

BIANCA VANJURA DIAS



**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DO ÁCIDO
FÓRMICO**

**MESTRADO EM
BIOENERGIA**

GUARAPUAVA-PR

2015

BIANCA VANJURA DIAS

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DO ÁCIDO
FÓRMICO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2015

BIANCA VANJURA DIAS

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DO ÁCIDO
FÓRMICO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 18 de janeiro de 2016

Prof(a). Dr(a). Cynthia Beatriz Furstenberger – UNICENTRO

Prof(a). Dr(a). Marilei de Fátima Oliveira – UTFPR

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2015

Dedicatória

Aos meus pais pela confiança, apoio e amor.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Paulo Rogério, pela a orientação, amizade, oportunidade e paciência durante todos estes anos. Obrigada prof!

Aos professores Everson, Maico e André, pela ajuda durante o trabalho. Valeu mesmo.

A minha família, especialmente meus pais, por toda a dedicação, amor, carinho, e por sempre acreditarem em mim! Obrigadaaaaaaa por tudo! E ao Samuel, por toda paciência e amor.

Aos meus amigos Aline e Guilherme, que fizeram deste mestrado uma jornada muito mais divertida!! Obrigada por toda a ajuda, pelo companherismo, pela a paciência, pelas as risadas e furtos de canetas preferidas. Vocês são demais, não mudem nunca.

Aos meus amigos de laboratório: Larissa, Paulo, Jaque e Letícia por todas as conversas, risadas e brincadeiras. E principalmente a Aninha pelas horas infinitas de laboratório e dedicação ao trabalho.

Ao GPEL®.

A Unicentro.

A CAPES pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

E a todos que de alguma maneira contribuíram para este trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE EQUAÇÕES.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1 Hidrogênio.....	4
3.2 Produção de Hidrogênio a partir de Combustíveis Fósseis.....	6
3.2.1 <i>Reforma a Vapor do Gás Natural.....</i>	<i>6</i>
3.2.2 <i>Oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados.....</i>	<i>7</i>
3.2.3 <i>Gaseificação do Carvão Mineral.....</i>	<i>7</i>
3.3 Produção de Hidrogênio a partir da Biomassa.....	8
3.3.1 <i>Produção Biológica do Hidrogênio.....</i>	<i>8</i>
3.3.2 <i>Reforma em fase líquida.....</i>	<i>9</i>
3.3.3 <i>Reforma a vapor do etanol.....</i>	<i>10</i>
3.3.4 <i>Gaseificação da Biomassa.....</i>	<i>11</i>
3.4 Produção de Hidrogênio a partir da Água.....	14
3.4.1 <i>Termólise.....</i>	<i>14</i>
3.4.2 <i>Foto-eletrólise.....</i>	<i>15</i>
3.4.3 <i>Eletrólise da água.....</i>	<i>15</i>
3.5 Ácido Fórmico.....	18
3.6 Tolitriazol.....	19
3.7 Etilenodiamino.....	20
3.1 Soluções Empregadas.....	21
3.2 Eletrodos Empregados.....	21
3.3 Célula Eletroquímica.....	21
3.4 Equipamentos.....	22
3.4.1 <i>Potenciostato.....</i>	<i>22</i>

3.4.2	<i>Politriz</i>	22
3.4.3	<i>Microscópio</i>	22
3.4.4	<i>Balança Analítica</i>	22
3.4.5	<i>Eletrodo de Disco Rotatório (EDR)</i>	22
3.4.6	<i>Fluorescência de Raios X</i>	23
3.5	Ensaio Eletroquímico	23
3.5.1	<i>Curvas de Polarização Potenciodinâmica Catódica (PPC)</i>	23
3.5.2	<i>Cronoamperometria (CR)</i>	23
3.5.3	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i>	23
3.6	Delineamento Experimental	24
3.7	Condições de Ensaio	24
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1	O efeito do tratamento da superfície dos metais na reação de desprendimento de hidrogênio.	25
4.2	Inserção de tolitriazol e do ácido etilediamino na solução de ácido fórmico 3 mol l⁻¹ para produção de gás hidrogênio.	28
4.3	Eletrodo de disco rotatório (EDR)	42
4.4	Estudo da influência da concentração do tolitriazol e do ácido fórmico para a geração de gás hidrogênio.	44
4.5	Análise econômica da produção de hidrogênio utilizando latão, cobre e platina.	58
5.	CONCLUSÕES	59
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema básico da eletrólise.	16
Figura 2 - Estrutura do Tolitriazol.....	19
Figura 3 – Estrutura do EDTA	20
Figura 4 - Desenho esquemático da célula eletroquímica empregada (GALLINA, 2013). ...	22
Figura 5 – Equipamento utilizado nos ensaios de EDR.	23
Figura 6 - Curvas de PPC, para o latão polido até pasta de diamante de 1 μ , lixas de carvão de silício de #1200 e #320, em HCOOH 3 mol L ⁻¹	25
Figura 7 - Curvas de PPC, para o cobre polido até pasta de diamante de 1 μ , lixas de carvão de silício de #1200 e #320, em HCOOH 3 mol L ⁻¹	26
Figura 8 - Curvas de PPC, para a platina polida até pasta de diamante de 1 μ , lixas de carvão de silício de #1200 e #320, em HCOOH 3 mol L ⁻¹	26
Figura 9 - Micrografias dos metais polidos com SiC #320, #1200 e pasta de diamante 1 μ , com aumento de 100 vezes, antes e após a polarização potenciodinâmica catódica dos eletrodos de latão (A a C'), cobre (D e F') platina (G e I') em HCOOH 3 mol L ⁻¹	28
Figura 10 - Curvas de PPC para o latão em HCOOH 3 mol L ⁻¹ , sem e com [TTAH]= 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	29
Figura 11 - Curvas de PPC para o cobre em HCOOH 3 mol L ⁻¹ , sem e com [TTAH]= 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	29
Figura 12 - Curvas de PPC para a platina em HCOOH 3 mol L ⁻¹ , sem e com [TTAH]= 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	30
Figura 13 - Curvas de cronoamperimetria para o latão em HCOOH 3 mol L ⁻¹ , sem e com [TTAH]= 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	31
Figura 14 - Curvas de cronoamperimetria para o cobre em HCOOH 3 mol L ⁻¹ , sem e com [TTAH]= 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	31
Figura 15 - Curvas de cronoamperimetria para a platina em HCOOH 3 mol L ⁻¹ , sem e com [TTAH]= 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	32
Figura 16 - Curvas de PPC para o latão HCOOH 3 mol L ⁻¹ , sem e com [EDTA]= 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	33
Figura 17 - Curvas de PPC para o cobre HCOOH 3 mol L ⁻¹ , sem e com [EDTA]= 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	34
Figura 18 - Curvas de PPC para a platina HCOOH 3 mol L ⁻¹ , sem e com [EDTA]= 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	34
Figura 19 - Curvas de cronoamperimetria para o latão em HCOOH 3 mol L ⁻¹ , sem e com [EDTA]= 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	35
Figura 20 - Curvas de cronoamperimetria para o cobre em HCOOH 3 mol L ⁻¹ , sem e com [EDTA]= 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	35
Figura 21 - Curvas de cronoamperimetria para a platina em HCOOH 3 mol L ⁻¹ , sem e com [EDTA]= 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	36
Figura 22 - Curvas de PPC para o latão em ácido fórmico 3 mol L ⁻¹ , sem e com EDTA+TTAH.	37

Figura 23 - Curvas de CR para o latão em ácido fórmico 3 mol L ⁻¹ , sem e com EDTA + TTAH.	37
Figura 24 - Curvas de PPC para o cobre em ácido fórmico 3 mol L ⁻¹ , sem e com EDTA 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹ + TTAH 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	38
Figura 25 - Curvas de cronoamperimetria para o cobre em ácido fórmico 3 mol L ⁻¹ , sem e com EDTA 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹ + TTAH 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	39
Figura 26 - Diagramas de EIE tipo de Nyquist para o latão polido com lixa #320, em HCOOH 3 mol L ⁻¹ e [TTAH] = 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ mol/L.	40
Figura 27 - Diagramas de EIE tipo de Nyquist para o cobre polido com lixa #320, em HCOOH 3 mol L ⁻¹ e [TTAH] = 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ mol/L.	40
Figura 28 - Diagramas de EIE tipo de Nyquist para a platina polida com lixa #320, em HCOOH 3 mol L ⁻¹ e [TTAH] = 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ mol/L.	41
Figura 29 - Variação da densidade de corrente (j) pela raiz quadrada da frequência de rotação do EDR para o latão imerso em ácido fórmico 3 mol L ⁻¹ com TTAH 10 ⁻⁴ mol/L ⁻¹	42
Figura 30 - Variação da densidade de corrente (j) pela raiz quadrada da frequência de rotação do EDR para o latão imerso em ácido fórmico 3 mol L ⁻¹ com TTAH 10 ⁻⁶ mol/L ⁻¹	43
Figura 31 - Variação da densidade de corrente (j) pela raiz quadrada da frequência de rotação do EDR para o latão imerso em ácido fórmico 3 mol L ⁻¹ com EDTA 10 ⁻⁸ mol/L ⁻¹	43
Figura 32 - Curvas PPC para o latão previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.	45
Figura 33 - Curvas de CR para o latão previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.	45
Figura 34 - Superfície de resposta resposta para o planejamento experimental para o latão na presença de TTAH.	47
Figura 35 - Curvas PPC para o cobre previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.	48
Figura 36 - Curvas de CR para o cobre previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.	48
Figura 37 - Superfície de resposta resposta para o planejamento experimental para cobre na presença de TTAH.	50
Figura 38 - Curvas PPC para o latão previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.	51
Figura 39 - Curvas de CR para o cobre previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.	52
Figura 40 - Superfície de resposta resposta para o planejamento experimental para o latão na presença de TTAH.	54
Figura 41 - Curvas PPC para cobre previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.	55
Figura 42 - Curvas de CR para o cobre previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.	55
Figura 43 - Superfície de resposta resposta para o planejamento experimental para o cobre na presença de TTAH.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedade físicas do hidrogênio (DE SOUZA, 2005).	4
Tabela 2 - Métodos de Produção de Hidrogênio (DE SÁ, 2014).	5
Tabela 3 – Vantagens e desvantagens para a produção de hidrogênio biológico (DE SÁ, 2014).	9
Tabela 4 - A comparação entre os diferentes processos de gaseificação (PARTHASARATHY, 2014).	12
Tabela 5 – Vantagens e Desvantagens do uso da biomassa.	13
Tabela 6 - Composição química dos principais compostos do bio-óleo produzido a partir de bagaço de cana e pinheiro (ANDRADE, 2009).	18
Tabela 7 - Valores de sobretensão para o latão, cobre e platina em ácido fórmico 3 mol L ⁻¹ , sem e com [TTAH]= 10 ⁻⁴ e 10 ⁻⁶ e 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	30
Tabela 8 - Valores de densidade de corrente (j) e número de mols produzido de hidrogênio (nH ₂).	32
Tabela 9 - Valores de densidade de corrente (j) e número de mols produzido de hidrogênio (nH ₂).	36
Tabela 10 - Valores médios de η, j, e nH ₂ , para o latão com e sem a presença de TTAH e EDTA.	38
Tabela 11 - Valores médios de j, e nH ₂ , para o cobre com e sem a presença de TTAH e EDTA.	39
Tabela 12 - Planejamento fatorial 2 ³ , para as variáveis: concentração de HCOOH e TTAH.	46
Tabela 13 –Análise dos efeitos principais (ANOVA) para a densidade de corrente do latão a partir do planejamento fatorial.	46
Tabela 14 - Planejamento fatorial 2 ³ , para as variáveis: concentração de HCOOH e TTAH para o metal cobre.	49
Tabela 15 - Análise dos efeitos principais (ANOVA) para a densidade de corrente do cobre a partir do planejamento fatorial.	49
Tabela 16 - Planejamento fatorial 2 ³ , para as variáveis: concentração de HCOOH e TTAH.	52
Tabela 17 - Análise dos efeitos principais (ANOVA) para a densidade de corrente do latão a partir do planejamento fatorial.	53
Tabela 18 - Planejamento fatorial, para as variáveis: concentração de HCOOH e concentração de TTAH.	56
Tabela 19 - Análise dos efeitos principais (ANOVA) para a densidade de corrente do cobre a partir do planejamento fatorial.	56
Tabela 20 – Valores de custo e potência média para os sistemas estudados, considerando-se 1 hora de funcionamento e um valor de j = 2 mA cm ⁻²	58

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Reação da reforma a vapor do gás natural.....	6
Equação 2 – Reação de deslocamento gás-água (shift).....	6
Equação 3 - Equação geral que representa a oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados...7	
Equação 4 – Equação geral que representa reforma em fase líquida.	10
Equação 5 - Reação global da Reforma a vapor.....	11
Equação 6 – Processo da gaseificação.....	13
Equação 7 – Ciclos termoquímicos utilizando o iodo.	14
Equação 8 - Reação de eletrólise da água.....	15
Equação 9 – Etapa de Volmer em meio ácido para a RDH.....	16
Equação 10 - Etapa de Heyrovsky em meio ácido para a RDH.	17
Equação 11 - Etapa de Tafel em meio ácido para a RDH.	17
Equação 12 - Equação do modelo quadrático para as variáveis do processo de geração de hidrogênio.....	47
Equação 13- Equação do modelo quadrático as variáveis do processo de geração de hidrogênio.....	50
Equação 14 – Equação do modelo quadrático as variáveis do processo de geração de hidrogênio.....	53
Equação 15 - Equação do modelo quadrático as variáveis do processo de geração de hidrogênio.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS

η_{H_2} – Sobretensão de Desprendimento de Hidrogênio

CR – Cronoamperometria

E_{CA} – Potencial de Circuito Aberto

EDR – Eletrodo de Disco Rotatório

E_{H_2} – Potencial de Desprendimento de Hidrogênio

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

HCOOH – Ácido Fórmico

j – Densidade de Corrente

MO – Microscopia Óptica

n_{H_2} - Número de mols de Hidrogênio

PC – Polarização Catódica

TTAH – Tolitriazol

RESUMO

DIAS, B. V. **ESTUDO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DO ÁCIDO FÓRMICO**. 2015. 81p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava-PR. 2015

Palavras-Chave: energia, bioenergia, tolitriazol

A preocupação mundial com a emissão de dióxido de carbono à atmosfera terrestre tem levado a exigências ambientais mais severas, e provocado o aumento de estudos de geração de energias renováveis e menos poluentes, como por exemplo, o gás hidrogênio. O objetivo principal desta dissertação é produzir gás hidrogênio a partir da eletrólise de soluções de ácido fórmico, utilizando eletrodos de baixo custo como cobre e latão. As técnicas empregadas foram: polarização potenciodinâmica catódica, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia óptica e eletrodo de disco rotatório. Os estudos evidenciaram a dependência da reação de desprendimento de $H_2(g)$ com o tratamento de superfície empregado, que resultou no melhor polimento com lixa de SiC #320. A produção de hidrogênio também está relacionada ao tipo do metal do eletrodo utilizado, destacando-se o latão, que apresentou melhores resultados de densidade de corrente. A adição de tolitriazol $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e etilenodiamino $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ no sistema contendo $[HCOOH] = 3 \text{ mol L}^{-1}$ promoveu a catálise da reação de desprendimento de hidrogênio, devido à adsorção parcial dos mesmos na superfície dos metais. Com um planejamento experimental foi possível averiguar as concentrações ideais de ácido fórmico (4 mol L^{-1}) e de tolitriazol ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) para o eletrodo de cobre, e prever para o de latão.

ABSTRACT

DIAS, B. V. STUDY OF HYDROGEN PRODUCTION BY FORMIC ACID ELECTROLYSIS. 2015. Dissertation (Master's degree in Bioenergy) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava-PR. 2015

The global concern about the carbon dioxide emission to the earth's atmosphere has led to more stringent environmental requirements, and this has led to increased research generation of renewable energy and less pollutants, such as hydrogen gas. The main objective of this paper is to produce hydrogen gas, by electrolysis of formic acid solutions by using low cost electrodes as copper and brass. The techniques employed were: cathodic potentiodynamic polarization, chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy, optical microscopy and rotating disk electrode. The studies showed the dependence of $H_{2(g)}$ evolution reaction with surface treatment employed, resulting in better polishing with SiC abrasive paper # 320. The hydrogen production also is related to the type of metal electrode used, especially the brass, which showed better results of current density. Adding tolitriazol $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ and ethylene diamine $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ in system containing $[HCOOH] = 3 \text{ mol L}^{-1}$ promoted the catalysis of hydrogen evolution reaction, due to the partial adsorption of the same on the surface of metals. With an experimental design was possible to determine the optimum concentrations of formic acid (4 mol L^{-1}) and tolitriazol ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) to the copper electrode, and to provide for the brass.

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por energia e tendo em vista os problemas ambientais associados com a utilização de combustível fósseis, a pesquisa tem sido dirigida para a utilização de fontes alternativas de energia.

O gás hidrogênio desde que produzido por fontes renováveis de energia, pode ser considerado um combustível sustentável para a geração de energia. A produção deste gás pode ocorrer de várias formas como a gaseificação, processos fotobiológicos, processos termoquímicos, eletrólise da água, entre outros.

A eletrólise da água é um processo que consiste na passagem de uma corrente elétrica para a quebra da molécula de água. É um processo relativamente simples, entretanto, caro, pois é necessário aplicar uma quantidade alta de energia, cerca de 1,27 V, para que esta quebra da molécula ocorra (GOU et al., 2011). Desta maneira, estão sendo estudadas inúmeras variáveis (eletrodo, eletrólito e catalisadores) que influenciam consideravelmente na quantidade de energia empregada, e conseqüentemente no custo de produção.

O Brasil é um dos grandes exploradores dos resíduos da biomassa. A indústria da cana mantém o maior sistema de energia comercial de biomassa no mundo, através da produção de etanol e do uso quase total de bagaço para a geração de eletricidade (ESPARTA, et al., 2004).

Um dos biocombustíveis derivado da biomassa é o bio-óleo, que pode ser obtido pela sua pirólise e como consequência torna-se matéria prima para o ácido fórmico. O ácido fórmico possui um grande potencial para produção de hidrogênio, pois oferece alta densidade de energia, não é tóxico e pode ser manuseado com segurança em solução aquosa (TEDSREE et al., 2011).

Soluções de ácido fórmico podem ser utilizadas para a produção de gás hidrogênio eletroquimicamente empregando eletrodos sólidos. A energia envolvida é relativamente baixa quando comparada a eletrólise da água, ou seja, uma interessante economia tanto financeira quanto ambiental é obtida quando utilizado a biomassa para geração deste ácido. (GUO et al., 2011; JUNHUA e KUCERNAK, 2002).

Com relação aos catalisadores, estão sendo empregadas moléculas orgânicas conhecidas como inibidores de corrosão, que em certas concentrações podem catalisar a reação de desprendimento de hidrogênio na superfície do eletrodo, dentre estes os

compostos orgânicos da família dos azóis, como o tolitriazol (TTAH) (OLIVEIRA, 2008; RODRIGUES, 1997).

A finalidade deste trabalho é estudar a produção de $H_2(g)$ via eletrólise da água utilizando ácido fórmico, além do emprego de eletrodos de baixo custo, como cobre e latão.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral:

- Produzir hidrogênio derivado do ácido fórmico utilizando-se eletrodos de latão (Cu/Zn), cobre e platina.

Objetivos específicos:

- Estudar a produção de gás hidrogênio derivado da eletrolise de soluções de ácido fórmico;
- Averiguar o uso do tolitriazol e do etilenodiamino como catalisador da reação de desprendimento de hidrogênio;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Hidrogênio

O hidrogênio (H_2) é um dos elementos mais abundantes do universo, sendo também o mais simples da tabela periódica. Na terra, não existe hidrogênio livre, estando sempre associado a outros elementos (PÉREZ, 2014). Não é uma fonte primária de energia, sendo considerado somente um vetor energético.

O H_2 possui a mais alta energia por unidade de peso se comparado com qualquer outro combustível. A combustão direta deste gás libera apenas água e produz quantidade significativa de energia, aproximadamente 2,5 vezes mais energia a combustão de um hidrocarboneto (PARTHASARATHY, 2014; PÉREZ, 2014). Na tabela 1 são apresentadas as propriedades físicas do hidrogênio.

Tabela 1 – Propriedade físicas do hidrogênio (DE SOUZA, 2005).

Propriedades	Valor
Peso atômico	1,00797
Ponto de fusão	-259,14 °C
Ponto de vaporização (1 atm)	-251, 87 °C
Densidade (1 atm e 0°C)	0,08987 g/L
Calor específico do gás a 25°C (pressão constate)	3,42 cal/ g°C
Coefficiente de expansão (líquido para gás a 20°C)	1 para 851

A maior utilização do hidrogênio é como reagente em indústrias químicas e petroquímicas para a produção de fertilizantes (50%), seguido pelo tratamento do petróleo bruto (37%). Além deste processos, o hidrogênio é também utilizado como reagente nos processos de hidrogênese, como combustível para motores de foguetes e como fluido de refrigeração em geradores elétricos (CAPLE, 2015; DE SÁ, 2014).

Em aplicações comerciais, o hidrogênio tem sido produzido a partir do gás natural (48%), do óleo por processos de reforma a vapor (30%) e também de outros métodos industriais como gaseificação (18%) e eletrólise da água (4%). Entretanto, a maior parte destes processos são não renováveis, o que os torna menos atrativos do ponto de vista ambiental (DE SÁ, 2014; GHIMIRE, 2015).

O hidrogênio ainda não participa da matriz energética brasileira, porém o governo brasileiro publicou um documento técnico em 2010, através do Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação, intitulado “Hidrogênio energético no Brasil - subsídios para políticas de competitividade: 2010-2025”, que relata os gargalos tecnológicos, a serem superados, para a produção deste gás (MEDEIROS, 2010).

Uma das maiores motivações para a utilização do hidrogênio como vetor energético, é o nível muito reduzido de emissões de gases nocivos, associado a sua produção (DE SÁ, 2014). Além disso, o H₂ vem encontrando aplicação em células a combustíveis e motores de combustão interna, podendo ser usado na forma gasosa ou líquida, tornando-se um combustível versátil (PARTHASARATHY, 2014)

As opções de armazenamento do hidrogênio em veículos ainda não atingiram os requisitos técnicos e econômicos para sua competitividade, pois o H₂ tem a menor densidade no estado gasoso (PÉREZ 2014).

Os métodos de produção de hidrogênio podem ser divididos em função das três principais matérias utilizadas, como apresentado na tabela 2.

Tabela 2 - Métodos de Produção de Hidrogênio (DE SÁ, 2014).

Matérias Primas	Métodos
Combustíveis Fósseis	Reforma a vapor do gás natural; Oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados; Gaseificação do carvão.
Água	Eletrólise da água; Processos fotoeletroquímicos; Processos termoquímicos. Processos biológicos (biofotólise da água, foto-fermentação e fermentação anaerobia);
Biomassa	Gaseificação da biomassa; Reforma a vapor do etanol; Reforma em fase líquida.

