

**EDUARDA CAROLINA SCHERER HAGEMANN**



**AVALIAÇÃO DO USO DE ELETRODO  
DE AÇO 254 E FILME  $\text{TiO}_2$  NA  
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM  
SOLUÇÕES DE ÁCIDO FÓRMICO E  
ÁGUAS RESIDUAIS**

**GUARAPUAVA -PR  
2023**

**EDUARDA CAROLINA SCHERER HAGEMANN**

**AVALIAÇÃO DO USO DE ELETRODO DE AÇO 254 E FILME  $\text{TiO}_2$  NA PRODUÇÃO DE  
HIDROGÊNIO EM SOLUÇÕES DE ÁCIDO FÓRMICO E ÁGUAS RESIDUAIS**

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

Prof. Dr. André Lazarin Gallina

Orientador

GUARAPUAVA-PR

Catálogo na Publicação  
Rede de Bibliotecas da Unicentro

H142a Hagemann, Eduarda Carolina Scherer  
Avaliação do uso de eletrodo de aço 254 e filme TiO<sub>2</sub> na produção de hidrogênio em soluções de ácido fórmico e águas residuais / Eduarda Carolina Scherer Hagemann. -- Guarapuava, 2023.  
x, 75 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. Área de Concentração: Energias Renováveis, 2023.

Orientador: André Lazzarin Gallina  
Banca examinadora: Paulo Rogério Pinto Rodrigues, Everson do Prado Banczek, Clovis Caetano

Bibliografia

1. Glicerol. 2. Xisto. 3. Energia. 4. Hidrogênio verde. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

CDD 661

EDUARDA CAROLINA SCHERER HAGEMANN

**AVALIAÇÃO DO USO DE ELETRODO DE AÇO 254 E FILME  $\text{TiO}_2$  NA PRODUÇÃO DE  
HIDROGÊNIO EM SOLUÇÕES DE ÁCIDO FÓRMICO E ÁGUAS RESIDUAIS**

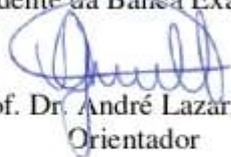
Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 22 de fevereiro de 2024

  
Prof.º Dr.º Clovis Caetano – UFFS  
Banca Examinadora

  
Everson do Prado Banczek  
Banca Examinadora

  
Paulo Rogério Pinto Rodrigues  
Presidente da Banca Examinadora

  
Prof. Dr. André Lazzarin Gallina  
Orientador

GUARAPUAVA-PR

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	viii
LISTA DE EQUAÇÕES .....	ix
<b>RESUMO .....</b>	<b>x</b>
ABSTRACT .....	11
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1 MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA .....</b>	<b>16</b>
<b>3.2 HIDROGÊNIO COMO UMA FONTE DE ENERGIA LIMPA.....</b>	<b>18</b>
<b>3.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO: MÉTODOS E MATÉRIAS-PRIMAS.....</b>	<b>19</b>
<b>3.4 USO DE ÓXIDOS METÁLICOS COMO CATALISADORES NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO .....</b>	<b>24</b>
<b>3.5 RESÍDUOS E A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....</b>	<b>26</b>
<b>4.1 PRODUÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>28</b>
<b>4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS .....</b>	<b>29</b>
4.2.1 Solução de Glicerol 0,5 % .....	29
4.2.2 Solução de Ácido Fórmico .....	29
4.2.3 Solução Efluente Aquoso de Xisto.....	30
<b>4.3 PREPARO DOS ELETRODOS.....</b>	<b>30</b>
<b>4.4 CÉLULA ELETROLÍTICA.....</b>	<b>30</b>
<b>4.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....</b>	<b>31</b>
4.5.1 Potencial de Circuito Aberto Estabilização (OCP).....	31
4.5.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica Catódica (PPC).....	31
4.5.3 Cronoamperometria.....	32
<b>4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....</b>	<b>32</b>
<b>4.7 ANÁLISE DE RAMAN .....</b>	<b>32</b>
<b>4.8 ANÁLISE DE DRX .....</b>	<b>32</b>
<b>4.9 QUANTIFICAÇÃO DO HIDROGÊNIO PRODUZIDO .....</b>	<b>32</b>
<b>4.10 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E ESTUDO ESTATÍSTICO .....</b>	<b>33</b>
<b>4.11 ANÁLISE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO CATALISADOR DE TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>34</b>

	vi
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
5.1 ESTUDO COM CATALISADOR.....	35
5.1.1 Caracterização Do Pó De $TiO_2$ .....	35
5.1.2 Caracterização Dos Eletrodos Com E Sem A Pasta De $TiO_2$ .....	36
5.1.3 Avaliação Da Produção De Hidrogênio Com Catalisador .....	39
5.2 ESTUDO SEM CATALISADOR.....	52
5.2.1 Avaliação Da Produção De Hidrogênio Sem Catalisador .....	54
6. ANÁLISE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO CATALISADOR DE $TiO_2$ .....	68
CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	70
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>72</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Evolução da produção de biodiesel .....	14
<b>Figura 2</b> - Comparação entre a matriz energética mundial e brasileira .....	16
<b>Figura 3</b> - Classificação de hidrogênio em escala de cores .....	19
<b>Figura 4</b> - Matérias-primas e tecnologias de produção de hidrogênio .....	20
<b>Figura 5</b> - Custos de produção de hidrogênio por fonte de produção.....	21
<b>Figura 6</b> - Rotas tecnológicas para produção de hidrogênio .....	24
<b>Figura 7</b> - Síntese de Micropartículas TiO <sub>2</sub> pelo Método Pechini.....	28
<b>Figura 8</b> - Produção da Pasta Aquosa de TiO <sub>2</sub> .....	29
<b>Figura 9</b> - Reator utilizado para produzir hidrogênio .....	31
<b>Figura 10</b> - Aparato utilizado para quantificação da produção de hidrogênio .....	33
<b>Figura 11</b> - Difratoogramas de Raios X para a amostra de TiO <sub>2</sub> .....	36
<b>Figura 12</b> - Espectro de Raman para o filme de dióxido de titânio antes e após a eletrólise .....	37
<b>Figura 13</b> - Imagens de MEV do eletrodo coberto com filme de TiO <sub>2</sub> .....	38
<b>Figura 14</b> - Mapeamento dos elementos Ti e O no eletrodo coberto com a pasta de TiO <sub>2</sub> .....	38
<b>Figura 15</b> - Resultados polarização estudo com catalisador.....	40
<b>Figura 16</b> - Resultados cronoamperometria estudo com catalisador .....	40
<b>Figura 17</b> - Diagrama de Pareto para a sobretensão no estudo com catalisador.....	43
<b>Figura 18</b> - Gráfico de resíduos versus preditos.....	44
<b>Figura 19</b> - Superfície de resposta para a sobretensão no estudo com catalisador .....	45
<b>Figura 20</b> - Diagrama de Pareto para a corrente no estudo com catalisador .....	47
<b>Figura 21</b> - Gráfico de resíduos versus preditos para a corrente no estudo com catalisador.....	47
<b>Figura 22</b> - Superfície de resposta para a corrente no estudo com catalisador.....	48
<b>Figura 23</b> - Estudo de otimização por desejabilidade.....	49
<b>Figura 24</b> - Quantificação da produção de hidrogênio .....	50
<b>Figura 25</b> - Imagens de MEV do eletrodo coberto com filme de TiO <sub>2</sub> antes (direita) e após (esquerda) a eletrólise com aproximação de 173X .....	51
<b>Figura 26</b> - Mapeamento dos elementos Ti e O no eletrodo coberto com a pasta de TiO <sub>2</sub> após a eletrólise.....	52
<b>Figura 27</b> - Imagens de MEV eletrodo sem catalisador com aproximação de 173 X e 1kX.....	52
<b>Figura 28</b> - Mapeamento EDS do eletrodo sem catalisador .....	53
<b>Figura 29</b> - Mapeamento EDS do eletrodo sem catalisador .....	54
<b>Figura 30</b> - Resultados polarização estudo sem catalisador .....	56
<b>Figura 31</b> - Resultados cronoamperometria estudo sem catalisador .....	57
<b>Figura 32</b> - Diagrama de Pareto para a corrente no estudo sem catalisador.....	59
<b>Figura 33</b> - Resíduos versus preditos para corrente no estudo sem catalisador.....	59
<b>Figura 34</b> - Superfície de resposta para a corrente no estudo sem catalisador .....	60
<b>Figura 35</b> - Diagrama de Pareto para a sobretensão no estudo sem catalisador .....	62
<b>Figura 36</b> - Resíduos versus preditos para corrente no estudo sem catalisador.....	62
<b>Figura 37</b> - Superfície de resposta para a sobretensão no estudo sem catalisador .....	63
<b>Figura 38</b> - Otimização por desejabilidade.....	64
<b>Figura 39</b> - Quantificação da produção de hidrogênio .....	66
<b>Figura 40</b> - Mapeamento eletrodo sem catalisador depois da eletrólise com ácido fórmico e glicerol.....	67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Poder Calorífico Inferior de alguns combustíveis .....	18
<b>Tabela 2</b> - Resultados da análises de cronoamperometria e polarização para os 10 ensaios realizados no estudo com catalisador.....	39
<b>Tabela 3</b> - ANOVA para o tratamento estatístico dos resultados referentes à sobretensão para o estudo com catalisador.....	41
<b>Tabela 4</b> - ANOVA para o tratamento estatístico dos resultados referentes à corrente para o estudo com catalisador.....	46
<b>Tabela 5</b> - Resultados da análises de cronoamperometria e polarização para os 10 ensaios realizados no estudo sem catalisador. ....	55
<b>Tabela 6</b> - ANOVA para o tratamento estatístico dos resultados referentes à corrente para o estudo sem catalisador.....	58
<b>Tabela 7</b> - ANOVA para o tratamento estatístico dos resultados referentes à sobretensão para o estudo sem catalisador.....	61
<b>Tabela 8</b> - Valores de custo e potência média para os sistemas estudados, considerando-se 1 hora de funcionamento e valor de $j = -0,004 \text{ A cm}^{-2}$ .....	69

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 : Equação matemática para o cálculo de sobretensão no estudo com catalisador.....	45
Equação 2: Equação matemática para o cálculo de corrente no estudo com catalisador .....	48
Equação 3: Equação matemática para o cálculo de corrente no estudo sem catalisador.....	60
Equação 4: Equação matemática para o cálculo de sobretensão no estudo sem catalisador .....	63
Equação 5: Equação matemática para o cálculo de potência .....	68

## RESUMO

O hidrogênio é um combustível limpo, que vem sendo apontado como uma alternativa energética pelos países que estão buscando a redução das emissões de dióxido de carbono. Apesar de ser o elemento mais abundante da Terra, o hidrogênio não é encontrado de forma isolada na natureza, devendo ser produzido a partir de uma matéria-prima que o contenha. Uma das principais matérias-primas empregadas na produção de hidrogênio no mundo são os combustíveis fósseis, com destaque para o carvão e o gás natural, em alguns países como Estados Unidos a reforma catalítica de metano também é muito utilizada. Apesar da produção de hidrogênio a partir do gás natural ser a rota mais utilizada, a eletrólise da água é a mais vantajosa ambientalmente, sendo responsável por produzir o que é denominado hidrogênio verde, em que não há emissão de CO<sub>2</sub> no processo de produção. Visando a ampliação da produção de hidrogênio por eletrólise da água, uma possibilidade seria a utilização de águas residuais ou soluções aquosas de resíduos. Dessa forma, nesse trabalho foi realizada a produção de hidrogênio via eletrólise utilizando água residual de xisto, solução aquosa de glicerol e solução aquosa de ácido fórmico, catalisada por micropartículas de TiO<sub>2</sub>. Foi realizado um planejamento experimental simplex-centróid e otimização por desejabilidade para determinar as condições ótimas de produção de hidrogênio com essas soluções eletrolíticas, usando catalisador e sem catalisador. Como resultado, obteve-se que com catalisador a melhor condição para produzir hidrogênio seria utilizando uma mistura de 80% de solução aquosa de ácido fórmico 3 molL<sup>-1</sup> e 20% de solução aquosa de glicerol como solução eletrolítica. A quantificação de hidrogênio nessa condição indicou uma produção máxima de 0,035 mol em 120 min de reação, aplicando -1,15 V de sobretensão. A otimização no estudo sem catalisador indicou que a melhor condição para produzir hidrogênio seria com 100% solução aquosa de ácido fórmico 3 molL<sup>-1</sup> como solução eletrolítica. Nesse caso, foram produzidos 0,042 mol de hidrogênio em 1h de reação. No que se refere ao custo de produção, é necessário 43,42 R\$ cm<sup>2</sup> para produzir 1 mol de hidrogênio utilizando TiO<sub>2</sub> como catalisador. Quando não é utilizado catalisador, o custo sobe para 47,86 R\$ cm<sup>2</sup> por mol. Dessa forma, pode-se concluir que o catalisador é eficiente na redução dos custos de produção de hidrogênio via eletrólise atribuídos ao gasto energético.

Palavras-chave: glicerol, xisto, energia, hidrogênio verde.

## ABSTRACT

Hydrogen is a clean fuel, which has been touted as an energy alternative for countries seeking to reduce carbon dioxide emissions. Despite being the most abundant element on Earth, hydrogen is not found in isolation in nature and must be produced from a raw material that contains it. One of the main raw materials used in the production of hydrogen in the world is fossil fuels, especially coal and natural gas. In some countries, such as the United States, catalytic reforming of methane is also widely used. Although the production of hydrogen from natural gas is the most used route, water electrolysis is the most environmentally advantageous, being responsible for producing what is called green hydrogen, in which there are no CO<sub>2</sub> emissions in the production process. Aiming to expand hydrogen production through water electrolysis, one possibility would be to use wastewater or aqueous waste solutions. Therefore, in this work, hydrogen production was carried out via electrolysis using shale wastewater, aqueous glycerol solution and aqueous formic acid solution, catalyzed by TiO<sub>2</sub> microparticles. A simplex-centroid experimental design and desirability optimization was carried out to determine the optimal conditions for hydrogen production with these electrolyte solutions, using threads and without problems. As a result, it was obtained that the best condition to produce hydrogen would be using a mixture of 80% of 3 molL<sup>-1</sup> aqueous formic acid solution and 20% of glycerol aqueous solution as electrolyte solution. Hydrogen quantification in this condition indicated a maximum production of 0.035 mol in 1h in fact, applying -1.15 V overvoltage. Optimization in the study without findings indicated that the best condition for hydrogen production would be with 100% aqueous solution of 3 molL<sup>-1</sup> formic acid as the electrolyte solution. In this case, 0.042 mol of hydrogen were produced in 120 minutes of occurrence. Regarding the production cost, it takes 43.42 R\$ cm<sup>2</sup> to produce 1 mole of hydrogen using TiO<sub>2</sub> as findings. When not used, the cost is 47.86 R\$ cm<sup>2</sup> per mole. Therefore, we can conclude that the planning is efficient in reducing the costs of producing hydrogen via electrolysis and in contributing to energy expenditure.

Keywords: glycerol, shale, wastewater, energy, green hydrogen.

## 1. INTRODUÇÃO

Alternativas energéticas que visam suprir a dependência de fontes de energia não renováveis, como os combustíveis fósseis são foco de inúmeros estudos no mundo. O gás hidrogênio é um dos combustíveis que vem recebendo atenção, pois não produz poluentes derivados da combustão, possui elevado poder calorífico, baixa densidade e pode ser produzido através de uma diversidade de rotas e métodos (Xiao, Yang e Li, 2020), pois o hidrogênio está presente em diversas substâncias, como na água, nos hidrocarbonetos e em matéria orgânica (ROCHA *et al*, 2020).

Por ter sido apontado como uma alternativa energética limpa, o hidrogênio vem movimentando o mercado internacional, sendo que em 2019 foi responsável por um montante de USD 118 milhões, com estimativa que chegue próximo aos USD 200 milhões nos próximos anos, tendo em vista os crescentes investimentos de empresas que buscam a descarbonização da economia mundial necessária para que sejam concedidas as metas do Acordo de Paris (FERREIRA *et al*, 2021).

A União Europeia visa atingir a neutralidade de carbono até 2050, e para isso tem realizado investimentos na produção do hidrogênio, pois este combustível não emite monóxido de carbono e é pouco poluente. Além disso, a implantação em larga escala de hidrogênio limpo deve ser responsável pela redução de no mínimo 50% das emissões de gases de efeito estufa até 2030 (EU COMMISSION *et al*, 2020).

Em relação ao cenário nacional, a inserção do hidrogênio na matriz energética brasileira também já vem ocorrendo, sendo que há programas voltados ao desenvolvimento desse combustível desde 2002, além de fazer parte da estratégia energética brasileira sendo apontado no Plano Nacional de Energia 2050 como um elemento de interesse para a descarbonização da matriz energética (FERREIRA *et al*, 2021).

A principal matéria-prima empregada na produção de hidrogênio no mundo são os combustíveis fósseis, com destaque para o carvão e o gás natural, e em alguns países como Estados Unidos a reforma catalítica de metano também é muito utilizada (FERREIRA *et al*, 2021).

No Brasil, a principal rota de produção do hidrogênio é através do gás natural,

sendo que também há uma pequena produção envolvendo gaseificação da biomassa, processos fotobiológicos ou eletrólise da água (FERREIRA *et al*, 2021).

Apesar da produção de hidrogênio a partir do gás natural ser a rota mais utilizada, a eletrólise da água é a mais vantajosa ambientalmente, sendo responsável por produzir o que chamamos de hidrogênio verde, em que não há emissão de CO<sub>2</sub> no processo de produção (EU COMMISSION *et al*, 2020).

Uma das técnicas que podem ser utilizadas na produção de hidrogênio é a eletrólise, utilizando eletrodos metálicos em conjunto com catalisadores de nanopartículas produzidas a partir de óxidos. Para isto, o método Pechini tem sido um dos mais utilizados na obtenção de pós nanométricos a partir de óxidos metálicos, pois é um método simples que possibilita o controle preciso da estequiometria e tem como resultado a formação de um sol-gel (VIOMAR *et al*, 2016). Entre os óxidos que já vem sendo estudados para este fim estão os óxidos de nióbio, titânio, zinco, níquel e outros, sendo que estes podem ser utilizados de forma isolada ou associados a outras substâncias (DA ROCHA *et al*, 2020; LAMOUCHE, ASSAKER e CHTOUROU; 2019; SHEN E LIAO, 2015).

Visando a ampliação da produção de hidrogênio por eletrólise da água, uma possibilidade seria a utilização de matérias-primas alternativas, associado ao aproveitamento de águas residuais para a geração de energia limpa.

