio. O fato de existirem variados métodos de produção constitui uma vantagem para o desenvolvimento deste vetor. [10]

#### 1.1.3.1 A partir de Combustíveis Fósseis

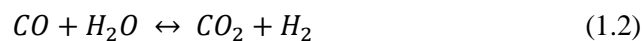
Atendendo a que os combustíveis fósseis são constituídos, maioritariamente, por hidrocarbonetos, uma das formas de produção de H<sub>2</sub> reside na desintegração destes retendo-se, assim, o H<sub>2</sub>. [10]

##### Gás Natural

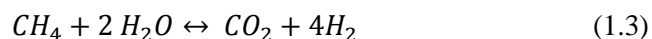
O processo utilizado para gás natural é denominado de *Steam Reforming*, sendo atualmente o mais empregado mundialmente para a produção de hidrogénio. Este método envolve a conversão endotérmica do metano e vapor de água em hidrogénio e monóxido de carbono numa primeira fase (3 a 25 bar e cerca de 700-950°C). [12, 13]



Para que exista maior rendimento na produção de H<sub>2</sub>, ocorre uma segunda reação exotérmica, reação denominada de *Water Gas Shift*, onde o monóxido de carbono resultante da equação (1.1) é combinado com vapor de água resultando em dióxido de carbono e hidrogénio (190-210°C). [12]



Sendo o balanço final expresso pela reação:



Para além do gás natural, este processo pode ser realizado também com etanol. A eficiência de conversão deste método é entre os 74 a 85%, em que este valor é o resultado da quantidade de hidrogénio obtida a partir do CH<sub>4</sub>, sendo dos mais altos no que diz respeito à produção de H<sub>2</sub>. Os custos associados apresentam alguma vantagem dado que se trata de um método economicamente viável. No entanto, é necessário uma fonte não renovável de energia para a realização deste processo, o que gera a libertação de dióxido de carbono, aumentando os índices de poluição atmosférica. [14]

O custo de produção de H<sub>2</sub> a partir de *Steam Reforming*, contempla o custo de matéria-prima (gás natural), dos equipamentos e o custo de operação e manutenção que se traduz num valor de 2,1 €/Kg (0,05 €/kWh), aquando a captura do carbono, e de 1,9 €/Kg (0,047 €/kWh) sem captura do carbono. [15]

### Carvão

No que diz respeito ao carvão, existem dois processos que podem ser empregados para remoção do H<sub>2</sub> sendo estes a oxidação parcial e gasificação. [10]

A oxidação parcial consiste numa reação em que se combina o combustível com oxigénio (a 650°C), onde se obtém hidrogénio e monóxido de carbono, a uma pressão de 5,5 MPa. A este resultado pode ser ainda sobreposta uma reação de *WGS* (Equação 1.2). A oxidação parcial pode ser aplicada de igual forma em hidrocarbonetos tais como o metano, propano, etanol e gasolina. A eficiência do processo costuma ser na ordem dos 60-75 %<sup>3</sup>. [16]

A gasificação trata-se de um processo termoquímico no qual um combustível sólido é sujeito à ação do calor na presença de agentes oxidantes. Durante o processo, ocorre a degradação do sólido, devido a reações térmicas, obtendo-se como produto final um combustível gasoso constituído por hidrogénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de água, metano e outros hidrocarbonetos pesados. [17] No que diz respeito à gasificação do carvão, esta pode ser descrita de uma forma simplista segundo a seguinte reação:



Neste processo, o carvão é aquecido até atingir o seu estado gasoso, sendo posteriormente misturado com vapor de água, na presença de um catalisador, dando origem a um gás síntese contendo hidrogénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de enxofre e azoto. O gás síntese resultante será então sujeito a uma reação de *Steam Reforming* de forma a extrair o hidrogénio. [17]

O custo associado à produção de H<sub>2</sub> através de carvão contempla o valor de 1,5 €/Kg (0,037 €/kWh) com captura de carbono e 1,3 €/Kg (0,032 €/kWh) sem captura de carbono. [15]

### **1.1.3.2 A partir de Biomassa**

A biomassa é uma fonte menos poluente relativamente aos combustíveis fósseis, uma vez que a sua utilização apresenta baixos valores na emissão de dióxido de carbono, revelando-se assim boa alternativa na produção de hidrogénio. O processo utilizado para fonte de energia é o da gasificação, análogo ao do carvão. [18,19]

Todo o processo de decomposição do combustível sólido durante o seu aquecimento ocorre em três fases:

1. Secagem: libertação do vapor de água e compostos orgânicos mais voláteis;
2. Pirólise: por ação de altas temperaturas ocorre uma quebra da estrutura molecular do composto dando origem a gases leves (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>), alcatrões e resíduo carbonoso;
3. Gasificação: conjunto de reações que ocorrem entre o combustível sólido e a atmosfera envolvente. [18]

Este método é realizado num gasificador, de Leito Fixo, Leito fluidizado ou em suspensão, onde no seu interior ocorrem várias reações, de uma forma organizada, que dão origem a um gás síntese de onde é retirado o H<sub>2</sub>. [19]

---

<sup>3</sup> Valor que traduz a eficiência térmica do processo

O valor do custo de produção de hidrogénio a partir da biomassa pode variar de acordo com o tipo e tamanho de biomassa utilizados, entre 1,2 €/kg (0,03 €/kWh) e 2,1 €/kg (0,05 €/kWh). [15]

### 1.1.3.3. A partir de água utilizando Energias Renováveis

Apesar de a biomassa ser uma fonte de energia renovável, não está isenta da libertação de CO<sub>2</sub> aquando a sua utilização. Para a produção de hidrogénio ser considerada “limpa” pode-se optar por outras fontes disponíveis como é o caso da hidroelétrica, solar fotovoltaica, solar térmica, eólica e geotérmica. [10]

#### Water Splitting

Sendo a água um dos elementos mais abundantes da superfície terrestre, a utilização desta matéria-prima para produção de H<sub>2</sub> tem como primeira vantagem a sua disponibilidade. Uma forma de produzir hidrogénio é quebrando a molécula de água, processo denominado de *Water splitting*, em que este pode ser feito através de três formas: Eletrólise, decomposição térmica e fotoeletrólise da água. O processo de *Water splitting* necessita de energia, como tal, se essa energia for fornecida por fontes renováveis e disponíveis, o combustível H<sub>2</sub> será o mais limpo alguma vez criado. [10]

- Eletrólise da água

Nos dias de hoje, apenas 1% do hidrogénio produzido mundialmente advém da eletrólise a água. Este processo tem por base uma reação de oxidação-redução, endotérmica, que tem como objetivo a quebra da ligação da molécula da água dando origem aos subprodutos hidrogénio e oxigénio. Atualmente, o rendimento associado a esta forma de produção ronda os 70-75%, sendo portanto um valor bastante apelativo. [20]

O fato do processo de eletrólise necessitar de energia para ser realizado, conduz ao grande consumo de eletricidade por parte dos eletrolisadores, que tem como consequência um aumento do custo de produção de H<sub>2</sub>, impedindo que esta tecnologia seja competitiva com outras. No entanto, se forem utilizadas fontes de energia renováveis, o processo torna-se rentável e sustentável uma vez que o gás hidrogénio tem capacidade de armazenar energia. Desta forma, caso se utilize uma fonte PV para fornecer a energia necessária, o custo de produção de H<sub>2</sub>, será entre os 6,1 €/kg (0,15 €/kWh) e os 9,8 €/kg (0,25 €/kWh), dependendo dos materiais escolhidos. Se for utilizado um painel térmico o valor será entre 5 €/kg (0,12 €/kWh) e 21,8 €/kg (0,54 €/kWh). Caso se utilize energia eólica como fonte o custo de produção será de aproximadamente 6 €/kg (0,15 €/kWh). [15,21]

Dado que a reação da eletrólise é endotérmica é necessário fornecer energia necessária para que ocorra a quebra da ligação da molécula de água, conforme a equação 1.5. [21]



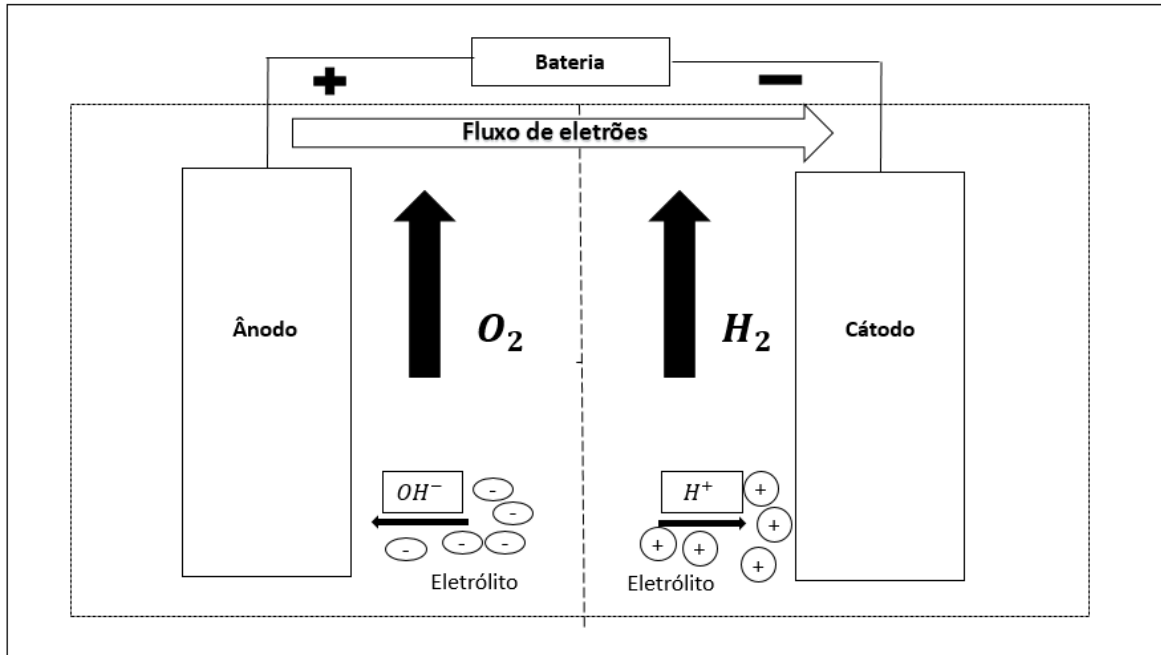
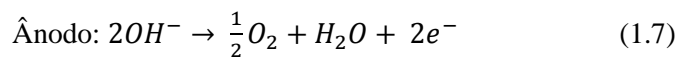
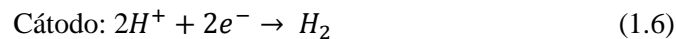


Figura 1.2: Esquema da Eletrólise da água [21]

Analisando a Figura 1.2 verifica-se a existência de dois polos designados por cátodo, eletrodo negativo, onde ocorre a reação de redução, e ânodo, eletrodo positivo, no qual acontece a reação de oxidação. No eletrodo negativo, existe carga negativa, adjacente de uma bateria, que dá origem a tensão elétrica que provoca a ejeção de elétrons para a água. Por sua vez, o eletrodo positivo está repleto de carga positiva que irá absorver os elétrons.

Devido à fraca condutividade da água, em vez de transportar as cargas, a sua estrutura molecular é quebrada, junto ao cátodo, originando iões de hidroxilo (OH<sup>-</sup>) e protões (H<sup>+</sup>). [20]

Atendendo a que eletronegatividade (tendência que um átomo tem de captar de elétrons e formar iões negativos) do oxigénio é maior que a do hidrogénio, o oxigénio capta o eletrão ao hidrogénio ficando na sua forma mais estável. Por sua vez o H<sup>+</sup> capta um eletrão passando a molécula de H<sub>2</sub>. O ião OH<sup>-</sup> migra para o ânodo onde irá perder o eletrão que capturou primeiramente ao hidrogénio. A energia cedida pela bateria é armazenada sobre a forma de H<sub>2</sub>. [20]



Para que a reação se dê em condições de pressão e temperatura normais, 25°C e 1 bar, a variação de energia de Gibbs apresenta um valor positivo, traduzindo a não espontaneidade da reação, sendo este de 237,2kJ/mol, valor que contabiliza a entalpia da reação bem como as perdas associadas à variação de entropia. [22]

O trabalho elétrico necessário à realização da eletrólise da água depende o número de cargas transportadas e envolvidas na reação em que:

$$\Delta G = nFE_{eq} \quad (1.8)$$

Onde  $nF$  representa a eficiência farádica, em que um valor de eficiência ideal relaciona-se com um sistema eletrolítico que não complementa reações secundárias competitivas, onde a produção de H<sub>2</sub> é o dobro da de O<sub>2</sub> (equação 1.5). O valor do potencial de equilíbrio,  $E_{eq}$  é de 1,23 V. No entanto, este valor não contabiliza a energia de ativação necessária para que se dê o início reação, uma vez que é endotérmica. [22]

- **Decomposição térmica da água**

Processo análogo ao da eletrólise em que a única diferença consiste na utilização de altas temperaturas (700-1000°C) ao invés de eletricidade para quebrar a molécula da água. Os rendimentos associados a este método não ultrapassam os 50 %. Dado que é utilizado calor ao invés de energia elétrica, necessita de menos energia devido à cinética das reações de alta temperatura. O facto de a energia em forma de calor apresentar menos custos que a elétrica também traduz alguma vantagem comparativamente com a eletrólise. [10,23,24]

- **Fotoeletrólise**

Processo que se baseia na utilização da radiação solar para provocar a reação de *Water Splitting*. Este método envolve a utilização de materiais semicondutores, nos elétrodos, que absorvem a luz solar e assim desencadeiam a reação da quebra da molécula de água em iões H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> [10] Se a energia do fóton ( $h\nu$ ) for maior ou igual que a energia do salto energético entre as bandas de valência e condução), ocorre a excitação do eletrão que passa da BV para a BC formando-se pares eletrão-buraco no material semiconductor. Na BC os iões H<sup>+</sup> irão combinar-se com os eletrões formando o H<sub>2</sub>. Por outro lado, na BV os iões de hidroxilo (OH<sup>-</sup>) irão combinar-se com os buracos formando O<sub>2</sub>. [25-27] A energia mínima para que ocorra reação de quebra da molécula da água é de 1,23 eV (E<sub>g</sub>) que corresponde, aproximadamente, a um comprimento de onda de 1000 nanómetros, correspondente à zona infravermelho do espetro de radiação solar. [25-27]

- **Processos fotobiológicos**

Método que tem por base a utilização de energia solar em sistemas biológicos, como as cianobactérias, algas fotossintéticas ou algas eucarióticas que contêm enzimas que decompõem compostos base, libertando hidrogénio. Os três processos biológicos mais conhecidos para a produção de H<sub>2</sub> compreendem a fotossíntese, fermentação e sistemas híbridos (bactérias fermentativas juntamente com fotossintetizantes). A eficiência destes processos é inferior a 1%. [28,29]

- **Processos térmicos**

Constam num ciclo em que é utilizada água, em que esta se dissocia, por ação do calor e reações químicas, onde no final do ciclo é libertado H<sub>2</sub>. A eficiência associada está no intervalo 40-50%. [10]

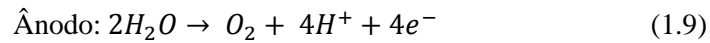
- **Digestão anaeróbia da Biomassa**

Processo bioquímico realizado em um ambiente anaeróbio, por bactérias específicas, cujo objetivo reside na conversão de matéria orgânica em biogás, rico em metano, que depois pode passar a processos de *Reforming* para obter H<sub>2</sub> como produto final. Contudo, a quantidade de energia fornecida sob forma de hidrogénio, contida na matéria orgânica, é quase igual ou inferior à que é produzida pelo que se trata de um processo que ainda precisa de bastante desenvolvimento. [28,29]. A eficiência do processo de digestão anaeróbia da biomassa compreende, atualmente, um valor baixo, na ordem dos 0,06 %. [10]

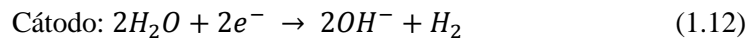
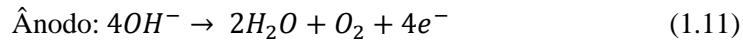
### 1.1.4 Tecnologias de Produção a partir de *Water Splitting*

A eletrólise da água pode ser realizada a partir de várias tecnologias. Até à data as células existentes que permitem a quebra da molécula de água são: Células Alcalinas, Células de Membrana Polímera (PEM) e Células de Óxidos Sólidos (SOEC). Todas as enumeradas têm como princípio base a eletrólise (equação 1.5).

