



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

RODRIGO ALBERTO MOREIRA GOMES

**ESTUDO EXPERIMENTAL PARA USO DE SISTEMA HÍBRIDO DE ENERGIA
RENOVÁVEL COM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS EM PROCESSO DE
ELETORRECUPERAÇÃO DE ZINCO**

Belo Horizonte
Janeiro 2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

RODRIGO ALBERTO MOREIRA GOMES

**ESTUDO EXPERIMENTAL PARA USO DE SISTEMA HÍBRIDO DE ENERGIA
RENOVÁVEL COM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS EM PROCESSO DE
ELETORRECUPERAÇÃO DE ZINCO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Energia e sustentabilidade.

Linha de pesquisa: Fontes Renováveis de Energia.

Orientador: Matheus Pereira Porto

Coorientador: Daniel Majuste

Belo Horizonte

Janeiro 2021

G633e Gomes, Rodrigo Alberto Moreira.
Estudo experimental para uso de sistema híbrido de energia renovável com células fotovoltaicas orgânicas em processo de eletrorrecuperação de zinco [recurso eletrônico] / Rodrigo Alberto Moreira Gomes. - 2021.
1 recurso online (103 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Matheus Pereira Porto.
Coorientador: Daniel Majuste.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 93-103.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Células solares – Teses.
3. Eletrólise – Teses. 4. Energia – Fontes Alternativas – Teses.
5. Zinco – Teses. I. Porto, Matheus Pereira. II. Majuste, Daniel.
III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
IV. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"ESTUDO EXPERIMENTAL PARA USO DE SISTEMA HÍBRIDO DE ENERGIA RENOVÁVEL COM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS EM PROCESSO DE ELETRORRECUPERAÇÃO DE ZINCO"

RODRIGO ALBERTO MOREIRA GOMES

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, constituída pelos Professores: Dr. Matheus Pereira Porto (orientador-Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG), Dr. Daniel Majuste (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFMG), Dra. Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFMG), Dr. Braz de Jesus Cardoso Filho (Departamento de Engenharia Elétrica/UFMG), Dr. Paulo Alexandre Costa Rocha (Universidade Federal do Ceará/UFC), e Dr. Achilles Junqueira Bourdot Dutra (Universidade Federal do Rio de Janeiro/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "Doutor em Engenharia Mecânica", na área de concentração de "Energia e Sustentabilidade".

Tese aprovada no dia 01 de abril de 2021.

Por:



Documento assinado eletronicamente por **Matheus Pereira Porto, Servidor(a)**, em 28/04/2021, às 09:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Alexandre Costa Rocha, Usuário Externo**, em 03/05/2021, às 10:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Braz de Jesus Cardoso Filho, Professor do Magistério Superior**, em 04/05/2021, às 17:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Achilles Junqueira Bourdot Dutra, Usuário Externo**, em 05/05/2021, às 11:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

Documento assinado eletronicamente por **Daniel Majuste, Professor do Magistério Superior**, em 12/05/2021, às 09:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº](#)



[10.543, de 13 de novembro de 2020.](#)



Documento assinado eletronicamente por Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli, Professora do Magistério Superior, em 17/05/2021, às 12:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](#), informando o código verificador 0681961 e o código CRC A8942D8D.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, aos Prof. Dr. Matheus Porto (orientador), Dr. Daniel Majuste (coorientador) e Dr. Braz Filho por sua dedicação profissional, por sempre estarem disponíveis a dar a orientação necessária para a realização dos trabalhos, tanto práticos, como de discussão de propostas, modelos, resultados e, por fim, da elaboração final da tese. Mais do que todo esse suporte técnico, vale ressaltar sua capacidade de motivar e de coordenar, para que os objetivos fossem atingidos. Como um projeto conjunto de 3 pós-graduações em engenharia (Elétrica, Mecânica, Metalúrgica e Mineração) para mim ficou claro que a inovação acontece pela discussão, convergência de pensamentos e ações para melhorar a sociedade.

A Prof. Dra. Virginia Ciminelli por acreditar na ideia e fazer importantes contribuições desde a qualificação até as publicações internacionais. Também a Prof. Dra Ji-Seon Kim por me aceitar no Imperial College London e proporcionar o melhor entendimento da física do OPV.

À Nexa Resources, que contribuiu em todos os sentidos para que o doutorado fosse desenvolvido, desde a apresentação inicial a nosso presidente do conselho de administração Luiz Ermírio de Moraes. A Nexa sustentou com recursos as iniciativas práticas e me proporcionou toda a realização deste trabalho.

Aos colegas e participantes ativos deste projeto, Juliana, Alessandro, Kelvin, Saulo, Fernando e Flavio, que não mediram esforços para desenvolvermos os trabalhos desde a concepção da planta experimental, assim como na execução dos experimentos e discussão dos resultados, ajudando no direcionamento dos experimentos e participando como autores e coautores dos artigos publicados.

Aos meus queridos pais Robelio e Marlene, obrigado por me incentivarem em minha vida principalmente a adquirir conhecimento e sempre persistir. E as minhas irmãs Flavia e Andreia por cuidarem de meus pais e minha querida avó Isabel durante todas as minhas viagens. Meus agradecimentos eternos.

A minha esposa Sabrina, e filhos, Bianca e Heitor. É pela nossa família que busco melhorar sempre, obrigado por confiarem em mim. A você, Sabrina, um agradecimento muito especial por proporcionar um ambiente calmo e seguro em nossa família durante todas as minhas ausências, que foram muitas.

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o uso de um sistema de energia renovável híbrido (HRES) customizado com células fotovoltaicas orgânicas (OPV) para a produção de um metal de alta pureza por eletrodeposição. Este processo geralmente é o mais intensivo em energia na indústria de mineração. Uma das principais vantagens do uso do sistema desenvolvido é que a carga elétrica é inerentemente gerada como corrente contínua (CC), que pode ser fornecida diretamente às células de eletrorecuperação sem o uso de retificadores intermediários. Esta abordagem elimina as perdas de energia associadas, aumentando assim a eficiência geral do sistema de energia e também diminui a pegada de carbono da instalação industrial. Neste contexto, o principal objetivo desta Tese foi avaliar o desempenho energético da tecnologia e a sua aplicação na produção de um produto de qualidade, que se caracteriza pela morfologia, estrutura cristalina e comportamento à flexão. A eletrodeposição do zinco, em experimentos conduzidos em condições tipicamente praticadas em operações industriais, foi selecionada como estudo de caso. Os resultados demonstraram o bom funcionamento do sistema HRES, uma vez que corrente contínua constante foi fornecida ao processo. Em dias específicos com irradiâncias horizontais globais na faixa de 100 W/m^2 a 1200 W/m^2 , $26 \pm 4\%$ da corrente total injetada na célula de eletrorecuperação foi gerada pelas células OPV. No Brasil, esse desempenho corresponde à mitigação de carbono de cerca de $6,4 \times 10^2$ toneladas de dióxido de carbono equivalente ($\text{CO}_2 \text{ eq}$) por tonelada de zinco produzido. A utilização do sistema também permitiu a produção de cátodos de zinco com morfologia e estrutura tipicamente descritas na literatura e encontradas na indústria, os quais apresentaram uma ductilidade adequada permitindo o dobramento sem fratura na operação de estripamento. Os resultados experimentais indicam que os sistemas híbridos com células fotovoltaicas representam uma alternativa promissora para economizar energia e aumentar a sustentabilidade dos processos de eletrorecuperação.

Palavras chave: Sistema Híbrido Energia Renovável, OPV, Eletrólise, Zinco.

ABSTRACT

This work evaluated the use of a customized hybrid renewable energy system (HRES) with organic photovoltaic (OPV) cells for producing a high-purity metal by electrowinning. This process usually represents the most energy intensive one in the mining industry. A key advantage on the use of the developed system is that the electric charge is inherently generated as direct current (DC), which can be directly supplied to the electrowinning cells without using intermediate rectifiers. This approach eliminates the energy losses associated, thus increasing the overall efficiency of the power system, and also decreases the carbon footprint of the industrial facility. In this context, the main purpose of this first work was to evaluate the energy saving performance of the technology and its application to produce a quality product, which was characterized by morphology, crystal structure and bending behavior. The electrowinning of zinc was selected as case study. Thus, zinc electrodeposition tests were conducted under conditions typically practiced in industrial operations. The results demonstrated the proper functioning of the HRES system, since constant DC current was supplied to the process. On particular days with global horizontal irradiances in the range from 100 W/m² to 1200 W/m², 26±4% of the total current injected in the electrowinning cell was generated by the used OPV cells. In Brazil, this performance corresponds to carbon mitigation of about 6.4x10⁻² t of carbon dioxide equivalents (CO₂eq) per t of zinc produced. The use of this system also allowed the production of zinc cathodes with morphology and structure typically described in literature and found in industry, which were ductile enough to allow bending without fracturing. These findings indicate that hybrid systems with photovoltaic cells represent an alternative to save energy and increase the sustainability of electrowinning processes.

Key-words: hybrid renewable energy system; organic photovoltaic; electrowinning; zinc.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 Objetivos	3
1.2 Relevância Científica e Tecnológica	4
2. As células solares fotovoltaicas	5
2.1 Células Solares Orgânicas – OPV	7
2.2 OPV em comparação com a tecnologia do silício.....	10
2.3 A utilização de células solares na mineração e metalurgia	12
3. A eletrorrecuperação de zinco	17
3.1 Eficiência de corrente	19
3.2 Eletrocristalização e as consequências da variação da corrente aplicada	20
4. A Planta Experimental	26
4.1 Usinas Solares Experimentais	26
4.1.1 Usina de produção de energia solar Tesla	26
4.1.2 Usina de produção de energia solar OPV	28
4.1.2.1 Alternativas de conexão da usina solar com o circuito elétrico da eletrorrecuperação piloto	29
4.1.3 Equipamentos de Medição	30
4.2 A Planta Experimental Integrada	31
5. Análise da resposta elétrica do sistema fotovoltaico sob condição de média e alta variabilidade.....	35
5.1 Metodologia	35
5.1.1 Classificação dos dias de testes	35
5.1.2 Recurso Solar	38
5.1.3 Resposta do sistema elétrico	38
5.1.4 Análise de performance	39
5.2 Resultados	41
5.2.1 Caracterização dos dias de testes	41
5.2.2 Resposta do sistema a variabilidade do clima	42
5.2.3 Análise de desempenho	44
5.3 Síntese do capítulo	44

6. Análise da qualidade do depósito de zinco utilizando o sistema renovável híbrido	46
6.1. Metodologia Experimental	46
6.2 Materiais utilizados	47
6.3 Sequência dos experimentos	50
6.4 Resultados	50
6.4.1 Experimento FCC	51
6.4.2 Experimento HRES	52
6.4.3 Experimento OPV	55
6.4.4 Caracterização morfológica e cristalográfica dos depósitos de zinco	60
6.4.5 Experimentos de dobramento para os catodos produzidos	66
7. Análise da qualidade do depósito de zinco utilizando uma fonte de corrente programável	68
7.1 Metodologia experimental	68
7.1.1 Determinação dos intervalos das rampas de potência	68
7.2. Materiais utilizados	72
7.3 Sequência dos experimentos	72
7.4 Resultados	73
7.4.1 Experimento de Variação negativa final	74
7.4.2 Experimento de Variação negativa inicial	75
7.4.3 Experimento de Variação positiva final	77
7.4.4 Experimento de Variação positiva inicial	78
7.4.5 Caracterização morfológica e cristalográfica dos catodos de zinco	79
7.4.6 Experimentos de dobramento para os catodos produzidos	83
8. Análise dos resultados em função da degradação do OPV	86
9. Conclusão	91
10. Sugestões para trabalhos futuros	92
11. Referências	93
11.1 Artigos e patentes publicados a partir desta tese	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição típica da solução de alimentação da Eletrólise (Usinas Sulfetos)	17
Tabela 2: Parâmetros típicos de operação da eletrorrecuperação	19
Tabela 3: Efeito de alguns íons metálicos na perda de eficiência de corrente da eletrorrecuperação de zinco (adaptado de Nicol, 2005)	20
Tabela 4: Parâmetros básicos do painel solar Yingli (Yingli 2013).....	27
Tabela 5: Características elétricas de um painel OPV validadas pelo fabricante	29
Tabela 6: Equipamentos de medição	30
Tabela 7: Características meteorológicas médias para os três dias de testes.	38
Tabela 8: Média de eficiência de cada volume de controle para os dias de testes.	44
Tabela 9: Composição química do eletrólito utilizado.....	48
Tabela 10: Valores médios e seus desvios padrões para o experimento HRES	52
Tabela 11: parâmetros médios e desvios padrão dos experimentos utilizando somente o OPV.....	55
Tabela 12: Orientações pref. para as condições de experimento e as diferentes regiões do catodo .	65
Tabela 13: Principais parâmetros dos experimentos com variações programadas	74
Tabela 14: Orientações preferenciais dos depósitos em cada condição e região	82
Tabela 15: principais parâmetros do sistema para as três condições avaliadas	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Célula fotovoltaica de silício cristalino.....	6
Figura 2: Representação do caminho do elétron no OPV.....	8
Figura 3: Curvas de corrente-tensão sob iluminação e no escuro para um dispositivo de OPV.....	9
Figura 4: Custos de energia solar e diesel na Austrália	13
Figura 5: Configuração de aquecimento solar para a solução de eletrólise de Cu.....	14
Figura 6: Modelo para simulação de aquecimento da solução de lixiviação de Cu em pilha.....	15
Figura 7: Esquema do experimento laboratorial para produção de Al.....	16
Figura 8: Diagrama detalhado mostrando diferentes tipos possíveis de eletrodepósitos policristalinos em função da densidade de corrente e intensidade de inibição	21
Figura 9: Diagrama simplificado mostrando diferentes tipos possíveis de eletrodepósitos policristalinos em função de densidade de corrente e intensidade de inibição	22
Figura 10: Variação da densidade de corrente pelo tempo.....	24
Figura 11: Morfologia dos depósitos de Zn: (a)(b) densidade constante e (c) densidade variável	24
Figura 12: Morfologia dos depósitos de Zn com presença de Ni e Co.....	25
Figura 13: Local da Usina Experimental Fotovoltaica TESLA Engenharia de Potência	27
Figura 14: Estrutura de conexão típica de uma usina solar a rede elétrica.....	27
Figura 15: Localização da usina experimental OPV e PV(Tesla) no terraço da Escola de Engenharia da UFMG.....	28
Figura 16: Estação meteorológica instalada na UFMG	31
Figura 17: Conexão com conversor.....	31
Figura 18: (i) bomba peristáltica, (ii) galão de alimentação de eletrólito, (iii) conversor, (iv) banho térmico, (v) célula de eletrorecuperação, (vi) galão de coleta de eletrólito, (vii) multímetro, e (viii) computador para controle da operação.....	32
Figura 19: Painéis OPV instalados na UFMG(a); Strings utilizadas nos experimentos da planta piloto(b)	33
Figura 20: Separação em volumes de controle da usina experimental.....	40
Figura 21: GHI e imagens do céu para os dias Abril 11 (a), Maio 30 (b) e Outubro 3 (c)	42
Figura 22: Classificação dos dias de testes de acordo com a seção 5.1.1.	42
Figura 23: Resposta do conversor elétrico para os dias Abril 11 (a), Maio 30 (b) e Outubro 3 (c).....	43
Figura 24: Close-up da resposta elétrica para o dia 11 de Abril 2019.	44
Figura 25: Acessório utilizado nos experimentos de dobramento (Majuste <i>et al</i> , 2017)	49
Figura 26: Irradiação Horizontal Global (GHI) com marcações de “Clear sky” e o instante de captura da imagem durante a hora de experimento realizada, o tempo presente no gráfico está em hora solar. Dia 11/04/2019	53
Figura 27: Proporção da corrente enviada pelo painel durante o experimento em relação à corrente total. Onde 2,5 A (512 A/m ²) equivalem à 100%	54

Figura 28: Imagens do céu nos momentos marcados na figura 9. As fotos seguem a ordem das marcações	54
Figura 29: Potência no painel solar e na eletrorrecuperação durante o experimento no dia 11/04/2019	54
Figura 30: Irradiação Horizontal Global (GHI) por tempo solar para o dia 28/11/2019	56
Figura 31: Curva de proporção de corrente da eletrorrecuperação e do painel para o dia 28 de novembro de 2019. 2,5 A (512 A/m ²) equivalem à 100%	57
Figura 32: Imagens do céu nos momentos marcados na figura anterior. As fotos seguem a ordem das marcações da figura 31	57
Figura 33: Curva da corrente absoluta no painel e na eletrorrecuperação durante o experimento do dia 28 de novembro de 2019	58
Figura 34: Curva de potência no painel e na eletrorrecuperação em função do tempo de experimento no dia 28 de novembro de 2019	59
Figura 35: Eficiência de primeira lei sobre o tempo no dia 28 de novembro de 2019	59
Figura 36: Depósitos gerados nos experimentos: (i) 6.4.1 FCC, (ii) 6.4.2 HRES, (iii) 6.4.3 Somente OPV	60
Figura 37: Região da extremidade do depósito obtido no experimento FCC caracterizado via MEV.....	61
Figura 38: Depósitos do experimento FCC na sua parte central (i) e lateral (ii)	61
Figura 39: Depósitos do experimento FCC na sua parte central (i) e lateral (ii) com maior ampliação	61
Figura 40: Depósitos do experimento HRES na sua parte central (i) e lateral (ii)	62
Figura 41: Depósitos do experimento HRES na sua parte central (i) e lateral (ii) com maior ampliação	62
Figura 42: Crescimento dos clusters em relação ao sobre potencial aplicado descritos de forma qualitativa (Adcock <i>et al.</i> , 2004) – editado.....	62
Figura 43: Análise MEV dos depósitos obtidos na parte central dos experimentos FCC com diferentes ampliações.....	63
Figura 44: Análise MEV dos depósitos obtidos na parte central dos experimentos HRES com diferentes ampliações	64
Figura 45: DRX dos experimentos HRES e FCC da região central	65
Figura 46: Esquema do experimento de dobramento. (1) Pistão de apoio; (2) suporte para o depósito; (3) Pistão que executa a força; (4) depósito	66
Figura 47: Experimento de dobramento para os experimentos FCC e HRES	67
Figura 48: Irradiação global e corrente de curto circuito OPV.....	69
Figura 49: Relação entre amplitude máxima de irradiação global e intervalo de tempo. a) Dia 28/06; b) Dia 10/06	70

Figura 50: Modelo exponencial da amplitude máxima em função do intervalo de tempo.....	70
Figura 51: Distribuição da variação relativa entre amplitude máxima e um máximo/mínimo da janela de 5 minutos ao longo do dia.....	71
Figura 52: Representatividade estatística acumulada.....	72
Figura 53: Densidade de corrente na eletrorrecuperação durante o experimento	75
Figura 54: Densidade de corrente no momento em que a corrente mudou de constante para a variação programada	75
Figura 55: Densidade de corrente na eletrorrecuperação durante o experimento	76
Figura 56: Densidade de corrente no momento em que a corrente mudou de constante para a variação programada	76
Figura 57: Densidade de corrente na eletrorrecuperação durante o experimento	77
Figura 58: Densidade de corrente no momento em que a corrente mudou de constante para a variação programada	77
Figura 59: Densidade de corrente na eletrorrecuperação durante o experimento	78
Figura 60: Densidade de corrente no momento em que a corrente mudou de constante para a variação programada	78
Figura 62: Fotografias de depósitos de zinco para os experimentos 7.4.1 a 7.4.4 sendo (i)VPI; (ii)VPF; (iii)VNF; (iv)VNI	79
Figura 62: Micrografias eletrônicas típicas obtidas de depósitos de zinco produzidos com variações positivas de corrente na 1ª metade do experimento(a) e na 2ª metade(b); e com variações negativas de corrente na 1ª parte(c) e na 2ª parte(d)	80
Figura 63: Micrografias eletrônicas típicas obtidas de depósitos de zinco produzidos com variação de corrente positiva na 1ª metade do experimento (a – b) e na 2ª metade (c)	81
Figura 64: Difratoograma da região central	83
Figura 65: momento aplicado em função do ângulo de dobramento para os experimentos FCC, VNF, VNI, VPF, VPI.....	84
Figura 66: Eficiência dos painéis OPV ao longo do tempo (degradação da EP)	86
Figura 67: Densidade de corrente, Eficiência de corrente e consumo específico para os experimentos FCC, VPI, VPF, VNF, VNI	89

Conhecimento, Coragem, Colaboração e Persistência são os pilares da Inovação Efetiva.

Rodrigo Gomes

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da consciência acerca de uma possível mudança climática e a escassez de recursos naturais, as células solares têm atraído a atenção mundial. Principalmente nos países membros da OCDE (organização para cooperação e desenvolvimento econômico), esta tendência de geração de energia fotovoltaica foi iniciada há mais de uma década e já existem diversas empresas do setor minero-metalúrgico utilizando este tipo de energia, principalmente no Chile, Austrália e Alemanha (Zharan e Bongaerts, 2017). De acordo com Global Market Outlook for Solar Power 2018-2022 (2018) em 2020 o mundo deverá ter mais de 620GW de capacidade de geração de energia solar instalada e com previsão de dobrar este valor até 2022, considerando a necessidade e motivação cada vez maiores por energias limpas e renováveis. Outro motivo para este grande crescimento é econômico, onde se tem custos decrescentes para este tipo de energia inclusive com o atingimento do novo recorde na Arábia Saudita no custo de geração solar de 2,34 UScents/kWh. Este aumento no uso de energia renovável intermitente afetou a estabilidade da rede em países com um alto percentual de renováveis em sua matriz, resultando em novas regras para que os geradores possam manter a tensão geral da rede e estabilidade de frequência (Hagh e Kalili, 2019). Esse impacto pode ser minimizado com um melhor gerenciamento das microrredes e utilização de sistemas de armazenamento de energia, conforme descrito por Kalili *et al.* (2019). Além disso, sempre é necessário fazer uma análise regional e situacional, pois, para ser viável, os cenários dos custos de geração da energia solar necessitam ser menores do que os custos de energia da matriz energética comercial de cada país ou bloco econômico.

Como uma forma alternativa de aquisição de energia e, a fim de reduzir os custos com este insumo, as empresas de mineração e metalurgia iniciaram a implementação de projetos com uso de energia renovável. Há várias razões para isso. Primeiramente, os custos globais das tecnologias renováveis diminuíram significativamente desde 2005 (Kost *et al.*, 2013). Em segundo lugar, os sistemas híbridos de energia (HRES) tem sido sugeridos como um instrumento eficaz para aumentar a utilização e representam uma solução que evita a volatilidade da insolação solar e ventos (Kim *et al.*, 2016). Em terceiro lugar, fora da rede, minas e metalurgias em áreas remotas dependem principalmente do diesel como sua principal fonte de energia e, portanto, adotando energias renováveis distribuídas pode-se melhorar as perspectivas econômicas (Golubova, 2016). Outro ponto muito importante, no caso do Brasil, é que segundo a ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) o horário de maior carga do sistema elétrico nacional está migrando das 20hs para as 14hs, em função da grande compra de aparelhos de ar condicionado. Isto pode, em um futuro próximo, deslocar o

horário-de-ponta com altas tarifas para as 14hs que é quando se terá grande geração de energia solar, não necessitando por exemplo de baterias de armazenamento.

Foram encontradas na literatura diversas aplicações de energia renovável nas minerações e metalurgias em operação e também em minas paralisadas. Segundo Zharan e Bongaerts (2017) existem cinco minerações diesel-solar e três eólico-diesel com capacidade de geração entre 1,7 MW e 40 MW, respectivamente. O maior projeto (40 MW) é operado pela Gold Fields na África do Sul. O maior sistema de energia eólica tem capacidade de 9,2 MW (Diavik Diamond no Canadá). Para operadores de minas, considerando especialmente os custos de combustível fóssil componente dos custos totais de energia, existe a tendência crescente de aplicação de energia solar. Segundo Choi e Song (2017) diversas aplicações de sistemas fotovoltaicos entre 1MWp e 10MWp foram encontrados em minas operacionais como a mina Goldstrike nos EUA, a mina Chuquicamata no Chile, Weipa e as minas DeGrussa na Austrália, a mina de Thaba na África do Sul e a mina de Rosebel no Suriname. Alguns sistemas fotovoltaicos entre 50MW e 170MW também foram identificados em minas com a operação paralisada nos EUA, Alemanha, Canadá e Coreia. Aplicações de energia eólica em minas em operação foram investigadas também incluindo a mina de Veladero na Argentina, Raglan no Canadá e a mina Los Pelambres no Chile. Além disso, foram verificados alguns parques eólicos de larga escala construídos em minas abandonadas nos EUA (Dave Johnston, Somerset e Buffalo Mountain). Verifica-se que os sistemas fotovoltaicos e eólicos têm sido utilizados em minas que operam em áreas remotas para resolver problemas de fornecimento de energia e em minas abandonadas para fomentar indústrias substitutas capazes de se beneficiar de minas exauridas, aproveitando áreas e equipamentos, sendo que todas essas aplicações de energias renováveis citadas realizam a conexão à rede existente em corrente alternada.

Em todos os exemplos citados onde se tem utilização de energia solar na indústria minero-metalúrgica a forma de captação e conversão de energia solar para energia elétrica se dá por meio de células fotovoltaicas inorgânicas com predominância do elemento silício em sua composição. Na atualidade, há constante pesquisa e desenvolvimento de um novo tipo de célula fotovoltaica, conhecida pela sigla OPV (*Organic Photovoltaic*). Trata-se da célula fotovoltaica orgânica, uma tecnologia com rápida evolução que tem o potencial para fabricação com custo a uma pequena fração do que as células de silício convencionais. O OPV fornece um fator de forma revolucionário, que pode combinar flexibilidade e robustez. Isso não só permite OPV entrar em mercados existentes, mas também criar mercados inteiramente novos. Mais importante ainda, a OPV tem o potencial de chegar a um custo do módulo (\$/W) menor do que qualquer outra tecnologia fotovoltaica (Krebs 2009). Isto ocorre devido a produção rolo a rolo e a instalação e logística simples em função do baixo peso.

Seguem as principais vantagens das células orgânicas OPV em relação as células de silício: potencial para a eficiência do módulo de aproximadamente 10%; materiais e processos compatíveis com produção R2R (roll to roll ou rolo a rolo) de baixo custo; os dispositivos são leves, flexíveis e também podem ser transparentes. A principal desvantagem seria a eficiência do módulo que pode não atingir os níveis de dispositivos cristalinos de Si.

Frente as vantagens ambientais, técnicas e econômicas esta Tese apresenta uma alternativa renovável para substituição das fontes convencionais de energia atualmente utilizadas para o processo eletrointensivo de produção de Zinco. Cerca de 85% do zinco produzido no mundo é proveniente do processo de eletrorrecuperação, sendo este processo o único meio para obtenção de zinco em altíssima pureza (>99,99%). Por outro lado, o processo de eletrorrecuperação exige um elevado consumo de energia (aproximadamente 3100kWh/t). Para isto, foi realizado um estudo multidisciplinar, contemplando disciplinas das Engenharias Metalúrgica, Elétrica e Mecânica. Foram instalados painéis do tipo OPV no terraço do prédio da Escola de Engenharia da UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais) e a energia produzida por esta nova tecnologia foi direcionada a um conversor, também ligado ao sistema elétrico do país, que por sua vez fornece corrente elétrica contínua à célula piloto de produção de zinco, por eletrorrecuperação. Esta é a primeira planta piloto híbrida a utilizar OPV para eletrorrecuperação de zinco já construída no mundo. Por este motivo, elaborou-se uma metodologia de análise única para avaliação de todo o sistema piloto. A partir dos dados obtidos experimentalmente, verificou-se a eficiência global do processo a partir de balanços de energia. Serão apresentados os princípios de funcionamento, benefícios, desvantagens e aplicações do sistema híbrido, bem como das células solares fotovoltaicas orgânicas. A utilização de energia solar com alimentação direta em corrente contínua, bem como a aplicação da própria tecnologia do OPV na indústria minero-metalúrgica para o processo de eletrorrecuperação de zinco são temas inéditos, conferindo a este trabalho uma contribuição representativa para o desenvolvimento técnico-científico.

1.1 Objetivos

O objetivo principal desta tese de doutorado é avaliar experimentalmente se é possível fazer a eletrorrecuperação de zinco a partir de um sistema híbrido de fornecimento de corrente contínua vinda de fonte solar somada a energia fornecida pela concessionária. Como subobjetivos podem ser citados:

- ✓ Analisar a capacidade de estabilização de corrente elétrica, alimentada à eletrorrecuperação, a partir de um novo conversor elétrico ligado a usina fotovoltaica OPV e a rede de energia elétrica;
- ✓ Verificar se é possível alimentar diretamente a corrente elétrica dos módulos OPV na eletrorrecuperação de Zn, simulando um blackout da rede elétrica dos países, injetando corrente contínua com variação completamente aleatória dependendo das condições climáticas;
- ✓ Estabelecer qual o nível de variação de corrente extrema é possível alimentar na eletrorrecuperação de maneira a não afetar a qualidade do zinco produzido, bem como consumo específico de energia elétrica no processo;
- ✓ Analisar o rendimento do conjunto elétrico de maneira a usar os dados como base para um projeto conceitual de aplicação industrial;
- ✓ Analisar o rendimento dos módulos solares OPV ao longo do tempo, acompanhando sua estabilidade em condições tropicais, bem como verificar as consequências desta variável no circuito completo.

1.2 Relevância Científica e Tecnológica

O conhecimento sobre o uso de sistemas HRES (hybrid renewable energy system) baseados em células fotovoltaicas para fornecer corrente contínua para processos de eletrorrecuperação não foi identificado na literatura. Assim esta Tese descreve o uso original do sistema HRES customizado com células fotovoltaicas orgânicas (OPV) para fornecer corrente contínua ao processo de eletrorrecuperação de zinco. A tecnologia OPV foi utilizada neste trabalho principalmente devido ao seu baixo custo e provavelmente menor sensibilidade à temperatura e dias nublados (Bristow e Kettle, 2018), apesar de apresentar menor eficiência do que as células à base de Si. As baterias não foram consideradas no escopo desta tese, visando reduzir o CAPEX total da usina e seguindo a tendência apontada por Araujo *et al.* (2020) em que cerca de 36% das pesquisas experimentais não contemplavam o armazenamento em sistemas de multigeração.

2. AS CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS

A célula fotovoltaica, também conhecida como célula solar, é o elemento básico para a conversão da radiação eletromagnética em energia elétrica. Ela pode ser compreendida como um dispositivo semicondutor que quando exposta à luz, produz corrente elétrica. Segundo Luque *et al* (2003), um semicondutor a zero Kelvin possui uma banda de nível de energia preenchida por elétrons, chamada de banda de valência e uma segunda banda de nível de energia mais alto que não está ocupada por elétrons, chamada de banda de condução. Entre essas duas bandas existe um gap de energia chamado *bandgap*. Uma quantidade mínima de energia, constante e específica para cada material, é necessária para que o elétron seja transferido da banda de valência para a de condução. Dois tipos de portadores de carga são formados a partir desse deslocamento: o elétron que agora se localiza na banda de condução e uma lacuna (positiva), onde na banda de valência se localizava o elétron.

Um requisito fundamental para a operação das células solares é a possibilidade de absorção de fótons com energia suficiente para excitar os elétrons e então promover sua transferência para a banda de condução. Somente este efeito observado em semicondutores puros e em algumas moléculas orgânicas, também chamados de intrínsecos, não é garantia por si só do funcionamento de células solares. É necessária uma estrutura apropriada para que os elétrons excitados possam ser coletados para gerar uma corrente útil (Perlin, 1999).

De acordo com Perlin (1999), os elementos pertencentes ao grupo IV da tabela periódica, como o silício e o germânio, possuem como principal característica a presença de quatro elétrons de valência que promovem ligações covalentes formando uma rede cristalina. Ao adicionar átomos penta valentes, como o fósforo e o arsênio nessa estrutura, haverá um elétron em excesso para formar as ligações covalentes, ficando este fracamente ligado a seu átomo de origem. Nesse caso, necessita-se de somente uma pequena quantidade de energia para liberar este elétron para a banda de condução, algo em torno de 0,02 eV. Sendo assim, é dito que o fósforo, por exemplo, é um dopante doador de elétrons e denominado de dopante n. E o cristal dopado é chamado de n (ou tipo n). Caso sejam introduzidos elementos do grupo III da tabela periódica, assim como o boro e o índio, ocorrerá falta de um elétron que satisfaça as ligações covalentes com os átomos de silício da rede. A essa falta de elétron denomina-se de buraco ou lacuna. O Índio (In) é considerado como um aceitador de elétrons ou dopante p e o cristal que foi dopado é chamado p (tipo p). Quando o elemento base para construção da célula fotovoltaica é o silício cristalino denominamos células solares comuns ou PV.

Com a união dos cristais do tipo p e n é formada uma junção pn. Devido ao elevado gradiente de concentração na região da junção, ocorre uma difusão de elétrons do lado n para o p. Esse deslocamento resulta em um acúmulo de elétrons do lado p, que o torna negativo, e uma redução de elétrons do lado n, tornando-o positivo. Com isso, um campo elétrico ocorre na região da junção, em que o equilíbrio do processo é atingido quando este campo forma uma barreira que consegue impedir a passagem dos elétrons livres que ainda restam no lado n. Denomina-se de tensão de difusão a tensão total através da junção, que possui valor próximo de 1V (Cabrerizo 2008).

Quando se ilumina a junção, os fótons com energia igual ou maior ao *bandgap* do material semiconductor podem ser absorvidos e produzir elétrons livres. Os fótons excitam elétrons das ligações covalentes e formam pares elétron-lacunas cujo efeito do campo elétrico irá acelerá-los em sentidos opostos. Em essência, este fenômeno é o efeito fotovoltaico. A formação de uma diferença de potencial entre as superfícies opostas da célula ocorre a partir desta “separação de carga”, em que essa tensão é denominada de circuito aberto (Cabrerizo 2008).

Segundo Seguel (2009), se um condutor conecta ambas faces da célula, quando a mesma é iluminada, circulará uma corrente, cuja intensidade é proporcional à irradiância que incide sobre a célula, conhecida como corrente de curto circuito. A estrutura básica desse tipo de célula é apresentada na Figura 1.

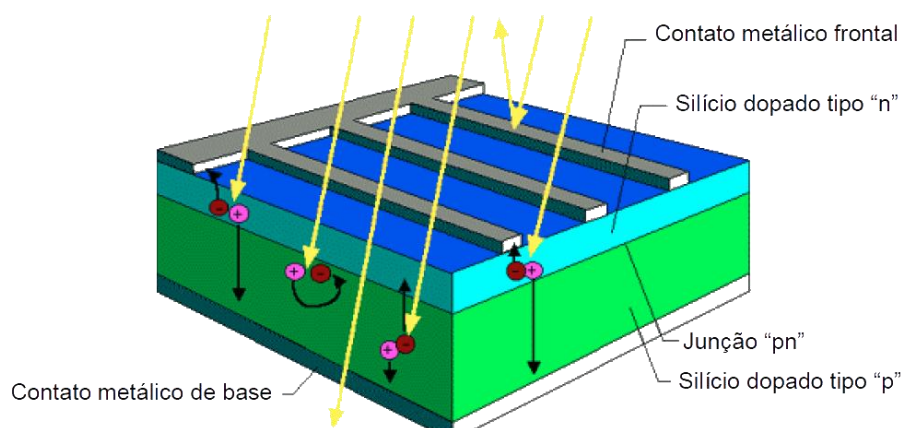


Figura 1: Célula fotovoltaica de silício cristalino.
Fonte: Seguel 2009.

Os fótons que possuem energia superior ao *bandgap* podem ser absorvidos. E os com energia inferior não são absorvidos. A energia que está em excesso pode ser reemitida ou aquecer o material, sendo perdida ao ponto de vista da conversão em energia elétrica.

2.1 Células Solares Orgânicas OPV

A tecnologia OPV (Organic Photovoltaic) é bastante semelhante a tecnologia fotovoltaica convencional apresentada anteriormente, cuja diferença se dá no material semicondutor responsável pela geração do efeito fotoelétrico. Células fotovoltaicas convencionais utilizam o silício como material semicondutor, enquanto o OPV utiliza compostos orgânicos (normalmente polímeros). O silício é provavelmente o semicondutor com melhores características elétricas, além de ser um dos materiais mais abundantes na terra. Todavia, sua utilização na geração fotovoltaica requer um alto grau de pureza, o que exige processos caros e lentos para produzi-lo (Perlin, 1999). O OPV, por sua vez, pode ser fabricado também por materiais abundantes (a base de petróleo) através de processos simples e de baixo custo. Ao contrário da tecnologia de silício, que data da década de 1950, o OPV é uma tecnologia recente (meados de 1990) e por isso ainda pouco consolidada no mercado. É comum encontrar na literatura e no mercado diversos tipos de OPV, feitos de diferentes materiais e com diferentes características (Pandey, 2016; Hoppe e Sariciftci, 2004). Em termos de eficiência de conversão, o OPV varia tipicamente entre 1 a 6%, embora valores de até 11,1% já tenham sido reportados na literatura por Che *et al* (2014). Painéis de silício, por sua vez, podem ser facilmente encontrados com eficiências entre 12 a 19%, sendo que em células experimentais esse valor pode superar 20%. Analogamente, para a durabilidade, o OPV geralmente garante operação com até 80% de sua eficiência inicial por cerca de 1 ano segundo Owens *et al.* (2015), sendo que na tecnologia convencional de silício este prazo pode se estender a mais de 20 anos. O OPV utiliza materiais abundantes, de baixo custo e é fabricado através de um processo que não demanda altas temperaturas, o que possibilita produção impressa rolo-a-rolo (R2R) semelhante ao praticado em gráficas.

O funcionamento do OPV é semelhante ao PV (Li, 2006) sendo que polímeros conjugados têm elétrons com uma ligação π e são tipicamente materiais do tipo n. Sua banda de abertura é na faixa da luz visível. Se um material de tipo p como C60 está presente perto do polímero, os elétrons movem-se para o material do tipo p, após excitação por exposição à luz. Normalmente, os elétrons que se moveram e as lacunas restantes recombinaem e não podem ser extraídas como eletricidade. No entanto, quando um campo elétrico é formado na película ou quando o movimento dos elétrons e lacunas é rápido, os elétrons são separados das lacunas e uma corrente elétrica pode ser extraída para o exterior. Além disso, os éxcitons no material orgânico podem apenas mover-se por cerca de 10 nm, no filme sólido. Quando eles não chegam a interface com o material do tipo p, eles retornam ao estado fundamental através de florescimento ou um processo não-radiativo e não são convertidos em uma foto corrente. A principal diferença entre os materiais inorgânicos e materiais orgânicos é o comprimento de difusão dos éxcitons. O comprimento de difusão do silício e semelhantes é grande

(da ordem de microns), e a separação de carga fotoelétrica ocorre de forma eficiente com éxcitons movendo-se para a interface de junção p / n.

Segundo Li (2006) quando o material do tipo “p” e “n” são laminados em materiais orgânicos, existem poucos éxcitons, e a eficiência é baixa. Dispositivos OPV onde o polímero do tipo “n” é misturado ao polímero do tipo “p”, são chamados de tipo hetero junção. Estes têm separação de fase de microestrutura para o domínio de polímero de tipo P3HT – poli (3-hexil tiofeno) e do domínio do tipo n Fulereno. Em outras palavras, isto significa que um grande número de interfaces de p / n de junção são formados, e os éxcitons podem atingir uma junção de interface p / n de forma eficiente. Assim, a separação de carga fotoelétrica ocorre com uma eficiência elevada. Segundo Krebs e Mikkel (2010) este tipo de grandes quantidades de hetero camada de conversão fotoelétrica é normalmente formado por aplicação de um solvente no qual um material polimérico do tipo p e n são dissolvidos, e, em seguida, a impressão da solução é feita usando processos de rolo a rolo.

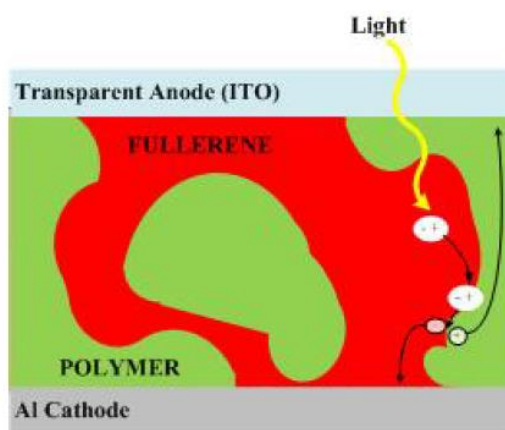


Figura 2: Representação do caminho do elétron no OPV.