Para De Sá (2014), as três grandes principais matérias primas utilizadas para produzir hidrogênio são os combustíveis fósseis, a água e a biomassa. Muitos dos métodos de produção de H₂ citados ainda são extremamente incipientes e de custos muito elevados (BARREIROS, 2013)

3.2 Produção de Hidrogênio a partir de Combustíveis Fósseis

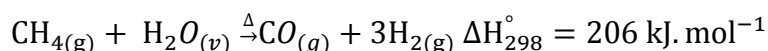
Os combustíveis fósseis são fontes não renováveis de energia, oriundas do petróleo. Seu uso intensivo tem acarretado enorme preocupação ambiental devido a emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera (SILVA et al., 2003). Algumas formas de produção de hidrogênio a partir destes combustíveis são a reforma a vapor, a oxidação parcial de hidrocarbonetos e gaseificação do carvão.

3.2.1 Reforma a Vapor do Gás Natural

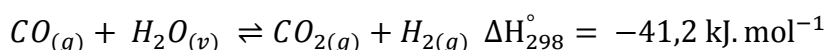
O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, cujo o principal componente é o metano. Sua composição também apresenta pequenas quantidades de componentes diluentes, como o nitrogênio e contaminantes como gás sulfídrico e dióxido de carbono (DE ABREU, 2007; DE VASCONCELOS, 2006, MALUF, 2003). É formado a partir da decomposição de materiais orgânicos que são acumulados em rochas durante milhares de anos. A Bolívia se tornou o maior fornecedor de gás natural do país, devido a taxa de crescimento de utilização deste gás. O transporte é feito através do gasoduto Brasil-Bolívia (PRATES, 2006).

O processo consiste na reação química de hidrocarbonetos com o vapor d'água, como mostradas a seguir (DICKS, 1996):

Equação 1 - Reação da reforma a vapor do gás natural.



Equação 2 – Reação de deslocamento gás-água (shift).



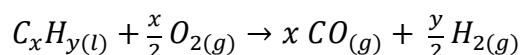
A equação 1 é endotérmica e é favorecida em temperaturas altas (700 a 800°C). A equação 2 é o deslocamento gás-água (shift), é exotérmica, e não necessita de temperaturas tão altas. O CO₂ produzido é removido através de processos de absorção química e constitui um sub-produto do processo (DE ABREU, 2007; DE VASCONCELLOS 2006).

O catalisador de níquel suportado em alumina é o mais utilizado nas reações de reforma a vapor do metano. Metais nobres também são empregados, entretanto possuem valor mais elevado. Um dos principais problemas deste processo é a formação de coque sobre a superfície do catalisador, levando-o a desativação (DE ABREU, 2007; MALUF, 2003).

3.2.2 *Oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados*

Este processo consiste na queima de hidrocarbonetos pesados com uma quantidade subestequiométrica de oxigênio ou ar. Ocorre em temperaturas na faixa de 1000-1200 °C (DA SILVA, 2005). A equação três descreve o processo:

Equação 3 - Equação geral que representa a oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados.



Diferentemente da reforma a vapor, no processo de oxidação parcial não se utiliza vapor de água e conseqüentemente a quantidade de H₂ produzido é menor. O emprego de ar como oxidante, demanda a adição de outros equipamentos que permitam remover o N₂ do ar e aumentam a concentração do oxigênio.

3.2.3 *Gaseificação do Carvão Mineral*

O carvão é uma rocha sedimentar constituída principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e pequenas quantidades de enxofre e nitrogênio (DOMENICO, 2013). No Brasil, o carvão mineral utilizado tem duas origens: o carvão a vapor (energético), encontrado em solos brasileiros, e o metalúrgico que é importado, para produzir o coque. O carvão brasileiro pode chegar a ter 7% de óxidos de enxofre sendo considerado de baixa qualidade (GOLDEMBERG, 2007).

O processo da gaseificação consiste na conversão de qualquer combustível sólido em um gás energético, através da oxidação parcial. O gás final é constituído basicamente de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, nitrogênio, enxofre e vapor d'água. A composição e a porcentagem de cada substância dependerão de certas condições como temperatura, pressão, tempo de residência, características dos agentes oxidantes e do tipo de reator (PELLEGRINO, 2006).

A desvantagem do uso do carvão é a emissão de monóxido de carbono, dióxido de carbono e enxofre para a atmosfera, contribuindo para o aquecimento global e a chuva ácida (VICHI, 2009).

3.3 Produção de Hidrogênio a partir da Biomassa

A biomassa é considerada um recurso natural renovável utilizada na produção de energia a partir de processos como a combustão de material orgânico (TORRES, 2014). Existem várias rotas tecnológicas para a conversão energética da biomassa como, por exemplo, a biológica, reformas e gaseificação.

3.3.1 Produção Biológica do Hidrogênio

As rotas de produção biológica de hidrogênio necessitam de menos energia que as convencionais e são aliadas do ambiente em termos de redução global de CO₂. Essas tecnologias renováveis têm potencial para obter um custo competitivo no mercado, pois utilizam biomassa de baixo custo como matéria-prima, como resíduos orgânicos urbanos, agrícolas e industriais e águas residuais (GHIMIRE, 2015).

A produção biológica do hidrogênio pode ser obtida por várias rotas, dentre elas: biofotólise direta da água, biofotólise indireta da água por cianobactérias, fotofermentação de compostos orgânicos e fermentação anaeróbia de compostos orgânicos (DE SÁ, 2014).

A biofotólise direta da água é realizada em condições anaeróbias, geralmente por algas verdes. Este processo está associado a ação da energia luminosa sobre um sistema biológico, resultando na decomposição da água e produção de hidrogênio (AZWAR, 2014; ONCEL, 2015). A biofotólise indireta, faz o uso de micro-algas e cianobactérias que conseguem utilizar a energia armazenada nos carboidratos para gerar hidrogênio a partir da água. (AZWAR, 2014; DE SÁ, 2014).

Na foto-fermentação, emprega-se bactérias púrpuras, não sulfurosas, que utilizam a energia luminosa para transformar ácidos orgânicos em H₂ e CO₂ (ARIMI, 2015; GHIMIRE, 2015). O processo de fermentação anaeróbia envolve diferentes tipos de microorganismos que convertem compostos orgânicos complexos em produtos mais simples como: ácidos orgânicos voláteis, H₂, CO₂ e CH₄ (BATISTA, 2015; DE SÁ, 2014;

GHIMIRE, 2015; SAMBUSITI, 2015; WANG, 2009). Na tabela 3, são apresentados os diferentes tipos de produção biológica, juntamente com as vantagens e desvantagens.

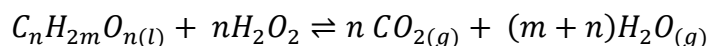
Tabela 3 – Vantagens e desvantagens para a produção de hidrogênio biológico (DE SÁ, 2014)

Processos Biológicos	Vantagens	Desvantagens
Biofotólise direta	Produção de H ₂ a partir da água; Não necessita de ATP.	Necessita de iluminação constante; Biorreatores modificados para maximizar a utilização de energia solar.
Biofotólise indireta	Produção de H ₂ a partir da água; Habilidade de produção de N ₂ e produção de H ₂ pelas nitrogenases; Separação espacial do O ₂ e H ₂ na células diferenciadas (heterocistos); Separação temporal (dia/noite) em células não-heterocísticas.	Necessita de iluminação constante; Biorreatores modificados para maximizar a utilização de energia solar; Necessidade de ATP pelas hidrogenases; Síntese e manutenção dos heterocistos; CO ₂ presente no gás.
Foto-fermentação	Utilização de diferentes resíduos e efluentes como substratos; Utilização de amplo espectro de luz pelas bactérias fotossintéticas.	Necessita de iluminação; Biorreatores modificados para maximizar a utilização de energia solar; CO ₂ presente no gás.
Fermentação anaeróbica	Ampla variedade de fontes de carbono como substrato; Não necessita de iluminação; Produção de metabólitos intermediários de grande valor agregado; Não há limitações em relação ao O ₂ .	Tratamento do efluente após fermentação; CO ₂ presente no gás.

3.3.2 Reforma em fase líquida

A conversão de polióis tais como glicerol, sorbitol a hidrogênio, pode ser realizada pelo método da reforma em fase líquida, como apresentada na equação 4. (KIM, 2012; NEIRA D'ANGELO, 2014)

Equação 4 – Equação geral que representa reforma em fase líquida.



Ao contrário da reforma a vapor tradicional, este processo não apresenta a necessidade de vaporização dos reagentes, reduzindo custos relacionado a energia. Opera em condições moderadas e ainda favorece a reação de shift, tornando possível a geração de hidrogênio com baixa concentração de CO, em apenas um único estágio. A maioria dos compostos oxigenados utilizados não são inflamáveis ou tóxicos, permitindo que os mesmos sejam estocados e manipulados sem riscos. A pressão utilizada, geralmente entre 15 a 50 atm, favorece a purificação do hidrogênio quando necessário (DAVDA, 2005; DÍAZ, 2012; NEIRA D'ANGELO, 2014; PÉREZ, 2014).

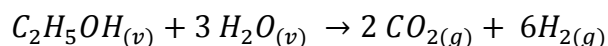
A escolha do catalisador define a conversão e o rendimento do hidrogênio na mistura dos gases produzidos. Desta maneira é necessário que o mesmo, possua alta atividade, boa seletividade, estabilidade para definir o tempo de vida útil e a possibilidade de reutilização. Atualmente, os mais utilizados são os de platina, níquel e carbono (DÍAZ, 2012; LENHERT, 2008; KIM, 2012;).

Os benefícios da reforma em fase líquida são prejudicados pela formação de compostos intermediários oxigenados, resultado de reações como desidratação, hidrogênation, formação de alcanos como o metano, que causam o baixo rendimento da produção de hidrogênio (NEIRA D'ANGELO, 2014, PÉREZ, 2014; DÍAZ, 2012).

3.3.3 *Reforma a vapor do etanol*

A reforma a vapor do etanol é uma fonte eficiente e promissora para a produção de hidrogênio. O Brasil é um dos grandes produtores de etanol proveniente da cana-de-açúcar. Esta, por ser uma fonte de matéria-prima renovável, apresenta vantagens do ponto de vista ambiental, pois não contribui com o aumento de emissões dióxido de carbono na atmosfera, tendo em vista que todo o CO₂ produzido ao longo do processo de geração de hidrogênio deve ser consumido durante o crescimento da planta (HOU, 2015; LI, 2015; MAIA, 2007; SANTOS 2005). A reação global de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol e representada pela a equação 5:

Equação 5 - Reação global da Reforma a vapor.



Os principais produtos desta reação são o hidrogênio, dióxido de carbono e metano. Outros subprodutos podem ser formados, tais como eteno, acetona, éter etílico, acetato de etila, acetaldeído e coque, resultantes de reações paralelas como a decomposição do álcool, desidratação, desidrogenação e formação de carbono (DAN, 2015; SANTOS, 2005). A reação da reforma a vapor é endotérmica, e requer o fornecimento de grandes quantidades de energia aumentando o custo da produção. As condições selecionadas tais como: temperatura da reação, tempo de residência, composição do substrato e tipo de catalisadores são parâmetros que influenciam a produção de hidrogênio (HOU, 2015).

Os catalisadores mais utilizados são rutênio, platina, paládio, ródio e íridio, geralmente suportados em Al_2O_3 , SiO_2 e outros zeólitos, e metais não nobres como níquel e o cobalto. Todos estes metais possuem elevada capacidade de clivagem da ligação C-C, que é indispensável para a conversão do etanol em hidrogênio. Além disso, possuem o papel de maximizar a seletividade para a produção de H_2 e inibir a produção de coque. (HOU, 2015; KIM, 2015)

3.3.4 Gaseificação da Biomassa

A gaseificação é a conversão de um material orgânico, que pode ser sólido ou líquido, em um combustível energético, através da oxidação parcial em altas temperaturas (BURAH, 2014; PARTHASARATHY, 2014).

O agente de gaseificação utilizado pode ser o ar, o oxigênio, o vapor de água ou a mistura destes. O gás resultante geralmente possui poder calorífico em torno de 4-7 MJ/Nm^3 se o agente oxidante for o ar ou de 10 a 18 MJ/Nm^3 se for o oxigênio ou o vapor (ANDRADE, 2007). O processo ocorre em condições subestequimétricas, com o suprimento de oxigênio controlado. Na tabela 4 são comparados os diferentes agentes de gaseificação.

Tabela 4 - A comparação entre os diferentes processos de gaseificação (PARTHASARATHY, 2014).

	Ar	Oxigênio	Vapor de Água
Composição média do gás produzido	H ₂ – 15%, CO – 20%, CH ₄ – 2%, CO ₂ – 15%, N ₂ – 48%, H ₂ :CO: 0.75	H ₂ – 40%, CO – 40%, CO ₂ – 20%, H ₂ :CO: 1	H ₂ – 40%, CO – 25%, CH ₄ – 8%, CO ₂ – 25%, N ₂ : 2%, H ₂ :CO: 1
Temperatura do reator, °C	900–1100	1000–1400	700–1200
Custo	Baixo	Elevado	Intermediário

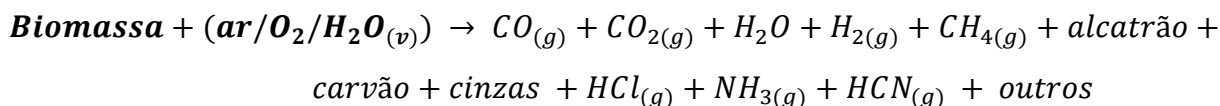
O gás produzido possui em sua composição, CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂ (se o agente oxidante for o ar), entre outros elementos e vários contaminantes como particulados, alcatrão, sulfeto de hidrogênio, amônia, entre outros. Os percentuais da composição do gás gerado variam de acordo com as condições de operação dos gaseificadores, como temperatura, pressão e composição e matéria-prima (ANDRADE, 2007; ASADULLAH, 2014; PARTHASARATHY, 2014).

As reações químicas que ocorrem na gaseificação podem ser separadas em etapas físico-químicas distintas, como: (ANDRADE, 2007; BURAH, 2014; QUITETE, 2014):

- Secagem: processo endotérmico, responsável pela a evaporação da umidade da matéria-prima;
- Pirólise (T<700°C): processo endotérmico de degradação térmica que ocorre quando se aplica calor a uma substância ou material, em ausência total de oxigênio. Permite a transformação da biomassa em três frações: sólida, gasosa e líquida. As características dos produtos da pirólise em termos de quantidade e qualidade dependem as condições de operação do processo;
- Combustão (900-1300°C): processo exotérmico, onde o carbono da matéria – prima reage com oxigênio.
- Redução: reação endotérmica para a obtenção dos gases combustíveis.

O processo da gaseificação pode ser ilustrado através da seguinte reação (QUITETE, 2014; PARTHASARATHY, 2014):

Equação 6 – Processo da gaseificação.



Existem vários fatores, ou seja, variáveis envolvidas no processo de gaseificação que afetam o desempenho do sistema como: fator de ar, o tipo de agente de gaseificação, temperatura, tempo de residência e características em termos físico-químicos e energéticos da biomassa e a utilização ou não de catalisadores (BURAH, 2014; QUITETE, 2014).

A maior dificuldade da gaseificação da biomassa é converter todo o potencial teórico em uma tecnologia comercial. Na tabela 5 são enumeradas as vantagens e limitações de biomassa para produção de hidrogênio.

Tabela 5 – Vantagens e Desvantagens do uso da biomassa.

Uso da Biomassa	
Vantagens	Desvantagens
Redução da dependência de combustíveis fósseis;	Menos densidade de energia;
Fornece uma fonte de energia sustentável;	Volume e alto teor de umidade;
Aumenta o valor de produtos agrícolas;	Trabalho intensivo envolvido na colheita, manuseio e transporte;
Redução de resíduos agrícolas e municipais;	Disponibilidade sazonal;
Redução de emissão de gases do efeito estufa;	Formação de alcatrão carvão;

Observa-se na tabela 5 que ainda é necessário mais estudos quanto ao uso da biomassa para minimizar as desvantagens e tornar a gaseificação ainda mais eficiente.

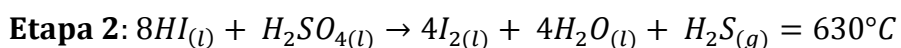
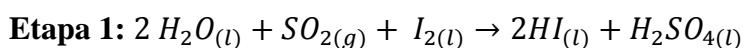
3.4 Produção de Hidrogênio a partir da Água

A separação da molécula de água para a produção de hidrogênio é muito estudada. Esta quebra pode ser separada em três categorias: processos termoquímicos (termólise), fotoeletrolise e eletrólise.

3.4.1 Termólise

Esta forma de produção de hidrogênio utiliza o calor para quebra da molécula de água produzindo hidrogênio e oxigênio. O processo acontece em pressões elevadas e temperatura em torno de 2500 °C (MIYAOKA, 2014; STEINFELD, 2002). Atualmente vem sendo estudado formas alternativas de calor como a energia nuclear e solar (CAPLE, 2015). Materiais estáveis a esta temperatura e altas não estão facilmente acessíveis ou disponíveis. Desta maneira, existem vários estudos que utilizam ciclos termoquímicos alternativos, com adição de reagentes químicos para a diminuição desta temperatura. Os exemplos mais proeminentes são ciclos da família do enxofre: o enxofre híbrido, e o processo enxofre-iodo, ciclos de aplicação de óxidos de metal-metal, entre outros. Na equação 7 temos um exemplo de um ciclo utilizando iodo (DA SILVA, 2005; HOLLADAY, 2009; ROEB, 2015):

Equação 7 – Ciclos termoquímicos utilizando o iodo.



Existem vários ciclos encontrados na literatura (colocar as referências), entretanto a maioria encontra-se em fase experimental ou em escala laboratorial. Uma das desvantagens é que como a diminuição da temperatura implica no aumento de etapas, isso leva a uma diminuição do rendimento teórico do processo devido à irreversibilidade de cada etapa e à transferência de matéria entre eles. Outra desvantagem é que para este processo se tornar sustentável e renovável, todos os compostos químicos terão de ser totalmente regenerados reciclados durante o ciclo (DA SILVA, 2005; HOLLADAY, 2009; PERKINS, 2004).

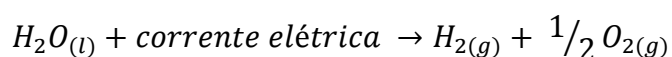
3.4.2 Foto-eletrólise

Este processo utiliza a energia solar para decompor a água em oxigênio e hidrogênio. A energia de ligação O-H é de 460 kJ /mol, desta maneira, apenas fótons de comprimento no ultravioleta (UV) é capaz de dividir a molécula de água. Além disso, a água tem um bom coeficiente de absorção (maior do que $0,1 \text{ cm}^{-1}$) apenas na região do infravermelho. Assim, fotólise da água tem de ser auxiliada por catalisadores capazes de absorver a radiação solar visível e realizar o processo de oxi-redução. Os semicondutores são ótimos catalisadores devido à sua estabilidade química, estabilidade térmica e alta foto-atividade. O catalisador pode estar em solução ou depositada sobre os elétrodo. Esta técnica, apesar de muitos benefícios, apresenta alguns limites técnicos científicos a serem superado como: baixa eficiência, complexidade de implementação do sistema fotocatalítico e de sistemas de recuperação de hidrogênio, tempo de vida curto e custo. Muitos fotocatalisadores têm sido estudados nos últimos anos, principalmente óxidos e sulfetos, como o dióxido de titânio (ROSSI, 2012).

3.4.3 Eletrólise da água

A eletrólise da água consiste na utilização de uma corrente de elétrica para a quebra da molécula de água. Atualmente, somente 4% da produção mundial de hidrogênio é feita pela a eletrólise. Como a molécula de H_2O tem uma estrutura muito estável em temperatura ambiente, a energia necessária para de decompô-la é relativamente elevada, tornando o processo caro (BI E LU, 2008; GOU et al., 2011; HUANG, 2008; LOGAN, 2011; MAZLOOMI, 2012; MEDEIROS, 2010; ZHENG, 2009;).

Equação 8 - Reação de eletrólise da água.



A carga elétrica quebra a ligação química entre os átomos de oxigênio e hidrogênio, criando cargas carregadas, os íons, que formam dois polos, o cátodo e o ânodo. O hidrogênio concentra-se no cátodo e o ânodo atrai o oxigênio. A uma temperatura de 25°, é necessário 1,23v para separar a molécula de água em condições laboratoriais. Eletrocatalisadores comerciais de baixa temperatura, possuem uma eficiência de 53-76%. No entanto, em células de eletrólise prática, uma tensão mais elevada é necessária

(LONGO 2008; MAZLOOMI, 2012). Na figura 1, possui um esquema básico da eletrólise:

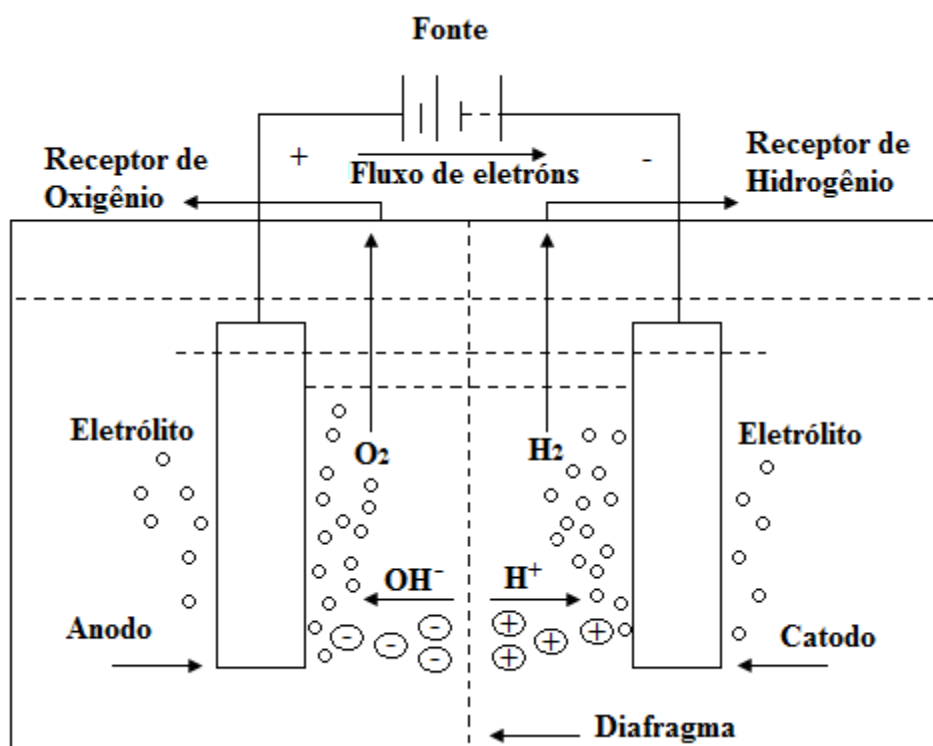
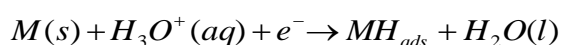


Figura 1- Esquema básico da eletrólise.