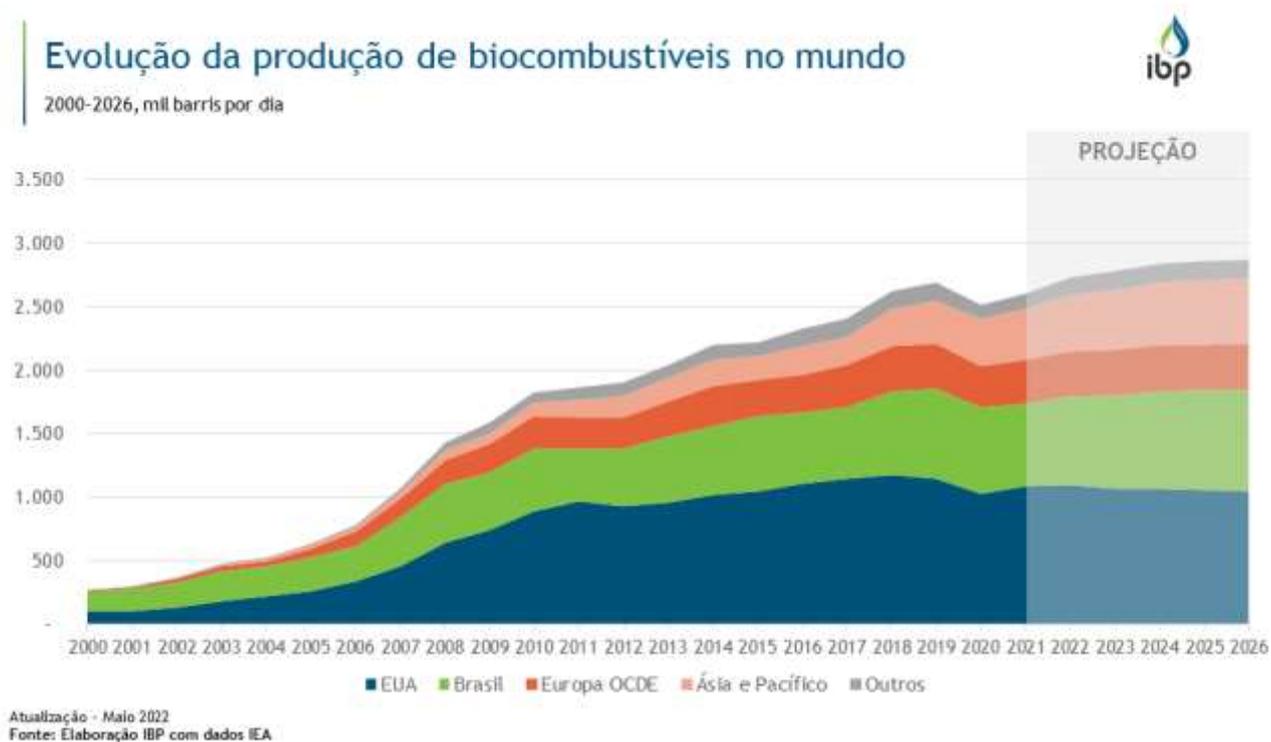
A água residual de xisto é um dos resíduos que poderia ser utilizado para a produção de hidrogênio, uma vez que a produção de gás de xisto gera um volume alto de água residual que não apresenta um destino, e cujo descarte tem alto custo financeiro (CHANG *et al*, 2019). A produção de hidrogênio por esta rota apresenta a vantagem econômica e minimizaria o volume de água de xisto que seria descartada, reduzindo o custo e dando destino a um resíduo que ainda não tem aplicação industrial, produzindo hidrogênio sem a emissão de CO<sub>2</sub>.

Outra matéria prima que pode ser associada a águas residuais é o ácido fórmico, que é um dos produtos obtidos através da fermentação de carboidratos de biomassa, e vem se destacando como fonte renovável para produção de hidrogênio eletroquimicamente devido a alta densidade volumétrica de 53g de hidrogênio por litro. Por ser obtido através de biomassa vegetal, o ácido fórmico se torna uma fonte renovável

e sustentável para ser empregue na produção de hidrogênio (VALENTINI *et al*, 2019).

Na seara de matérias primas alternativas para produção de hidrogênio, pode-se destacar a glicerina, que é derivada do biodiesel. Um combustível renovável com muitas vantagens ambientais e características semelhantes às do diesel, o que fez com que crescesse de forma contínua nos últimos anos, atingindo a marca de 2,7 milhões de barris por dia (b/d) em 2019, dos quais 710 mil b/d (26,4%) foram produzidos no Brasil (IBP, 2022), vide figura 1.

**Figura 1** - Evolução da produção de biodiesel



**Fonte:** Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás (2022).

Estima-se que para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzido por transesterificação são gerados aproximadamente 10 m<sup>3</sup> de glicerol (MOTA, DA SILVA e GONÇALVES, 2009). Dessa forma, é necessário pensar em novas utilizações da glicerina, que é produzida em larga escala, tornando viável sua utilização para a produção de hidrogênio.

Dessa forma, neste trabalho buscou-se a utilização de águas residuais e soluções aquosas de resíduos para efetuar a produção de hidrogênio via eletrólise.

## 2. OBJETIVOS

### **Objetivo geral:**

Avaliar se a eletrólise de águas residuais associadas a substâncias derivadas da biomassa, com eletrodos de aço inoxidável 254 catalisados por micropartículas de óxido de titânio geram gás hidrogênio.

### **Objetivos específicos:**

1. Caracterizar físico-quimicamente as micropartículas de óxido de titânio desenvolvidas.
2. Verificar se é possível catalisar a produção de hidrogênio via eletrólise usando micropartículas de  $\text{TiO}_2$ .
3. Analisar se há uma condição otimizada para produção de hidrogênio via eletrólise usando ácido fórmico, água residual de xisto e glicerina.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA

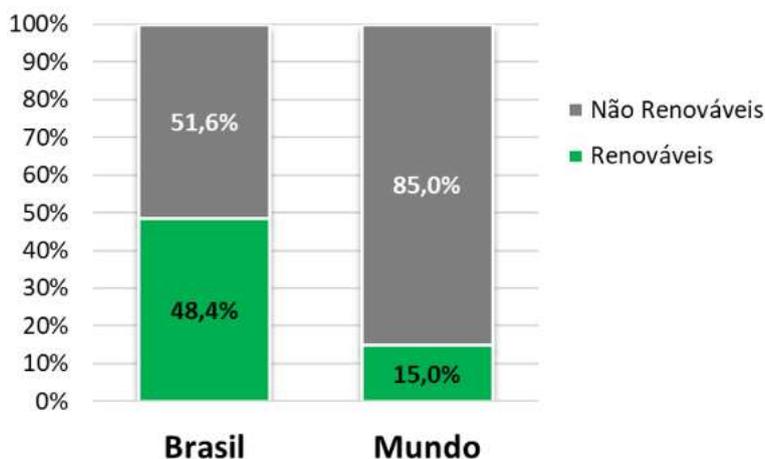
Ao longo dos anos, com o desenvolvimento da indústria e a busca por maior qualidade de vida da população, o consumo energético também seguiu esse aumento. Na grande maioria, as principais economias globais hoje são dependentes de combustíveis fósseis para geração de energia (EPE 2023).

Em 2018, os combustíveis fósseis eram responsáveis por fornecer mais de 80% de toda a energia consumida mundialmente. No entanto, a acentuada dependência de combustíveis fósseis se tornou um desafio mundial que implica diretamente na economia, uma vez que os combustíveis fósseis não são renováveis e a queima libera quantidades significativas de dióxido de carbono, o que contribui para problemas ambientais e à saúde humana (SUN *et al*, 2018; ABE *et al*, 2019).

De acordo com dados da Empresa de Pesquisa Energética (2021), o mundo apresenta uma matriz energética predominantemente não renovável, tendo como base o carvão, petróleo e gás natural, e apresentando apenas 15% de energias renováveis, como solar, eólica e geotérmica, por exemplo.

O Brasil destoa fortemente dos dados mundiais, como pode ser observado na figura 2, utilizando 48,4% de energias renováveis, devido principalmente a utilização de energia hidráulica e da biomassa (EPE 2023).

**Figura 2** - Comparação entre a matriz energética mundial e brasileira



**Fonte:** Empresa de Pesquisa Energética (2021).

Quando se trata da matriz elétrica brasileira, o recorte é ainda mais renovável que a energética brasileira e muito mais renovável que a matriz elétrica mundial. Isso se deve a grande utilização de energia hidrelétrica produzida no Brasil, que representa mais de 50% da energia elétrica produzida (EPE 2023).

A energia eólica também vem sendo cada vez mais utilizada, o que contribui para que nossa matriz elétrica apresente 82,9% de utilização de energias renováveis, enquanto no restante do mundo esse valor é de apenas 28,6% (EPE, 2021).

No setor de biocombustíveis, um dos principais marcos de políticas de incentivo à produção, comercialização e uso no Brasil foi em 2017, com a Política Nacional de Biocombustíveis, ou *RenovaBio* (IPEA, 2017).

No Brasil as principais matérias-primas utilizadas para a produção de biocombustíveis são cana-de-açúcar e milho, destinados à produção de etanol hidratado e anidro, e soja, destinado à produção de biodiesel (SILVA, 2022).

Em 2021, a produção global de etanol foi de 105 bilhões de litros, dos quais Brasil e Estados Unidos juntos representam 83%, se destacando como os dois principais produtores mundiais de etanol. Quando se trata do biodiesel, o Brasil é o terceiro maior produtor e consumidor mundial, ficando atrás apenas da Indonésia e Estados Unidos (BENTO e VIEIRA FILHO, 2023) .

De acordo com o Plano Nacional de Energia 2050 ( EPE, 2020), o Brasil já se encontra em um processo de transição energética devido às ameaças de mudanças climáticas e a busca por um desenvolvimento mais sustentável. Neste contexto, o Brasil encaminha-se para alcançar uma economia de baixo carbono, com tendência de utilização cada vez maior de combustíveis renováveis que contribuam para a redução da emissão dos gases de efeito estufa.

Dessa forma, o hidrogênio é uma das grandes apostas, tanto no cenário nacional quanto no cenário mundial, como uma das fontes de energia como combustível ou para produção de eletricidade, que pode contribuir para a construção de economias descarbonizadas, quando produzido usando matérias-primas renováveis (FERREIRA *et al*, 2021).

### 3.2 HIDROGÊNIO COMO UMA FONTE DE ENERGIA LIMPA

A introdução de recursos energéticos mais sustentáveis se torna uma discussão necessária e atual, visando reduzir a dependência energética de combustíveis fósseis e ampliar a utilização de fontes renováveis de energia e ambientalmente amigáveis.

O hidrogênio emergiu nesta discussão como uma possível fonte de energia sustentável para o futuro, pois apresenta grande potencial de ser utilizado como uma fonte de energia limpa e renovável devido às características como: É o elemento mais abundante no universo (compõe mais de 90% de todas as moléculas); É o elemento mais leve e com o maior poder calorífico quando comparado a qualquer combustível (Tabela 1); Sustentável; Não tóxico; A combustão do hidrogênio não gera poluentes ao meio ambiente (ABE, 2019);

**Tabela 1** - Poder Calorífico Inferior de alguns combustíveis

<b>Combustível</b>	<b>PCI por unidade de massa (kJ/kg)</b>
<b>Hidrogênio</b>	119.600
<b>Acetileno</b>	48.274
<b>Gás Natural</b>	49.694
<b>GLP</b>	46.044
<b>Etanol hidratado</b>	26.378
<b>Metanol</b>	19.900
<b>Gasolina</b>	44.173
<b>Diesel</b>	43.335

**Fonte:** Adaptado de NETO E MOREIRA, 2007.

Como pode ser observado na tabela 1, o hidrogênio apresenta poder calorífico cerca de 3 vezes superior ao dos combustíveis fósseis, como gasolina e diesel, e mais de 4 vezes superior ao do etanol, um dos principais combustíveis renováveis produzidos no Brasil.

Embora apresente todas essas vantagens, é necessário que o método e a matéria-prima empregados na produção de hidrogênio sejam renováveis e de preferência não liberem CO<sub>2</sub>. Hoje, ainda a grande maioria do hidrogênio produzido mundialmente é proveniente do gás natural, o que não é tão interessante, pois o hidrogênio carrega algum tipo de liberação de carbono na atmosfera, ou seja, esse hidrogênio produzido não é verde (GAUTAM, RAO e SAXENA, 2017).

### 3.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO: MÉTODOS E MATÉRIAS-PRIMAS

Uma das primeiras formas de classificar o hidrogênio foi através de cores, de modo que cada cor escolhida está relacionada ao teor de carbono associado à produção usando determinada rota tecnológica e matéria-prima, como é indicado na figura 3 (FERREIRA *et al*, 2021).

Atualmente quase a totalidade de hidrogênio produzido no mundo, cerca de 99%, é proveniente de matérias primas fósseis, principalmente gás natural (PORTAL GETÚLIO VARGAS, 2023) em virtude dos menores custos produtivos.

**Figura 3** - Classificação de hidrogênio em escala de cores



**Fonte:** Adaptado de FERREIRA *et al*, 2021.

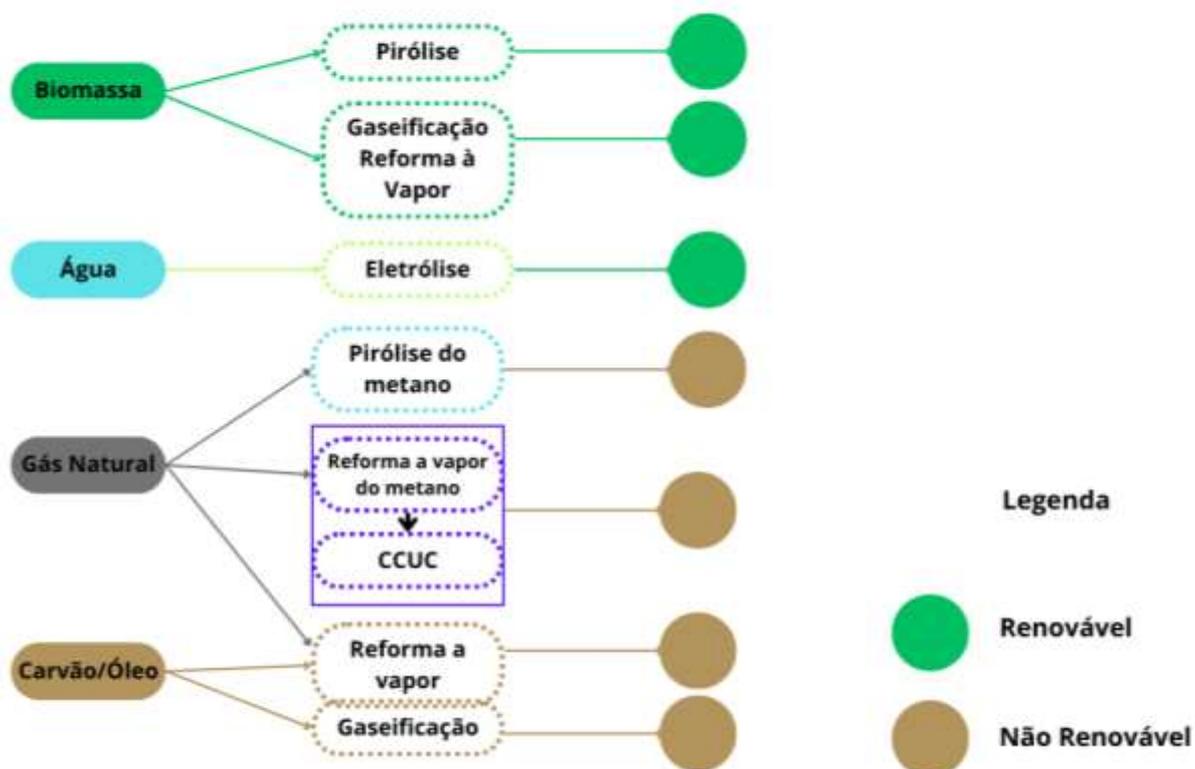
Dentre as técnicas que são utilizadas na produção desse tipo de hidrogênio,

chamado de hidrogênio cinza por liberar CO<sub>2</sub>, pode-se citar a reforma de hidrocarbonetos, como a gasolina, o metanol, oxidação parcial não catalítica de combustíveis fósseis e a reforma a vapor do gás natural (HOLLADAY *et al*, 2009), como pode ser observado na figura 4.

Uma das alternativas à redução de emissões de CO<sub>2</sub> na produção de hidrogênio por algumas tecnologias, tem se utilizado técnicas de captura, utilização e armazenamento de carbono, as chamadas CCUS ( do inglês *Carbon Capture, Utilization and Storage*) (EPE, 2022).

Como pode ser observado na figura 3, o uso de CCUS possibilita que o hidrogênio cinza, produzido a partir da reforma a vapor do gás natural, passe a ser classificado como hidrogênio azul.

**Figura 4** - Matérias-primas e tecnologias de produção de hidrogênio



**Fonte:** Adaptado de FERNANDES, 2023.

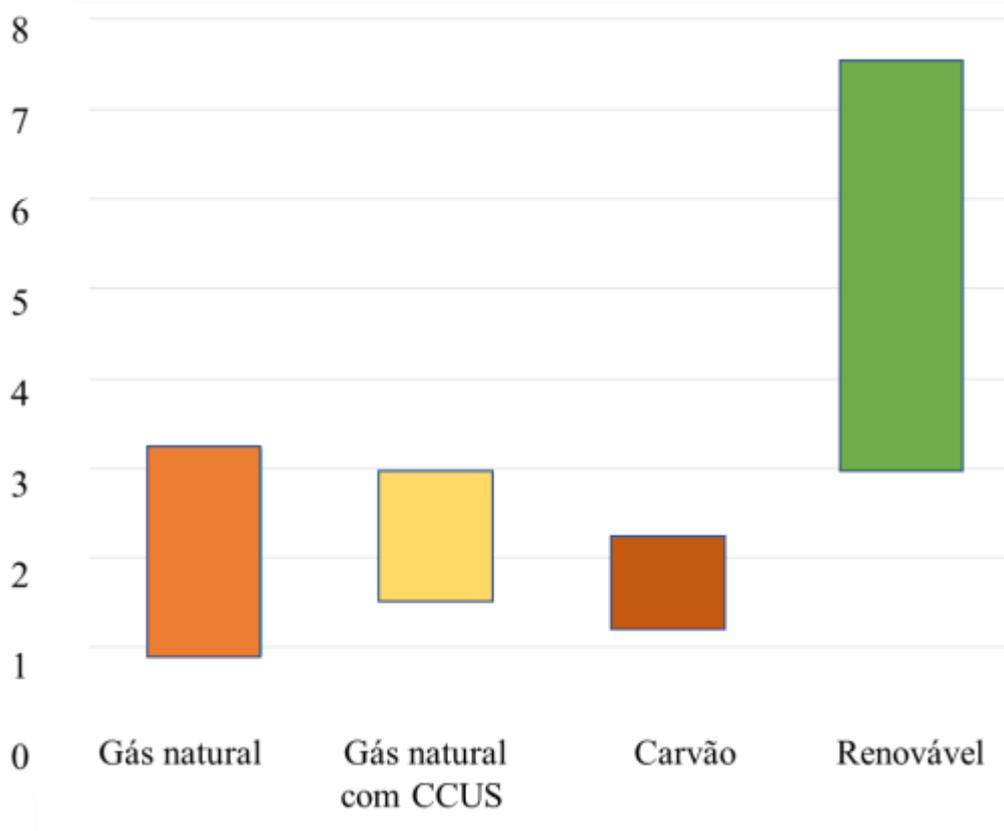
Na reforma a vapor do metanol são utilizados metanol e água para originar o gás

hidrogênio, porém nesse processo ocorre emissão de dióxido de carbono. As principais desvantagens relacionadas a esta tecnologia são a necessidade de fornecer energia, pois a reação é endotérmica, e a liberação de gases de efeito estufa (GEE). Algumas pesquisas tem buscado contornar a situação utilizando materiais adsorventes para absorver os GEE gerados ( MEI *et al*, 2022).