Fonte: Azmira Janat *et al.* (2013)

As curvas características de saída das células solares orgânicas, segundo Hoppe e Saritiftci (2004) são apresentadas no gráfico da Figura 3. No escuro, elas exibem a ação de retificação de corrente, como os diodos. Se a luz incide sobre elas, a foto corrente é adicionada à corrente escura. A geração de energia máxima é alcançada quando a área do retângulo que tange o interior da curva característica da corrente e da tensão durante a iluminação é maximizada. Considerando que a corrente quando a tensão é nula, é a corrente de curto-circuito (J_{sc}) e a tensão quando a corrente é nula é a tensão de circuito aberto (V_{oc}).

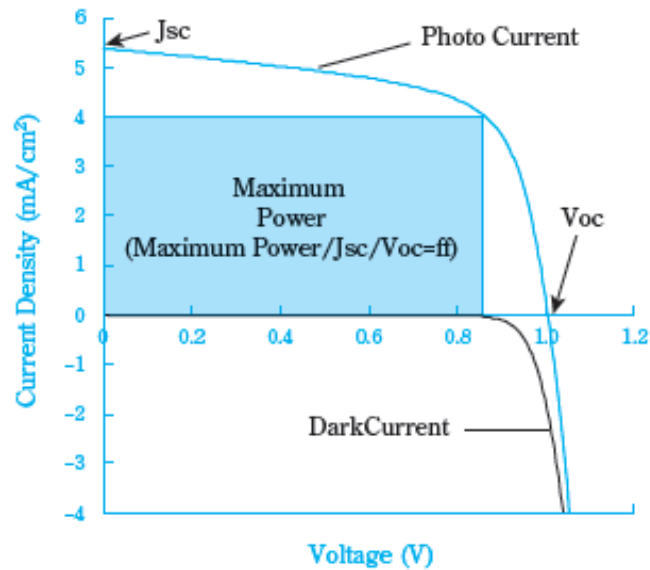


Figura 3: Curvas de corrente-tensão sob iluminação e no escuro para um dispositivo de OPV.
Fonte: Hoppe e Sariciftci (2004).

Se a proporção do produto da corrente e da tensão dada para o retângulo que está em contato e o produto do J_{sc} e V_{oc} são expressos pelo fator de preenchimento (FF), a eficiência de geração de energia é dada pela Eq. 1.1 onde η (eficiência); J_{sc} (densidade de corrente de curto circuito); V_{oc} (tensão de circuito aberto); FF (fator de preenchimento).

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{\text{energia da luz incidente}} \quad (2.1)$$

Normalmente, uma fonte de luz com uma intensidade de 100 mW/cm^2 , que se aproxima do espectro da luz solar, é usada como a luz incidente. Além disso, uma vez que J_{sc} simplesmente mostra a eficiência de conversão da luz para elétrons e V_{oc} está relacionado com o diferencial de energia entre os materiais tipo p e n, eles são úteis como parâmetros quando se considera a melhoria das características do ponto de vista dos materiais (Hoppe e Sariciftci 2004). Segue uma descrição mais detalhada do processo de separação de carga fotoelétrica do OPV:

- Moléculas orgânicas na camada de conversão fotoelétrica absorvem a luz e éxcitons são gerados;
- Os éxcitons difundem para a interface de junção p / n;
- Os éxcitons ao atingir a interface de junção p / n são divididos em pares de íons;
- Cargas separadas em portadores de cargas (elétrons e lacunas);
- Portadores de carga migram para eletrodos após a separação da carga.

Considerando-se esse mecanismo de geração de energia OPV, pode-se obter orientação para novos aumentos de eficiência com base na Equação 2.1. Para melhorar J_{sc} , deve-se:

- a) Aumentar a taxa de absorção de luz;
- b) Melhorar a eficiência de separação de cargas fotoelétricas;
- c) Prevenir a recombinação de cargas elétricas que foram separadas.

Para a alternativa (a), é importante aumentar a faixa de absorção. Para (b) e (c), é importante otimizar a estrutura de separação de fases e aumentar a mobilidade de transportadores. Segundo Krebs e Mikkelsen (2010), uma rápida melhoria na eficiência foi alcançada, controlando estes fatores corretamente, sobretudo otimizando as técnicas de produção/impressão e fazendo uso da característica de que os polímeros podem ser concebidos livremente com polímeros conjugados. Acredita-se que os níveis alcançados de otimização dos materiais e de design de dispositivos já estão suficientemente maduros a ponto de terem sua maior perspectiva de melhora de performance associada ao método exato de produção do dispositivo final (homogeneidade de impressão, controle de espessura, precisão e espaços vazios, química da secagem, etc). Dispositivos OPV possuem um grande potencial para um importante avanço no campo das células solares. Além de melhorar a eficiência e garantir a confiabilidade, o foco principal está no desenvolvimento de processos de rolo-a-rolo.

2.2 OPV em comparação com a tecnologia convencional de Silício

As células solares convencionais mais utilizadas no mercado são atualmente inorgânicas como falado anteriormente, feitas de silício, e fabricadas por processos em alta temperatura e vácuo apresentando maior número de peças associadas (Perlin, 1999), além do uso de grandes quantidades de energia para sua produção. Dispositivos OPV de filme fino são uma nova geração de células solares para superar estas desvantagens das células solares inorgânicas. Os principais materiais para estes dispositivos são polímeros conjugados. Uma vez que os processos de fabricação de alta temperatura não são aplicados, substratos de plástico podem ser usados. Além disso, se as características de fabricação, por aplicação e de impressão são usadas, um processo contínuo rolo a rolo (R2R) pode ser empregado como método de produção. Segundo Krebs e Mikkelsen (2010), grandes reduções de custo são possíveis através da produção contínua. Seguem as principais vantagens e desvantagens das células orgânicas OPV em relação às células de silício:

Vantagens:

- Potencial para a eficiência do módulo de aproximadamente 10% considerando moléculas orgânicas;
- Materiais e processos são compatíveis com produção R2R de baixo custo;
- Possuem uma curva de geração de energia mais achatada durante o dia, em função das moléculas não serem cristalinas, propiciando menor variação a ser absorvida pela carga;

Desvantagens:

- Eficiência do módulo pode não atingir os níveis de dispositivos cristalinos de Si;
- Esforços de P&D substancial e coordenado são necessários para otimizar o tempo de vida útil, eficiência e custo.

Células solares orgânicas de filme fino são divididas em pequenas moléculas e/ou grandes moléculas poliméricas, dependendo do material tipo p usado. A tendência tem sido para o desenvolvimento de materiais poliméricos, pois são mais ativos do que as pequenas moléculas, e a melhoria na eficiência dos sistemas polímeros está avançando rapidamente (Peters, 2012). Além disso, um derivado de Fulereno (MBPC), que é um material de tipo “n”, é misturado na solução em sistemas poliméricos, e uma característica destes é ser possível fabricar as células solares por aplicação ou impressão. Tendo em vista que reduções de custos são possíveis utilizando um processo contínuo de rolo a rolo, esta tecnologia está sendo considerada no mercado para a próxima geração de células solares.

Contudo, a maior parte das informações disponíveis sobre o OPV são de dados laboratoriais. Uma proporção menor de estudos foi realizada utilizando-se painéis comerciais de OPV (Chemisana *et al*, 2018) e a maior parte trata de assuntos não comerciais, amostras testadas em laboratório e no exterior (Owens *et al*, 2016). Testes de desempenho ao ar livre são importantes porque as condições climáticas são muito diferentes das condições de teste padrão (Elibon *et al*, 2017). Garcia *et al*. (2016) encontraram valores de eficiência de conversão de energia (PCE) de 1,86% para um OPV baseado em P3HT:PCBM e 3,01% para um OPV baseado em Gen2 módulo. Krebs *et al*. (2014) estimaram a eficiência do OPV em 1,6-1,8% após 90 dias de uso. Owens *et al*. 2016 analisaram a estabilidade interna e externa de oito células de diferentes grupos de pesquisa. No caso do OPV, testes externos podem ser a única opção para a realização de testes de desempenho. Isso ocorre devido ao longo comprimento dos painéis, pois estimar a eficiência tomando medidas em amostras menores em simuladores solares podem não fornecer dados confiáveis. Se simuladores solares forem usados,

várias reflexões entre a base, o apoio e a célula solar devem ser evitados. Outro ponto é que a condição de teste padrão da tecnologia de silício (25°C, 1000W/m² e AM: 1,5) pode beneficiar o PV em detrimento do OPV, porque no OPV a eficiência pode aumentar com a temperatura, enquanto no PV de silício diminui. Testar as duas tecnologias ao ar livre, lado a lado, parece mais razoável, expondo-os às mesmas condições ambientais, espectro solar e níveis de irradiância.

2.3 A Utilização de células solares na mineração e metalurgia

A aplicação de princípios ESG (Environmental, Social and Governance) na mineração e metalurgia, como a redução de seu impacto no meio ambiente, possibilitando práticas empresariais éticas com progresso para as comunidades locais tem um papel fundamental para as empresas deste setor e para a sociedade em geral. A mineração mais sustentável e responsável compreende muitas questões, como o estabelecimento de relações com as comunidades envolvendo-se para estabelecer responsabilidade e prestação de contas. Tudo isso com o objetivo de melhorar o desempenho, reduzindo o impacto ambiental em todas as etapas da operação, buscando altos níveis de saúde e segurança no trabalho e mantendo relações mutuamente benéficas com autoridades governamentais. Neste contexto, o impacto da energia em mineração recebeu muito menos atenção, exceto em casos de conflito, como evidenciado, a título de exemplo, no episódio por uma nova tarifa de eletricidade entre mineradores de cobre na Zâmbia e a estatal Copperbelt Energy Corporation (Hill & Mitimangi, 2017). Como uma forma alternativa de aquisição de energia e, a fim de reduzir os custos, as empresas de mineração começaram a se concentrar no uso de energia renovável. Há várias razões para isso. Primeiramente, os custos globais das tecnologias renováveis diminuíram significativamente desde 2005 (Kost *et al.*, 2013), conforme o exemplo da Austrália descrito na figura 4 onde pode-se ver que os preços saem de um patamar 1 de custo muito alto até o patamar 3 onde praticamente os custos se igualam. Em segundo lugar, os sistemas híbridos de energia (HRES) têm sido sugeridos como um instrumento eficaz para aumentar a utilização de energias renováveis e representam uma solução que evita a volatilidade da insolação solar e ventos (Kim *et al* 2016). Em terceiro lugar, fora da rede, minas e metalurgias em áreas remotas dependem principalmente do diesel como sua principal fonte de energia e, portanto, adotando energias renováveis distribuídas pode-se melhorar as perspectivas econômicas (Golubova, 2016).

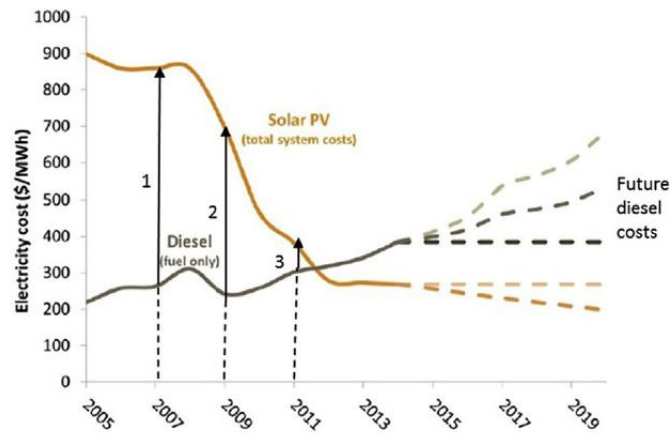


Figura 4: Custos de energia solar e diesel na Austrália.

Fonte: Zharan e Bongaerts (2017)

No Acordo de Paris (UNFCCC, 2015), a fim de limitar o crescimento da temperatura média global da superfície, os países que assinaram se comprometeram com iniciativas visando a descarbonização de suas economias. Em 2015, a concentração média de dióxido de carbono foi cerca de 40% maior que durante os anos 1800s (IEA, 2016). Portanto, a substituição das energias fósseis usadas para mineração por energias renováveis contribuirá para os requisitos globais. Juntamente com os benefícios econômicos a redução das emissões de dióxido de carbono levará as empresas de mineração e metalurgia para operações consideradas verdes. Em princípio, as características tecnológicas das minas não têm impacto em seus projetos de energia renovável, ao contrário, a energia renovável se torna mais atraente quanto maior for o tempo de vida útil de uma operação mineral ou metalúrgica.

Foram encontradas na literatura diversas aplicações de energia renovável nas minerações em operação e também em minas paralisadas. Segundo Zharan e Bongaerts (2017) existem cinco minerações diesel-solar e três eólico-diesel com capacidade de geração entre 1,7 MW e 40 MW respectivamente. O maior projeto (40 MW) é operado pela Gold Fields na África do Sul. O maior sistema de energia eólica tem capacidade de 9,2 MW (Diavik Diamond no Canadá). Para operadores de minas, considerando especialmente os custos de combustível fóssil componente dos custos totais de energia, existe a tendência crescente de aplicação de energia solar. Segundo Choi e Song (2017) diversas aplicações de sistemas fotovoltaicos entre 1MWp e 10MWp foram encontrados em minas operacionais como a mina Goldstrike nos EUA, a mina Chuquicamata no Chile, Weipa e as minas DeGrussa na Austrália, a mina de Thaba na África do Sul e a mina de Rosebel no Suriname. Alguns sistemas PV entre 50 e 170MW também foram identificados em minas com a operação paralisada nos EUA, Alemanha, Canadá e Coreia. Aplicações de energia eólica em minas em operação foram

investigadas também incluindo a mina de Veladero na Argentina, Raglan no Canadá e a mina Los Pelambres no Chile. Além disso, foram verificados alguns parques eólicos de larga escala construídos em minas abandonadas nos EUA (Dave Johnston, Somerset e Buffalo Mountain). A partir desta revisão, verificou-se que os sistemas fotovoltaicos e eólicos têm sido utilizados em minas que operam em áreas remotas para resolver problemas de fornecimento de energia e em minas abandonadas para fomentar indústrias substitutas capazes de se beneficiar de minas exauridas, aproveitando áreas e equipamentos, sendo que todas essas aplicações de energias renováveis citadas realizam a conexão à rede existente em corrente alternada, semelhante a usina Tesla que será citada na seção 2.3 desta Tese.

Uma utilização de energia renovável em mineração pode ser verificada segundo Cuevas *et al.* (2014). Devido as condições no deserto de Atacama, com insolação média acima dos 900W/m^2 , há um potencial para integrar os sistemas solares para fornecer energia térmica e energia elétrica. Atualmente, duas minas no Chile integraram um sistema solar para aquecer o eletrólito. Em 2010 a Minera El a Tesoro implementou um sistema coletor de calha parabólica e em 2013, a Minera Gaby implementou um sistema coletor de placa plana para geração térmica visando aquecer soluções de trabalho. Verificou-se que aquecer diretamente o eletrólito nos coletores solares não foi considerado, pois poderia afetar a composição da solução em função de grandes variações de temperatura (pH, evaporação de componentes, etc). Assim, conforme figura 5 o sistema solar opera em série com o aquecedor convencional. A energia ganha pelo sistema solar é transferida para o tanque de armazenamento solar, utilizando água como fluido de troca térmica. Caso a temperatura da água seja menor que o valor ajustado do processo, o aquecedor convencional fornece a energia necessária para aumentar a temperatura. A água que retorna do trocador de calor é devolvida ao tanque de armazenamento.

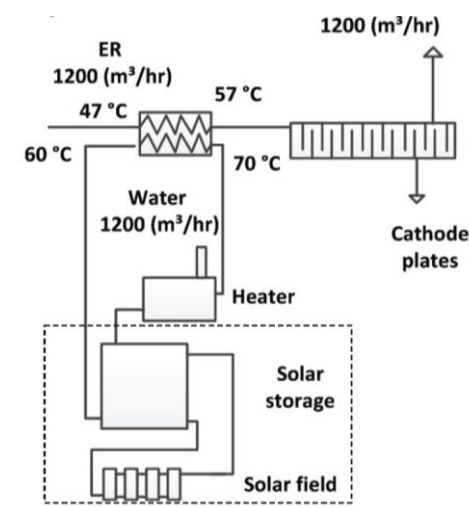


Figura 5: Configuração de aquecimento solar para a solução de eletrólise de Cu.

Fonte: Cuevas *et al.* (2014)

Verificou-se também que as tecnologias solares não concentradoras operam no limite de temperatura, pois a medida que a temperatura aumenta, as perdas térmicas começam a ser significativas em relação à energia adquirida, diminuindo assim a eficiência térmica.

Uma outra aplicação de energia solar térmica, também no Chile, foi descrita por Murray *et al.* (2017) para uma biolixiviação em pilha de minério calcopirítico. Condições adequadas podem ser geradas dentro de uma pilha naturalmente através da reação exotérmica de lixiviação, mas a eficácia do processo pode ser melhorada com uma fonte de calor adicional. Assim, conforme figura 6, uma usina solar térmica foi incorporada no processo de biolixiviação em pilha para elevar a temperatura e por consequência aumentar as taxas de extração de cobre. Foi citada também uma operação com a mesma solução tecnológica no Irã a partir do mineral-minério calcopirita.

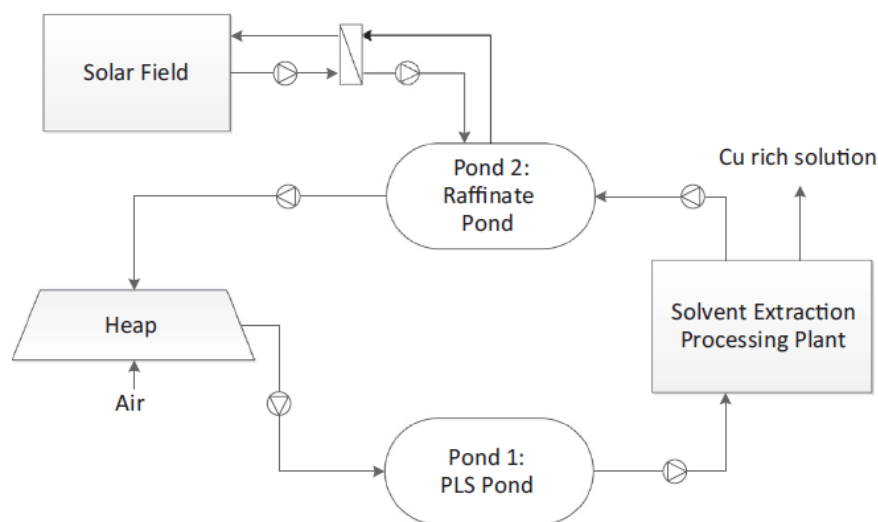


Figura 6: Modelo para simulação de aquecimento da solução de lixiviação de Cu em pilha.

Fonte: Murray *et al.* (2017)

É provável que a integração da energia solar na indústria de mineração no norte do Chile cresça porque as condições de radiação encontradas lá oferecem vantagens de altas taxas de produção de energia, baixo custo e simplicidade operacional. A integração de sistemas solares térmicos concentrados com eletrólise suavizaria a curva de aprendizado da construção e operação, abrindo um campo de possibilidades para o fornecimento de energia nesta região.

Por fim, Lytvynenko 2013 apresentou uma aplicação direta de energia solar para eletrólise de alumínio. Foi montado um experimento laboratorial sem o uso de eletricidade da rede, mas com o baixo custo da energia solar que é limpa e renovável.

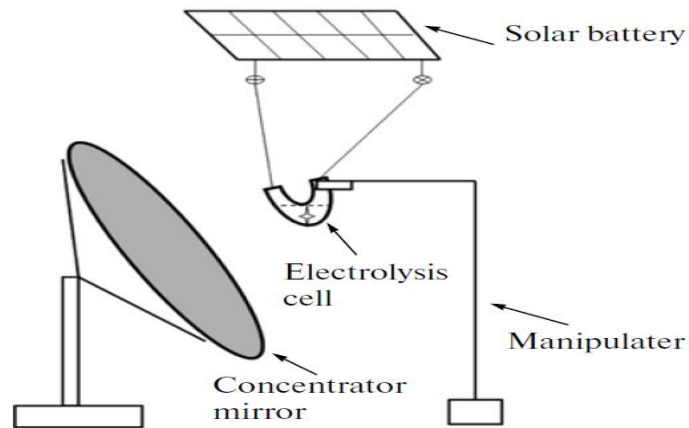


Figura 7: Esquema do experimento laboratorial para produção de Al.

Fonte: Lytvynenko (2013)

Conforme pode-se verificar na figura 7 o aquecimento da célula eletrolítica foi feito por energia solar utilizando espelhos concentradores, e o processo de eletrorecuperação foi feito com corrente contínua gerada diretamente pelos painéis solares fotovoltaicos de silício. Com base nessas experiências, pode-se desenvolver uma tecnologia para produção de alumínio em áreas com menores recursos de eletricidade industrial.

Pode-se verificar que não foram encontradas na literatura aplicações do OPV na indústria minero-metalúrgica. Isso é compreensível já que a tecnologia é nova e os poucos fabricantes divulgaram vendas mais diretamente para mobiliário urbano e prédios nas cidades. No final de 2019 a Sunew divulgou em seu website a implementação da maior usina solar de OPV do mundo na empresa Natura no Brasil SA. Esta usina possui a conexão na rede com inversores de frequência transformando a corrente contínua em alternada, alimentando a fábrica da Natura durante o dia.

3. A ELETRORRECUPERAÇÃO DE ZINCO

A eletrorrecuperação é a operação unitária que envolve a deposição, no cátodo, do metal presente em uma solução aquosa que contém outros constituintes, que podem ser co-depositados. A deposição eficiente de zinco requer o uso de solução de sulfato de zinco de elevada pureza (Nicol, 2005). Para isto existem duas etapas de purificação propriamente ditas dos concentrados de zinco provenientes de minerações em todo mundo. A primeira etapa ocorre durante a lixiviação dos óxidos, onde são lixiviados, além do zinco, diversos outros elementos. Esta lixiviação se dá em pH da ordem de 4,2 a 4,8, onde os íons Fe^{3+} presentes na solução precipitam na forma de Goetita ou Jarosita dependendo da operação industrial. Diferentemente da Jarosita, a Goethita possui propriedade de adsorção, por ser um sólido gelatinoso, onde diversos íons metálicos podem ser coprecipitados durante o processo. Já na segunda etapa de purificação ocorre a retirada, por cementação, dos demais íons metálicos tais como Co e Ni, deixando a solução de Zn^{2+} com níveis aceitáveis de outros íons metálicos (Feijó, 2008).

No caso da usina da Nexa de Três Marias, a solução alimentada na eletrorrecuperação de zinco é proveniente da recirculação do eletrólito (exaurido) das cubas (~50 g/L Zn) que deve ser enriquecido com a solução neutra concentrada purificada, de concentração da ordem de 150 g/L Zn, elevando a concentração de Zn da solução de alimentação da eletrorrecuperação para valores da ordem de 55 a 60g/L. A usina de Três Marias possui uma particularidade, pois é a única do mundo que trata dois diferentes tipos de minério (sulfetado e silicatado) o que teve por consequência a diminuição da concentração de Zn na solução de alimentação da eletrólise conforme pode-se verificar comparativamente na tabela 1.

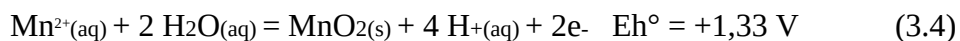
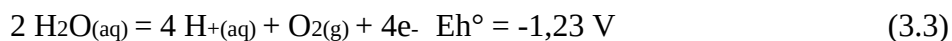
Tabela 1 – Composição típica da solução neutra de alimentação da Eletrólise (Usinas Sulfetos).

Fonte: Sakata *et al.* (2005)

Elementos	Concentração	Elementos	Concentração
Zn (g/L)	128-177	Sb (mg/L)	0,002-0,03
Cu (mg/L)	0,01-0,5	Ge (mg/L)	0,001-0,02
Cd (mg/L)	<1,0	Mg (g/L)	3-12
Fe (mg/L)	0,1-7,2	Cl^- (mg/L)	29-420
Co (mg/L)	0,01-0,3	F^- (mg/L)	1-25
Ni (mg/L)	0,004-0,2	Mn (g/L)	2-17
As (mg/L)	0,003-0,2		

O consumo de energia na eletrólise é geralmente de 3.000 a 3.500 kWh/t de folha catódica, sendo que cerca de um terço é convertido em calor (Umicore, 2001). Assim, uma exigência específica deste processo reside na necessidade de se dispor de energia elétrica abundante e a preço relativamente baixo, uma vez que a produção de uma tonelada de zinco na eletrorecuperação representa 80% da energia elétrica total necessária na usina. A diferença de potencial nas cubas é da ordem de 3,0-3,5 V e as salas são operadas a uma densidade de corrente de 550 A/m².

As principais reações envolvidas no processo, bem com os correspondentes potenciais padrão, são representadas pelas equações catódicas (3.1) e (3.2) e equações anódicas (3.3) e (3.4) (Umicore, 2001), a 25°C e com seus respectivos potenciais padrão de eletrodo:



No catodo, a redução do Zn^{2+} a Zn em condições padrão (Eq. (3.1)) envolve um potencial mais negativo que o potencial de redução do hidrogênio (Eq. (3.2)). Dessa forma, se for considerada apenas a termodinâmica da reação, a eletrorecuperação de Zn em meio aquoso não seria viável. No entanto, o que torna essa importante reação possível em meio aquoso é a cinética lenta da reação de evolução de hidrogênio na superfície do zinco. No anodo a equação (3.3) representa a oxidação da água, com liberação de oxigênio, enquanto a equação (3.4) representa a oxidação do íon manganês a MnO_2 . A formação de uma camada protetora de MnO_2 na superfície dos anodos de chumbo e prata auxilia na diminuição da taxa de corrosão deste, reduzindo assim o custo com reposição de anodos e a contaminação de chumbo no depósito de zinco (Nicol, 2005). À medida que se produzem folhas catódicas de zinco, há uma liberação de íons H^{+} nos anodos, que combinados com os íons SO_4^{2-} existentes na solução, formam quantidades equivalentes de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Este ácido retorna às etapas de lixiviação para solubilizar zinco e outros elementos, fechando-se o ciclo produtivo.

Na usina da Nexa a eletrorecuperação de zinco é constituída em geral de cubas em concreto especial polimérico, com anodos feitos em ligas Pb-Ag, onde o teor de Ag varia de 0,3-0,8%, e catodos em alumínio 99,99%. Segundo levantamento de dados históricos, a densidade de corrente de eletrodeposição é da ordem de 400-800A/m² e o potencial de eletrodeposição da ordem de

3,4V/célula. Os demais parâmetros de operação estão descritos na tabela 2 mostrando que existem particularidades operacionais que ampliam as faixas operacionais.

Tabela 2 – Parâmetros típicos de operação da eletrorrecuperação.

Fonte: Feijó (2008)

Parâmetros	Faixa típica de operação
Densidade de corrente (A/m ²)	100-690
Tensão da célula (V)	2,60-3,50
Eficiência de corrente (%)	86-93
Tempo de depósito (h)	20-72
Tempo de vida de catodos (meses)	14-36
Tempo de vida de anodos (meses)	24-72
Conteúdo de Ag no anodo (%)	0,50-0,85
Temperatura do eletrólito (°C)	34-44

3.1 Eficiência de corrente em eletrorrecuperação

A eficiência de corrente é um dos parâmetros mais importantes do processo de eletrorrecuperação, juntamente com o consumo específico de energia. Este indicador avalia a relação entre a massa de metal depositada e a massa teórica, calculada a partir da lei de Faraday. Para uma determinada corrente aplicada, a eficiência de corrente (EC) pode ser calculada conforme a equação (3.5) onde m representa a massa de metal depositada, em g; m_f a massa calculada a partir da lei de Faraday, em g; i a corrente, em A; t o tempo de deposição, em s; M a massa atômica do metal, em g/mol; n o número de elétrons envolvidos na reação; e F a constante de Faraday, 96500 C/mol.

$$EC = \frac{m}{m_f} = m \frac{nF}{itM} \quad (3.5)$$

A eficiência de corrente é um indicador da produtividade da eletrorrecuperação. Os principais motivos de perda de eficiência de corrente estão relacionados à taxa de formação de hidrogênio e codeposição de impurezas metálicas no cátodo. Em solução de sulfato de zinco de elevada pureza, a redução do íon hidrogênio na superfície do zinco é muito lenta e este impacto é minimizado. No entanto, vários íons metálicos podem catalisar a redução desse íon se co-depositados como o Ni (Nicol, 2005). Com relação ao efeito de impurezas metálicas na perda de eficiência de corrente, a Tabela 5 demonstra que os elementos Ge e Sb apresentam os maiores impactos, seguidos pelo Cu e Tl. Há evidências de que os elementos Ge e Sb formam hidretos metálicos com o zinco, causando a redissolução deste metal, o que explicaria esse efeito considerável no processo de deposição

(Robinson e O'Keefe, 1976). Os elementos Cd e Pb, por sua vez, não têm efeito significativo na perda de eficiência de corrente, porém, quando co-depositados, reduzem a qualidade do depósito de zinco.

Tabela 3 - Efeito de alguns íons metálicos na perda de eficiência de corrente da eletrorecuperação de zinco (adaptado de Nicol, 2005).

Elementos	Concentração (mg/L) necessária para reduzir em 1% a eficiência de corrente
Ge	0,002
Sb	0,002
Cu	0,12
Tl	0,50
Co	1,00
Ni	1,00
Cd	Sem efeito
Pb	Mínimo

A manutenção de uma elevada eficiência de corrente dependerá essencialmente da concentração de íons Zn^{2+} em solução, acidez e temperatura do eletrólito, densidade de corrente aplicada, tempo de deposição do metal e conteúdo de impurezas e aditivos presentes nos eletrólitos (Nicol, 2005). A concentração de impurezas metálicas na solução deve ser rigorosamente controlada devido aos efeitos adversos causados no processo, dentre os quais, redissolução do depósito de zinco, queda na eficiência de corrente, aumento do consumo de energia e redução da qualidade do depósito (Umicore, 2001; Nicol, 2005).

3.2 Eletrocristalização e as consequências da variação da corrente alimentada

Muitos fatores têm influência sobre o tipo de depósito obtido no cátodo, tais como: densidade de corrente (J), concentração do íon metálico (CM^{ez+}), agitação, temperatura, pH, presença de outros cátions e ânions, complexantes, inibidores e substrato. Contudo para melhor entender estas influências é importante listar as etapas de eletrocristalização. Conforme Winand (1992) após a nucleação e crescimento dos núcleos, independentemente do tipo de nucleação, segue-se então a formação da primeira camada (monocamada) a partir dos crescimentos lateral e vertical dos núcleos. Dois mecanismos são propostos para a formação das camadas seguintes: crescimento de monocamadas (camada por camada); crescimento de multicamadas (multinuclear). O primeiro ocorre em baixo sobrepotencial. Neste caso, a taxa de nucleação é menor que a taxa de crescimento do núcleo. Cada núcleo formado se espalha pela superfície antes que um novo núcleo seja formado. Assim, cada camada pode ser formada por apenas um único núcleo. O segundo mecanismo ocorre

em sobrepotencial elevado. Neste caso, a taxa de nucleação aumenta e a deposição de cada camada ocorre com a formação de um grande número de núcleos conforme descrito nas figuras 8 e 9. Pode-se dizer que em densidade de corrente elevada (i.e., sobrepotencial elevado), a taxa de nucleação é rápida (alta taxa de formação de ad-átomo); formação de grande número de núcleos pequenos (pequeno raio crítico) resultando na produção de depósito de grão fino. Para densidade de corrente próxima à densidade de corrente limite, pós metálicos são formados. Já em baixa densidade de corrente (i.e., baixo sobrepotencial), a taxa de nucleação é lenta (baixa taxa de formação de ad-átomo) o que resulta na produção de depósito de grão grosseiro.

		J / C_{MeZ^+}					
		Very low	Low	Medium	High	Very high	
Inhibition intensity	Very low	No deposit or FI or screw dislocation No nucleation 	 increasing	 N c. 2	 increasing	 N c. 3	
	Low	BR  increasing N c. 2	BR  increasing	BR  N c. 2	FI or  increasing	FI powder or UD if bad crystallization N c. 3	Hydrogen evolution or
	Medium	BR  increasing	BR  increasing	Z or FT  N c. 2	FT  N c. 3	UD  N c. 3	discharge of another ion
	High	Z  N c. 2	FT  increasing	FT  N c. 3	UD  N c. 3	UD  in powder	
	Very high	FT  N c. 2	UD  increasing	UD  increasing	UD  in powder	hydrogen evolution or discharge of another ion	

Figura 8: Diagrama detalhado mostrando diferentes tipos possíveis de eletrodepósitos policristalinos em função da densidade de corrente e intensidade de inibição.

Fonte: Winand (1992)

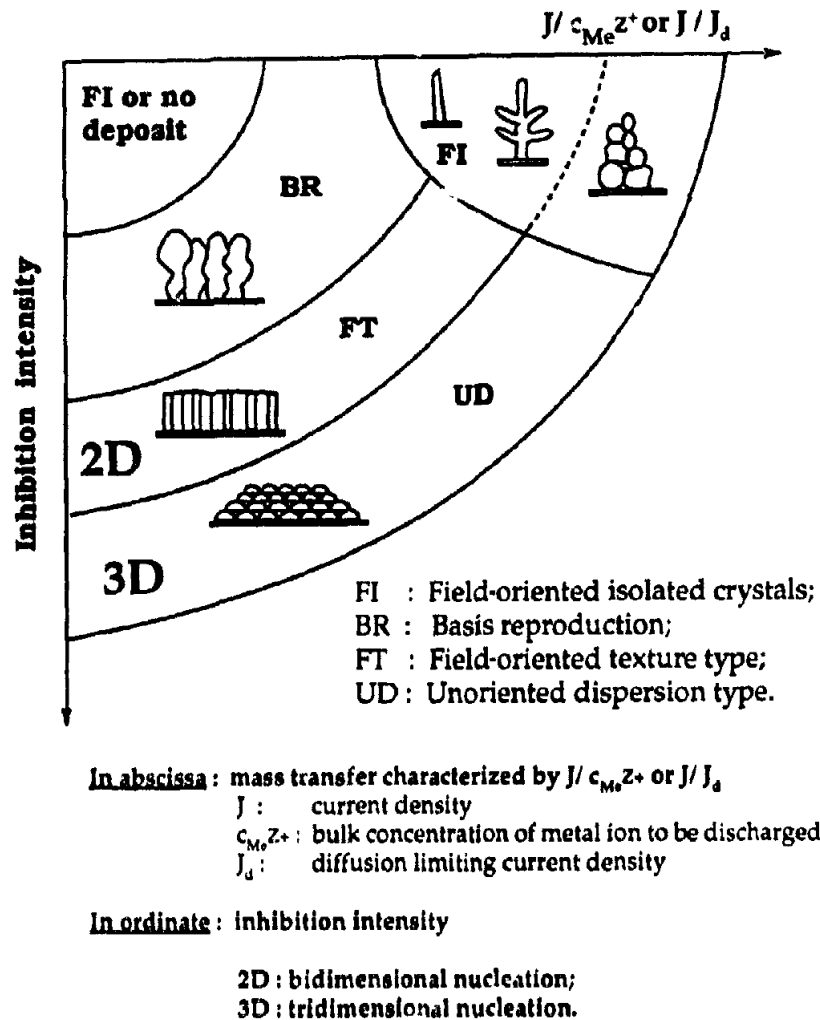


Figura 9: Diagrama simplificado mostrando diferentes tipos possíveis de eletrodépósitos policristalinos em função de densidade de corrente e intensidade de inibição.

Fonte: Winand (1992)

De acordo com Winand (1992) o tamanho médio do grão formado por eletrocristalização varia de 10^{-4} a 10^{-2} microns, mas este tamanho diminui quando aditivos são adicionados ao processo ou a densidade de corrente (ou sobrepotencial) é elevada. Essa diminuição do tamanho médio do grão que forma o depósito afeta as suas propriedades mecânicas (geralmente aumenta a sua dureza e resistência e diminui a sua ductilidade). Por outro lado, o tamanho médio do grão aumenta quando: a concentração do íon metálico na solução é elevada, a temperatura é elevada ou a agitação do meio aquoso é elevada. Tudo isso acaba por impactar a morfologia e resistência a flexão do depósito metálico, sendo também que impurezas orgânicas podem causar a formação de depósitos porosos e com menor tamanho de grão. Pode-se chamar estas impurezas orgânicas de inibidores, pois dificultam o processo catódico. Esta restrição é devida à presença na superfície do eletrodo, na dupla camada, ou na camada de difusão, de substâncias (moléculas, átomos ou íons) diferentes de Me^{z+} ou o correspondente ad-átomo. Eles são fisicamente ou quimicamente adsorvidos. Os orgânicos em

solução têm efeitos de diferentes impactos: (1) se forem adsorvidos no metal e não tiverem afinidade com a água resultam em forte inibição; (2) se forem adsorvidos no metal, mas tiverem afinidade com a água, em pequena inibição ou eventualmente ativar agentes; (3) se não forem adsorvidos no metal e tiverem afinidade com a água, eles são agentes levemente ativadores; (4) se não forem adsorvidos no metal e não tiverem afinidade com a água, eles não têm efeito. Os orgânicos em suspensão coloidal são frequentemente fortemente adsorvidos no metal, e é difícil evitar alguma inibição secundária. Por outro lado, os metais Cd, Zn, Sn e Ag têm baixos pontos de fusão, geralmente baixa sobretensão de transferência de carga, alta densidade de corrente de troca, alta sobretensão para geração de hidrogênio, e alto coeficiente de difusão superficial para ad-átomos. Assim, eles mostram uma baixa tendência a adsorver inibidores em eletrólitos onde eles têm esse comportamento eletroquímico.

Aumentando a complexidade das interações, inserindo variações na densidade de corrente, verifica-se que o problema é muito mais complexo por causa da cinética de transferência de carga para um íon mais ou menos solvatado, impactando o campo elétrico na interface eletrodo-solução, além da presença de moléculas e íons adsorvidos na superfície do eletrodo. Assim, segundo Jiricny *et al.* (1987), deve-se procurar correlações entre as formas cristalinas observadas dos depósitos e um parâmetro físico mensurável característico da supersaturação, isto é, a sobretensão catódica. Essa última pode ser separada em quatro termos aditivos: sobretensão de transferência de carga, sobretensão de difusão, sobretensão de reação e sobretensão de cristalização. À primeira vista, apenas a sobretensão de cristalização deve ser levada em consideração. No entanto, é difícil medir e uma análise mais detalhada mostra que também é necessário ter em conta a transferência de cargas, a difusão e as possíveis sobretensões de reação, pois podem influenciar a distribuição local da densidade de corrente e também a concentração de equilíbrio para adsorção (isto é, átomos de metal que se difundem na superfície do cristal antes de serem incorporados na rede) na superfície do metal. Assim, Jiricny *et al.* (1987) realizaram experimentos com eletrodos finamente polidos, soluções puras de sulfato de zinco e densidade de corrente constante e flutuante conforme figura 10.

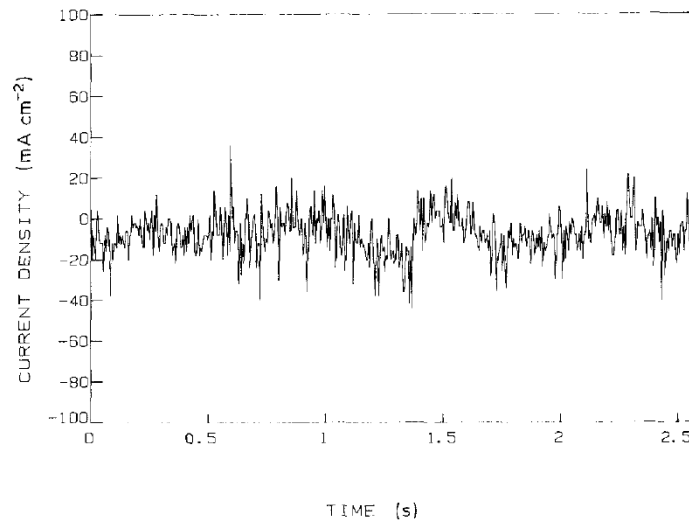


Figura 10: Variação da densidade de corrente pelo tempo.

Fonte: Jiricny *et al.* (1987)

Para o experimento com corrente constante de 100 A/m^2 estriações foram formadas na superfície do catodo conforme figura 11a. Com uma corrente constante de 20 mA/cm^2 , o depósito teve uma característica lisa embora a microestrutura seja semelhante à da 10 mA/cm^2 conforme figura 11b. A Figura 11c mostra o eletrodepósito formado sob as condições de corrente flutuante representado na figura 10 acima. Verificou-se também uma característica de depósito lisa com a flutuação da corrente, contudo nota-se que a microestrutura deste depósito é muito diferente daquele formado com a corrente constante.