Especificamente a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) via eletrólise, pode ocorrer em meio ácido ou alcalino, este último possui as tecnologias mais desenvolvidas e de mais baixo custo. Existem também, eletrolisadores de membrana de troca, células de óxido sólido, entre outros (MARINI, 2012).

A reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) pode ser dividida em três etapas: Volmer, Heyrovsky e Tafel. A primeira etapa, de Volmer, consiste no processo de adsorção do hidrogênio no substrato metálico, devido a descarga do próton hidratado em meio ácido, equação 9. Salienta-se que a descarga proporciona um grau de recobrimento de átomos de hidrogênios adsorvidos quimicamente nos sítios livres do metal (M) (SOLMAZ, 2011; CONWAY, 1964; NAVARRO, 2004).

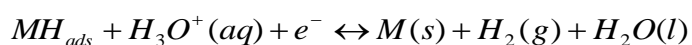
Equação 9 – Etapa de Volmer em meio ácido para a RDH.



As etapas de Heyrovsky e de Tafel são etapas de dessorção. Na etapa de Heyrovsky, a dessorção é eletroquímica, pois o próton hidratado em meio ácido são

descarregados sobre os hidrogênios adsorvidos formando moléculas de hidrogênio, equação 10.

Equação 10 - Etapa de Heyrovsky em meio ácido para a RDH.



Na etapa de Tafel a dessorção ocorre independentemente do meio (ácido ou alcalino), os átomos de hidrogênio adsorvidos combinam-se formando o gás hidrogênio, equação 11.

Equação 11 - Etapa de Tafel em meio ácido para a RDH.



Em escala industrial, o hidrogênio e o oxigênio gerados a partir da eletrólise são arrefecidos, purificados, comprimidos e armazenados. Em muitas instalações, o oxigênio é somente ventilado para a atmosfera. Existem indústrias que operam a altas pressões, evitando a fase de compressão de hidrogênio e os custos econômicos de energia associados (BHANDARI, 2014; HOLLADAY, 2009).

Atualmente, várias abordagens diferentes estão sendo propostas para a produção de energia através da eletrólise a partir de energias renováveis como a solar, eólica e hidráulica. Essas diversidades de recursos, estão fazendo com que o hidrogênio torne-se um vetor energético promissor para o futuro (BHANDARI, 2014, HOLLADAY, 2009). Cada tecnologia de produção de hidrogênio apresentam suas próprias vantagens e desvantagens, deste modo, existem vários fatores que influenciam na escolha destas tecnologias como: disponibilidade local de matéria-prima, maturidade da tecnologia, aplicações de mercado e demanda, questões políticas e custo.

Para a eletrólise da água se tornar mais eficiente, a energia do processo deve ser minimizada e o custo do equipamento precisa ser reduzido (NIKOLIC et al., 2010). A fim de atender a demanda deste problema, estão sendo estudadas inúmeras variáveis (eletrodo, eletrólito e catalisadores) que influenciam consideravelmente na quantidade de energia empregada, e conseqüentemente no custo de produção. Assim, torna-se necessário o estudo para otimização destas variáveis.

3.5 Ácido Fórmico

O ácido fórmico (HCOOH), é o ácido carboxílico mais simples, não é tóxico e é um líquido à temperatura ambiente. É adequado para o transporte, possui fácil armazenamento e manuseio, além de oferecer uma alta densidade de energia (Jiang, 2014).

Pode ser obtido através da pirólise da biomassa, uma vez que é um dos produtos gerados na produção do bio-óleo, desta maneira seu custo de produção torna-se relativamente baixo. Sua composição química depende da matéria prima utilizada (ANDRADE, 2009), como apresentado na tabela 6.

Tabela 6 - Composição química dos principais compostos do bio-óleo produzido a partir de bagaço de cana e pinheiro (ANDRADE, 2009).

Compostos	Composição (m/m) %	
	Bagaço de Cana	Pinheiro
Água	20,8	23,3
Lignina	23,5	24,7
Formaldeído	3,4	3,4
Ácido Fórmico	5,7	3,4
Ácido Acético	6,6	4,5
Acetol	5,8	6,6

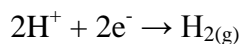
Soluções de ácido fórmico podem ser utilizadas para a produção de gás hidrogênio eletroquimicamente empregando eletrodos sólidos. A energia envolvida é relativamente baixa quando comparada a eletrólise da água, ou seja, uma interessante economia pode ser obtida. (GUO et al., 2011; JUNHUA e KUCERNAK, 2002).

Existem duas maneiras de se produzir hidrogênio através do ácido fórmico. Pode-se introduzir o HCOOH concentrado diretamente em uma célula a combustível ou realizar a eletrólise de soluções deste ácido.

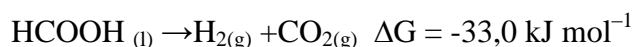
Na utilização direta do ácido fórmico, no ânodo ocorre a oxidação deste ácido, produzindo gás carbônico e prótons:



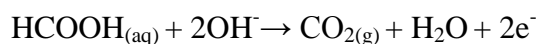
Os prótons atingem o compartimento catódico depois da passagem sobre a membrana e são reduzidos a gás hidrogênio, de acordo com a reação:



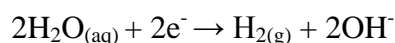
A reação global de toda a decomposição eletroquímica do ácido fórmico em hidrogênio e gás carbônico corresponde a:



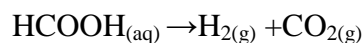
Na eletrólise de soluções de ácido fórmico, no ânodo ocorre a reação de oxidação do HCOOH, de acordo com a reação:



No cátodo ocorre a formação do gás hidrogênio:



A reação global corresponde a:



As características do ácido fórmico e sua origem da biomassa habilitam o mesmo a ser utilizado para produção de gás hidrogênio de maneira renovável e com baixo custo energético.

3.6 Tolitriazol

O tolitriazol (TTAH) é um composto orgânico, de massa molecular de 113,15 g mol L⁻¹ e fórmula estrutural C₇H₇N₃. É o membro mais simples da família dos azóis. A estrutura difere do benzotriazol somente por um grupo metila ligado ao anel aromático. Ambas as substâncias foram encontradas para absorver e reagir de forma quase idêntica em superfícies de cobre (OERTEL, 1989). Possui ponto de ebulição de 160°C e solubilidade em água de no máximo 0,01g a cada 100 mL (OLIVEIRA, 2008). A estrutura do tolitriazol é apresentada na figura 2.

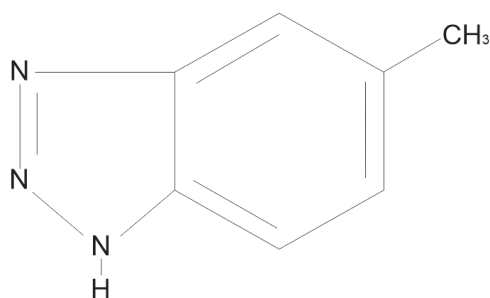


Figura 2 - Estrutura do Tolitriazol

Acredita-se que as formas de equilíbrio para o tolitriazol sejam semelhantes às formas do benzotriazol (BTAH).

Neutra: TTAH

Aniônica: $\text{TTAH} \leftrightarrow \text{TTA}^- + \text{H}^+$

Catiônica: $\text{TTAH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{TTAH}_2^+$

O TTAH e o BTAH são eficientes inibidores de corrosão em superfícies metálicas. Entretanto, estudos realizados por Rodrigues (1997) mostram que o efeito inibidor está relacionado com a concentração do mesmo, visto que em concentrações abaixo de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, há catálise das reações de oxidação e redução na superfície metálica, para um sistema com aço carbono e ácido sulfúrico 2 mol L^{-1} .

3.7 Etilenodiamino

O ácido etilenodiaminotetraacético, comumente representado pela sigla EDTA é um composto orgânico que age como agente quelante, formando complexos muito estáveis com diversos íons metálicos (SILVA, 2007).

Entre eles estão o magnésio e cálcio, em valores de pH acima de 7 e manganês, ferro(II), ferro(III), zinco, cobalto, cobre(II), chumbo e níquel em valores de pH abaixo de 7. Na figura 3 é apresentada a estrutura do EDTA.

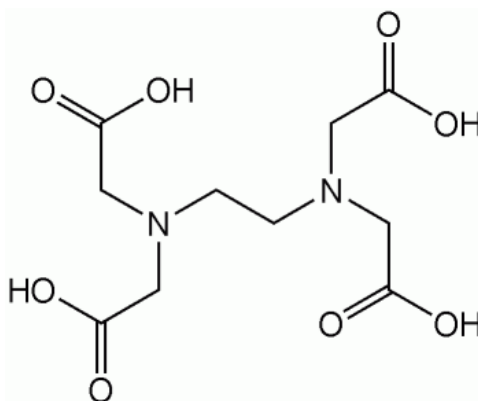


Figura 3 – Estrutura do EDTA

O EDTA é um ácido que atua como ligante hexadentado, ou seja, pode complexar o íon metálico através de seis posições de coordenação, a saber: através de quatro ânions carboxilato ($-\text{COO}^-$), após a saída dos 4H^+ dos grupos carboxílicos, e também através dos dois N.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Soluções Empregadas

- Soluções de ácido fórmico (CH_2O_2): Estas soluções foram preparadas com água bidestilada e reagentes de pureza analítica (p.a.). As concentrações das soluções de CH_2O_2 foram de 2, 3, 4, 4,25 e 4,5 mols L^{-1} .
- Soluções de ácido fórmico + tolitriazol (TTAH): Estas soluções foram preparadas com água bidestilada e reagentes de pureza analítica (p.a.) em diversas concentrações 10^{-3} a 10^{-8} .
- Soluções de ácido fórmico + etilenodiamino (EDTA): Estas soluções foram preparadas com água bidestilada e reagentes de pureza analítica (p.a.) em três concentrações 10^{-4} , 10^{-6} e 10^{-8} mol L^{-1} .

3.2 Eletrodos Empregados

- Auxiliar: Utilizou-se um eletrodo de platina com uma área de aproximadamente 25 cm^2 .
- Referência: Eletrodo de Prata/Cloreto de Prata ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$), acoplado de um capilar de Luggin.
- Trabalho:
 - ✓ Platina (99,99% Pt): 3,16 cm^2
 - ✓ Cobre Eletrolítico (99,99% Cu): 3,16 cm^2
 - ✓ Latão (60% Cu e 40% Zn): 0,477 cm^2

3.3 Célula Eletroquímica

Consiste de uma célula de vidro com capacidade de aproximadamente 30 mL, com um capilar de Luggin com reservatório para o eletrodo de referência. Um esquema é apresentado na figura 4.

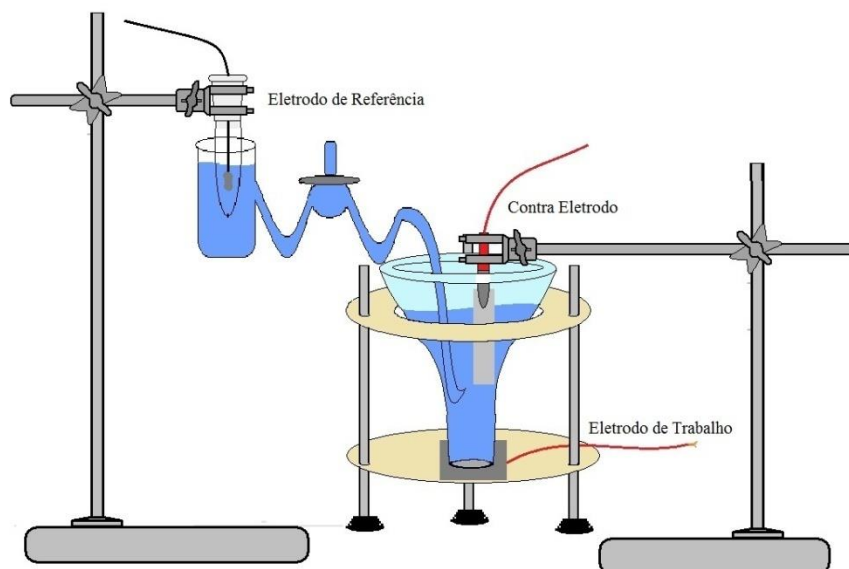


Figura 4 - Desenho esquemático da célula eletroquímica empregada (GALLINA, 2013).

3.4 Equipamentos

3.4.1 Potenciostato

Foi utilizado um potenciostato GAMRY, para os ensaios de eletroquímicos.

3.4.2 Politriz

Para o polimento das amostras foi utilizando uma politriz marca Arotec, modelo APL-2.

3.4.3 Microscópio

As micrografias dos eletrodos de trabalho utilizados no estudo foram feitas através de uma máquina fotográfica marca MediaCybernetics[®], modelo Evolution LC Color, acoplada a um microscópio marca Olympus, modelo BX41M.

3.4.4 Balança Analítica

Todos os reagentes sólidos utilizados para o preparo das soluções foram pesados em uma balança analítica marca A&D Company, modelo HR- 120, com precisão de 0,1 mg.

3.4.5 Eletrodo de Disco Rotatório (EDR)

O EDR empregado é da marca Radiometer Analytical S.A., modelo 243-01, acoplado a um controlador de velocidade, modelo CTV 101, da marca Radiometer Analytical S.A., vide figura 5.

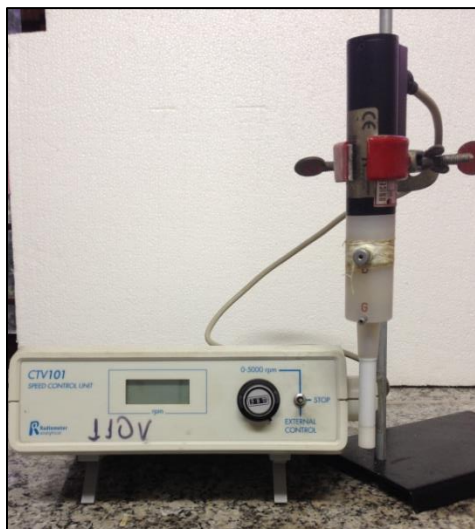


Figura 5 – Equipamento utilizado nos ensaios de EDR.

3.4.6 Fluorescência de Raios X

Para a determinação da composição dos eletrodos empregados durante o estudo, foi utilizado um equipamento de Fluorescência de Raios X, da marca Oxford Instruments, modelo XMET-7500.

3.5 Ensaios Eletroquímicos

3.5.1 *Curvas de Polarização Potenciodinâmica Catódica (PPC)*

Para averiguar o potencial de desprendimento de hidrogênio foi utilizada a técnica de polarização potenciodinâmica catódica, aplicando um a sobretensão de -1,5 V contra o referência de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$, com v.v. de 1 mV s^{-1} e o registro dos ponto foi feita a cada 10 mV.

3.5.2 *Cronoamperometria (CR)*

No estudo da reação de desprendimento de hidrogênio a cronoamperometria foi realizada em uma sobretensão de 1,5 V contra o eletrodo de referência de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$, durante um período de 600 s.

3.5.3 *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)*

Os diagramas de EIE foram realizadas no potencial de -0,7 V, no modo potenciostático com uma perturbação de $E=\pm 10 \text{ mV}$, para a faixa de frequência de 10 kHz a 0,01 Hz, para avaliar a reação de desprendimento de hidrogênio.

3.6 Delineamento Experimental

Para otimizar as condições de concentração de TTAH e de HCOOH foi utilizado o delineamento experimental 2^3 . Foram realizados, 11 experimentos entre estes o ponto central que foi repetido 2 vezes. As variáveis independentes, concentração de tolitriazol (X_1) e concentração de ácido fórmico (X_2) foram analisadas em três níveis equidistantes de variação e codificadas com -1, 0 e +1 (Tabela 12), sendo que a densidade de corrente escolhido como variável de resposta (Y).

3.7 Condições de Ensaio

Os ensaios foram realizados na temperatura de $25 \text{ }^\circ \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, em triplicata.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 O efeito do tratamento da superfície dos metais na reação de desprendimento de hidrogênio.

Primeiramente foi avaliado a influência do tratamento das superfícies dos metais, através do polimento dos eletrodos com pasta de diamante 1μ , lixas de carbeto de silício (SiC) de #1200 e #320.

Na figura 6, 7 e 8 são apresentadas as curvas de polarização dos eletrodos de ligas de cobre e platina, em ácido fórmico 3 mol L^{-1} , com diferentes tratamentos de superfície.

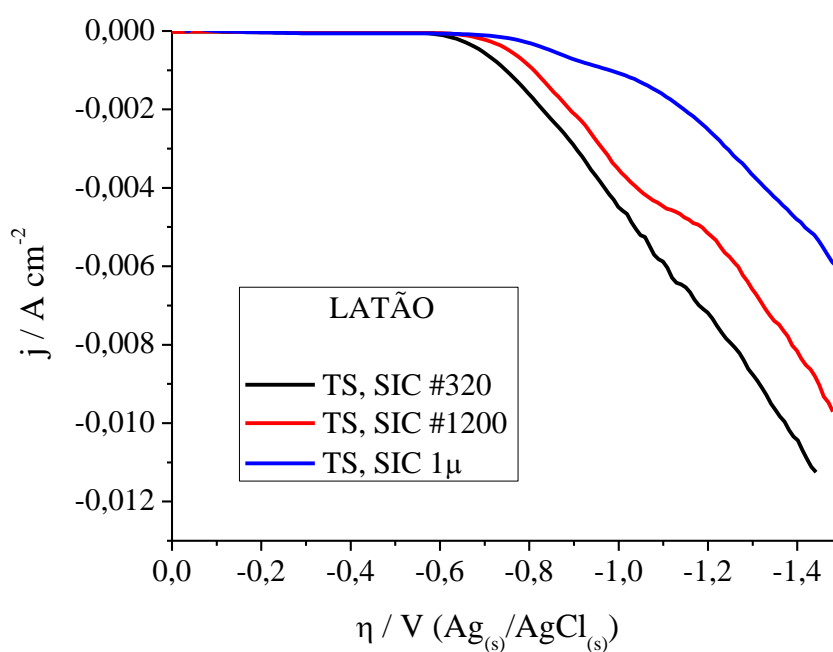


Figura 6 - Curvas de PPC, para o latão polido até pasta de diamante de 1μ , lixas de carbeto de silício de #1200 e #320, em $\text{HCOOH } 3\text{ mol L}^{-1}$.

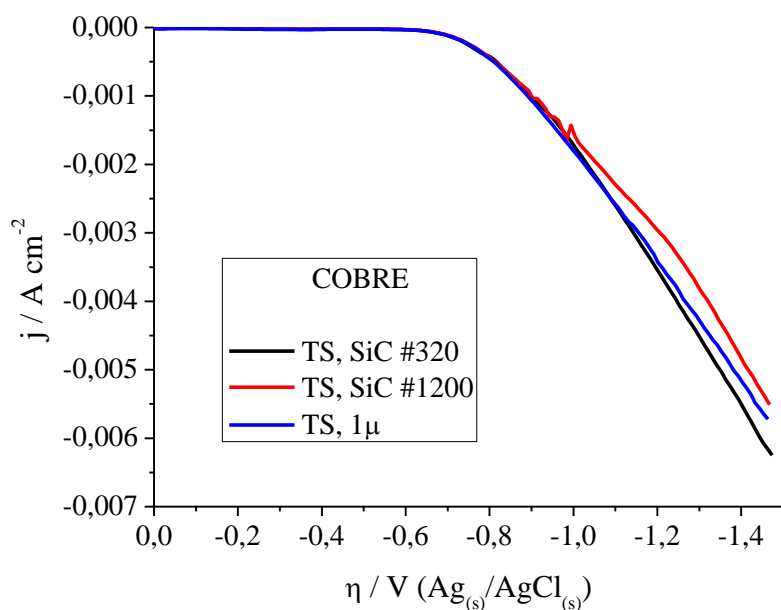


Figura 7 - Curvas de PPC, para o cobre polido até pasta de diamante de 1μ , lixas de carvão de silício de #1200 e #320, em $\text{HCOOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$.

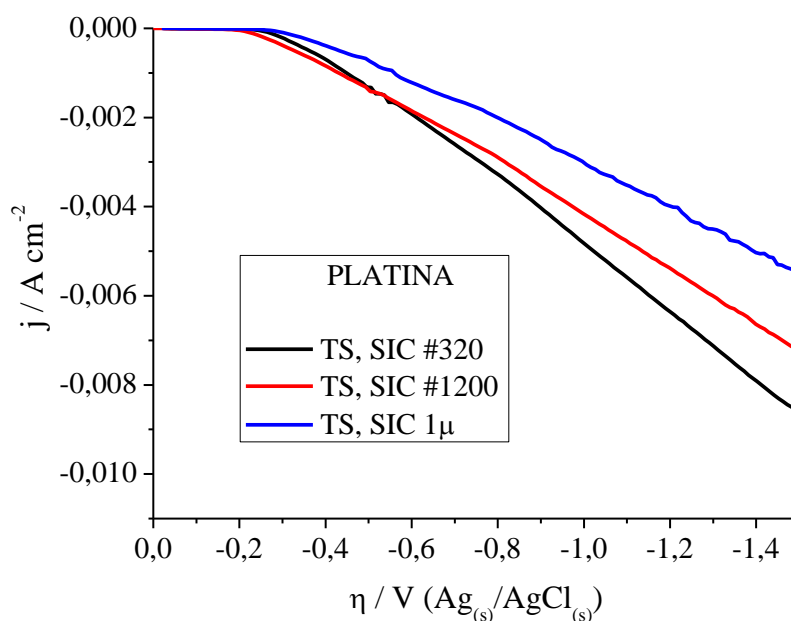
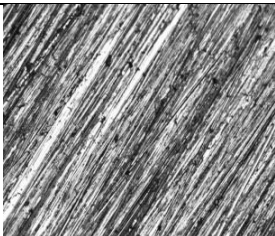
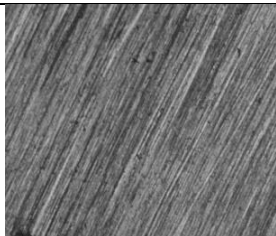
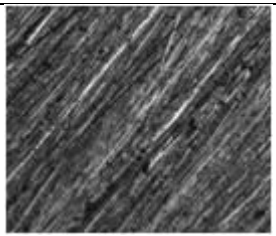
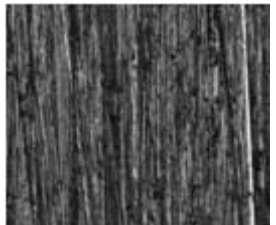
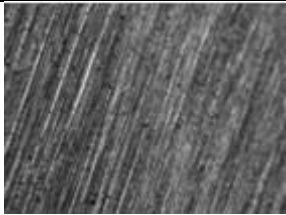
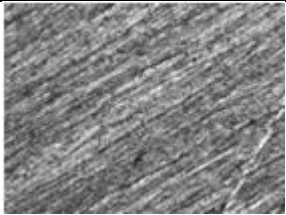
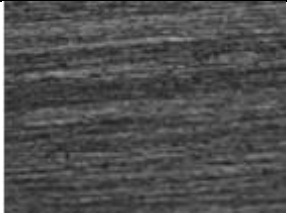
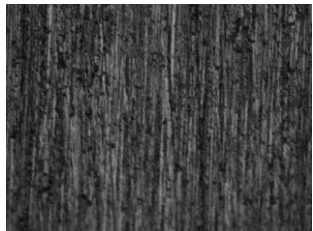
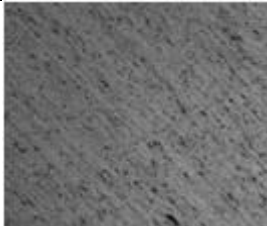
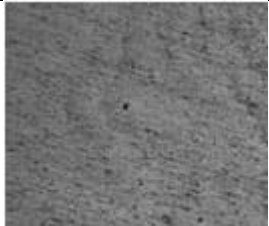
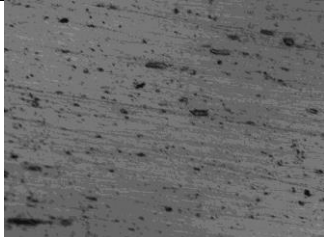
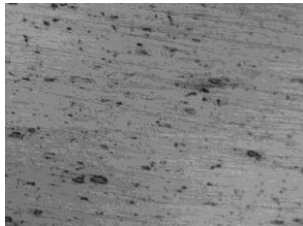


Figura 8 - Curvas de PPC, para a platina polida até pasta de diamante de 1μ , lixas de carvão de silício de #1200 e #320, em $\text{HCOOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$.