A reforma à vapor do gás natural certamente é a rota tecnológica de produção de hidrogênio mais difundida, sendo responsável pela produção de quase 95% do H<sub>2</sub> produzido mundialmente (BORETTI E BANIK, 2021).

Isso ocorre principalmente em virtude do baixo custo de produção, sendo possível obter gás hidrogênio a 1,25\$ kg<sup>-1</sup>, um valor bem competitivo frente ao mercado, onde o custo de produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis é no mínimo cerca de 3 vezes maior, como pode ser observado na figura 5 (IEA, 2018).

**Figura 5** - Custos de produção de hidrogênio por fonte de produção (USD/Kg H<sub>2</sub>)



**Fonte:** Adaptado de IEA, 2018.

Embora apresente vantagens econômicas, para cada kg de hidrogênio produzido

por reforma a vapor são emitidos cerca de 8 kg de dióxido de carbono, o que ambientalmente não é favorável (BORETTI E BANIK, 2021).

O CO<sub>2</sub> emitido pode ser capturado, armazenado e reutilizado, tornando o hidrogênio produzido por essa rota azul, mas para isso é necessário que sejam empregadas outras tecnologias e o custo de produção aumenta (BORETTI E BANIK, 2021).

A demanda mundial de hidrogênio atualmente é quase totalmente satisfeita com a produção proveniente de tecnologias de reforma de combustíveis fósseis, principalmente gás natural. Em 2020 foram produzidas 90 milhões de toneladas de hidrogênio, sendo que a produção de hidrogênio de baixas emissões de GEE representa cerca de 1% da produção total (FERNANDES, 2023).

A produção total de hidrogênio de 2021 foi responsável pela emissão de 900 milhões de toneladas de GEE, e mesmo o hidrogênio de baixas emissões produzido foi quase totalmente proveniente de combustíveis fósseis aliados à CCUS (IEA, 2023).

A eletrólise da água pode ser indicada como a forma mais limpa de produzir hidrogênio, pois é a rota tecnológica capaz de produzir hidrogênio verde, em que não há emissão de GEE (KUMAR E LIM, 2022).

Apesar da importância ambiental, a eletrólise da água ainda é pouco representativa na produção mundial, com cerca de 0,1% da atual produção global de hidrogênio, mas com capacidade e projetos de ampliação da produção em todo o mundo.

De acordo com relatórios de produção de hidrogênio produzidos pela Agência Internacional de Energia (IEA) no final de 2022, a capacidade global instalada de eletrolisadores de água para produção de hidrogênio se aproximou dos 700 MW, o que significa um aumento de 20% em relação à 2021 (IEA, 2022; IEA, 2023).

Dentre as possibilidades de tecnologias para efetuar a produção de hidrogênio via eletrólise da água, podem ser citadas a eletrólise alcalina, membrana de troca de prótons, membrana de troca de ânions e a eletrólise com óxido sólido (KUMAR E LIM, 2022).

A eletrólise alcalina da água é uma das técnicas com maior maturidade tecnológica e aplicação industrial, sendo que o primeiro eletrolisador em larga escala operando com esta tecnologia entrou em operação em 1939. Porém, entre as desvantagens

desta técnica estão a limitação de uso de baixas correntes, o uso de eletrólitos corrosivos (KOH) e a produção de gases de pureza reduzida (KUMAR E LIM, 2022).

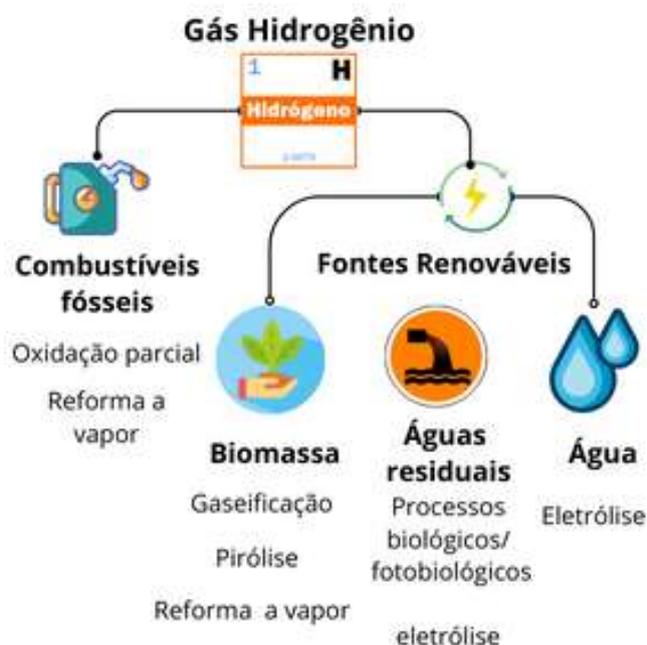
A técnica de eletrólise usando membrana de troca de ânions (AEM) se assemelha à eletrólise alcalina tradicional, porém com algumas vantagens adicionais. Na AEM, a utilização de uma membrana de troca aniônica possibilita a utilização de catalisadores de metais de transição em vez de catalisadores de metais nobres, o que reduz o custo, além da utilização de soluções eletrolíticas em concentrações inferiores de eletrólito (KOH) (KUMAR E LIM, 2022).

A evolução das tecnologias de produção de hidrogênio via eletrólise levou ao desenvolvimento das membranas de trocas de prótons (PEM), capazes de produzir hidrogênio de alta pureza sem empregar eletrólitos básicos. Entretanto, a técnica de PEM utiliza eletrodos a base de metais nobres, como o irídio, o que alavanca os custos de produção de hidrogênio (KUMAR E LIM, 2022).

A eletrólise com óxido sólido (SOEC) se trata de uma tecnologia onde é utilizada uma célula de conversão eletroquímica que opera em altas temperaturas (500-850 °C). Dentre suas principais vantagens estão a alta eficiência de conversão, consequência das elevadas temperaturas utilizadas, e a segunda é a facilidade em acoplar sistemas de síntese química que empreguem o hidrogênio produzido, como produção de metanol, dimetil éter e amônia (KUMAR E LIM, 2022).

Por fim, há a possibilidade ainda de conversão da biomassa em hidrogênio, empregando tecnologias como a gaseificação, pirólise, conversão em combustíveis líquidos, liquefação, hidrólise e outros (HOLLADAY *et al*, 2009).

Na figura 6 são apresentadas as principais tecnologias aplicadas a produção de hidrogênio partindo de combustíveis fósseis, biomassa, água e águas residuais.

**Figura 6** - Rotas tecnológicas para produção de hidrogênio

**Fonte:** A autora, 2023.

Um dos entraves à expansão da produção de hidrogênio via eletrólise é a alta demanda energética necessária para que ocorra a reação, o que encarece o processo e dificulta a implantação em larga escala (Figura 4). Uma das alternativas que vem sendo estudadas para contornar essa situação é a utilização de catalisadores metálicos visando a redução da energia necessária para efetuar o desprendimento de hidrogênio (CAMARGO, 2021).

### 3.4 USO DE ÓXIDOS METÁLICOS COMO CATALISADORES NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

A utilização de óxidos metálicos como catalisadores pode ser observada em uma diversidade de trabalhos encontrados na literatura. Entre os óxidos que já vem sendo estudados para este fim estão os óxidos de nióbio, titânio, zinco e níquel (DA ROCHA *et al*, 2020; RAHIMI, PAX e GRAY, 2019, REDDY *et al*, 2019).

O nióbio é um metal de transição que apresenta certa resistência à oxidação e corrosão. O óxido de nióbio e o pentóxido de nióbio vem sendo aplicados por diferentes indústrias e estão associados ao aumento acentuado da atividade catalítica quando utilizados em pequenas quantidades, sendo que o pentóxido de nióbio é empregado como catalisador em reações de esterificação, hidrólise e outras (DA ROCHA *et al*, 2020).

O óxido de titânio também vem sendo aplicado em sistemas catalisadores devido algumas características, como inércia química e estabilidade térmica, além de possuir propriedades ópticas que tornam possível a utilização como fotocatalisador (RAHIMI, PAX e GRAY, 2019).

Reddy e colaboradores (2019) relatam a expressividade no avanço da nanociência com enfoque na formação de catalisadores, sendo que os mesmos realizam um apanhado de estudos envolvendo o desenvolvimento de nanopartículas de metais nobres associados a óxidos metálicos visando a obtenção de um efeito catalítico sinérgico.

Yuzawa, Yoshida e Yoshida (2012) produziram nanopartículas de ouro carregadas com óxido de titânio através de dois métodos de fotodeposição e analisaram a atividade catalítica destas na produção de hidrogênio utilizando etanol, obtendo partículas de tamanho uniforme que mostraram resultados eficientes na geração de hidrogênio.

Zhang e colaboradores (2018) em seu estudo utilizaram um método hidrotermal para produzir nanoesferas ocas de dupla camada de  $Zn_xCd_{1-x}S$  e avaliaram suas propriedades fotocatalíticas na produção de hidrogênio, concluindo que as partículas produzidas apresentaram excelente produção de hidrogênio e o método de produção das mesmas poderia ser utilizado em estudos envolvendo outros metais.

Lamouchi, Assaker e Chtourou (2019) desenvolveram uma estrutura de óxido de zinco revestida com  $MoS_2$  em um substrato de aço inoxidável utilizando eletrodeposição e analisaram o efeito fotocatalítico da estrutura obtida para geração de hidrogênio via utilização de luz solar. Os mesmos observaram que o  $MoS_2$  atuou como um cocatalisador, de modo que as partículas obtidas se mostraram altamente eficientes na produção de hidrogênio através de luz solar.

Shen e Lua (2015) utilizaram o método de sol-gel para produzir partículas híbridas dos óxidos de titânio e níquel e as utilizaram como catalisador na produção de hidrogênio por decomposição de metano. As partículas obtidas foram caracterizadas e a taxa de rendimento de hidrogênio foi um dos parâmetros utilizados na avaliação do desempenho do catalisador. Estes concluíram que a presença de óxido de titânio nas partículas foi responsável pelo aumento da atividade catalítica na formação de hidrogênio quando comparado ao óxido de níquel puro, e a performance do catalisador é dependente da razão entre os óxidos utilizados no estudo.

Kundu e Polshettiwar (2018) investigaram o potencial de aumento da atividade fotocatalítica de nanopartículas de dióxido de titânio através da criação de sítios ativos utilizando um processo de cristalização hidrotérmica, e obtiveram 111,2  $\mu\text{mol/h}$  de hidrogênio com a utilização de 5,3 mg de catalisador, além de observarem que a atividade de geração de hidrogênio catalisado pelas nanopartículas que passaram pelo tratamento hidrotérmico era dependente da quantidade de dióxido de titânio utilizado, aumentando gradualmente com o aumento de carga do composto.

Como pode ser observado, os óxidos metálicos apresentam potencial para serem utilizados na catálise da produção de hidrogênio via eletrólise, inclusive utilizando soluções eletrolíticas baseadas em resíduos.

### 3.5 RESÍDUOS E A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O aproveitamento de resíduos como matéria-prima para a produção de hidrogênio tem se tornado uma tendência nas pesquisas sobre o assunto, e alguns trabalhos já desenvolvidos são apresentados neste item.

Um resíduo tem potencial para ser utilizado na produção de hidrogênio, quando avalia-se alguns critérios, como: disponibilidade, custo, teor de carboidratos e biodegradabilidade (KAPDAN e KARGI, 2006).

Os resíduos agrícolas e da indústria alimentícia podem ser usados na produção de hidrogênio por apresentarem alto teor de carboidratos, porém a presença de celulose acarreta na necessidade de pré-tratamento para deslignificação antes do processo de fermentação (KAPDAN e KARGI, 2006).

Alguns efluentes aquosos também podem ser usados na produção de hidrogênio, como efluentes industriais provenientes de laticínios e cervejarias, mas estes também necessitam de pré-tratamento para remover componentes não desejados (KAPDAN e KARGI, 2006).

O resíduo de iodo ativado é o principal subproduto das estações de tratamento de esgoto, sendo geradas milhões de toneladas todos os anos em países como China e Estados Unidos. O descarte de quantidades tão grandes desse resíduo apresenta altos custos, que chegam a representar 60% do custo total de operação da estação de tratamento de esgoto. Entretanto, esse resíduo apresenta altos teores de carboidratos, demonstrando

potencial de ser utilizado na produção de hidrogênio (FU *et al*, 2021).

A glicerina é o principal subproduto da produção de biodiesel, de forma que alternativas de conversão da glicerina em outros produtos com valor agregado ou que sejam fonte de energia se tornam uma necessidade. A oxidação da glicerina possibilita que essa seja utilizada na produção de hidrogênio (YUAN, 2021).

Yuan e colaboradores (2021) produziram hidrogênio a partir de soluções aquosas de glicerina e hidróxido de potássio usando eletrodos de óxido de cobalto e espuma de níquel e aplicando potencial de 1,67 V, que é menor do que o potencial necessário para a produção de hidrogênio a partir da água (1,97 V).

A produção de gás de xisto utiliza grandes quantidades de água injetada, que podem variar de 7 a 34 mil m<sup>3</sup> por poço horizontal, além de produzirem até 8 m<sup>3</sup>/dia durante o tempo de vida do poço (CHANG *et al*, 2019).

A grande quantidade de água utilizada na produção de gás de xisto e a falta de um destino correto para a mesma tem incentivado as pesquisas relacionadas à gestão, aproveitamento, reciclagem e tratamento da água residual de xisto (YAO e SUI, 2020; CHANG *et al*, 2019).

Apesar disso, ainda não há estudos que visem a utilização da água residual de xisto na produção de hidrogênio, o que poderia ser viável economicamente, pois além de dar um destino a esse resíduo e impedir que seja descartado possibilita a produção de um combustível limpo (YAO e SUI, 2020; CHANG *et al*, 2019).

Tanto a água injetada no poço quanto a água produzida pela atividade do mesmo podem ser utilizadas na produção de hidrogênio, o que seria viável economicamente considerando o custo elevado do descarte dessa água, pois reduziria o volume de água residual que seria descartada.

Diante do exposto, neste trabalho buscou-se o aproveitamento de resíduos provenientes da indústria de biodiesel (glicerol), da indústria petrolífera (água de xisto) e também o ácido fórmico, proveniente da biomassa, para efetuar a produção de hidrogênio por eletrólise, buscando prover um destino rentável aos resíduos e a produção de um combustível que contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 PRODUÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2$

Foram produzidas micropartículas de dióxido de titânio através da formação de um sol-gel utilizando o método Pechini, descrito por Viomar e colaboradores (2016), conforme demonstrado no fluxograma apresentado na figura 7.

**Figura 7** - Síntese de Micropartículas  $\text{TiO}_2$  pelo Método Pechini

### Síntese de micropartículas de dióxido de titânio

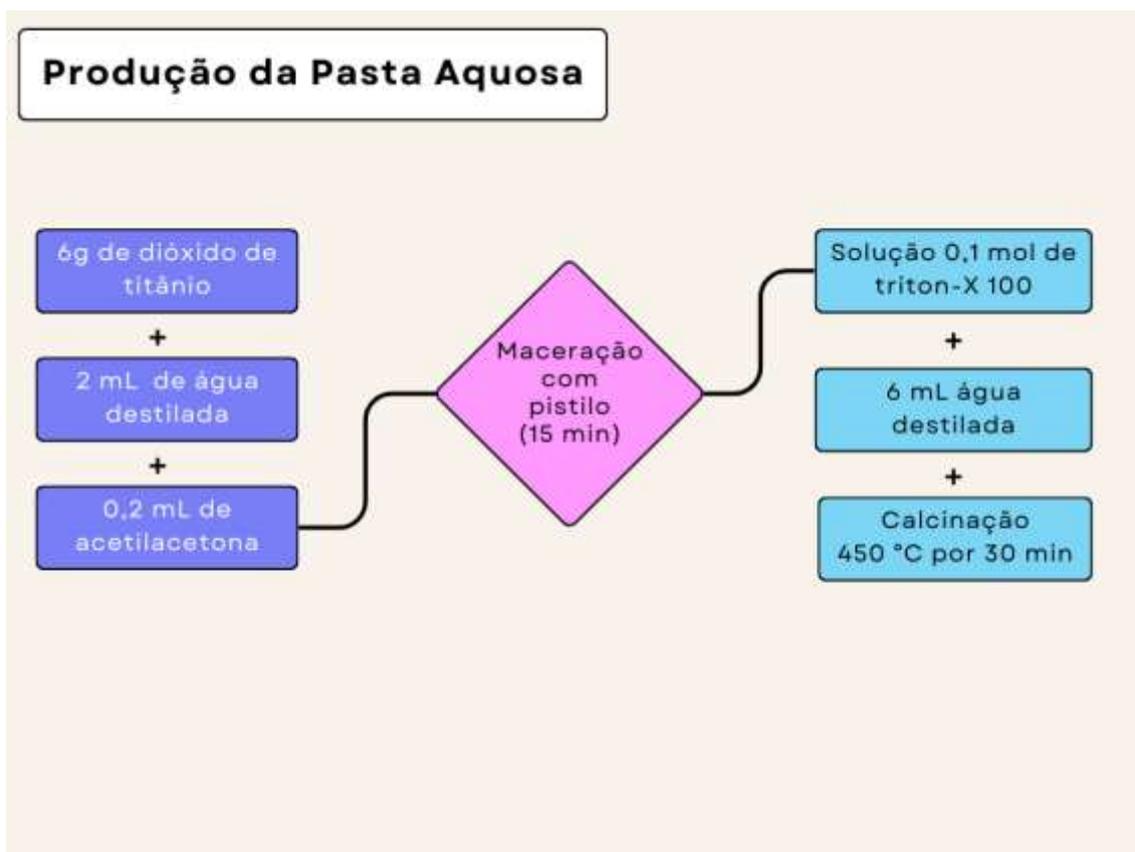
#### Método Pechini



**Fonte:** A autora, 2024.

Após a obtenção do sol-gel, efetuou-se a calcinação e o produto obtido foi utilizado na composição de uma pasta aquosa conforme metodologia adaptada de Paurussulo (2013) ( figura 8).