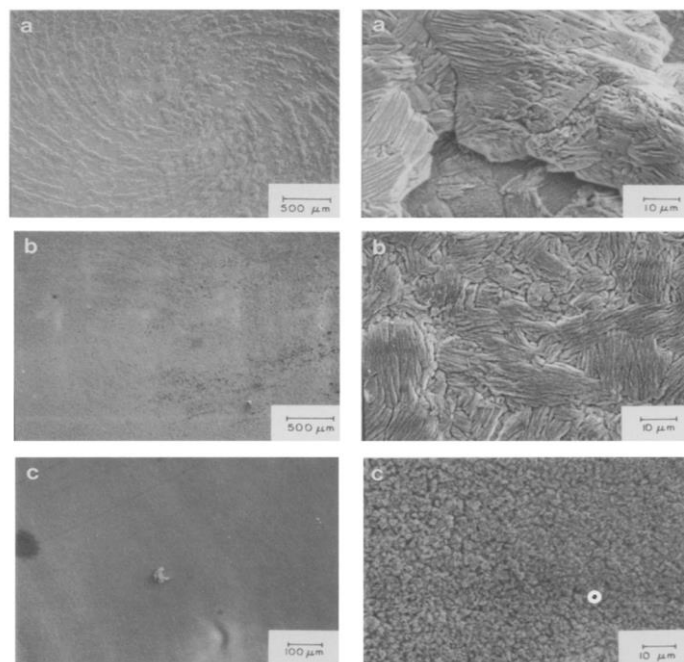


Figura 11: Morfologia dos depósitos de Zn: (a)(b) densidade constante e (c) densidade variável.

Fonte: Jiricny *et al.* (1986)

O eletrodepósito da figura 11 é semelhante aos encontrados por Robinson e O'Keefe (1976) para depósitos formados em eletrodos estacionários de eletrólitos semelhantes. A microestrutura do depósito formado a partir de eletrólito acidificado puro foi diferente daqueles observados para os eletrólitos com impurezas, sendo que a microestrutura para densidade de corrente flutuante entre 10-20mA/cm² com a presença das impurezas de níquel e cobalto está descrita na figura 12 abaixo como plaquetas melhor definidas com bordas retas longas e uma orientação que é inclinada (mas não perpendicular à) superfície do substrato, o que leva a acreditar que deve ocorrer interferência entre variação da corrente e impurezas.

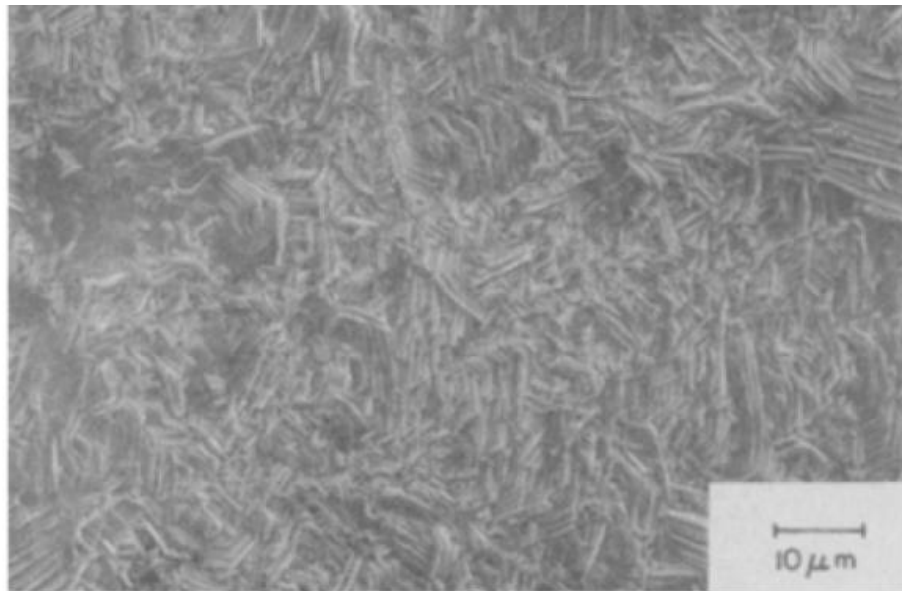


Figura 12: Morfologia dos depósitos de Zn com presença de Ni e Co.

Fonte: Jiricny *et al.* (1987)

4. A PLANTA EXPERIMENTAL

A proposta apresentada nesta Tese foi o desenvolvimento de um sistema híbrido para fornecer energia elétrica para um processo eletrointensivo da indústria de metais não ferrosos. Nesta seção serão apresentados os arranjos de usinas solares experimentais de Si e de OPV, como foi feita a conexão da usina OPV com a eletrólise piloto através de um conversor, a estação meteorológica com demais sistemas de medição e por fim como foi implementada e utilizada a planta experimental completa.

4.1 As Usinas Solares Experimentais

Foi realizado o projeto e implementação de uma planta piloto de eletrorrecuperação de zinco alimentada por painéis fotovoltaicos orgânicos em parceria entre a empresa Nexa Resources e UFMG, sendo esta última representada pelos departamentos de Engenharia Elétrica, Mecânica, Metalúrgica e Mineração. Primeiramente será apresentada a usina fotovoltaica convencional com base no silício, conectada à rede elétrica também de forma convencional em corrente alternada, previamente existente na UFMG (cujo alguns dados foram usados a título comparativo nesta tese) e depois a instalação da nova usina fotovoltaica orgânica construída no âmbito desta tese e foco de estudo.

4.1.1 A Usina Fotovoltaica Tesla

A Usina Experimental Fotovoltaica Tesla Engenharia de Potência (Tesla), que utiliza a tecnologia de silício cristalino mais comum no mercado mundial, está localizada na Escola de Engenharia da UFMG, conforme Fureaux *et al.* (2016). A área total ocupada por essa instalação é de 439 m² e a área de painéis de 257 m² o que pode gerar até 49,85MWh por ano.

A Usina Tesla está instalada em parte da cobertura do Bloco I da Escola de Engenharia em local que permite acesso facilitado para atividades de operação, manutenção e visita guiada a usina. A figura 13 ilustra uma vista por satélite e a foto da cobertura onde estão instalados os painéis fotovoltaicos. Para que fosse instalada a usina, a remoção do telhado e impermeabilização da laje foi realizada, tendo em vista a montagem das estruturas de sustentação dos painéis.



Figura 13 - Local da instalação da Usina Experimental Fotovoltaica TESLA Engenharia de Potência.
Fonte: Fureaux *et al.* (2016)

Para a montagem da usina foram selecionados os painéis convencionais de Si cristalino do fabricante e modelo Yingli 245P-32b, 245 W, cujos parâmetros básicos são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros básicos do painel solar Yingli (Yingli 2013).
Fonte: Fureaux *et al.* (2016)

Potência de pico total (Wp)	245
Corrente de máx. potência - Imp (A)	7,6
Tensão de máx. potência - Vmp (V)	32
Corrente de curto-circuito - Isc (A)	8,22
Tensão de circuito aberto - Voc (V)	40,8
Eficiência (%)	15,32
Área (m ²)	1,62

A conexão e distribuição da energia gerada pela usina Tesla é feita segundo o arranjo típico para as usinas fotovoltaicas utilizando um inversor. Os inversores de usinas solares, portanto, disponibilizam a energia gerada em um nível de tensão c.a. fixo e predeterminado, mas que nem sempre está adequado à conexão direta com as cargas consumidoras ou com a rede elétrica. Nesses casos, faz-se necessário acrescentar à estrutura típica da instalação apresentada na Figura 14 um transformador, que será responsável por compatibilizar os níveis de tensão de saída do inversor com a rede elétrica.

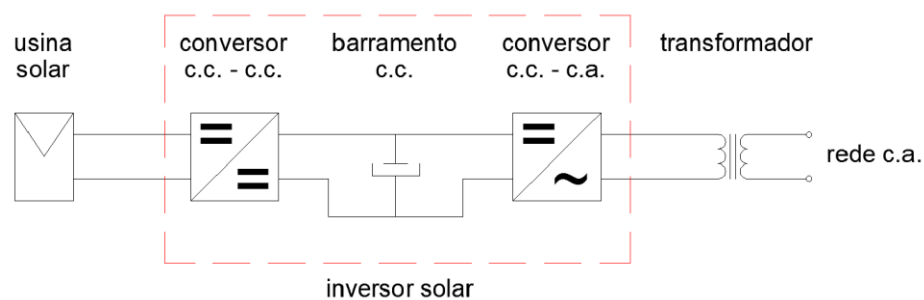


Figura 14 – Estrutura de conexão típica de uma usina solar a rede elétrica.

Fonte: Lacerda (2018)

Segundo Lacerda *et al.* (2016) os inversores solares possuem basicamente três estágios principais, sendo eles o conversor c.c. - c.c., o barramento c.c. e a ponte inversora (conversor c.c. - c.a.). O conversor c.c. - c.c. é responsável por realizar o algoritmo de rastreamento de máxima potência (ou MPPT, do inglês *Maximum Power Point Tracking*) e entregar a energia gerada nos painéis solares ao barramento c.c. de forma estável, ou seja, no nível de tensão definido por projeto e de forma independente das condições meteorológicas (irradiação, temperatura etc). Já a ponte inversora tem a função de injetar a energia gerada na rede c.a., transformando a corrente contínua em alternada através do chaveamento de dispositivos semicondutores.

Em aplicações convencionais como a da usina Tesla a conexão do sistema de geração solar quase sempre se dará diretamente com a rede da concessionária. Isso se dá porque a geração é intermitente e depende de condições meteorológicas, logo, não é uma fonte confiável para aplicação direta à carga. Dessa forma, a rede elétrica se comporta como um armazenador de energia (no caso do Brasil em reservatórios de água e no mundo predominantemente com combustíveis fósseis), garantindo que toda a energia gerada possa ser consumida e toda a energia demandada possa ser fornecida, mesmo que estes valores apresentem divergências em determinadas horas do dia.

4.1.2 Usina de produção de energia solar orgânica - OPV

A usina experimental OPV foi construída no terraço da escola de Engenharia da UFMG, anexa à usina fotovoltaica Tesla conforme figura 15.

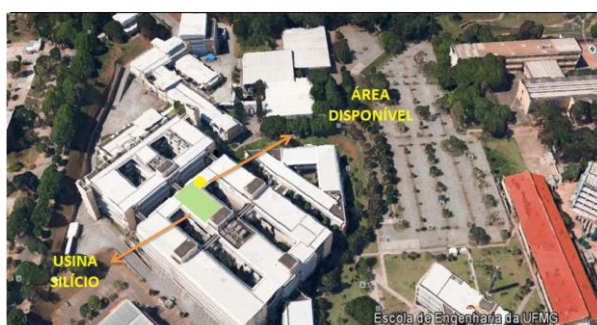


Figura 15 - Localização da usina experimental OPV e PV(Tesla) no terraço da Escola de Engenharia da UFMG.

Investigou-se alguns casos práticos de usinas fotovoltaicas orgânicas segundo Krebs (2014) e Sommer-Larsen (2013), a fim de se ponderar sobre limitações inerentes a esse tipo de instalação. Foram encontrados na literatura apenas instalações piloto e nenhuma comercial. Uma das

características mais marcantes observada foi a predominância do uso de células em série, provocando níveis altos de tensão para baixas correntes. As justificativas para tal são: menores perdas de condução, cabos de menor seção reta e menor intervenção manual na instalação.

As características elétricas dos painéis OPV, a partir de uma amostra e também de uma curva de tensão-corrente teórica fornecida, foram enviadas para o fabricante Sunew e validadas por eles. Tais características estão apresentadas na Tabela 5. Verifica-se que, comparativamente aos painéis de Si, o OPV possui uma eficiência muito menor e por consequência menor potência.

Tabela 5 – Características elétricas de um painel OPV validadas pelo fabricante.

Potência máxima P_{max} (W)	20,05 - 40,10
Corrente de máx. potência - I_{mp} (A)	1,13 – 2,26
Tensão de máx. potência – V_{mp} (V)	17,75
Corrente de curto-circuito – I_{sc} (A)	1,46 – 2,92
Tensão de circuito aberto – V_{oc} (V)	25,30
Eficiência máxima (%)	4,46
Dimensões (m)	0,52 x 1,29 – 0,52 x 2,52

4.1.2.1 Conexão da usina solar OPV com o circuito elétrico da eletrorrecuperação piloto

A principal vantagem da energia solar, independente de orgânica ou inorgânica, considerada nesta tese é que esta energia é gerada em corrente contínua. Assim, ela pode ser consumida por uma carga da mesma natureza, no caso a eletrorrecuperação de Zn, sem que sejam necessárias etapas intermediárias de conversão para corrente alternada. Isso implica na redução de perdas elétricas em comparação com as usinas convencionais, o que aumenta a eficiência global da instalação e melhora a viabilidade econômica da aplicação da geração solar fotovoltaica na indústria.

Procurou-se avaliar todas as alternativas de conexão da nova usina com o sistema elétrico existente e também a carga. Para esta análise focou-se na conexão da usina OPV, pois foi a nova tecnologia estudada cujos conceitos também se aplicariam a usina convencional de silício PV em um estudo futuro. Embora haja custo com o conversor, este permite a alimentação da carga simultaneamente pela usina fotovoltaica e a rede elétrica, aproveitando-se teoricamente toda a energia gerada. Além disso, permite a excursão do ponto de operação na curva $V \times I$, fazendo-o operar no ponto de máxima potência. Visando minimizar os custos de instalação e aumentar a estabilidade da corrente alimentada a carga decidiu-se implementar um conversor CC-CC ligado diretamente após

os painéis solares. Assim, partiu-se para o projeto da planta OPV, depois para interligação desta com o novo conversor e finalmente com a nova eletrólise piloto.

4.1.3 Equipamentos de Medição

Primeiramente, para qualquer experimento, precisa-se listar as variáveis de monitoramento bem como os equipamentos que são necessários para fazer as determinações com a exatidão e precisão necessárias para a adequada análise dos resultados dos experimentos. Dentre os dados que foram monitorados nesta tese pode-se destacar a irradiação solar, temperatura do ar, velocidade e direção do vento, corrente e tensão geradas e consumidas, imagens do céu e espectro da radiação que são importantes para a análise das condições operacionais da usina solar. Dessa forma, faz-se necessário o uso de instrumentos de aquisição e transmissão, tais como especificados na Tabela 6. Também foram especificados na Tabela 6 os dataloggers necessários para registro das grandezas elétricas no painel de conversão (1 unidade do modelo DI-710-EHS, da DATAQ) e no painel de rearranjo (1 unidade do modelo DI-710-EHS). Também foram medidas as temperaturas de alguns dos painéis OPV, sendo 2 dos painéis de 0,52m x 1,27m e 2 dos painéis de 0,52m x 2,54m. Cada uma dessas medições foram feitas através de um termopar e transmitida, via loop tipo "zero vivo"(4-20mA), via transmissor modelo TxisoRail, até o datalogger alocado no painel de rearranjo, para fins de registro destes dados.

Tabela 6 – Equipamentos de medição.

Instrumento	Modelo	Quant.
Rastreador solar	STR-22G EKO	1
Conjunto de sombreamento	MB-12-1 EKO	1
Pireliômetro	MS56 EKO	1
Piranômetro	MS80 EKO	1
Estação compacta	WS600 LUFFT	1
Espectroradiômetro	MS700 EKO	1
Tripé	LTP130 EKO	1
Datalogger	CR6 DAQ CAMPBELL	1
Câmera	FE9381 IP FISHEYE	2
Software de transmissão	LOGGERNET	1
Sistema de aquisição de imagens	VIANETWORK	1
Datalogger	DI710EHS DATAQ	2
Transmissor de temperatura	Txisorail NOVUS	5
Controlador Ethernet	Gpeth160001 Numato	2
Microcomputador	Optiplex 7050 DELL	1
MULTIMETRO	Minipa ET-2615A	1



Figura 16 – Estação meteorológica instalada na UFMG.

4.3 A planta experimental integrada

A Figura 17 apresenta a montagem experimental completa. Uma célula de eletrorecuperação para produção de zinco em escala laboratorial possui as seguintes características elétricas: corrente para produtividade ótima 2,5 A, tensão na condição de produtividade ótima 2,65 a 3,2 V e potência nominal consumida 8 W a 8,48 W.

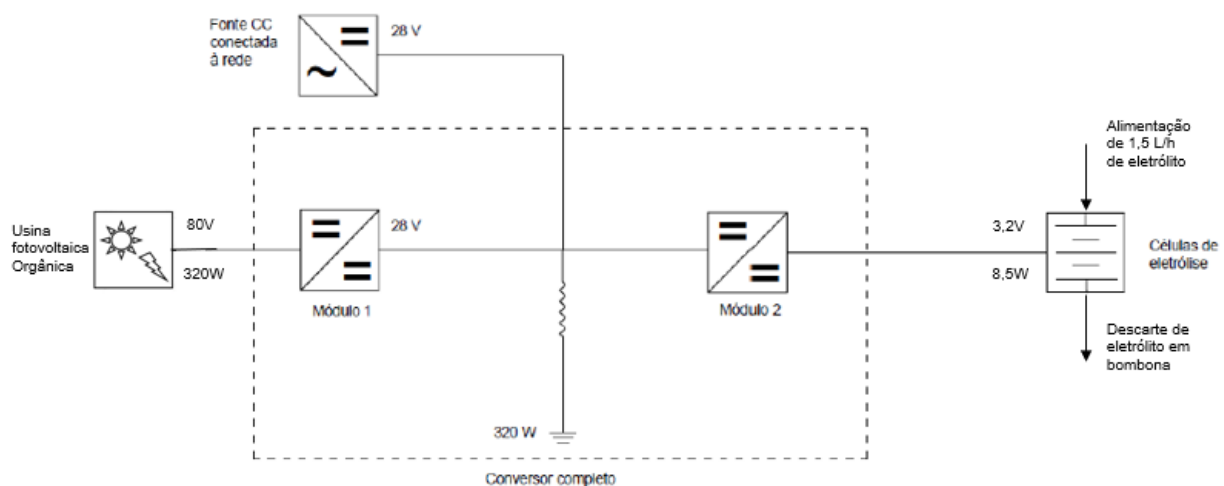


Figura 17 – Montagem experimental completa e maior detalhe da conexão com conversor.

O processo de eletrorecuperação de zinco foi realizado em célula de polipropileno (170 mm x 127 mm x 95mm) sob vazão constante de 1,5 L/h (volume da célula por hora) usando uma bomba peristáltica (Masterflex L/S 7521-40). O catodo utilizado na célula foi uma liga de alumínio (Al-1070) com área total delimitada com fitas isolantes (3M) e aletas de polipropileno. O anodo utilizado

foi uma liga de chumbo (Pb-Ag 0,5%). O eletrólito utilizado no processo continha cerca de 183 g/L de H_2SO_4 , 55 g/L de Zn, 2 g/L de Mg e 1 g/L de Mn. O mesmo foi preparado em um único lote pela Nexa Resources S/A. A composição do eletrólito foi determinada para representar o utilizado na prática industrial. Os experimentos de eletrorecuperação foram realizados durante 6h, sempre iniciados às 8:30. A densidade de corrente adotada nos experimentos foi de $512 \pm 2 \text{ A/m}^2$, seguindo o padrão industrial. A temperatura do eletrólito e a tensão da célula foram monitorados a cada hora usando, respectivamente, termômetro e multímetro (Minipa ET-2615a). Após o experimento, o depósito de zinco foi manualmente removido do catodo utilizando uma lâmina fina, abundantemente lavado com água deionizada, secado em estufa a 60°C por 30 min e, então, pesado em balança analítica de precisão (Mettler AE200). Os depósitos foram armazenados em dessecador de vidro para posterior caracterização.

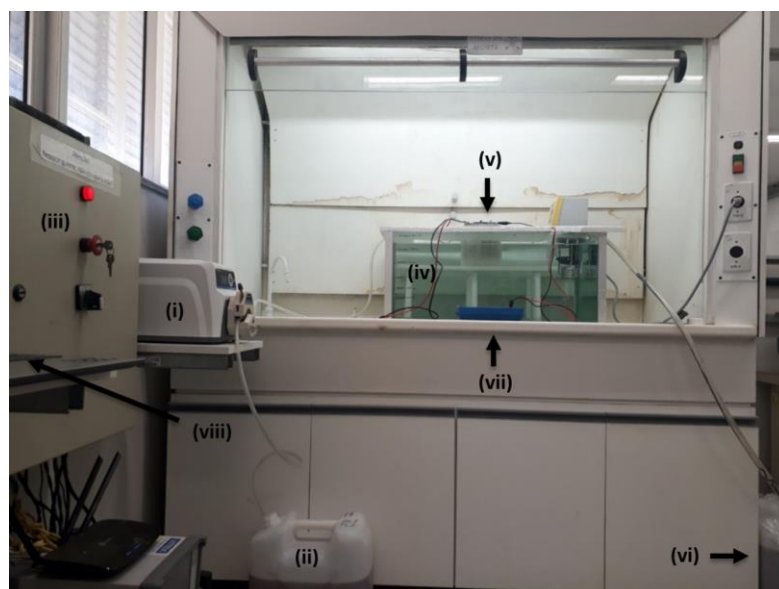


Figura 18: (i) bomba peristáltica, (ii) galão de alimentação de eletrólito, (iii) conversor, (iv) banho térmico, (v) célula de eletrorecuperação, (vi) galão de coleta de eletrólito, (vii) multímetro, e (viii) computador para controle da operação.

O volume máximo de operação da célula é de 1,5 L (célula vazia), porém, o volume de trabalho foi, logicamente, inferior ao volume máximo, dada a imersão de 2 eletrodos na célula (ver Figura 18). A célula foi instalada no interior de uma capela em exaustão, em razão da emissão de névoa ácida produzida no processo de eletrorecuperação. A célula de eletrorecuperação de zinco possui um total de 2 eletrodos de área semelhante, sendo 1 anodo e 1 catodo, assim permitindo a deposição do metal em apenas uma das faces. A distância entre os eletrodos foi mantida constante, por meio do tipo de barramento utilizado, em 30 mm, sendo 50 mm a distância entre o primeiro e

último anodo da célula e os pontos de entrada e saída de eletrólito. Os eletrodos permaneceram 40 mm distantes do fundo da célula e 15 mm distantes das paredes da célula. De acordo com esse arranjo, a área total de deposição do metal no catodo foi de 48,80 cm² (8 x 6,1 cm) já considerando aletas de Teflon utilizadas nas laterais e base do catodo.

Na célula, a corrente elétrica gerada a partir dos painéis fotovoltaicos orgânicos foi distribuída pelos eletrodos (catodo e anodo) através de barras de cobre metálico. As barras de cobre possuem as seguintes dimensões: 120 mm de comprimento, 15 mm de largura e 10 mm de espessura. Cada barra de cobre corresponderá a um dos terminais da célula de eletrorecuperação, ou seja, ao barramento positivo, anodos estarão em contato elétrico, enquanto ao barramento negativo, catodos estarão em contato.

No caso desta tese apenas um tipo de painel fotovoltaico foi utilizado para geração de energia elétrica no sistema desenvolvido: painéis de tecnologia orgânica (Organic photovoltaics, Sunew – figura 19) com área total de 21,17 m² e com pico de potência nominal de 0,54 kWp. Os módulos OPV de duas dimensões (0,52 m x 1,29 m e 0,52 m x 2,52 m) foram dispostos em diferentes cadeias, conforme melhor descrito por Freitas *et al.* (2019). Apenas uma string com 8 módulos de 1,29 m x 0,52 m de área bruta 5,37 m² e de área total de geração de 4,29 m² de OPV foi utilizada nesta tese, pois as outras foram muito danificadas por uma chuva de granizo no final de 2018. A eficiência de cada um desses tipos de painéis foi determinada no período de realização dos experimentos e os resultados serão apresentados.

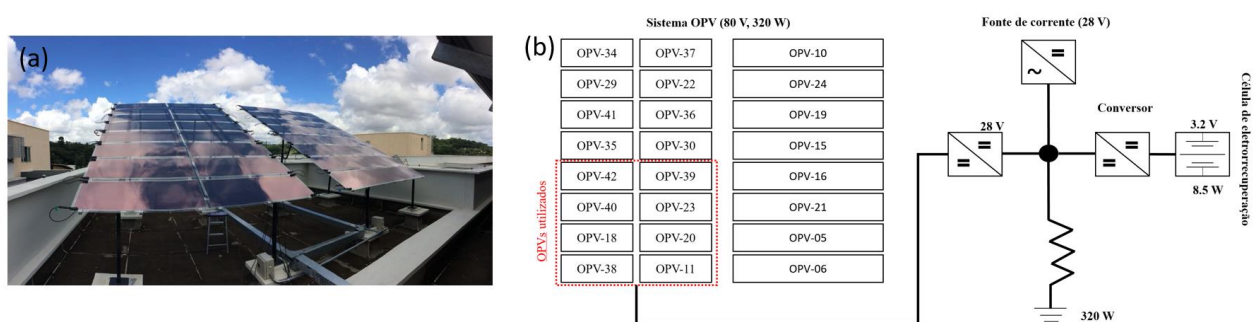


Figura 19: Painéis OPV instalados na UFMG (a); Strings utilizadas nos experimentos da planta experimental(b)

Para que o sistema fotovoltaico fosse empregado na alimentação da célula de eletrorecuperação, foi necessário o uso de um conversor CC/CC (figura 19). Conforme Amaral *et al* (2019) este conversor tem as seguintes características: topologia "abaixador" (Buck), tensão de entrada nominal 25 V, tensão de saída nominal 28 V, operação como fonte de corrente, algoritmo de

rastreamento de máxima potência (MPPT). A saída do conversor CC/CC é conectada internamente à fonte de alimentação em um nó que se posiciona anterior ao dispositivo de medição de corrente. Durante os períodos em que não há incidência solar, os painéis fotovoltaicos não estão produzindo nenhuma energia, logo não há contribuição do conversor CC/CC na alimentação da eletrorrecuperação, sendo que a fonte impõe a corrente de 2,5 A à carga.

A medida que as horas avançam os painéis solares começam a gerar energia. O conversor CC/CC extrai a máxima potência para aquele nível de irradiação solar, e a converte em uma corrente de saída que é inserida no nó de alimentação da carga. Essa corrente se soma à corrente fornecida pela fonte e prossegue para a célula de eletrorrecuperação. O medidor de corrente indica para a fonte que a corrente que está sendo observada está ligeiramente acima da que foi programada, e com isso, a fonte diminui a parcela de energia que drena da rede elétrica 127 V até que o valor medido seja igual a 2,5 A. No decorrer do dia, inúmeras variações desse tipo ocorreram, acompanhando o aumento e a diminuição da incidência solar.

É importante salientar que em uma aplicação industrial o arranjo do sistema seria diferente, principalmente pensando-se em aproveitamento de equipamentos existentes. Segundo Lacerda *et al* (2017) já existem em plantas industriais de eletrólise um retificador que realiza a transformação AC-DC. Para integração da tecnologia apresentada nesta tese a melhor forma seria um conversor DC-DC alimentando diretamente a eletrólise. Portanto, o retificador se comportaria como uma fonte de corrente contínua variável que alimenta a eletrólise e a comutação (caso o transformador ofereça conexão múltipla com tap) seria a ação de controle para regulação da corrente total do processo, absorvendo as variações de geração de energia solar, mantendo-a estável.

5. ANÁLISE DA RESPOSTA ELÉTRICA DO SISTEMA FOTOVOLTAICO SOB CONDIÇÃO DE MÉDIA E ALTA VARIABILIDADE

Nesta seção serão apresentados métodos, materiais, resultados experimentais e análises para o sistema fotovoltaico de pequena escala projetado e construído para fornecer corrente contínua constante a uma eletrorecuperação de produção de zinco. Toda a planta experimental foi descrita na seção 4.3. Neste sistema, os painéis fotovoltaicos orgânicos foram acoplados diretamente a um conversor de gerenciamento de carga que: (i) transfere corrente elétrica dos painéis OPV diretamente para o processo de separação eletrolítica usando um conversor CC/CC projetado internamente; e (ii) diminuição da rampa de geração de corrente contínua pelos painéis OPV usando energia de uma fonte de corrente (emulando a rede elétrica).

5.1 Metodologia

Foi proposta uma metodologia baseada na equação do balanço de energia para verificar se o sistema está respondendo precisamente às mudanças nas condições do céu. Para isso, foram coletados dados da corrente elétrica e a tensão na entrada e tomada de cada componente, monitorando as condições do céu usando a estação meteorológica descrita na seção 4.1.3. Foram classificados os dias de testes entre estável, moderado e altamente instável. Assim, a metodologia está dividida nas seguintes subseções: classificação dos dias de testes; recurso solar; análise da resposta elétrica do sistema; análise de desempenho.

5.1.1 Classificação dos dias de testes

Os dias de testes foram classificados em estável, moderado e altamente instável, de acordo com as condições do céu. Dias altamente instáveis são os que apresentam altas taxas de rampa devido à alternância entre céu claro e nuvens opacas. Utilizamos cinco índices para gerar esta classificação, conforme sugerido por Blaga e Paulescu (2018).

σ index

O primeiro índice é o desvio padrão para incrementos do índice de clareza (Δk_t) de um dia:

$$\sigma = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=0}^N |\Delta k_{t,i}|^2 - \left(\sum_{i=0}^N |\Delta k_{t,i}| \right)^2}. \quad (5.1)$$

O incremento do índice de clareza $\Delta k_{t,i}$ é:

$$\Delta k_{t,i} = k_{t,i+1} - k_{t,i}, \quad (5.2)$$

onde i é o instante do tempo. O índice de clareza é então determinado como:

$$k_t = \frac{G}{G_{ext}}, \quad (5.3)$$

onde G é a irradiância horizontal global e G_{ext} é a irradiância extraterrestre solar:

$$G_{ext} = G_{sc} \left(1 + 0.033 \cos \frac{360 n}{365} \right) \cos \theta_z, \quad (5.4)$$

todas as quantidades em W/m^2 . A variável n é o dia do ano, G_{sc} é a constante solar, aproximada a 1367 W/m^2 . O ângulo zênite (θ_z) é:

$$\cos \theta_z = \cos \phi \cos \delta \cos \omega + \sin \phi \sin \delta, \quad (5.5)$$

onde ϕ é a latitude, δ é a declinação solar, e ω é o deslocamento solar angular ao ponto de referência (15° por hora; manhã negativa, tarde positiva).

Índice SI

O índice de estabilidade (SI) é o segundo quantificador e é definido como a porcentagem de incrementos cumulativos ao longo de um intervalo t . É determinado como:

$$\Delta k_{\Delta t} = \sum_{t=1}^N |\Delta k_{t,i}|, \quad (5.6)$$

$$SI = \frac{N(\Delta k_{\Delta t} > 0.025)}{N(\Delta k_{\Delta t})}, \quad (5.7)$$

onde N representa um contador condicional e $0,025$ representa um limite para os incrementos no tempo da série de irradiância solar.

Índice I

O terceiro quantificador é a função de distribuição cumulativa complementar integrada, e dá uma visão geral da variabilidade da irradiância solar. Este quantificador é determinado como:

$$I = \int (1 - CDF) d(\Delta k_{\Delta t}), \quad (5.8)$$

onde CDF é a função de distribuição cumulativa dos incrementos para cada dia.

Índice SSSN

Outro índice de variabilidade importante é o número de estabilidade do Sol (SSSN), e representa a frequência de ocorrência do Sol no céu:

$$SSSN_{\Delta t}(t) = \begin{cases} 1 & \text{if } SSN(t) > SSN(t-1) \\ 0 & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (5.9)$$

onde SSN indica a hora em que o sol está brilhando. Quando a irradiância solar direta excede 120 W/m²

$$SSN(t) = \begin{cases} 1 & \text{if } \frac{G(t) - G_d(t)}{\cos\theta} > 120 \text{ Wm}^{-2} \\ 0 & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (5.10)$$

onde G_d é a irradiância horizontal difusa em W/m².

Index Fr

O último quantificador é o número de frentes (Fr). Número de frentes é definido como o número de eventos com taxas de rampa de 50 W/m² ou mais.

Estandarização

Os cinco quantificadores definidos têm magnitudes diferentes. Então, foi necessário trazer para a mesma escala indicada por Blaga e Paulescu (2018). Os índices padronizados são determinados como:

$$\bar{A} = \frac{A - \mu}{s}, \quad (5.11)$$

onde A é o índice sob padronização (σ, SI, I, SSSN ou Fr), μ e s são o valor médio e o desvio padrão, que são avaliados como:

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j, \quad (5.12)$$

$$s = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \mu^2}, \quad (5.13)$$

$$\langle A^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (A_j^2). \quad (5.14)$$

A classificação entre os índices patronizados fica em $\bar{A} < -0,675$ estável, $\bar{A} > 0,675$ muito instável e moderado na faixa entre estes valores.

5.1.2 Recurso Solar

Para caracterizar o recurso solar, foi usada a caixa de ferramentas PVlib no Matlab, fornecida online pela Sandia National Laboratories. Os dados foram organizados em função do tempo solar, dos ângulos do zênite e do azimute. Além disso, foram usadas duas câmeras fisheye para observar as condições do céu em todos os instantes, um instalado no plano OPV e o outro instalado na horizontal (com a estação meteorológica). Foram selecionados três dias de experimentos para serem apresentados aqui: 11 de abril de 2019; 30 de maio de 2019; e 3 de outubro, 2019. As condições meteorológicas médias de cada um destes dias são apresentadas na tabela 7. A taxa de amostragem para cada sensor na estação meteorológica é de 1 Hz. O registrador de dados usado no conversor elétrico registra informações na mesma frequência. Todos os dados foram sincronizados.

Tabela 7: Características meteorológicas médias para os três dias de testes.

Data	11abr2019	30mai2019	03out2019
Temperatura (°C)	26,87	25,43	25,88
umidade do ar (%)	56,78	56,98	39,54
Pressão atmosférica (hPa)	923,24	924,49	923,09
Velocidade vento (ms ⁻¹)	1,47	2,13	1,93
Direção do vento (°)	149,99	72,19	114,70
Intensidade Chuva (mmh ⁻¹)	0	0	0
GHI (Wm ⁻²)	791,68	676,06	905,51
DHI (Wm ⁻²)	210,11	135,89	144,65
DNI (Wm ⁻²)	700,16	755,23	835,76
Irradiação painéis (Wm ⁻²)	721,16	585,08	781,78
Ângulo OPV (°)	7	7	20

5.1.3 Resposta do sistema elétrico

Nesta subseção, foi proposto um método para avaliar a resposta do conversor à variabilidade do clima, com base nas cinco etapas:

- Medir a corrente e a tensão de entrada e estimar a potência de entrada do conversor como $\hat{W}_{c,in}=(Vi)_{c,in}$;
- Medir a corrente e a tensão de saída e estimar a potência de saída usando $\hat{W}_{c,out}=(Vi)_{c,out}$;
- Comparar a potência de entrada do conversor e a potência de saída usando o balanço de energia, Eq. 5.15, para provar a consistência dos resultados experimentais:

$$(\dot{W}_{c,in} \geq \dot{W}_{c,out} + \overset{0}{\cancel{Q_c}} - u_{95\%}) \wedge (\dot{W}_{c,in} \leq \dot{W}_{c,out} + \overset{0}{\cancel{Q_c}} + u_{95\%}), \quad (5.15)$$

onde a incerteza expandida $u_{95\%}$ é uma incerteza do tipo A, avaliada por um intervalo de um minuto, e em uma taxa de amostragem de 1 Hz, usando uma distribuição retangular, com $\nu = 59$, o que significa 60 amostras por minuto:

$$u_{95\%} = t \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\dot{W}_{out})_i - \mu(\dot{W}_{out})}{N - 1}}; \quad (5.16)$$

Depois de provar que os resultados são consistentes, com base na Primeira Lei da Termodinâmica, verificou-se o quanto é constante a potência de entrada do conversor ao longo do dia, para condições de céu moderadas a instáveis (avaliadas conforme apresentado na Seção 5.1.1).

5.1.4 Análise de performance

Foi avaliada a eficiência do sistema elétrico piloto que alimenta a eletrorrecuperação, dividindo-o em três subsistemas, conforme mostrado na figura 20: Painéis OPV (volume de controle 1); condutor elétrico (volume de controle 2); e conversor elétrico (volume de controle 3).

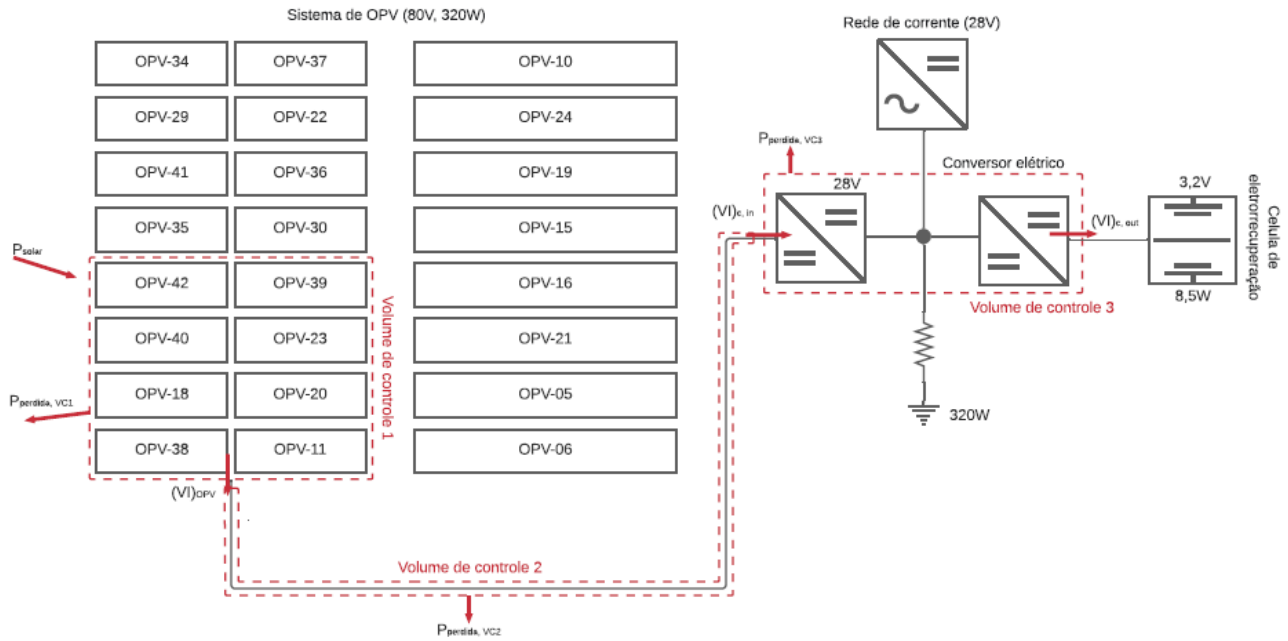


Figura 20: separação em volumes de controle da usina experimental.

Para estimar o irradiância na superfície do OPV (G , em Wm^{-2}), usamos a rotina PV_{lib} chamada "pvl perez" conforme Perez *et al* (1990), também a rotina denominada "pvl groundi use" conforme Loutzenhiser *et al* (2007). A potência incidente na superfície OPV ($\hat{W}_{\text{solar}}$, em W) é estimada como:

$$\hat{W}_{\text{solar}} = GS = GnwL \quad (5.17)$$

onde S (m^2) é a área de superfície líquida de cada painel OPV, que é igual ao número de células (n), vezes a largura (w) e comprimento (L) de cada célula, ambos em metros.

A eficiência dos painéis solares (OPV) é então determinada como

$$\eta_{\text{OPV}} = \frac{(Vi)_{\text{OPV}}}{\hat{W}_{\text{solar}}}, \quad (5.18)$$

onde $(Vi)_{\text{OPV}}$ é o produto da tensão elétrica (V) e da corrente (A) na saída dos módulos OPV.

A eficiência do condutor elétrico (η_{cond}) é determinada como:

$$\eta_{\text{cond}} = \frac{(Vi)_{\text{OPV}} - \hat{W}_l}{(Vi)_{\text{OPV}}}. \quad (5.19)$$

onde $(Vi)_{\text{OPV}}$ é a energia proveniente dos painéis OPV, $\hat{W}_l$ são as perdas de energia no condutor. Perdas de energia no condutor elétrico ($\hat{W}_l$, em W) foram estimados por $\hat{W}_l = \Delta V_{\text{cond}}(I)_{\text{c},\text{in}}$. A mudança de tensão do condutor (ΔV_{cond}) é estimado como $V_c = I_c(L_1 + C_2L_2)1000^{-1}$, onde C [$\text{V}(\text{A.km})^{-1}$].

A eficiência do conversor (η_c) é determinada como

$$\eta_c = \frac{\dot{W}_{c,in} - \dot{W}_{c,out}}{\dot{W}_{c,in}}, \quad (5.20)$$

onde $\dot{W}_{c;IN}$ e $\dot{W}_{c;out}$ são a entrada e saída de energia do conversor.

5.2 Resultados

A seção de resultados foi separada em: caracterização dos dias de testes, resposta do sistema a variabilidade do clima e análise de desempenho.