No caso das PEM, a água é introduzida no ânodo onde é quebrada originando iões H<sup>+</sup> que, por sua vez, migram, através da membrana, até ao cátodo onde formam a molécula H<sub>2</sub>. [16,20]



Relativamente às Alcalinas e SOEC, a água é introduzida no cátodo onde se divide, formando iões OH<sup>-</sup> que migram para o ânodo, através de um eletrólito aquoso, dando origem ao O<sub>2</sub>. [16,20]



Atendendo que o principal objetivo, na produção de hidrogénio, é que este tenha uma fonte que seja renovável, tem-se vindo a estudar tecnologias que combinam formas de energias disponíveis com o processo de *Water Splitting*. Um dispositivo que se tem desenvolvido consiste em células eletroquímicas (PEC) que visam o aproveitamento da energia solar para a quebra da molécula de água. Três abordagens possíveis para a utilização deste género de células são apresentados para realizar o processo de *Water Splitting* através da captura da energia solar. [27]

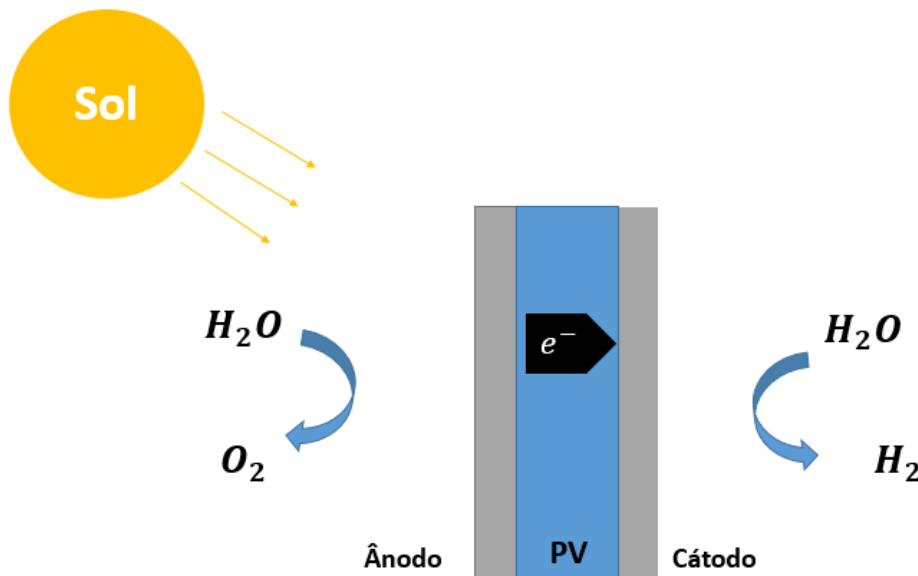


Figura 1.3: Dispositivo foto-eletrólítico integrado: os materiais que captam a luz solar, a cor azul, e os elétrodos, a cor cinzenta, estão em contato físico

A Figura 1.3 exemplifica um dispositivo foto-eletrólítico integrado, onde os materiais que captam a luz solar, a cor azul, e os elétrodos, a cor cinzenta, estão em contato físico.

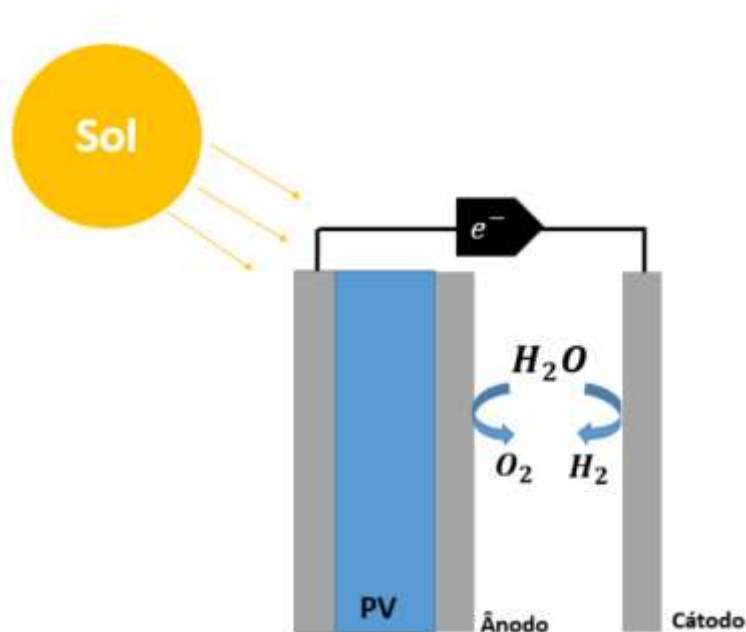


Figura 1.4: Dispositivo foto-eletrólise parcialmente integrado: um dos elétrodos está em contacto físico com a apreensão de luz solar enquanto o outro está ligado através de um fio externo

Observando a Figura 1.4 visualiza-se um tipo de sistema parcialmente integrado, ou seja, apenas um dos elétrodos está em contacto físico com a apreensão de luz solar enquanto o outro está ligado através de um fio externo.

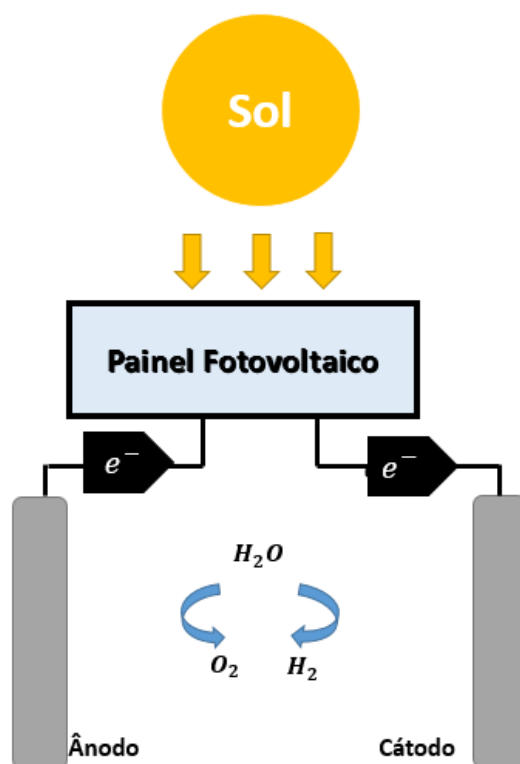


Figura 1.5: Dispositivo foto-eletrólise modular: conjunto de células fotovoltaicas que captam a luz solar e, separadamente, realiza a eletrólise da água em que as unidades estão ligadas por um circuito externo

A Figura 1.5 caracteriza um sistema modular (não integrado), que utiliza um conjunto de células fotovoltaicas que captam a luz solar e, separadamente, realiza a eletrólise da água em que as unidades estão ligadas por um circuito externo. [27]

A avaliação da viabilidade do emparelhamento dos dois sistemas representados na Figura 1.5 tem como base o cálculo do SFE, *Solar energy to Fuel Efficiency*, demonstrado pela equação 1.13, onde se relaciona o potencial de *Water Splitting* (1,23 V), a corrente de *Water Splitting* ( $I_{ws}$ ) obtida no processo, o rendimento farádico ( $\eta_{FE}$ ) e a potência incidente ( $P_{in}$ ). A equação 1.14 apresenta o cálculo da potência incidente, onde o fator PCE representa a eficiência do painel solar, *Power Conversion Efficiency*.

$$SFE = \frac{1.23 V \cdot I_{ws} \cdot \eta_{FE}}{P_{in}} \quad (1.13)$$

$$P_{in} = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{PCE} \quad (1.14)$$

Em que o parâmetro PCE é calculado segundo a expressão equivalente:

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (1.15)$$

Até à data os sistemas foto-eletrquímicos não integrados, ou sistemas modulares, foram os que apresentaram eficiências de conversão de energia solar para o combustível Hidrogénio (SFE) mais altas, sendo que os valores máximos obtidos foram de 22,4%. [27]

Atendendo a que o Sol é uma fonte de energia limpa e disponível, torna-se bastante interessante a utilização de sistemas modulares, como o representado na Figura 1.5, com vista a um futuro sustentável.

Um dos desafios na criação de sistemas modulares consiste no ajuste entre a corrente de saída das células solares e as baixas correntes registadas em sistemas de *Water Splitting*.

## 1.1.5 Armazenamento, Transporte e Utilização

Muito antes de se estudar a aplicação do H<sub>2</sub> como vetor energético, já existiam pesquisas e tentativas de desenvolvimento do armazenamento e transporte do gás, uma vez que este já era bastante utilizado em várias indústrias químicas, refinação de petróleo, tratamento de metais e aplicações elétricas. [11]

### Armazenamento

O armazenamento do hidrogénio é, sem dúvida, o maior desafio ao seu desenvolvimento como vetor energético. O facto de se tratar de um gás com densidade volúmica extremamente baixa, 0,09 kg/m<sup>3</sup> a 1 atm, dificulta bastante o seu armazenamento para as quantidades necessárias de gás. Outra característica do hidrogénio que dificulta este processo é o facto de apresentar um teor muito baixo de energia por volume, cerca de 0,02 MJ/l, a 1 atm, enquanto a gasolina apresenta um valor de 34,6 MJ/kg, necessitando de grandes reservatórios.

Por ser uma molécula muito pequena e energética, tem capacidade de se infiltrar na estrutura material que o contém promovendo o enfraquecimento deste gerando fugas. Como tal, os tanques de armazenagem têm de estar perfeitamente isolados o que se traduz num aumento do seu custo. [10,11,30]

Os principais meios de armazenamento são: reservatórios de gás comprimido, reservatórios param hidrogénio líquido, hidretos metálicos, nanotubos, micro esferas e armazenamento químico (hidreto químico). [3,10,11]

### **Transporte**

O transporte de hidrogénio no estado gasoso é bastante semelhante ao do gás natural, no entanto, uma vez que o H<sub>2</sub> apresenta densidade inferior à do gás natural, o seu transporte implica menor quantidade de massa para um determinado tamanho de tubagem e pressão de operação. A densidade energética do H<sub>2</sub> é também caracterizada por ser 1/3 da de gás natural, ou seja, é necessário bombear três vezes mais quantidade de hidrogénio de forma a transportar a mesma quantidade de energia equivalente. Como tal, as tubagens necessitam apresentar pressões mais elevadas no transporte do gás H<sub>2</sub> (200-300 bar).

No que diz respeito ao transporte do hidrogénio líquido, as tubagens que o transportam têm de ter um isolamento especial de forma a manter as temperaturas criogénicas e prevenir a formação das duas fases (gasoso/líquido). Uma vez que a energia necessária para injetar H<sub>2</sub> numa tubagem é cerca de 4,5 vezes maior que a necessária para o gás natural, o transporte do hidrogénio torna-se pouco viável economicamente, quando comparado com o gás, sendo por isso transportado apenas a pequenas distâncias, até 200 Km. [9]

Para além da sua forma gasosa e líquida, é também possível combinar o hidrogénio com materiais de elevada pureza, ou puros, que ao serem aquecidos, se decompõem e libertam o gás H<sub>2</sub>.

Todavia, até à data, trata-se de um método pouco viável dado que se trata de um processo bastante complexo e que envolve um grande gasto de energia para no que diz respeito criação das condições ideais para a libertação e absorção de H<sub>2</sub> nos metais. [10,11]

### **Utilização**

O hidrogénio pode ser convertido para energia utilizável através de duas formas: combustão direta em motores de combustão ou turbinas e através de processos eletroquímicos em células de combustível. [6]

No primeiro caso, motores de combustão interna, com tecnologia que não difere muito da que é utilizada para os combustíveis fósseis, conseguindo-se eficiências na ordem dos 30 %. Esta tecnologia pode ser utilizada na indústria automóvel. [11]

Relativamente às células de combustível, estas constituem sistemas eletroquímicos que permitem a conversão de energia química em energia elétrica. O combustível é o hidrogénio, ou uma substância que o tenha na sua composição. As células de combustível são baterias convencionais com a diferença de que os seus reagentes não são sólidos, podendo ser carregadas continuamente. A geometria desta tecnologia consiste em dois elétrodos, ânodo e cátodo, um eletrólito, que atua como um meio que permite a passagem de iões de um elétrodo para o outro, e um catalisador, que acelera as reações químicas dos elétrodos. Todas as células de combustível têm o mesmo princípio que consta numa reação catalítica por parte do combustível (perde os eletrões) de forma a criar uma corrente elétrica. [31,32]

Existem diferentes tipos de células de combustível. As de baixa e média temperatura englobam células de combustível de membrana polimeria (PEMFC), células de combustíveis alcalinas (AFC) e células de combustível ácido fosfórico (PAFC). As de alta temperatura contemplam as células de combustível de carbonato fundido (MCFC) e células de combustível de óxido sólido (SOFC). Atualmente as células que se destacam são as PEMFC por gerarem maior potência por volume, são mais compactas e leves (devido à densidade de potência) e terem uma temperatura de operação (60-

70°C) que proporciona arranque rápido e a possibilidade de mudar rapidamente a potência de saída. [7,11,31,32] As principais aplicações destas células estão expressas na Tabela 1.1. [33]

Os desenvolvimentos associados têm vindo a crescer de tal forma, que já existe um comboio movido a hidrogénio, concessionado na Alemanha, utilizando células de combustível na sua constituição ao invés dos comuns motores de combustão. Esta nova tecnologia destaca-se por conseguir ultrapassar obstáculos que os carros movidos a hidrogénio detinham como a recarga do combustível. Este novo meio de transporte terá a capacidade de recarregar em cada estação, o que o torna prático.

Terá também a capacidade de percorrer distâncias até aos 800 km, a uma velocidade de 140 km/h, o que o torna em um meio de transporte mais lento que os convencionais. Contudo, não provocará emissão de qualquer tipo de poluentes para a atmosfera, o que se revela ser uma grande vantagem comparativamente aos restantes meios de transporte.

Tabela 1.1 Aplicações dos diferentes tipos de células de combustível

<b>PEMFC</b> <i>(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)</i>	<b>PAFC</b> <i>(Phosphoric Acid Fuel Cell)</i>	<b>MCFC</b> <i>(Molten Carbonate Fuel Cell)</i>	<b>SOFC</b> <i>(Solid Oxide Fuel Cell)</i>
Transportes Aeronaves Aplicações Portáteis Geração distribuída de eletricidade em casas e edifícios	Geração distribuída Industria Hospitais Escolas Aeroportos	Geração distribuída Geração distribuída para suporte à rede Industria Instituições governamentais Universidades Hospitais	Geração distribuída Cogeração Residencial Edifícios comerciais de pequena dimensão Instalações Industriais

## 1.2 Recurso Solar

A energia proveniente do Sol é considerada inesgotável e livre de impactos ambientais negativos. A luz solar que embate na superfície terrestre, cobrindo 0,16% desta, durante uma hora ( $1,2 \times 10^5$  TW) é maior do que aquela que é utilizada por todos os seres humanos, durante um ano, nas suas atividades diárias. Considerando estes dados e atendendo a que os sistemas de conversão de energia solar têm uma eficiência próxima de 10%, os mesmos poderiam fornecer cerca de 20 TW de potência, o que corresponde ao dobro da taxa de consumo de combustíveis fósseis. Comparando com outras energias renováveis, a solar destaca-se por ser a que apresenta os valores mais baixos de emissão de poluentes. As limitações a este recurso residem na impossibilidade de utilização do mesmo durante a noite, os altos investimentos associados, bem como o facto de ser preferencial que as centrais que empregam energia solar estejam situadas perto de cidades de forma a evitar perdas no transporte. [2,34]

### 1.2.1 Energia solar fotovoltaica

A energia solar fotovoltaica baseia-se na conversão direta de energia solar em energia elétrica utilizando equipamentos especializados denominados por células fotovoltaicas que, em conjunto, formam os painéis fotovoltaicos.

A energia fotovoltaica é uma das mais promissoras tecnologias emergentes. A instalação de tecnologias PV tem vindo a ser uma constante ao longo dos últimos anos e têm vindo a realizar-se cada vez mais progressos neste sentido com vista a fomentar a continuidade desta energia renovável. Em 2013 foram instalados sistemas com uma taxa de 100 megawatts de capacidade por dia e no início de 2014 a capacidade global total ultrapassou os 150 gigawatts. [35,36]

Prevê-se que em 2050, a utilização de PV contribuirá com 17% para a geração de eletricidade e 20 % para toda a eletricidade renovável, o que se irá refletir em uma diminuição de 4 giga toneladas de emissões de dióxido de carbono anualmente. Esta previsão aponta que a evolução dos mercados irá convergir com os custos de eletricidade, a partir de PV, com uma redução média de custos de 25 % até 2020, 45 % até 2030 e 65 % até 2050. [36]

Apesar das recentes quedas nos custos da eletricidade fotovoltaica, é necessário apoio político na maioria dos mercados para que estes possam chegar a níveis competitivos mas que não interfiram em alterações climáticas ou outros fatores ambientais. [35,36]

O fato de a energia solar fotovoltaica apresentar uma curva de aprendizagem bastante favorável, demonstra que se trata de uma boa aposta na utilização em sistemas modulares, como os apresentados no subcapítulo 1.1.4: Tecnologias de produção a partir de *Water Splitting*. [35,36]

## 1.2.2 Caraterísticas das células fotovoltaicas

O comportamento de um sistema fotovoltaico face à incidência de radiação solar é representado por uma curva caraterística de saída denominada por curva corrente-tensão ou curva IV. O aspeto típico desta curva pode ser visualizado na Figura 1.6. [37]

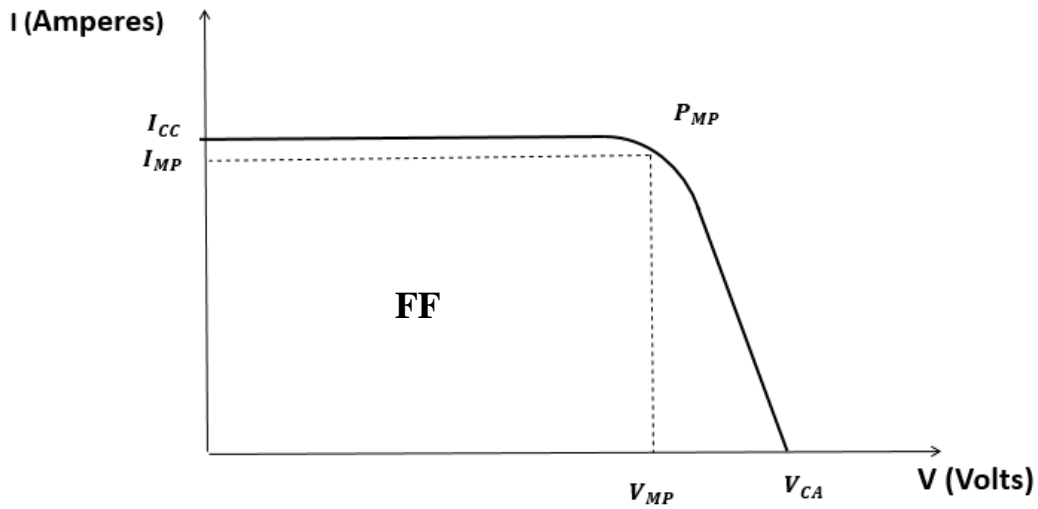


Figura 1.6: Comportamento típico de uma curva IV

Analisando a figura verifica-se que a corrente máxima obtida corresponde à corrente de curto-circuito ( $I_{CC}$ ) e que esta é alcançada para um valor nulo de tensão. No que diz respeito à tensão, esta atinge o seu máximo quando a corrente é nula, correspondendo à tensão de circuito aberto ( $V_{CA}$ ). É também possível observar o ponto de máxima potência ( $P_{max}$ ) que é alcançado para um determinado valor de corrente ( $I_{MP}$ ) e tensão ( $V_{MP}$ ) que se denominam de corrente e tensão nominal do sistema. A potência elétrica pode ser calculada:  $P = iV$ .