**Figura 8** – Produção da Pasta Aquosa de TiO<sub>2</sub>



**Fonte:** A autora, 2024.

A pasta resultante foi depositada sobre a superfície metálica de aço inoxidável 254 utilizando um pincel artesanal chato nº16 modelo 8815 de cerdas naturais. Após a deposição, o eletrodo pintado passou por uma etapa de calcinação na mufla à 550°C por 30 min.

## 4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

### 4.2.1 Solução de Glicerol 0,5 %

Para o preparo da solução de glicerol foi utilizada água deionizada e glicerol proveniente da produção de biodiesel. A concentração foi ajustada para 0,5%.

### 4.2.2 Solução de Ácido Fórmico

A solução de ácido fórmico foi preparada com ácido fórmico 85% P.A. e água deionizada, e a concentração foi ajustada para de 3 mol L<sup>-1</sup> (GALLINA, 2014).

### 4.2.3 Solução Efluente Aquoso de Xisto

A solução de efluente aquoso de xisto foi produzida diluindo o efluente em água deionizada em uma proporção de 1:2 (v/v) proveniente da Unidade de Industrialização de Xisto da PETROBRÁS de São Mateus do Sul - Pr.

### 4.3 PREPARO DOS ELETRODOS

Foram utilizados como eletrodos de trabalho duas peças de aço inoxidável 254 de área média de  $3,5 \text{ cm}^2$ . Os eletrodos foram polidos com lixa de carbetto de silício (SiC) de #320 (GALLINA, 2014).

Nos ensaios do estudo nos ensaios sem catalisador o eletrodo foi utilizado após o polimento. Nos ensaios com catalisador, o eletrodo foi polido nas mesmas condições e recoberto com pasta aquosa de  $\text{TiO}_2$ .

### 4.4 CÉLULA ELETROLÍTICA

Foi utilizada uma célula de vidro com capacidade de aproximadamente 30 mL e três eletrodos: eletrodo de trabalho de aço 254, contraeletrodo de platina com área de aproximadamente  $25 \text{ cm}^2$  e eletrodo de referência de (Ag(s)/AgCl(s)), vide figura 9.

A célula eletroquímica foi empregada nos ensaios de polarização potenciodinâmica catódica (PPC), cronoamperometria (CR) e potencial de circuito aberto (OCP).

**Figura 9** - Reator utilizado para produzir hidrogênio



**Fonte:** Arquivo pessoal, 2023.

## 4.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

### 4.5.1 Potencial de Circuito Aberto Estabilização (OCP)

Os ensaios de OCP foram realizados com a célula eletroquímica em potencial de circuito aberto e os eletrodos (trabalho e referência) conectados a um multímetro, acompanhando-se a evolução do potencial em relação ao tempo de imersão do eletrodo.

Para a realização desta análise a célula eletroquímica foi montada com no mínimo 12h de antecedência para reduzir o tempo de estabilização da medida.

### 4.5.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica Catódica (PPC)

A polarização potenciométrica catódica foi empregada no estudo do desprendimento de gás hidrogênio, aplicando uma sobretensão de e 0 a -2 V contra o potencial de circuito aberto, com velocidade de varredura (v.v.) de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  e o registro dos dados a cada 10 mV.

### 4.5.3 Cronoamperometria

No estudo da reação de desprendimento de hidrogênio a cronoamperometria foi realizada em uma sobretensão de -1,15 V contra o potencial de circuito aberto, durante um período de 600 s (GALLINA, 2014).

### 4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foi empregada a microscopia eletrônica de varredura para avaliar a morfologia da superfície das amostras, utilizando aproximação de 500 e 1000X em um equipamento VEGA3 da TESCAN utilizando 30eV de energia.

A avaliação da superfície dos eletrodos recobertos e não recobertos com a pasta de TiO<sub>2</sub> antes e após a realização dos ensaios eletroquímicos.

### 4.7 ANÁLISE DE RAMAN

Foi realizada a caracterização do eletrodo coberto com TiO<sub>2</sub> antes e após a realização dos ensaios eletroquímicos, de acordo com os espectros Raman obtidos pelo equipamento Advantage 532®, da marca DeltaNu, utilizando excitação em 532 nm e resolução de 8 cm<sup>-1</sup>. Foi utilizado o software NuSpec da DeltaNu, usando recursos de linha de base, para remover a fluorescência de fundo.

### 4.8 ANÁLISE DE DRX

A análise estrutural das partículas de TiO<sub>2</sub> foi realizada em um difratômetro D2 Phaser da Bruker, com radiação CuK $\alpha$  1,54 Å e varredura de 5 graus a 100 graus.

### 4.9 QUANTIFICAÇÃO DO HIDROGÊNIO PRODUZIDO

A quantificação da produção de hidrogênio foi realizada utilizando um equipamento Honeywell Manning EC-P2 Portable Electrochemical Sensor que é capaz de quantificar o hidrogênio em ppm.

Para isso, o reator foi acondicionado em um béquer de 1 L (figura 10), e a mangueira do equipamento foi introduzida no interior do béquer para captar o gás que estava sendo produzido. Como o quantificador de gás utilizado informa o resultado em ppm, ou mg/L, fixou-se o volume em 1 L, com a utilização do béquer, simplificando-se

os cálculos da quantidade de hidrogênio produzido em gramas e converter para mols.

**Figura 10** - Aparato utilizado para quantificação da produção de hidrogênio



**Fonte:** Arquivo pessoal, 2023.

#### 4.10 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E ESTUDO ESTATÍSTICO

Realizou-se um planejamento experimental de misturas com três componentes utilizando o programa Statistica 13, sendo as variáveis a proporção entre soluções eletrolíticas efluente aquoso de xisto, solução aquosa de ácido fórmico e glicerol, totalizando 10 ensaios. Como resultados foram avaliadas a corrente e a sobretensão através das análises de cronoamperometria e polarização potenciodinâmica catódica.

Foi realizada também a otimização por desejabilidade avaliando os resultados de corrente e a sobretensão simultaneamente, a fim de indicar um ensaio otimizado para produção de hidrogênio, onde seria possível alcançar uma corrente máxima com sobretensão mínima.

Ambos os estudos foram realizados avaliando os resultados de corrente e a sobretensão dos ensaios realizados com catalisador e sem catalisador, tendo-se assim duas condições ótimas sugeridas.

#### 4.11 ANÁLISE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO CATALISADOR DE TiO<sub>2</sub>

Foi realizado um estudo de viabilidade financeira baseado no preço médio da energia elétrica disponível no estado do Paraná-Brasil, cujo valor foi de 0,631 reais por kWh em janeiro de 2024, considerando o valor sem impostos.

Para este cálculo, também foram considerados os resultados referentes às curvas de PPC e densidade de corrente fixa em  $-0,004 \text{ mA cm}^{-2}$  para os ensaios otimizados indicados pela otimização por desejabilidade, tanto para o estudo sem catalisador quanto para o estudo com catalisador.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para uma melhor compreensão do trabalho, os resultados e discussões serão apresentados em duas partes, sendo a primeira referente aos resultados obtidos para o estudo de produção de hidrogênio via eletrólise utilizando soluções eletrolíticas baseadas em resíduos utilizando catalisador de dióxido de titânio para recobrir o eletrodo de aço 254.

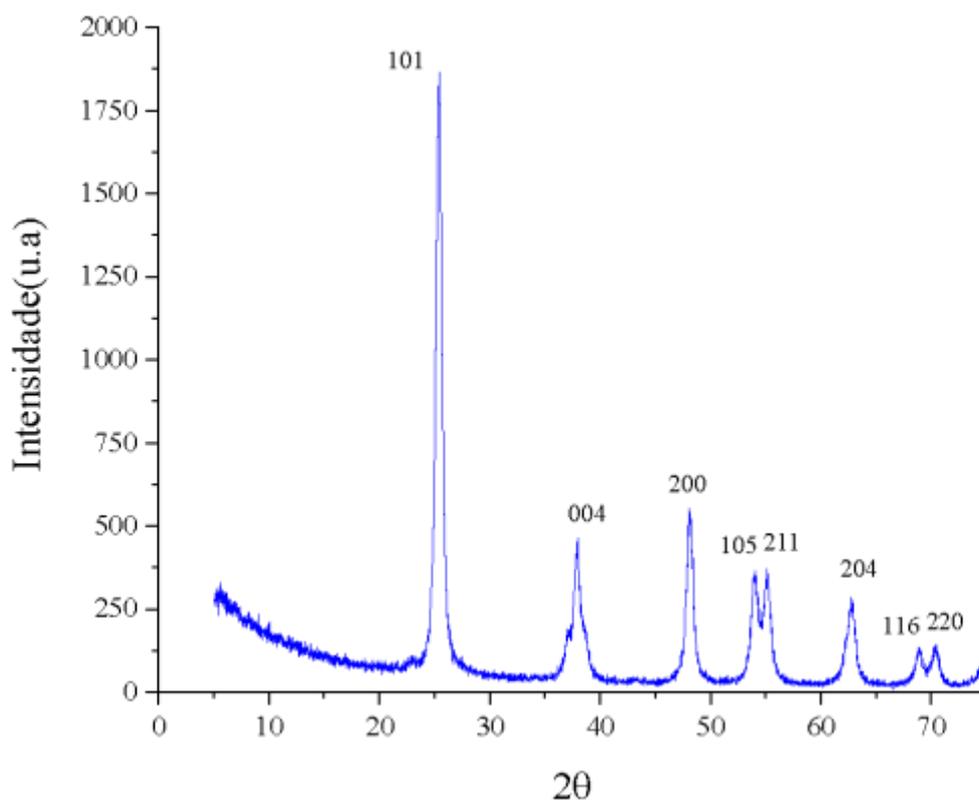
Na segunda parte são apresentados os resultados obtidos para o estudo de produção de hidrogênio via eletrólise utilizando soluções eletrolíticas baseadas em resíduos sem a utilização de catalisador.

### 5.1 ESTUDO COM CATALISADOR

#### 5.1.1 Caracterização Do Pó De $\text{TiO}_2$

Após a produção de  $\text{TiO}_2$ , o pó obtido foi caracterizado quanto à fase de cristalização utilizando um difratômetro de raios X. Pode-se observar na figura 11, um pico intenso (101) que é característico da fase de cristalização anatase, em conjunto com os planos cristalográficos (004), (200), (105), (211), (204), (116) e (220) que confirmam a fase do óxido de acordo com a ficha PDF 21-1272 (Tractz, 2022).

A presença de fase de cristalização anatase já era esperada em virtude da temperatura utilizada para calcinação do  $\text{TiO}_2$  ter sido de 450 °C, pois a conversão de anatase para rutilo ocorre em temperaturas mais elevadas, normalmente entre 600°C e 1200°C (Vitoret *et.al*, 2017).

**Figura 11** - Difratomogramas de Raios X para a amostra de TiO<sub>2</sub>

### 5.1.2 Caracterização Dos Eletrodos Com E Sem A Pasta De TiO<sub>2</sub>

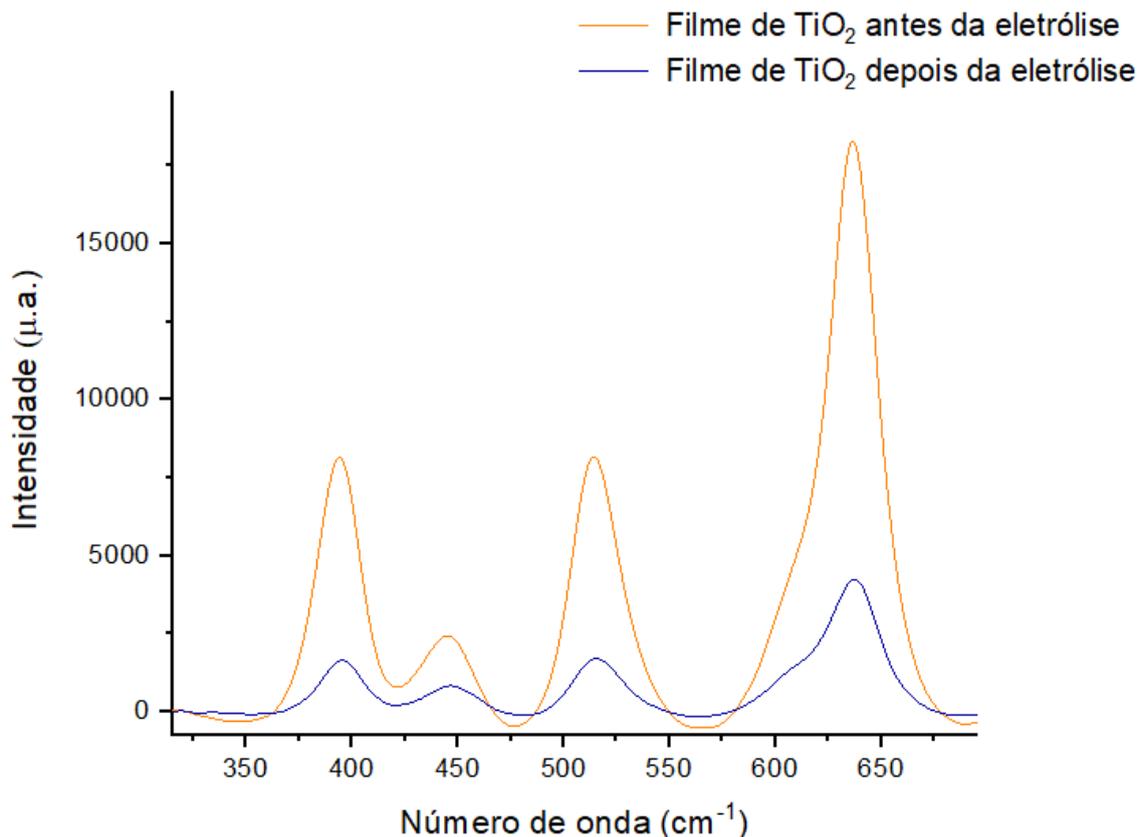
A caracterização do filme produzido através do método descrito por Parussulo (2013), foi caracterizada por Raman e MEV no eletrodo coberto com a pasta de dióxido de titânio.

Por meio da análise de Raman foi possível determinar a fase de cristalização do filme obtido, uma vez que as bandas Raman do TiO<sub>2</sub> em anatase, rutilo e bruquita apresentam energias diferentes e podem ser identificados em filmes que apresentam misturas (PARUSSULO, 2013).

Como pode ser observado na figura 8 os picos apresentados em aproximadamente 640, 517 e 398 cm<sup>-1</sup> são característicos da fase anatase (PARUSSULO, 2013) o que confirma o que Tractz (2022) verificou em seu trabalho, onde seus resultados indicaram que quando o precursor utilizado para a síntese do TiO<sub>2</sub> é o C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti a fase de cristalização é correspondente a anatase, nas condições utilizadas para o preparo da pasta.

A análise de Raman foi repetida no eletrodo coberto com o dióxido de titânio utilizado na eletrólise de solução de ácido fórmico e pode-se verificar que após a eletrólise os picos permanecem os mesmos, porém a intensidade é reduzida, o que ocorre provavelmente em virtude da dispersão do  $\text{TiO}_2$  para o meio (figura 12).

**Figura 12** - Espectro de Raman para o filme de dióxido de titânio antes e após a eletrólise

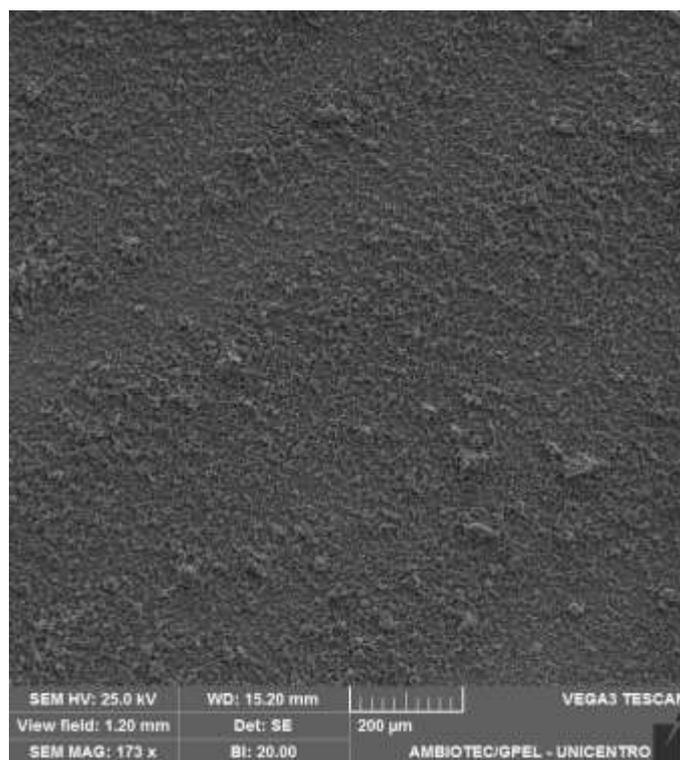


A análise de microscopia eletrônica de varredura, apresentada na figura 13, indica que o filme de titânio formado apresenta uma dispersão homogênea, recobrendo completamente o eletrodo, e a morfologia apresenta aspecto irregular.