5.2.1 Caracterização dos dias de testes

A figura 21 apresenta as imagens do GHI e do céu para os três dias de testes. No close-up da fig. 21a e c, é possível observar taxas de rampa acentuadas em 11 de abril e 3 de outubro. Mas em 11 de abril, há desacelerações mais longas pela manhã devido às condições do céu. Todos os dias têm nuvens cúmulos e, devido a este fato, são observadas rampas severas, como representado na fig. 21 (regiões B, e I dos gráficos). A Figura 22 apresenta a classificação para os dias de testes de acordo os critérios estabelecidos na Seq. 5.1.1, e pode-se ver que o primeiro dia, que parece ter a maior variabilidade, é de fato, o dia classificado como o mais instável entre os três dias de testes.

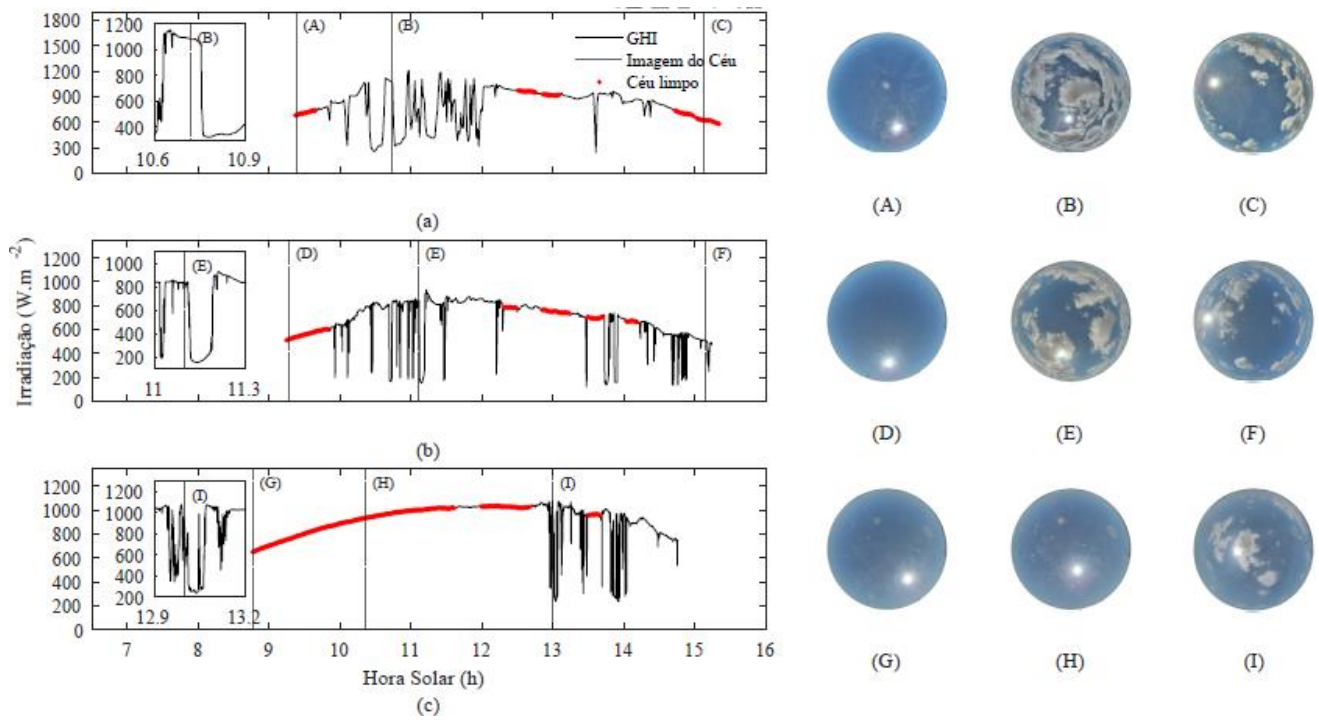


Figura 21: GHI e imagens do céu para os dias 11 de Abril (a), 30 de Maio(b) e 3 de Outubro(c) de 2019.

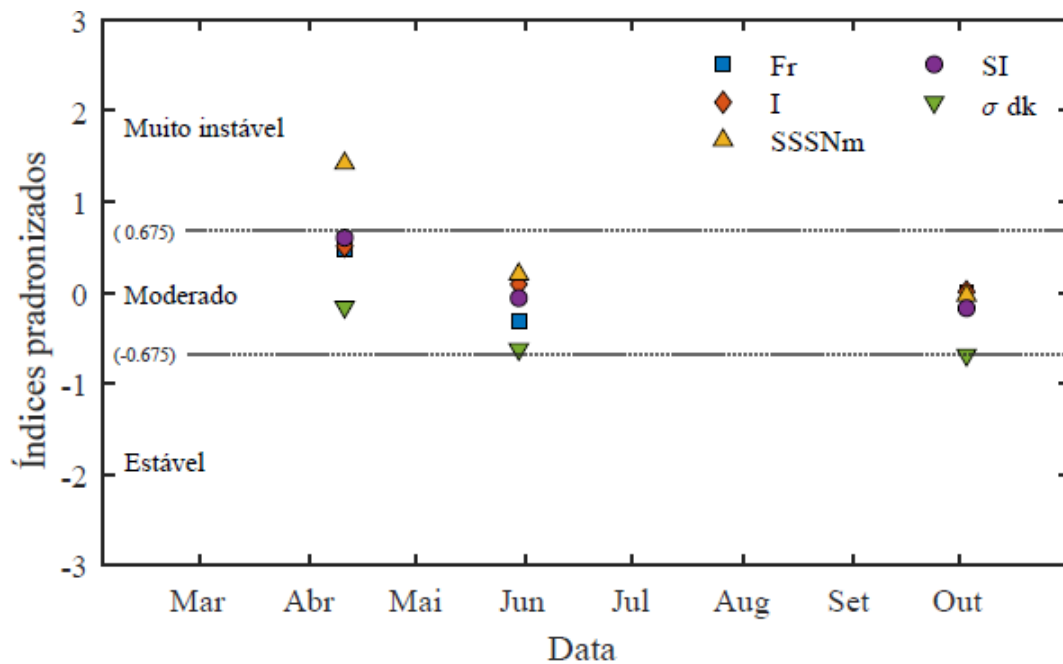


Figura 22: Classificação dos dias de testes de acordo com a seção 5.1.1.

5.2.2 Resposta do sistema à variabilidade do clima

A figura 23 apresenta a resposta do sistema fotovoltaico, conforme descrito na Seção 5.1.3. A linha azul representa a potência de entrada do conversor que é constante ao longo dos testes, com valor médio de 280W e 7% de ruído. Comparando as figuras 23 e 21, não há relação evidente entre o

ganho de ruído e as taxas de rampa. Como consequência, atribui-se esse ruído aos transdutores de corrente elétrica. Olhando para a figura 23, também é possível verificar que a potência de entrada do conversor está razoavelmente entre o intervalo de confiança de 95% da saída de potência do conversor. A figura 24 apresenta um close-up em 11 de abril e é muito claro que a potência OPV está sendo suavemente complementada pela fonte de corrente, que é o objetivo principal do sistema fotovoltaico de gerenciamento de carga.

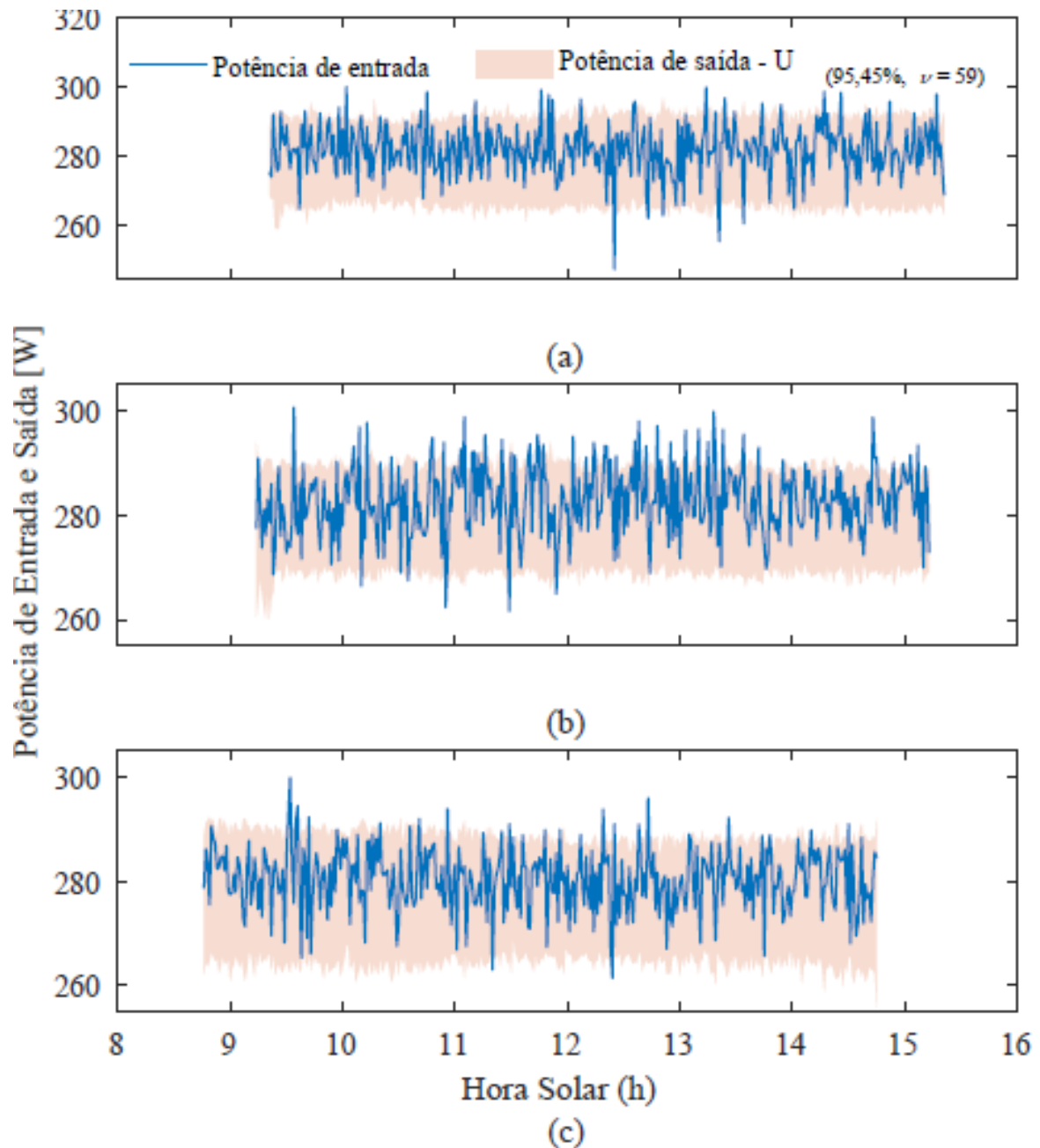


Figura 23: Resposta do conversor elétrico para os dias 11 de Abril (a), 30 de Maio(b) e 3 de Outubro(c) de 2019.

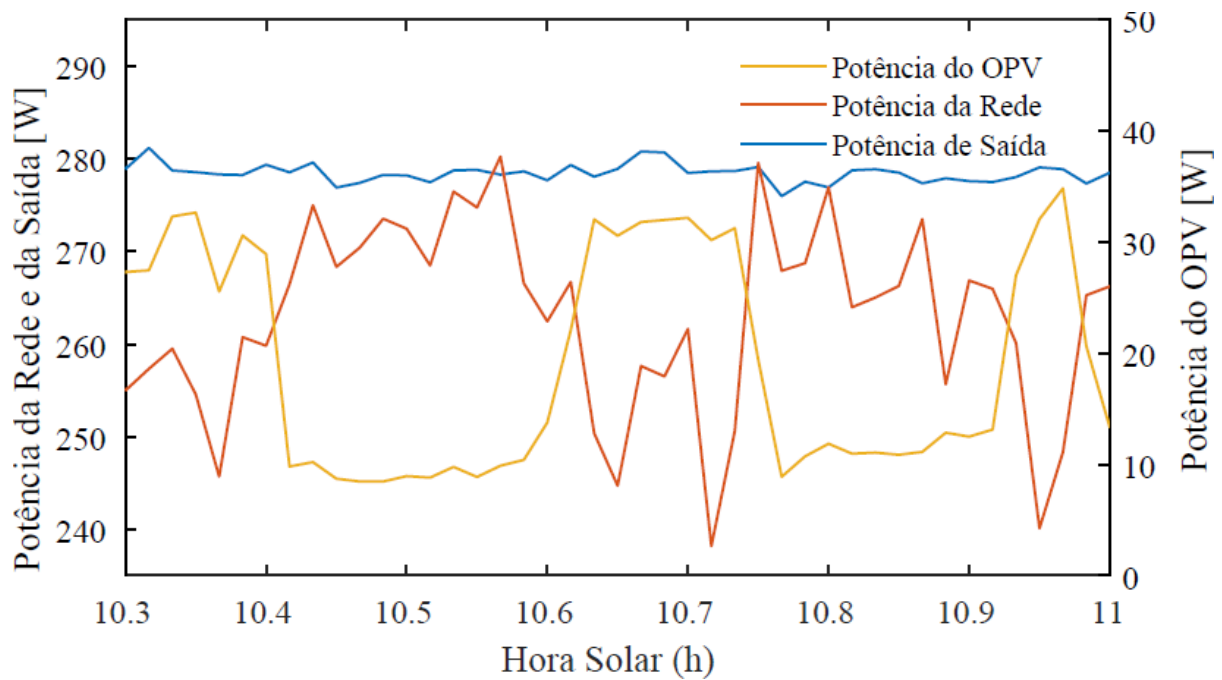


Figura 24: Detalhamento da resposta elétrica para o dia 11 de abril 2019.

5.2.3 Análise de desempenho

Com as relações apresentadas na seção 5.1.4, foram estimadas as eficiências médias do conversor e encontramos valores acima de 98% para todos os dias de testes. O condutor elétrico apresentou uma eficiência de 95% e o OPV EP menor que 1%. Esta alta eficiência do condutor é em parte devido à alta tensão dos painéis OPV, que foram construídos em série de células e também série de painéis, o que leva a uma alta tensão. Devido a este fato, a eficiência do condutor também é alta, apesar do fato do fio elétrico ter mais de 200 m de comprimento.

Tabela 8: Média de eficiência de cada volume de controle para os dias de testes.

Data	11/04/2019	30/05/2019	03/05/2019
Modulo OPV (%)	0,84	0,85	0,55
Conversor (%)	98,8	98,7	98,6
Condutor Elétrico (%)	93,6	94,9	95,4

5.3 Síntese do capítulo

Neste capítulo foram apresentados resultados experimentais de um sistema HRES de gerenciamento de carga OPV sob condições parcialmente nubladas. Este protótipo permite a injeção de energia fotovoltaica diretamente em processos industriais. Demonstrou-se aqui que o protótipo

pode fornecer uma alimentação CC estável mesmo na existência de altas taxas de rampa de irradiação solar. Esta tecnologia é relevante para processos industriais intensivos em energia que precisam de uma fonte elétrica bem-comportada de corrente, como a eletrorecuperação de zinco. Para superar a intermitência intrínseca da tecnologia OPV, um conversor DC/DC foi usado, visando complementar as flutuações usando a energia da rede transformando este sistema em um sistema híbrido de energia renovável (HRES).

Foi demonstrado experimentalmente que o conceito proposto é possível de ser implementado. Foi construída uma planta experimental, usando painéis OPV, um conversor elétrico e uma célula eletrolítica de zinco em escala reduzida. Também foi usada uma estação meteorológica para observar o desempenho energético do OPV ao longo do tempo.

Os resultados experimentais mostraram que o sistema é capaz de funcionar em condições climáticas severas, atenuando os problemas de intermitência na irradiação solar. O conversor elétrico manteve alto nível de desempenho em todos os experimentos deste capítulo, com média de eficiência acima de 98,7%. O sistema OPV apresentou degradação relativamente alta ao longo do tempo e este tópico será mais bem explorado no capítulo 8.

Não encontramos na literatura outro sistema de gerenciamento de carga PV que seja capaz de fornecer energia constante para um processo industrial. Então, entendemos que a solução proposta tem potencial para ser competitiva contra a rede ligada e soluções baseadas em armazenamento para consumidores de processos com uso intensivo de energia.

6. ANÁLISE DA QUALIDADE DO DEPOSITO DE ZINCO UTILIZANDO O SISTEMA HÍBRIDO DE ENERGIA RENOVÁVEL (HRES)

Nessa seção serão apresentados métodos, materiais e os resultados de todos os experimentos realizados com um sistema renovável híbrido completo, a fim de se verificar os impactos da variabilidade natural da energia solar na qualidade do depósito de zinco.

6.1 Metodologia Experimental

Para o melhor entendimento, a tecnologia sob patente (Gomes *et al.*, 2018) compreende a conexão paralela de uma carga de tensão constante (ou seja, a célula eletrolítica) a fontes de corrente (ou seja, fonte de energia convencional conectada à rede e conversores CC/CC) (Amaral *et al.*, 2019). Basicamente, um conversor CC/CC de entrada foi conectado através de uma chave de seleção às matrizes OPV, e um conversor CC/CC de saída foi conectado à célula de eletrólise. Durante períodos sem incidência solar, as células OPV não geram corrente e, portanto, não há contribuição do conversor de entrada para o fornecimento de corrente à célula de eletrólise; a fonte de energia conectada à rede fornece a corrente desejada ao processo eletroquímico. Caso contrário, durante períodos com incidência solar, o conversor de entrada opera no ponto de energia máximo e a corrente contínua é convertida na corrente de saída fornecida à célula. Se essa corrente estiver abaixo da corrente desejada, a corrente será extraída da grade até que o valor desejado seja alcançado. Com isto será feita a comparação entre os resultados dos experimentos 1 e 2 para avaliação se o sistema completo consegue entregar produtos iguais, o que seria o melhor resultado. O experimento 3 visa testar situações extremas de variação da corrente de alimentação da eletrólise, tendo o entendimento das consequências disto nos catodos de Zn.

Além disso, seguem abaixo os índices e parâmetros de todos os experimentos que serão apresentados com o intuito de compará-los, conforme já descrito na metodologia no item 5 desta tese, bem como nas seções 3 e 4.

- Tensão da célula de eletrólise em V (VC)
- Corrente da célula de eletrólise em A (CC)
- Eficiência de corrente em %(EC);
- Densidade de corrente média (DC) e instantânea;
- Consumo específico de energia (CEE);

- Eficiência do conversor em % (EConv);
- Eficiência do painel fotovoltaico durante o experimento em % (EP);
- Energia gerada pelos painéis (EGP) e energia consumida pela eletrorrecuperação (ECE);
- Índice geração/consumo de energia (G/Ce) e corrente (G/Cc);
- Proporção da corrente oriunda dos painéis (PC);
- Irradiação horizontal global em W/m^2 (GHI);
- Irradiação Horizontal Difusa em W/m^2 (DHI);
- Irradiação Normal Direta em W/m^2 (DNI)

6.2 Materiais utilizados

Seguem abaixo os materiais bem como as etapas na execução dos experimentos com foco maior na parte da eletrólise piloto, pois o restante do sistema elétrico já descrito permanece montado e conectado necessitando apenas ligá-lo antes de cada experimento. Apresenta-se também como foi feita a avaliação final dos catodos de Zn que será o item que determinará a comparação final entre os experimentos de 1 a 3. A fim de mitigar quaisquer problemas decorrentes do processo, ou até mesmo detectar alguma variação significativa da interface rede/conversor, o teste foi realizado com pelo menos 2 repetições sequenciais. Assim foram realizados os experimentos seguindo os seguintes passos:

Banho e célula

O banho térmico será ligado e mantido a 58°C para manter a célula de eletrorrecuperação operando de forma isotérmica (38°C). Seu volume foi completado com água destilada a cada hora durante a operação para evitar perdas por evaporação. A célula de eletrorrecuperação foi lavada antes do experimento ser iniciado e após o final do mesmo. Todos os seus contatos elétricos foram lixados com lixa 3M P800 garantindo um bom contato elétrico, com a finalidade de reduzir perdas ôhmicas no sistema. Um multímetro foi fixado nos barramentos da célula de forma a registrar a tensão durante o experimento.

Eletrodos

O catodo foi lixado com lixa 3M P800, e tem sua área delimitada por fita para galvanoplastia Scotch 3M, para limitar a área de deposição ($48,8 \text{ cm}^2$). As aletas são inseridas no mesmo para evitar que a

fita saia durante o experimento. Em seguida o catodo foi imerso em uma solução de H_2SO_4 , $\text{pH} \sim 4$, durante 15h, para melhorar a superfície de deposição dos mesmos. O anodo após a realização dos experimentos foi imerso em um béquer contendo o mesmo eletrólito que é usado na célula durante a operação. Desta forma a camada de dióxido de manganês formada durante a eletrorrecuperação sobre o anodo não resseca, contribuindo para evitar a oxidação do chumbo. A preparação deste eletrodo consiste no lixamento dos seus contatos elétricos seguido da lavagem superficial com água deionizada. Os eletrodos são levados à célula e então seus contatos elétricos são protegidos com pasta de cobre, para evitar que o sal formado sobre eles, proveniente da névoa ácida, impeça a passagem de corrente por tal região.

Eletrólito

O eletrólito foi produzido pela NEXA Resources S.A. de forma sintética e possui a composição apresentada pela tabela 9. Esse foi bombeado à célula com vazão de 1,5L/h (volume da célula por hora, como realizado industrialmente) através da bomba peristáltica (Masterflex L/S 7521-40). A solução eletrolítica deixa o sistema via transbordo e é armazenada em um outro galão. No final do experimento a célula será esvaziada por meio de sifão e esta solução também é direcionada ao galão de descarte.

Tabela 9: Composição química do eletrólito utilizado.

Elemento	H	Zn	Mg	Mn	Cl	F	Fe
Concentração	182,9 g/L	55,2 g/L	2,1 g/L	1,2 g/L	42 mg/L	4,3 mg/L	0,46 mg/L

Elemento	Cu	Cd	Co	Ni	As	Ge	Sb
Concentração	0,13 mg/L	0,04 mg/L	0,02 mg/L	< 0,01 mg/L	< 2 ppb	< 2 ppb	< 2 ppb

Depósito e caracterização

A caracterização dos depósitos de Zn produzidos nesta tese consiste na análise da morfologia, estrutura cristalina e resistência mecânica (comportamento à flexão). A morfologia das amostras (cortes de 1,3 cm x 1,3 cm do centro dos depósitos de Zn) produzidas sob várias condições operacionais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectrometria de energia dispersiva por raios-X (EDS) usando um microscópio FEG (Quanta 200 FEI). As imagens eletrônicas foram adquiridas aplicando tensões de 15 kV e 30 kV. Nesse caso, as mesmas seções

foram montadas em resina Epoxy (Struers, Epofix®), polidas a úmido com pasta de diamante de 1µm, enxaguadas com água deionizada e secas à temperatura ambiente.

A estrutura cristalina das amostras foi analisada por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro PANalytical (Empirean) com radiação Cu K α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os padrões de DRX foram medidos na faixa 2θ de 10° a 100° usando tamanho de varredura de 0,0017 °/s. Todos os padrões foram identificados usando o arquivo do International Center for Diffraction Data (ICDD) como referência. A estrutura cristalina dos depósitos foi avaliada semi-quantitativamente de acordo com a intensidade relativa e as orientações preferenciais dos principais planos cristalográficos.

Os testes de flexão dos depósitos de Zn (ou seja, seções de 2 cm de largura x 5 cm de comprimento) foram realizados usando um dispositivo personalizado (Majuste *et al.*, 2017), que foi adaptado à máquina de teste INSTRON (5582). Assim, uma força vertical controlada será aplicada a um punção, transmitindo essa força em uma extremidade da amostra conforme figura 25. A outra extremidade foi fixada a um suporte por uma força compressiva. A distância horizontal entre o punção e o suporte será mantida constante durante o teste em 9 mm. O punção se moveu verticalmente a 0,2 mm/s, dobrando a amostra. O dispositivo é capaz de dobrar os depósitos em ângulos semelhantes aos da cunha de decapagem (na faixa de 30° a 60°). Nesta tese, a magnitude do momento em função do ângulo de flexão será discutida.

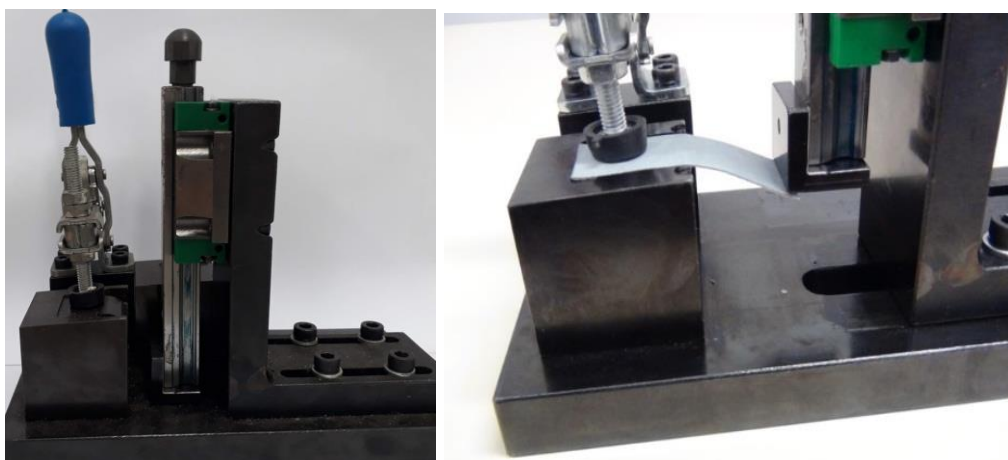


Figura 25: acessório utilizado nos experimentos de dobramento (Majuste *et al.*, 2017).

6.3 Sequência dos experimentos

Foi elaborada uma sequência de experimentos de forma a entender as consequências, nos balanços energéticos e nos catodos de Zn, da variação de produção de energia solar adicionada ao sistema ao longo do dia. Algumas condições operacionais foram avaliadas, com o objetivo de validar a operação do sistema, bem como avaliar situações que podem ocorrer na prática industrial comparando-as com experimentos ditos ideais ou brancos. As condições avaliadas buscam representar dias de alta variabilidade de irradiância durante o ano, e assim avaliar também o comportamento do conversor sobre estas variações naturais. As condições são:

1. Experimento utilizando somente a fonte de corrente contínua (FCC): utilizado para representar o método convencional de operação e assim formar uma base comparativa para as demais condições;
2. Experimento utilizando o sistema renovável híbrido (HRES) com a junção do painel fotovoltaico de tecnologia orgânica (OPV) e a FCC: possui o objetivo de simular o sistema completo em operação, com a introdução de uma nova fonte de energia. Toda corrente contínua gerada pelo OPV será enviada à eletrorrecuperação. Nas situações em que a mesma não for suficiente para manter a densidade de corrente constante em 512 A/m^2 , a FCC completará com a quantidade necessária. Patente (Gomes *et al*, 2018);
3. Experimento utilizando somente o OPV: esta condição simulará um blackout do sistema interligado nacional, onde haveria a falta de energia por parte da concessionária. Nesta situação se deseja observar como o depósito será formado, se houve deposição e se o mesmo não redissolveu.

6.4 Resultados

Nessa seção serão apresentados os resultados de todos os experimentos realizados e descritos no item 6.3. Serão expostos toda a gama de dados gerados nos experimentos em formato de gráficos iniciando com irradiação solar e suas respectivas imagens de céu, capturadas pela estação meteorológica, para facilitar o entendimento global do processo. Na sequência serão mostrados também os índices voltados a entender como a energia foi gerada e utilizada no protótipo construído, conforme descrito nas metodologias nos itens 5 e 6 desta tese, e por fim serão também apresentadas

as caracterizações dos depósitos de Zn metálico do ponto de vista morfológico, cristalográfico e também do comportamento a flexão que simula a extração industrial dos catodos de Zn.

6.4.1 Experimento FCC

Foram determinados, para o teste FCC, todos os parâmetros para a eletrodeposição do zinco usando a fonte de energia conectada à rede de energia elétrica do sistema integrado nacional e o conversor de saída da planta piloto. Para este experimento não serão apresentados gráficos de geração solar justamente porque não foi utilizada esta fonte. Todos os experimentos foram conduzidos em densidade de corrente fixa (512 A/m^2). O valor médio atingido de EC ($91 \pm 2\%$) era esperado, uma vez que a reação de evolução do hidrogênio compete por cada unidade de corrente disponível no cátodo. O valor médio está dentro da faixa relatada pelas operações industriais ($88,3 \pm 92\%$) (Moats *et al.*, 2008), apesar da maior concentração de ácido sulfúrico na solução utilizada neste trabalho ($182,9 \text{ g/L}$) em comparação com a relatada para eletrólitos industriais (150 g/L) (Sinclair, 2005). Está bem estabelecido que a taxa de deposição de zinco diminui com o aumento da acidez, uma vez que a taxa de evolução do hidrogênio se torna maior (Scott *et al.*, 1988).

Os valores médios de VC e CEE foram de cerca de $3,04 \text{ V}$ e 2733 kWh/t , respectivamente. Ambos os valores são menores do que os relatados pelas operações industriais (ou seja, $3,2 \pm 3,5 \text{ V}$ e $2814 \pm 3370 \text{ kWh/t}$) aplicando $400 \pm 655 \text{ A/m}^2$ (Moats *et al.*, 2008). As diferenças podem estar associadas ao (i) uso de eletrólito com maior condutividade e (ii) eliminação de resistências elétricas associadas a fluxos de corrente mais altos. Resultados experimentais de Hinatsu *et al.* (1992) mostraram que a condutividade específica do eletrólito ácido sulfato de zinco aumenta à medida que a concentração de ácido sulfúrico é aumentada a uma concentração fixa de sulfato de zinco. A equação empírica para calcular a condutividade desse eletrólito confirmou um aumento dessa propriedade aumentando a acidez (Tozawa *et al.*, 1993). Em relação à segunda hipótese de explicação das diferenças observadas, milhares de amperes de corrente resultam em altas resistências elétricas através de barramentos, contatos, eletrodos e eletrólitos em operações industriais (Moats, 2018). Espera-se que essas resistências sejam relativamente inferiores na célula experimental sob as condições praticadas.

6.4.2 Experimento HRES

Este experimento teve o objetivo principal de verificar se a patente depositada (Gomes *et al*, 2018) poderia apresentar bons resultados. Assim, utilizou-se o painel fotovoltaico de tecnologia orgânica (OPV) e a FCC onde toda corrente contínua gerada pelo OPV foi enviada à eletrorrecuperação e, nas situações onde a mesma não foi suficiente para manter a densidade de corrente constante em 512 A/m^2 , a FCC completou com a quantidade necessária de corrente. Pode-se ver na tabela 10 as médias e desvios padrões dos experimentos realizados.

Tabela 10: Valores médios e seus desvios padrões para o experimento HRES.

EC (%)	CEE (kWh/t)	DC (A/m ²)	V (V)	G/C energia (m ² /m ²)	G/C corrente (m ² /m ²)	PC (%)	EP (%)	Econv (%)
92,24 ± 1,11	2707,75 ± 41,44	513,6 ± 3,40	3,05 ± 0,02	351,76 ± 52,78	1199,43 ± 71,22	26,53 ± 4,31	0,71 ± 0,15	98,70 ± 0,12

Como exemplo serão expostos os dados referentes ao experimento do dia 11 de abril de 2019. Como já descrito na seção 5, foram obtidas as seguintes características climáticas médias ao longo do experimento: temperatura ambiente de $26,87^\circ\text{C}$, umidade do ar de 56,78%, com ventos a uma velocidade de 1,47m/s, com 0 mm/h de precipitação. Já para os dados de irradiação solar foram obtidas as seguintes médias: Irradiação Horizontal Global (GHI) $791,68\text{W/m}^2$, Irradiação Horizontal Difusa (DHI) $210,11\text{W/m}^2$, Irradiação Normal Direta (DNI) $700,16\text{W/m}^2$ e de acordo com o modelo de Perez, e do posicionamento do painel utilizado na data do experimento, uma Irradiação total no plano de $721,16\text{W/m}^2$.

A figura 26 apresenta uma curva de Irradiação Horizontal Global, durante a realização do experimento. Também está indicada nesta períodos de céu limpo (“*clear sky*”), de acordo com uma rotina com tratamento estatístico dos dados de GHI desenvolvida pelo *Photovoltaic Performance Modeling Collaborative* com relação em um modelo de céu limpo de Ineichen, e marcações do momento de captura das imagens.

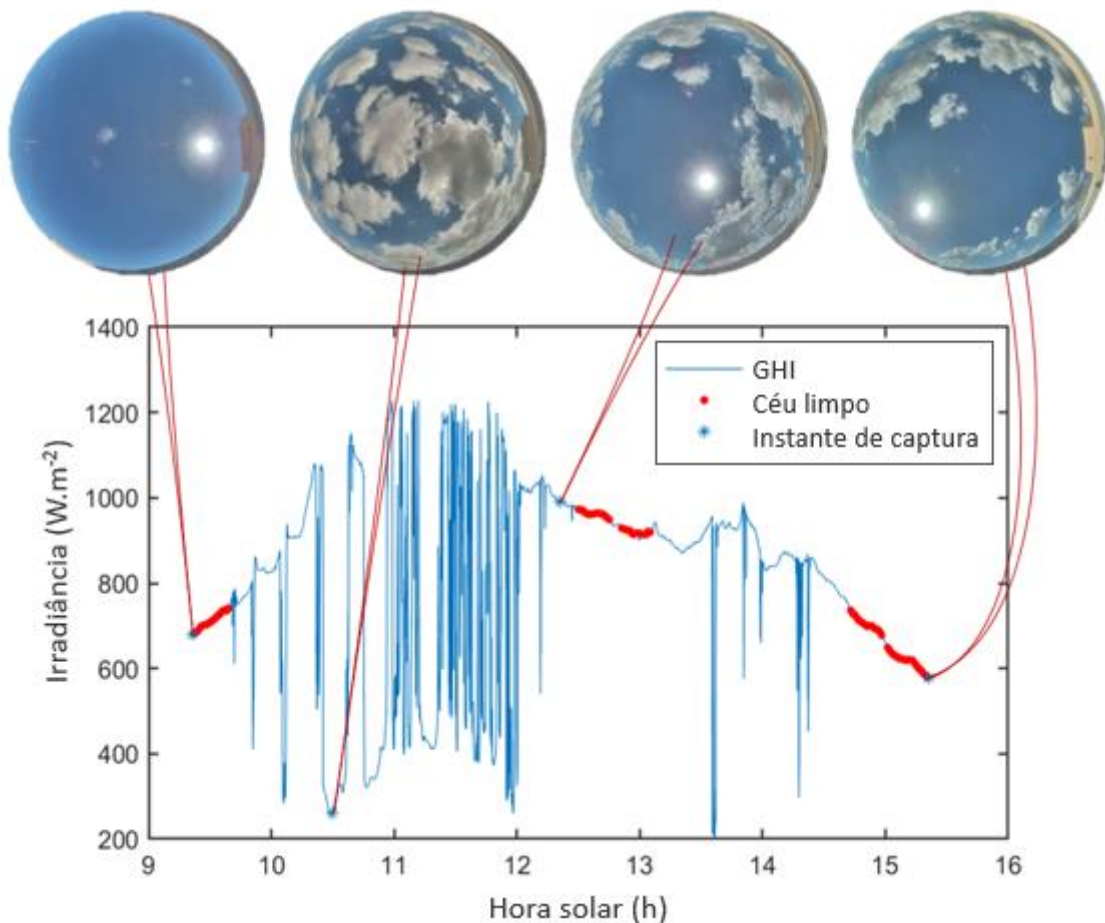


Figura 26: Irradiação Horizontal Global (GHI) com marcações de “Clear sky” e o instante de captura da imagem durante a hora de experimento realizada, o tempo presente no gráfico está em hora solar. Dia 11/04/2019.

A figura 27 apresenta o comportamento da corrente da eletrorrecuperação e também do painel solar OPV durante o experimento. Há 4 horários marcados, 1: início do experimento, 2: momento de baixa potência, 3: momento de alta potência e 4: final do experimento. Para cada horário marcado há uma imagem correspondente. Como esperado, em momentos de baixa potência há nuvens cumulus e stratocumulus na frente do céu o que diminui a irradiância direta, e o contrário ocorre em momentos de alta potência.

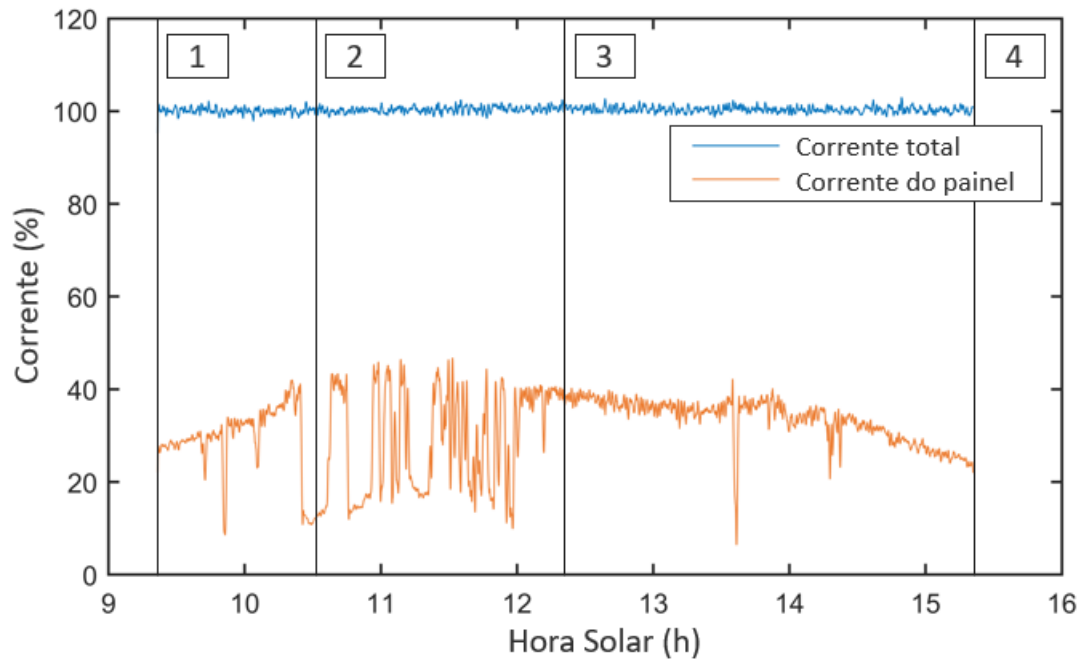


Figura 27: Proporção da corrente enviada pelo painel durante o experimento em relação à corrente total. Onde 2,5 A (512 A/m^2) equivalem à 100%. Dia 11/04/2019.

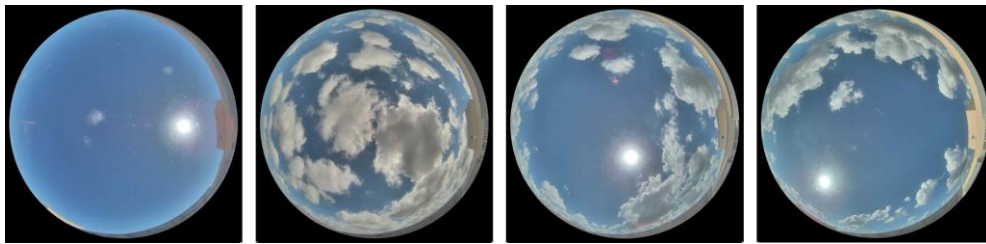


Figura 28: Imagens do céu nos momentos marcados na figura 27. As fotos seguem a ordem das marcações da figura 27.

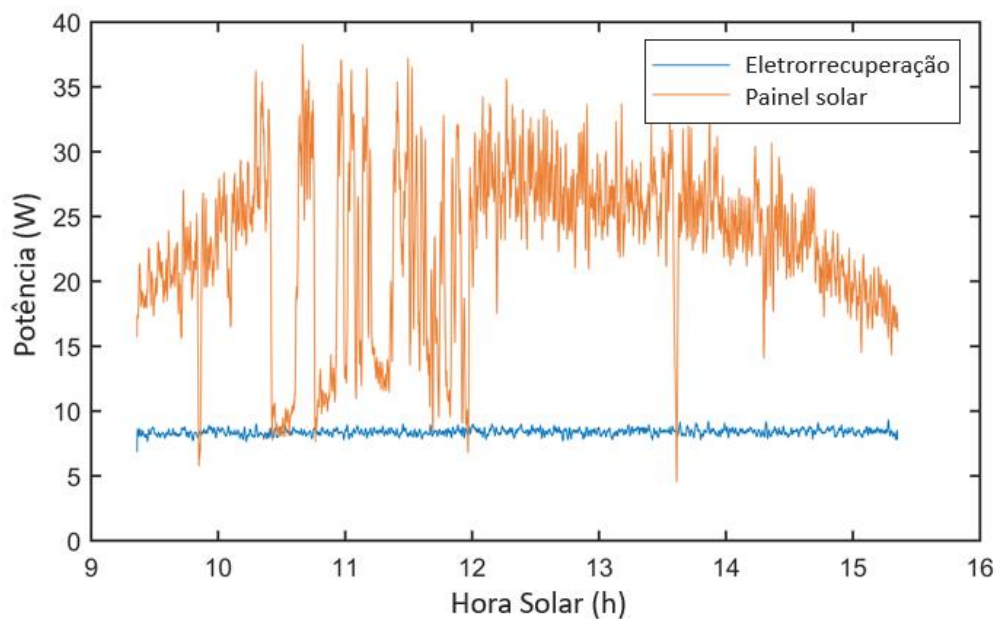


Figura 29: Potência no painel solar e na eletrorrecuperação durante o experimento no dia 11/04/2019.