Outro parâmetro caracterizante de uma célula solar, denomina-se fator de preenchimento (*Fill Factor*, FF) tratando-se de medida que avalia o desempenho da célula solar definido pelo quociente entre o produto da  $I_{MP}$  e  $V_{MP}$  e o ponto de potência máxima, como se pode visualizar pela equação 1.16.

$$FF = \frac{I_{MP} \times V_{MP}}{I_{CC} \times V_{CA}} \quad (1.16)$$

Observando a Figura 1.6 visualiza-se, a picotado, a forma de um quadrado que representa o fator de preenchimento demonstrado na equação.

A curva IV de um sistema fotovoltaico pode variar por ação de um conjunto de fatores tais como a intensidade da radiação incidente, temperatura e irradiação. No primeiro caso, quanto menor for a intensidade da radiação, menor será a corrente de saída bem como menor a potência. No que diz respeito ao segundo, a temperatura, verifica-se que quanto maior for o seu valor menor será o valor da tensão de saída e, conseqüentemente, menor o valor de potência. Por último, o aumento da irradiação reflete-se em um aumento de temperatura das células o que provocará uma queda no valor de potência. [27,37]

Produção de H<sub>2</sub> a partir de água, em pequena escala, utilizando elétrodos de *Ni foam* com recurso a energia fotovoltaica

## 2. Capítulo – Conceção do Sistema Modular

A elaboração do presente trabalho recaiu na conceção de um sistema modular com uma estrutura semelhante à que foi apresentada no subcapítulo “Tecnologias de Produção a partir de *Water Splitting* (Figura 1.5)”. Para que a tecnologia mencionada seja bem-sucedida é necessário emparelhar, a nível prático e eletroquímico, o sistema PV com a célula eletrolítica. Deste modo, foi essencial desenhar, concessionar e fabricar ambos os sistemas, fotovoltaico e eletroquímico, de forma a obter um sistema uno.

O trabalho experimental realizado passou pelo desenho e conceção de um suporte PV bem como o fabrico de dois eletrolisadores, uma vez que o primeiro apresentou falhas irreversíveis.

### 2.1 Suporte Fotovoltaico

Foi então desenvolvido um painel fotovoltaico constituído por 8 pequenas células fotovoltaicas que podem ser ligadas em série ou em paralelo de acordo com a preferência do utilizador.

#### 2.1.1 Células Fotovoltaicas

Atendendo a que o potencial necessário para que ocorra a reação de *Water Splitting* é de 1,23 eV, a escolha das células foi feita tendo em conta este parâmetro. Dos vários tipos de módulos pesquisados, os que revelaram características mais favoráveis para a experiência foram as células ETM 300 - 0,5V, apresentando como características:

- Tensão de circuito aberto: 0,5 V;
- Corrente de curto-circuito: 0,3 A;
- Tamanho do Módulo: 32 x 60 x4 mm.



Figura 2.1: Célula ETM 300 - 0,5V

Para a conceção do painel foram utilizadas 8 células com as características apresentadas e formato exposto na Figura 2.1. Adquiriu-se este número com o propósito de as colocar em série e assim obter uma tensão de saída na ordem dos 4 V. Este valor revela-se algo superior ao necessário, 1,23 eV, devido ao facto de ser necessário ter um sobre potencial.

### 2.1.2 Preparação do Painel

Após a aquisição das células fotovoltaicas requeridas para a realização da futura experiência da eletrólise, foi imprescindível o fabrico de uma base que permitisse o manuseamento das mesmas. Como tal, decidiu-se que o suporte das 8 células solares seria uma placa de acrílico devido à sua estrutura robusta, leve e de fácil manejo. Esta ideia está projetada na Figura 2.2, em que para além do posicionamento dos 8 módulos é, também, possível observar os 16 terminais banana fêmea, idealizados de forma a permitir a conexão entre células, bem como as respetivas medidas, em que a placa de acrílico apresentou como medidas: 29 cm x 25 cm x 4 mm.

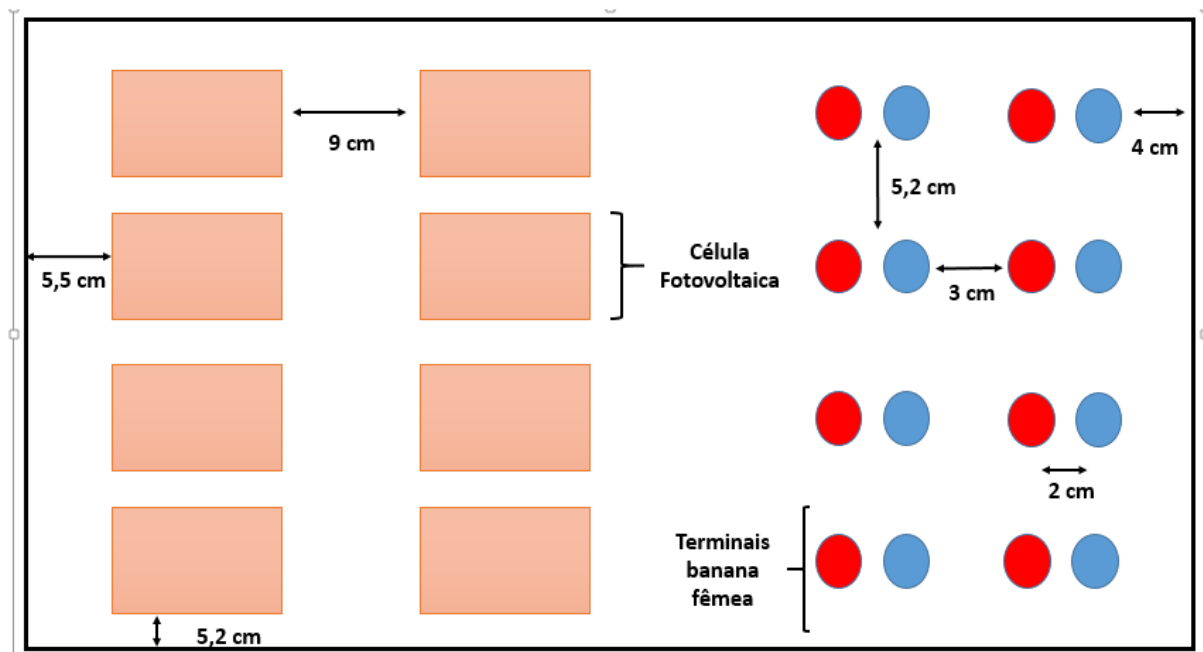


Figura 2.2: Esboço da placa de acrílico com as 8 células inseridas conjuntamente com os 16 terminais banana fêmea [37]

Com o objetivo de tornar o manuseamento do painel acessível e intuitivo, decidiu-se acrescentar à placa um transferidor com fio acoplado, de forma a precisar o ângulo de inclinação, e uma bússola para determinar a orientação. Por último, idealizou-se que a placa seria sustentada por um tripé com dois eixos de rotação, sendo assim possível manipular o painel em uma grande diversidade de possíveis direções.

### 2.1.3 Conceção do Painel

As células fotovoltaicas foram acopladas à placa através de velcro e a inserção dos restantes materiais, designadamente, a bússola, o transferidor, o tripé e as bananas fêmea, foi realizado por procedimentos oficiosos com o objetivo de ajustar todos os componentes do painel. Por fim, realizaram-se as ligações entre os terminais das células fotovoltaicas e as bananas fêmeas. [37] <sup>4</sup>



Figura 2.3: Painel Solar [34]

## 2.2 Sistema Eletroquímico

Após a criação do painel fotovoltaico, seguiu-se para a projeção de um eletrolisador que concretizasse o processo eletroquímico desejado. Um eletrolisador consiste numa célula farádica à qual é fornecida energia elétrica que irá ser convertida em energia química. A estrutura base de um eletrolisador é caracterizada por dois elétrodos mergulhados num eletrólito, em que os primeiros estão ligados por uma fonte externa de energia.

### 2.2.1 Elétrodos

Usualmente os elétrodos utilizados para este género de aplicações constituem-se por material inerte, normalmente platina ou aço inoxidável. No presente trabalho, optou-se por materiais diferentes no sentido de aumentar a eficiência das reações eletroquímicas, negligenciando-se a platina devido ao alto custo do material.

Com o intuito de ultrapassar um dos desafios na criação de sistemas modulares, que consiste no ajuste entre a corrente de saída das células solares e as baixas correntes registadas em sistemas de *Water Splitting*, optou-se pela utilização do material *Ni foam*. [27]

Relativamente ao cátodo, elétrodo no qual ocorre a redução do hidrogénio, optou-se pela utilização do material *Ni foam*. A escolha deste material baseou-se na sua estrutura porosa o que permite maior penetração do eletrólito no elétrodo, servindo como um catalisador à reação que ocorre no cátodo.

---

<sup>4</sup> O manuseamento do painel, pode ser feito seguindo o protocolo experimental “*Solar Panel Simulator*”(Anexo A).

Outros fatores favoráveis à escolha do material consistiram no facto de não ser muito dispendioso e apresentar elevada estabilidade sobre as condições experimentais apresentadas. Este material revela-se, também, de fácil manuseamento, devido à sua natureza porosa, e com alta condutividade elétrica, sendo capaz de concretizar a reação desejada com o potencial fornecido pelo sistema fotovoltaico. [27]

A conceção do eléctrodo negativo, cátodo, *Ni Foam*, (Sigma Aldrich), caracteriza-se por porosidade de 95%, espessura de 1,6 mm e densidade de 0,45 g/cm<sup>3</sup>.

No ânodo, optou-se por utilizar o material inerte *DSA*, *Dimensionally Stable anode*, (De Nora) constituído maioritariamente por titânio que, devido à sua estabilidade, não afeta a reação química. Uma vez que neste eléctrodo ocorre a geração de oxigénio, caso se utilizasse *Ni foam* poderia interferir com a natureza material do níquel, fixando-se nos seus poros, influenciando a reação de oxidação.

Os elétrodos apresentam uma grande interferência sobre corrente que flui durante o processo eletrolítico. Parâmetros como a área dos elétrodos e distância entre os mesmos influenciam significativamente a corrente que é registada no processo de *Water Splitting*. No caso do primeiro, quanto maior for a área de eléctrodo mergulhado no eletrólito, mais privilegiada é a reação dada no mesmo (seja de redução ou oxidação) originando um maior valor de corrente. [27] No que diz respeito ao fator distância entre elétrodos, à medida que esta aumenta, maior é a resistência oferecida à passagem da corrente o que se reflete numa queda do seu valor.

## 2.2.2 Eletrólito

A escolha do eletrólito é de extrema importância visto que este deve permitir a passagem de iões de um polo da célula para o outro. Se a passagem de cargas for feita num sentido diferente ao desejado a performance da célula fica seriamente afetada. O eletrólito deve apresentar uma espessura o mais reduzida possível de forma a não oferecer resistência à passagem dos iões.

As reações *redox* características do processo de eletrólise, apresentadas no capítulo 1, ocorrem em meio alcalino posto que se o meio for ácido podem suceder semirreações, que conduziriam ao desgaste dos elétrodos.

No presente estudo apurou-se que o meio no qual os elétrodos estão inseridos, devido à sua constituição, não afeta a estabilidade da corrente ao longo do tempo sendo comprovado que a acidez do meio pode contribuir para uma maior eficiência do processo de produção de H<sub>2</sub>. [27]

Deste modo, optou-se por um eletrólito constituído maioritariamente por Sulfato de Sódio, 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e por uma pequena percentagem de Hidróxido de Sódio, 0,01 M de NaOH, sendo que o segundo se trata da componente alcalina da solução (pH=12). O cálculo das massas dos constituintes do eletrólito pode ser visualizado no Anexo B, onde se obteve um pH de solução de 9,1.

A escolha do eletrólito, também, se mostrou viável no sentido em que a reação deste com os elétrodos selecionados não desenvolve reações competitivas com aquelas que ocorrem no cátodo e no ânodo. No cátodo, poderia ocorrer a redução do Na<sup>+</sup>, ou então a formação de óxidos de níquel. No entanto, o valor do potencial existente neste polo é mais baixo que o potencial das possíveis reações competitivas, ocorrendo primordialmente a reação de redução do H<sup>+</sup> e impedindo as possíveis reações secundárias. Relativamente ao ânodo, a única possível reação competitiva poderia ser a oxidação do sódio, no entanto, esta reação apresenta um potencial bastante superior ao potencial de oxidação da reação de eletrólise não se tornando um problema.

### 2.2.3 Estrutura do Eletrolisador 1

As partes integrantes do eletrolisador construído são:

- Dois elétrodos;
- Eletrólito;
- Cilindro central do material acrílico *perspex* onde se desenvolvem as principais reações;
- Separador de gases do material acrílico *perspex* de forma a evitar a mistura de gases gerados na eletrólise;
- Mangueiras de borracha com o objetivo de transportar os gases formados.
- Dois borbulhadores, que têm como função facilitarem a observação dos gases formados;

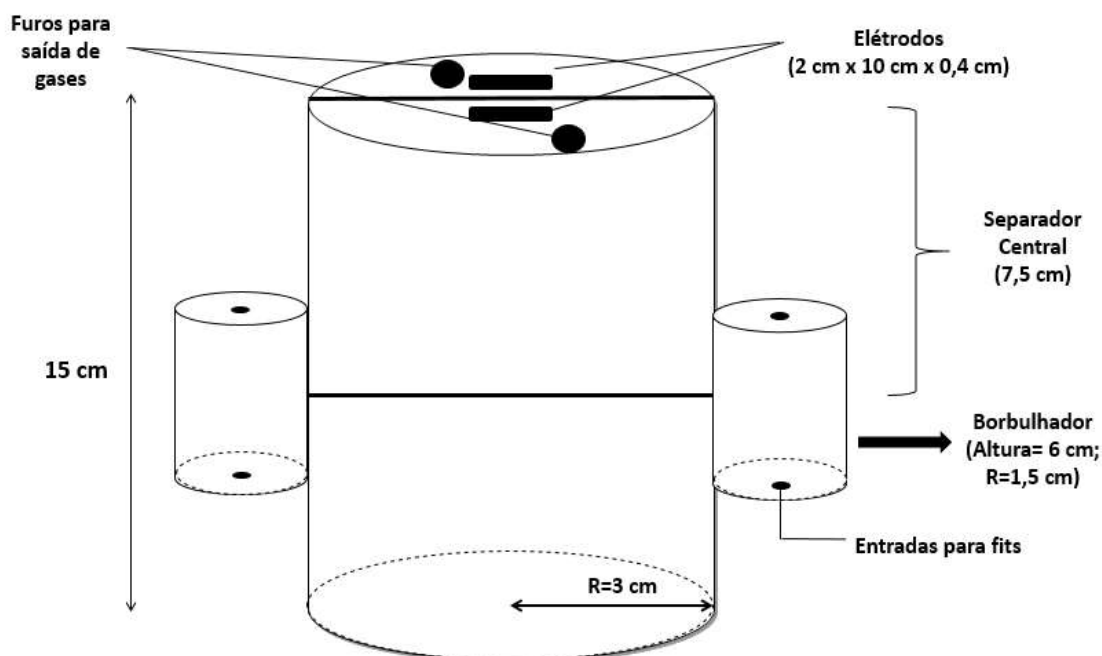


Figura 2.4: Esboço do Eletrolisador 1

O cilindro central funciona como suporte de toda a estrutura, é eficaz no isolamento dos gases e de fácil construção, devido ao material de acrílico. Este encontra-se ligado a duas tampas: uma inferior que funciona como a base do equipamento, colada ao cilindro, e uma tampa superior, removível, na qual está anexado o separador central, os dois elétrodos e os dois cotovelos, onde serão inseridas mangueiras de borracha para a saída dos gases, Figura 2.4. As mangueiras são posteriormente ligadas aos borbulhadores, situados nas partes laterais do cilindro central, para onde seguem os gases após a sua geração.