Nas figuras 6, 7 e 8, nota-se que todos os eletrodos testados produziram hidrogênio na faixa de potencial avaliado, sendo que a platina se iniciou o latão em $\eta \geq -0,62 \text{ V}$, para o cobre em $\eta \geq -0,7 \text{ V}$ e para a platina $\eta \geq -0,30 \text{ V}$, vs. Ag(s)/AgCl(s) .

Na literatura encontram-se estudos que afirmam que com o aumento da rugosidade do substrato, ocorre o favorecimento da etapa lenta do processo de produção de $H_2(g)$ que é a dessorção deste na superfície metálica (GALLINA, 2014; HOLZLE, 2005; RODRIGUES, 1997). Este comportamento foi observado para todos os resultados estudados, pois todos os metais com SiC #320 apresentaram os maiores valores de j_{H_2} , indicando uma produção maior de gás hidrogênio.

Na figura 9, são apresentadas as MO para os corpos de provas dos metais, com polimento de pasta de diamante 1μ , lixas de carvão de silício (SiC) de #1200 e #320, antes e após a PPC em ácido fórmico 3 mol L^{-1} .

Latão		Cobre	
ANTES DA PPC	DEPOIS DA PPC	ANTES DA PPC	DEPOIS DA PPC
#320		#320	
			
#1200		#1200	
			
Pasta de Diamante		Pasta de Diamante	
			
Platina			
#320		#1200	

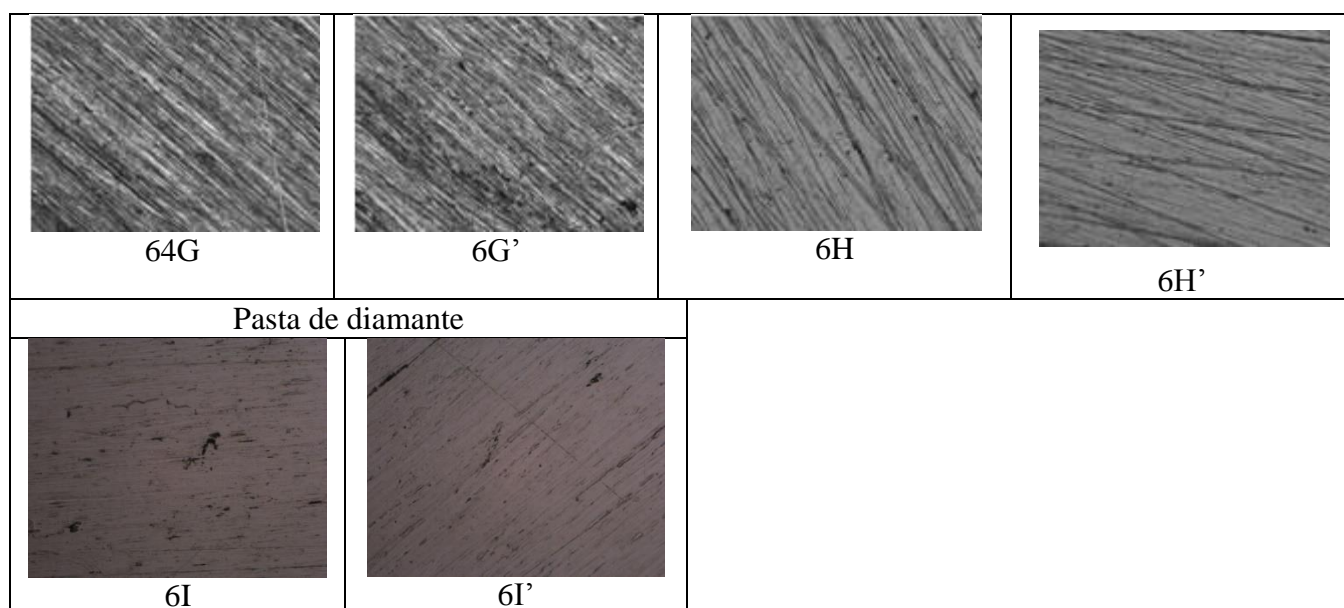


Figura 9 - Micrografias dos metais polidos com SiC #320, #1200 e pasta de diamante 1μ , com aumento de 100 vezes, antes e após a polarização potenciodinâmica catódica dos eletrodos de latão (A a C'), cobre (D e F') platina (G e I') em $\text{HCOOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$.

Nota-se na figura 4 (A a I'), que não houve corrosão acentuada dos metais, o que sugere o emprego destes (latão e cobre) na geração de hidrogênio de forma econômica, em comparação a platina.

4.2 Inserção tolitriazol e do ácido etilediamino na solução de ácido fórmico 3 mol l^{-1} para produção de gás hidrogênio.

Nesta etapa foram adicionados o TTAH e o EDTA na solução de ácido fórmico 3 mol L^{-1} , e foi avaliado o potencial catalítico do TTAH e EDTA em relação a reação de desprendimento de hidrogênio.

Realizou-se um estudo preliminar para determinar a concentração ideal de TTAH para que houvesse catálise. Nas figuras 10, 11 e 12 são apresentadas as curvas de polarização, para os eletrodos testados em $\text{HCOOH } 3 \text{ mol L}^{-1} + \text{TTAH}$ em diversas concentrações.

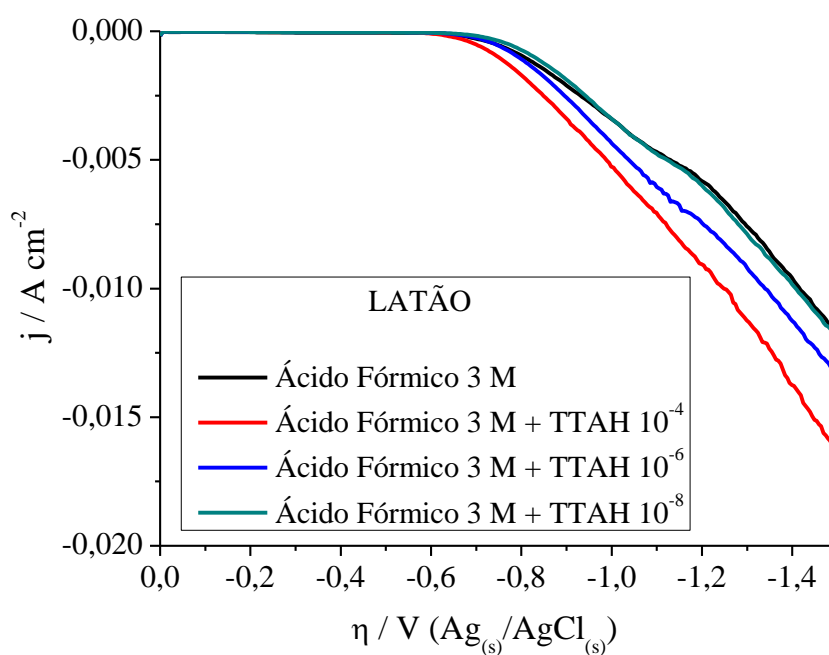


Figura 10 - Curvas de PPC para o latão em HCOOH 3 mol L⁻¹, sem e com [TTAH]= 10⁻⁴ e 10⁻⁶ e 10⁻⁸ mol L⁻¹.

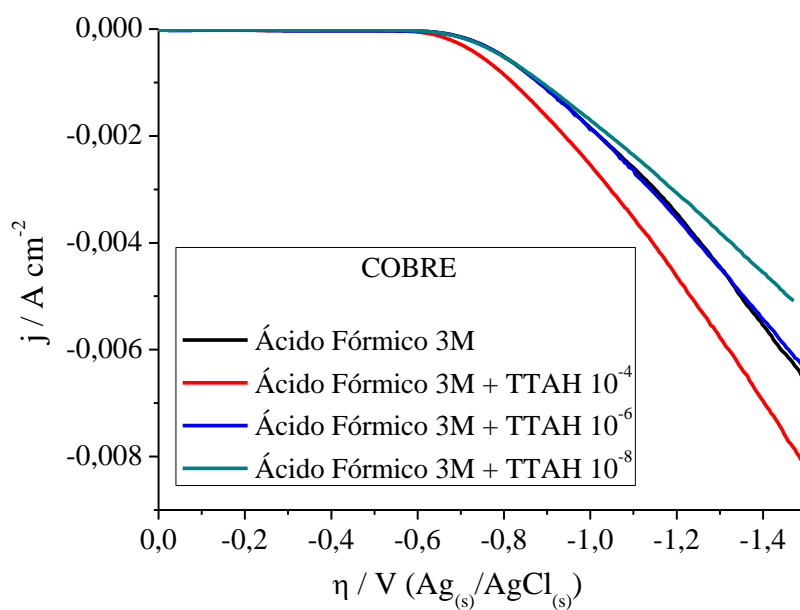


Figura 11 - Curvas de PPC para o cobre em HCOOH 3 mol L⁻¹, sem e com [TTAH]= 10⁻⁴ e 10⁻⁶ e 10⁻⁸ mol L⁻¹.

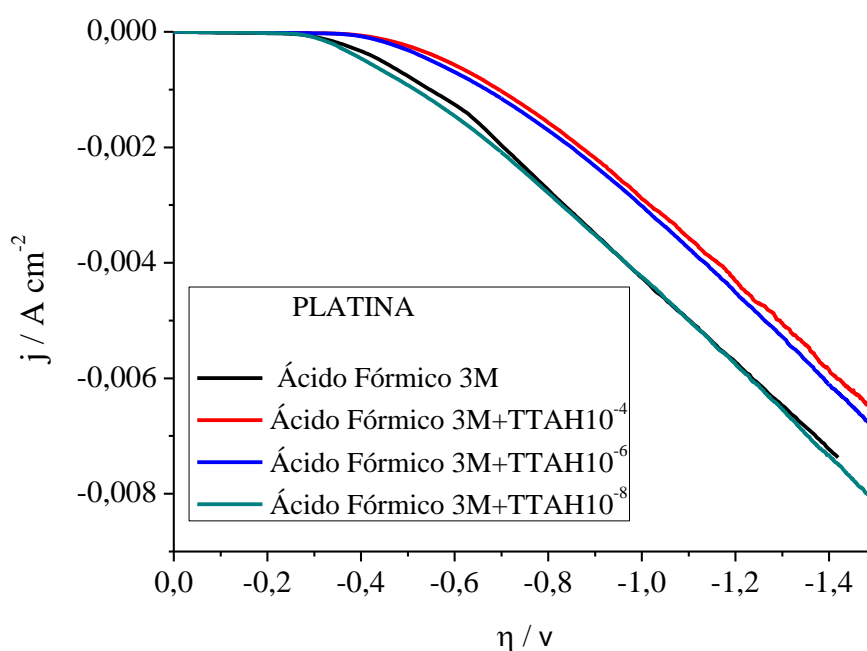


Figura 12 - Curvas de PPC para a platina em $\text{HCOOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$, sem e com $[\text{TTAH}] = 10^{-4}$ e 10^{-6} e $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Na tabela 7 são apresentados os valores de sobretensão das figuras 10, 11 e 12 para o desprendimento de hidrogênio.

Tabela 7 - Valores de sobretensão para o latão, cobre e platina em ácido fórmico 3 mol L^{-1} , sem e com $[\text{TTAH}] = 10^{-4}$ e 10^{-6} e $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Ensaio	η / V
Latão	
Ácido Fórmico 3M	0,7
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10^{-4}	0,68
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10^{-6}	0,7
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10^{-8}	0,7
Cobre	
Ácido Fórmico 3M	0,7
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10^{-4}	0,65
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10^{-6}	0,7
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10^{-8}	0,7
Platina	
Ácido Fórmico 3M	0,3
Ácido Fórmico + TTAH 10^{-4}	0,4
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10^{-6}	0,4
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10^{-8}	0,3

Nota-se que para todos os metais, não houve uma mudança significativa no potencial de desprendimento de hidrogênio ($E_{H_2(g)}$) com valor próximo a $-0,700$ V para o latão e cobre e $-0,30$ V para a platina. Entretanto a densidade de corrente teve diferentes variações, indicando diferentes quantidades de hidrogênio produzidas. A produção de hidrogênio foi calculada utilizando-se os resultados do ensaio de cronoamperimetria no potencial de $-1,5$ V, vide figura 10.

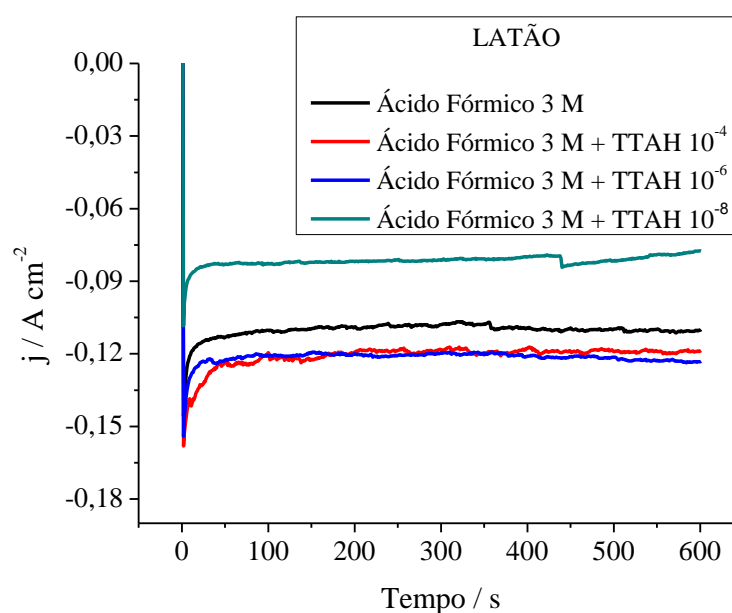


Figura 13 - Curvas de cronoamperimetria para o latão em HCOOH 3 mol L⁻¹, sem e com [TTAH]= 10⁻⁴ e 10⁻⁶ e 10⁻⁸ mol L⁻¹.

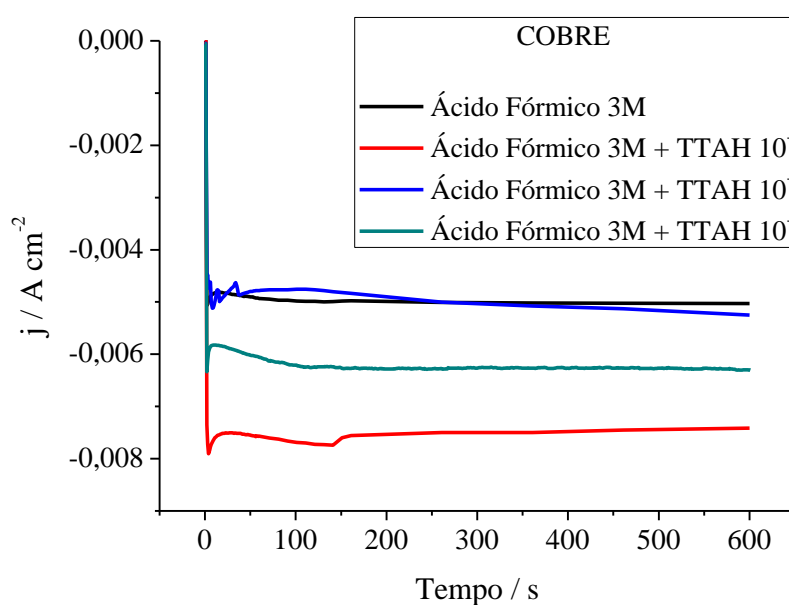


Figura 14 - Curvas de cronoamperimetria para o cobre em HCOOH 3 mol L⁻¹, sem e com [TTAH]= 10⁻⁴ e 10⁻⁶ e 10⁻⁸ mol L⁻¹.

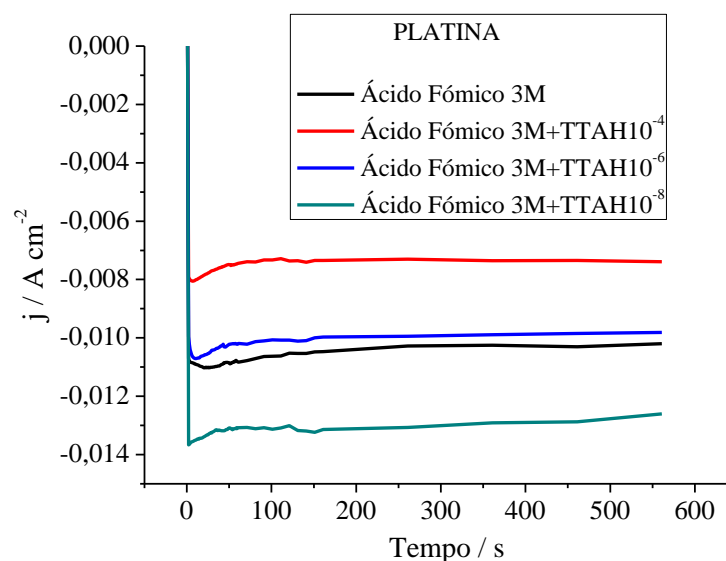


Figura 15 - Curvas de cronoamperimetria para a platina em HCOOH 3 mol L⁻¹, sem e com [TTAH]= 10⁻⁴ e 10⁻⁶ e 10⁻⁸ mol L⁻¹.

Nas figuras 13, 14 e 15 pode-se observar os valores de densidade de corrente obtidos para cada metal e com o auxílio das Leis de Faraday foi possível calcular a quantidade de gás hidrogênio produzido, como mostrado na tabela 8.

Tabela 8 - Valores de densidade de corrente (j) e número de mols produzido de hidrogênio (nH₂).

Ensaio	j (A cm ⁻²)	nH _{2(g)} (mol.cm ²)
Latão		
Ácido Fórmico 3M	-0,01106	2,86.10 ⁻⁵
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10 ⁻⁴	-0,01233	3,19.10 ⁻⁵
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10 ⁻⁶	-0,01186	3,07.10 ⁻⁵
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10 ⁻⁸	-0,00700	1,81.10 ⁻⁵
Cobre		
Ácido Fórmico 3M	-0,00504	1,30. 10 ⁻⁵
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10 ⁻⁴	-0,00740	1,91. 10 ⁻⁵
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10 ⁻⁶	-0,00527	1,36. 10 ⁻⁵
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10 ⁻⁸	0,00625	1,92. 10 ⁻⁵
Platina		
Ácido Fórmico 3M	-0,01026	2,65. 10 ⁻⁵
Ácido Fórmico 3M+ TTAH 10 ⁻⁴	-0,00736	2,16. 10 ⁻⁵
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10 ⁻⁶	-0,00984	2,54. 10 ⁻⁵
Ácido Fórmico 3M + TTAH 10 ⁻⁸	-0,01262	3,26. 10 ⁻⁵

Observa-se na tabela 8 que o uso do TTAH na concentração de 10⁻⁴ foi a melhor condição encontrada para os eletrodos de cobre e latão. Essa concentração aumentou a

produção de hidrogênio quando comparada ao ácido fórmico 3 mol L⁻¹. Rodrigues (1997) reportou que concentrações de compostos orgânicos menores que 10⁻³ mol L⁻¹, não recobre a superfície aço inoxidável completamente, formando regiões ativas, fenômeno que facilita a reação de desprendimento de hidrogênio, em soluções de ácido sulfúrico. GALLINA (2014) reportou que o Benzotriazol, em concentração abaixo de 10⁻³ mol L⁻¹, catalisa a reação de desprendimento de hidrogênio para diversos metais, pela formação de micropilhas, em meio de ácido fórmico 3 mol.L⁻¹.

Sabe-se que a adsorção de TTAH e BTAH na superfície metálica do latão e do cobre é devido à formação de um complexo com o cobre (FINSGAR, 2010; OERTEL, 1989). Entre os metais não nobres, o latão se destacou pois obteve as maiores quantidades produzidas de hidrogênio. Este fenômeno é explicado pela composição desta liga (Cu-Zn), pois é relatado na literatura que a presença de ZnO entre átomos de Cu na superfície do latão, cria sítios ativos para a redução do H⁺(GRUNWALDT, 2000). Outros autores relatam que os sítios ativos são relativos ao cobre (Cu⁰ e/ou Cu⁺), porém não com a mesma eficiência que no latão, como se pode observar nas curvas de cronoamperimetria.

Nas figuras 16, 17 e 18 são apresentados os resultados de PPC e CR para o latão, cobre e platina com e sem a presença de EDTA.

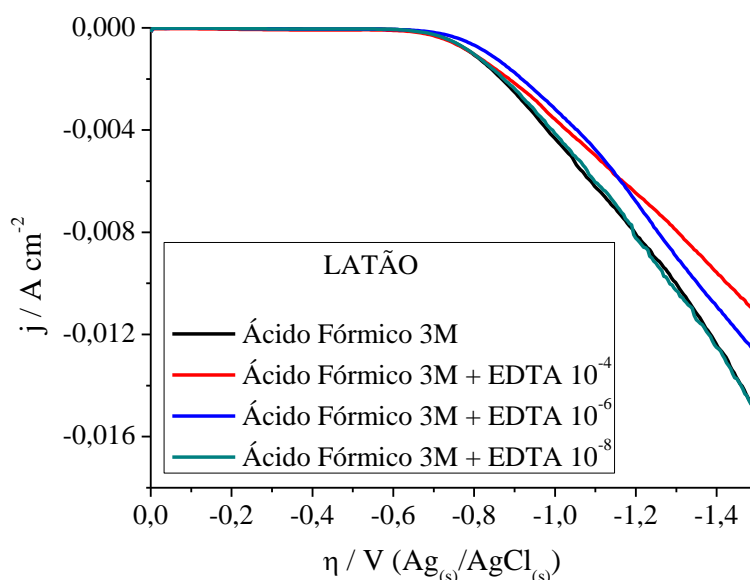


Figura 16 - Curvas de PPC para o latão HCOOH 3 mol L⁻¹, sem e com [EDTA]= 10⁻⁴ e 10⁻⁶ e 10⁻⁸ mol L⁻¹.