São apresentadas nas figuras 27 e 29 o comportamento da corrente e da irradiância ao longo do experimento. É possível observar que entre 3 e 4h de experimento a corrente alimentada na eletrólise permaneceu constante e teve uma variação de 3,5% em relação à corrente média 0,92A. Além disso pode-se verificar que a potência no painel solar é muito maior que a da eletrorecuperação mas os mesmos não conseguem alimentar a célula em termos de corrente, em função das características do conversor descritas no item 4.2. O balanço de energia foi realizado e mostrou que a energia do sistema não é perdida e sim enviada ao resistor. Portanto em uma aplicação industrial seria interessante que no projeto do conversor esta potência pudesse ser direcionada para a corrente de alimentação da eletrólise.

6.4.3 Experimento OPV ligado diretamente a eletrólise

Neste experimento foi utilizado somente o OPV para fornecer corrente a eletrólise. Esta condição simulou um blackout do sistema interligado nacional, onde haveria a falta de energia por parte da concessionária. Nesta situação observou-se como o depósito de zinco foi formado na eletrorecuperação, se houve deposição e se o mesmo não redissolveu. Podemos ver na tabela 11 as médias e desvios padrões dos experimentos realizados.

Tabela 11: parâmetros médios e desvios padrão dos experimentos utilizando somente o OPV.

EC (%)	CEE (kWh/t)	DC (A/m ²)	V (V)	G/C energia (m ² /m ²)	G/C corrente (m ² /m ²)	PC (%)	EP (%)	Econv (%)
69,28 ± 12,71	3130,50 ± 649,83	56,17 ± 13,7	2,60 ± 0,06	63,95 ± 7,60	NA	119,92 ± 9,90	0,44 ± 0,04	99,68 ± 0,11

Serão expostos os dados referentes ao experimento do dia 28 de novembro de 2019. Para esse dia foram obtidas as seguintes características climáticas médias ao longo do experimento, uma temperatura ambiente de 29,22°C, umidade do ar de 51,93%, com ventos a uma velocidade de 1,73m/s, com 0,01mm/h de precipitação durante todo o período de experimento, mas essa precipitação ocorreu no período de 12hs14min20s até 12hs17min10s com uma média durante esse intervalo de 1,03mm/h. Já para os dados de irradiação solar foram obtidas as seguintes médias: Irradiação Horizontal Global (GHI) 613,26W/m², Irradiação Horizontal Difusa (DHI) 377,23W/m², Irradiação Normal Direta (DNI) 252,70W/m² e de acordo com o modelo de Perez e do posicionamento do painel utilizado na data do experimento, uma Irradiação total no plano de

583,33W/m². A figura 30 apresenta uma curva de GHI e durante esse experimento não foi encontrado nem um ponto de céu limpo de acordo com a rotina de *clear sky*.

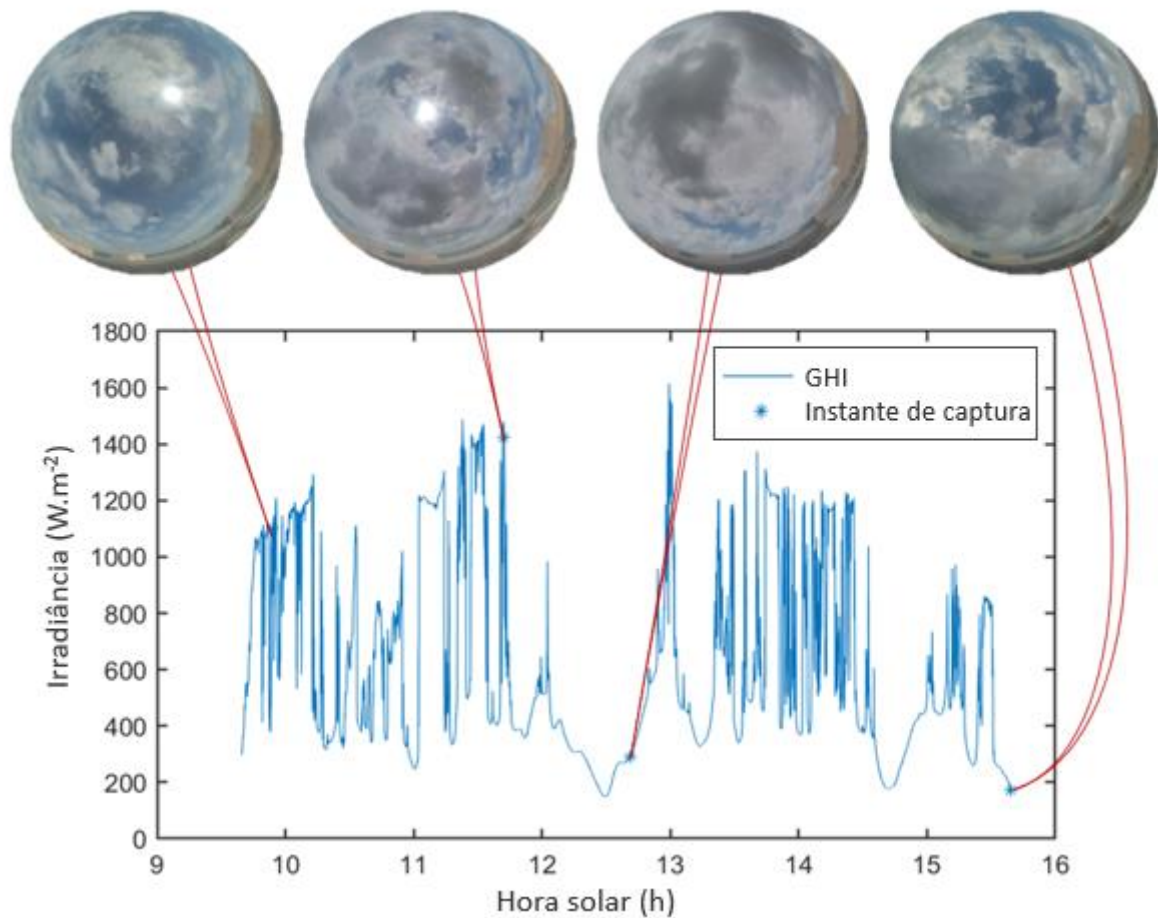


Figura 30: Irradiação Horizontal Global (GHI) por tempo solar para o dia 28/11/2019.

A tabela 11 permite observar um menor valor de eficiência de corrente, o que se deve, como de conhecimento literário (Sinclair, 2005), ao fato de que em menores densidades de corrente o hidrogênio consome mais elétrons, o que diminui a taxa de deposição do zinco. Também é possível observar que a DC média para este experimento ficou próxima de 10% da densidade de corrente esperada (512 A/m²). Este pequeno valor se relaciona à uma baixa tensão do sistema, que por sua vez leva à um alto CEE.

A figura 31 ilustra a curva da proporção de corrente na eletrorrecuperação e no conversor durante o experimento em relação à densidade de corrente esperada (512 A/m²). Os horários marcados correspondem à: 1) início, 2) momento de baixa potência; 3) momento de elevada potência; e 4) final.

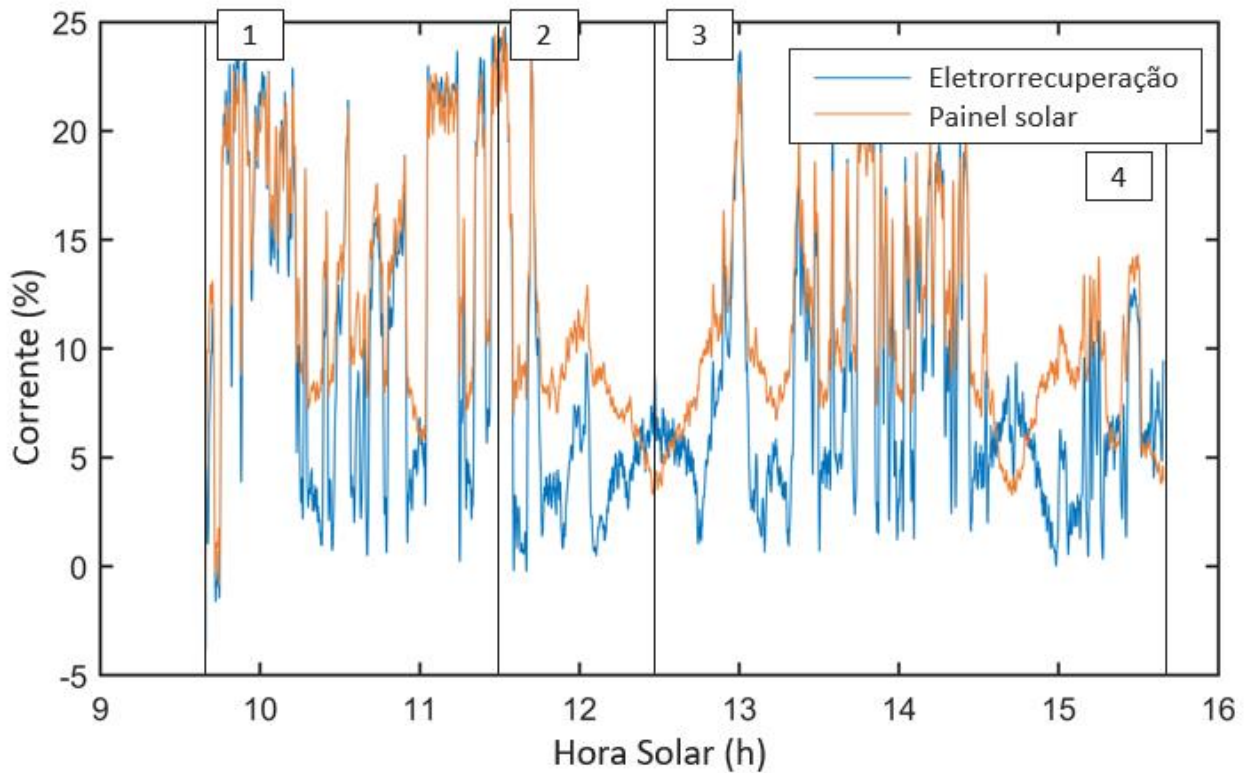


Figura 31: Curva de proporção de corrente da eletrorrecuperação e do painel para o dia 28 de novembro de 2019. 2,5 A (512 A/m²) equivalem à 100%.

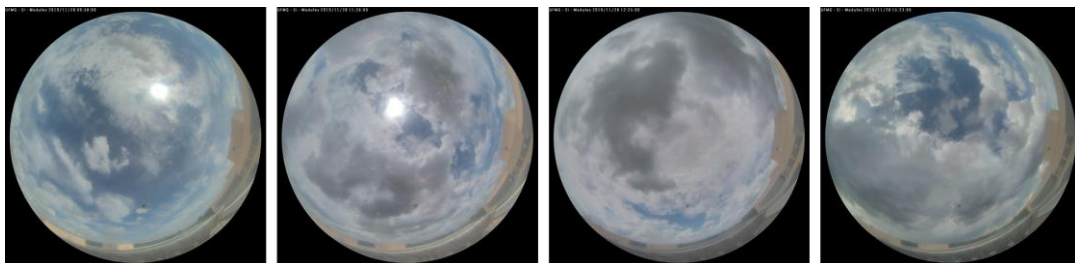


Figura 32: Imagens do céu nos momentos marcados na figura anterior. As fotos seguem a ordem das marcações da figura 32.

A figura 33 apresenta a mesma curva, porém colocada em termos de corrente absoluta para apresentar o que foi proposto.

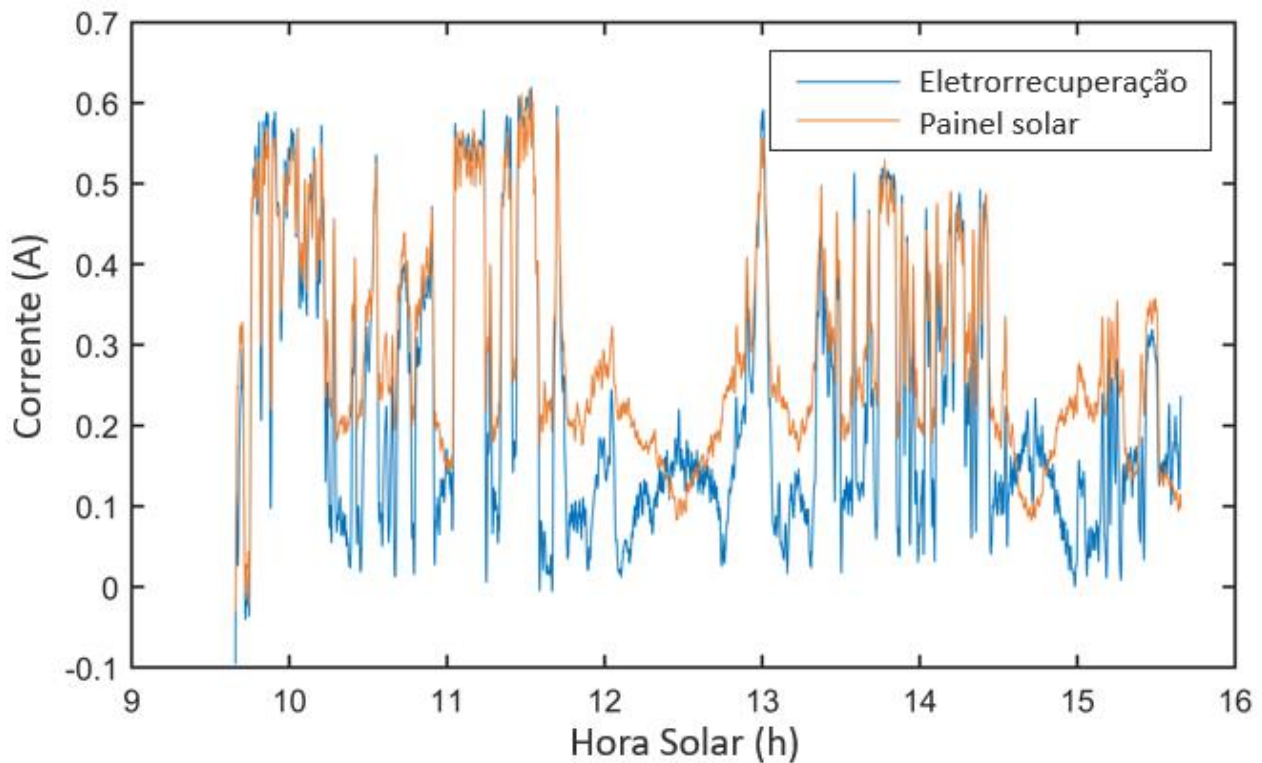


Figura 33: Curva da corrente absoluta no painel e na eletrorrecuperação durante o experimento do dia 28 de novembro de 2019.

É interessante observar que em momentos de baixa potência (momento 3 da figura 31), a corrente da eletrorrecuperação não consegue acompanhar a corrente do painel. Este fenômeno é elétrico e ocorre em função do conversor ter sido projetado para atuar em maiores valores de corrente. Desta forma, uma corrente muito baixa ($\sim 0,2$ A) é percebida como ruído para o mesmo, o que compromete a operação planejada. Para maiores valores de corrente ($> 0,3$ A) há uma perfeita correspondência da corrente nos dois pontos de medição. A figura 34 apresenta a curva de potência para este experimento no painel solar e na eletrorrecuperação.

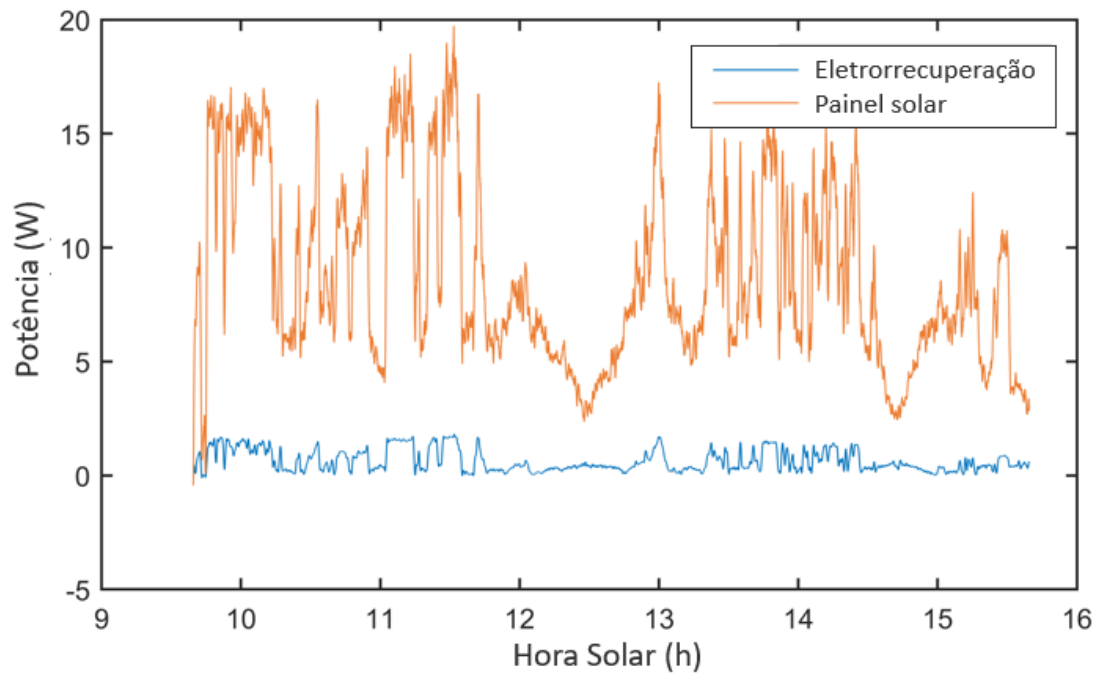


Figura 34: Curva de potência no painel e na eletrorrecuperação em função do tempo de experimento no dia 28 de novembro de 2019.

A figura 35 representa o gráfico de eficiência durante o experimento. É interessante observar que ao final do experimento a média de eficiência do condutor foi de 95,50%, do conversor (EC) 99,78% e do modulo fotovoltaico orgânico (EP) 0,41%.

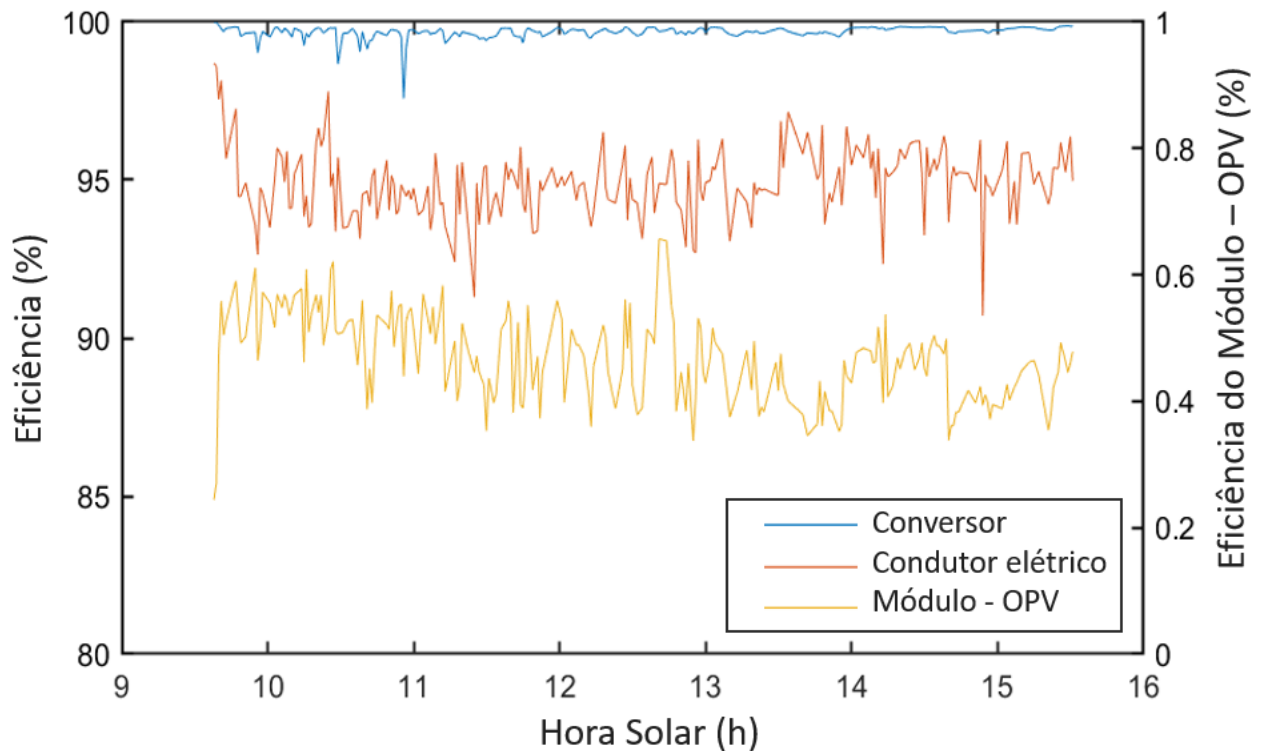


Figura 35: Eficiência ao longo do tempo no dia 28 de novembro de 2019.

6.4.4 Caracterizações morfológicas e cristalográficas dos depósitos de zinco.

A figura 36 apresenta os catodos de zinco obtidos nos experimentos descritos neste capítulo. Não foi possível fazer a caracterização do catodo do experimento 6.4.3 OPV devido a menor massa depositada.

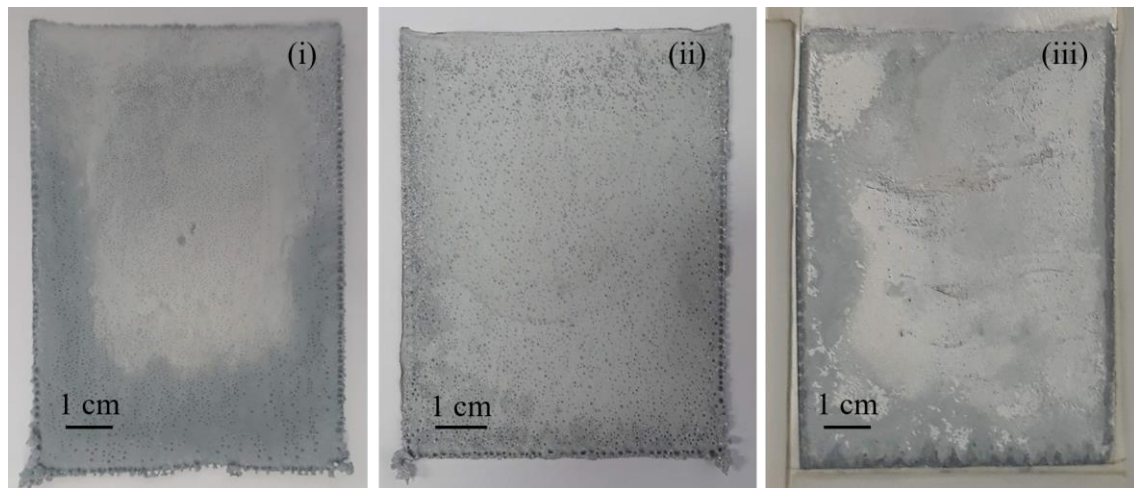


Figura 36: Depósitos gerados nos experimentos: (i) 6.4.1 FCC, (ii) 6.4.2 HRES, (iii) 6.4.3 Somente OPV.

Pode-se verificar inicialmente o fenômeno de divergência na distribuição de corrente na superfície do catodo, sendo ela maior nas bordas do que no centro. Notadamente existe um aleatório dos clusters na borda do depósito e um crescimento mais ordenado e paralelo ao catodo, com poucos registros de crescimento aleatório, na parte central, o que evidencia a concentração de corrente na borda do depósito diferentemente do centro. As figuras 37 a 41 destacam este fenômeno nas diferentes regiões dos depósitos de zinco, em outras escalas. A figura 42 mostra como os clusters se desenvolvem em função do sobre potencial aplicado, o que comprova o fenômeno descrito.

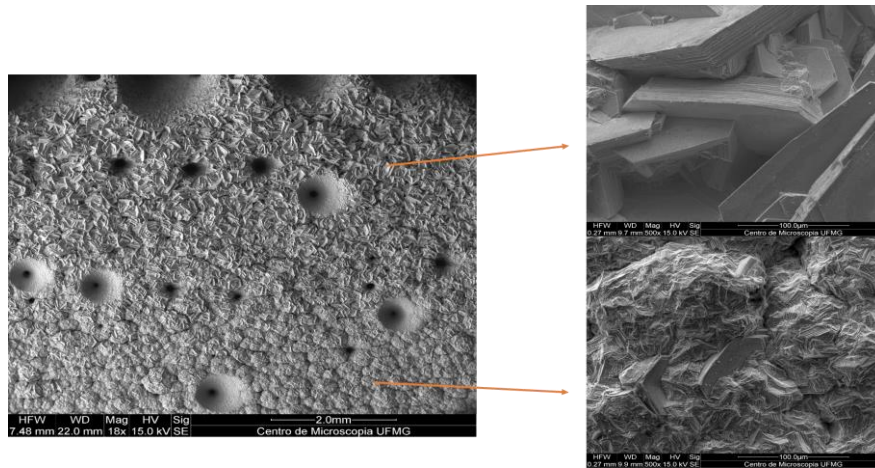


Figura 37: Região da extremidade do depósito obtido no experimento 6.4.1 FCC caracterizado via MEV.

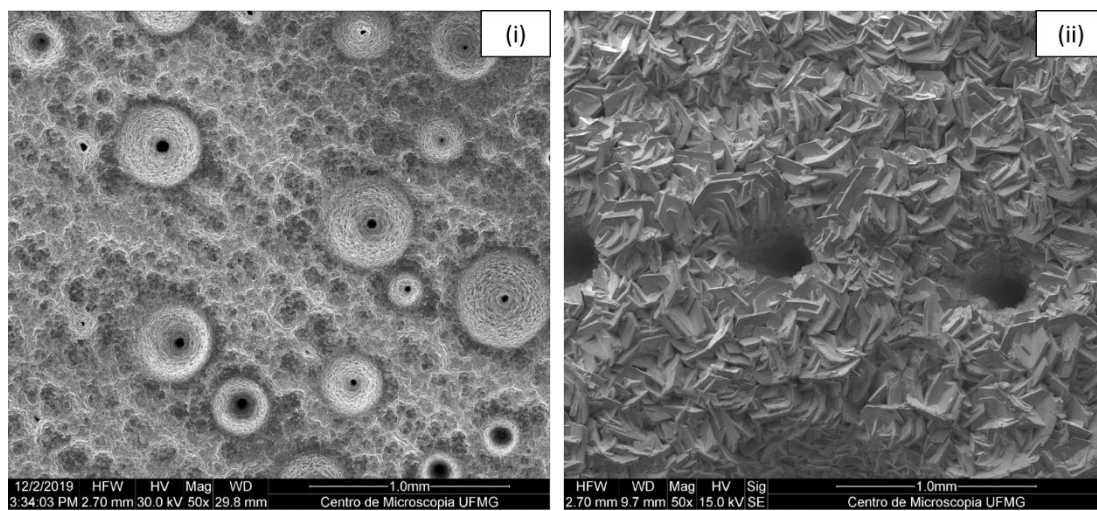


Figura 38: depósitos do experimento 6.4.1 FCC na sua parte central (i) e lateral (ii).

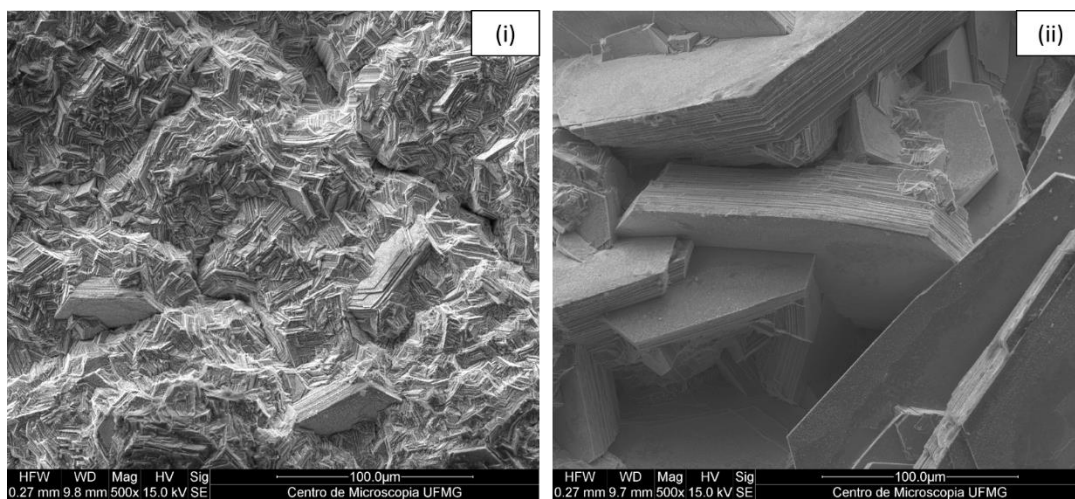


Figura 39: depósitos do experimento 6.4.1 FCC na sua parte central (i) e lateral (ii) com maior ampliação.

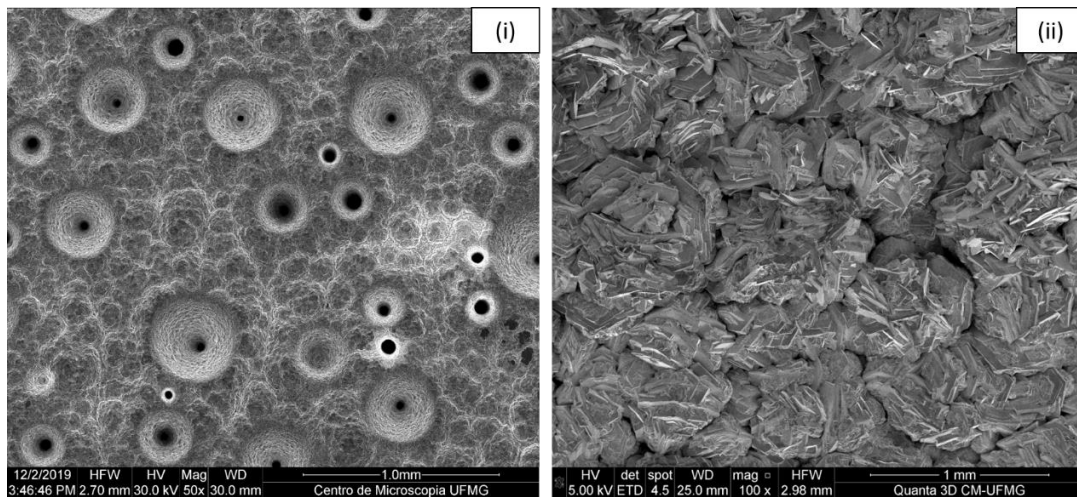


Figura 40: depósitos do experimento HRES na sua parte central (i) e lateral (ii).

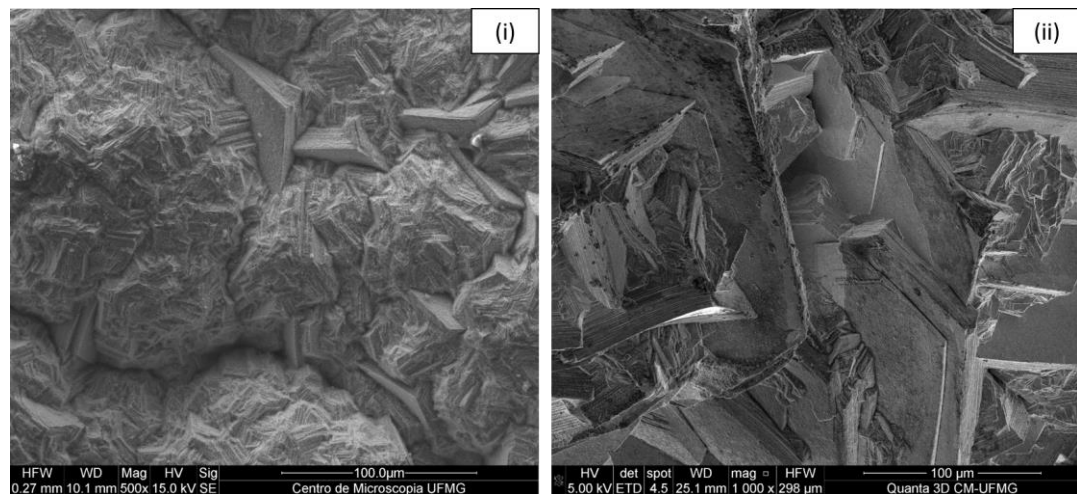


Figura 41: depósitos do experimento HRES na sua parte central (i) e lateral (ii) com maior ampliação.

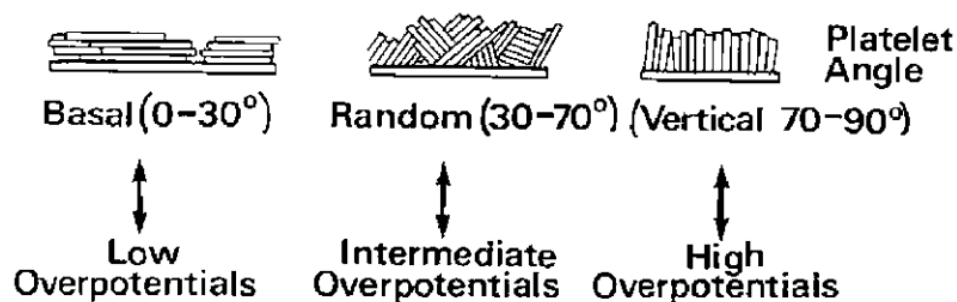


Figura 42: crescimento dos clusters em relação ao sobre potencial aplicado descritos de forma qualitativa (Adcock *et al.*, 2004) – editado.

A grande quantidade de poros observada nas imagens apresentadas, principalmente nas de maior ampliação, decorre da evolução de hidrogênio na superfície do catodo que gera bolhas que ficam aprisionadas enquanto o depósito cresce ao seu redor. Quando estas conseguem sair, o poro é

criado. A grande quantidade de ácido utilizado (182,9 g/L) contribuiu para este fenômeno, uma vez que aumenta a atividade do H^+ no sistema. Como os fenômenos ocorreram da mesma forma para os experimentos FCC e HRES, será analisado, a título de comparação nesta Tese, a parte central dos depósitos de zinco obtidos (em função das características elétricas deste local mais se aproximarem do que ocorre industrialmente).

As figuras 43 e 44 exibem micrografias típicas adquiridas de zonas centrais de depósitos produzidos com corrente constante fornecida pelo conversor ligado à rede de energia elétrica (FCC) e pelo sistema HRES. Os produtos foram obtidos aplicando densidades de corrente semelhantes e por isso nenhuma diferença marcante era esperada em suas morfologias. Na maior ampliação, observou-se o crescimento de nódulos de zinco em plaquetas hexagonais orientadas aleatoriamente ($\sim 30^\circ$ e 70°), conforme proposto por Andersen *et al.* (1985) em sobrepotenciais intermediários. Esta característica morfológica foi relatada anteriormente também por Majuste *et al.* (2017).

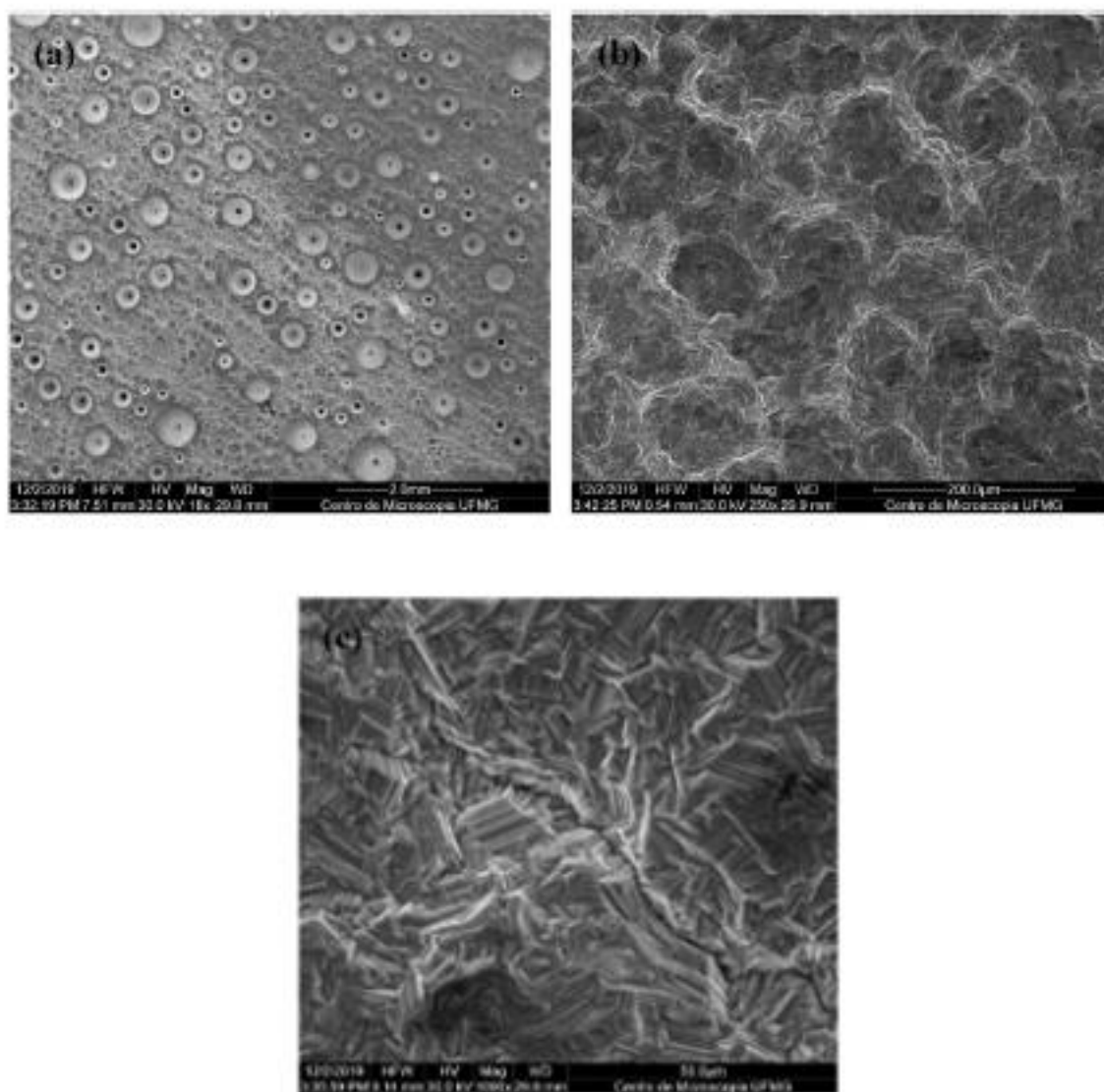


Figura 43: Análise MEV dos depósitos obtidos na parte central dos experimentos FCC com diferentes ampliações.