No que diz respeito à área dos elétrodos optou-se por criar uma área geométrica de 49,6 cm<sup>2</sup>. A escolha da área baseou-se no trabalho relatado por Shannon A. Bonke et al. [27], o qual apresenta um caso de estudo bastante similar ao presente, onde se verifica uma relação de proporcionalidade direta entre a área do eletrodo e a corrente de *water splitting* registada.

Dado que no presente caso, a fonte será de 4 volts e uma corrente de 300 mA fez sentido a utilização de uma área de elétrodos de 49,6 cm<sup>2</sup>. Também o facto de se pretender concessionar um eletrolisador de pequenas dimensões e de fácil manuseio contribuiu para a decisão da área.

Escolhidas as medidas dos elétrodos decidiu-se que o cilindro central apresentaria um diâmetro de 6 cm, tampa e base, e uma altura de 15 centímetros. Os elétrodos, acoplados à tampa, encontram-se distanciados por 2 centímetros, estando o separador central entre eles e espaçado a 1 centímetro de cada. A medida do separador central toma o valor de 7,5 centímetros de altura, ocupando assim, metade do cilindro central. Por último, os borbulhadores apresentam um diâmetro de 3 centímetros e uma altura de 6 centímetros, localizados na parte lateral do cilindro. Os borbulhadores têm ligados a si dois cotovelos: um na sua base por onde entram os gases formados, através de manguieiras de borracha, e outro no topo por onde os mesmos saem para serem, posteriormente, retidos. A Figura 2.4, apresenta o esboço do eletrolisador bem como as respetivas medidas. Pelo Anexo C pode-se visualizar o aspeto final do eletrolisador.

Após a construção, procedeu-se ao teste do eletrolisador utilizando uma fonte de potência (Anexo C). O teste foi realizado, aplicando-se uma diferença de potencial de 4,0 V (uma vez que se trata do potencial máximo que o sistema PV montado previamente pode fornecer) observando-se a evolução de oxigénio no ânodo e de hidrogénio no cátodo tal como seria de esperar.

No entanto, a geração de gás no ânodo revelou-se bastante superior à verificada no cátodo, não obedecendo, desta forma, à estequiometria da reação da eletrólise (equação 1.5) a qual indica que produção de hidrogénio deve ser o dobro da do oxigénio. Averiguando-se a origem do obstáculo, concluiu-se que o problema residia no separador central que não impediu a passagem do gás hidrogénio devido à elevada volatilidade que este apresenta, provocando, desta forma, a mistura de gases produzidos. Após várias tentativas verificou-se sempre a passagem de H<sub>2</sub> e portanto optou-se por outra estratégia de eletrolisador.

## 2.2.4 Estrutura do Eletrolisador 2

A criação da nova célula assentou numa estrutura bastante diferente comparativamente à primeira. Com a nova geometria foi possível realizar a captura separada de gases produzidos no processo da eletrólise.

A nova célula, caracterizada por geometria em “U” é composta por dois tubos de vidro nas extremidades, separadas por uma estrutura em forma de copo, do mesmo material.

Em cada um dos tubos foram colocados os dois elétrodos, o de *Ni foam* e *DSA*, que por sua vez tiveram que ser recortados, passando a ter uma área geométrica de 37,6 cm<sup>2</sup> ao contrário dos iniciais 49,6 cm<sup>2</sup>, de forma a ser possível introduzi-los na geometria destes tubos.

Posteriormente colocou-se uma rolha de borracha em cada tubo com o propósito de evitar fugas dos gases gerados para o exterior. Em cada rolha isoladora dois furos serviram para a saída de gás e outro, mais estreito, para a fixação do eletrodo à rolha bem como elaborar a ligação elétrica externa ao sistema, sendo esta ligação feita através de um fio elétrico de níquel (Figura 2.5).

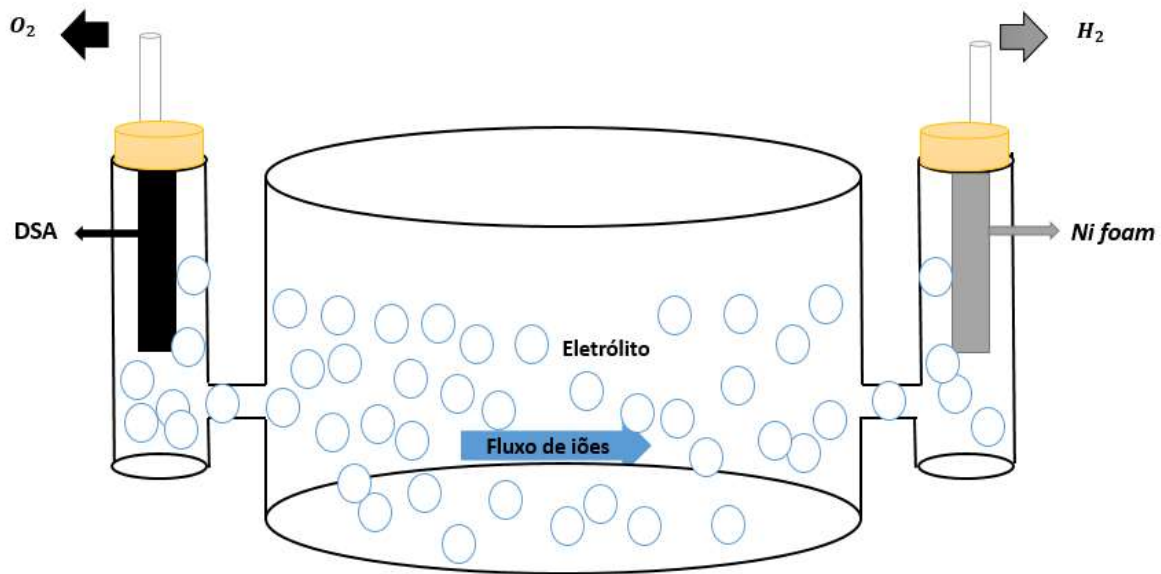


Figura 2.5: Esboço do Eletrolisador 2

Atendendo a que o novo eletrolisador apresentou uma geometria com maior volume, relativamente ao primeiro, tornou-se necessário o acréscimo de 0,2 litros de eletrólito. O mesmo foi inserido na forma cilíndrica entre os tubos o que possibilitou a passagem de corrente entre os elétrodos e execução das reações *redox* e, posteriormente, a formação individual dos gases  $H_2$  e  $O_2$ . É possível visualizar o trabalho experimental realizado no Anexo C.

### 3. Capítulo - Caraterização eletroquímica dos sistemas

Após o desenho, conceção e fabrico do sistema PV e eletrolisador, procedeu-se ao teste dos mesmos de forma a analisar a sua viabilidade e compatibilidade tendo em vista a criação de um sistema uno.

#### 3.1 Fonte PV

As caraterísticas de todo o sistema PV foram estudadas passando por algumas fases. No que diz respeito às oito células fotovoltaicas testou-se, individualmente, cada uma delas para se traçar as suas curvas IV bem como retrair todos os parâmetros indispensáveis das mesmas, nomeadamente:  $P_{max}$ ,  $V_{mp}$ ,  $I_{mp}$ ,  $V_{CA}$ ,  $I_{CC}$  e FF. Para o estudo de todas as células foi utilizado o *LED Solar Simulator VeraSol*, que permitiu experimentar todas as células com as condições de 1 Sol, nomeadamente, com potência incidente de  $1 \text{ kW/m}^2$  e valor padrão de espessura da atmosfera de 1.5 (AM 1.5G). Para ser exequível traçar as curvas IV utilizou-se um potencióstato da marca KEITHLEY e modelo 6514. O procedimento para a aquisição das curvas IV dos módulos solares encontra-se no Anexo D.

O painel fotovoltaico foi igualmente testado no entanto, atendendo à sua dimensão, revelou-se incompatível com o simulador *VeraSol*, tendo-se utilizado um foco de 400 W, a uma distância de cerca de 12 cm do painel, onde foi possível retirar os parâmetros desejados e compará-los com os expectáveis. O foco em questão consistiu em uma lâmpada de halogénio, da marca ZHONGFA, caracterizada pela geração de um espectro contínuo de luz onde a energia emitida corresponde a 85 % da zona infravermelho, 15-20% da zona visível e menos de 1 % para a ultravioleta.

### 3.1.1 Curvas IV dos módulos solares

Observando a Figura 3.1 visualiza-se as curvas IV de cada um dos módulos. O traçado das curvas teve em conta a área de cada uma delas, 19,2 cm<sup>2</sup>, onde a exposição da corrente obtida está representada por unidade de área, ou seja, em densidade de corrente, J.

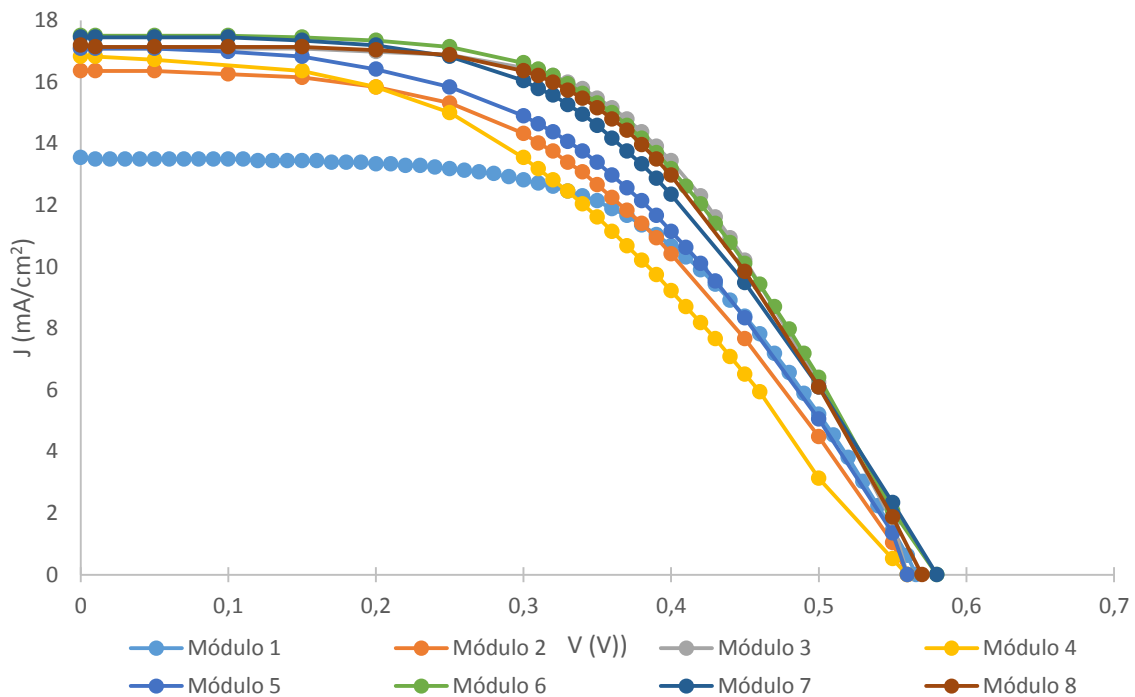


Figura 3.1: Curvas IV dos oito módulos solares

Analisando a Figura 3.1 observa-se que a curva característica ao módulo 1 é a que apresenta alguma diferença relativamente às outras, nomeadamente, no que diz respeito ao valor de corrente de curto-circuito,  $I_{CC}$ , não sendo, no entanto, um valor muito discrepante.

No seguimento da caracterização de cada módulo, retiraram-se os parâmetros  $V_{CA}$ ,  $I_{CC}$ ,  $V_{MP}$  e  $I_{MP}$  de cada célula, calculando-se depois a potência máxima e o FF correspondentes, ilustrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros representativos de cada célula Fotovoltaica

<i>Nº de Célula</i>	<i>P<sub>máx</sub></i> (mW)	<i>V<sub>MP</sub></i> (V)	<i>I<sub>MP</sub></i> (mA)	<i>V<sub>CA</sub></i> (V)	<i>I<sub>CC</sub></i> (mA)	<i>FF</i>
<i>1</i>	83	0,37	220	0,56	260	0,56
<i>2</i>	86	0,34	250	0,56	310	0,49
<i>3</i>	105	0,37	280	0,56	330	0,57
<i>4</i>	79	0,33	230	0,56	320	0,44
<i>5</i>	89	0,36	260	0,56	330	0,49
<i>6</i>	104	0,36	290	0,58	340	0,53
<i>7</i>	98	0,35	280	0,58	330	0,50
<i>8</i>	103	0,37	280	0,57	330	0,55
<i>Média</i>	93,77	0,36	261	0,57	319	0,52
<i>Desvio Padrão</i>	10,3	0,02	26	0,01	25,3	0,04

Examinando a Tabela 3.1 verifica-se que não existe uma discrepância significativa entre os valores em todos os parâmetros, o que era expeável uma vez que as todas as células possuíam as mesmas características. Atendendo a este facto, a ligação entre células torna-se viável.

### 3.1.2 Curva IV do Painel

Seguidamente ao teste das 8 células, as mesmas foram colocadas em série, constituindo o painel fotovoltaico descrito no subcapítulo 2.1, com o objetivo de obter uma tensão de saída na ordem dos 4 V e uma corrente de saída na ordem dos 300 mA. No entanto, dado que o painel foi testado em condições distantes das ideais obtiveram-se valores inferiores. Como tal, procedeu-se à simulação da curva IV esperada, a partir da curva IV obtida pelo módulo 1, e a mesma foi comparada com a real.

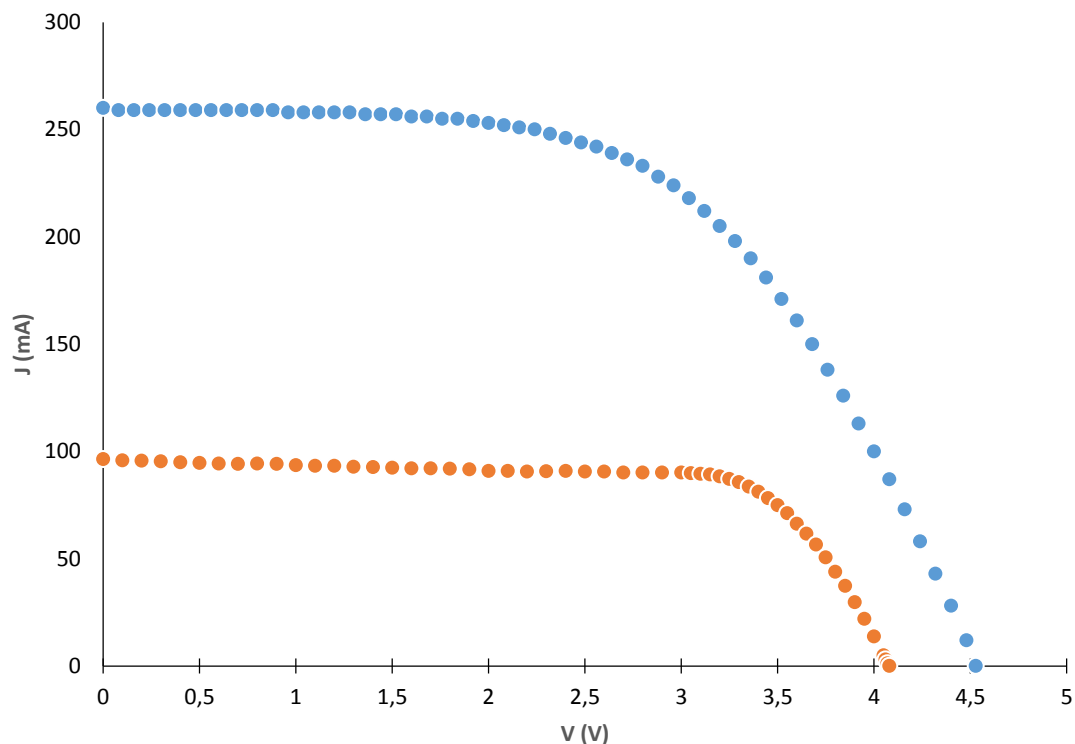


Figura 3.2: Comparação entre a Curva IV esperada, a cor azul, com a Real, a cor laranja

A Figura 3.2 apresenta a comparação entre a Curva IV esperada, a cor azul, com a Real, a cor laranja. Observando a figura pode se afirmar que, visualmente, ambas as curvas apresenta um comportamento semelhante, verificando-se que a grande diferença entre estas reside nos valores obtidos de corrente, onde os valores obtidos são consideravelmente mais baixos que os esperados. Esta diferença pode ser justificada com o fato de se ter utilizado um foco, devido à impossibilidade de se trabalhar em condições padrão.

Tal como foi realizado anteriormente para os módulos solares, procedeu-se à recolha e cálculo dos parâmetros associados a cada curva, como se pode visualizar na Tabela 3.2

Tabela 3.2: Comparação entre os parâmetros obtidos das curvas IV Esperada e Real

	<b>P<sub>máx</sub> (mW)</b>	<b>V<sub>MP</sub> (V)</b>	<b>I<sub>MP</sub> (mA)</b>	<b>V<sub>CA</sub> (V)</b>	<b>I<sub>CC</sub> (mA)</b>	<b>FF</b>
<b>Valores Esperados em 1000 W/m<sup>2</sup>, AM1.5G</b>	<b>663</b>	<b>2,96</b>	<b>224</b>	<b>4,53</b>	<b>260</b>	<b>0,56</b>
<b>Valores Obtidos</b>	<b>283,4</b>	<b>3,25</b>	<b>87,2</b>	<b>4,08</b>	<b>96,4</b>	<b>0,72</b>

## 3.2 Célula eletrolítica

Tal como a fonte PV, também o eletrolisador foi analisado nas suas características eletroquímicas. Para este estudo elaborou-se, primeiramente, a curva de polarização da reação de eletrólise e aplicou-se um parâmetro de distância entre elétrodos. Por último, procedeu-se ao traçado das curvas de polarização de cada um dos elétrodos, a fim de se avaliar o comportamento destes no eletrólito aplicado.