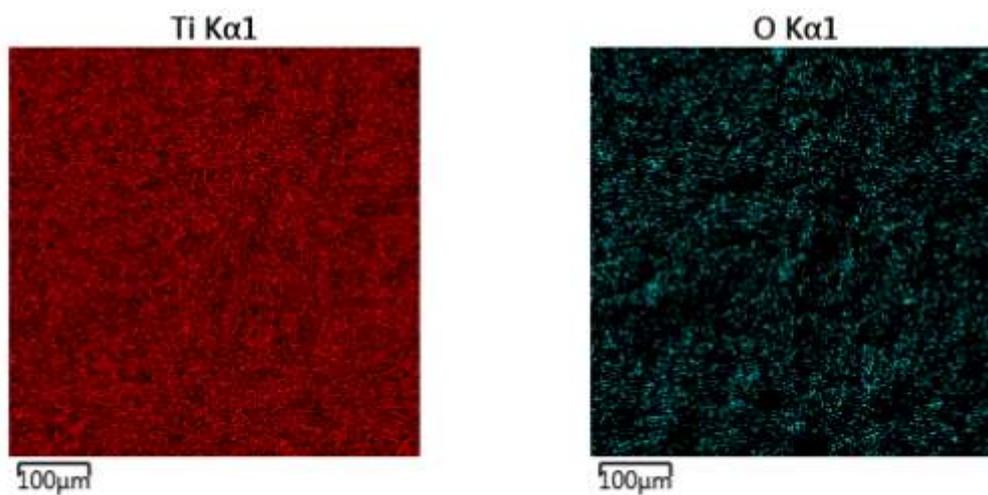
A camada de  $\text{TiO}_2$  contribui para o aumento da rugosidade da superfície do eletrodo, o que é desejável para que o desprendimento de hidrogênio produzido seja facilitado, mantendo o menor número de moléculas de hidrogênio possível aderidas à superfície do eletrodo (ROSA, 2023).

Foi utilizado um equipamento de MEV acoplado a um EDS para mapeamento dos elementos Ti e O, e o resultado pode ser observado na figura 14, comprovando-se a distribuição uniforme do titânio e oxigênio, recobrendo toda a área do eletrodo.

**Figura 13** – Imagens de MEV do eletrodo coberto com filme de  $\text{TiO}_2$



**Figura 14**-Mapeamento dos elementos Ti e O no eletrodo coberto com a pasta de  $\text{TiO}_2$



### 5.1.3 Avaliação Da Produção De Hidrogênio Com Catalisador

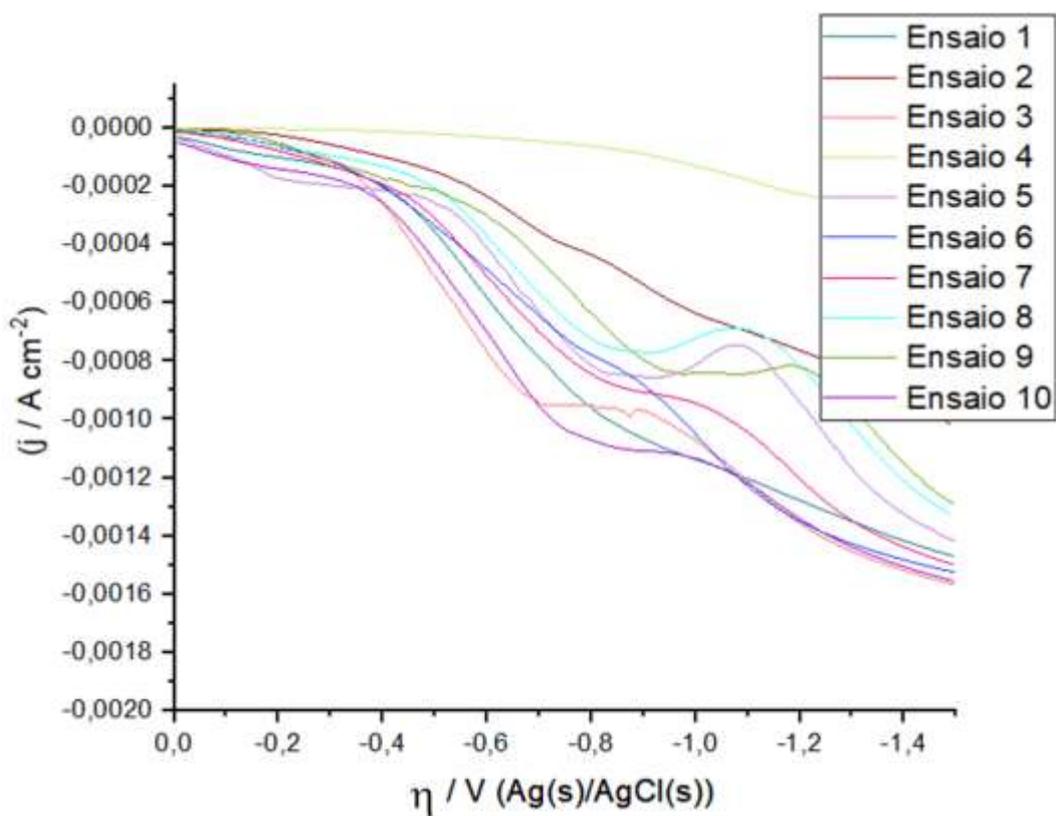
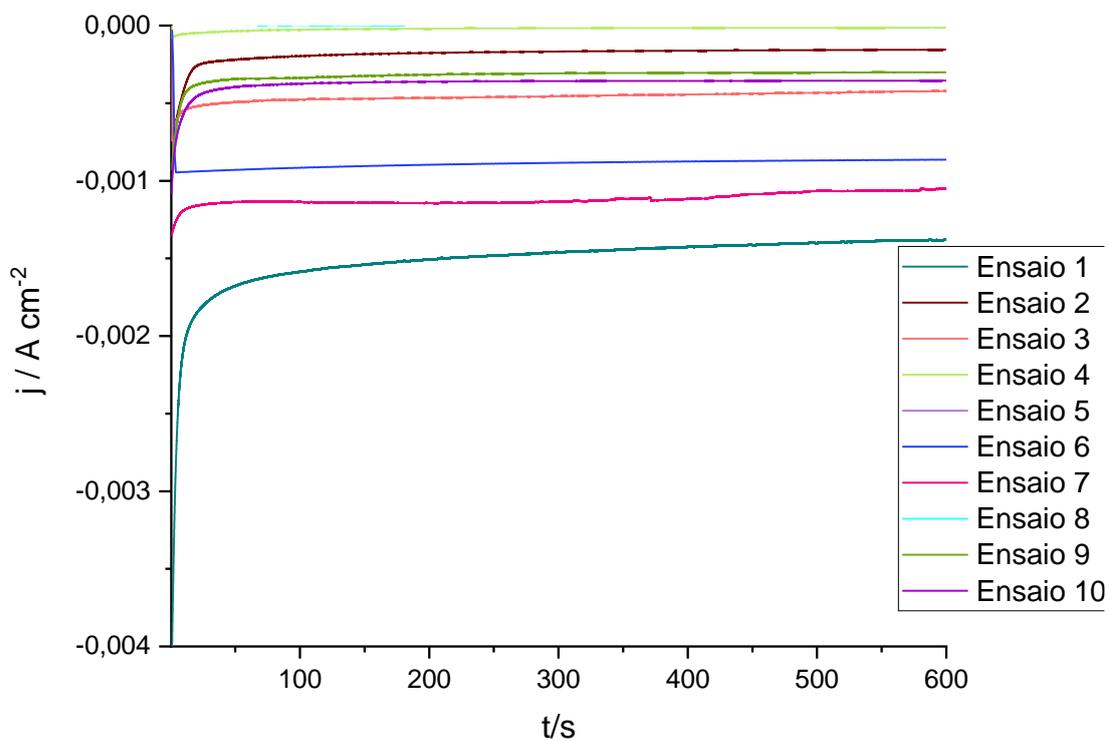
Para a realização do estudo de avaliação da produção de hidrogênio a partir de resíduos e utilizando filme de TiO<sub>2</sub> como catalisador, foi inicialmente utilizado um planejamento experimental de misturas do tipo simplex-centróide. Nesse planejamento foram feitas combinações de diferentes proporções das 3 soluções eletrolíticas utilizadas, sendo elas ácido-fórmico, água residual de xisto e glicerol.

Como resultado do planejamento foram propostos 10 ensaios, que podem ser observados na tabela 2, e foram realizadas análises de OCP, cronoamperometria e potenciometria potenciodinâmica catódica (PPC) para cada um deles.

Os resultados obtidos para as análises de cronoamperometria e polarização potenciodinâmica catódica foram apresentados na tabela 2 e nas figuras 15 e 16.

**Tabela 2** - Resultados da análises de cronoamperometria e polarização para os 10 ensaios realizados no estudo com catalisador.

Ensaio	Ácido Fórmico (%)	Xisto (%)	Glicerol (%)	Densidade de Sobretenção Corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	(V)
1	33	33	33	-1,5	-1,12
2	00	50	50	-0,5	-1,5
3	67	17	17	-1,6	-1,05
4	00	00	100	-0,06	-1,5
5	17	67	17	-0,9	-1,02
6	100	00	00	-3,0	-0,96
7	50	00	50	-4,0	-1,14
8	17	17	67	0	-1,5
9	00	100	00	-1,0	-1,5
10	50	50	00	-1,0	-1,5

**Figura 15** - Resultados polarização estudo com catalisador**Figura 16** - Resultados cronoamperometria estudo com catalisador

Os resultados de sobretensão e corrente de cada ensaio com catalisador passaram por tratamento estatístico por ANOVA para encontrar as condições ótimas para produção de hidrogênio, com relação a proporção entre as soluções eletrolíticas estudadas.

O modelo utilizado para a análise estatística para a sobretensão no estudo com catalisador foi linear, e os valores da ANOVA foram apresentados na tabela 3.

**Tabela 3** - ANOVA para o tratamento estatístico dos resultados referentes à sobretensão para o estudo com catalisador

<b>Fator</b>	<b>Soma Quadrática (SQ)</b>	<b>Graus de Liberdade (GL)</b>	<b>Média Quadrática (MQ)</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>Regressão (R)</b>	0,456897	2	0,135371	4,191228	0,041644
<b>Resíduo (r)</b>	0,654076	12	0,054506		
<b>Falta de ajuste (faj)</b>	0,510560	7	0,072937	2,541067	0,160932
<b>Erro puro (ep)</b>	0,143517	5	0,028703		
<b>Soma Quadrática Total (SQ<sub>T</sub>)</b>	1,110973	14	0,079355		

De acordo com a ANOVA, para a sobretensão no estudo com catalisador, a porcentagem de variação explicada ( $R^2$ ) foi de 41,12% e, a porcentagem de variação explicável (R) foi de 87,08%, o que indica que seriam necessários mais pontos experimentais para aumentar a porcentagem de variação explicada (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003).

Quanto a significância estatística, foi determinado o valor de  $F_R = 4,19$ , enquanto a referência para porcentagem da distribuição F 5% foi de 3,89 para  $F_R$ , o que indica que o modelo foi adequado para representação dos dados, uma vez que o  $F_R$  encontrado foi maior que o  $F_R$  tabelado (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003).

A falta de ajuste ( $F_{faj}$ ) também foi calculada e o valor obtido foi de 2,54, sendo este valor menor que o F tabelado para porcentagem da distribuição F 5%, que é de 6,85, o que indica que não houve falta de ajuste no modelo (NETO, SCARMINIO e BRUNS,

2003).

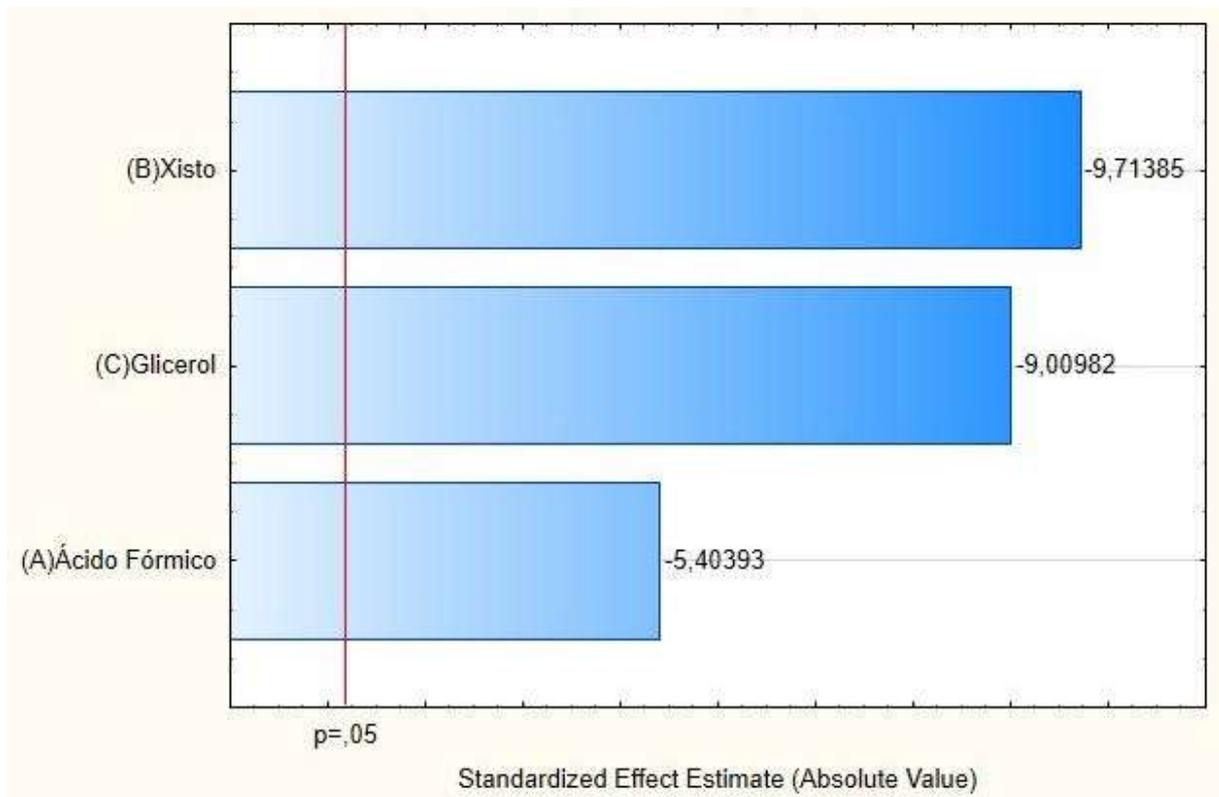
A figura 17 apresenta o diagrama de Pareto para a sobretensão no estudo com catalisador. Pode-se observar que todas as soluções eletrolíticas se mostraram significativas para os resultados, e o efluente aquoso de xisto foi quem apresentou uma maior interferência.

A interferência causada pelo xisto foi negativa para o estudo, pois o aumento na concentração dessa solução eletrolítica ocasionou no aumento do potencial necessário para iniciar o desprendimento de hidrogênio. Um dos fatores que deve ser levado em consideração ao se avaliar a produção de hidrogênio diz respeito as alterações que podem ocorrer com o eletrólito durante o processo de eletrólise e as interações interfaciais entre eletrodo/eletrólito e catalisador/eletrólito, as quais podem ocasionar em mudanças na cinética e eficiência da reação (CAMARGO, 2021).

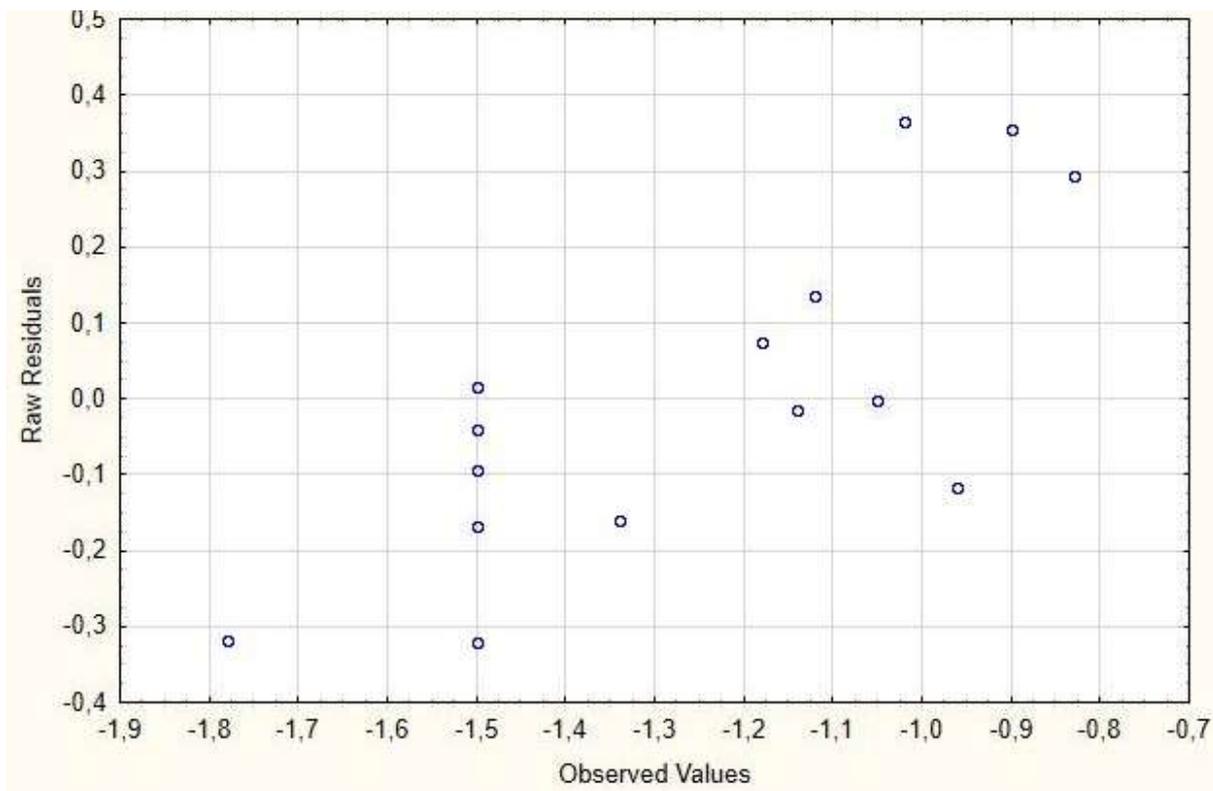
De acordo com Camargo (2021), devem ser avaliados o pH, condutividade e composição do eletrólito escolhido, pois são propriedades que influenciam de maneira significativa na reação de evolução de hidrogênio.

Desse modo, possível inferir que a composição da água residual de xisto, rica em material oleoso, pode ter ocasionado maior aderência sobre o eletrodo, reduzindo a área ativa e contribuindo para a redução da efetividade da reação, de modo que se torna necessária uma maior quantidade de energia para que o desprendimento de hidrogênio seja possível (PEREIRA, 2009).

Outro fator que deve ser avaliado, é que por apresentar uma série de metais em sua composição, como prata, arsênio, bário, cádmio, cobalto e entre outros, a sobretensão aplicada à água de xisto pode estar sendo usada para a redução de algum desses outros elementos, de modo que o sobrepotencial que seria usado na reação de evolução do hidrogênio é aumentado (MESSIASL, PEREIRA E FERREIRA, 2011; CAMARGO, 2021).