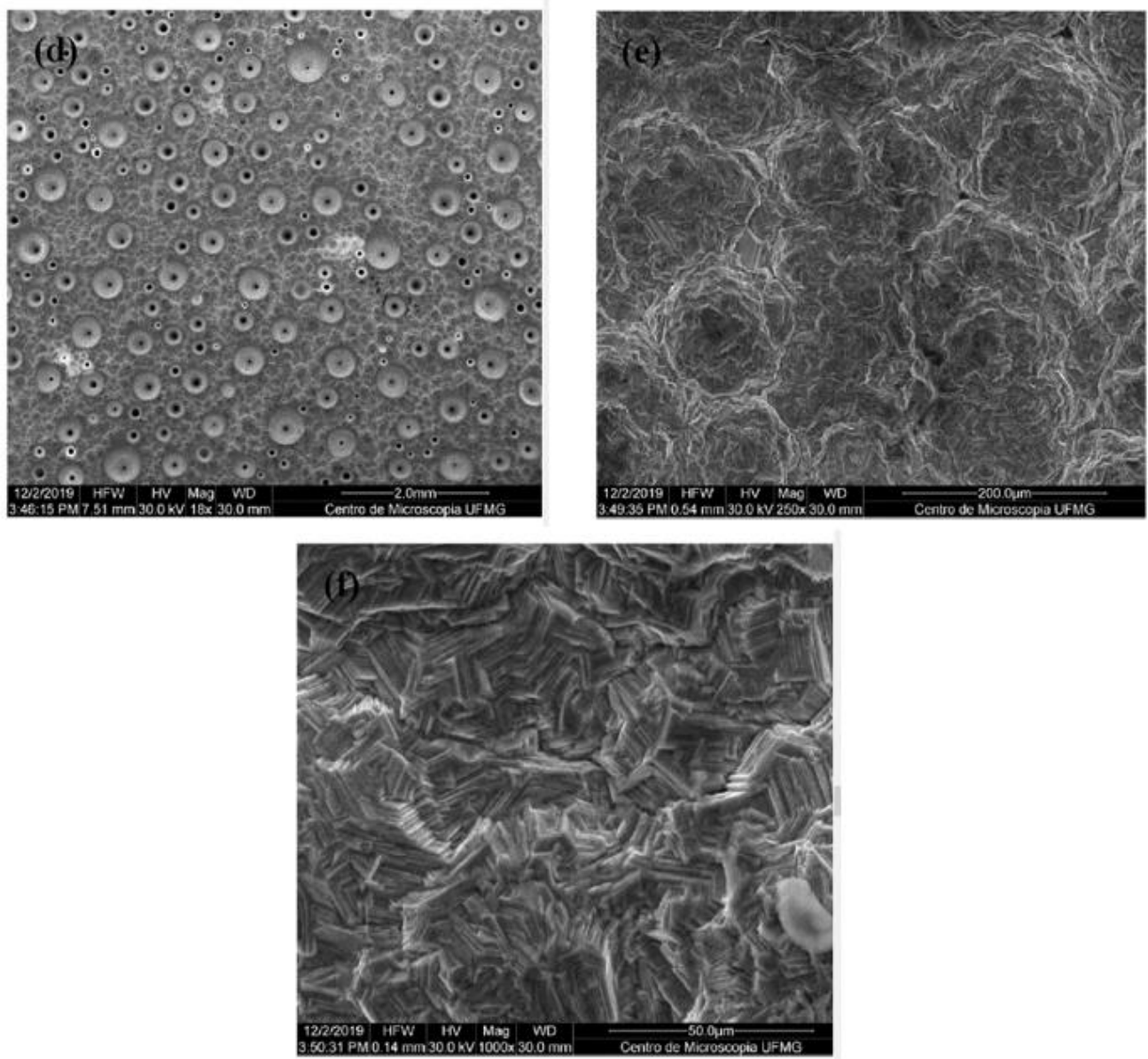


Figura 44: Análise MEV dos depósitos obtidos na parte central nos experimentos HRES com diferentes ampliações.

A tabela 12 apresenta as orientações preferenciais para cada experimento na região central dos depósitos. É possível verificar também que o padrão de crescimento identificado para amostras produzidas com corrente constante fornecida pelo sistema HRES é semelhante ao medido para depósitos produzidos com corrente constante fornecida pela fonte de alimentação conectada à rede FCC, sendo que as orientações (101) e (112) foram detectadas como os mais preferenciais para todos os depósitos de Zn. Muitas publicações relatam as orientações preferenciais dos depósitos de zinco produzidos em cátodos de alumínio usando corrente constante com densidades entre 430 e 807 A/m². A detecção dos seguintes planos preferenciais suportam as medições realizadas nesta Tese: (101),

(102) e (103) (Robinson e O’Keefe, 1976); (101) e (102) (Mackinnon *et al.*, 1980); (112), (114) e (102) (MacKinnon *et al.*, 1986); (102) e (103) (MacKinnon e Brannen, 1991); e (114), (103), (112), (102) e (101) (Majuste *et al.*, 2015).

Tabela 12: Orientações preferenciais para as condições de experimento e as diferentes regiões do catodo.

Depósito	Orientações preferenciais
FCC - centro	(101) (112) (102) (103) (114)
HRES - centro	(101) (112) (103) (114) (102)

A figura 45 apresenta o difratograma dos catodos em cada condição. Quando os mesmos são colocados juntos e sobrepostos, é possível perceber a semelhança entre eles. Os depósitos obtidos nos experimentos somente com o OPV não puderam ser caracterizados. A massa dos mesmos foi muito pequena, o que impossibilitou uma preparação de amostra para caracterização.

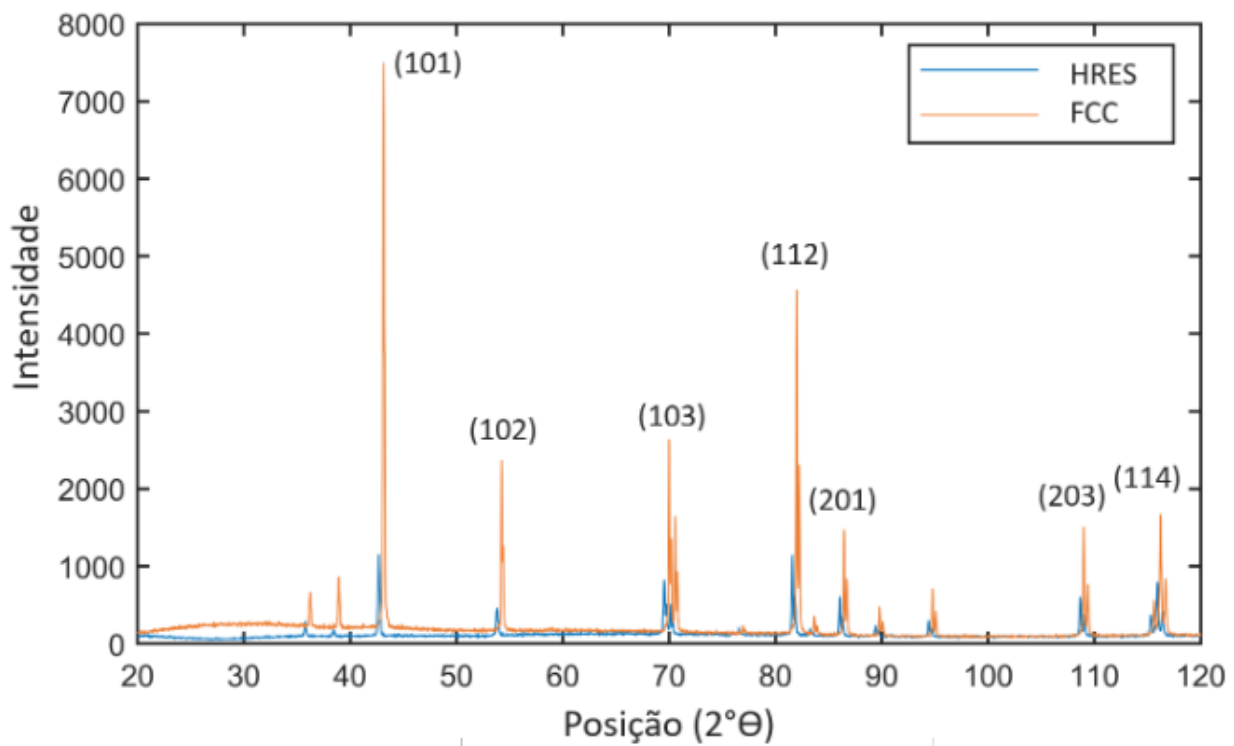


Figura 45: Difratometria dos experimentos HRES e FCC da região central com picos das orientações preferenciais dos depósitos.

6.4.5 Experimentos de dobramento para os catodos de Zn produzidos

Aqui serão apresentados os resultados de dobramento, fazendo uma correlação entre eles. Não foi possível fazer a caracterização do experimento 6.4.3 OPV devido a menor massa depositada no catodo.

Os experimentos de dobramento, que têm o objetivo de avaliar a ductilidade do depósito sobre um possível estripamento mecânico, mostraram que a densidade de corrente é uma variável que tem efeito sobre a força aplicada. Neste processo o depósito sofre uma pequena flexão, que favorece a descida da faca e a extração do zinco. Quando o depósito é obtido com maior densidade de corrente, geralmente o mesmo apresenta uma maior rigidez e limite de escoamento, sendo assim é necessária mais força para extrair-lo. A figura 46 mostra um esquema do experimento, para facilitar o entendimento do gráfico gerado. A força F , é aplicada sobre o depósito que está preso entre os suportes (1) e (2) pelo pistão (3). O momento gerado, pela aplicação da força está plotado em função do ângulo α .

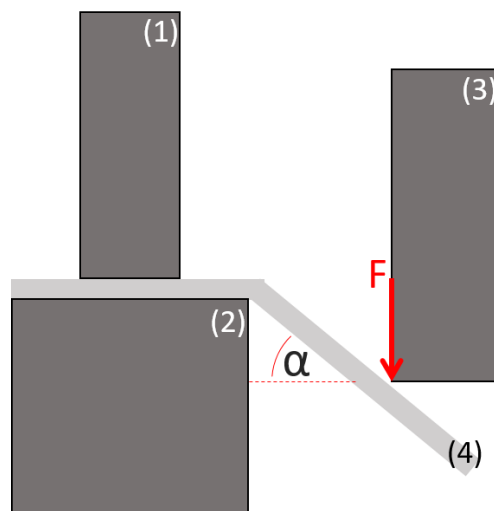


Figura 46: esquema do experimento de dobramento. (1) Pistão de apoio; (2) suporte para o depósito; (3) Pistão que executa a força; (4) depósito.

Assim, os experimentos de dobramento para os experimentos FCC e HRES (OPV+FCC) foram realizados e os resultados descritos na figura 47.

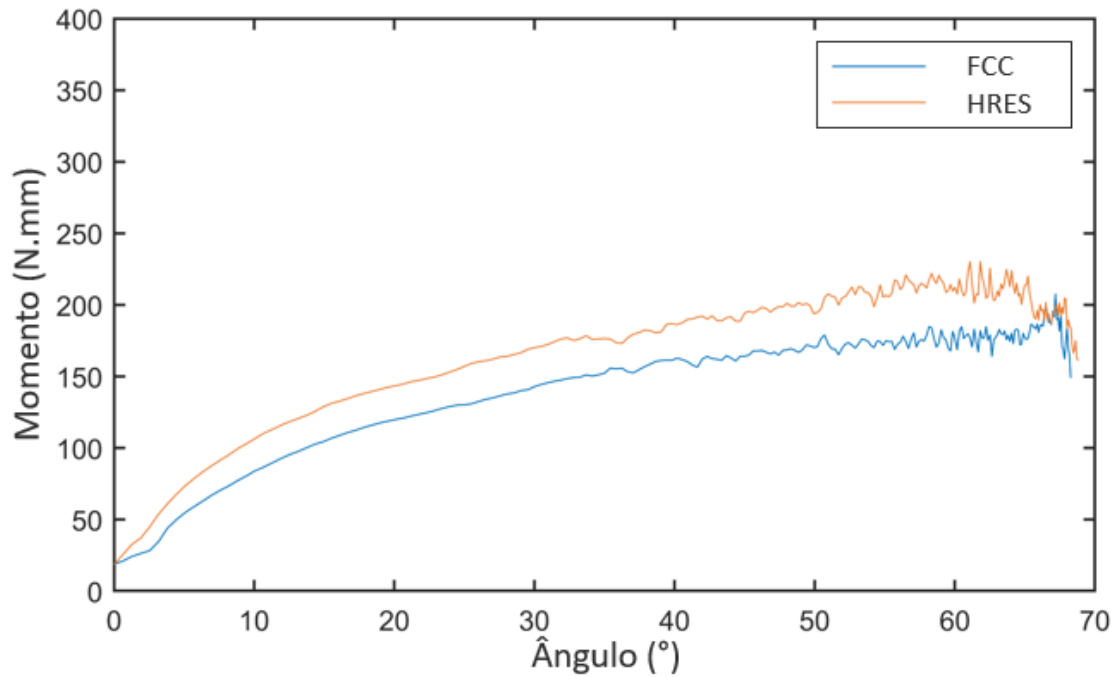


Figura 47: gráfico do momento de dobramento para os experimentos FCC e HRES.

As curvas de momento (M) versus ângulo de flexão foram traçadas até um ângulo de curvatura de 70° , que provavelmente é maior do que o típico ângulo de cunha usado industrialmente. Pode ser visto que o perfil de todas as curvas exibe um comportamento similar: o momento fletor aumenta parabolicamente com o ângulo e, em seguida, exibe oscilações crescentes à medida que o ângulo de teste aumenta. Essas oscilações, observadas para ângulos acima de cerca de 40° , são provavelmente associados ao atrito entre o pistão e a amostra, conforme o componente horizontal da força de flexão (FH) aumenta com o ângulo de curvatura. De acordo com Majuste *et. al* (2017) a rugosidade da superfície causada pela porosidade descrita na seção anterior tem influência direta no atrito entre o pistão e a amostra, tornando difícil atribuir um significado para essas oscilações.

Os resultados apresentados na figura 47 demonstraram que os depósitos de Zn produzido com corrente constante fornecida pela tecnologia híbrida (HRES) exibem comportamento mecânico semelhante para aqueles produzidos com corrente constante fornecida pela fonte de energia conectada à rede (FCC). Isso pode ser explicado pelas semelhanças em sua morfologia e estrutura de cristal, o que já era esperado, uma vez que o conversor funcionou estabilizando a corrente alimentada a eletrorecuperação de zinco.

7. ANÁLISE DA QUALIDADE DO DEPÓSITO DE ZINCO UTILIZANDO UMA FONTE DE CORRENTE PROGRAMÁVEL

Nesta seção será possível verificar a sequência metodológica, bem como materiais e resultados de como foram elaborados os experimentos de forma a entender as consequências, usando balanços energéticos e qualidade dos catodos de Zn, de uma variação extrema obtida a partir de dados de insolação vindos da estação meteorológica descrita no item 4.3. Esta variação extrema seria uma sequência intermitente de nuvens, como por exemplo stratocumulus ou altocumulus, durante metade de um dia em horário solar.

7.1 Metodologia experimental

A metodologia experimental é a mesma descrita na seção 6.1 com a diferença que os experimentos aqui visam testar situações extremas de variação da corrente de alimentação da eletrólise, tendo o entendimento das consequências disto nos catodos de Zn, e por fim buscando possíveis parâmetros aceitáveis de variação que possam depois ser aplicados em projetos industriais futuros. Para se buscar o que seriam estas variações extremas vindas da natureza foi necessário primeiro determinar os intervalos das rampas de potência conforme na seção 7.1.1.

7.1.1 Determinação dos intervalos das rampas de potência

A estação meteorológica foi utilizada para determinar estatisticamente em quanto tempo e qual a variação de irradiância solar mais comum quando se tem muitas passagens de nuvens. Para isso, primeiro determinou-se as estatísticas de variabilidade solar conforme seção 5.2.1. Para dias ditos instáveis visou-se determinar um intervalo de queda/elevação associado ao percentual de queda/elevação de corrente gerada em cada um dos dois tipos de células fotovoltaicas: OPV e Silício.

Diferentemente do esperado, a resposta da corrente de curto-circuito (ISC) do OPV mostrou-se semelhante à variação de irradiação global. A expectativa de maior estabilidade e maior suavidade do OPV foi obtida através do trabalho dos autores N. Bristow e J. Kettle (2018). Os autores experimentaram comparativamente módulos OPV e Silício e concluíram que para a localidade do experimento, a variação da ISC e a tensão de circuito aberto (VOC) do OPV foi mais suave que as mesmas medições, nas mesmas condições ambientais, determinadas utilizando o silício. Essa suavidade, em termo práticos, refere-se a uma menor variação da geração frente à irradiação solar e,

portanto, a tecnologia OPV geraria eletricidade com maior estabilidade. Para o silício esta suavização já não era esperada o que foi comprovado nos dados.

Voltando a variabilidade de irradiação, considerou-se os dados coletados na estação meteorológica descrita no item 4.1.3 em um dia parcialmente nublado para comparação da ISC com a irradiação global local e pôde-se observar, conforme a Figura 48, que a mesma variabilidade de irradiação global reflete sobre o comportamento da ISC do OPV, não se observando a menor cinética que foi descrita por N. Bristow e J. Kettle (2018) e também por Sommer-Larsen (2013).

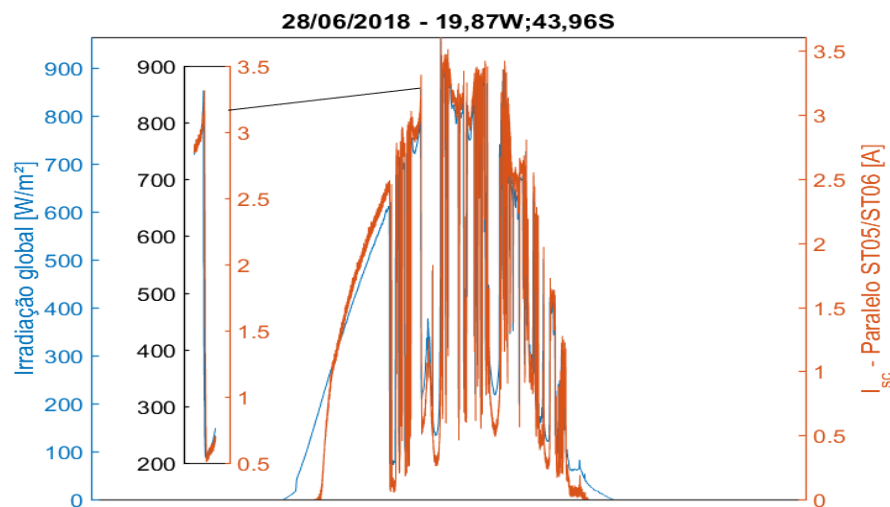


Figura 48: Irradiação global e corrente de curto-circuito do OPV para o dia 28/6/18.

Pode-se verificar no detalhe da figura 48 que as variações de irradiação global, sejam de queda ou elevação, apresentam-se praticamente iguais o comportamento de geração solar. Assim, serão utilizados para avaliação estatística apenas os dados de irradiação global.

A fim de determinar o percentual de queda/elevação de geração solar, foram avaliados alguns intervalos de tempo que descrevem a intensidade da irradiação solar no tempo. Os períodos considerados para observação da distribuição da variação relativa em janelas de tempos distintos foram os dias 28/06/2018 e 11/06/2019, que possuem alta variabilidade solar em termos de amplitude e frequência, sendo caracterizados por um céu predominantemente limpo, mas com passagem de nuvens tipo cumulus, stratocumulus ou altocumulus.

Conforme observado na Figura 49, em intervalo de 4 segundos obteve-se uma variação máxima de 609,3 W/m² ao longo do dia 28/06, enquanto obteve-se 512,8 W/m² em 11/06. Portanto, é um intervalo que pode afetar significativamente o processo de eletrorecuperação, pois acarretaria

uma variação de corrente do arranjo OPV em mais de 80%. Apesar da variação desse intervalo não ser persistente estatisticamente ao longo do período solar para cada dia analisado, o mesmo torna-se relevante devido à alta velocidade e amplitude da variação que poderia acarretar na insuficiência de alcance do ponto de máxima potência do arranjo e, portanto, limitaria a estabilização de fornecimento de corrente à capacidade de ajuste da fonte de corrente de saída por um conversor.

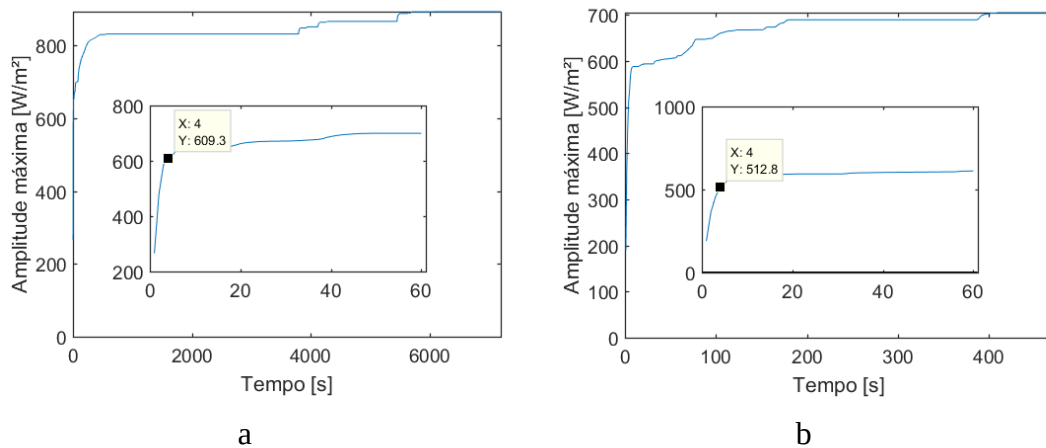


Figura 49: Relação entre amplitude máxima de irradiação global e intervalo de tempo. a) Dia 28/06/18; b) Dia 11/06/19.

Além disso, nota-se que os intervalos móveis superiores a 4 segundos alcançaram um valor máximo de 880 W/m² no dia 28/06 e 700 W/m² no dia 11/06. No entanto, em intervalos maiores é esperado que os conversores absorvam as variações. Observando o comportamento exponencial da relação entre janela de tempo e máxima amplitude, pôde-se propor uma equação exponencial, conforme evidenciado na Figura 50 abaixo, que define a relação entre variabilidade e intervalo de tempo.

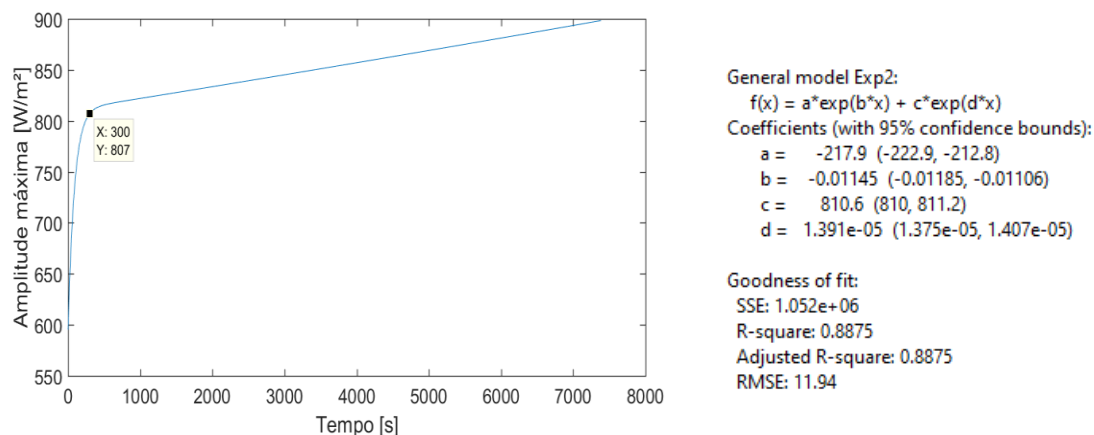


Figura 50: Modelo exponencial da amplitude máxima em função do intervalo de tempo.

Com o objetivo de avaliar um intervalo que possuisse uma distribuição de variação relativa mais abrangente, isto é, que pudesse representar o comportamento de vários cenários de tipo e velocidade de nuvens diferentes, buscou-se a partir do ponto de inflexão do modelo desenvolvido o menor intervalo ajustado no qual a partir deste tempo, a amplitude da variação não seria significativamente maior. O modelo matemático apresentou um R^2 de 0,89 e o intervalo referente ao ponto de inflexão foi aproximadamente 300 segundos. A variação relativa entre o intervalo de 300 segundos foi analisada para os dias 28/06 e 11/06, conforme observado na Figura 51 abaixo.

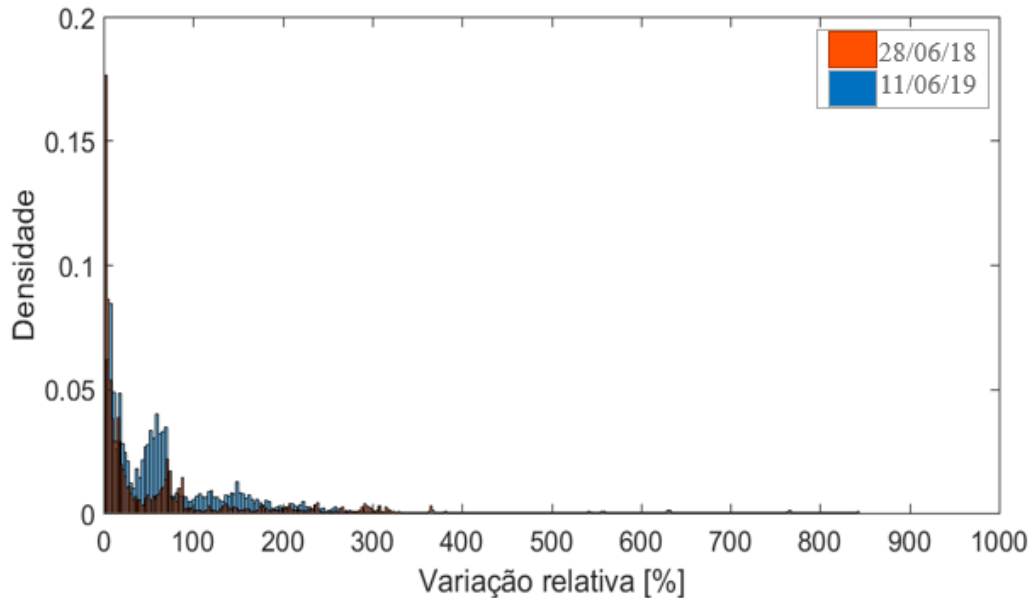


Figura 51: Distribuição da variação relativa entre amplitude máxima e um máximo/mínimo da janela de 5 minutos ao longo do dia.

Portanto, pode-se caracterizar a variabilidade solar através dos dias analisados, sendo estes considerados como importantes para a geração, com dois intervalos de variação, 4 e 300 segundos. Para determinação da queda de corrente na fonte de corrente de saída, observou-se a função de distribuição acumulada das variações relativas para os intervalos selecionados.

Na Figura 52 abaixo pode-se observar que 99,73% dos intervalos de 4 segundos apresentaram variação relativa de até 86,02%. Já em relação a 99,73% dos intervalos de 300 segundos, a variação relativa foi de até 769,4%. Como a análise de variabilidade de irradiação solar foi avaliada para queda e elevação, propõe-se considerar uma variação relativa de 87,93% para os intervalos de 300 segundos.

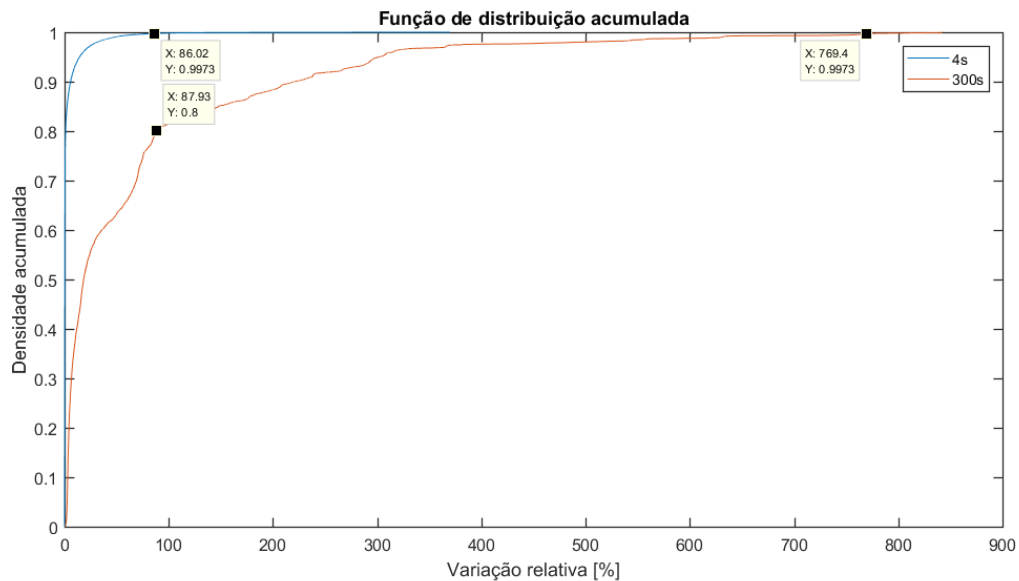


Figura 52: Representatividade estatística acumulada.

Do ponto de vista da eletrólise industrial, à luz dos pontos apresentados no item 3, entende-se que variação de 4 segundos, com diferença apenas de 1,92pp (pontos percentuais) da variação de 300 segundos, já seria suficiente para verificar influências no depósito de zinco em função da alta cinética de deposição e também pela baixa presença de inibidores na solução sintética utilizada nos experimentos (Winand 1992). Variações sequenciais de 4 segundos na irradiação, e por consequência na alimentação de corrente contínua a eletrólise, seriam a situação mais crítica possível a ocorrer na natureza, caracterizada mais comumente por uma sequência de nuvens stratocumulus ou altocumulus, e seria importante entender quais as consequências no produto da eletrólise já que se entende que uma variação dessas seria de difícil estabilização por um sistema industrial (Lacerda *et al.*, 2017).

7.2 Materiais Utilizados

Os materiais e métodos utilizados nestes experimentos foram os mesmos já descritos na seção 6.1.2.

7.3 Sequência dos experimentos

Foram planejados experimentos utilizando variação controlada da corrente. Para esta condição verificou estatisticamente qual seria a variação mais severa que pode-se ter caso ocorra um dia com muitas quantidades de nuvens, conforme descrito no item 7.1.1. Além disso, também foi avaliado se

o momento em que a variação extrema inicia sua ocorrência impacta no depósito de zinco sendo estes no início ou no final do tempo de deposição. As condições são:

1. VPI - Variação positiva de corrente (aumento de 86,14% em relação à padrão) no início do experimento (primeiras 3 horas) seguido da manutenção da corrente constante e padrão (512 A/m^2) no restante do experimento. O aumento da densidade de corrente acontece em quatro segundos e quando tal valor é alcançado ele é mantido constante durante quatro segundos. Depois, com este mesmo intervalo de tempo o valor volta ao padrão e então mantido por mais quatro segundos. Isto é, então, repetido durante a primeira metade do experimento.
2. VPF - Variação positiva de corrente no final do experimento. Nesta condição a variação citada para a condição anterior é executada na segunda metade do experimento enquanto na primeira metade a densidade de corrente é constante e de padrão.
3. VNI - Variação negativa de corrente no início do experimento. Esta condição é muito semelhante a primeira aqui descrita, sendo que a diferença consiste na variação de corrente que tem seu valor reduzido em 86,14%.
4. VNF - Variação negativa de corrente no final do experimento. A variação negativa ocorre na segunda metade do experimento.

7.4 Resultados

Para os quatro experimentos de variação controlada de corrente verificou-se estatisticamente qual seria a variação mais severa que pode-se ter caso ocorra um dia com muitas quantidades de nuvens, conforme descrito no item 7.1.1. Além disso, também foi avaliado se o momento em que a variação extrema inicia sua ocorrência impacta no depósito de zinco sendo esta no início ou no final do tempo de deposição. Devido à semelhança entre os experimentos de variação controlada verificados aqui nesta seção serão apresentados os resultados de forma consolidada. A Tabela 13 resume os valores médios de DC, CE, VC e CEE determinados para estes experimentos. Os valores médios de DC foram encontrados em 628 A/m^2 , 630 A/m^2 , 402 A/m^2 e 405 A/m^2 para os experimentos de 1 a 4, respectivamente. Os valores de EC foram semelhantes (dentro do erro experimental), independentemente da condição operacional. Portanto, as mudanças bruscas na magnitude da corrente fornecida à célula não afetaram significativamente as taxas de deposição de zinco e evolução do hidrogênio. Os valores de EC determinados nesses experimentos ainda estão dentro da faixa relatada

pelas operações industriais, aplicando corrente constante, apoiando assim as descobertas anteriores de que esse parâmetro depende pouco da densidade da corrente em uma ampla faixa. De acordo com Scott *et al.* (1988), o EC da eletrorecuperação de zinco foi independente da densidade de corrente constante na faixa de 100 a 650 A/m² usando eletrólito contendo 55 g/L de Zn²⁺ e 110 g/L de H₂SO₄ a 35 °C. De acordo com Wark (1979), o EC foi considerado menos dependente da densidade de corrente constante na faixa de 93 a 900 A/m² usando eletrólito contendo 0,9 mol/L de ZnSO₄ e 0,6 mol/L de H₂SO₄ a 35 °C.

A Tabela 13 também indica que, aplicando densidades de corrente maiores que o valor padrão, determinaram-se valores médios ligeiramente maiores de VC e CEE, provavelmente devido ao aumento dos sobrepotenciais catódicos e anódicos e ao aumento das quedas ômicas através o eletrólito e condutores/contatos. Em contraste, aplicando densidades de corrente inferiores ao valor padrão, valores médios ligeiramente menores de VC e CEE foram determinados, conforme o esperado.

Tabela 13: Principais parâmetros dos experimentos com variações programadas.

	EC (%)	VC (V)	CEE (kWh/t)	DC média (A/m ²)
VPI	92,5 ± 0,2	3.13±0.01	2773 ± 18	628 ± 1
VPF	91,0 ± 1	3.13±0.04	2815 ± 12	630 ± 1
VNI	93,0 ± 1	2.98±0.01	2633 ± 26	402 ± 2
VNF	92,5 ± 0,6	2.98±0.01	2645 ± 15	405 ± 1

7.4.1 Experimento de Variação negativa no final da deposição: VNF

A figura 53 ilustra o comportamento da densidade de corrente durante o experimento. O gráfico fica muito poluído devido à grande velocidade das variações produzidas. A rampa de descida da corrente dura 4 segundos, quando o valor mínimo é atingido ele permanece constante por 4 segundos e depois volta ao valor da densidade de corrente com o mesmo intervalo de tempo e assim permanece por igual período. Cada ciclo acontece, então, em 16 segundos e são repetidos durante 3 horas de experimento. A figura 54 foi inserida para mostrar o intervalo de viragem e destacar a variação programada.

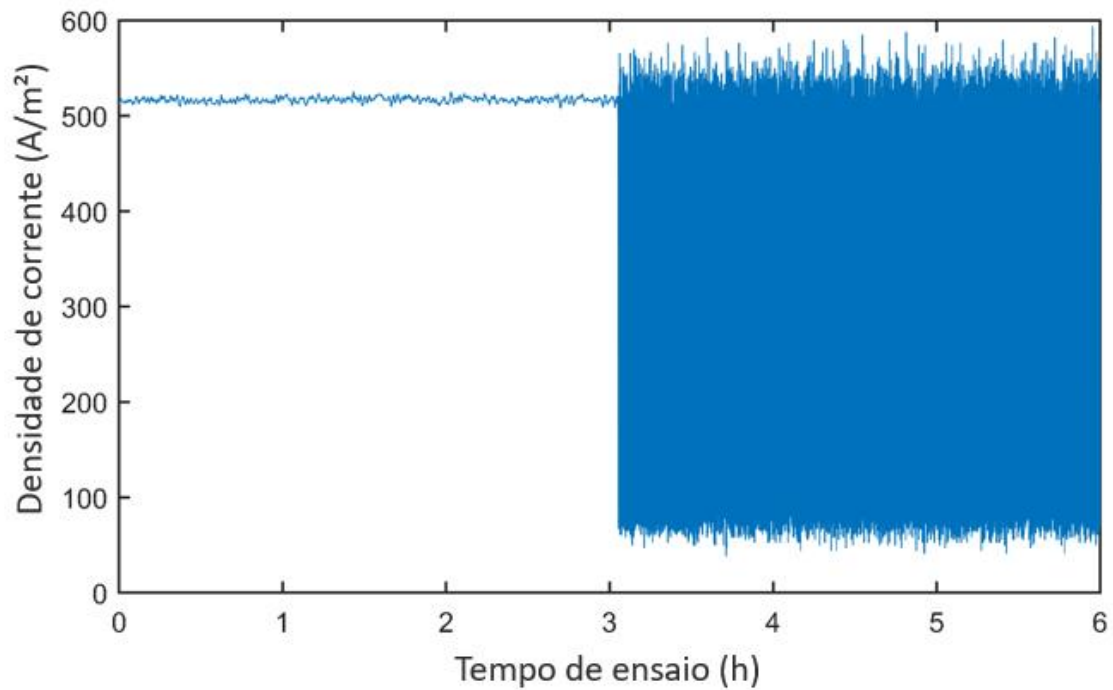


Figura 53: densidade de corrente na eletrorecuperação durante o experimento.

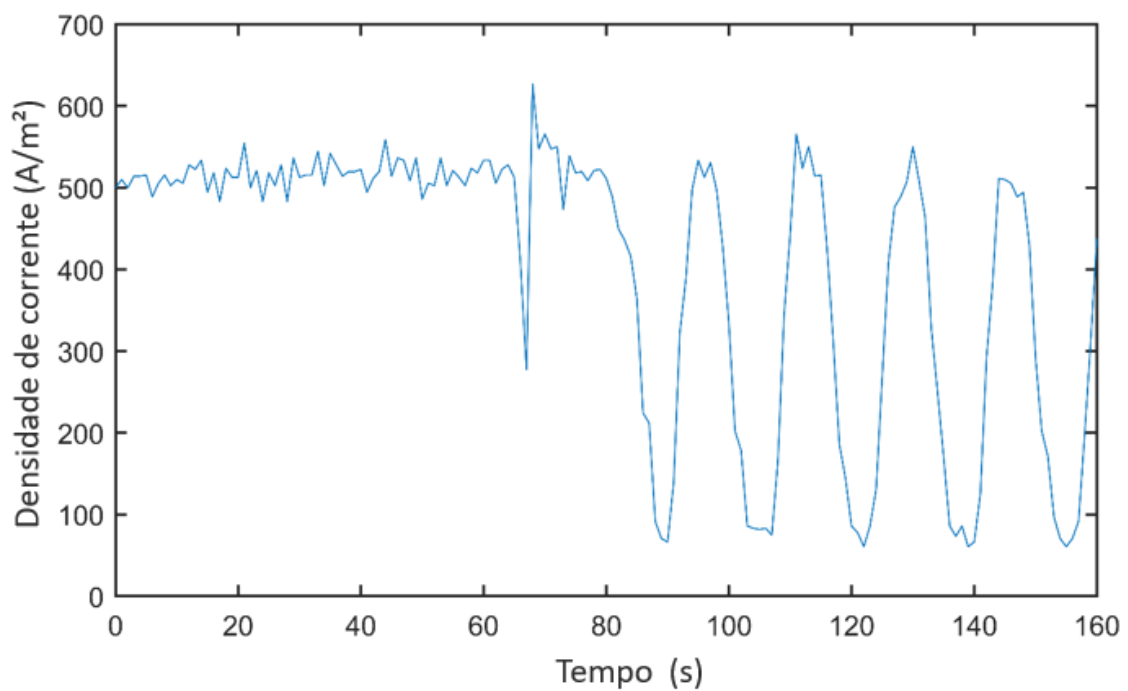


Figura 54: densidade de corrente no momento em que a corrente mudou de constante para a variação programada.

7.4.2 Experimento de Variação negativa no início da deposição: VNI

As figuras 55 e 56 apresentam os resultados para esta condição. Estes são semelhantes ao anterior, porém a variação ocorreu nas três primeiras horas de experimento.

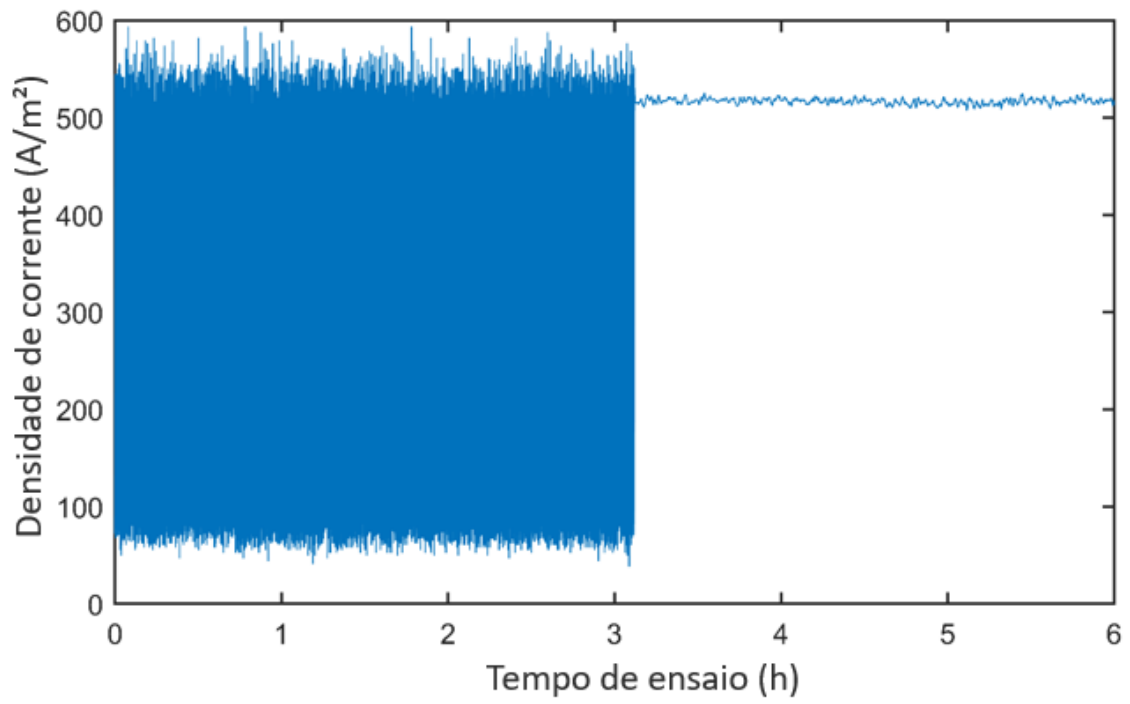


Figura 55: densidade de corrente na eletrorrecuperação durante o experimento.