### 3.2.1 Curva de Polarização da Célula Eletrolítica

O primeiro ensaio realizado consistiu na elaboração da curva de polarização da reação eletroquímica onde foi utilizado, como fonte, um potencióstato em laboratório (modelo GPS-3030D) variando-se a tensão até 4,0 V, na medida que é o valor máximo que o painel fotovoltaico pode fornecer. Durante o ensaio, a célula foi colocada sobre uma placa de agitação com o intuito de promover a passagem da corrente entre elétrodos. A Figura 3.3, apresenta os valores de densidade de corrente, em função da tensão aplicada. Considerando a área dos elétrodos, o valor máximo de corrente verificado foi de 53 mA.

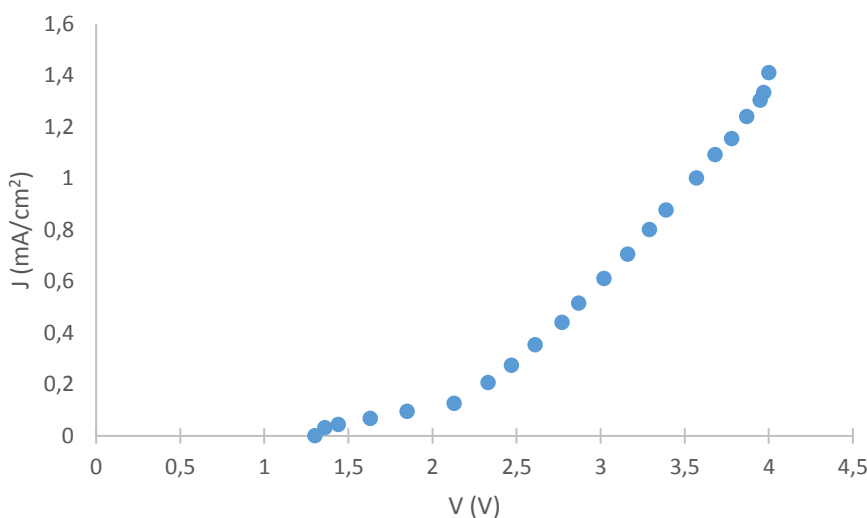


Figura 3.3: Ensaio 1: Curva de Polarização da Célula

### 3.2.2 Aplicação do parâmetro distância entre elétrodos

Tendo em conta que o valor máximo de corrente da reação de eletrólise, de 53 mA, se distanciava consideravelmente do valor máximo de corrente fornecido pelo PV, 87,2 mA (Tabela 3.2), e visto que estes valores devem ser o mais próximos possíveis para o futuro emparelhamento dos sistemas elaborados, tornou-se essencial aumentar o valor de corrente registada na reação eletrolítica para se aproximar da corrente de saída da fonte PV. Como foi referido anteriormente, o método mais viável para que tal aconteça reside no aumento da área dos elétrodos ou então a aproximação dos mesmos.

Na medida em que existiu impossibilidade de aumento de área dos elétrodos, devido à estrutura da célula que não tinha capacidade de suporte deste acréscimo, procedeu-se à aproximação destes. Neste sentido, foram realizados mais 3 ensaios com diferentes valores de distância entre elétrodos, designadamente, 10,5 cm, 8 cm e 6,5 cm, sendo o último, o valor de aproximação máximo alcançável. A separação entre elétrodos no primeiro ensaio tomou o valor de 15,5 cm, sendo esta, a distância característica da geometria original da célula.

### 3.2.2.1 Trabalho experimental

Visto que a célula já tinha uma estrutura preconcebida, para que a aproximação de elétrodos fosse realizada, utilizaram-se alguns materiais disponíveis em laboratório para a elaboração do estudo. Os novos materiais consistiram em um frasco de plástico, de forma cilíndrica semelhante à dos tubos de vidro dos extremos da célula, e um suporte universal. A parte superior do frasco foi destapada, onde uma das rolhas com um dos elétrodos acoplado, o DSA, substituiu a tampa. Na parte inferior do frasco foi feito um corte, com o objetivo de facilitar a penetração entre o eletrólito e o elétrodo bem como verificar reação de oxidação nesse polo da célula. O tubo foi colocado num suporte universal e, em seguida, foi mergulhado no eletrólito onde, manualmente se foi aproximando o tubo, que continha o DSA, ao elétrodo de *Ni foam*, que se manteve estático durante todo o estudo (Figura 3.4).

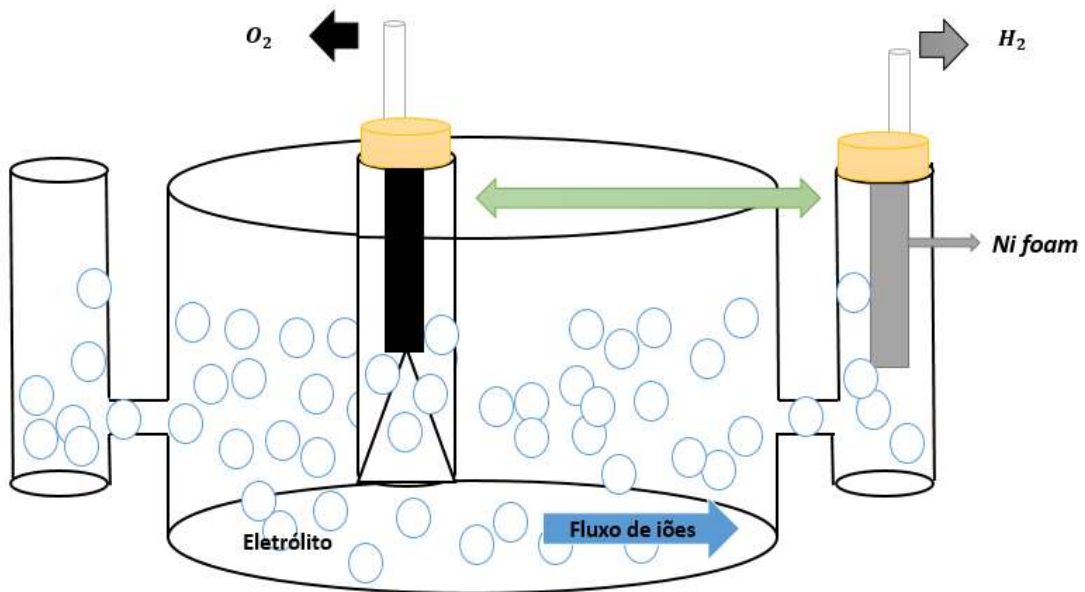


Figura 3.4: Esquema da aproximação entre elétrodos

No Anexo C, é possível visualizar imagens relativas à modificação da célula.

### 3.2.2.2 Ensaio 2

Elaborou-se, então, um novo ensaio onde foi avaliado o comportamento da reação eletrolítica, aplicando três valores de distância entre elétrodos. Observando a Figura 3.5 é possível visualizar as curvas de polarização relativas aos três valores de distância, 10,5, 8 e 6,5 cm, bem como a curva de polarização relativa ao ensaio 1 com uma distância de 15,5 cm.

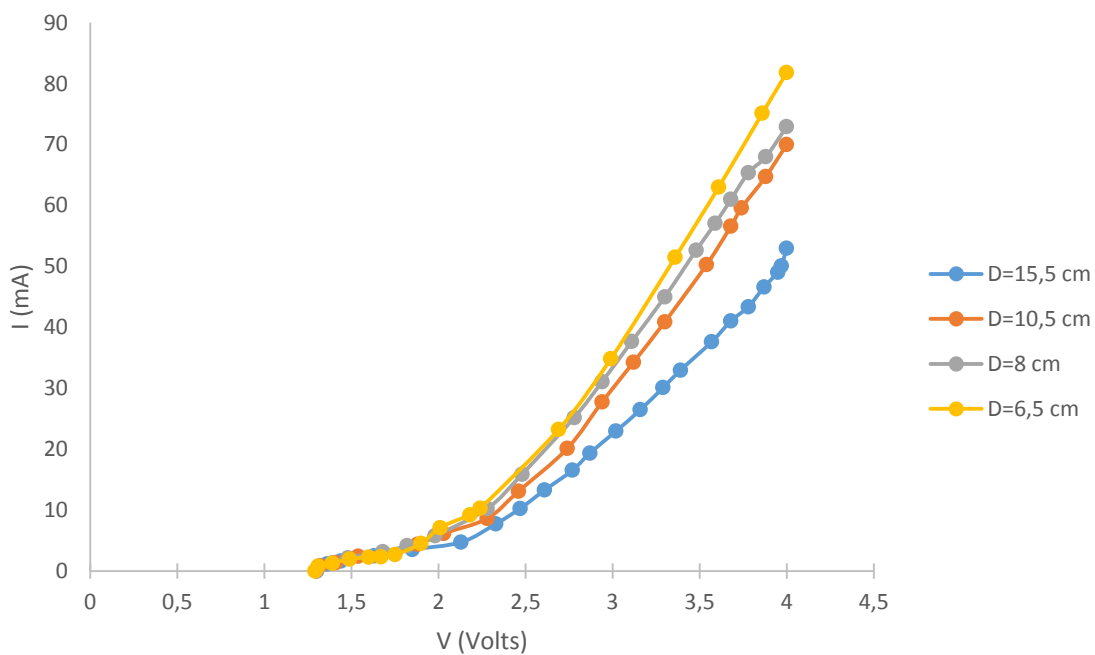


Figura 3.5: Curva de Polarização para cada distância entre elétrodos

O primeiro valor de distância entre elétrodos considerado foi de 10,5 cm, (a cor laranja). A curva de polarização foi traçada utilizando metodologia análoga à do ensaio 1, o qual corresponde à curva azul. Para este ensaio verificou-se logo um aumento da corrente registada sendo o seu valor nominal de 70 mA.

Subsequentemente, utilizando o mesmo processo, considerou-se nova distância com o valor de 8 cm, em que a curva de polarização toma a cor cinzenta, cujo valor de corrente nominal foi de 73,93 mA.

O valor máximo de aproximação possível, tendo em conta a estrutura da célula, foi de 6,5 cm, em que a curva de polarização associada está representada a cor amarela. O valor de corrente nominal registado neste último ensaio tomou o valor de 81,79 mA.

### 3.2.3 Curvas de Polarização dos elétrodos

Com o intuito de tornar mais rigoroso o estudo das reações *redox*, procedeu-se à caracterização da curva de polarização para o elétrodo de *Ni foam*, onde ocorre a redução do H<sup>+</sup>, e DSA, em que acontece a formação de oxigénio. O principal objetivo deste procedimento consistiu na avaliação do comportamento de cada elétrodo no eletrólito escolhido. Para tal, foi utilizada uma célula de 3 entradas, com ligações distintas. A primeira, ligada ao elétrodo de trabalho, DSA ou *Ni foam* (com uma área geométrica de 4,6 cm<sup>2</sup>). A segunda ao elétrodo de referência, nomeadamente um elétrodo saturado de calomelanos. A terceira ligada ao contra elétrodo, sendo este último uma rede de platina de maior área. A célula conteve, também, o eletrólito utilizado (Anexo C).

Ligando a célula a um potencióstato, modelo CHI604D, traçaram-se as curvas de polarização para cada elétrodo.

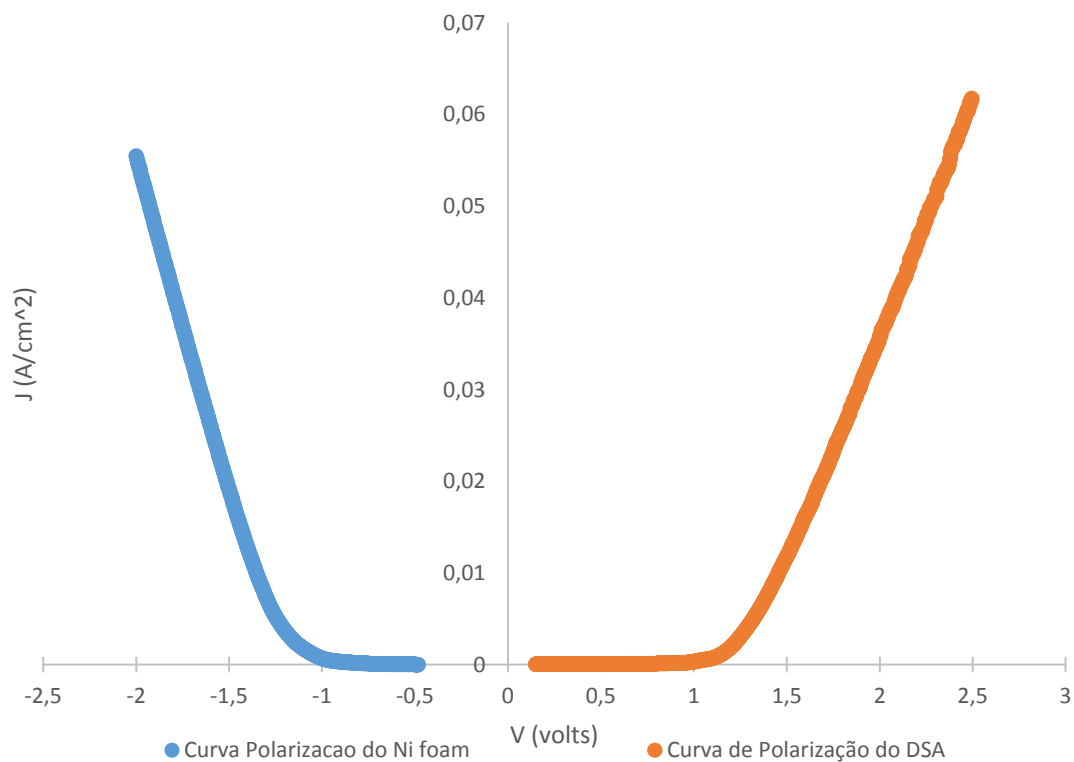
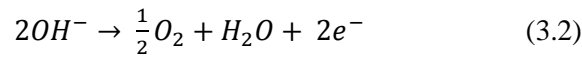


Figura 3.6: Curvas de Polarização do *Ni foam* e do DSA

Repara-se pela curva de polarização do *Ni foam*, a azul, que a reação de redução do hidrogénio (equação 3.1) começa a desenvolver-se quando se atinge um potencial de, aproximadamente, 1,23 V tal como esperado. Dado que se trata do polo negativo da célula, onde ocorre a redução do H<sup>+</sup>, os valores de correntes apresentados estão em módulo. Esta curva de polarização revela o valor da densidade de corrente em função do potencial negativo do elétrodo.



Pela Figura 3.6 observa-se, também, a curva de polarização relativa ao polo positivo da célula, onde ocorre a formação de O<sub>2</sub> (equação 3.2), no material *DSA*.



Analisando ambas as curvas de polarização, denota-se que a correspondente ao do *Ni foam*, cor azul, Figura 3.6, apresenta uma velocidade de reação bastante superior quando comparada com a do *DSA*, cor laranja. Após a visualização das curvas mergulhou-se um pedaço de tamanho reduzido de *DSA* no eletrólito verificando-se um aumento significativo de corrente no processo de eletrólise. Dado fenómeno, pôde ser justificado pelo fato de a área real de *DSA* ser bastante inferior à do *Ni foam*, devido à porosidade apresentada por este último. Foi então possível constatar que o *DSA* limitou significativamente a corrente obtida no processo de eletrólise, questão que não foi possível ultrapassar em laboratório uma vez que a estrutura geométrica da célula não permitia o aumento do tamanho do eletrodo onde ocorre a oxidação.

### 3.3 Emparelhamento dos Sistemas

Para que a criação do sistema uno seja realizada, a corrente de saída do PV deve ser igual, ou maior, à que o sistema eletrolítico necessita para as suas reações *redox*. Para que a eficiência deste sistema seja máxima, o eletrolisador deve trabalhar à potência máxima do sistema PV. Como tal procedeu-se à elaboração de uma interseção entre a curva IV do painel e as curvas de polarização para as diferentes distâncias entre eletrodos, Figura 3.7, com o intuito de aferir a melhor compatibilidade de sistemas desenvolvidos.