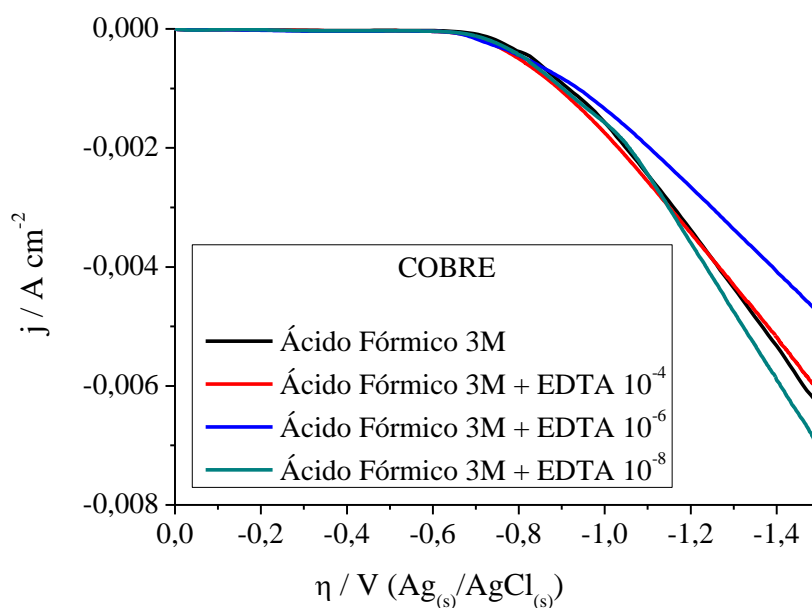


Figura 17 - Curvas de PPC para o cobre $\text{HCOOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$, sem e com $[\text{EDTA}] = 10^{-4}$ e 10^{-6} e $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

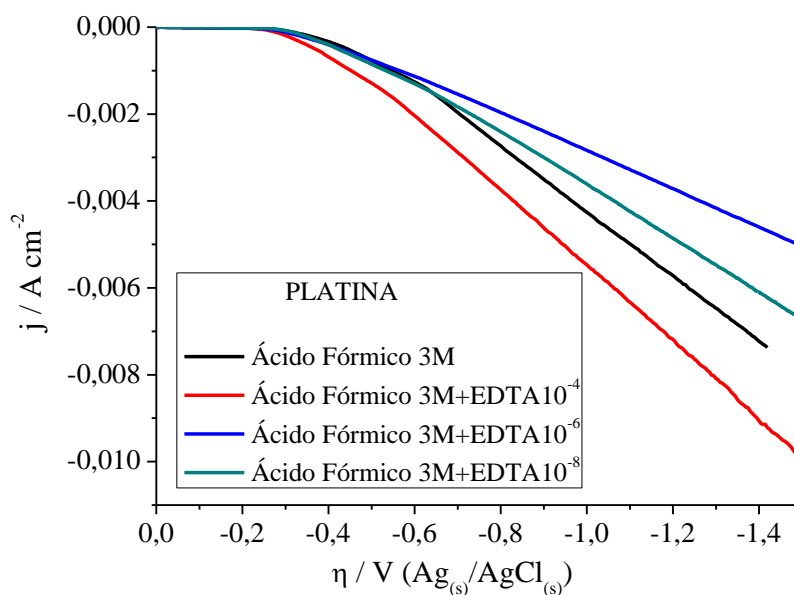


Figura 18 - Curvas de PPC para a platina $\text{HCOOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$, sem e com $[\text{EDTA}] = 10^{-4}$ e 10^{-6} e $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Nota-se nas figuras 16, 17 e 18, que não houve uma grande variação da sobretensão de desprendimento de hidrogênio, estando próximo de $-0,7 \text{ V}$ para o latão e cobre e $-0,3 \text{ V}$ para a platina.

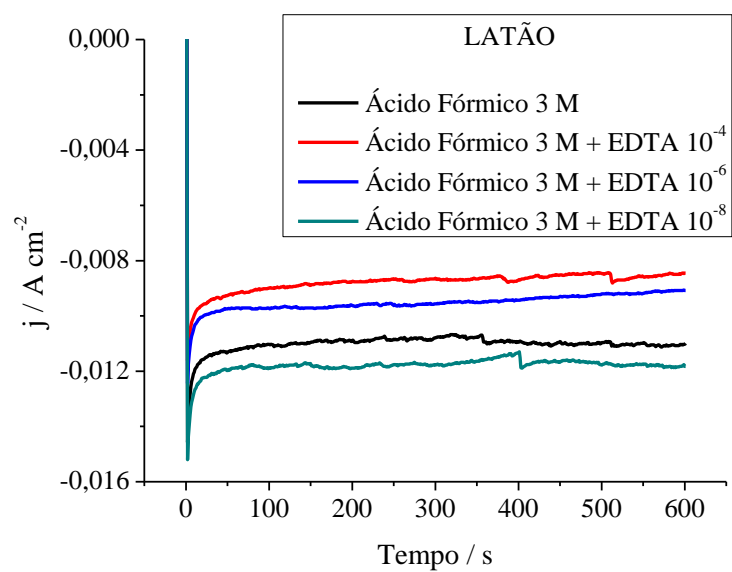


Figura 19 - Curvas de cronoamperimetria para o latão em $\text{HCOOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$, sem e com $[\text{EDTA}] = 10^{-4}$ e 10^{-6} e $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

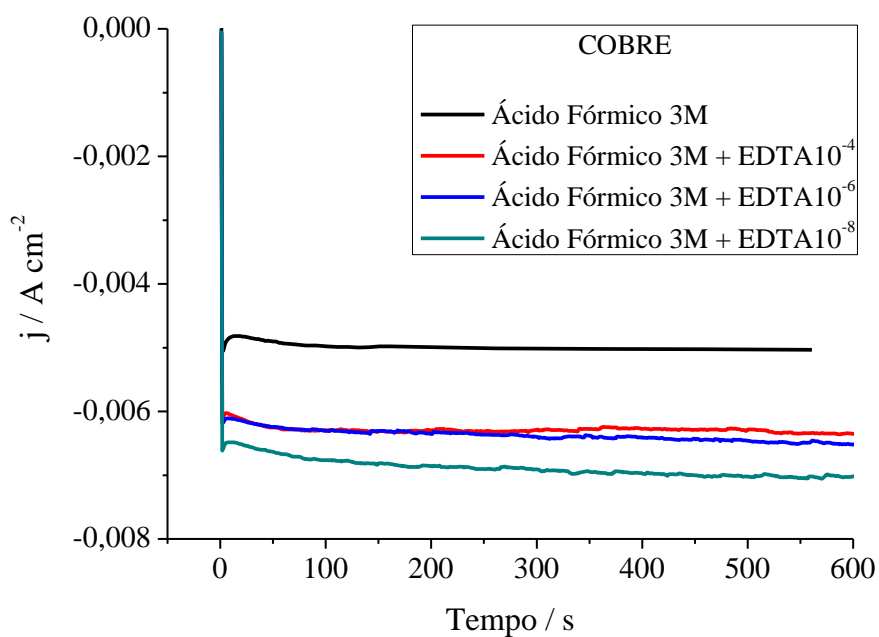


Figura 20 - Curvas de cronoamperimetria para o cobre em $\text{HCOOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$, sem e com $[\text{EDTA}] = 10^{-4}$ e 10^{-6} e $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

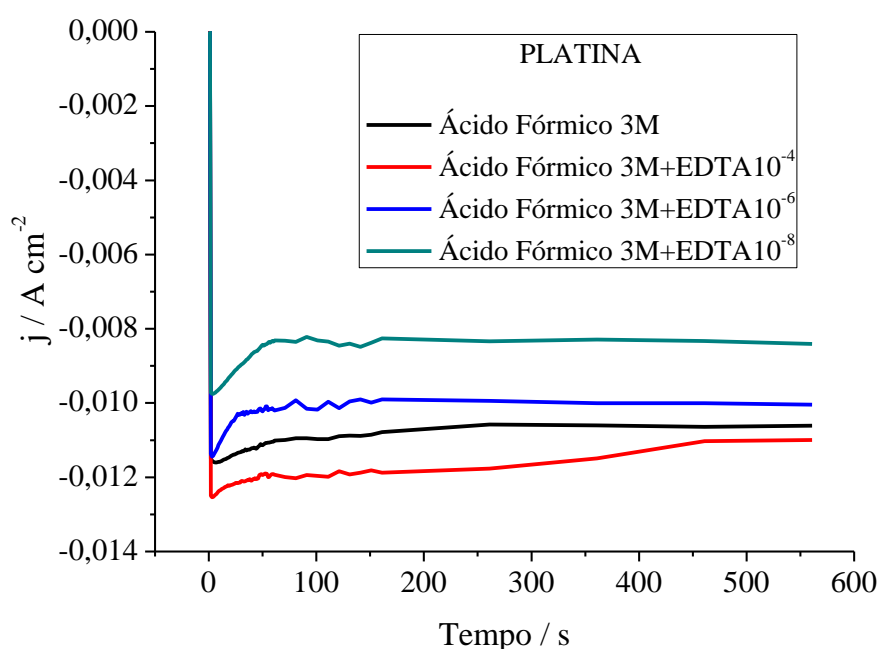


Figura 21 - Curvas de cronoamperimetria para a platina em HCOOH 3 mol L⁻¹, sem e com [EDTA]= 10⁻⁴ e 10⁻⁶ e 10⁻⁸ mol L⁻¹.

Na tabela 9 são apresentados os valores médios da estabilização da densidade de corrente (j) e o número de mols ($nH_{2(g)}$) produzidos de $H_2(g)$.

Tabela 9 - Valores de densidade de corrente (j) e número de mols produzido de hidrogênio (nH_2).

Ensaio	j (A cm ⁻²)	$nH_{2(g)}$ (mol cm ²)
Latão		
Ácido Fórmico 3M	0,01106	$2,86 \cdot 10^{-5}$
Ácido Fórmico 3M + EDTA 10 ⁻⁴	0,00842	$2,18 \cdot 10^{-5}$
Ácido Fórmico 3M + EDTA 10 ⁻⁶	0,00920	$2,38 \cdot 10^{-5}$
Ácido Fórmico 3M + EDTA 10 ⁻⁸	0,01184	$3,06 \cdot 10^{-5}$
Cobre		
Ácido Fórmico 3M	0,0050	$1,55 \cdot 10^{-5}$
Ácido Fórmico 3M + EDTA 10 ⁻⁴	0,00662	$2,05 \cdot 10^{-5}$
Ácido Fórmico 3M + EDTA 10 ⁻⁶	0,00641	$1,99 \cdot 10^{-5}$
Ácido Fórmico 3M + EDTA 10 ⁻⁸	0,0070	$2,17 \cdot 10^{-5}$
Platina		
Ácido Fórmico 3M	0,010	$3,10 \cdot 10^{-5}$
Ácido Fórmico 3M + EDTA 10 ⁻⁴	0,0115	$3,57 \cdot 10^{-5}$
Ácido Fórmico 3M + EDTA 10 ⁻⁶	0,0099	$3,07 \cdot 10^{-5}$
Ácido Fórmico 3M + EDTA 10 ⁻⁸	0,0083	$2,58 \cdot 10^{-5}$

De acordo com os resultados das figuras 19, 20 e 21 apresentados na tabela 9, obteve-se um aumento da densidade de corrente (j) quando utilizado o EDTA na concentração 10⁻⁸ mol L⁻¹ para o latão e o cobre. Sugere-se que este fenômeno possa estar

associado ao complexo que o EDTA forma com os íons de Zn^{2+} e Cu^{2+} , adsorvendo-se na superfície do metal e gerando micropilhas (RODRIGUES, 1997).

Realizou-se novas curvas de polarização catódica e cronoamperimetria com os melhores resultados encontrados para as concentrações de Tolitriazol (figuras 13 e 14) e Etilenodiamino (figuras 16 e 17), para os metais cobre e latão, a fim de se verificar o efeito de sinergismo.

Na figura 22 e 23 são apresentadas as curvas de polarização catódica e cronoamperimetria para o latão na presença e ausência de EDTA + TTAH.

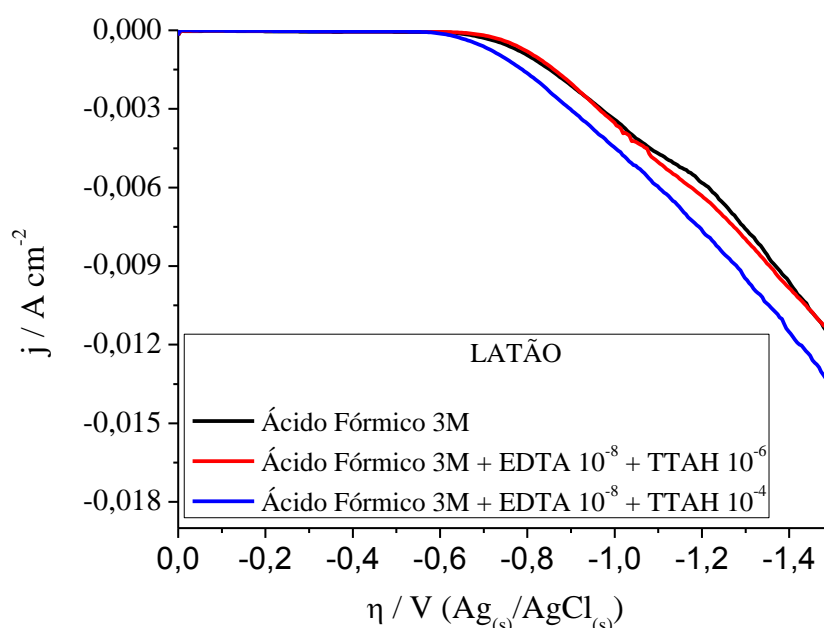


Figura 22 - Curvas de PPC para o latão em ácido fórmico 3 mol L⁻¹, sem e com EDTA+ TTAH.

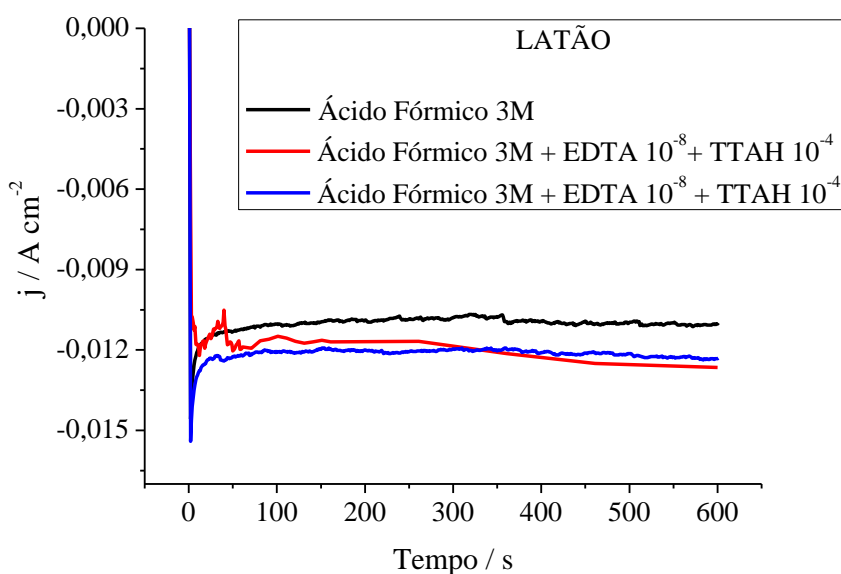


Figura 23 - Curvas de CR para o latão em ácido fórmico 3 mol L⁻¹, sem e com EDTA + TTAH.

Na tabela 10 são apresentados os valores de sobretenção, densidade de corrente, e número de mols produzido de hidrogênio das figuras 22 e 23.

Tabela 10 - Valores médios de η , j , e nH_2 , para o latão com e sem a presença de TTAH e EDTA.

Amostra	η / V	$j / A \text{ cm}^{-2}$	nH_2 / mol
Ácido Formico 3M	0,7	0,01103	$2,85 \cdot 10^{-5}$
Ácido Formico 3M + TTAH 10^{-4} + EDTA 10^{-8}	0,63	0,01233	$3,19 \cdot 10^{-5}$
Ácido Formico 3M + TTAH 10^{-6} + EDTA 10^{-8}	0,7	0,01263	$3,27 \cdot 10^{-5}$

Os resultados apresentados na Tabela 10 mostram que não ocorreu efeito sinérgico entre as amostras. Desta maneira não se torna viável sua correlação.

Na figura 15 e 16 estão são apresentadas as curvas de polarização catódica e cronoamperimetria para o cobre na presença e ausência de EDTA + TTAH.

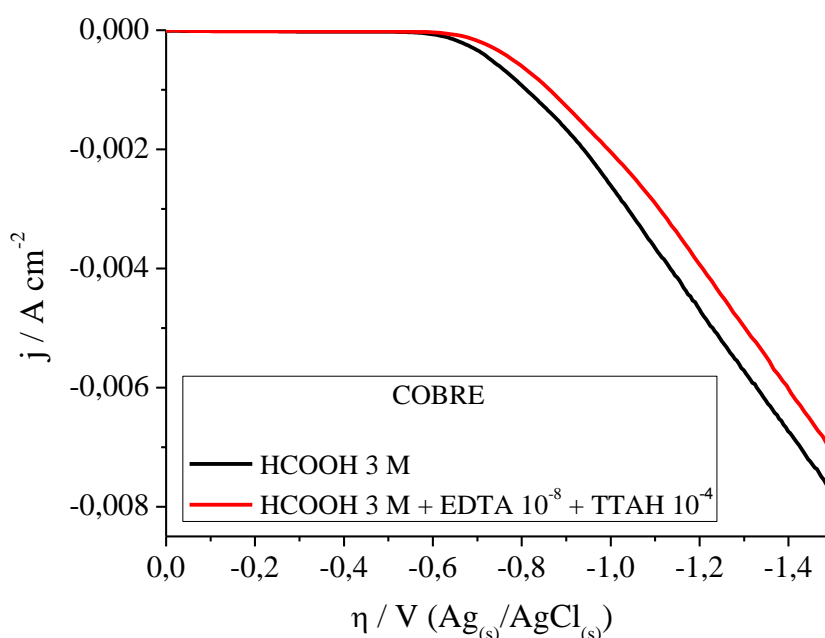


Figura 24 - Curvas de PPC para o cobre em ácido fórmico 3 mol L^{-1} , sem e com EDTA $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ + TTAH $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

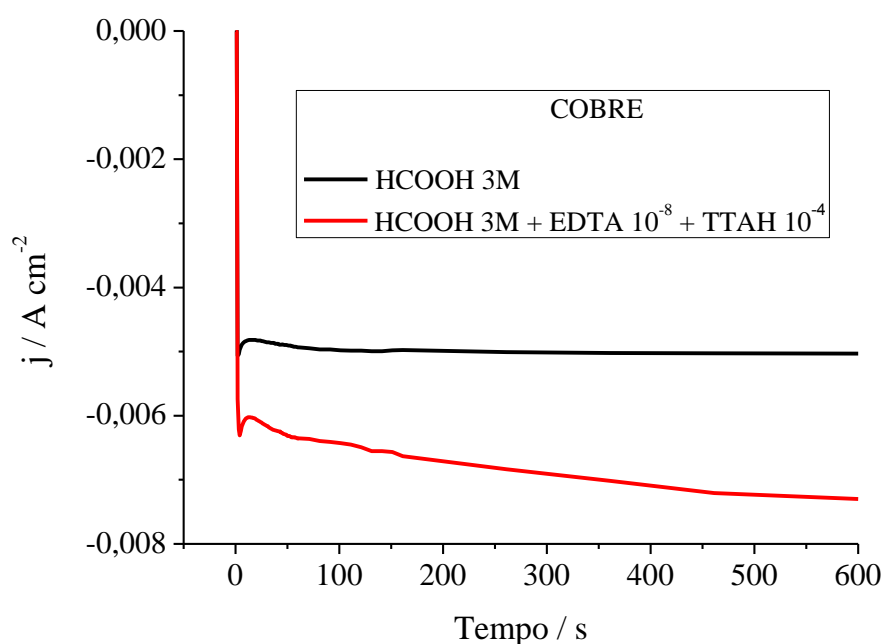


Figura 25 - Curvas de cronamperimetria para o cobre em ácido fórmico 3 mol L⁻¹, sem e com EDTA 10⁻⁸ mol L⁻¹ + TTAH 10⁻⁴ mol L⁻¹.

Na tabela 11 são apresentados os valores de sobretensão, densidade de corrente e número de mols produzido de hidrogênio.

Tabela 11 - Valores médios de j , e nH_2 , para o cobre com e sem a presença de TTAH e EDTA.

Amostra	η / V	$j / A \text{ cm}^{-2}$	nH_2 / mol
Ácido Formico 3M	0,63	0,0052	$1,61 \cdot 10^{-5}$
Ácido Formico 3M + TTAH 10 ⁻⁴ + EDTA 10 ⁻⁸	0,7	0,0072	$2,17 \cdot 10^{-5}$

Os resultados apresentados na Tabela 12 mostram que ocorreu efeito sinérgico do ensaio se comparado ao ácido fórmico três mol L⁻¹, entretanto não acontece este efeito em relação a curva com somente TTAH 10⁻⁴ (figura 14).

Nas figuras 26, 27 e 28 são apresentados os diagramas de impedância eletroquímica, para os metais latão, cobre e platina, respectivamente.

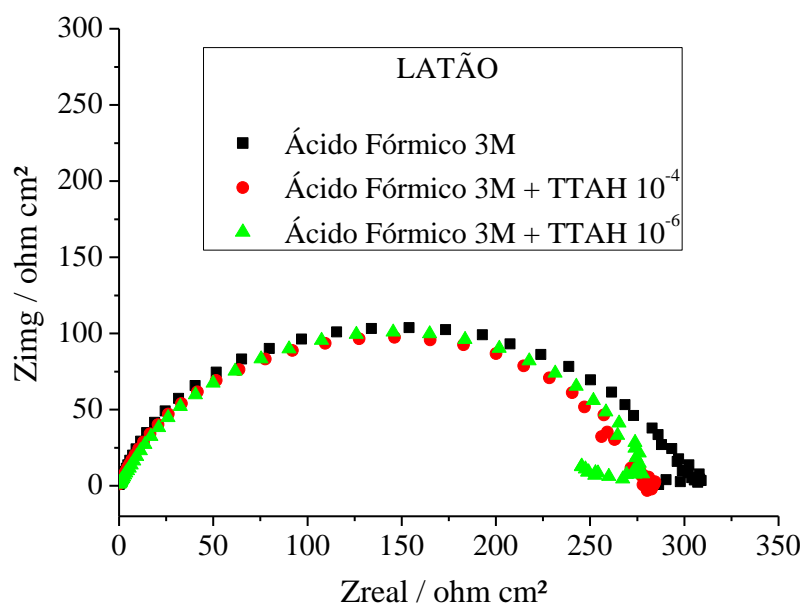


Figura 26 - Diagramas de EIE tipo de Nyquist para o latão polido com lixa #320, em $\text{HCOOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{TTAH}] = 10^{-4}$ e 10^{-6} mol/L.