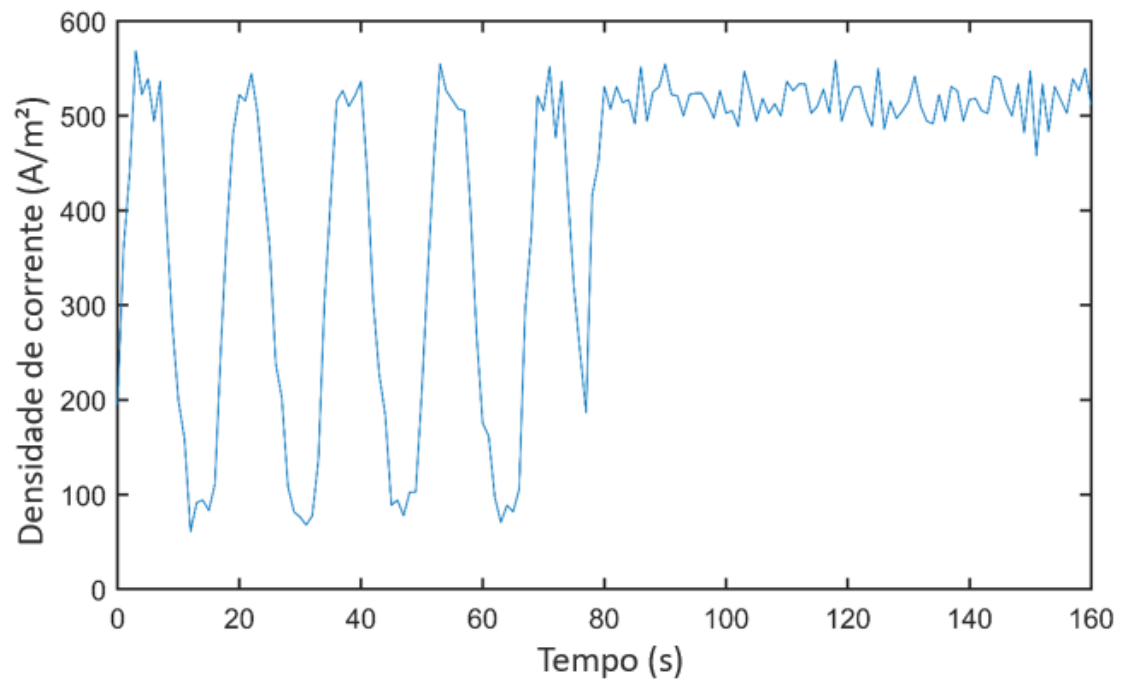


Figura 56: densidade de corrente no momento em que a corrente mudou de variação programada para a constante.

7.4.3 Experimento de Variação positiva no final da deposição: VPF

As figuras 57 e 58 apresentam os resultados para esta condição. Aqui a variação foi provocada de forma positiva, ou seja, houve um aumento da densidade de corrente em relação à padrão. A duração dos ciclos foi a mesma.

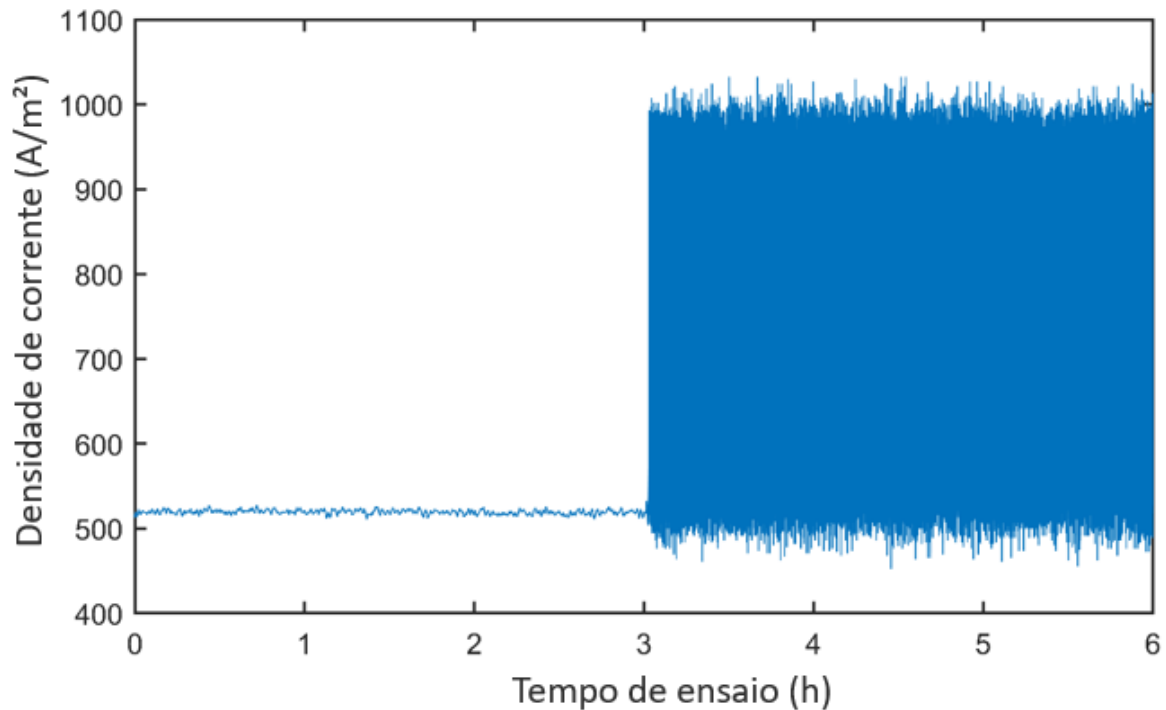


Figura 57: densidade de corrente na eletrorecuperação durante o experimento.

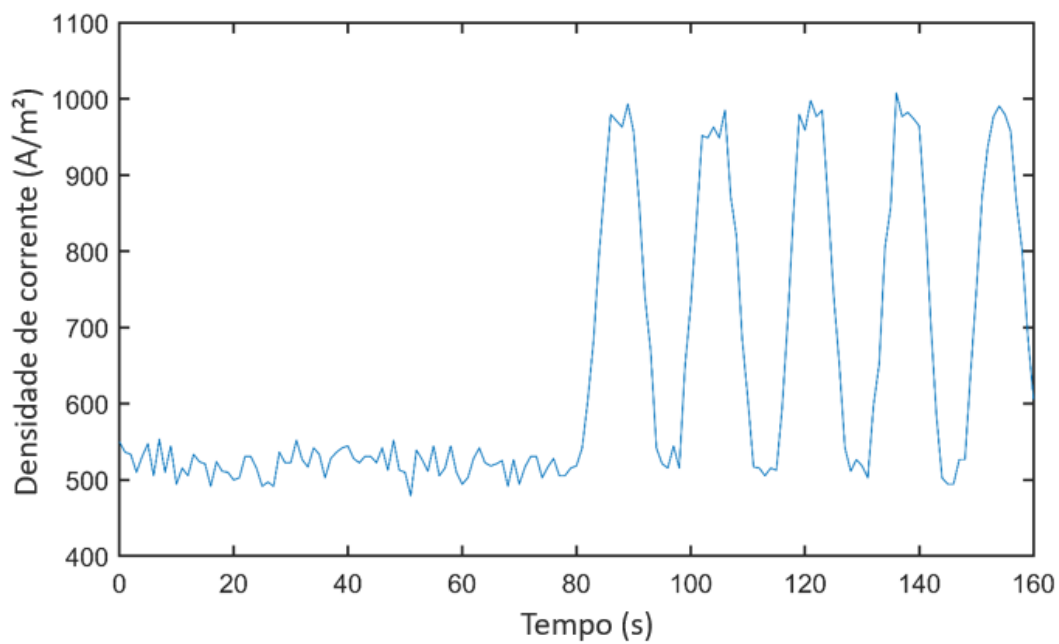


Figura 58: densidade de corrente no momento em que a corrente mudou de constante para a variação programada.

7.4.4 Experimento de Variação Positiva no início da deposição: VPI

As figuras 59 e 60 apresentam os resultados para esta condição. O experimento é muito semelhante ao anterior, porém a variação foi aplicada na parte inicial do experimento.

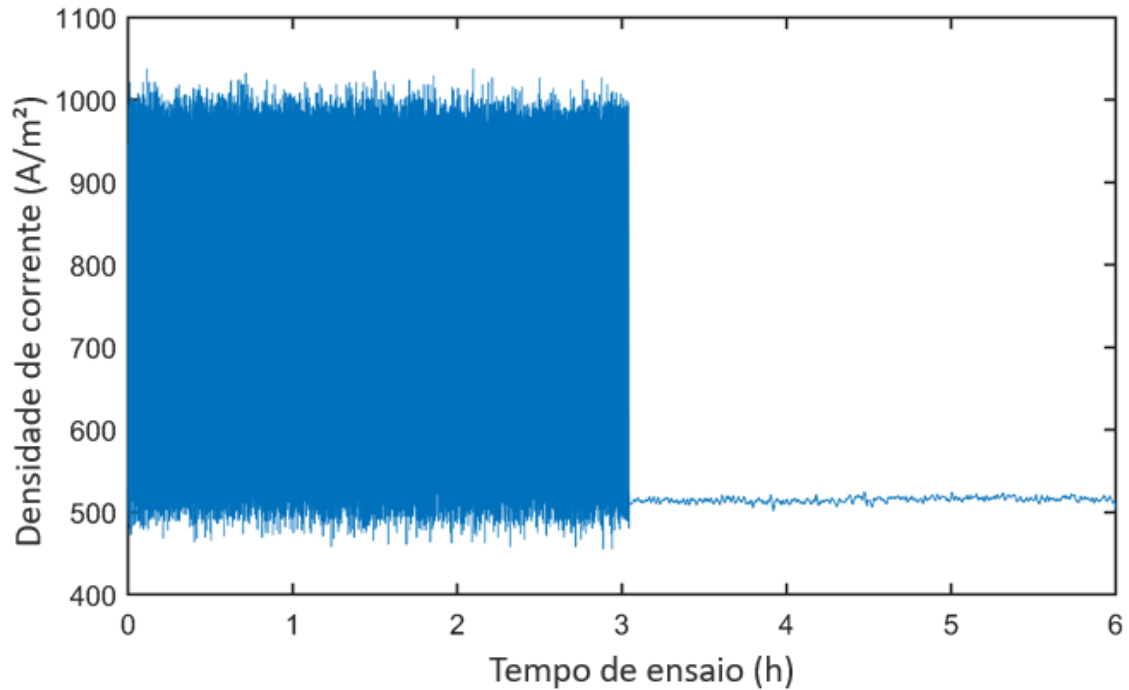


Figura 59: densidade de corrente na eletrorrecuperação durante o experimento.

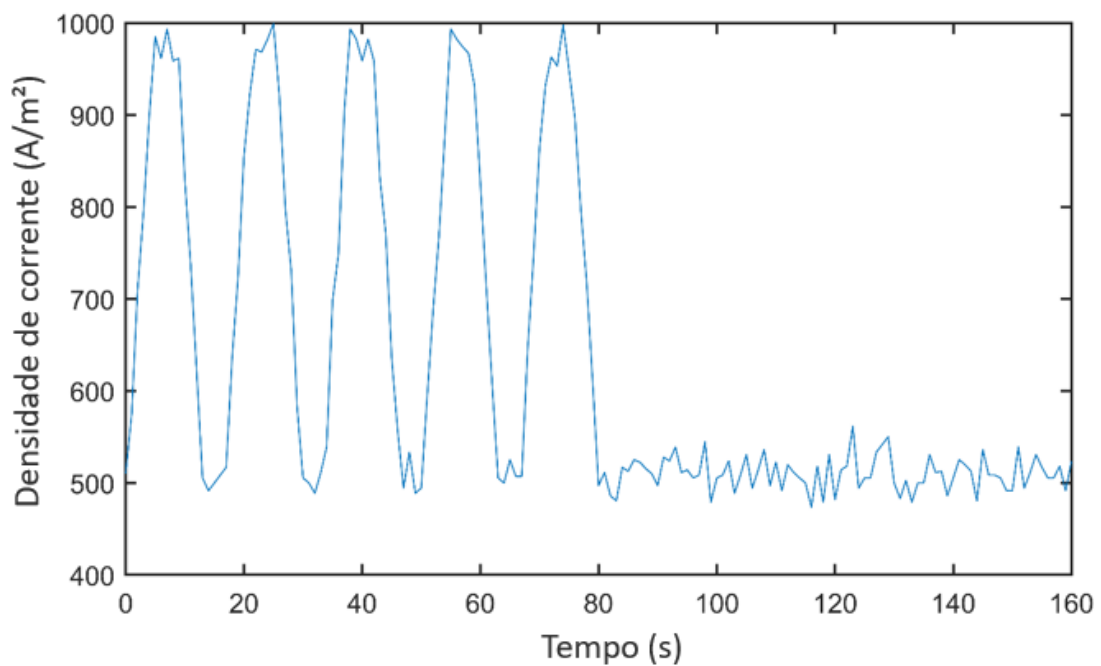


Figura 60: densidade de corrente no momento em que a corrente mudou de variação programada para a constante.

7.4.5 Caracterizações morfológicas e cristalográficas dos experimentos

Para os experimentos com variação controlada, seções 7.4.1 a 7.4.4, foram realizadas as mesmas análises descritas anteriormente no item 6.4.4 e análises complementares. Segue figura 61 mostrando que também para estes experimentos ocorreu diferença na deposição entre a borda e o centro do catodo e da mesma forma foi feita apenas a análise da parte central dos depósitos.

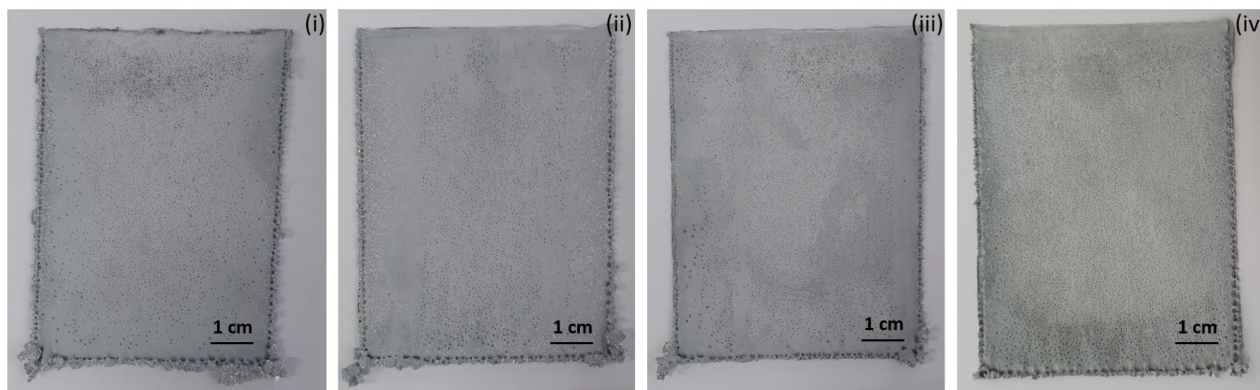


Figura 61: fotografias de depósitos de zinco para os experimentos 7.4.1 a 7.4.4 sendo (i)VPI; (ii)VPF; (iii)VNF; (iv)VNI

Macroscopicamente, a morfologia dos depósitos é semelhante à relatada para corrente constante (figura 36), independentemente da condição operacional. Contudo, a análise MEV (microscopia eletrônica de varredura) sugeriu que a morfologia dos depósitos produzidos com variação controlada de corrente exibem diferenças com relação aos experimentos FCC e HRES. Isso pode ser comprovado comparando a figura 62, que mostra micrografias eletrônicas típicas adquiridas a partir de depósitos produzidos com oscilações de corrente, com as figuras 43 e 44. Sabe-se que o tamanho dos grãos dos cristais, que compõem os depósitos de metal, depende de muitas condições de operação, e a densidade da corrente desempenha um papel importante. Em geral, altas densidades de corrente (ou altos superpotenciais) promovem o refinamento de grãos, enquanto que em baixas densidades de corrente os tamanhos de grãos dos cristais geralmente aumentam (Isaev e Grishenkova, 2001; Winand, 1992).

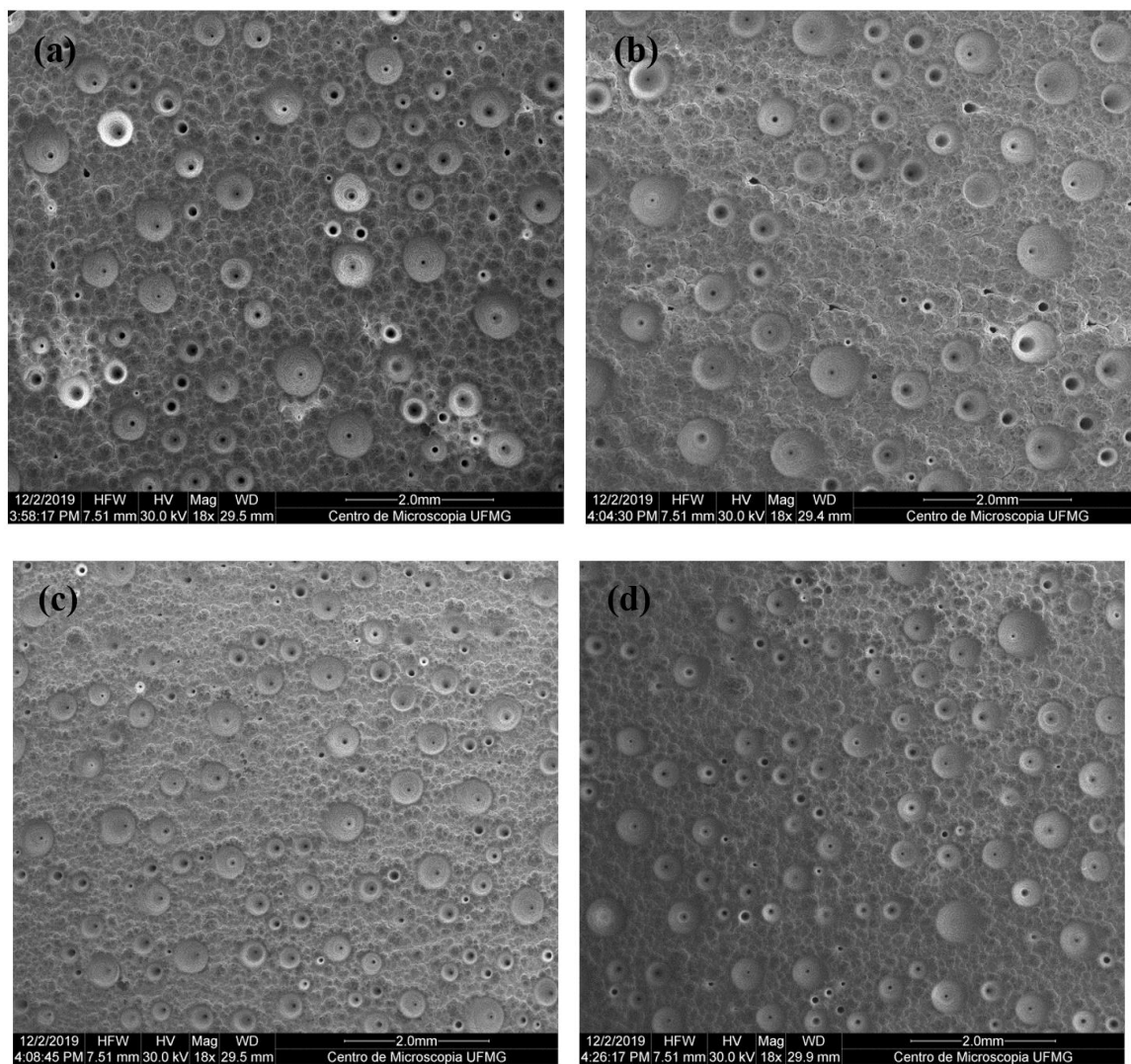


Figura 62: Micrografias eletrônicas típicas obtidas de depósitos de zinco produzidos com variações positivas de corrente na 1ª metade do experimento(a) e na 2ª metade(b); e com variações negativas de corrente na 1ª parte(c) e na 2ª parte(d).

Em relação aos depósitos produzidos com oscilações positivas de corrente, a análise MEV sugeriu uma superfície visivelmente mais áspera em comparação com a relatada para corrente constante. Nódulos homogeneamente distribuídos com tamanhos variados (geralmente pequenos) foram observados sobre a superfície. No caso de depósitos produzidos com variações positivas na 1ª metade do experimento, foram visualizados nódulos arredondados típicos (Figuras 63a), no entanto, também foram formados nódulos com plaquetas hexagonais alinhadas em ângulos acima de 45° (Figura 63b), principalmente em zonas de transição e borda. Esse tipo de crescimento anômalo foi mais frequentemente observado na análise de depósitos produzidos com variações positivas na 2ª metade do experimento (Figura 63c). A formação de depósitos nodulares de zinco foi causada pela inibição do transporte de massa de íons Zn^{2+} para a superfície do cátodo em altas densidades de corrente (isto é, pulsos de 4 s em torno de $953 A/m^2$). Este tipo de crescimento, que está relacionado à competição entre nucleação bidimensional (crescimento vertical) e crescimento lateral de camadas

monoatômicas, é claramente indesejável. Os nódulos não apenas favorecem a ocorrência de curtos-circuitos (por exemplo, contato ânodo-cátodo) durante os longos tempos de deposição praticados na indústria, mas também podem comprometer as propriedades mecânicas e a pureza dos depósitos de Zn, afetando a eficácia da operação de decapagem e do preço de venda do produto final. O crescimento nodular deixa vazios em sua estrutura cristalina, o que favorece o aprisionamento de eletrólitos, mesmo após enxaguamento completo. A análise MEV-EDS revelou quantidades residuais de solução de sulfato de zinco retido (ZnSO_4) em todos os depósitos de Zn produzidos nesta tese, mas especialmente nos nodulares. O ZnSO_4 como cristais em forma de agulha foi detectado em altas ampliações e análises elementares por EDS confirmaram altos teores de Zn, S e O.

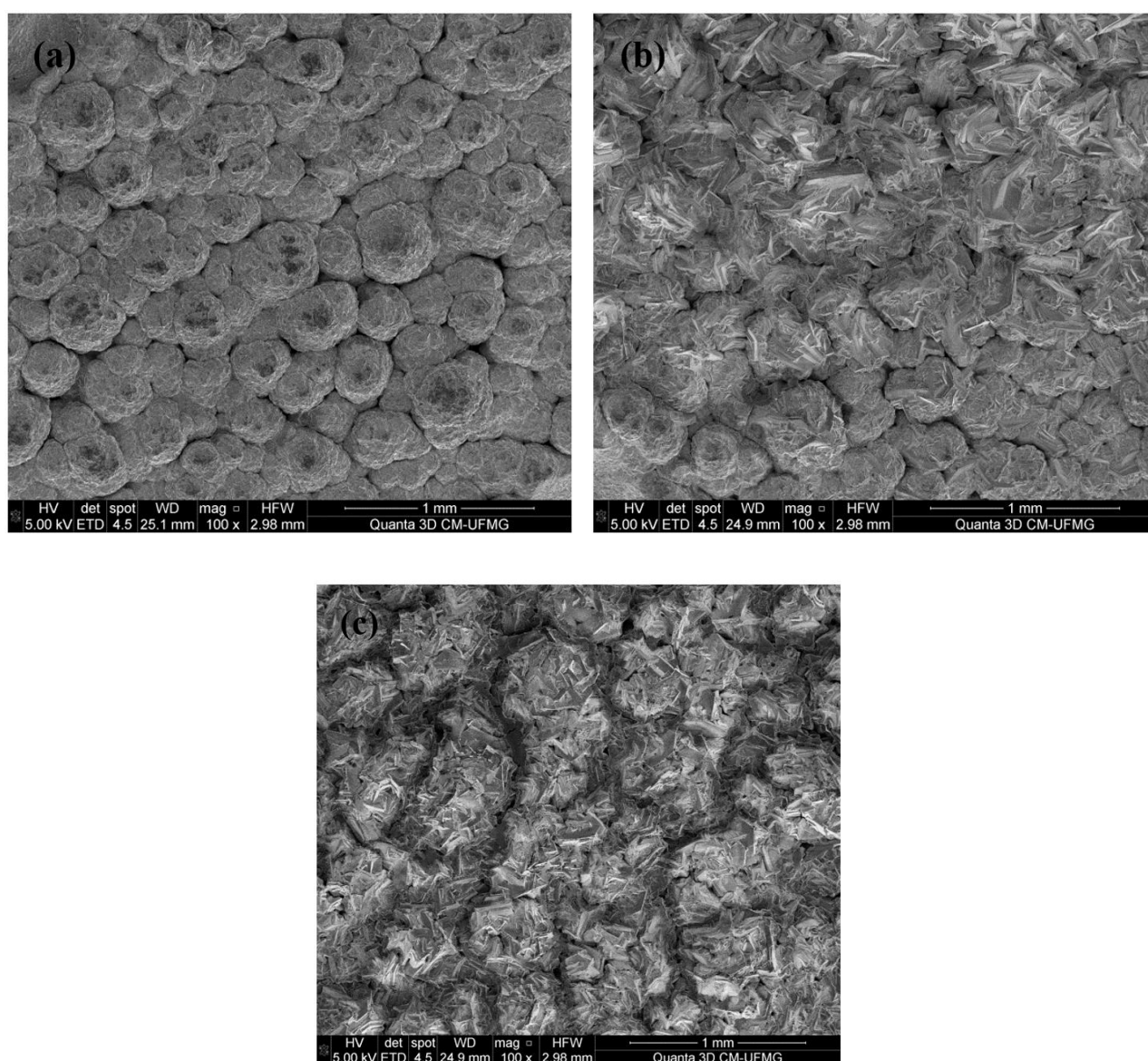


Figura 63: Maior ampliação de micrografias eletrônicas típicas obtidas de depósitos de zinco produzidos com variação de corrente positiva na 1ª metade dos experimentos (a – b) e na 2ª metade (c).

Em vista dos resultados, pode-se concluir que o sistema piloto completo (HRES) permite a produção de depósitos metálicos com características de superfície normalmente discutidas na literatura e também comumente encontradas na indústria. Diferente disso as oscilações programadas de corrente testadas nesta tese revelaram pequenas alterações no aspecto macroscópico do produto final, mas influência em sua microestrutura e crescimento de cristais. Jiricny *et al.* (1987) relataram que a aplicação de corrente oscilante (em relação ao valor médio de 100 A/m^2) levou à produção de depósitos de Zn lisos, mas com diferentes microestruturas (refinadas em grãos) em relação às formadas em densidade de corrente constante (100 A/m^2).

A tabela 14 apresenta as orientações preferenciais obtidas em cada depósito nos ensaios de DRX. As orientações estão dispostas da esquerda para direita em ordem decrescente de intensidade. Quando foi terminado o experimento com a densidade de corrente padrão (FCC, VNI e VPI), na parte central, tem-se as orientações (112) e (103) sempre com grande intensidade. Quando foi provocada uma variação positiva na parte inicial, o que fez com que o depósito final se desenvolvesse em uma superfície mais irregular, verificou-se que o pico mais intenso é o (201) e não o (101) como nas outras duas condições. Quando foi observada a parte lateral para o final do experimento com a densidade de corrente constante não há um padrão na sequência de intensidade dos planos. Cada experimento apresentou orientações distintas na ordem de intensidade.

Tabela 14: Orientações preferenciais dos depósitos em cada condição e região.

Posição	Condição	Orientações preferenciais
Centro	FCC	(101) (112) (103) (102) (114)
	VNF	(101) (203) (112) (103) (102) (201)
	VNI	(101) (112) (103) (102) (114) (201)
	VPF	(101) (112) (103) (201) (114)
	VPI	(201) (112) (103) (101) (114) (203)

Quando submeteu-se os experimentos a uma variação de corrente na parte final foi observado que as orientações (101) e (102) aparecem entre os três mais intensas para as duas condições na região central, porém a (203) aparece com a segunda maior intensidade na condição VNF, o que não acontece para os demais experimentos.

A figura 64 apresenta o difratograma para todos os experimentos descritos neste capítulo mais o FCC. Os planos principais em cada um foram destacados.

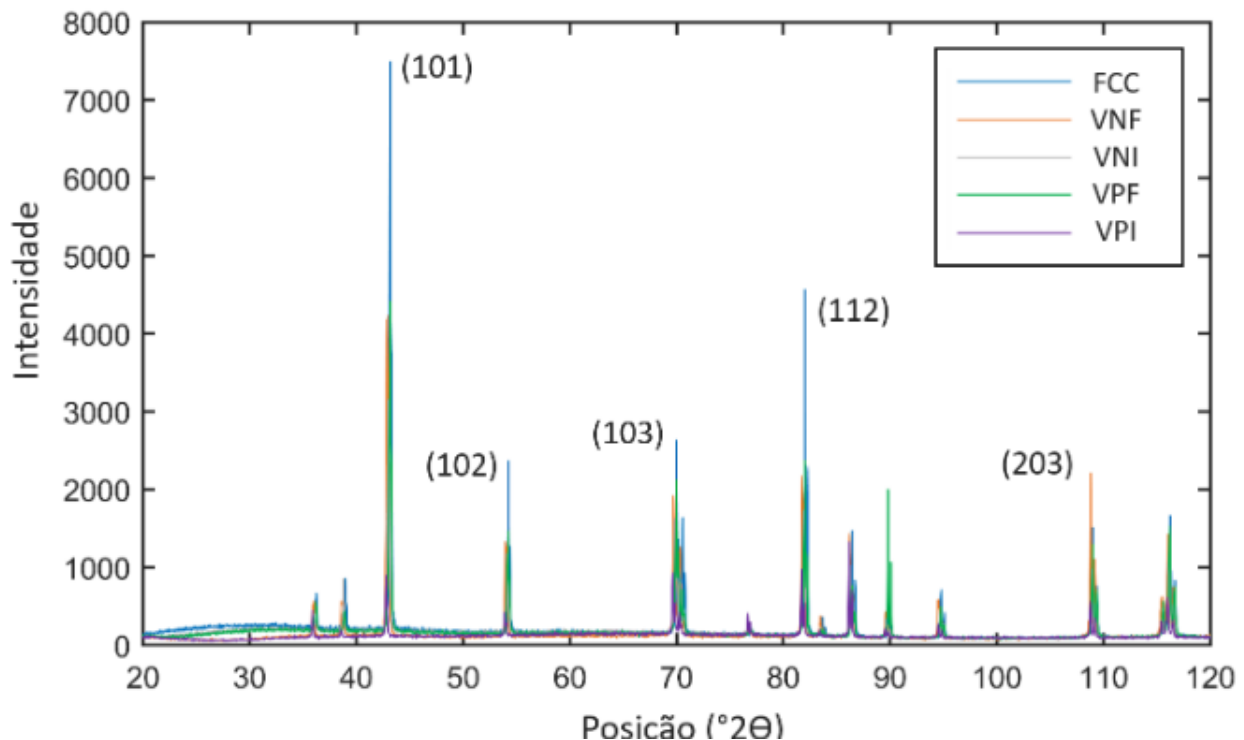


Figura 64: Difratograma da região central dos experimentos FCC, VNF, VNI, VPF, VPI com os picos de orientações preferenciais dos depósitos.

7.4.6 Experimentos de dobramento para os catodos de Zn produzidos

Todos os depósitos de Zn produzidos neste capítulo eram dúcteis o suficiente para permitir o dobramento sem fraturar. A figura 65 mostra o momento gerado durante o experimento de dobramento em função do ângulo de dobramento. As curvas foram traçadas até um ângulo de curvatura de 70° que é provavelmente mais alto do que o ângulo de cunha típico. O perfil de todas as curvas apresenta um comportamento semelhante: o momento fletor aumenta parabolicamente com o ângulo e, em seguida, exibe oscilações crescentes conforme o ângulo de teste aumenta. Como descrito na seção 6.4.5 essas oscilações provavelmente estão associadas ao atrito entre o punção e a amostra, que possui rugosidade já demonstrada na seção anterior.

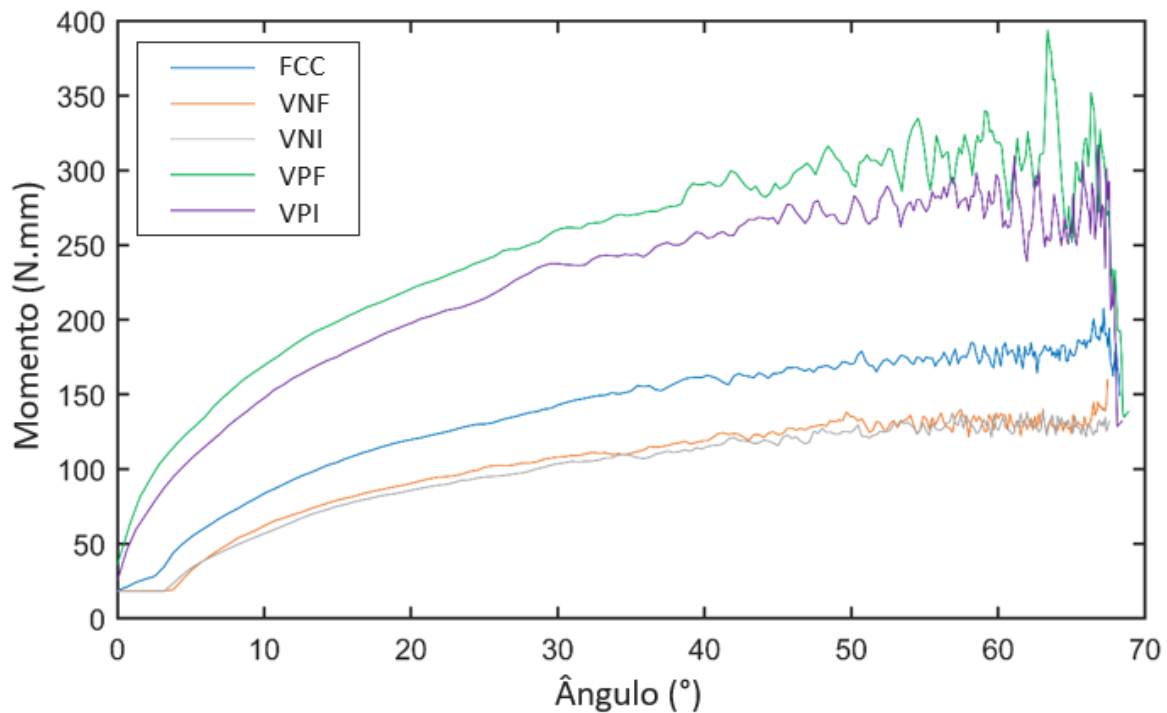


Figura 65: momento aplicado em função do ângulo de dobramento para os experimentos FCC, VNF, VNI, VPF, VPI.

Os testes de flexão também indicaram que os depósitos produzidos com variações de corrente negativas exibiram os valores mais baixos de momento ao longo de todo o ciclo de dobra. Aos 50°, o momento registrado foi de cerca de 122 N.mm e 129 N.mm para os depósitos produzidos com variações negativas na primeira metade do experimento e na segunda metade, respectivamente. Isso pode estar relacionado à formação de materiais com cristalitos relativamente maiores diminuindo assim a dureza e resistência mecânica. Por outro lado, os depósitos produzidos com variações positivas exibiram os maiores valores de momento ao longo o ciclo completo de dobra. Aos 50°, o momento registrado foi cerca de 265 N.mm e 300 N.mm para os depósitos produzidos com variações positivas na 1ª metade do experimento e na 2ª metade, respectivamente. Isso pode estar associado à formação de materiais com cristalitos relativamente menores, conforme previsto pela teoria, aumentando assim a dureza e diminuindo a ductilidade, que, no entanto, não levou à sua fratura e quebra. A figura 67 também indica que os depósitos de Zn produzidos com corrente constante (FCC) obteve valores intermediários de momento ao longo de todo o ciclo de flexão. É difícil explicar as diferenças de magnitude do momento medido para as várias amostras (ou força líquida que causa flexão), uma vez que depende intimamente da resistência do material. Esta propriedade é afetada pela estrutura cristalina, tamanho de grão, espessura e concentradores de tensão nas amostras, como causada por porosidade (Majuste *et al.*, 2017a).

Em resumo, é possível observar que os experimentos com variação positiva de corrente apresentaram maior momento para flexionar o depósito, em relação ao FCC e aos experimentos de variação negativa, que por sua vez apresentaram os menores valores. Não houve diferença significativa entre os experimentos de VP (os dois são iguais), e os experimentos com VN se comportaram da mesma forma entre eles, o que nos leva a conclusão que o momento de aplicação da variação de corrente não provocou alteração desta característica mecânica avaliada, somente a variação positiva ou negativa surtiu efeito.

8. ANÁLISE DOS RESULTADOS EM FUNÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO OPV

Neste capítulo foi realizada uma análise conjunta dos resultados obtidos nos capítulos 5, 6 e 7, dando um maior foco em relação a menor geração de energia fotovoltaica provinda dos painéis OPV.

Para as tecnologias solares uma primeira constatação dentro do item 6.2.1 foi a de que a tecnologia OPV possui uma curva de resposta elétrica muito semelhante a tecnologia de Si cristalino quando se tem rampas bruscas de irradiância solar. A hipótese de que a resposta fosse mais lenta poderia dar uma vantagem a tecnologia orgânica, pois poderia absorver parte da variação de irradiância exigindo menos do conversor desenvolvido e testado.

Foi possível observar em todos os experimentos utilizando painéis solares que o percentual de energia fornecida a eletrólise pelos painéis OPV foi menor em comparação com a energia projetada inicialmente para o sistema. Este fato possui duas causas sendo uma delas referente a própria tecnologia OPV fornecida e a outra referente ao projeto do conversor utilizado.

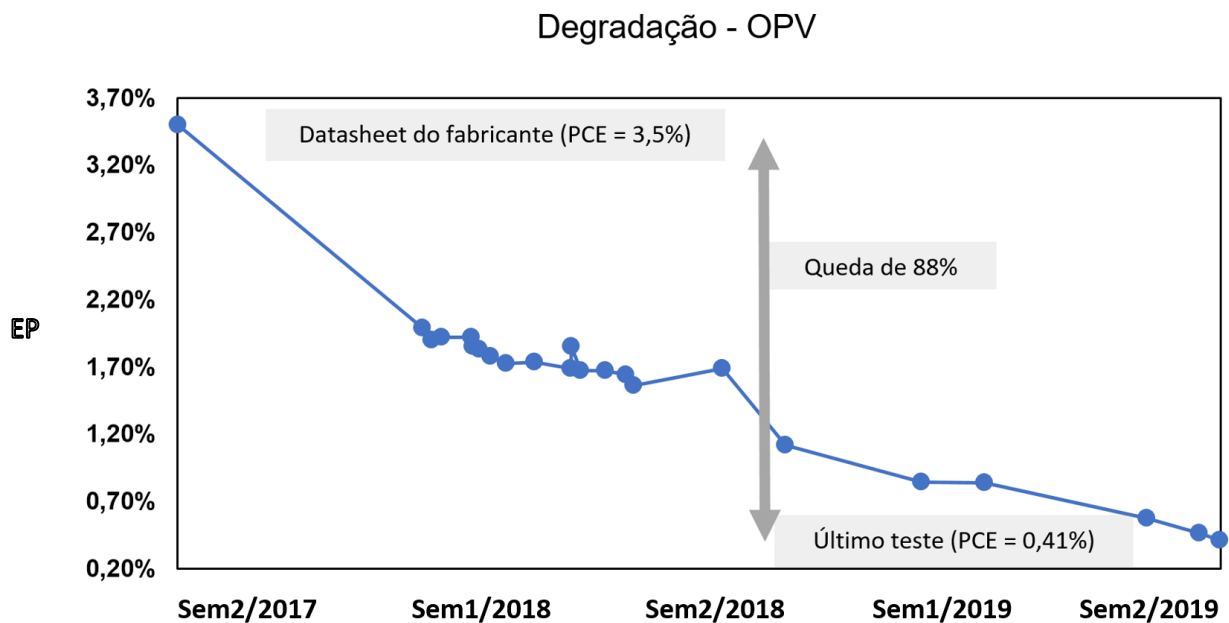


Figura 66: Eficiência dos painéis (EP) OPV ao longo do tempo (degradação da EP)

O menor percentual fornecido pelos painéis OPV em relação a energia consumida pela eletrorrecuperação se deve, principalmente, à baixa eficiência do painel avaliado nos experimentos

considerados. Isto ocorreu em função da grande degradação dos painéis OPV, conforme pode-se ver na figura 66, onde foi observada uma perda de 88% da EP. Esta grande variação provavelmente ocorreu em função de uma baixa qualidade do filme de barreira do OPV fornecido e testado, somado a uma chuva de granizo ocorrida no segundo semestre de 2018 que gerou microfissuras no filme de plástico PET (filme de barreira utilizado pelo fabricante) que protege os polímeros orgânicos que geram a corrente elétrica no OPV mas perdem esta função na presença de oxigênio (Cheng, 2016).