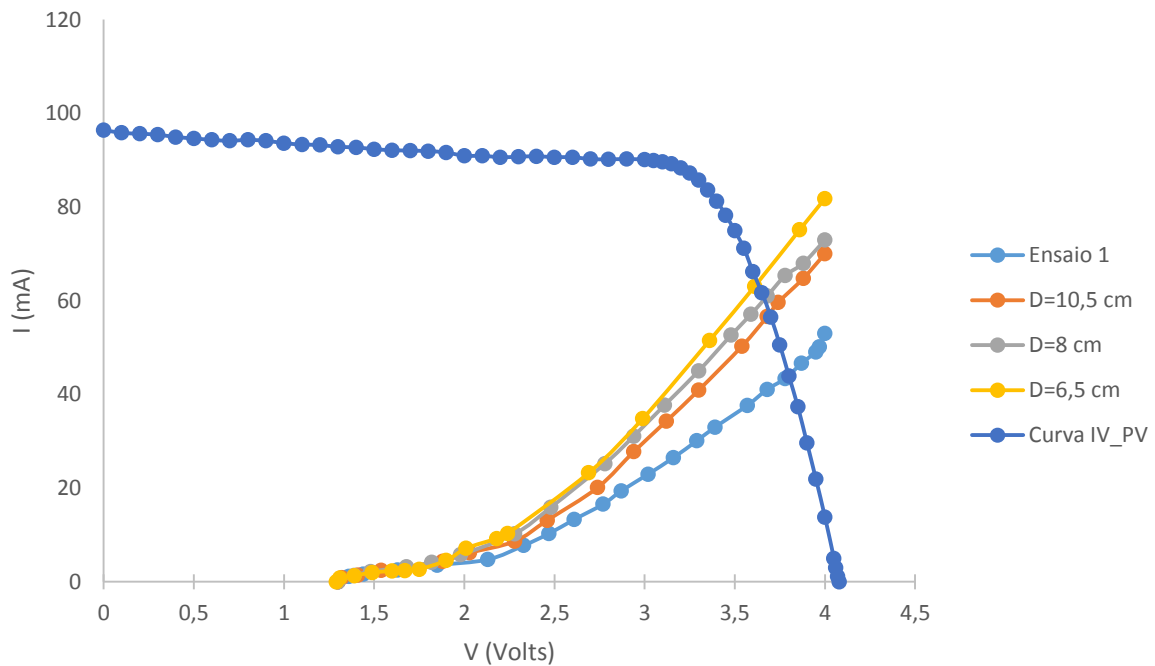


Figura 3.7: Interseção entre curva IV e curvas de polarização obtidas

A Figura 3.7 apresenta as curvas de polarização relativas ao ensaio 1, a azul claro, para uma distância entre elétrodos de 10,5 cm, a cor de laranja, de 8 cm, a cor cinzenta e de 6,5 cm, a cor amarela. É também possível notar a curva IV real obtida pelo painel, a azul-escura.

Estudando a Figura 3.7, denota-se que todas as curvas de polarização assumem um comportamento, visualmente, semelhante e que todas apresentam um valor idêntico de potencial de arranque das reações de eletrólise. Este valor é de, aproximadamente, 2,0 Volts com um valor de corrente associado na ordem dos 7,0 mA, com exceção da curva referente ao ensaio 1, a azul mais claro, que apresenta os valores mais baixos de corrente. Consegue-se, também, observar que o sistema PV é compatível com todos os ensaios desenvolvidos uma vez que ocorre interseção da curva IV com todas as curvas de polarização. No entanto, verifica-se que nenhum dos ensaios atinge o valor máximo de corrente,  $I_{mp}$ , atingido pelo PV, onde a curva de polarização relativa à distância 6,5 cm, a cor amarela, é a que se aproxima mais deste valor.

De forma a tornar mais clara a percepção entre a proximidade entre correntes elaborou-se a Tabela 3.3, onde são apresentados os valores máximos de corrente do painel e dos ensaios.

Tabela 3.3: Valores máximos de correntes obtidos

	<b>PV</b>	<b>Ensaio 1</b>	<b>D= 10,5 cm</b>	<b>D= 8 cm</b>	<b>D = 6,5 cm</b>
<b><math>I_{mp}</math> (mA)</b>	<b>87,2</b>	<b>53</b>	<b>69,99</b>	<b>73,93</b>	<b>81,79</b>
<b><math>V_{mp}</math> (V)</b>	<b>3,25</b>	<b>4,0</b>	<b>4,0</b>	<b>4,0</b>	<b>4,0</b>

Observando a Tabela 3.3, confirma-se que para a menor distância entre elétrodos, 6,5 cm, é exibido valor de corrente nominal mais próximo do valor de  $I_{mp}$  do sistema PV.

Os valores da corrente na interseção, dos dois sistemas, correspondem a valores diferentes de tensão. Porém, a interseção da curva de polarização a uma distância de 6,5 cm com a curva IV do painel é a que indica um valor mais alto e próximo da corrente nominal da fonte PV, ou seja, valor de corrente em que o painel trabalha à sua potência máxima, nomeadamente, 283,4 mW.

Examinando a Figura 3.8, referente à interseção da curva IV com a curva de polarização relativa à distância de 6,5 cm, repara-se que o emparelhamento dos sistemas ocorre a uma corrente de 63,03 mA e tensão de 3,61 Volts, ou seja, que o eletrolisador concessionado anteriormente pode funcionar em conjunto com o painel mas apenas para estes valores de corrente e tensão, respetivamente.

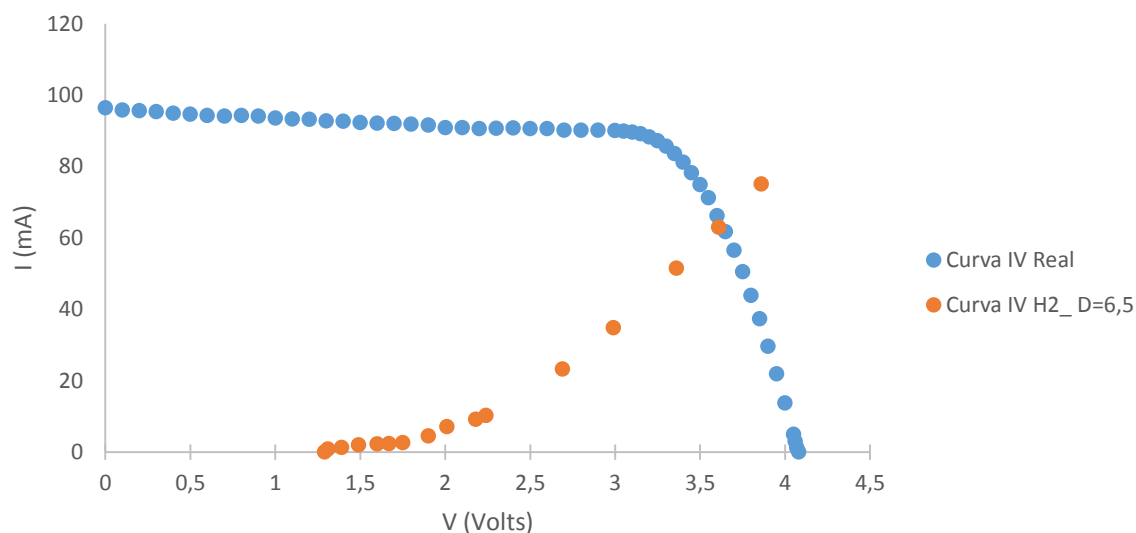


Figura 3.8 : Emparelhamento entre Curva IV real e curva de polarização para menor distância entre elétrodos

## 4. Capítulo – Produção de H<sub>2</sub>

Após a caracterização eletroquímica dos sistemas, procedeu-se à averiguação da taxa de produção de hidrogénio produzido. Dado que se constatou que a menor distância entre elétrodos se reflete em valores mais altos de corrente, realizaram-se dois novos testes. O primeiro consistiu na avaliação da taxa de produção de hidrogénio quando os elétrodos estão mais afastados, o que corresponde à estrutura original na célula eletrolítica, e um segundo com a aproximação máxima entre elétrodos.

### 4.1 Medição volumétrica do gás produzido

O volume de gás de hidrogénio produzido na célula eletrolítica foi registado utilizando-se uma pipeta graduada de 5 ml, com erro de 1%, na qual foi inserida água de forma a preencher todo o espaço disponível na mesma. Seguidamente, a pipeta foi acoplada à mangueira de saída de gás de H<sub>2</sub>, elétrodo de *Ni foam* (Figura 4.1).

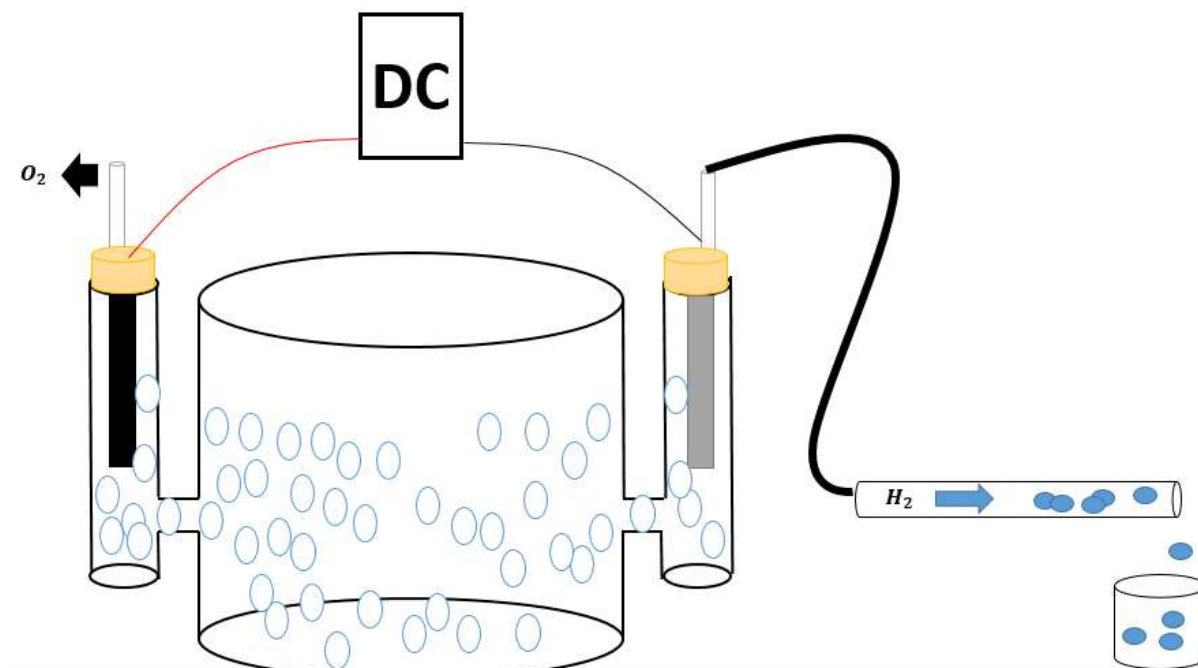


Figura 4.1: Processo experimental para obtenção do valor de Hidrogénio produzido

Dado que o gás de hidrogénio foi conduzido diretamente para a pipeta, através da mangueira, observou-se o gás a impulsionar a saída de água, conseguindo-se visualizar o volume de gás produzido enquanto se contabilizava tempo.

## 4.2 Resultados obtidos na produção de $H_2$

A experiência realizada foi feita tendo em conta, novamente o parâmetro distância, onde se elaboraram dois ensaios correspondentes à maior e menor distância entre elétrodos.

### 4.2.1 Ensaio 3

A Figura 4.2 apresenta os valores relativos à produção de  $H_2$ , em função do tempo, quando a distância de elétrodos é a maior, ou seja 15,5 cm, (linha a cor de laranja) correspondente à geometria normal da célula e com uma proximidade máxima entre elétrodos, nomeadamente, de 6,5 cm (linha azul)

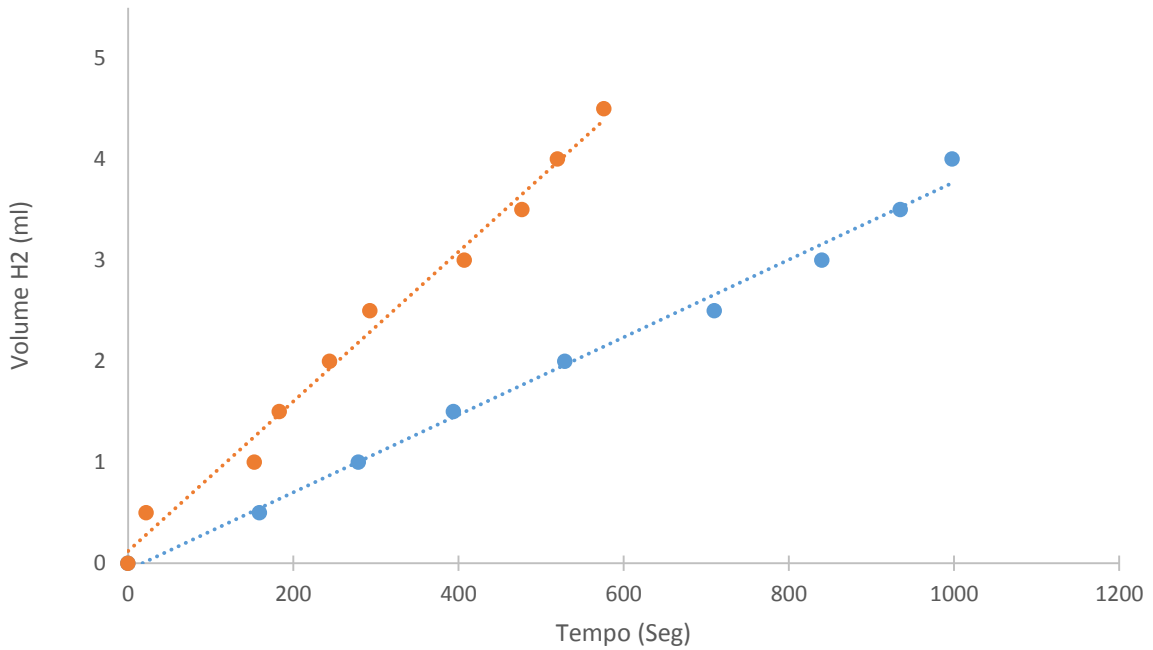


Figura 4.2: Taxa de produção de hidrogénio para a distância maior, a cor azul, e menor, a cor laranja, entre elétrodos

As equações associadas para cada uma das retas podem ser descritas como:

$$V(t)_{15,5} = 0,0039 t \quad (4.1)$$

$$V(t)_{6,5} = 0,0073 t \quad (4.2)$$

Em que a equação 4.1 traduz a taxa de produção de H<sub>2</sub> em função do tempo para uma maior distância entre elétrodos, tomando um valor de 0,0039 ml/segundo, e a equação 4.2 para a menor distância entre elétrodos onde o valor da taxa de produção é de 0,0073 ml/segundo.

Apura-se que para uma maior proximidade entre elétrodos, se obtém uma maior taxa de gás produzido.

Pelas tabelas 4.1 e 4.2 distinguem-se os valores registados para a maior e menor distância entre elétrodos.

Tabela 4.1: Valores referentes à maior distância entre elétrodos

Volume de H <sub>2</sub> produzido (ml)	Tempo (Min,Seg)	Tempo (Seg)	Corrente (mA)
0,5	2,39	159	52,64
1	4,39	279	52,61
1,5	6,34	394	51,57
2	8,49	529	52,37
2,5	11,5	710	52,97
3	14	840	52,95
3,5	15,35	935	52,98
4	16,38	998	53,04

A corrente registada durante todo o processo de produção manteve-se praticamente constante, com um erro de 0,01 mA, com um valor médio de 52,64 mA.

Tabela 4.2: Valores referentes à menor distância entre elétrodos

Volume de H <sub>2</sub> produzido (ml)	Tempo (Min,Seg)	Tempo (Seg)	Corrente (mA)
0,5	0,22	22	82,37
1	2,33	153	82,18
1,5	3,03	183	82,18
2	4,04	244	82,02
2,5	4,53	293	82,05
3	6,47	407	81,75
3,5	7,57	477	81,83
4	8,4	520	81,78
4,5	9,36	576	81,79

Os valores de corrente registado ao longo de todo o processo não apresentaram grande discrepância entre eles assinalando-se um valor médio de corrente de 81,94 mA.

Comparando as tabelas, depreende-se que quando a distância entre elétrodos é menor, exibem-se valores mais altos de corrente, o que se traduz numa taxa de produção de hidrogénio, também, superior.

### 4.3 Cálculo dos Rendimentos

Tendo em conta a 1ª lei de *Faraday*, a lei de *Avogadro* e a equação de redução do H<sup>+</sup> é possível calcular os rendimentos dos ensaios realizados anteriormente.

Equação da redução do Hidrogénio:



A 1ª lei de *Faraday* defende:

$$Q = i \times t \quad (4.4)$$

Onde Q representa a quantidade de cargas elétricas presentes na reação, sendo desta forma o resultado do produto entre a corrente (i) com o tempo (t). Esta unidade é expressa em coulomb, a corrente e amperes e o tempo em segundos.

Por esta lei, tem-se ainda conhecido o valor da constante de *Faraday*:

$$\text{Constante de Faraday} = 96\,485 \text{ C/mol} = 1.6 \times 10^{19} \text{ C} * 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Esta constante exprime a quantidade de carga elétrica presente para cada 1 mol de eletrões.

Segundo a lei de *Avogadro*, em condições *PTN*, pressão e temperatura constantes, uma mole de gás ocupa 22,4 litros.

### 4.3.1 Rendimento para D = 15,5 cm

Com os resultados obtidos anteriormente referentes à distância máxima entre eletrodos, procedeu-se primeiramente ao cálculo da carga através da 1ª Lei de Faraday:

$$Q = i \times t \Leftrightarrow Q = 52,64 \times 998 \Leftrightarrow Q = 52534 \text{ mC} \Leftrightarrow Q = 53 \text{ C}$$

Dado que, pela equação de redução observada, são necessários dois eletrões para a formação do H<sub>2</sub>, o valor da constante de Faraday é multiplicado por 2:

$$\text{Constante de Faraday} = 2 \times 96485 \Leftrightarrow \text{Constante de Faraday} = 192970 \text{ C/mol} \Leftrightarrow \text{Constante de Faraday} = 1,9 \times 10^5 \text{ C/mol}$$

Por último, tendo em conta que se está a trabalhar com ml sabe-se que, pela constante de *Avogadro*, idealmente 1 mol de gás corresponderá a 22 400 ml.