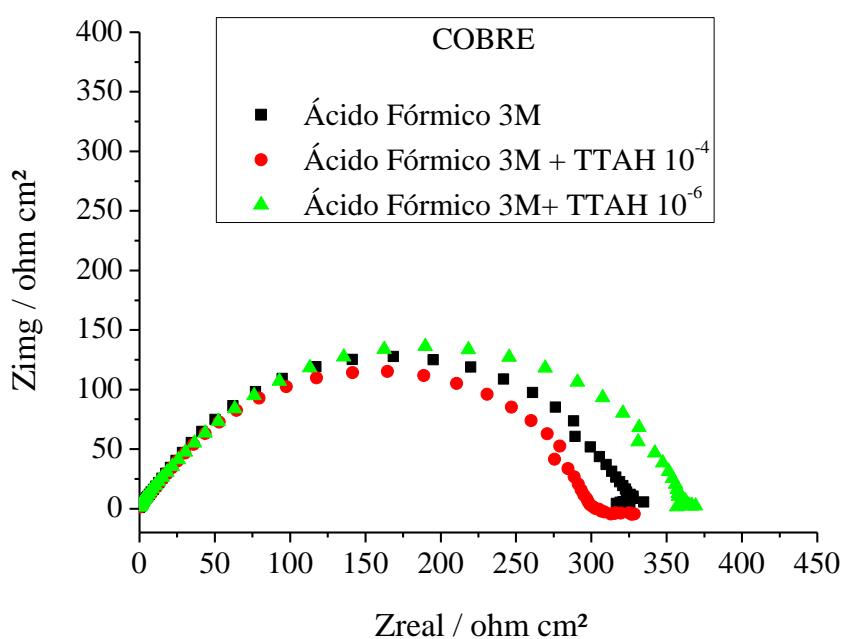


Figura 27 - Diagramas de EIE tipo de Nyquist para o cobre polido com lixa #320, em $\text{HCOOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{TTAH}] = 10^{-4}$ e 10^{-6} mol/L.

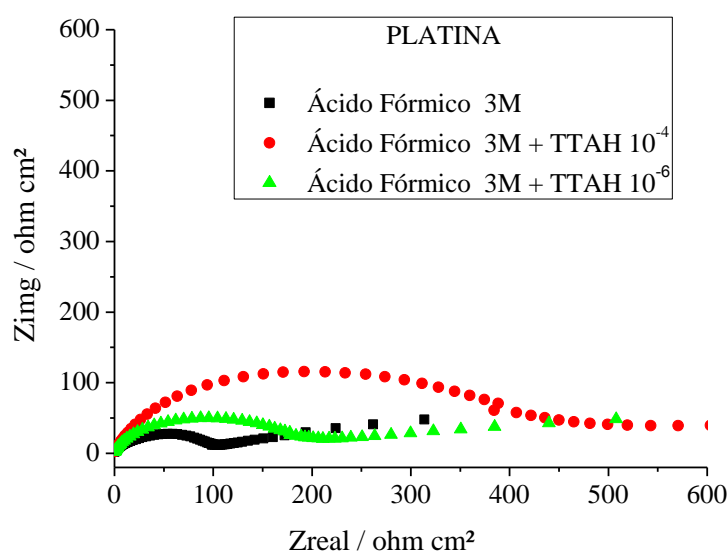


Figura 28 - Diagramas de EIE tipo de Nyquist para a platina polida com lixa #320, em $\text{HCOOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{TTAH}] = 10^{-4}$ e 10^{-6} mol/L .

As impedâncias eletroquímicas foram realizadas no potencial de desprendimento de hidrogênio, desta maneira, sugere-se que o menor semi-círculo possui uma resistência mais baixa a reação de desprendimento de hidrogênio, favorecendo a mesma. Os semi-círculos maiores possuem uma cinética mais lenta, ou seja, uma resistência maior a reação de desprendimento. Esses resultados concordam as cronoamperimetrias realizadas das figuras, 13, 14 e 15. As resistências dos arcos de impedância para o latão $300 \pm 25 \text{ ohm cm}^2$ e para o cobre $325 \pm 25 \text{ ohm cm}^2$ não apresentam uma variação significativa, corroborando com os resultados da tabela 8, onde se observou que as densidades de corrente são da mesma ordem de grandeza.

4.3 Eletrodo de disco rotatório (EDR)

Para os ensaios de eletrodo e disco rotatório, foi escolhido o eletrodo de latão, pois apresentou maiores valores de j , quando comparado ao cobre. Os resultados são apresentados nas figuras 29, 30 e 31.

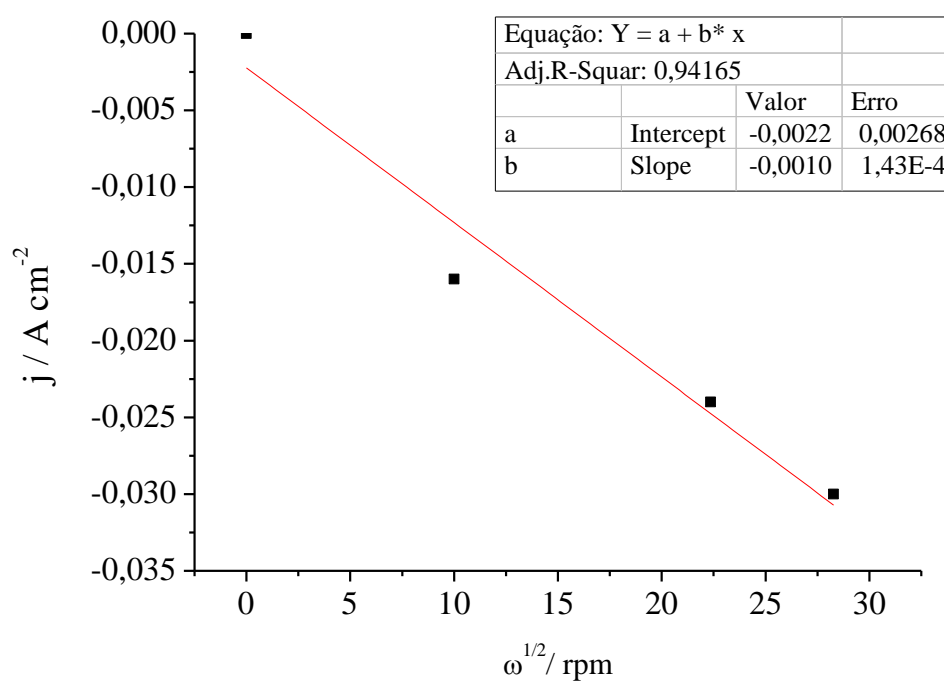


Figura 29 – Variação da densidade de corrente (j) pela raiz quadrada da frequência de rotação do EDR para o latão imerso em ácido fórmico 3 mol L^{-1} com TTAH $10^{-4} \text{ mol/L}^{-1}$.

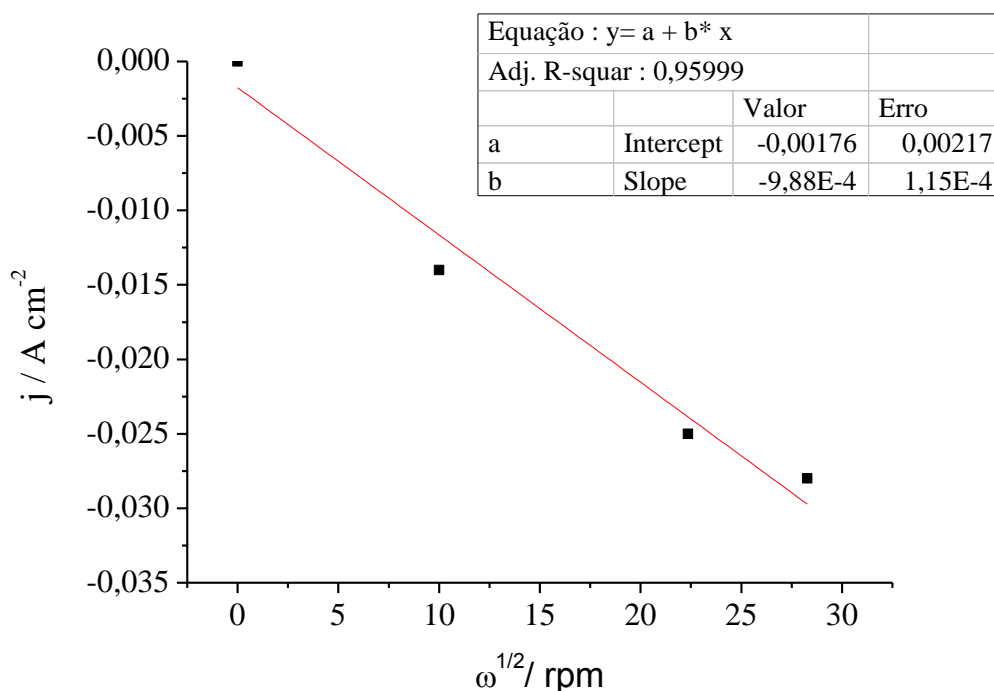


Figura 30 - Variação da densidade de corrente (j) pela raiz quadrada da frequência de rotação do EDR para o latão imerso em ácido fórmico 3 mol L^{-1} com TTAH $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

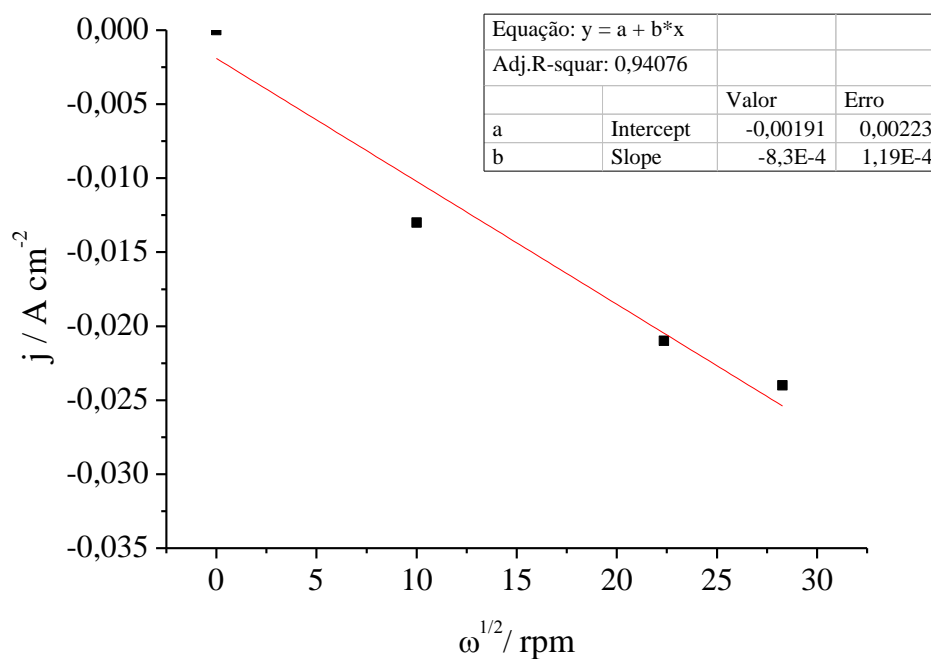


Figura 31 - Variação da densidade de corrente (j) pela raiz quadrada da frequência de rotação do EDR para o latão imerso em ácido fórmico 3 mol L^{-1} com EDTA $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

De acordo com as figuras 29, 30 e 31 é linear a relação entre a corrente limite e raiz a quadrada da rotação do eletrodo. A convecção forçada causa uma diminuição importante no efeito de difusão, assim, pode-se dizer que velocidade da reação é dependente do processo difusional (CERVINI, 2006; GALLINA, 2014). Quanto maior a

rotação empregada no EDR maior a produção de gás hidrogênio, ou seja, em rotações maiores o $H_{2(ads)}$ é dessorvido da superfície liberando os sítios ativos dos metais e conseqüentemente aumentando a geração de gás hidrogênio (DA COSTA et al., 1993; GALLINA, 2014).

4.4 Estudo da influência da concentração do tolitriazol e do ácido fórmico para a geração de gás hidrogênio.

Para um estudo minucioso da influência da concentração do tolitriazol e da concentração do ácido fórmico na reação de desprendimento de hidrogênio para o metais latão e cobre, foi realizado um delineamento experimental 2^3 , com 11 ensaios, sendo 2 repetições do ponto central. Os fatores avaliados foram:

- Concentração de HCOOH (mol L^{-1}): 2; 3; 4.
- Concentração de TTAH: 10^{-3} ; 10^{-4} ; 10^{-5} mol L^{-1} .

A resposta avaliada por este experimento foi a densidade de corrente estável obtida nos ensaios de cronoamperometria em uma $\eta = -1,5$ V vs. Ag(s)/AgCl(s).

- Latão

Os resultados referentes às polarizações potenciodinâmicas catódicas são apresentados na figura 32.

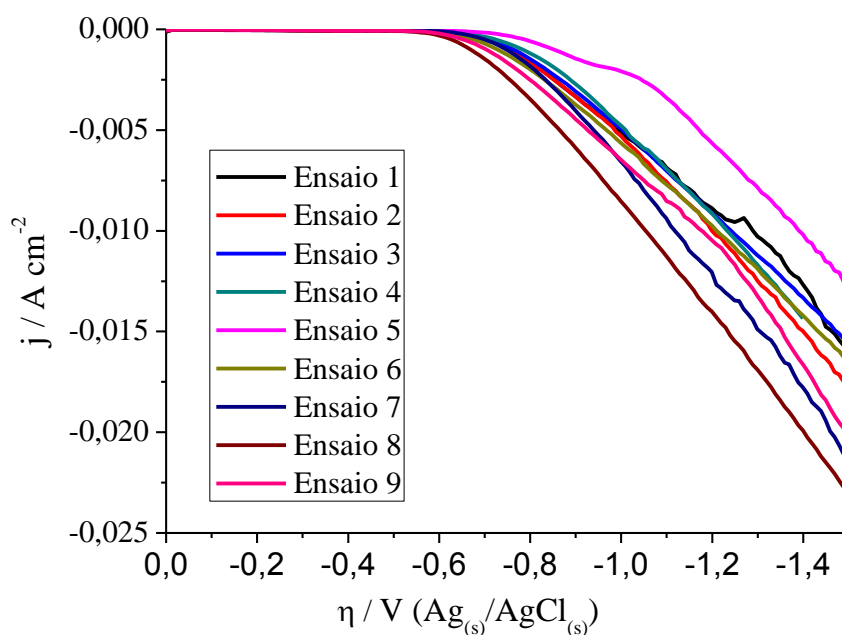


Figura 32 - Curvas PPC para o latão previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.

As curvas de PPC da figura 23 demonstraram que para os 9 ensaios a sobretensão da reação de desprendimento do hidrogênio não se alterou significativamente, com valor próximo a $-0,700$ V, entretanto a densidade teve variações bruscas, indicando diferentes quantidade de hidrogênio produzidas. Foram realizados ensaios cronoamperometricos para os ensaios, com $\eta = -1,5V$, com os resultados apresentados na figura 33.

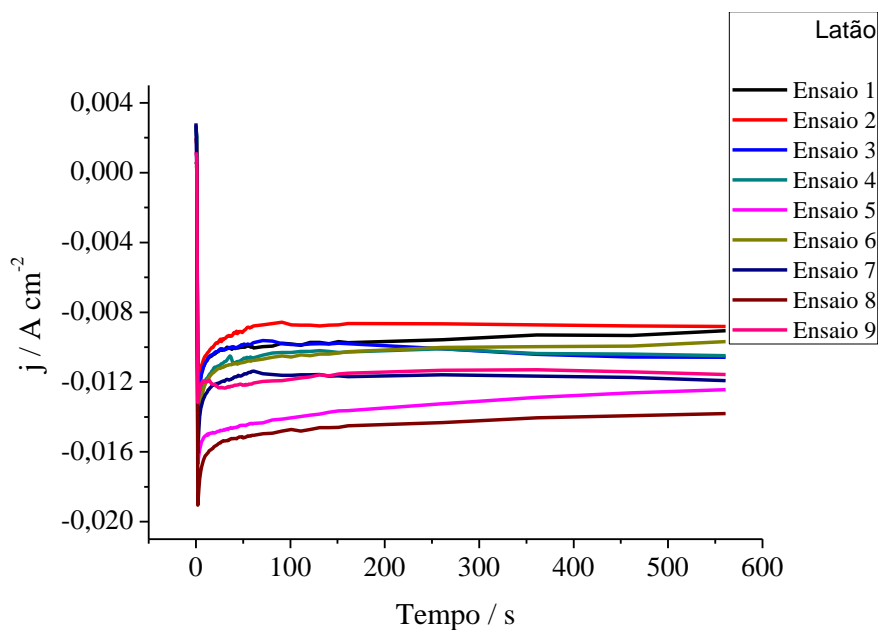


Figura 33 - Curvas de CR para o latão previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.

Na tabela 12 são apresentados os resultados de densidade de corrente do delineamento experimental para o latão.

Tabela 12 - Planejamento fatorial 2^3 , para as variáveis: concentração de HCOOH e TTAH.

Experimentos	Variáveis independentes		Densidade de corrente ($A\ cm^{-2}$)
	X_1	X_2	Y
1	1	-1	0,01218
2	0	-1	0,01062
3	-1	-1	0,01055
4	1	0	0,01492
5	0	0	0,01232
6	-1	0	0,00966
7	1	1	0,01777
8	0	1	0,01383
9	-1	1	0,00115
10	0	0	0,01243
11	0	0	0,01294

Variáveis Independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	1
X_1 =Concentração de Tolitriazol	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
X_2 = Concentração de Ácido Fórmico	2	3	4

A partir dos resultados obtidos dos ensaios de cronoamperometrias o programa estatístico forneceu dados referentes à ANOVA do modelo quadrático apresentados na tabela 13.

Tabela 13 –Análise dos efeitos principais (ANOVA) para a densidade de corrente do latão a partir do planejamento fatorial.

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Interceptação/ Modelo	$*1,26.10^{-2}$	0,000067
X_1 – Concentração de TTAH	$*4,37.10^{-3}$	0,003739
X_2 – Concentração de ácido fórmico	$*3,26.10^{-3}$	0,006679
X_1^2	^(NS) $-2,84.10^{-4}$	0,302855
X_2^2	^(NS) $-2,84.10^{-4}$	0,392304
$X_1.X_2$	$*2,29.10^{-3}$	0,019901
Desvio Padrão:	R²:	Erro padrão:
	0,9707	$1,00.10^{-6}$

* Significativo em nível de 5%. ^(NS) Não significativo em nível de 5%

Observa-se na tabela 13 que o *p*-valor foi igual a 0,000067, o que indica que este modelo foi significativo considerando 95% de confiança. De acordo com Bisht (2013), para se obter um bom ajuste do modelo aos dados experimentais o valor do R^2 deve ser superior a 80%. O modelo para este planejamento experimental é representado por uma equação e como o valor de R^2 obtido foi de 97,07% e o *p*-valor é significativo, a equação que descreve o modelo é preditiva nos limites estudados.

Equação 12 - Equação do modelo quadrático para as variáveis do processo de geração de hidrogênio

$$j (A cm^2) = 1,23 \cdot 10^{-2} + (2,18 \cdot 10^{-3}[TTAH]) + (2,84 \cdot 10^{-4}[TTAH])^2 + (1,63 \cdot 10^{-3}[HCOOH]) + (2,23 \cdot 10^{-4}[HCOOH])^2 + (1,14 \cdot 10^{-3}[HCOOH][TTAH])$$

A superfície de resposta entre as variáveis originais concentração de tolitriazol (mol L^{-1}) e de concentração de ácido fórmico (mol L^{-1}) pode ser observada por meio das curvas de nível apresentadas na figura 34. A figura obtida pelo software Statistica[®] mostra as regiões de contorno da superfície de resposta para a variável dependente, densidade de corrente, obtidas pelo modelo matemático.

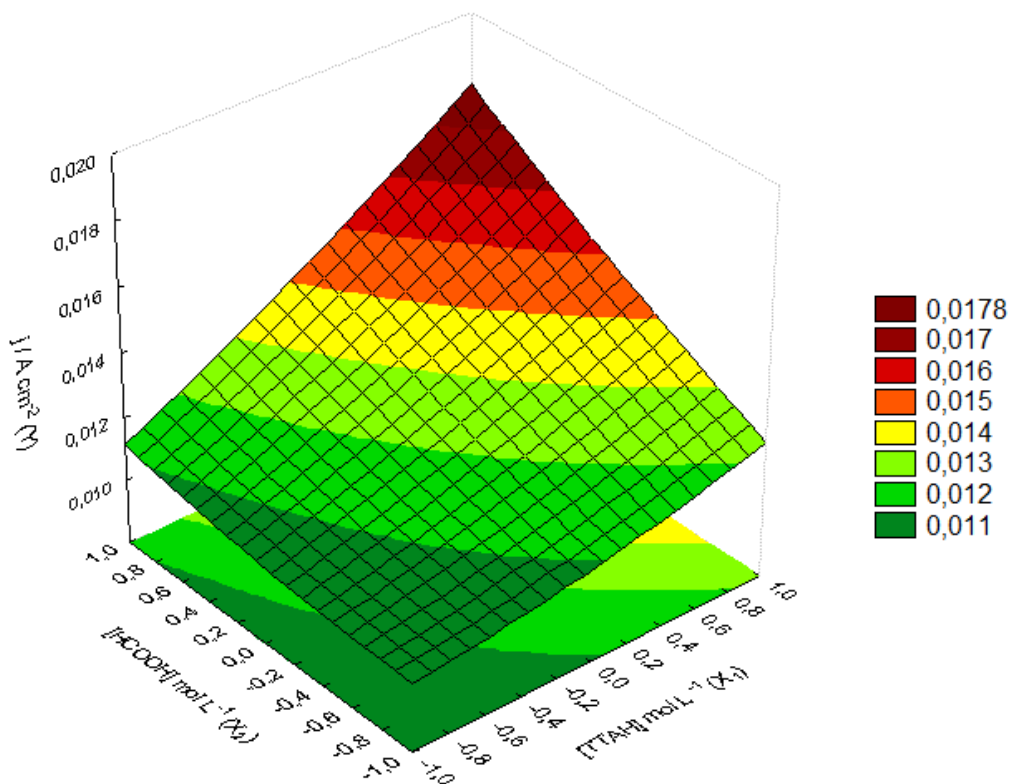


Figura 34 – Superfície de resposta para o planejamento experimental para o latão na presença de TTAH.