**Figura 17-** Diagrama de Pareto para a sobrevivência no estudo com catalisador

A figura 18 representa o gráfico de resíduos *versus* preditos para a regressão da análise estatística para a sobrevivência no estudo com catalisador, que neste caso demonstrou uma dispersão aleatória dos resíduos.

**Figura 18** - Gráfico de resíduos *versus* preditos

A figura 19 apresenta a superfície de resposta para a sobretensão no estudo com catalisador. Pode-se observar que o ácido fórmico é a solução eletrolítica que contribui para os melhores resultados de sobretensão, que estão em vermelho.

Glicerol e xisto, ao contrário, contribuem para o aumento do potencial necessário para efetuar o desprendimento de hidrogênio, gerando os piores resultados, apresentados em verde, como pode ser observado na figura 19.

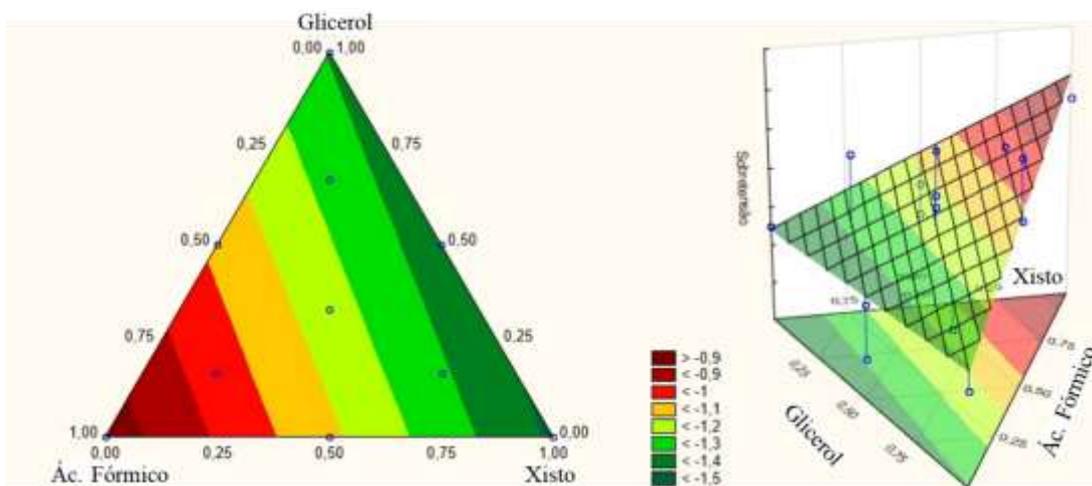
Isso pode ocorrer devido à tendência da glicerina em adsorver sobre a superfície do eletrodo, o que reduz área ativa e dificulta a reação de desprendimento de hidrogênio (GALLINA, 2014). Pode-se inferir que o xisto atua da mesma maneira, por apresentar em sua composição material oleoso (PEREIRA, 2009).

Como o glicerol contribui para o aumento da concentração de íons  $\text{OH}^-$  no meio, um fator determinante que deve ser discutido nesse caso é que de acordo com CAMARGO (2021), a presença de íons  $\text{OH}^-$  no meio altera a energia de ligação do hidrogênio, o que afeta o desempenho da reação de evolução de hidrogênio.

Ainda, Torres (2014) aponta que para que seja possível promover a reforma

eletroquímica da biomassa, transformando-a em hidrogênio, em uma taxa viável, é necessário que se tenha uma cinética de reação rápida, o que pode acarretar na necessidade de aplicação de uma sobretensão mais alta, devido à complexidade da reação de oxidação do glicerol.

**Figura 19** - Superfície de resposta para a sobretensão no estudo com catalisador



A equação do tipo linear que descreve o modelo para a superfície de resposta pode ser observada abaixo:

$$\mathbf{SOBRETENS\tilde{A}O = -0,8429 AF - 1,5152 X - 1,4061 G}$$

*Equação 1 : Equação matemática para o cálculo de sobretensão no estudo com catalisador*

Em que:

AF = proporção de ácido fórmico

X = proporção de xisto

G = proporção de glicerol.

Para a realização da análise de ANOVA avaliando a corrente no estudo com catalisador, o modelo escolhido foi quadrático. Os valores obtidos foram apresentados na tabela 4.

**Tabela 4** - ANOVA para o tratamento estatístico dos resultados referentes à corrente para o estudo com catalisador

<b>Fator</b>	<b>Soma Quadrática (SQ)</b>	<b>Graus de Liberdade (GL)</b>	<b>Média Quadrática (MQ)</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>Regressão (R)</b>	0,000012	5	0,000002	4,961586	0,018567
<b>Resíduo (r)</b>	0,000004	9	$4,4 \times 10^{-7}$		
<b>Falta de ajuste (faj)</b>	0,000002	4	0,000001	1,041420	0,469525
<b>Erro puro (ep)</b>	0,000002	5	$4 \times 10^{-7}$		
<b>Soma Quadrática Total (SQ<sub>T</sub>)</b>	0,000017	14	0,000001		

Com relação à corrente no estudo com catalisador, a ANOVA indicou que a porcentagem de variação explicada ( $R^2$ ) foi de 70,59% e a porcentagem de variação explicável (R) foi de 89,23% (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003).

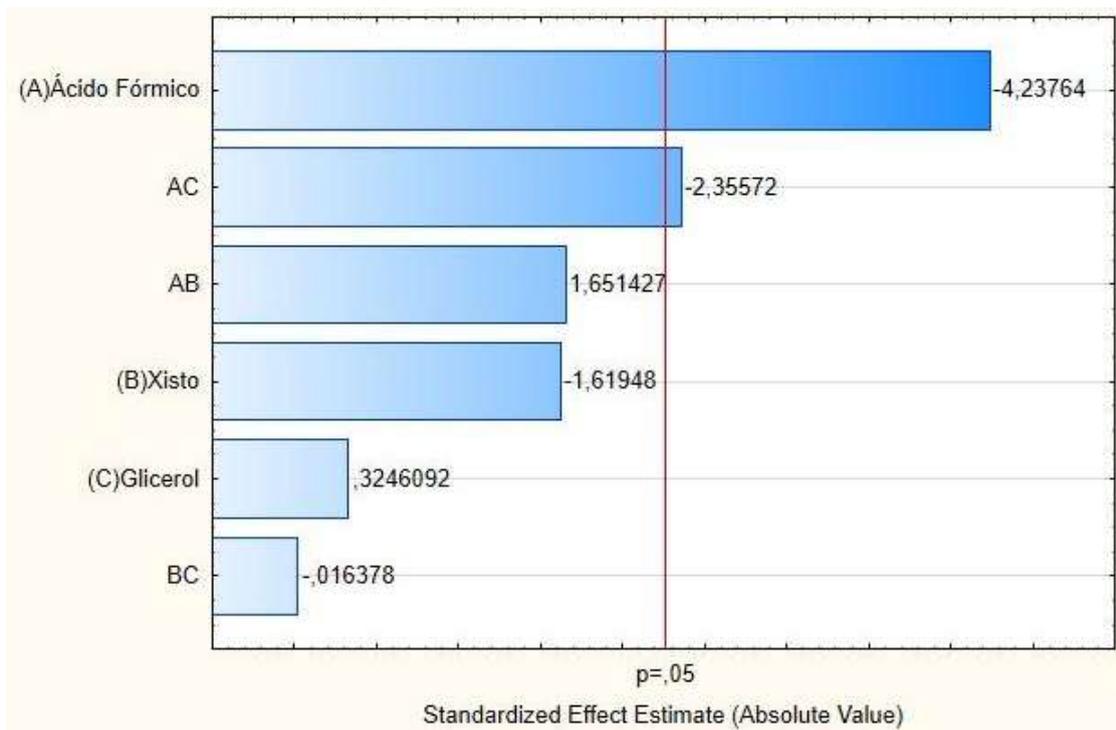
Quanto a significância estatística, o valor de  $F_R$  determinado no estudo foi de 4,96, enquanto a referência para porcentagem da distribuição F 5% é  $F_R=3,48$ , o que indica que o modelo foi adequado para representação dos dados, pois o  $F_R$  determinado no estudo foi maior que o  $F_R$  de referência (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003).

O  $F_{faj}$  também foi calculado e o valor obtido foi de 1,04, enquanto o F tabelado para porcentagem da distribuição F 5% é 5,19. Como o  $F_{faj}$  calculado foi menor que o  $F_{faj}$  de referência, de modo que pode ser considerado que não houve falta de ajuste no modelo (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003).

Na figura 20 pode ser visualizado o diagram de Pareto para a corrente no estudo com catalisador. O diagrama nos indica que a solução de ácido fórmico e a interação entre ácido fórmico e glicerol foram as únicas soluções eletrolíticas que se mostraram significativas para os resultados obtidos.

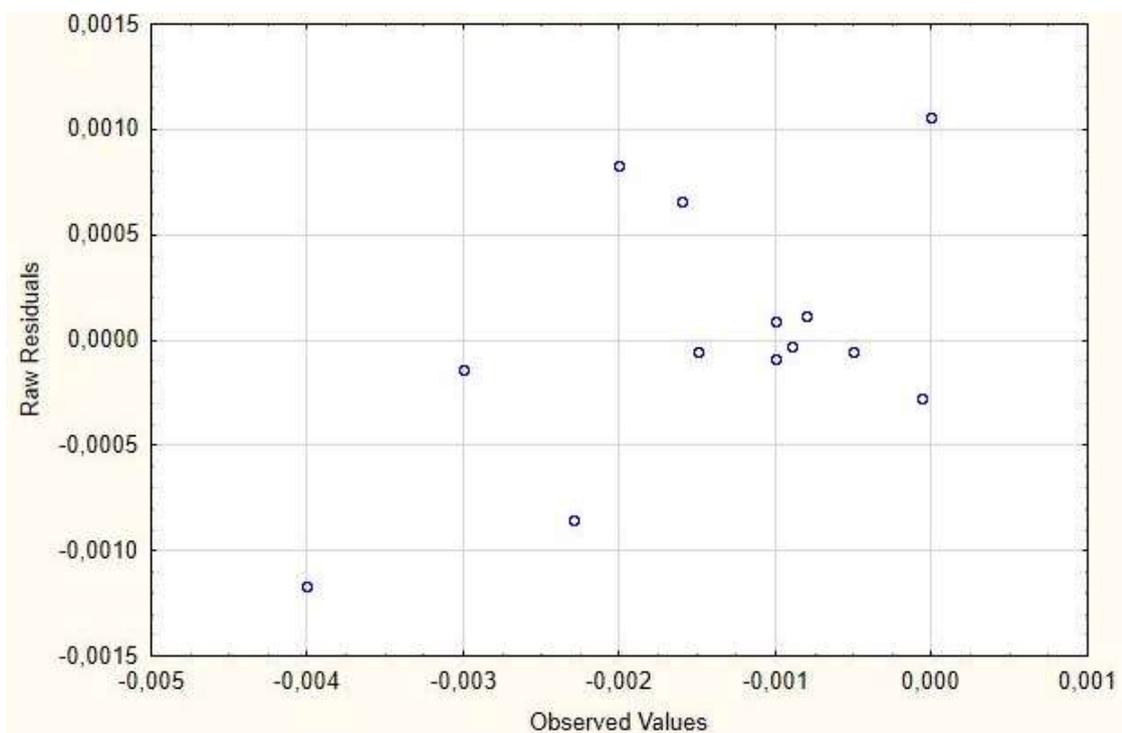
Ambos apresentaram contribuição negativa para a corrente, como pode ser observado na imagem, o que é benéfico, pois significa que tornam a corrente mais negativa, demonstrando maior produção de hidrogênio.

**Figura 20** - Diagrama de Pareto para a corrente no estudo com catalisador



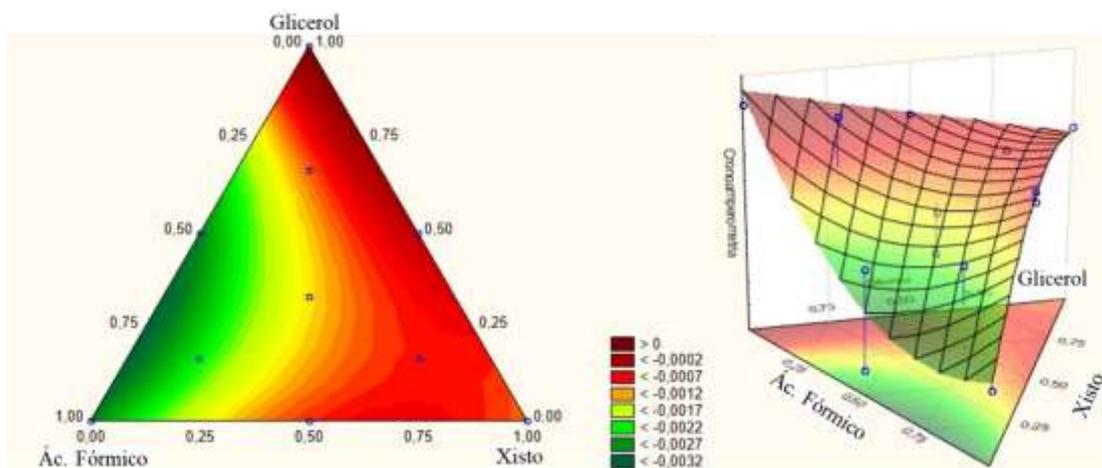
A Figura 21 representa o gráfico de resíduos *versus* preditos para a regressão da análise estatística para a corrente no estudo com catalisador. A dispersão dos resíduos se mostrou aleatória.

**Figura 21**- Gráfico de resíduos *versus* preditos para a corrente no estudo com catalisador



Na figura 22 é apresentada a superfície de resposta para a corrente no estudo com catalisador. Pode ser observado que a interação entre ácido fórmico e glicerol apresenta efeito sinérgico para o aumento da corrente, o que indica maior produção de hidrogênio. Os melhores resultados estão em verde.

**Figura 22** - Superfície de resposta para a corrente no estudo com catalisador



A equação do tipo quadrática que descreve o modelo para a superfície de resposta pode ser observada abaixo:

$$\begin{aligned} \text{CORRENTE} = & -0,0028 \text{ AF} - 0,0011 \text{ X} + 0,0002 \text{ G} \\ & + 0,0042 (\text{AF} \cdot \text{X}) - 0,0060 (\text{AF} \cdot \text{G}) - 0,0000 (\text{X} \cdot \text{G}) \end{aligned}$$

*Equação 2: Equação matemática para o cálculo de corrente no estudo com catalisador*

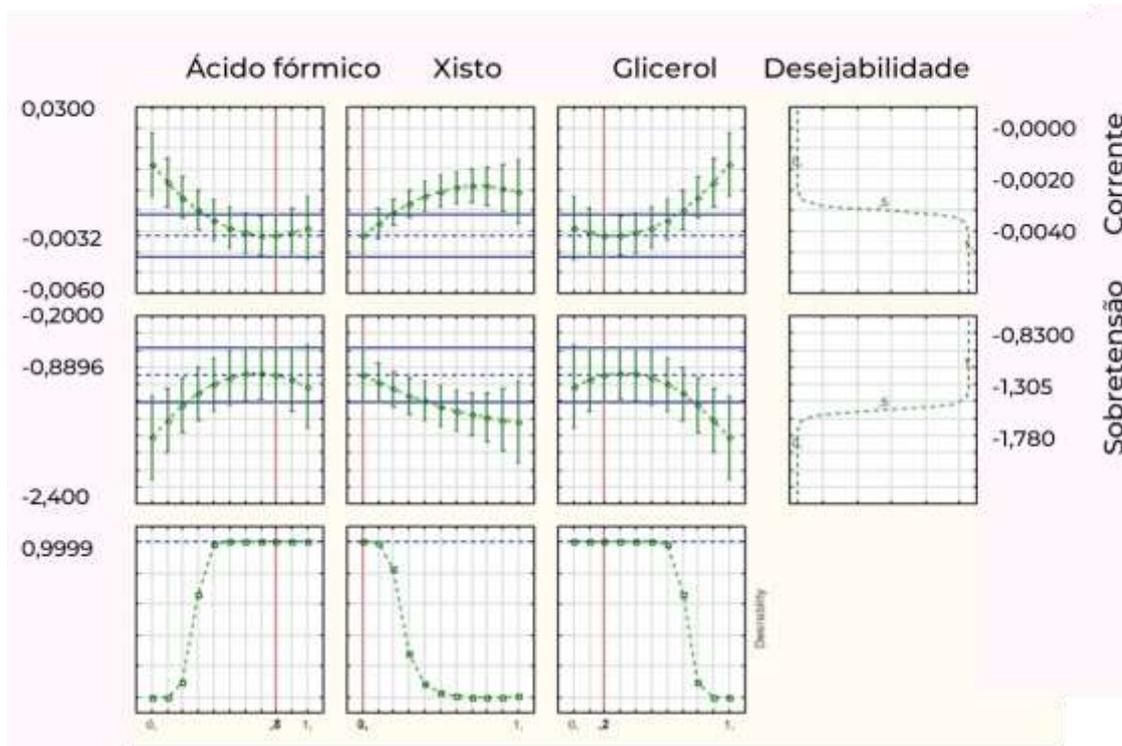
Em que:

AF = proporção de ácido fórmico

X = proporção de xisto

G = proporção de glicerol.

Foi realizado um estudo de otimização por desejabilidade, buscando definir quais as condições ótimas para o estudo com catalisador com relação a proporção entre as soluções eletrolíticas utilizadas. O gráfico de otimização por desejabilidade é apresentado na Figura 23.

**Figura 23** - Estudo de otimização por desejabilidade

Com base na otimização por desejabilidade é possível observar que os melhores resultados de sobretensão e corrente no estudo com catalisador seriam obtidos com a utilização de 80% da solução de ácido fórmico e 20 % de solução aquosa de glicerol.

O resultado de corrente previsto para essa condição seria de  $-0,0032 \text{ A cm}^{-2}$  e a sobretensão de aproximadamente  $-0,8896 \text{ V}$ . A faixa de valores indicada pelo modelo para a corrente  $-0,0028$  a  $-0,0036 \text{ A cm}^{-2}$  e de para a sobretensão foi de  $-1,3296$  a  $-0,4496 \text{ V}$ , limitadas pelas linhas azuis horizontais na figura 23.

Dessa forma, realizou-se o ensaio proposto pela otimização por desejabilidade em duplicata. Os resultados obtidos foram sobretensão de  $-0,605 \pm 0,007 \text{ V}$  e  $-0,000047 \pm 0,00007 \text{ A cm}^{-2}$  de corrente, os quais estão dentro da faixa de valores indicada pela otimização por desejabilidade.