Considerando todos os valores apresentados, calcula-se o volume de gás esperado, para as condições de trabalho, através de uma regra de três simples:

$$\frac{1,9 \times 10^5 \text{ C/mol}}{53 \text{ C/mol}} = \frac{22\,400 \text{ ml/mol}}{V_{H_2, \text{teor}}} \Leftrightarrow V_{H_2, \text{teor}} = 6,1 \text{ ml}$$

Relacionando o valor de volume teórico e real de H<sub>2</sub> obtido calcula-se o rendimento final:

$$\eta_{15,5} = \frac{V_{H_2, \text{real}}}{V_{H_2, \text{teor}}} \Leftrightarrow \eta_{15,5} = \frac{4 \text{ ml}}{6,1 \text{ ml}} \Leftrightarrow \eta_{15,5} = 66\%$$

### 4.3.2 Rendimento para D = 6,5 cm

Utilizando um método análogo ao anterior,

$$Q = i \times t \Leftrightarrow Q = 81,79 \times 576 \Leftrightarrow Q = 47111,04 \text{ mC} \Leftrightarrow Q = 47,11104 \text{ C}$$

$$\text{Constante de Faraday} = 1,9 \times 10^5 \text{ C/mol C/mol}$$

$$\frac{1,9 \times 10^5 \text{ C/mol}}{47,11104 \text{ C/mol}} = \frac{22\,400 \text{ ml/mol}}{V_{H_2, \text{teor}}} \Leftrightarrow V_{H_2, \text{teor}} = 5,5 \text{ ml}$$

$$\eta_{6,5} = \frac{V_{H_2, \text{real}}}{V_{H_2, \text{teor}}} \Leftrightarrow \eta_{6,5} = \frac{4,5 \text{ ml}}{5,47 \text{ ml}} \Leftrightarrow \eta_{6,5} = 82,3 \%$$

### 4.3.3 Rendimento vs Distância

Tabela 4.3: Rendimento vs Distância

<i>Distância (cm)</i>	<b>6,5</b>	<b>15,5</b>
$\eta$ (%)	82,3	66

Os resultados anteriores demonstram que quando a distância entre elétrodos é menor, aumenta o rendimento. O valor obtido, bastante confortável, de 82,3 % já era expectável uma vez que se tratava do ensaio cujos valores de corrente eram mais altos, expressando a relação de proporcionalidade direta entre a corrente de *Water Splitting* e o rendimento.

## 5. Capítulo – Eficiência do Sistema Modular

A avaliação da viabilidade do emparelhamento dos dois sistemas projetados anteriormente teve como base o cálculo do SFE, *Solar energy to Fuel Efficiency*, demonstrado pela equação 5.1, onde se relaciona o potencial de *Water Splitting* (1,23 V), a corrente de *Water Splitting* obtida ( $I_{ws}$ ), o rendimento farádico ( $\eta_{FE}$ ) e a potência incidente ( $P_{in}$ ). A equação 5.2 apresenta o cálculo da potência incidente, onde o fator PCE representa a eficiência do painel solar, *Power Conversion Efficiency*.

$$SFE = \frac{1.23 V \cdot I_{ws} \cdot \eta_{FE}}{P_{in}} \quad (5.1)$$

$$P_{in} = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{PCE} \quad (5.2)$$

Devido à inexistência de reações competitivas no processo de eletrólise da água, considerou-se o rendimento farádico máximo. Desta forma, o cálculo do SFE pôde ser descrito como:

$$SFE = \frac{1.23 V \cdot I_{ws}}{V_{mp} \cdot I_{mp}} \cdot PCE \quad (5.3)$$

Em que o parâmetro PCE foi calculado segundo a expressão:

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (5.4)$$

O PCE foi calculado primeiramente, tendo em conta o valor de potência máxima do painel, estando o valor da potência expresso na Tabela 3.2, e o valor da potência incidente ao painel.

Relativamente à potência incidente ao painel, se este tivesse trabalhado às condições de 1 sol, seria de esperar uma corrente de curto-circuito na ordem dos 300 mA. No entanto, dado que se obteve uma corrente de 96 mA, uma vez que se utilizou uma fonte de luz, pôde assumir-se que a corrente obtida foi cerca de 1/3 da corrente que seria de esperar caso o painel estivesse exposto a 1 sol. Como tal, é possível assumir que a potência incidente esteve nas condições de 0,3 Sol.

Dado que 1 sol corresponde a 1000 W/m<sup>2</sup>, 0,3 Sol correspondem a 300 W/m<sup>2</sup>. Considerando, a área total dos módulos solares, 0,01536 m<sup>2</sup>, calculou-se a potência incidente no painel, multiplicando estes dois valores, obtendo-se um valor de 4,61 W.

$$PCE = \frac{0,2834 W}{4,61 W} \cdot 100 \leftrightarrow PCE = 6,1 \%$$

Transcrevendo a equação 5.4, substituindo os parâmetros de potência máxima e incidente, obteve-se um valor de, aproximadamente, 6 %.

Tendo em consideração o valor do PCE, procedeu-se ao cálculo do SFE, em que os valores de corrente e tensão nominal estão indicados na Tabela 3.3 e a corrente de *Water Splitting* visualizada na Figura 3.8.

$$SFE = \frac{1.23 V \cdot 0,06303 A}{3,25 V \cdot 0,0872 A} \cdot 0,061 \leftrightarrow SFE = 0,016$$

$$SFE \sim 2\%$$

## 6. Capítulo – Discussão e Conclusão

Comparando o valor de SFE com outros estudos já realizados no mesmo âmbito, aproximadamente de 24 %, verifica-se que este representa um valor baixo. Analisando a equação 5.3, denota-se que o valor de PCE tem influência no resultado do SFE, sendo esta a principal diferença quando se confronta com outros ensaios, onde a maioria utiliza concentradores solares. A utilização de concentradores reflete-se em valores de PCE na ordem dos 22 %, ou seja, valor cerca de 4 vezes superior ao obtido no presente caso, justificando assim os altos valores de SFE's quando comparados ao conseguido.

Outra razão que levou a um valor baixo de eficiência foi o facto de o emparelhamento dos dois sistemas, solar e eletroquímico, não ocorrer à potência máxima do painel. Examinando, novamente, a equação 5.3, visualiza-se o rácio entre a corrente de *Water Splitting* e a corrente nominal do painel. Para que o valor de SFE seja o máximo possível, é fundamental que os valores de ambas as correntes sejam o mais próximos possível. Tal aproximação entre correntes passa por uma otimização do sistema, o que pode ser feito de duas formas:

1. Aumentando a área dos elétrodos ou, no presente caso, ajustando a área real do DSA à área real do *Ni foam*. Desta forma, atinge-se valores mais altos de corrente na reação de eletrólise, sendo possível alcançar o valor de corrente nominal do painel. (Figura 6.1, seta laranja)
2. Diminuindo a área das células solares, o que levará a uma redução da corrente gerada pelas mesmas, permitindo uma aproximação à corrente de *Water Splitting*. (Figura 6.1), seta azul

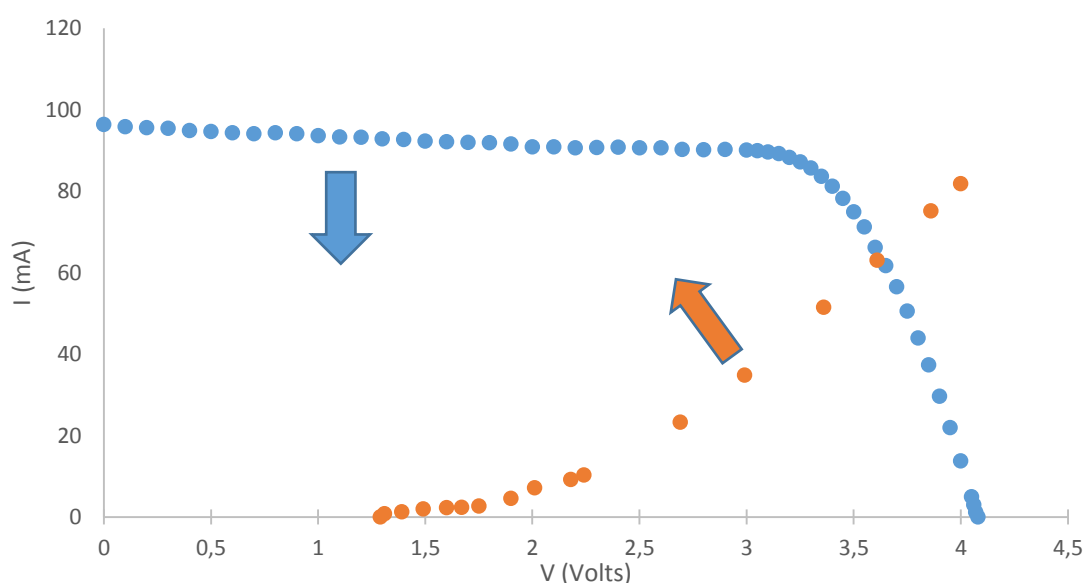


Figura 6.1: Otimização do Sistema Modular

O principal objetivo da presente dissertação passou pela conceção de um sistema modular onde ocorresse produção de hidrogénio, tendo-se verificado a sua concretização.

No futuro, poder-se-á alcançar valores mais favoráveis de SFE através da otimização do presente sistema, ou então passando pela conceção de um outro sistema onde a área elétrodos seja ampliada e a distância, entre estes, minimizada.

No que diz respeito à fonte PV, deve-se privilegiar a utilização de concentradores solares, uma vez que estes apresentam um valor de PCE bastante superior aos que foram utilizados no presente trabalho.

A utilização de H<sub>2</sub> como vetor energético é bastante aliciante para um futuro limpo e sustentável pelo que se deve apostar em tecnologias que garantam a sua produção eficiente.

## Bibliografia

- [1] Craig A. Grimes et al., *Light, Water, Hydrogen - The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*, 2007, p. 13.
- [2] Krishnan Rajeshwar et al., *Solar Hydrogen Generation - Toward a Renewable Energy Future*, 2007.
- [3] Jianwei Ren et al., “Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review,” *International journal of hydrogen energy*, pp. 1-23, 2016.
- [4] Magdalena Momirlan et al., "The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for ac leaner planet," *International Journal of hydrogen energy*, vol. 30, p. 795–802, 2005.
- [5] Michael Ball et al., “The Hydrogen Economy - Vision or reality?,” *ELSEVIER*, vol. 40, pp. 7903-7919, 2015.
- [6] Gregorio Marbán et al., “Towards the hydrogen economy ?,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, p. 1625–1637, 2007.
- [7] “Hydrogen energy and Fuel Cells - a vision our future,” *European Comission's High Level group*, 2003.
- [8] Craig A.Grimes et al., *Light, Water, Hydrogen*, Pennsylvania State , 2007, pp. 17-18.
- [9] T. roadmap, “Hydrogen and fuel Cells,” *International Energy Agency*, 2016.
- [10] Pavlos Nikolaidis et al., “A comparative overview of hydrogen production processes,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 597-611, 2015.
- [11] Paula Costa, “Armazenamento e Transporte de Hidrogénio,” em *Cadeira de Hidrogénio*, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2014.
- [12] A. Ersoz, “Investigation of hydrocarbon reforming processes for,” *international journal of hydrogen energy*, vol. 33, p. 7084–7094, 2008.
- [13] Trevor L. LeValleya et al., “The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 30, p. 16983–17000, 2014.
- [14] NazimMuradov, “Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, p. 1165–1175, 2001.
- [15] Jeffrey R. Bartels et al. a, “An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n.º 16, p. 8371–8384, 2010.
- [16] Holladay et al., “An overview of hydrogen production technologies,” *Catalysis Today*, vol. 139, p. 244–260, 2009.
- [17] “A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO<sub>2</sub> capture and storage Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies,” *Kay Damen, Martijn van Troost, Andre ´ Faaij, Wim Turkenburg*, vol. 32, p. 215–246, 2006.
- [18] Prakash Parthasarathy et al., “Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield - A review,” *Renewable Energy*, vol. 66, pp. 570-579, 2014.
- [19] Yildiz Kalinci et al., “Biomass-based hydrogen production: A review and analysis,” *international journal of hydrogen energy*, vol. 34, p. 8799–8817, 2009.
- [20] Rossmeisl et al., “Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces,” *Chemical Physics*, vol. 319, p. 178–184, 2005.

- [21] Kai Zeng et al., “Recent progress in alkaline water eletrolysis for hydrogen production,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, p. 307–326, 2010.
- [22] M.Gandía et al., *Renewable Hydrogen Technologies :Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, Elsevier , 2013.
- [23] Sylvain Fremaux et al., “An experimental study on hydrogen-rich gas production via steam gasification of biomass in a research-scale fluidized bed,” *Energy Conversion and Management*, vol. 91, p. 427–432, 2015.
- [24] A. Rosen et al., “Advances in hydrogen production by thermochemical water decomposition: A review,” *Energy*, vol. 35, n.º 2, p. 1068–1076, 2010.
- [25] H. Ahmada et al., “Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43, pp. 599-610, 2015.
- [26] K. Maeda, “Photocatalytic Water Splitting using semiconductor particles: History and recente developments,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 12, pp. 237-268, 2011.
- [27] S. Shannon A. Bonke et al., “Renewable fuels from concentrated solar power: towards practical artificial photosynthesis,” *Energy & Environmental Science*, vol. 8, pp. 2791--2796 , 2015.
- [28] Ilgi Karapinar Kapdan et al., “Bio-hydrogen production from waste materials,” *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 38, p. 569–582, 2006.
- [29] “Hydrogen production by biological processes: a survey of literature,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, p. 13–28, 2001.
- [30] N. Zhevago, “Other methods for the physical storage of hydrogen,” *Compendium of Hydrogen Energy*, vol. 2, pp. 189-218, 2016.
- [31] Billur Sakintuna et al., “Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, p. 1121 – 1140, 2007.
- [32] D. o. C. Engineering, “The hydrogen economy,fuel cells and electric cars,” *Technology in Society*, vol. 25, p. 455–476, 2003.
- [33] “The Local,” 20 Setembro 2016. [Online]. Available: <https://www.thelocal.de/20160920/first-alstom-hydrogen-train-at-berlin-innotrans-tradeshaw>. [Acedido em 22 Dezembro 2016].
- [34] R. Edward Linacre, “Climate, data and resources: A reference and guide,” *International Journal of Climatology*, vol. 1c3, p. 814–815, 1993.
- [35] R. M. Castro, “Energias Renováveis e Produção Descentralizada,” INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO , Lisboa, 2002.
- [36] I. A. o. Energy, “Technology Roadmap - Solar Photovoltaic Energy,” 2014.
- [37] J. Neto et al. , “Produção de hidrogénio diretamente a partir de energia solar,” Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2015.
- [38] Craig A. Grimes et al., *Light, Water, Hydrogen - The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*, 2007, pp. 10-11.
- [39] B. Gupta et al., *Hydrogen Fuel- Production, Transport and Storage*, 2008.
- [40] BP, “Statistical Review of World Energy,” 2005.
- [41] J. Verne, *A ilha misteriosa*, 1874.
- [42] C. Harding, 1875.

## Anexos

### Anexo A – Protocolo de Manuseamento do Painel Simulator

# PROTOCOLO DE MANUSEAMENTO

## *Solar Panel Simulator*

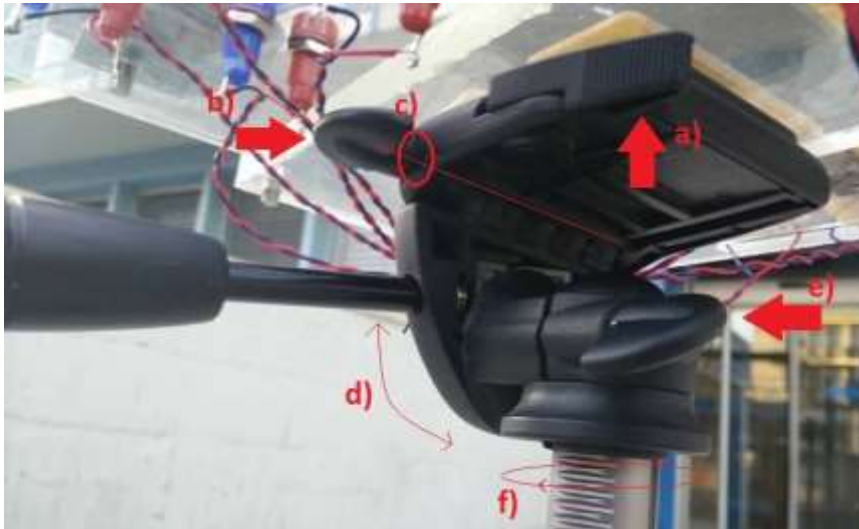


O “*Solar Panel Simulator*”, para além da placa de acrílico, é composto essencialmente por cinco componentes: o conjunto das 8 células solares de 0,5V cada, o tripé, a bússola, o transferidor com fio, os cabos e as tomadas de ligação. O tripé permite ajustar a placa de acrílico para diversos ângulos e orientações, assim como a elevação. A bússola indica a orientação da placa. O transferidor indica o ângulo de inclinação das células e os cabos de ligação permitem efetuar diversas configurações, consoante a experiência. Todo o material deve ser manuseado com cuidado.