Pode-se observar na figura 34 que maiores concentrações de ácido fórmico e maiores concentrações de tolitrizol, contribuem para maiores densidades de correntes. Sendo que o melhor resultado foi obtido foi ácido fórmico 4 mol L^{-1} e TTAH $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em que se obteve uma densidade de corrente de $0,0166 \text{ A cm}^{-2}$.

- Cobre

Os resultados referentes às polarizações potenciodinâmicas catódicas e cronoamperimetrias estão apresentadas nas figuras 35 e 36, respectivamente.

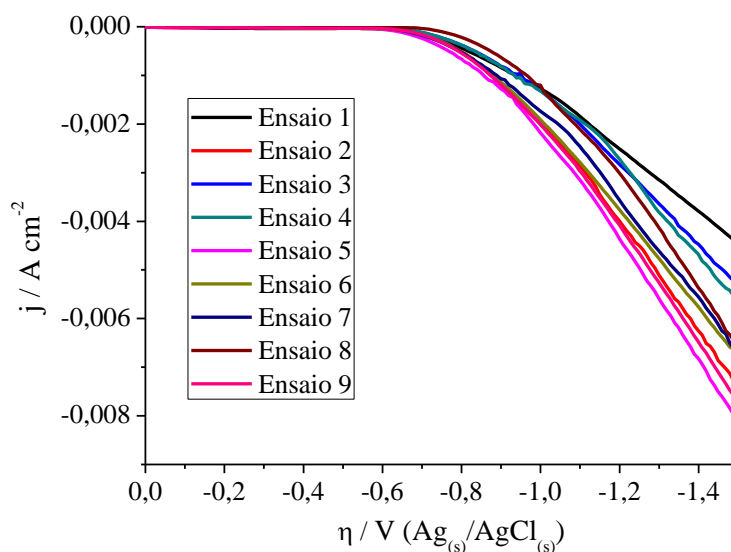


Figura 35 - Curvas PPC para o cobre previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.

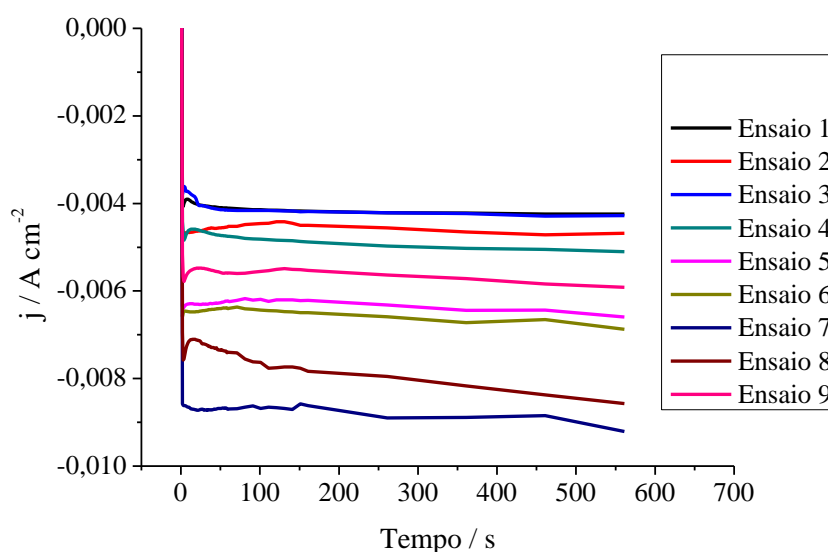


Figura 36 - Curvas de CR para o cobre previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.

Na figura 35 nota-se que não houve grande variação da sobretensão aplicada. Na figura 36 nota-se que existem alguns ensaios que se destacam com relação à densidade de corrente elevada.

A tabela 14 apresenta os resultados de densidade de corrente do planejamento experimental.

Tabela 14 - Planejamento fatorial 2^3 , para as variáveis: concentração de HCOOH e TTAH para o metal cobre.

Experimentos	Variáveis independentes		Dens. de Corrente(A cm ⁻²)
	X ₁	X ₂	Y
1	1	-1	-0,004238
2	0	-1	-0,004565
3	-1	-1	-0,00374
4	1	0	-0,005712
5	0	0	-0,06592
6	-1	0	-0,006798
7	1	1	-0,009078
8	0	1	-0,008471
9	-1	1	-0,005913
10	0	0	-0,06835
11	0	0	-0,05743

Variáveis Independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	1
X ₁ =Concentração de Tolitriazol	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³
X ₂ = Concentração de Ácido Fórmico	2	3	4

Na tabela 15, ANOVA, são apresentados os valores dos efeitos, do p-valor, do R² e o erro padrão.

Tabela 15 - Análise dos efeitos principais (ANOVA) para a densidade de corrente do cobre a partir do planejamento fatorial.

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Interceptação/ Modelo	*6,00.10 ⁻³	0,000827
X ₁ – Concentração de TTAH	(NS) 5,73.10 ⁻⁴	0,328246
X ₂ – Concentração de ácido fórmico	*3,97.10 ⁻³	0,012404
X ₁ ²	(NS) 1,03.10 ⁻³	0,095419
X ₂ ²	(NS) 2,23.10 ⁻⁴	0,583800
X ₁ .X ₂	(NS) 1,49.10 ⁻³	0,112670
	R²:	Erro padrão:
	0,8282	3,00.10 ⁻⁶

* Significativo em nível de 5%. (NS) Não significativo em nível de 5%

Na tabela 15 observa-se pelo *p*-valor abaixo de 0,05, pode afirmar que o modelo escolhido foi significativo em nível de 95% de confiança. Para os fatores e interações, somente o fator X_2 foi significativo, desta maneira pode-se afirmar que a concentração de ácido fórmico é fator determinante para a densidade de corrente. Os demais fatores não influenciam significativamente.

A equação 13 descreve o modelo para este planejamento experimental, válida nos limites estudados.

Equação 13 – Equação do modelo quadrático as variáveis do processo de geração de hidrogênio.

$$j (A cm^2) = 6,54 \cdot 10^{-3} + (2,87 \cdot 10^{-4}[TTAH]) - (1,032 \cdot 10^{-4}[TTAH])^2 + (1,98 \cdot 10^{-3}[HCOOH]) - (2,23 \cdot 10^{-4}[HCOOH])^2 + (74,5 \cdot 10^{-4}[HCOOH][TTAH])$$

Na figura 28 é apresentado a superfície de resposta para o planejamento experimental com as variáveis originais concentração de tolitriazol ($mol L^{-1}$) e de concentração de ácido fórmico ($mol L^{-1}$).

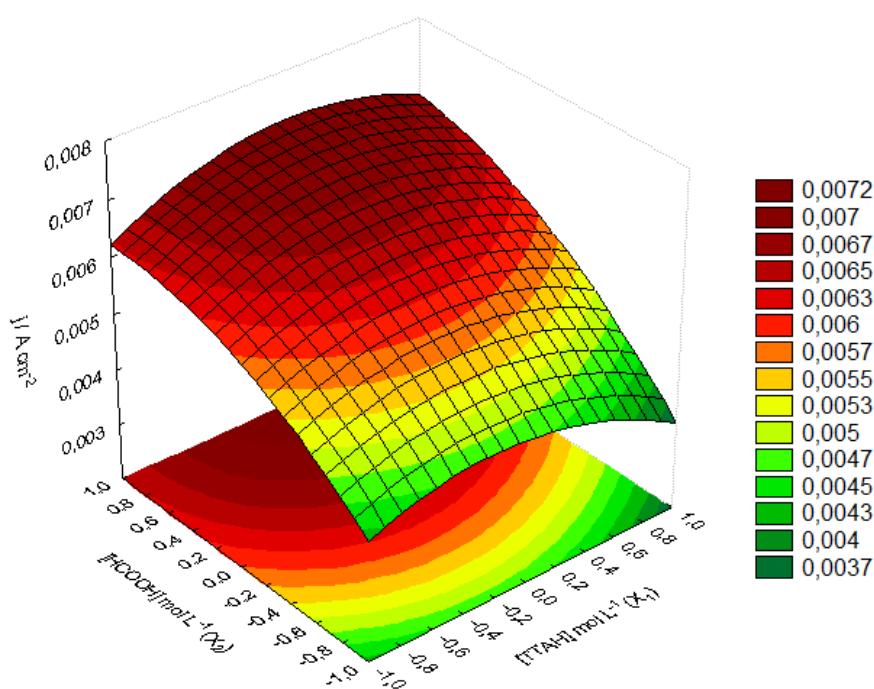


Figura 37 - Superfície de resposta para o planejamento experimental para cobre na presença de TTAH.

De acordo com a figura 28 verifica-se que é possível obter maiores densidades de corrente em concentrações maiores de ácido fórmico e intermediárias de TTAH, ensaio 7.

Para uma tentativa de otimização da produção de hidrogênio foi realizado um novo planejamento fatorial 2^3 , totalizando 11 ensaios, sendo 2 repetições do ponto central, com as variáveis:

- Concentração de HCOOH (mol L^{-1}): 4; 4,25; 4,5.
- Concentração de TTAH: 10^{-3} ; $5 \cdot 10^{-4}$; $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

A resposta avaliada por este experimento foi a densidade de corrente estável obtida nos ensaios de cronoamperometria em uma $\eta = -1,5 \text{ V vs. Ag(s)/AgCl(s)}$.

➤ Latão

Nas figuras 38 e 39 estão apresentadas as curvas de polarização e cronoamperometricas para os 9 ensaios da otimização.

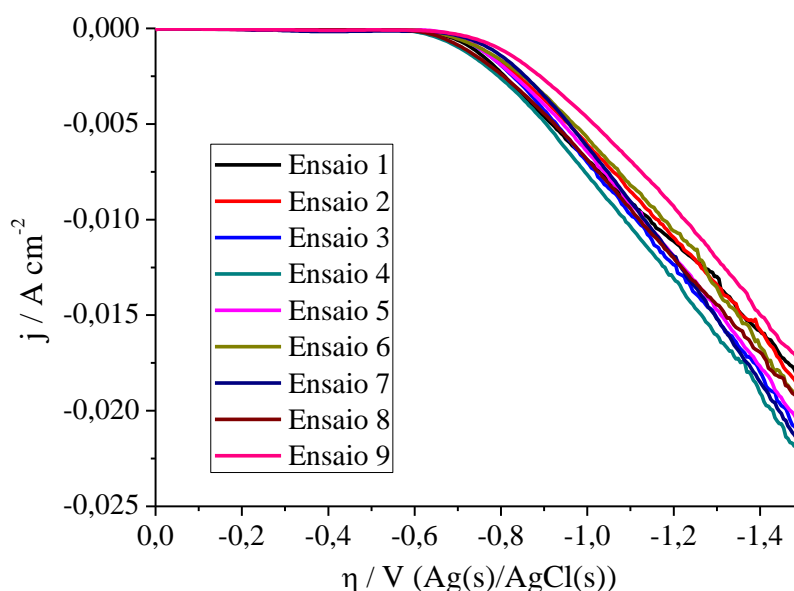


Figura 38 - Curvas PPC para o latão previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.

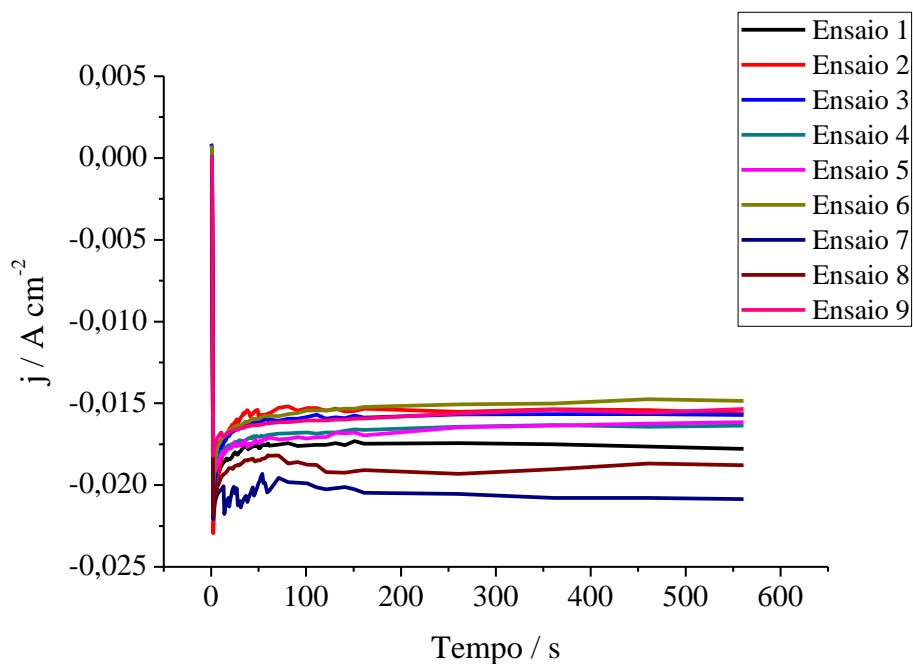


Figura 39 - Curvas de CR para o cobre previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.

Os resultados de densidade de corrente obtidos através da figura 39 são apresentados na tabela 16.

Tabela 16 - Planejamento fatorial 2^3 , para as variáveis: concentração de HCOOH e TTAH.

Experimentos	Variáveis independentes		Dens. de Corrente (A cm ⁻²)
	X ₁	X ₂	Y
1	1	-1	0,017756
2	0	-1	0,015858
3	-1	-1	0,015727
4	1	0	0,016452
5	0	0	0,016020
6	-1	0	0,014855
7	1	1	0,020820
8	0	1	0,018780
9	-1	1	0,015345
10	0	0	0,01644
11	0	0	0,01632

Variáveis Independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	1
X ₁ =Concentração de Tolitriazol	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
X ₂ = Concentração de Ácido Fórmico	4	4,25	4,5

Na tabela 25 são apresentados os dados referentes à valores dos efeitos da superfície de resposta para o modelo.

Tabela 17 - Análise dos efeitos principais (ANOVA) para a densidade de corrente do latão a partir do planejamento fatorial.

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Interceptação/ Modelo	* $1,69.10^{-2}$	0,000016
X_1 – Concentração de TTAH	* $3,03.10^{-3}$	0,003373
X_2 – Concentração de ácido fórmico	* $1,87.10^{-3}$	0,008798
X_1^2	^(NS) $2,36.10^{-4}$	0,224327
X_2^2	* $-1,42.10^{-3}$	0,008972
$X_1.X_2$	* $1,72.10^{-3}$	0,015401
	R²:	Erro padrão:
	0,9068	$1,00.10^{-6}$

* Significativo em nível de 5%. ^(NS) Não significativo em nível de 5%

Na tabela 17 observa-se que o modelo proposto foi significativo em nível de 5%, pois o p-valor é 0,000016. De acordo com Maia, (2014) para bom ajuste do modelo aos dados experimentais o valor do R^2 deve ser superior a 80%. Somente o fator X_2^2 contribuiu para o decréscimo da densidade de corrente. Como o R^2 obtido foi de 90,68% e o p-valor foi significativo, a equação que descreve o modelo pode ser considerada preditiva para este planejamento experimental (equação 14).

Equação 14 – Equação do modelo quadrático as variáveis do processo de geração de hidrogênio.

$$j (A \text{ cm}^2) = 1,61. 10^{-2} + (1,51. 10^{-3}[TTAH]) - (2,36. 10^{-4}[TTAH])^2 + (9,35. 10^{-4}[HCOOH]) + (142. 10^{-3}[HCOOH])^2 + (8,61. 10^{-4}[HCOOH][TTAH])$$

Na figura 40 é apresentado a superfície de resposta para o planejamento experimental.

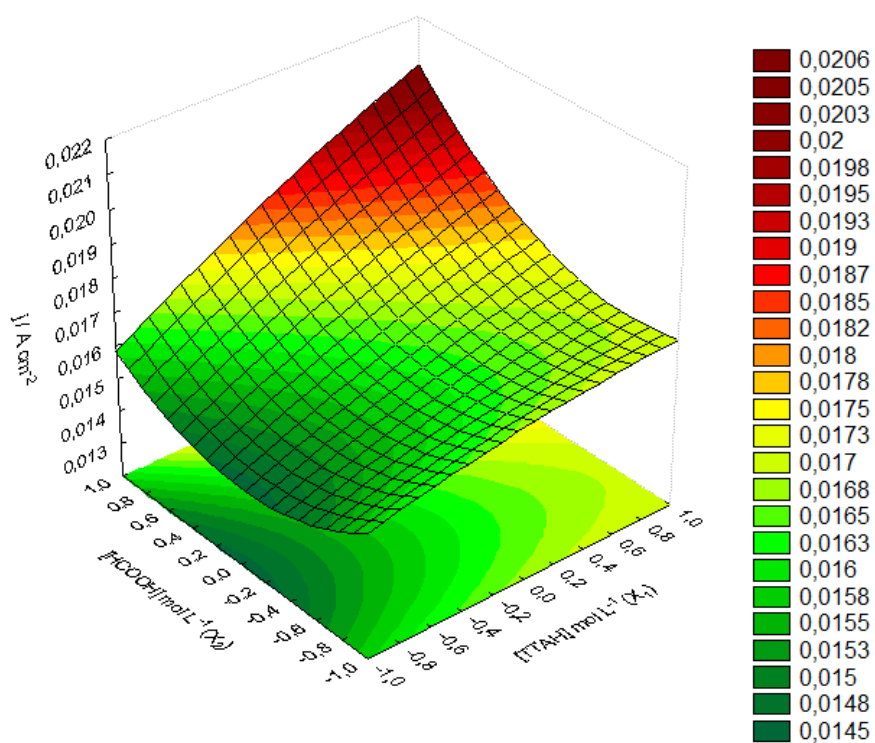


Figura 40 - Superfície de resposta para o planejamento experimental para o latão na presença de TTAH.

De acordo com a figura 40, maiores concentrações de ácido fórmico $4,5\ mol.L^{-1}$, e maiores de tolitriazol $10^{-3}\ mol.L^{-1}$, obtêm-se maiores densidades de corrente.

➤ Cobre

Os resultados referentes às polarizações potenciodinâmicas catódicas e curva cronoamperiométrica estão apresentados nas figuras 41 e 42 respectivamente.

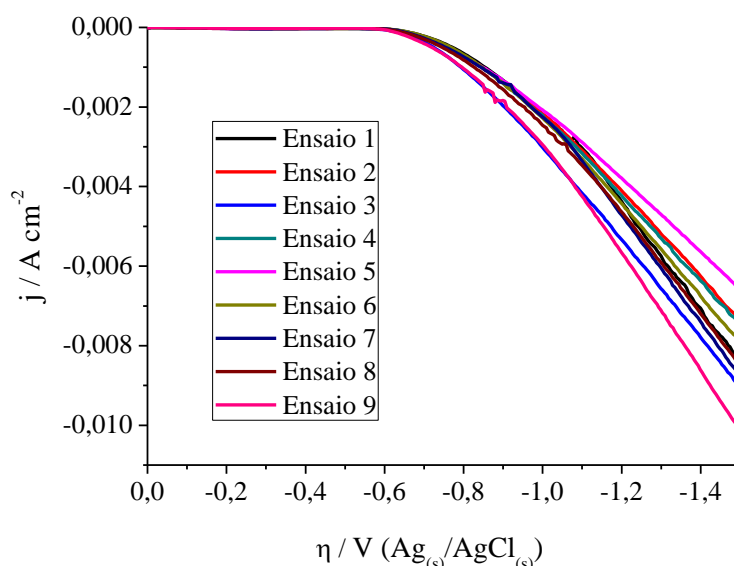


Figura 41 - Curvas PPC para cobre previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.

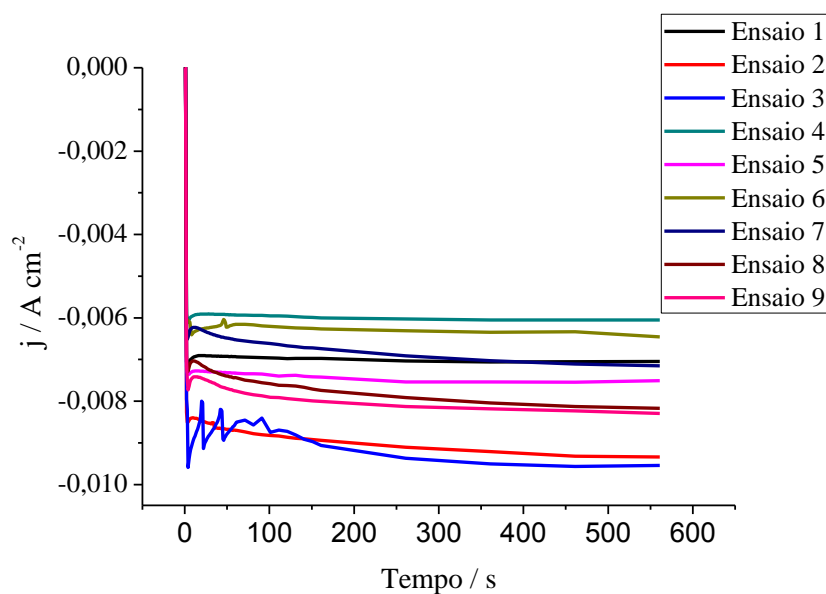


Figura 42 - Curvas de CR para o cobre previamente polido com lixa de SiC #320 para os ensaios de 1 a 9 do planejamento experimental.

Observa-se na figura 41, que não houve catálise em relação a potencial de despreendimento de hidrogênio. Os valores de densidades de corrente obtidos nas curvas cronamperiométricas foram tratados estatisticamente.

A tabela 18 apresenta os resultados de densidade de corrente do planejamento experimental.

Tabela 18 - Planejamento fatorial, para as variáveis: concentração de HCOOH e concentração de TTAH.

Experimentos	Variáveis codificadas		Dens. de Corrente(A cm ⁻²)
	X ₁	X ₂	Y
1	1	-1	0,0068875
2	0	-1	0,009337
3	-1	-1	0,00743
4	1	0	0,006058
5	0	0	0,007518
6	-1	0	0,006366
7	1	1	0,007111
8	0	1	0,0081759
9	-1	1	0,007342
10	0	0	0,007400
11	0	0	0,007814

Variáveis Independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	1
X ₁ =Concentração de Tolitriazol	10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	10 ⁻³
X ₂ = Concentração de Ácido Fórmico	4	4,25	4,5

Na tabela 19 ANOVA é possível observar os valores dos efeitos, do p-valor, R² e erro padrão, para todos os fatores e interações do planejamento.

Tabela 19 - Análise dos efeitos principais (ANOVA) para a densidade de corrente do cobre a partir do planejamento fatorial.