Os resultados de sobretensão e corrente obtidos no ensaio de otimização ficaram próximos ao que Xie e colaboradores (2023) observaram em seu trabalho, onde efetuaram a produção de hidrogênio pela decomposição da ureia usando matrizes de nanofolhas híbridas  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Ni}_3\text{S}_2$  dopadas com nitrogênio em espuma de níquel ( $\text{N-Co}_9\text{S}_8/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ ) como eletrodo/catalisador, sendo necessário um potencial de  $1,4 \text{ V}$  para

gerar  $-0,010 \text{ A cm}^{-2}$ .

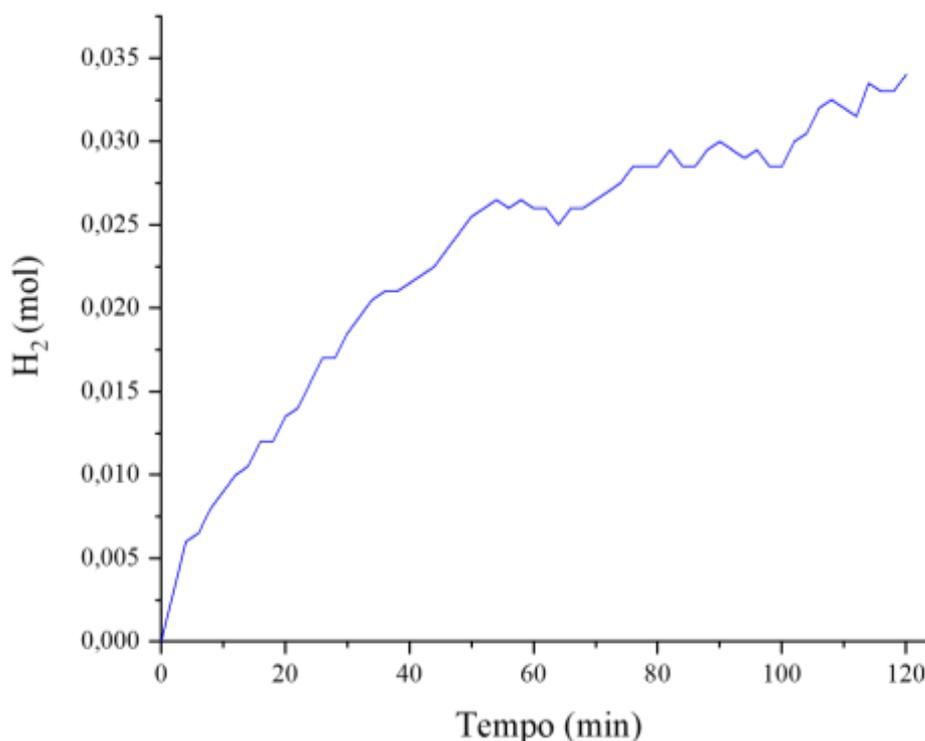
O trabalho de Kumar e colaboradores (2018), os quais fizeram a produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água usando uma membrana de  $\text{TiO}_2$ , sendo necessário um potencial de 2 V para atingir densidade de corrente de  $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ .

Utilizando a condição otimizada foi realizado um ensaio para quantificação da produção de hidrogênio, que se deu pela realização de uma cronoamperometria com aplicação de  $-1,15 \text{ V}$  de sobretensão por cerca de 120 min, seguindo o proposto por Gallina (2014). Durante esse período, foi realizada a quantificação instantânea usando um equipamento *Honeywell Manning EC-P2 Portable Electrochemical Sensor*, que é capaz de quantificar o hidrogênio produzido em ppm.

Os resultados da quantificação da produção de hidrogênio para a condição ótima usando catalisador podem ser observados na figura 24, onde é possível verificar que a quantidade máxima de hidrogênio produzido foi de 0,035 mol.

A quantidade de hidrogênio produzida está próxima ao obtido por Huang (2013) em seu trabalho, em que aplicou uma sobretensão de  $-1,15 \text{ V}$  em uma solução aquosa de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  e obteve 0,0378 mol de  $\text{H}_2$ .

**Figura 24** - Quantificação da produção de hidrogênio

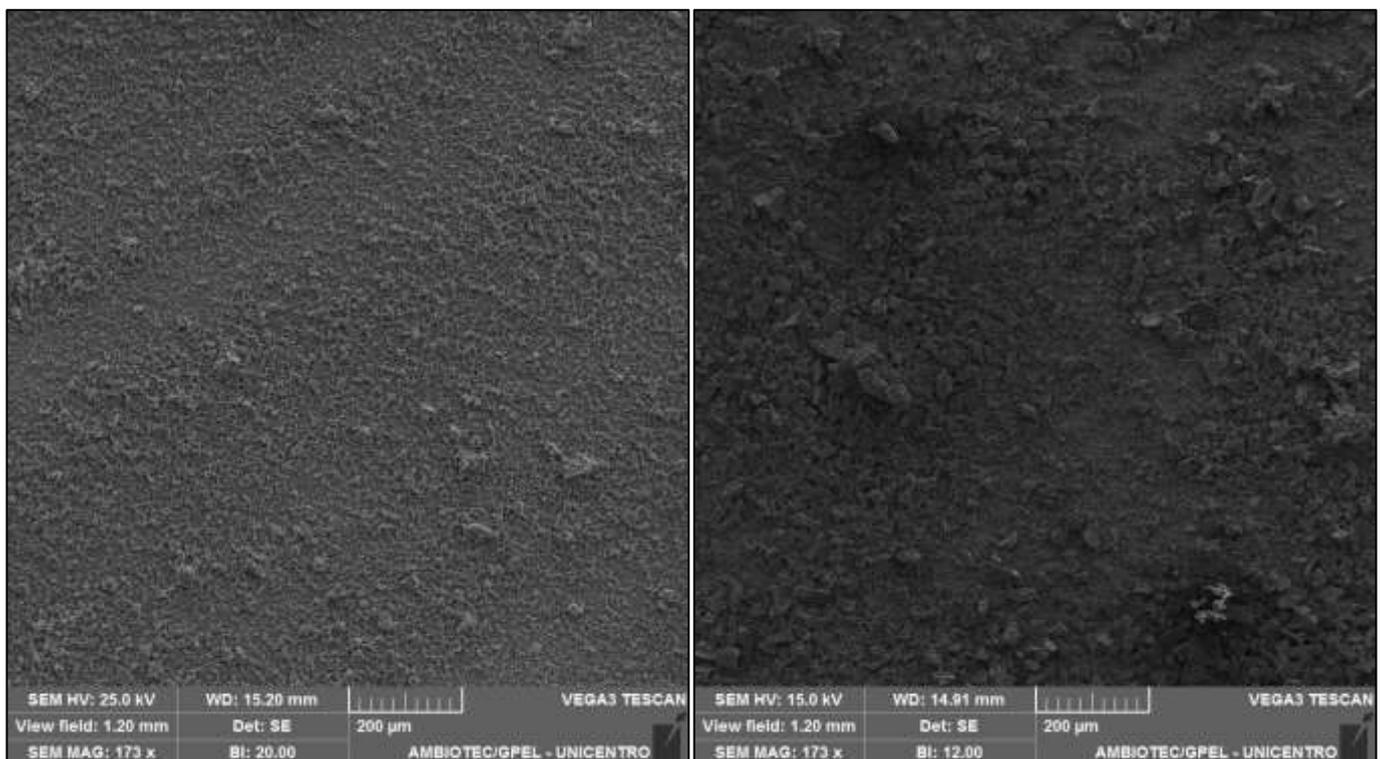


Após o processo de eletrólise com solução de ácido fórmico e glicerol, foram realizadas análises de MEV no eletrodo coberto com  $\text{TiO}_2$  para verificar se haveria alguma deformação no filme.

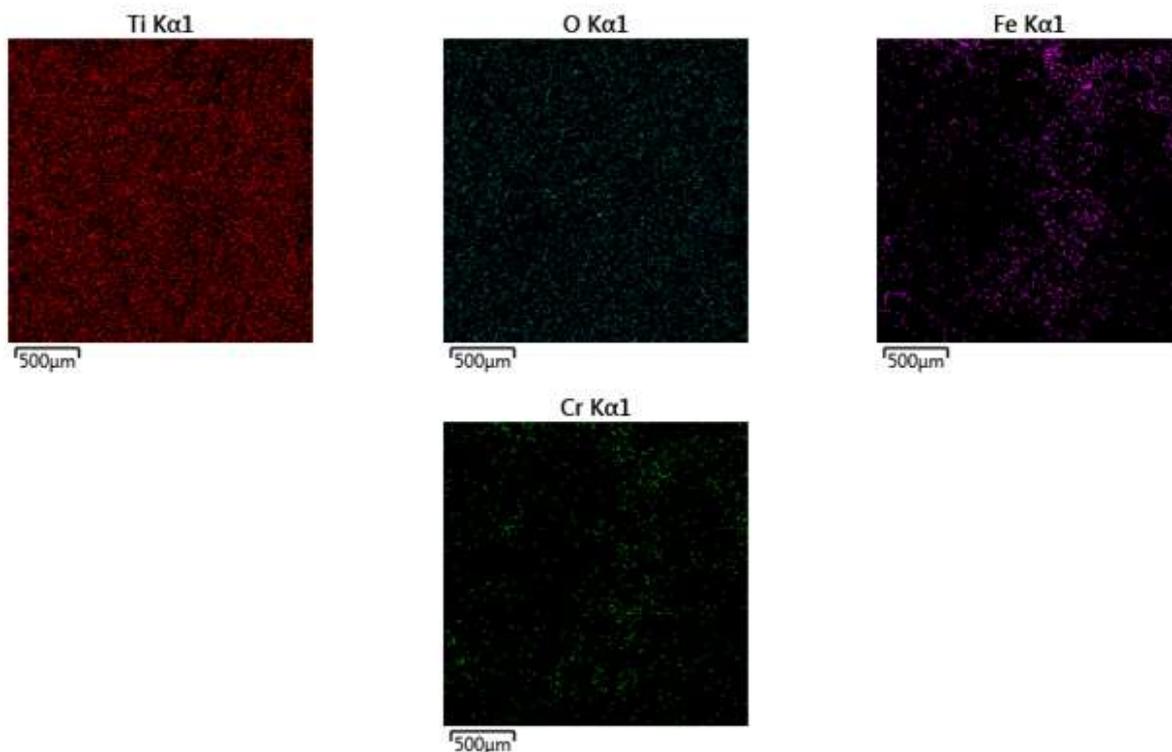
Como pode ser observado na figura 25, ocorrem pequenas mudanças na superfície do eletrodo, na camada de  $\text{TiO}_2$ , após o processo de eletrólise, mas esse permanece coberto pelo filme. Conforme pode ser verificado nas imagens de EDS (figura 26) há alguns pontos em que ferro e cromo podem ser observados, indicando que houve dispersão do filme de  $\text{TiO}_2$  para o meio, deixando o eletrodo levemente descoberto.

Desse modo, em trabalhos futuros podem ser testadas novas maneiras de aplicação do filme de titânio sobre o eletrodo, como eletrodeposição, deposição química, *spin coating* e *dip coating*, visando minimizar a dispersão do filme para o meio durante e após a eletrólise (NASSAR *et al*, 2003; CARRIEL, 2015; CAPELIN, 2023).

**Figura 25** – Imagens de MEV do eletrodo coberto com filme de  $\text{TiO}_2$  antes (direita) e após (esquerda) a eletrólise com aproximação de 173X



**Figura 26** - Mapeamento dos elementos Ti e O no eletrodo coberto com a pasta de  $\text{TiO}_2$  após a eletrólise



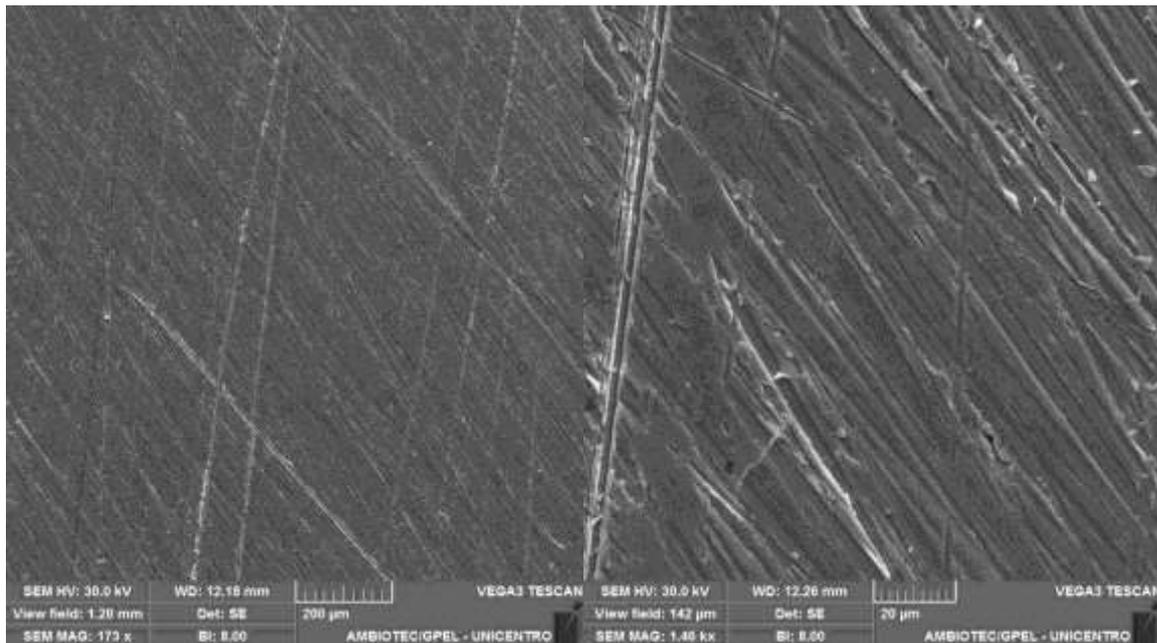
## 5.2 ESTUDO SEM CATALISADOR

Foi realizada a caracterização do eletrodo que não recebeu a cobertura de óxido de titânio através de análise de microscopia eletrônica de varredura no eletrodo de aço 254 após o tratamento com lixa n° 320, e os resultados podem ser observados na figura 27.

Pode ser observado que o lixamento no eletrodo produz sulcos e aumenta a rugosidade do mesmo, o que contribui para o desprendimento de hidrogênio (GALLINA, 2014).

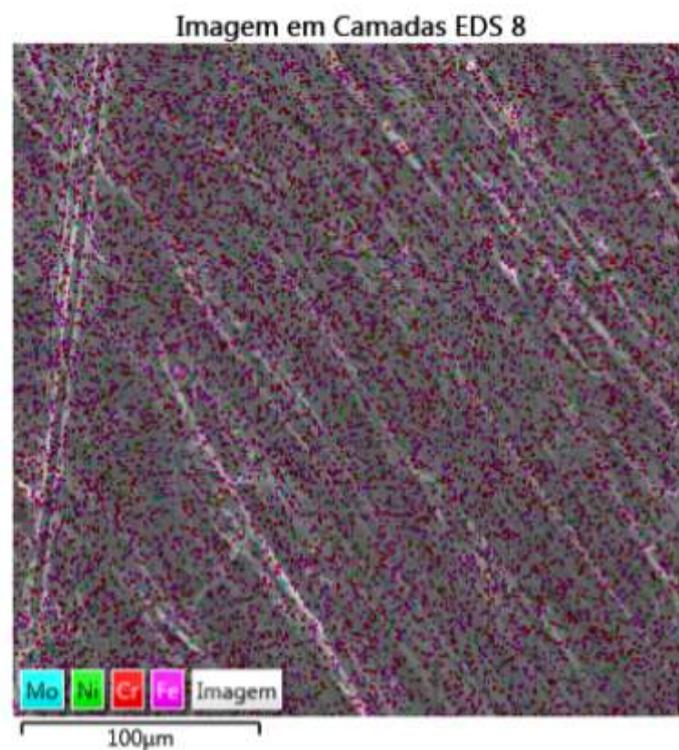
**Figura 27** – Imagens de MEV eletrodo sem catalisador com aproximação de 173 X e

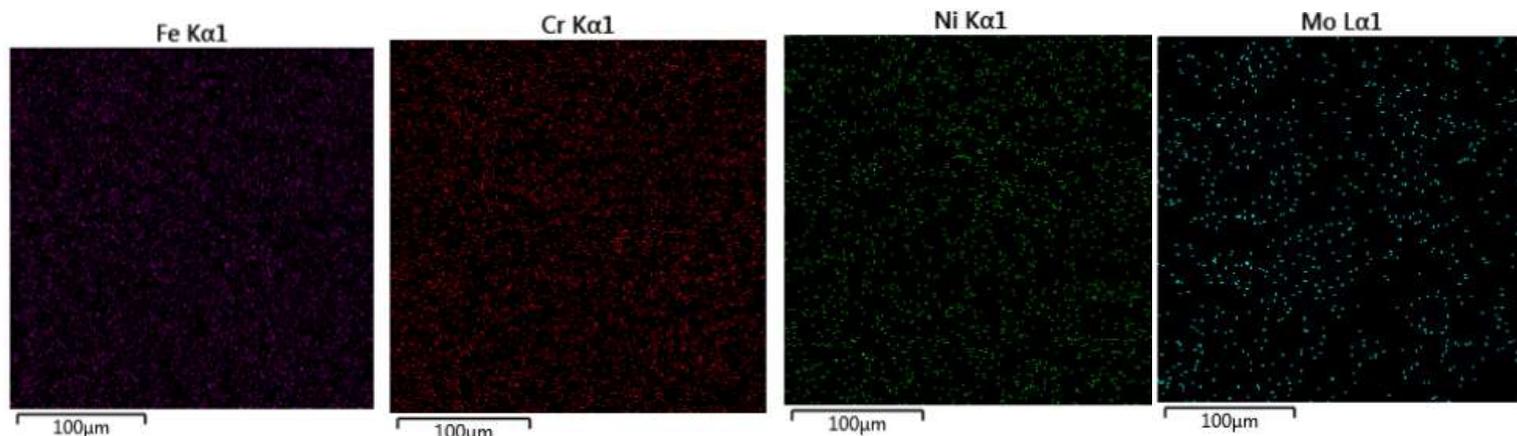
1kX



Conforme apresentado nas figuras 28 e 29, a análise de EDS demonstrou que a composição do eletrodo utilizado é dada por ferro, cromo, níquel e molibdênio, o que está de acordo com Terra (2004), que menciona que o aço 254 é constituído de 20,1% de cromo, 18,4% de níquel e 6,42% de molibdênio e aproximadamente 55% de ferro.