## 1 – Tripé

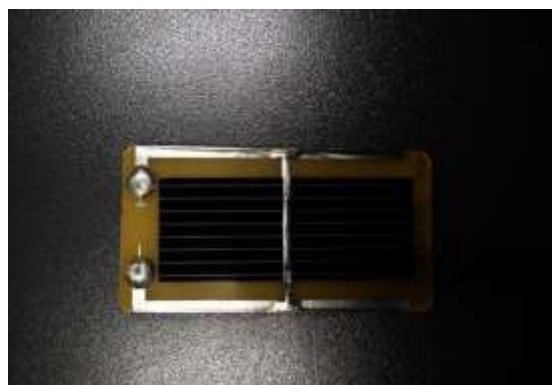
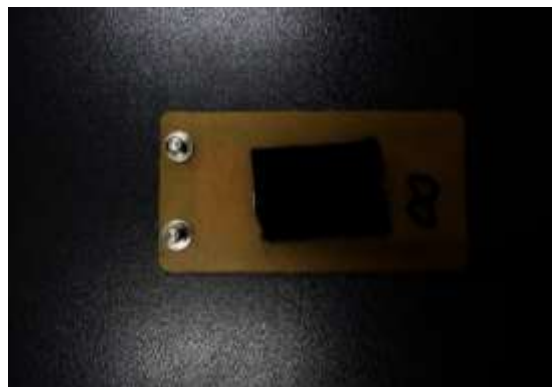


Na imagem acima apresenta-se a estrutura inferior do tripé. Analisando a bolha de nível assinalada com a) verifica-se se o tripé se encontra corretamente colocado na horizontal. Através dos manípulos b), c) e d) é possível regular a elevação da coluna marcada com e).



Nesta imagem encontra-se a componente superior do tripé. Através da patilha assinalada com a) é possível retirar a placa do tripé. Com o manípulo b) ajusta-se a inclinação lateral do painel no eixo marcado com c). Rodando a pega assinalada com x ajusta-se a inclinação no ângulo marcado com d). Este deve ser o método utilizado uma vez que o transferidor permite verificar o ângulo registado com esta inclinação. A orientação da placa no eixo f) pode ser ajustada desapertando o manípulo e).

## 2 – Células



As células são algo frágeis, pelo que devem ser manuseadas com bastante cuidado.

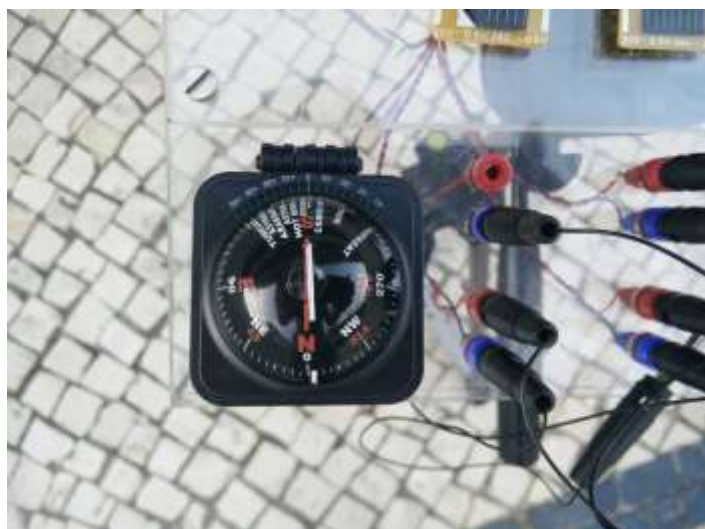
As células estão afixadas na placa através de velcro, pelo que se deve ter cuidado na sua remoção e utilização.

### 3 – Transferidor



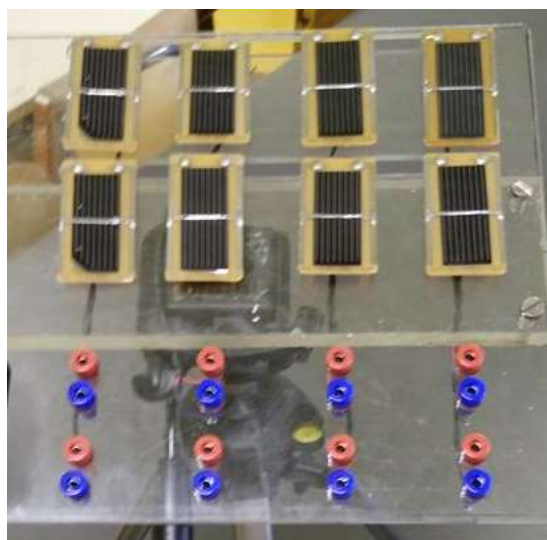
Como se verifica, o transferidor encontra-se acoplado à placa do lado esquerdo do utilizador. O ângulo de inclinação mede-se no próprio transferidor através de um fio pendurado.

### 4 - Bússola



Uma vez que a placa deve ser utilizada com o manípulo de regulação da inclinação virado para o utilizador, a orientação na bússola é tirada no ponto 0. É também possível verificar se a placa se encontra na horizontal através da bolha no interior da bússola.

## 6 – Bananas



Nas imagens acima representadas encontram-se as células solares e as ligações correspondentes, organizadas pela mesma sequência, tal como um fio de ligação com duas pontas de banana macho. Os negativos encontram-se marcados a azul e os positivos a vermelho. Estes fios permitem efetuar diversas configurações.

## Anexo B – Cálculo das massas do eletrólito

Considerando um volume de 0,5 litros de eletrólito, dado que a capacidade do eletrolisador projetado aproxima-se deste valor, procedeu-se ao cálculo das massas através das equações segundo as equações:

$$C \left[ \frac{\text{mol}}{\text{litro}} \right] = \frac{n \text{ (n}^\circ \text{ de mles)}}{V \text{ (litros)}} ; \quad (\text{B.1})$$

$$n \text{ (n}^\circ \text{ de mles)} = \frac{m \text{ (g)}}{M \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} ; \quad (\text{B.2})$$

$$C \left[ \frac{\text{mol}}{\text{litro}} \right] = \frac{m \text{ (g)}}{M \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) * V \text{ (litros)}}. \quad (\text{B.3})$$

Conhecendo o valor das massas molares dos compostos molares, através da tabela periódica dos elementos, sendo estes  $M [\text{H}] = 1,00794 \sim 1 \text{ g/mol}$ ,  $M [\text{Na}] = 22,9897 \sim 23 \text{ g/mol}$ ,  $M [\text{S}] = 32,066 \sim 32 \text{ g/mol}$  e  $M [\text{O}] = 15,9994 \sim 16 \text{ g/mol}$ , foi possível obter os valores das massas molares dos compostos:  $M [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 142 \text{ g/mol}$  e  $M [\text{NaOH}] = 40 \text{ g/mol}$ . Tendo em conta as equações B.1, B.2 e B.3, preparou-se o eletrólito diluindo em água 35,5 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 0,2 g de  $\text{NaOH}$  até perfazer o volume de 0,5 litros com o auxílio de um agitador magnético. O PH da solução obtida teve o valor de 9,1.

## Anexo C – Trabalho Experimental

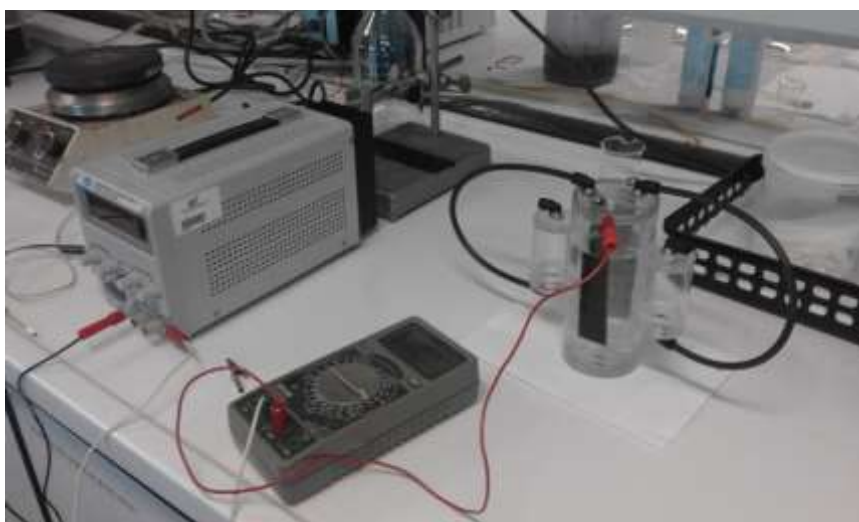


*Tampa do eletrolisador 1 com os dois elétrodos acoplados*

Produção de H<sub>2</sub> a partir de água, em pequena escala, utilizando elétrodos de *Ni foam* com recurso a energia fotovoltaica



*Eletrolisador 1*



*Eletrolisador 1 ligado à fonte de alimentação*

Produção de  $H_2$  a partir de água, em pequena escala, utilizando elétrodos de *Ni foam* com recurso a energia fotovoltaica



*Célula em U*



*Pólo da célula com tubo para saída de gases e fio de níquel*



*Eletrolisador 2 com elétrodo de Ni foam à direita e DSA à esquerda*



*Suporte universal com novo tubo para variar a distância entre elétrodos*



Figura 1: Medição volumétrica do gás



Figura 2: Célula de três entradas com eletrodo de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho

Anexo D – Protocolo Experimental *VeraSol* e Potencióstato

# Protocolo Experimental

## *VeraSol* & Potenciostato



Maria Gabriela Pinto Larcher Martins da Silva

## Simulador VeraSol

1. Ligar equipamento (quando está em modo *off* todas as faixas têm a cor laranja):



### 2. Condições Padrão:

- *Intensity CAL* → *Default* (Simulador fornece a energia correspondente a 1 sol = 1 Kw / m<sup>2</sup>);

Para se obter este valor, deve-se premir o botão “Intensity CAL” durante 3 segundos;



Produção de H<sub>2</sub> a partir de água, em pequena escala, utilizando elétrodos de *Ni foam* com recurso a energia fotovoltaica

- *Spectrum* → AM 1,5 G (define o comprimento do percurso óptico directo através da atmosfera da Terra, expressa como uma proporção em relação ao comprimento de percurso vertical para cima, isto é, no zénite. AM1.5: 1,5 atmosfera espessura, corresponde a um ângulo de zenital solar  $z = 48,2^\circ$ . AM1.5 é útil para representar a média anual global para latitudes médias).



- **Calibração do equipamento**

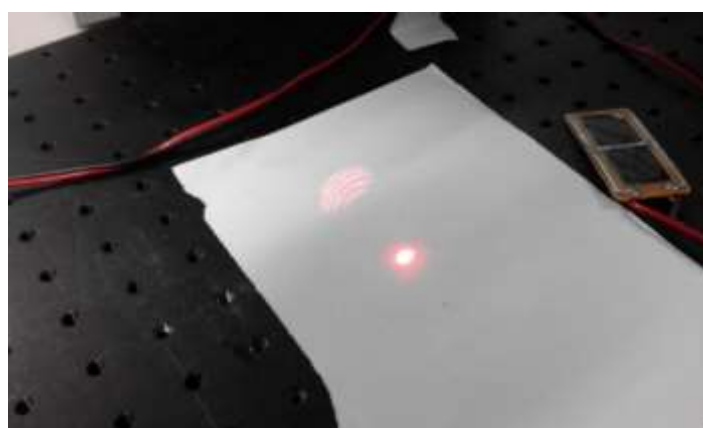
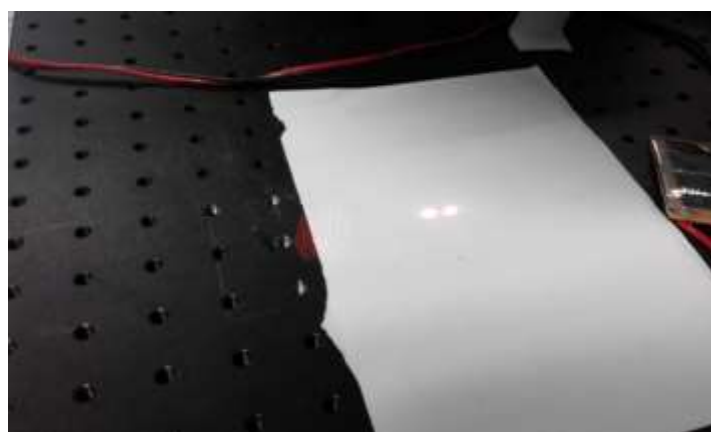
É necessário que exista uma altura adequada entre o simulador e a base para que a radiação medida seja exatamente correspondente a 1 sol. Para tal, é requerida a calibração do equipamento. Para tal:

- A.** Liga se o botão na parte traseira do equipamento;



Produção de  $H_2$  a partir de água, em pequena escala, utilizando elétrodos de *Ni foam* com recurso a energia fotovoltaica

**B.** Através do botão da parte traseira do equipamento vão se “aproximando” os pontos até que fique apenas um. Quando esta junção ocorre, significa que se atingiu a altura ótima.



3. Ligar o botão *ON* para que o simulador emita radiação (as faixas passam da cor laranja para verde):



4. Seleção e variação dos comprimentos de onda:

- Cada “faixa” do aparelho representa os diferentes comprimentos de onda do espectro solar;
- Se for premido um botão, está-se a seleccionar apenas esse comprimento de onda, podendo variar a intensidade com o botão do lado direito do aparelho;
- Sempre que um comprimento de onda é seleccionado a faixa correspondente passa da cor verde para a cor vermelha;
- Se quisermos voltar às condições padrão, basta premir o botão *Default* durante 3 segundos.



## 5. Atalho VeraSol:

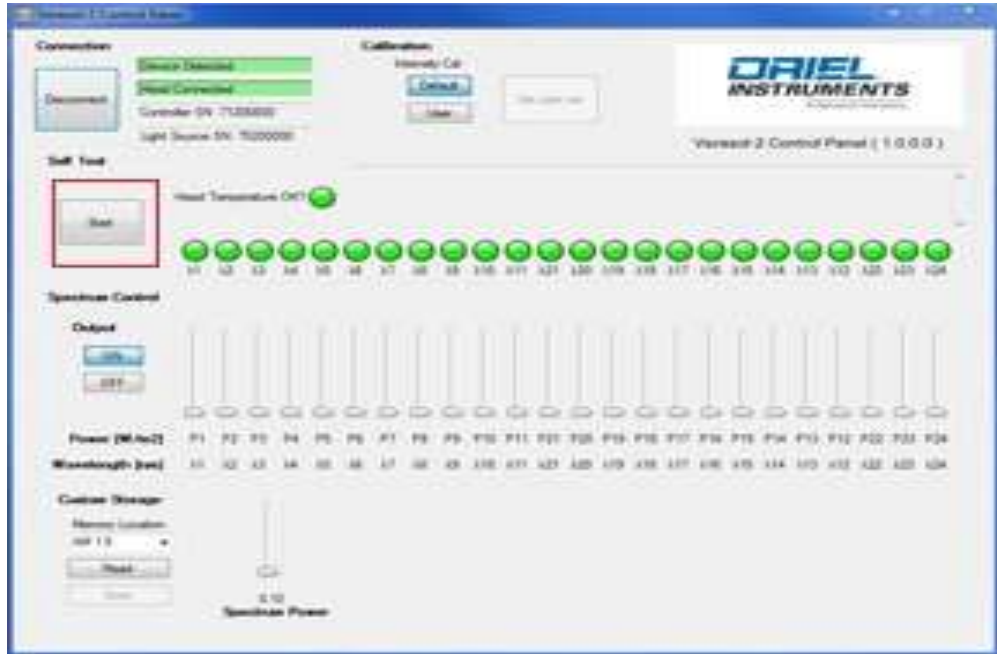
- 1) Se o utilizador preferir, pode manusear o funcionamento do simulador pelo programa VeraSol. Para tal:
  - i. Clicar no atalho “VeraSol” no seu computador;
  - ii. Clicar em “Conectar”;



- 2) Cada “bolinha” corresponde a uma LED do simulador. Quando estão todas com a cor verde significa que a conexão foi bem-sucedida
  - iii. Esperar cerca de 30 min (para espectro estabilizar) e clicar em “Start” de forma a obter-se o espectro solar.



Produção de  $H_2$  a partir de água, em pequena escala, utilizando elétrodos de *Ni foam* com recurso a energia fotovoltaica



**NOTA** :\_Quando realizamos a opção “Start” verifica-se a emissão de radiação de diferentes cores que correspondem aos diferentes comprimentos de onda que o simulador nos fornece. É o “Self-Test” do equipamento.

## Potencióstato

1. Premir botão para ligar:



2. Para variar a tensão e saber corrente correspondente:

- 1) Premir botão ON/OFF onde se irá acender uma luz azul;
- 2) *MEAS* → I (Quere-se medir valor de corrente);
- 3) *SOURCE* → V (Para variar os valores de tensão, premir botão *EDIT* e variar com as setas).





### Mudança de Unidades

- Caso o utilizador queria alterar as unidades de medida, clica-se em *EDIT* e posteriormente no botão *RANGE* ;
- Para se obter unidades em formato SI (como o Volt e o Ampere) é necessário atribuir um valor “limite” na opção Cmp1 do mostrador.

Produção de H<sub>2</sub> a partir de água, em pequena escala, utilizando elétrodos de *Ni foam* com recurso a energia fotovoltaica



Para finalizar todo o processo basta reverter o processo, clicando em todos os botões ON/OFF de forma a desligar todos os equipamentos.