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Interceptação/ Modelo	*7,35.10 ⁻³	0,000083
X ₁ – Concentração de TTAH	(NS) -3,61.10 ⁻⁴	0,174150
X ₂ – Concentração de ácido fórmico	(NS) -3,41.10 ⁻⁴	0,189447
X ₁ ²	*-1,47.10 ⁻³	0,008189
X ₂ ²	*-1,07.10 ⁻³	0,015159
X ₁ .X ₂	(NS) 7,80.10 ⁻⁵	0,541002
	R²:	Erro padrão:
	0,9203	1,0.10 ⁻⁷

* Significativo em nível de 5%. (NS) Não significativo em nível de 5%

A partir da tabela 19 pode-se afirmar que o modelo escolhido foi significativo, pois p-valor foi menor que 0,05%. Somente a interação entre concentração de HCOOH e de TTAH contribuíram para um aumento positivo da densidade de corrente.

O modelo para este planejamento experimental pode ser representado por uma equação que pode ser utilizada na previsão do valor de densidade de corrente que seria obtida com valores dos fatores diferentes, porém só é válida nos limites estudados.

Equação 15 - Equação do modelo quadrático as variáveis do processo de geração de hidrogênio.

$$j \text{ (A cm}^2\text{)} = 7,62 \cdot 10^{-3} - (1,8 \cdot 10^{-3}[TTAH]) - (1,47 \cdot 10^{-3}[TTAH])^2 - (1,70 \cdot 10^{-3}[HCOOH]) + (1,07 \cdot 10^{-3}[HCOOH])^2 + (7,8 \cdot 10^{-5}[HCOOH][TTAH])$$

Na figura 43 é apresentado a superfície de resposta para o planejamento experimental.

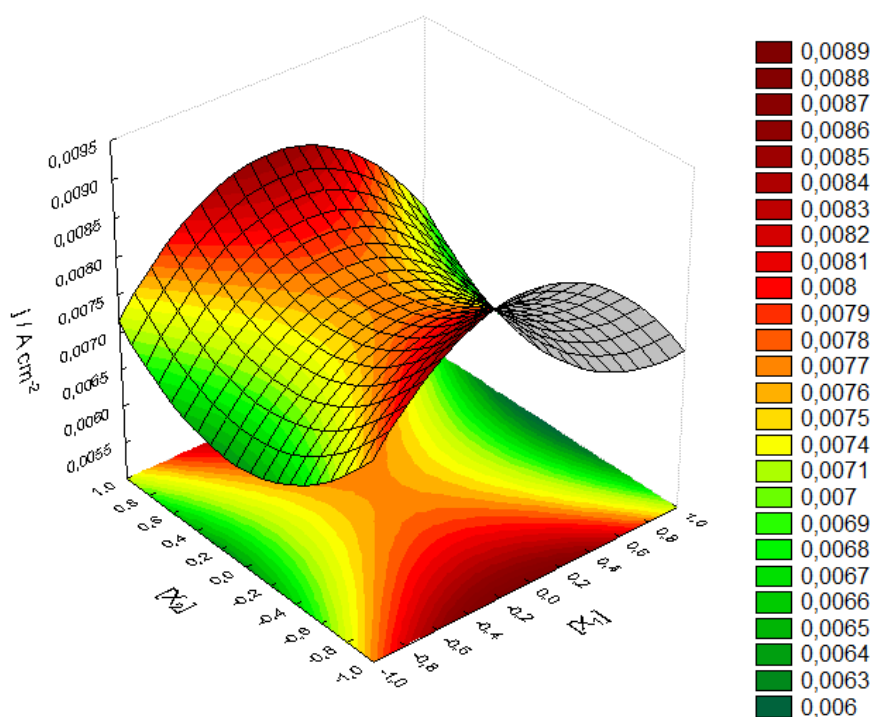


Figura 43 - Superfície de resposta para o planejamento experimental para o cobre na presença de TTAH.

Observa-se na superfície de resposta obtida (na figura 43), que podem existir duas respostas possíveis para otimização das variáveis X_1 e X_2 em relação a resposta de densidade de corrente para o cobre. As melhores condições encontradas para a concentração de tolitriazol foi de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e a para concentração de ácido fórmico, foi de 4 mol L^{-1} ou $4,5 \text{ mol L}^{-1}$, pois j são muito próximas. Porém quando a concentração de ácido fórmico é de 4 mol L^{-1} os valores de densidade de corrente são relativamente maiores conforme pode ser observado nas curvas de cronoamperimetria (Fig. 42)

4.5 Análise econômica da produção de hidrogênio utilizando latão, cobre e platina.

Para o estudo de viabilidade financeira foi realizada uma pesquisa para se obter o preço médio da energia, cujo valor é de 0,4231 reais por kWh, este valor sem impostos (ANEEL, 2015). Para este cálculo, também foram considerados os resultados referentes às curvas de PPC em densidade de corrente fixa em 2 mA cm^{-2} , assim foi utilizado a sobretensão de cada material nas melhores condições obtidas nos itens e 4.4 deste capítulo e na solução padrão de HCCOH 3 mol L^{-1} .

Na tabela 20 são apresentados os custos referentes à produção de gás hidrogênio para os meios e materiais estudados em 1 hora de funcionamento da célula de eletrólise.

Tabela 20 – Valores de custo e potência média para os sistemas estudados, considerando-se 1 hora de funcionamento e um valor de $j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$.

Eletrodo	Potência ($10^{-3} \text{ W cm}^{-2}$)	Custo ($10^{-6} \text{ R\$ cm}^{-2}$)
Em HCOOH 3 mol L^{-1}		
Cobre	2,08	1,02
Latão	1,8	0,88
Platina	1,4	0,68
Em HCOOH 4 mol L^{-1} + [TTAH] = $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$		
Cobre	2,0	0,98
Em HCOOH $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ + [TTAH] = $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$		
Latão	1,7	0,83

Observa-se na tabela 20, que o custo da platina ($0,98 \cdot 10^{-6} \text{ R\$ cm}^{-2}$) é menor quando comparado aos outros metais, isso ocorre devido potencial de despredimento de hidrogênio da platina ser mais baixo ($-0,3\text{V}$) do que para o latão e o cobre ($\pm 0,7 \text{ V}$). Entretanto, o preço por Kilograma da platina é maior, R\$ 106.597,10 reais, enquanto que para o latão e cobre, está em torno de 10 a 20 reais. Em seguida, vem o latão em meio de HCOOH $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ + [TTAH] = $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com um custo de $0,83 \cdot 10^{-6} \text{ R\$ cm}^{-2}$, 22% mais elevado que a platina.

5. CONCLUSÕES

- Pode-se produzir hidrogênio utilizando soluções de ácido fórmico e eletrodos metálicos, de cobre e latão, de menor custo do que a platina;
- O tratamento na superfície metálica com lixa #320 obteve os melhores resultados de densidade de corrente para reação de desprendimento de hidrogênio;
- O tolitriazol na concentração de 10^{-4} mol L⁻¹ contribuiu para os eletrodos de latão e cobre uma maior produção de hidrogênio;
- O etilenodiamino na concentração de 10^{-8} mol L⁻¹ contribuiu para o eletrodo de latão e cobre uma maior produção de hidrogênio;
- Não se verifica efeito sinérgico entre o tolitriazol e o etilenodiamino.
- A concentração de ácido fórmico 4 mol L⁻¹ e TTAH $5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ foi a melhor resposta para o cobre no planejamento experimental .
- A concentração de ácido fórmico 4,5 mol L⁻¹ e TTAH 10^{-3} mol L⁻¹ foi a melhor resposta para o latão no planejamento experimental.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, R. D. A. Calor de combustão de blendas do tipo diesel/biodiesel e diesel/bio-óleo. Tese de *M. Sc.* IQ/UnB, Brasília, DF, Brasil, 2009.

ANDRADE, R. V. **Gaseificação da Biomassa: Uma análise Teórica e Experimental.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, 2007.

ARIMI, M. M.; KNODEL, J.; KIPROP, A.; NAMANGO, S. S.; ZHANG, Y.; GEIBEN, S. U.; Strategies for improvement of biohydrogen production from organic- rich wastewater: a review. **Biomass and Bioenergy**, v. 75, p.101-118, 2015.

ASADULLAH, M. Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.40, p.118-132, 2014.

AZWAR, M. Y.; HUSSAIN, M. A.; ABDUL-WAHAB, A. K.; Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: A review. **Renewable and Sustainable Energy Process**, v.31, p.158-173, 2014.

BARREIROS, R. C. S; BARREIROS, S. C. S.; et al. Reator de dissociação molecular pelo processo de eletrólise para produção de hidrogênio. WO2013155577, 2013.

BATISTA, A. P.; AMBROSANO, L.; GRAÇA, S.; SOUSA, C.; MARQUES, P. A. S. S.; RIBEIRO, B.; BOTREL, E.; NETO, P.; GOUVEIA, L. Combining urban wastewater treatment with biohydrogen production – An integrated microalgae-based approach. **Bioresource Technology**, v.184, p.230-235, 2015.

BRASIL, Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2013, Rio de Janeiro, 2013.

BI, Y., LU, G. Nano-Cu catalyze hydrogen production from formaldehyde solution at room temperature, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p. 2225-2232, 2008.

BISHT, D.; YADAV, S. K.; DARMWAL, N. S. Computation of interactive effects and optimization of process parameters for alkaline lipase production by mutant strain of *Pseudomonas aeruginosa* using response surface methodology. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 44, n. 1, p. 245-252, 2013.

BURAH, D.; BURUAH, D. C. Modeling of biomass gasification: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 806-815, 2014.

CAPLE, K; KREIDER, P; AUYEUNG, N; YOKOCHI, A. Experimental modeling of hydrogen producing steps in a novel sulfur-sulfur thermochemical water splitting cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 2484-2492, 2015.

CARVALHO, J. F. Combustíveis Fósseis e Insustentabilidade. **Ciência e Cultura**, v. 60, n.3, p.30-33, 2008.

CERVINI, P. **Aplicação de Eletrodos Compósitos a base de Poliureta-Grafite** [Tese de Doutorado em Ciências, Química Analítica]. São Carlos – SP, Brasil: Universidade de São Paulo, USP, 2006.

DA COSTA, S.L.F.A.; AGOSTINHO, S.M.L.; NOBE, K. Rotating Ring-Disk Electrode Studies of Cu-Zn Alloy Electrodeposition in 1M HCl Effect of Benzotriazole. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, p. 3483-3488, 1993.

DA SILVA, M. E.; **Análise Termoquímica de Reformador de Etanol: Produção de Hidrogênio para Acionamento de uma Célula a Combustível do tipo PEM DE 1 kw.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2005.

DAN, M.; MIHET, M.; TASNADI-ASZTALOS, Z.; IMRE-LUCACI, A.; KATONA, G.; LAZAR, M. D. Hydrogen production by ethanol steam reforming on nickel catalysts: Effect of support modification by CeO₂ and La₂O₃. **Fuel**, n.147, p.260-268, 2015.

DAVDA, R. R.; SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; CORTRIGHT, R. D.; DUMESIC, J. A. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. **Environmental**, v. 56, p. 171-186, 2005.

DE ABREU, A. J. **Efeito da adição de CeO₂ no catalisador Ni/Al₂O₃ aplicado as reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono do metano.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Físico-química. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

DE SÁ, L. R. V.; CAMMAROTA, M. C.; LEITÃO, V. S. F. Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia – aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros. *Quimica Nova*, vol. 37, n. 5, p.857-867, 2014.

DE VASCONCELOS, N. **Reforma a Vapor do Metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2006.

DÍAZ, G. C. **Hidrólise e Hidrogênção Simultânea (óleo de soja e de sebo bovino) – efeito do metal suportado.** Tese de doutorado. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

DICKS, A. L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. **Journal of Power Sources**, v. 61, p. 113-124, 1996.

D. Bisht,; S. K. Yadav, N. S. Darmwal, *Brazilian Journal of Microbiology* **44**, 1 (2013) 245-252.

DOMENICO, M. **Gaseificação do Carvão Mineral Brasileiro na Presença de Ortossilicato de Lítio Visando a Produção aumentada de hidrogênio.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

ESPARTA, A.; LUCON, O.; UHLIG, A. Energia Renovável no Brasil. In: ANAIS DO X CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA. v. IV, p. 2221 – 2231. Rio de Janeiro, 2004.

FINSGAR, M.; MILOSEV, I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3 benzotriazole: A review. **Corrosion Science**. v. 55, p.2737-2749, 2010.

GALLINA, A.L.; DIAS, B.V.; RODRIGUES, P.R.P. Aplicação de aços inoxidáveis na geração de hidrogênio como combustível. **Rev.Virtual Química**. v. 6, p. 224-234, 2014.

A. L. GALLINA. **Produção de Gás Hidrogênio Utilizando Glicerina e Eletrodos Metálicos de Baixo Custo** [Tese de Doutorado em Química, Físico-química, Eletroquímica]. Guarapuava – PR, Brasil: Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO, 2014.

GHIMIRE, A.; FRUNZO, L.; PIROZZI, F.; TRABLY, E.; ESCUDIE, R.; LENS, P. N. L.; ESPOSITO. A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by – products. *Applied Energy*, v. 144, p.73-95, 2015.

GHIMIRE, A.; FRUNZO, L.; PONTINI, L.; D'ANTONIO, G.; LENS, P. N. L.; ESPOSITO, G.; PIROZZI, F. Dark fermentation of complex waste biomass for biohydrogen production by pre-treated thermophilic anaerobic digestate. **Journal of Environmental Management**, vol. 152, p. 43-48, 2015.

GOLDEMBERG, J.; LUCCON, O. Energia e meio ambiente no Brasil. In: ESTUDOS AVANÇADOS. São Paulo: v. 21, n.59, p.7-20, 2007.

GRUNWALDT, J, D.; MOLENBROEK, A.M.; TOPSØE, N-Y.; TOPSØE, H.; CALUSEN. B.S. In Situ Investigations of Structural Changes in Cu/ZnO Catalysts. **Journal of Catalysis**, 194, 452–460, 2000.

GUO, W.L.; LI, L.; LI, L. L.; TIAN, S.; LIU, S. L.; WU, Y. P. Hydrogen production via electrolysis of aqueous formic acid solutions, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, ed.16, 2011, p. 9415-9419.

HOLZLE, L. R. B. **Comportamento eletroquímico do alumínio em misturas etilenoglicol-água. Efeito da adição de agentes quelantes.** Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

HOU, T.; ZHANG, S.; CHEN, Y.; WANG, D.; CAI, W. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 44, p. 132-144, 2015.

HUANG, C. Electrochemical method for producing and storing hydrogen by the redox of zinco and water, United States Patent US2008/0190781, 2008.

IQBAL, M.; AZAM, M.; NAEEM, M.; KHWAJA, A. S.; ANPALAGAN, A. Optimization classification, algorithms and renewable energy: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 640-654, 2014.

WANG, Z; PING, Y; YAN, J; WANG, H; JIAN, Q. Hydrogen generation from formic acid decomposition at room temperature using a NiAuPd alloy nanocatalyst. *Hydrogen Energy*, v. 39, p.4850-4856, 2014.

JUNHUA J.; KUCERNAK, A. Nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 520, p. 64-70, ISSN 1572-6657, 2002.

KIM, D.; KWAK, B. S.; MIN, B. K.; KANG, M. Characterization of Ni and W co-loaded SBA-15 catalyst and its hydrogen production catalytic ability on ethanol steam reforming reaction. **Applied Surface Science**, n. 332, p. 736-746, 2015.

KIM, H. D.; KIM, T.W.; PARK, H. J.; JEONG, K. E.; CHAE, H. J.; JEONG, S. Y.; LEE, C. H.; KIM, C. U. Hydrogen production via the aqueous reforming of ethylene glycol over platinum-supported ordered mesoporous carbon catalysts: Effect of structure and framework-configuration. **International Journey of Hydrogen**, v.37, p. I2187- I2197, 2012.

LAMY, C.; DEVADAS, A.; SIMOES, M.; COUTANCEAU, C. Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of formic acid in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC). **Science Direct**, v.60, p. 112-120, 2012.

LEHNERT, K; CLAUS, P. Influence of Pt particle size and support type on the aqueous – phase reforming of glycerol. **Catalyses Communications**, v. 9, p.2543- 2546, 2008.

LI, D.; ZENG, L.; L, X.; WANG, X.; MA, H.; ASSABUMRUNGRAT, S.; GONG, J. Ceria-promoted Ni/ SBA-15 catalysts for ethanol steam reforming with enhanced activity and resistance to deactivation. **Applied Catalysis B: Environmental**, n.176, p. 432-541, 2015.

LOGAN, B. Electrohydrogenic reactor for hydrogen gas production. United States Patent US7.922.878, 2011.

LONGO, M. A. V.; LAZZARIN, N.; MIGUEZ, T. A. **Produção Biológica de Hidrogênio**. Florianópolis, 2008. Universidade Federal De Santa Catarina.

MAIA. G. A.; ANTUNES, S. R. M.; NETO, P. H. W.; BORBA S.; COPPO, R. L.; BORSATO, D. Optimisation of the alcoholic fermentation of aqueous jerivá pulp extract. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 36, n.4, p.699-705.

MAIA, T. A.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ - Al₂O₃. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 339-345, 2007.

MALUF, S. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M.; Catalisadores Ni/Al₂O₃ promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano. **Química Nova**, vol. 26, nº.2, p.181-187, 2003.

MARINI, S; SALVI, P; NELLI, P; PESENTI, R; VILLA, M; BERRETTONI, M; ZANGARI, G; KIROS, Y. Advanced alkaline water electrolysis . **Electrochimica Acta**, v. 82, p.384-391, 2012

MEDEIROS, E. F. **Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade 2010-2025**. Centro de Gestão e Estudos Energéticos (CGEE), Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação, CGEE: Brasília, 2010.

MIYAOKA, H; ICHIKAWA, T; KOJIMA, Y. Thermochemical energy storage by water-splitting via redox reaction os alkali metals. **Energy Procedia**, v. 49, p.927-934, 2014.

NEIRA D'ANGELO, M. F.; ORDOMSKY, V.; VAN DER SCHAAF, J.; SCHOUTEN, J. C.; NIJHUIS, T. A. Continuous hydrogen stripping during aqueous phase reforming of sorbitol in a washcoated microchannel reactor with a Pt – Ru bimetallic catalyst. **International Journey of Hydrogen**, v. 39. p. I8069 – I8076, 2014.

NEVES, A. R.; LEAL, V. Energy sustainability indicators for local energy planning: Review of current practices and derivation of a new framework. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n.9, p. 2723-2735, 2010.

NIKOLIC, V. M.; TASIC, G. S.; MAKSIC, A. D.; SAPONJIC, D. P; MIULOVIC, S. M.; KANINSKI, M. P. M. Raising efficiency of hydrogen generation from alkaline water electrolysis e Energy saving. **Science Direct**, vol. 35, p. 12360 – 12373, 2010.

OLIVEIRA, M.F. **Processo de fosfatização a base de ferro II contendo tolitriazol para o aço carbono**. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Programa de Pós Graduação em Química Aplicada, Universidade Estadual do Centro Oeste, 2008.

ONCEL, S.S.; KOSE, A.; FARALONI, C.; IMAMOGLU, E.; ELIBOL, M.; TORZILLO, G.; VADAR SUKAN, F. Biohydrogen production from model microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*: a simulation of environmental conditions for outdoors experiments. **International Journey of Hydrogen Energy**, v. p.1-9, 2015.

PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K. S.; Hydrogen production from steam gasification of Biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review. **Renewable Energy**, v. 66, p.570 – 579, 2014.

PELLEGRINO, R. **Gaseificação de Carvão Mineral com Adição de Vapor e Remoção de H₂S, em leito Fluidizado**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

PEREIRA JUNIOR, A. O.; PEREIRA, A. S.; LA ROVERE, E. L.; BARATA, M. M. L.; VILLAR, S. C.; PIRES, S. H. Strategies to promote renewable energy in Brazil, **Science Direct**, v.15, p.681-688, 2011.

PEREIRA, P. T. S. **Energia Solar Térmica: Perspectivas do Presente e do futuro. Porto, 2010.** Dissertação (Mestrado em Integrado de Engenharia Eletrotécnico e Computadores) – Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto.

PÉREZ, R. S. **Produção de hidrogênio a partir da reforma em fase líquida do glicerol: Avaliação econômica e logística.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2014.

PERKINS, C; WEIMER, A. W. Likely near-term solar-thermal water-splitting technologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, p. 1587-1599, 2004.

PRASAD, R. D.; BANSAL, R. C.; RATURI, A.; Multi-faceted energy planning: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.38, p.686-899, 2014.

PRATES, C. P.T.; PIEROBON, E. C.; DA COSTA, R. C.; DE FIGUEIREDO, R. S. Evolução da oferta e da demanda de gás natural no Brasil. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 24, p. 35-68, set. 2006.

PROFETI, L. P. R.; HABITZHEUTER, F.; ASSAF, E. R. Efeito da adição de Lantânio em catalisadores de Ni/ZrO₂ aplicados na reação de reforma a vapor do etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p.510-515, 2012.

QUITETE, C. P. B.; SOUZA, M. M. V. M. Remoção do Alcatrão de correntes de gaseificação de biomassa: processos e catalisadores. **Química Nova**, v. 37, nº.4, p.689-698, 2014.

RODRIGUES, P. R. P. **O benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico.** Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade de São Paulo. São Paulo, 1997.

ROEB, M; AGRAFIOTIS, C; SATTLER, C. Hydrogen production via thermochemical water splitting. **Compendium of Hydrogen Energy**, p. 319-347, 2015.

ROSSI, F; NICOLINI, A. An experimental investigation to improve the hydrogen by water photoelectrolysis when cyan-chloride is used as sensibilizer. **Applied Energy**, v.97, p. 763-770, 2012.

SAMBUSITI, C.; BELLUCCI, M.; ZABANIOTOU, A.; BENEDUCE, L.; MONLAU, F. Algae as promising feedstocks for fermentative biohydrogen production according to a biorefinery approach: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 44, p.20-36, 2015.

SANTOS, R. K. S.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al₂O₃ aplicados à reação de reforma a vapor de etanol. **Química Nova**, v. 28, n.4, p. 587-590, 2005.

SHAFIEI, S.; SALIM, R. Non-renewable and renewable energy consumption and CO₂ emissions in OECD countries: A comparative analysis. **Energy Police**, v.66, p547-556, 2014.

STEINFELD, A. Solar Hydrogen production via two step water splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reaction. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 611-619, 2002.

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

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C.; Energia, Meio Ambiente e Economia: O Brasil no contexto Mundial. **Química Nova**, v. 32, ed 3, p. 757-767, 2009.

WANG, J.; WAN, W.; Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. **Hydrogen Energy**, v. 34, p. 799-811, 2009.

WANG, Z.; HUANG, H.; LIU, H.; ZHOU, X. Self-sustained electrochemical promotion catalysts for partial oxidation reforming of heavy hydrocarbons. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.7928-7935, 2012.

ZHENG, X., Research on photocatalytic H₂ production from acetic acid solution by Pt/TiO₂ nano particles under UV irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.9033-9041, 2009.

SILVA, Paulo H. Pereira da et al . Emprego do sal di-sódico de edta como padrão no preparo de soluções. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 30, n. 3, p. 574-576, June 2007 .