Ainda é importante citar que o conversor envia a corrente gerada no sistema fotovoltaico para a eletrorrecuperação no seu valor de máxima potência. Porém, há momentos em que a potência no OPV é maior que a potência na eletrorrecuperação (mesmo com a queda de eficiência dos painéis) e ainda assim há a necessidade do conversor injetar corrente. Isto ocorre porque o OPV trabalha com tensão alta e baixa corrente, enquanto a eletrorrecuperação opera com altos valores de corrente e baixa tensão. Essa potência maior gerada pelo painel no sistema desenvolvido foi direcionada a um resistor, porém em uma escala industrial seria interessante projetar um sistema que otimizasse o envio da potência como corrente para a eletrólise. Do ponto de vista de rendimento do conversor obteve-se um valor médio de 99,1% o que é aceitável para um equipamento de pequeno porte. Contudo, o que já é prática de mercado para sistemas de grandes potências são valores acima de 99,5, o que exigiria um melhor aperfeiçoamento deste somando-se ao melhor direcionamento da potência.

Observou-se que para manter operando um metro quadrado de catodo às condições padrões de operação, em um dia de poucas nuvens, em termos de corrente elétrica, a área do painel necessitaria ser ainda maior. Seu valor para o sistema foi de 1199m², o que novamente reforça a procura por um painel de maior eficiência energética já fornecido pelo próprio fabricante em uma nova geração de OPVs com PCE maior que 5%. Resguardadas as dimensões e rendimentos do sistema (catodo, conversor e painel fotovoltaico), o OPV conseguiu enviar à eletrorrecuperação, em média, uma corrente de aproximadamente $26 \pm 4\%$ da corrente total injetada na célula de eletrorrecuperação. No Brasil, esse desempenho corresponde à mitigação de carbono de cerca de $6,4 \times 10^2$ t de dióxido de carbono equivalente (CO₂eq) por tonelada de zinco produzido.

Para o experimento onde o sistema opera somente com a corrente proveniente do OPV foi realizado em dia de maior nebulosidade para avaliar o quanto o processo de eletrodeposição consegue absorver as variações de corrente e principalmente avaliar o sistema em condições mais críticas como um black out da rede de energia. Os baixos valores de corrente elétrica gerados pelo painel OPV, decorrentes das características do painel, mas que no caso analisado foram ainda menores em função da perda de eficiência dos OPVs, geraram outra consequência no valor do PC. Neste caso ocorre um

problema decorrente do projeto do conversor onde existe um ajuste de potência mínima, abaixo da qual o conversor não retira potência dos painéis. É importante lembrar que todo conversor trabalha dentro de uma faixa prevista de operação, com limites inferiores e superiores. Como o valor 0,2 A não foi atingido, pelas causas descritas acima, o índice PC analisado foi maior que 100% devido a injeção de energia dos painéis OPV somado da rede elétrica.

Os principais experimentos, descritos como HRES, ocorreram para avaliar o sistema completo em funcionamento e por isso tiveram um foco maior em comparação aos experimentos FCC. A tabela 15 permite observar que os valores de EC são altos quando a densidade de corrente aplicada é próxima a industrial (512 A/m^2). Tais valores de EC são semelhantes aos encontrados na indústria, em condições semelhantes de operação, o que também é encontrado na literatura ($90\% < EC < 93\%$) (Guillaume *et al.*, 2007; Scott *et al.*, 1988; Sinclair, 2005) .

Tabela 15: principais parâmetros do sistema para as três condições avaliadas.

Experimento	DC (A/m^2)	EC (%)	VC (V)	CEE (kWh/t)
FCC	512 ± 0	$91,1 \pm 1.6$	$3,04 \pm 0,05$	2733 ± 18
HRES	514 ± 4	$92,2 \pm 1.1$	$3,05 \pm 0,02$	2708 ± 41
OPV	56 ± 13	$69,3 \pm 12$	$2,60 \pm 0,06$	3130 ± 650
VPI	628 ± 1	$92,5 \pm 0,1$	$3,13 \pm 0,01$	2773 ± 7
VPF	630 ± 1	$91,0 \pm 1,0$	$3,13 \pm 0,04$	2815 ± 12
VNI	402 ± 2	$93,0 \pm 1,0$	$2,98 \pm 0,01$	2633 ± 26
VNF	405 ± 1	$92,5 \pm 0,6$	$2,98 \pm 0,01$	2645 ± 15

O consumo específico de energia (CEE) foi semelhante para os experimentos com mesma densidade de corrente e também semelhantes ao reportado pela literatura (Guillaume *et al.*, 2007; Scott *et al.*, 1988). Seus valores são menores que os reportados pela indústria (Sinclair, 2005), devido principalmente a menor queda ôhmica do sistema piloto.

Para os experimentos de variações controladas e que simulam uma situação extrema, pode-se verificar na tabela 15 e também pela figura 67 que apresentam a eficiência de corrente, o consumo específico de energia e a densidade de corrente médios para os experimentos realizados. Para os valores de eficiência de corrente (EC), é possível observar que todos eles estão dentro da mesma faixa, o que mostra que independente da condição utilizada a eficiência também se manteve alta, com valores semelhantes aos reportados pela indústria ($90\% < EC < 93\%$) e ao que é observado na literatura para condições semelhantes (Guillaume *et al.*, 2007; Scott *et al.*, 1988; Sinclair, 2005).

O consumo específico de energia (CEE) foi mais elevado para os experimentos com maior densidade de corrente média, uma vez que quando maiores valores desta variável são alcançados há como resultante um aumento no sobrepotencial do sistema, o que aumenta a tensão no mesmo e justifica o maior CEE. Para as variações negativas, o contrário é observado e é justificado da mesma forma.

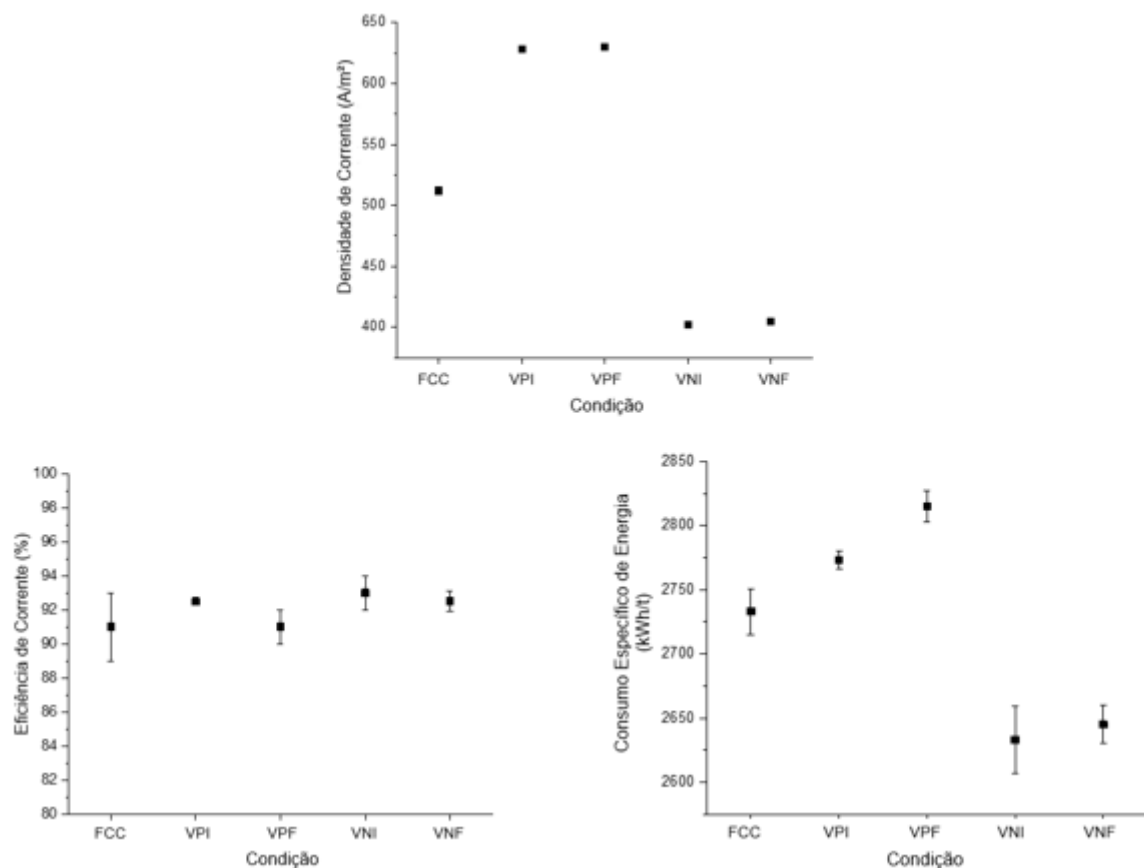


Figura 67: Densidade de corrente, Eficiência de corrente, Consumo específico de energia e seus desvios padrões para os experimentos FCC, VPI, VPF, VNI, VNF

Partindo do fato de que o conversor operou como desejado, as variações programadas foram realizadas para testar também a resistência do conversor à grandes variações de corrente. O mesmo

suportou as variações, não desligando em nenhum experimento. A eficiência de corrente, assim como o consumo específico de energia apresentam, para todas as condições, valores dentro do encontrado na prática industrial. Um maior CEE foi observado quando uma VP de corrente foi provocada, o que era esperado, uma vez que aumentando a DC de corrente média do sistema, o potencial médio também aumenta. O contrário foi observado para as VN, o que era esperado e justificado com a mesma lógica.

As caracterizações mostraram que os depósitos apresentam características muito distintas quando submetidos à diferentes padrões de DC, o que era esperado, uma vez que esta variável é a principal responsável pelas características metalúrgicas do mesmo. De forma geral, foi possível confirmar que quando tem-se uma maior DC os depósitos apresentam um crescimento mais aleatório, e além disto, têm maior resistência à flexão, o que ocasionaria a necessidade da máquina de estripamento fazer uma maior força para extrair o mesmo.

9. CONCLUSÃO

Concluindo, o HRES ou sistema OPV+Conversor+Eletrorrecuperação (Gomes *et al*, 2018) operou como estava programado, enviando a corrente necessária para a eletrorrecuperação e mantendo a mesma constante durante os experimentos mesmo quando o painel solar estava sujeito à grandes variações de potência em função da mudança de irradiância. A eletrorrecuperação para os experimentos FCC e HRES tiveram parâmetros muito semelhantes, o que permite a utilização da tecnologia de forma industrial. A caracterização visual (superficial) dos depósitos também evidencia a semelhança dos mesmos para todas as condições aqui testadas.

Com relação a estabilidade dos painéis solares OPV verificou-se que a estabilidade do rendimento ainda é um desafio para esta nova tecnologia, principalmente em condições tropicais. Esta instabilidade pode afetar todo o conjunto elétrico do sistema e comprometer a rentabilidade da solução. Contudo, a tecnologia de filme de barreira do OPV vem evoluindo e o fabricante informou que os painéis vendidos de 2019 em diante possuem uma nova configuração mais resistente as intempéries. Por outro lado, o rendimento mais baixo desta tecnologia pode ser positivo do ponto de vista industrial, pois os picos e vales de produção de energia solar são suavizados durante o sombreamento de uma grande usina solar.

Com relação as variações controladas, verificou-se que as variações negativas da densidade de corrente interferem pouco no produto final e na própria eficiência de corrente da eletrólise, o que do ponto de vista industrial é interessante já que os inversores existentes requerem um tempo maior para readequar a densidade de corrente de grandes salas de eletrólise quando ocorre um sombreamento da usina solar. Variações positivas de densidade de corrente devem ser minimizadas no circuito elétrico industrial. Quanto a operação apenas com OPV pode-se concluir que é possível manter a eletrólise operando apenas com energia solar mesmo com toda a variação de dias nublados. Verificou-se que esta ação minimiza a redissolução de Zn na eletrólise o que ocorre quando se tem um blackout em um smelter industrial.

Por fim, não foram encontrados na literatura estudos de aplicação de energia solar em corrente contínua diretamente na eletrólise de metais não ferrosos, o que confere o caráter inovador dos trabalhos aqui desenvolvidos. A partir da utilização dos dados aqui levantados será possível projetar sistemas industriais completos adaptando equipamentos previamente instalados as novas tecnologias solares.

10. TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos no presente trabalho e desafios encontrados durante o período de sua elaboração, são sugeridos alguns temas relevantes que poderiam ser estudados em um futuro próximo, relacionados à eletrorrecuperação a partir de energia solar e/ou sistemas híbridos de energia renovável:

- Realizar experimentos com uma fonte de corrente programável utilizando como base a irradiação global real já coletada pela estação meteorológica. Assim seria possível testar diversos perfis de dias considerados com insolação instável e ter dados mais ricos para se utilizar em um projeto de engenharia de implementação industrial.
- Para novos experimentos com variação programada de corrente seria importante realizar análises MEV da seção transversal dos depósitos. Assim, seria possível verificar a consequência desta variação nas etapas de nucleação e crescimento de camadas que formam o depósito.
- Avaliar o uso de baterias para reduzir as rampas de geração solar de maneira que retificadores industriais possam absorver estas variações com menor exigência destes equipamentos, mantendo sua durabilidade.
- Estudar as consequências no depósito de zinco na eletrólise a partir a variação programada de corrente em conjunto com a presença de um ou mais contaminantes da solução eletrolítica como por exemplo: orgânicos ou a maior concentração de outros íons metálicos.
- Realizar os testes HRES com painéis de silício, pois este produz uma maior corrente o que provavelmente melhorará a eficiência geral do sistema.

11. REFERÊNCIAS

- ANDERSEN, T.N., Kerby, R.C., O’Keefe, T.J. (1985). Control Techniques for Industrial Electrodeposition from Aqueous Solutions. *Journal of Metals* 37 (1): 36–43.
- ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica (2019) Geração por fonte e Geração distribuída. Available at: <https://www.aneel.gov.br/dados/geracao>. Acessado em dezembro 2019.
- BLUESOL, Energia Solar. Projetos e soluções utilizando energia solar fotovoltaica. Ribeirão Preto. Disponível em: < <http://www.blue-sol.com/downloads/listasolucoes.pdf> > Acesso em 13 de novembro de 2015;
- BRAGA, Renata Pereira. Energia solar fotovoltaica: fundamentos e aplicações. Trabalho de graduação. Departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008;
- BRASIL, Empresa de Pesquisa Energética. Plano decenal de energia 2024. Disponível em <<http://www.epe.gov.br/PDEE/PDE%202024.pdf>> Acesso em 11 novembro de 2015;
- BRAUN, M., Integrating PV in the local Distribution Systemms. Valência/Espanha, 2010;
- BRISTOW, N., Kettle, J. (2018). Outdoor organic photovoltaic module characteristics: Benchmarking against other PV technologies for performance, calculation of Ross coefficient and outdoor stability monitoring. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 175: 52–59.
- BUDEVSKI, E., Staikov, G., Lorenz, W.J. (2000). Electrocrystallization nucleation and growth phenomena. *Electrochimica Acta* 45: 2559–2574.
- CABRERIZO, E. A.. “Instalaciones Solares Fotovoltaicas”, Progensa, Agosto de 2008
- CHENG, Pei and ZHAN, Xiaowei. Stability of organic solar cells: challenges and strategies. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45, 2544. DOI: 10.1039/c5cs00593k
- CHOI, Yosoon and SONG, Jinyoung. Review of photovoltaic and wind power systems utilized in the mining industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75 (2017) 1386–1391

- CHE, Xiaozhou; Xin Xiao; Stephen R. Forrest. "Highly efficient (11.1%) small molecule multi-junction organic photovoltaic cells", 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), Year: 2014, Pages: 0140 - 0142.
- C.H. Peters, I.T. Sachs-Quintana, W.R. Mateker, T. Heumueller, J. Rivnay, R. Noriega, Z.M. Beiley, E.T. Hoke, A. Salleo, M.D. McGehee, The mechanism of burn-in loss in a high efficiency polymer solar cell, *Adv. Mater.* 24 (5) (2012) 663e668, <https://doi.org/10.1002/adma.201103010>.
- D. Chemisana, A. Moreno, M. Polo, C. Aranda, A. Riverola, E. Ortega, A. Cot, Performance and stability of semitransparent OPVs for building integration: a benchmarking analysis, *Renew. Energy* (2018) 1e12, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.073>.
- CHOY, Y., & SONG, J. (2017). Review of photovoltaic and wind power systems utilized in the mining industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75, 1386 e 1392.
- C. Owens, G.M. Ferguson, M. Hermenau, E. Voroshazi, Y. Galagan, B. Zimmermann, R. Rsch, D. Angmo, G. Teran-Escobar, C. Uhrich, R. Andriessen, H. Hoppe, U. Wrfel, M. Lira-Cantu, F.C. Krebs, D.M. Tanenbaum, Comparative indoor and outdoor degradation of organic photovoltaic cells via inter-laboratory collaboration, *Polymers* 8 (1) (2016) 1301625, <https://doi.org/10.3390/polym8010001>.
- CÓRCOLES, Laura; Jose Abad; Javier Padilla; Antonio Urbina. Wavelength influence on the photodegradation of P3HT-PCBM organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 141, 2015. P. 423-428.
- CUEVAS, Felipe; Clare Murraya; Werner Platzera; Anna Heimsatha. Large scale solar plants integration in electro-winning copper recuperation process. *International Conference on Solar Heating and Cooling for Buildings and Industry, SHC 2014*
- CUNHA, José Luiz. P. A.. Eletrificação de edificações rurais isoladas utilizando energia solar fotovoltaica. Trabalho de especialização em Fontes Alternativas de Energia. Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2006;
- DUFFIE, J. A.; Beckman, Willian A. *Solar Engineering of Thermal Process*, 4th Edition, 2013, Wiley.

ERNEST&YOUNG, Renewable Energy Country Attractiveness Index. Disponível em:

http://www.ey.com/br/pt/newsroom/news-releases/release_brasil_sobe_ranking_e_e_o_nono_pais_mais_atraente_em_energia_renovavel. acesso em 11 de janeiro de 2018;

ENCYCLOPEDIA Britannica (2020). Solar time – chronology, Betts, J.D. Available at: <https://www.britannica.com/science/solar-time>. Accessed on March 2020.

ELETROBRAS. Programa Nacional de Iluminação Eficiente - Reluz Síntese. Eletrobrás. Rio de Janeiro, 2003;

E. Elibol, zge Tzn zmen, N. Tutkun, O. Kysal, Outdoor performance analysis of different PV panel types, Renew. Sustain. Energy Rev. 67 (2017) 651e661, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.051>.

F.C. Krebs, N. Espinosa, M. H€osel, R.R. S€ondergaard, M. J€orgensen, 25th anniversary article: rise to power - OPV-based solar parks, Adv. Mater. 26 (1) (2014) 29e39, <https://doi.org/10.1002/adma.201302031>.

FISCHER, H., Wirkungen der Inhibitoren bei der Elektrokristallisation, Electrochim. Acta, 2 (1960): 50-96.

FEIJO, Fernanda; Souza, A. D.; Ciminelli, V.S.T . METALURGIA EXTRATIVA DO ZINCO: TECNOLOGIAS E TENDÊNCIAS (PARTE FINAL). Brasil Mineral (São Paulo), v. 276, p. 36-43, 2008.

FEIJO, Fernanda; Souza, A. D.; Ciminelli, V.S.T . METALURGIA EXTRATIVA DO ZINCO: TECNOLOGIAS E TENDÊNCIAS (PARTE I). Brasil Mineral (São Paulo), v. 275, p. 52-59, 2008.

FOUREAUX, N.; Antunes, H.M.A; Silva, S.M.; Braz, J.C.F.; Rodrigues, F.M.J.; Brito, J.A.S. DECISÕES DE PROJETO DA USINA EXPERIMENTAL FOTOVOLTAICA TESLA ENGENHARIA DE POTÊNCIA. VI Congresso Brasileiro de Energia Solar – Belo Horizonte, 04 a 07 de abril de 2016

GABE, D.R. (1997). The role of hydrogen in metal electrodeposition processes. Journal of Applied Electrochemistry 27 (8): 908–915.

- GUPTA, R.C. (2014) Energy Resources, Its Role and Use in Metallurgical Industries. Treatise on Process Metallurgy 3: 1425–1458.
- GOLUBOVA, A. (2016). The biggest opportunities for renewable are off-grid mines - Redavia's CEO. Energy and Mines. <http://energyandmines.com/2016/09/thebiggest-opportunities-for-renewables-are-off-grid-mines-redavias-ceo/>. (Accessed 11 August 2017).
- HAMILTON, T. (2016). Mining industry starts to dig renewables. Corporate Knights, Summer 2016. Available at: <https://www.corporateknights.com/channels/clean-technology/mining-industry-starts-to-dig-renewables-14648472/>. Accessed on January 2020.
- HINATSU, J.T., TRAN, V.D., Foulkes, F.R. (1992). Electrical conductivities of aqueous ZnSO₄-H₂SO₄ solutions. Journal of Applied Electrochemistry 22: 215–223.
- HILL, M., & Mitimngi, T. C. (2017). Africa's biggest copper mine hit by Zambian power restrictions. Bloomberg. <https://www.bloomberg.com/news/articles/2017-08-15/africa-s-biggest-copper-mine-hit-by-zambian-power-restrictions/>. (Accessed 10 May 2018).
- HOPPE, H. and SACRIFICI N. S.. Organic solar cells: An overview. J. Mater. Res, v 19, p. 1924-1945, 2004.
- HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S.. Organic solar cells: An overview. Van Nostrand Reinhold Co. New York, 2004;
- HUAJIE Chen; Xuxu Liu; Huajie Chen; Songting Tan. Overview of high-efficiency organic photovoltaic materials and devices, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 52, December 2015.
- ICSG – International Copper Study Group (2019) The World Copper Factbook 2019. Lisbon, Portugal: 67p.
- IEA – International Energy Agency (2018) Renewables. Available at: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/renewables>. Acessado em dezembro de 2018.
- IEA – International Energy Agency (2019) Renewables 2019 – Market analysis and forecast from 2019 to 2024. Available at: <https://www.iea.org/reports/renewables-2019>. Acessado em dezembro de 2019.

- ISAEV, V.A., Grishenkova, O.V. (2001). Kinetics of electrochemical nucleation and growth. *Electrochemistry Communications* 3: 500–504.
- INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Energéticas. Descrição CBERS 3 e 4. Disponível em: http://www.cbbers.inpe.br/sobre_satelite/descricao_cbbers3e4.php Acesso em 16 de novembro de 2015;
- JIRICNY, V., Choi, H., Evans, J.W. (1987). Zinc electrodeposit morphology under conditions of fluctuating current density. *Journal of Applied Electrochemistry* 17: 91–103.
- JUNG, J., Villaram, M. (2017). Optimal planning and design of hybrid renewable energy system for microgrids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75: 180–191.
- KOST, C.; Mayer, J. N.; Thomsen, J.; Hartmann, N.; Senkpiel, C.; Philipps, S.; *et al.* (2013). Levelized cost of electricity renewable energy technologies (Vol. 50). Fraunhofer institute for solar energy system ISE.
- KREBS, Frederik C; GEVORGYAN, Suren A; ALSTRUP, Jan. A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies. *Journal of Materials Chemistry*, v.19, p.5442-5451. 2009.
- KREBS, Frederik C.; Nieves Espinosa; Markus Hösel; Roar R. Søndergaard; Mikkel Jørgensen. "Rise to Power – OPV-Based Solar Parks", *Advanced Materials*, Wiley, 2014, 26, 29-39.
- KREBS, Frederik C.; MIKKEL, Jorgensen; *et. al.*; Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing. *Nanoscale*. DOI: 10.1039/b9nr00430k. 2010;
- LI, B.; *et. al.*. Solar Energy Materials and Solar Cells - Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90, 2006;
- LIU, X., Chen, H., Tan, S. (2015). Overview of high-efficiency organic photovoltaic materials and devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52: 1527–1538.
- LYTVYNENKO, Y. M.. Obtaining Aluminum by the Electrolysis with the Solar Radiation Using1. ISSN 0003_701X, *Applied Solar Energy*, 2013, Vol. 49, No. 1, pp. 4–6. Allerton Press
- LUQUE, Antonio & Hegedus, Steven (2003). *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley and Sons. [ISBN 978-0-471-49196-5](https://doi.org/10.1002/9780471491965).

- MACKINNON, D.J., Brannen, J.M. (1991) Effect of manganese, magnesium, sodium and potassium sulphates on zinc electrowinning from synthetic acid sulphate electrolytes. *Hydrometallurgy* 27: 99–111.
- MACKINNON, D.J., Brannen, J.M., Lakshmanan, V.I. (1980). The effects of chloride ion and organic extractants on electrowon zinc deposits. *Journal of Applied Electrochemistry* 10: 321–334.
- MACKINNON, D.J., Morrison, R.M., Brannen, J.M. (1986). The effects of nickel and cobalt and their interaction with antimony on zinc electrowinning from industrial acid sulphate electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry* 16: 53–61.
- MANUAL de Gerenciamento de Energia CEMIG (2011)
[http://www.cemig.com.br/pt-br/A_Cemig_e_o_Futuro/sustentabilidade/nossos_programas/Eficiencia_Energetica/Documents/MANUAL%20DE%20GERENCIAMENTO%20DE%20ENERGIA%202011_BAIXA_16-01_LOS%20\(2\).pdf](http://www.cemig.com.br/pt-br/A_Cemig_e_o_Futuro/sustentabilidade/nossos_programas/Eficiencia_Energetica/Documents/MANUAL%20DE%20GERENCIAMENTO%20DE%20ENERGIA%202011_BAIXA_16-01_LOS%20(2).pdf)
- MATHIJSSEN, Django. Redefining the motor car. Elsevier Ltda. Reinforced Plastics, Vol.00, 2015;
- MALAGUETA, Diego *et al.* Potential and impacts of Concentrated Solar Power (CSP) integration in the Brazilian electric power system. Macaé, Brazil, *Renewable Energy*, v. 68, p.223-235, 2014.
- MAJUSTE A. Martins; Souza E.L.C.; Nicol A.D.M.J.; Ciminelli, V.S.T.. Role of organic reagents and impurity in zinc electrowinning. *Hydrometallurgy*, *Hydrometallurgy* 152, p. 190–198, 2015.
- MAJUSTE, D., Bubani, F.C., Martins, E.L.C., Cetlin, P.R., Ciminelli, V.S.T. (2017a). A novel device for testing the mechanical behavior of metal electrodeposits during cathode stripping. *Hydrometallurgy* 169: 393–398.
- MAJUSTE, D., Bubani, F.C., Bolmaro, R.E., Martins, E.L.C., Cetlin, P.R., Ciminelli, V.S.T. (2017b) Effect of organic impurities on the morphology and crystallographic texture of zinc electrodeposits. *Hydrometallurgy* 169: 330–338.
- MAJUSTE, D., Martins, E.L.C., Souza, A.D., Nicol, M.J., Ciminelli, V.S.T. (2015). Role of organic reagents and impurity in zinc electrowinning. *Hydrometallurgy* 152: 190–198.

MME/EPE – Ministério de Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética (2020) Plano Decenal de Expansão de Energia 2029. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília, Brasil: 393p.

MOATS M.S. (2018). Energy Efficiency of Electrowinning. In: Awuah-Offei K. (eds) Energy Efficiency in the Minerals Industry. Green Energy and Technology. Springer, Cham.

MOATS, M.J., Guerra, E., Gonzalez, J.A. (2008). Zinc electrowinning – operating data, Zinc and Lead Metallurgy, eds. L. Centomo, M. Collins, J. Harlamovs and J. Liu, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada: 307–314.

MINING with principles. (2017). International Council on Mining & Metals.
<http://miningwithprinciples.com/> (Acesso em 01/06/2018).

MURRAY, Clare; Werner Platzer; Jochen Petersen. Potential for solar thermal energy in the heap bioleaching of chalcopyrite in Chilean copper mining. Minerals Engineering 100 (2017) 75–82

M.V. Madsen, S.A. Gevorgyan, R. Pacios, J. Ajuria, I. Etxebarria, J. Kettle, N.D. Bristow, M. Neophytou, S.A. Choulis, L.S. Roman, T. Yohannes, A. Cester, P. Cheng, X. Zhan, J. Wu, Z. Xie, W.-C. Tu, J.-H. He, C.J. Fell, K. Anderson, M. Hermenau, D. Bartesaghi, L.J.A. Koster, F. Machui, I. Gonzalez-Valls, M. Lira-Cantu, P.P. Khlyabich, B.C. Thompson, R. Gupta, K. Shanmugam, G.U. Kulkarni, Y. Galagan, A. Urbina, J. Abad, R. Roesch, H. Hoppe, P. Morvillo, E. Bobeico, E. Panaitescu, L. Menon, Q. Luo, Z. Wu, C. Ma, A. Hambarian, V. Melikyan, M. Hambsch, P.L. Burn, P. Meredith, T. Rath, S. Dunst, G. Trimmel, G. Bardizza, H. Mllejans, A. Goryachev, R.K. Misra, E.A. Katz, K. Takagi, S. Magaino, H. Saito, D. Aoki, P.M. Sommeling, J.M. Kroon, T. Vangerven, J. Manca, J. Kesters, W. Maes, O.D. Bobkova, V.A. Trukhanov, D.Y. Paraschuk, F.A. Castro, J. Blakesley, S.M. Tuladhar, J.A. Rhr, J. Nelson, J. Xia, E.A. Parlak, T.A. Tumay, H.-J. Egelhaaf, D.M. Tanenbaum, G.M. Ferguson, R. Carpenter, H. Chen, B. Zimmermann, L. Hirsch, G. Wantz, Z. Sun, P. Singh, C. Bapat, T. Offermans, F.C. Krebs, Worldwide outdoor round robin study of organic photovoltaic devices and modules, Sol. Energy Mater. Sol.

OWENS, Charles; Gretta Mae Ferguson; Martin Hermenau; Eszter Voroshazi; Yulia Galagan; Birger Zimmermann; Roland Rösch; Dechan Angamo; Gerardo Teran; Christian Uhrich; Ronn Andriessen; Harald Hoppe; Uli Würfel; Monica Lira-Cantu; Frederik Krebs; David Tanenbaum, "Comparative indoor and outdoor degradation of organic photovoltaic cells via inter-laboratory collaboration", Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2015 IEEE 42nd, Year: 2015, Pages: 1 - 4.

P. Loutzenhiser, H. Manz, C. Felsmann, P. Strachan, T. Frank, G. Maxwell, Empirical validation of models to compute solar irradiance on inclined surfaces for building energy simulation, Solar Energy 81 (2) (2007) 254 – 267. doi:<https://doi.org/10.1016/j.solener.2006.03.009>.

- PANDEY, A.K., Tyagi, V.V, Selvaraj, J.A/L., Rahim, N.A., Tyagi, S.K. (2016). Recent advances in solar photovoltaic systems for emerging trends and advanced applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53: 859–884.
- P. Release, Press Release a World First : Inauguration of the Organic Photovoltaic Roof of the Mend_es-France Secondary School in La Rochelle, November, 2017.
- PULFREY, L.D. Photovoltaic Power Generation, 1978, New York. Van Nostrand Reinhold Co.
- PERLIN, John (1999). *From Space to Earth (The Story of Solar Electricity)*. [S.l.]: Harvard University Press. ISBN 0-674-01013-2
- PEREIRA DE SÁ, Daniel Augusto. *Sistemas Fotovoltaicos para bombeamento de água*. UFRJ. Rio de Janeiro, 2010;
- PVSYST. PVSyst Photovoltaic Software. Disponível em: <<http://www.pvsyst.com/en/>>. Acesso em: 26 outubro de 2015.
- YINGLI. Yingli Solar. Disponível em: d9no22y7yqre8.cloudfront.net/assets/uploads/products/downloads/YGE-60Cell-29b-35mm.pdf>. Acesso em: 26 outubro de 2016.
- R. Blaga, M. Paulescu, Quantifiers for the solar irradiance variability: A new perspective, *Solar Energy* 174 (2018) 606–616. 239 doi:<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.09.034>.
- R. García-Valverde, S. Chaouki-Almagro, M. Corazza, N. Espinosa, M. Hoesel, R.R. Søndergaard, M. Jørgensen, J.A. Villarejo, F.C. Krebs, Portable and wireless IV-curve tracer for >5 kV organic photovoltaic modules, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 151 (2016) 60e65, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.02.012>.
- R. PEREZ, R. Stewart, R. Seals, T. Guertin, The development and verification of the perez di_use radiation model doi:10.2172/7024029.
- R. PEREZ, P. Ineichen, R. Seals, J. Michalsky, R. Stewart, Modeling daylight availability and irradiance components from direct and global irradiance, *Solar Energy* 44 (5) (1990) 271 – 289. doi:[https://doi.org/10.1016/0038-092X\(90\)90055-H](https://doi.org/10.1016/0038-092X(90)90055-H).
- R. PEREZ, R. Seals, P. Ineichen, R. Stewart, D. Menicucci, A new simplified version of the perez di_use irradiance model for tilted surfaces, *Solar Energy* 39 (3) (1987) 221 – 231. doi:[https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(87\)80031-2](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(87)80031-2).
- REESE, Matthew O. *et al.* Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1253–1267

- RIEDEL, Ingo; Jurgen Parisi; Vladimir Dyakonov; Laurence Lutsen; Dirk Vanderzande; and Jan C. Hummelen. Effect of temperature and illumination on the electrical characteristics of polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2004 – 14 No 1, January.
- ROBINSON, D.J., O’Keefe, T.J. (1976). On the effects of antimony and glue on zinc electrocrystallization behaviour. *Journal of Applied Electrochemistry* 6: 1–7.
- RUTHER, Ricardo. Edifícios solares fotovoltaicos - O potencial da geração solar fotovoltaica integrada a edificações urbanas e interligada à rede elétrica pública no Brasil. UFSC/LABSOLAR. Florianópolis, 2004;
- SINCLAIR, R.J. (2005) *The Extractive Metallurgy of Zinc*, 1st edition. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Spectrum Series, Volume number 13, Victoria, Australia: 303p.
- SCOTT, A.C., Pitblado, R.M., Barton, G.W., Ault, A.R. (1988). Experimental determination of the factors affecting zinc electrowinning efficiency. *Journal of Applied Electrochemistry* 18: 120–127.
- SOLE, K.C. (2019). Copper Electrowinning: 2018 Global Survey of Tankhouse Operating Practice and Performance. *Proceedings of the 58th Conference of Metallurgists Hosting the International Copper Conference 2019*, Vancouver, Canada.
- SAKATA, M.; Imai, T.; Horiuchi, A.; Kondo, Y.; Kusano, M. (2005) Zinc smelters survey. In: *Proceedings of the International Symposium on Lead and Zinc Processing*, Kyoto, Japan, 17-19 October, pp.139-202.
- SEGUEL, Julio Igor López. Projeto de um sistema fotovoltaico autônomo de suprimento de energia usando técnica MPPT e controle digital. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009;
- SERRAO, Marcos Antônio dos Santos. Dimensionamento de um sistema fotovoltaico para uma casa de veraneio em pouso da Cajaíba-Paraty. Trabalho de graduação. Departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010;
- SOMMER-LARSEN, Peter; Mikkel Jørgensen; Roar R. Søndergaard; Markus Hçsel; Frederik C. Krebs. "It is all in the Pattern—High-Efficiency Power Extraction from Polymer Solar Cells through High- Voltage Serial Connection", *Energy Technology*, Wiley, 2013, 1, 15-19.

- SOUZA, Angela Menin Teixeira de. Estudo de Eficientização de Uso de Energia em uma Usina Siderúrgica Integrada. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte
- SOUZA, Márcio Eli Moreira. (2014) Inserção de microgeração distribuída nas redes de baixa tensão: Implantação de telhados solares – Estudo de caso real. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG.
- SKOPLAKI E., Palyvos J.A. (2009). On the temperature dependence of photovoltaic module electrical performance: A review of efficiency/power correlations, *Solar Energy*, Volume 83, Issue 5, May 2009.
- SUREN A. Gevorgyan, Oihana Zubillaga, José María Vega de Seoane, Maider Machado, Elif Alturk Parlak, Nesrin Tore, Eszter Voroshazi, Tom Aernouts, Harald Müllejans, Giorgio Bardizza, Nigel Taylor, Wiljan Verhees, Jan M. Kroon, Pasquale Morvillo, Carla Minarini, Francesco Roca, Fernando A. Castro, Stéphane Cros, Balthazar Lechêne, Juan F. Trigo, Cecilia Guillén, Jose Herrero, Birger Zimmermann, Subarna Babu Sapkota, Clemens Veit, Uli Würfel, Pabitra S. Tuladhar, James R. Durrant, Stefan Winter, Sanna Rousu, Marja Välimäki, Volker Hinrichs, Sarah R. Cowan, Dana C. Olson SOUZA, Angela Menin Teixeira de. Estudo de Eficientização de Uso de Energia em uma Usina Siderúrgica, Peter Sommer-Larsen, Frederik C. Krebs, Round robin performance testing of organic photovoltaic devices, *Renewable Energy*, Volume 63, March 2014.
- TOZAWA, K., Umetsu, Y., Su, Q. (1993). Electrical Conductivity of Zinc Electrowinning Electrolytes. In *World Zinc '93: Proceedings of the international symposium on zinc*, Mathew, I.G., Ed.; Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication Series 7/93, Parkville, Australia: 267–272.
- USHAK, S., Grágeda, M., Pulido, D., Oró, E., Cabeza, L.F. (2014). Application of Solar Heating on the Electrolyte Conditioning for Electrowinning Process: Thermosolar Plant Performance. *Energy Procedia* 57: 2930–2936.
- UNFCCC. (2015). Adoption of the Paris agreement, proposal by the President, draft decision -/CP.21. United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1 <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109.pdf>. (Accessed 1 August 2017).
- WARK, I.W. (1979) The electrodeposition of zinc from acidified zinc sulphate solution. *Journal of Applied Electrochemistry* 9: 721–730.

- WINAND, R. (1992). Electrocrystallization- theory and applications. *Hydrometallurgy* 29: 567–598.
- VEISSID, Nelson; BARUEL, Mario F.. *Energia Solar e Sua Aplicação em Satélites*. São José dos Campos: SindCT, 2012. Disponível em: < <http://www.sindct.org.br/files/celulassolares.pdf> > Acesso em 15 de novembro de 2015.
- ZHARAN, K., Bongaerts, J.C. (2017). Decision-making on the integration of renewable energy in the mining industry: A case studies analysis, a cost analysis and a SWOT analysis. *Journal of Sustainable Mining* 16: 162–170.

11.1 Artigos e patentes publicados a partir desta tese

- AMARAL, F., Rezende, S.L.S.P., Gomes, R.A.M., Porto, M.P., Majuste, D., Cardoso, B.J. (2019) Directly Feeding Large DC Loads Through PV Power Plants: Experimental Validation. In: 2019 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting, 2019, Baltimore, USA.
- FREITAS, A.M., Gomes, R.A.M., Ferreira, R.A.M., Porto, M.P. (2019). Experimental performance of commercial OPV panels tested outdoor. *Renewable Energy* 135: 1004–1012.
- LACERDA, F.A.G., Gomes, R.A.M., Porto, M.P., Cardoso, B.J. (2017). Directly feeding large DC loads through PV power plants: A new concept applied to industry. In: 2017 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting, Cincinnati, USA.
- GOMES, R.A.M., Lacerda, F.A.G., Cardoso, B.J., Porto, M.P., Monteiro, J.K.L.S., (2018) Sistema híbrido de geração e alimentação de energia elétrica empregado em processo de eletrorecuperação para obtenção de metais não ferrosos. Depositantes: Nexa Recursos Minerais; Universidade Federal de Minas Gerais. INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial BR102017020419-07. Depósito 11 outubro 2017.
- GOMES, R.A.M., M.P. Porto, K.C.P. Vieira, B.J. Cardoso Filho, S.L.S.P. Rezende, V.S.T. Ciminelli, D. Majuste. (2021) Use of hybrid renewable energy system with organic photovoltaic cells in zinc electrowinning. *Journal of Cleaner Production* 293. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125333>
- REZENDE, S.L.S.P., Gomes, R.A.M., M.P. Porto, B.J. Cardoso Filho, V.S.T. Ciminelli, D. Majuste (2019). Aplicação de sistema híbrido de geração e alimentação de energia elétrica em processo de eletrorecuperação de zinco. In: XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2019, Belo Horizonte – Brasil.