**Figura 28** - Mapeamento EDS do eletrodo sem catalisador



**Figura 29** - Mapeamento EDS do eletrodo sem catalisador

### 5.2.1 Avaliação Da Produção De Hidrogênio Sem Catalisador

Buscando a otimização da produção de hidrogênio via eletrólise foi realizado um planejamento experimental de misturas com três componentes do tipo simplex-centróide combinando as soluções eletrolíticas usadas.

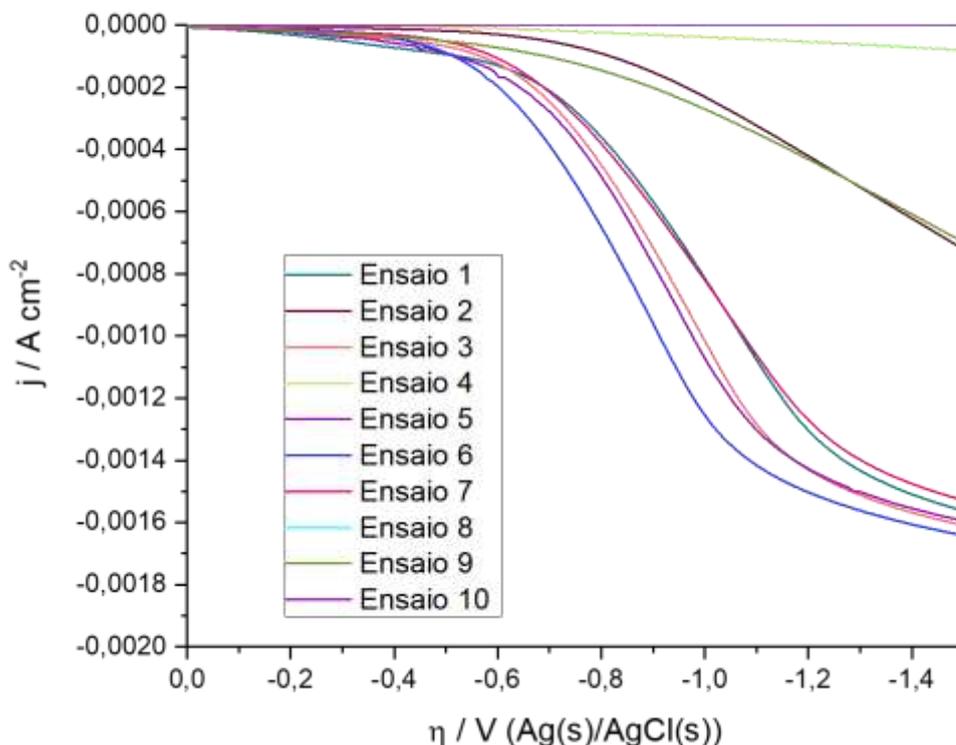
Como resultado do planejamento experimental foram propostos 10 ensaios de diferentes proporções de cada uma das 3 soluções estudadas, sendo esses os mesmos ensaios realizados para o estudo com catalisador, anteriormente apresentado.

Foram realizadas análises de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica catódica e cronoamperometria para os 10 ensaios propostos pela superfície de resposta. Os ensaios foram realizados usando eletrodos de aço 254 sem cobertura de  $\text{TiO}_2$ .

Os resultados obtidos para as análises de cronoamperometria e polarização potenciodinâmica catódica foram apresentados na tabela 5 e nas figuras 30 e 31.

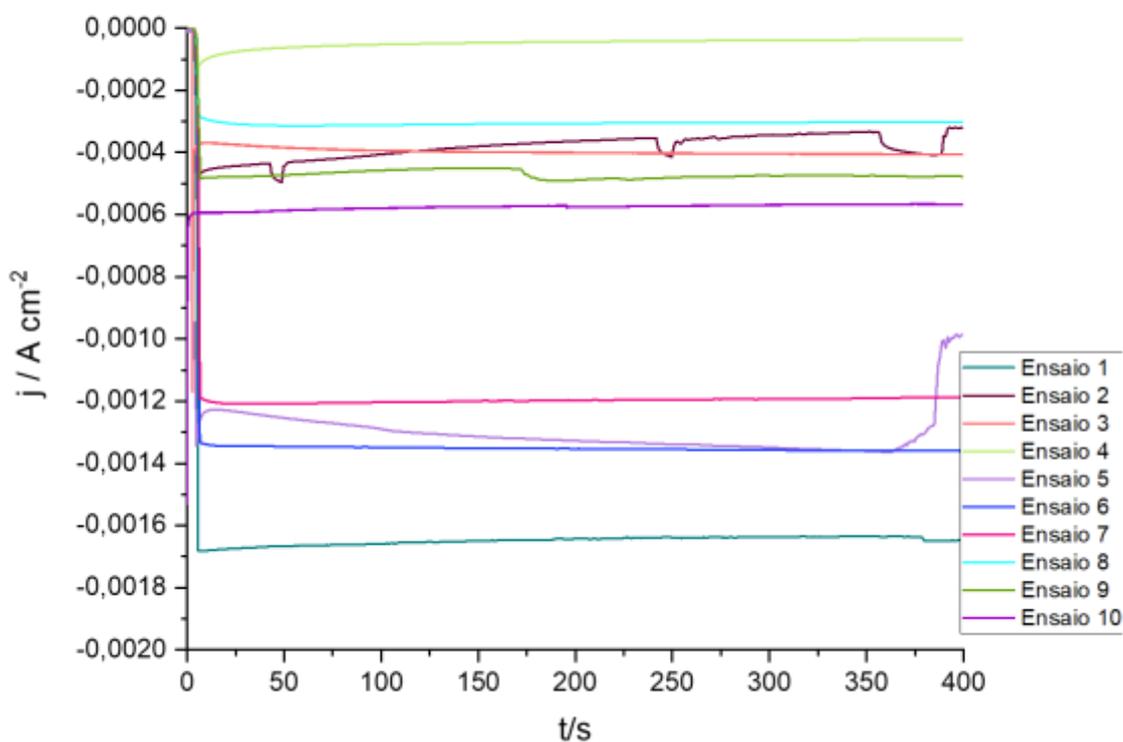
**Tabela 5** - Resultados da análises de cronoamperometria e polarização para os 10 ensaios realizados no estudo sem catalisador.

Ensaio	Ácido Fórmico (%)	Xisto (%)	Glicerol (%)	Densidade de Corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Sobretensão (V)
1	33	33	33	-2,6	-0,98
2	00	50	50	-1,1	-1,5
3	67	17	17	-1,4	-1,05
4	00	00	100	-0,1	-1,5
5	17	67	17	-1,3	-1,29
6	100	00	00	-4,8	-1,04
7	50	00	50	-4,1	-1,16
8	17	17	67	-1,0	-1,36
9	00	100	00	-1,7	-1,4
10	50	50	00	-2,0	-1

**Figura 30** - Resultados polarização estudo sem catalisador

Como pode ser observado na figura 31, as curvas de cronoamperometria do estudo sem catalisador apresentaram variações na densidade de corrente ao longo do período analisado, o que pode ser atribuído à dificuldade de dessorção do hidrogênio produzido da superfície metálica. Como a densidade de corrente é proporcional à área ativa do eletrodo, quando temos moléculas de hidrogênio presas ao eletrodo a área sofre alteração (GALLINA, 2014).

Quando comparamos com as curvas obtidas no estudo com catalisador, é possível verificar que essa variação na densidade de corrente não é observada. Isso ocorre devido ao efeito da pasta de  $\text{TiO}_2$  aumentar a rugosidade do eletrodo, contribuindo para que o hidrogênio produzido se desprenda mais facilmente, sem causar alterações significativas na área ativa do eletrodo (ROSA, 2023).

**Figura 31** - Resultados cronoamperometria estudo sem catalisador

Após a obtenção dos valores de sobretensão e corrente de cada ensaio, os resultados passaram por tratamento estatístico por ANOVA para encontrar as condições ótimas para produção de hidrogênio com relação a proporção entre as soluções eletrolíticas estudadas.

As condições ótimas esperadas seriam a menor sobretensão necessária para a produção de hidrogênio e a maior corrente possível de ser obtida, pois indicaria uma maior produção de hidrogênio.

O modelo utilizado para a análise estatística para a corrente no estudo sem catalisador foi linear, e os valores da ANOVA foram apresentados na tabela 6.

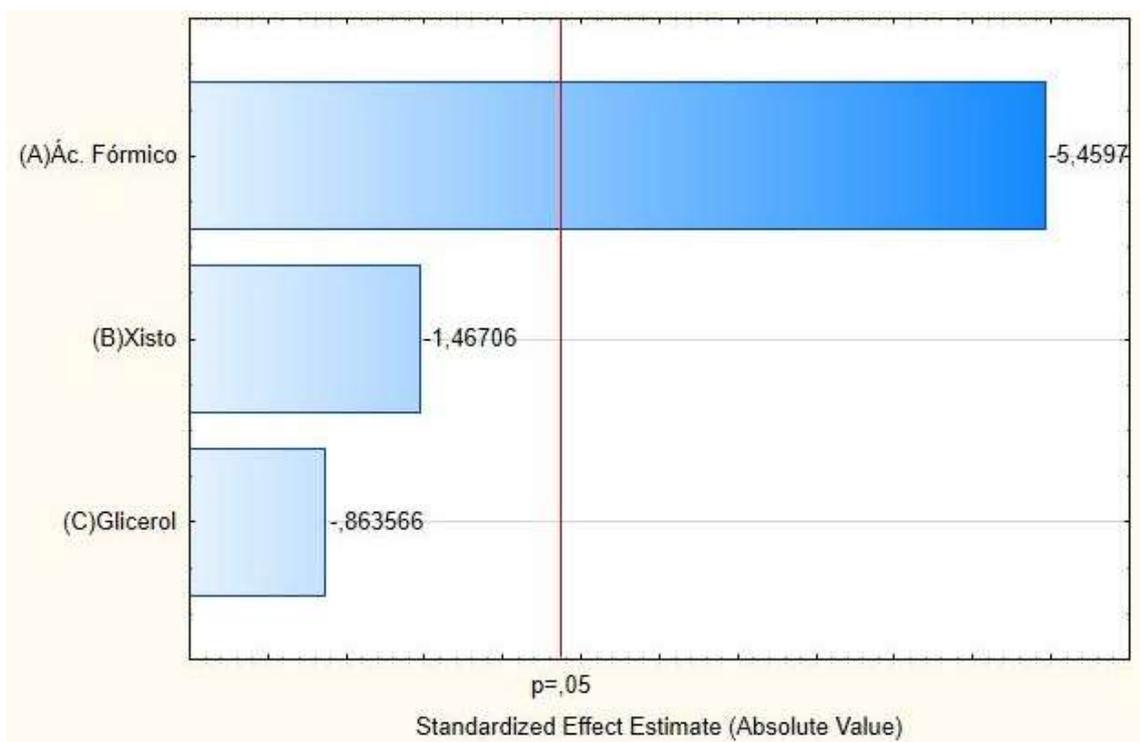
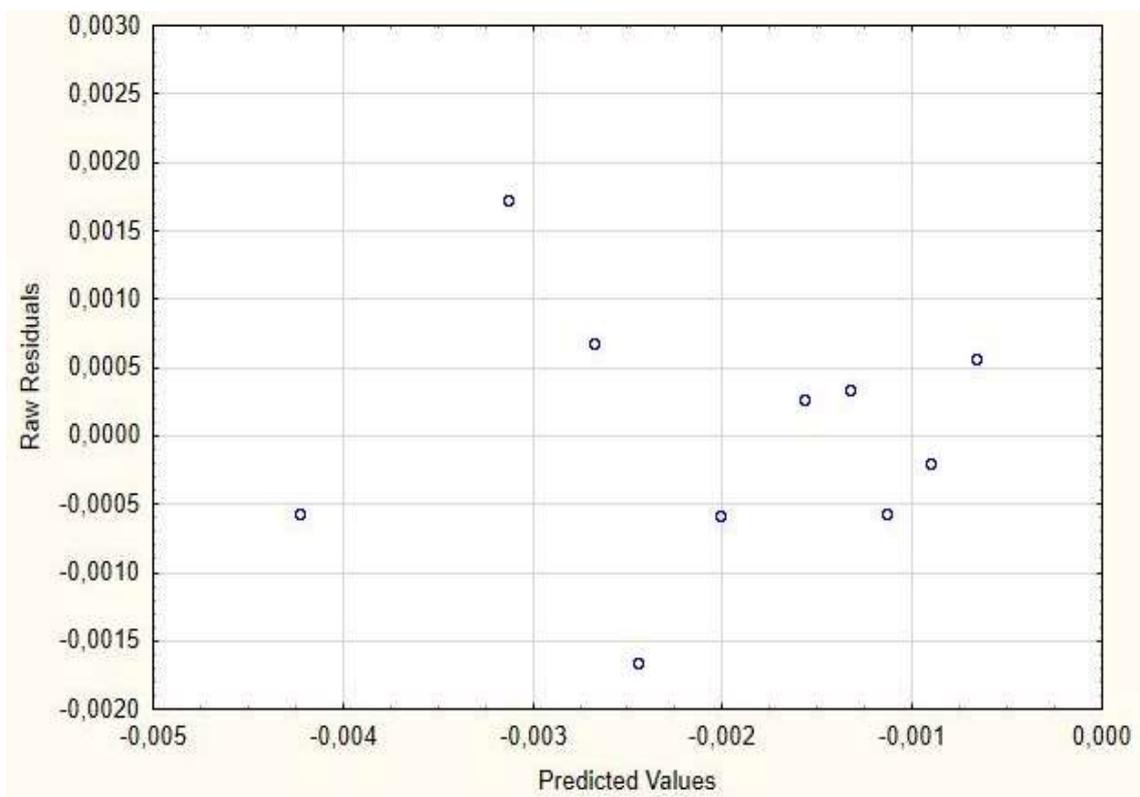
**Tabela 6** - ANOVA para o tratamento estatístico dos resultados referentes à corrente para o estudo sem catalisador

<b>Fator</b>	<b>Soma Quadrática (SQ)</b>	<b>Graus de Liberdade (GL)</b>	<b>Média Quadrática (MQ)</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>Regressão (R)</b>	0,000011	2	0,000006	5,096812	0,043058
<b>Resíduo (r)</b>	0,000008	7	0,000001		
<b>Soma Quadrática Total (SQ<sub>T</sub>)</b>	0,000019	9	0,000002		

De acordo com a ANOVA, para a corrente no estudo sem catalisador, a porcentagem de variação explicada ( $R^2$ ) foi de 57,89%. No que se refere a significância estatística, foi determinado o valor de  $F_R = 5,09$ , o qual foi maior que a referência para porcentagem da distribuição F 5%, a qual corresponde a 4,74 para  $F_R$ , o que indica que o modelo foi adequado para representação dos dados (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003).

A figura 32 apresenta o diagrama de Pareto para a corrente no estudo sem catalisador. Pode-se observar que apenas a solução aquosa de ácido fórmico se mostrou significativa para os resultados, tornando a corrente 5,46 % mais negativa. Isso demonstra que o ácido fórmico interfere positivamente nos resultados, pois quanto mais negativa a corrente significa que maior foi a produção de hidrogênio (SILVA, 2023).

A Figura 33 representa o gráfico de resíduos *versus* preditos para a regressão da análise estatística para a corrente, que neste caso demonstrou uma dispersão aleatória dos resíduos.

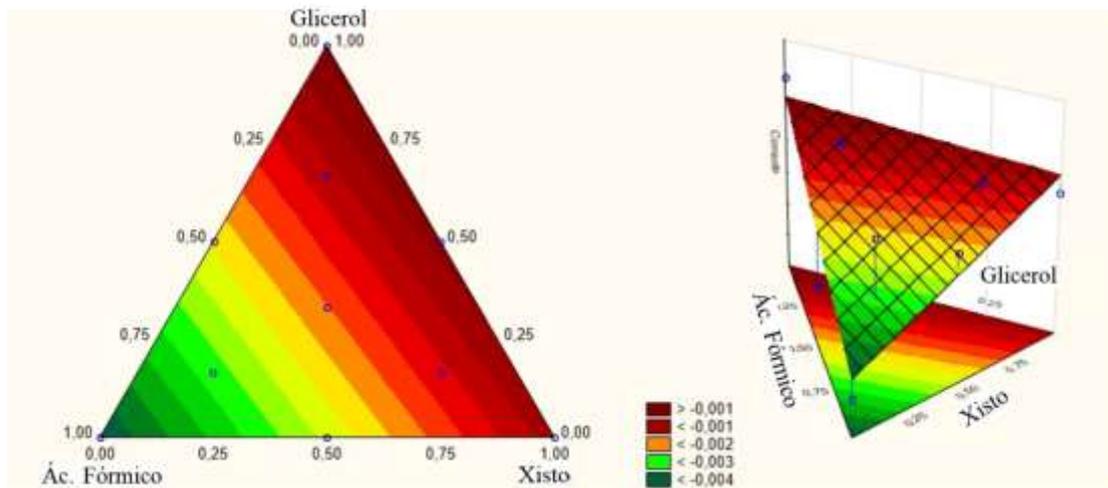
**Figura 32** - Diagrama de Pareto para a corrente no estudo sem catalisador**Figura 33** - Resíduos versus preditos para corrente no estudo sem catalisador

Na figura 34 são apresentadas as superfícies de resposta para a corrente no estudo sem catalisador. Pode-se observar que os melhores resultados, em verde, são apresentados para a solução de ácido fórmico, o que corrobora com o apresentado no diagrama de Pareto.

Pode-se sugerir que os melhores resultados de corrente apresentados para o ácido fórmico são devido à maior disponibilidade de íons  $H^+$  que o mesmo fornece para o meio, derivadas da facilidade de desprotonação, por ser um ácido (PRADO, 2023).

Em relação ao xisto, há o aumento da corrente, o que poderia ser considerado algo benéfico pois estaria atrelado à uma maior produção de hidrogênio, entretando, considerando a composição do xisto, a corrente resultante pode ser derivada da decomposição de algum dos metais presentes, e não necessariamente da produção de hidrogênio (MESSIASL, PEREIRA e FERREIRA, 2011; CAMARGO, 2021).

**Figura 34** - Superfície de resposta para a corrente no estudo sem catalisador



A equação do tipo linear que descreve o modelo para a superfície de resposta pode ser observada abaixo:

$$\text{CORRENTE} = -0,0042 \text{ AF} - 0,0011 \text{ X} - 0,0007 \text{ G}$$

*Equação 3: Equação matemática para o cálculo de corrente no estudo sem catalisador*

Em que:

AF = proporção de ácido fórmico

X = proporção de xisto

G = proporção de glicerol.

Para a realização da análise de ANOVA avaliando a sobretensão no estudo sem catalisador, o modelo escolhido foi linear. Os valores obtidos foram apresentados na tabela 7.

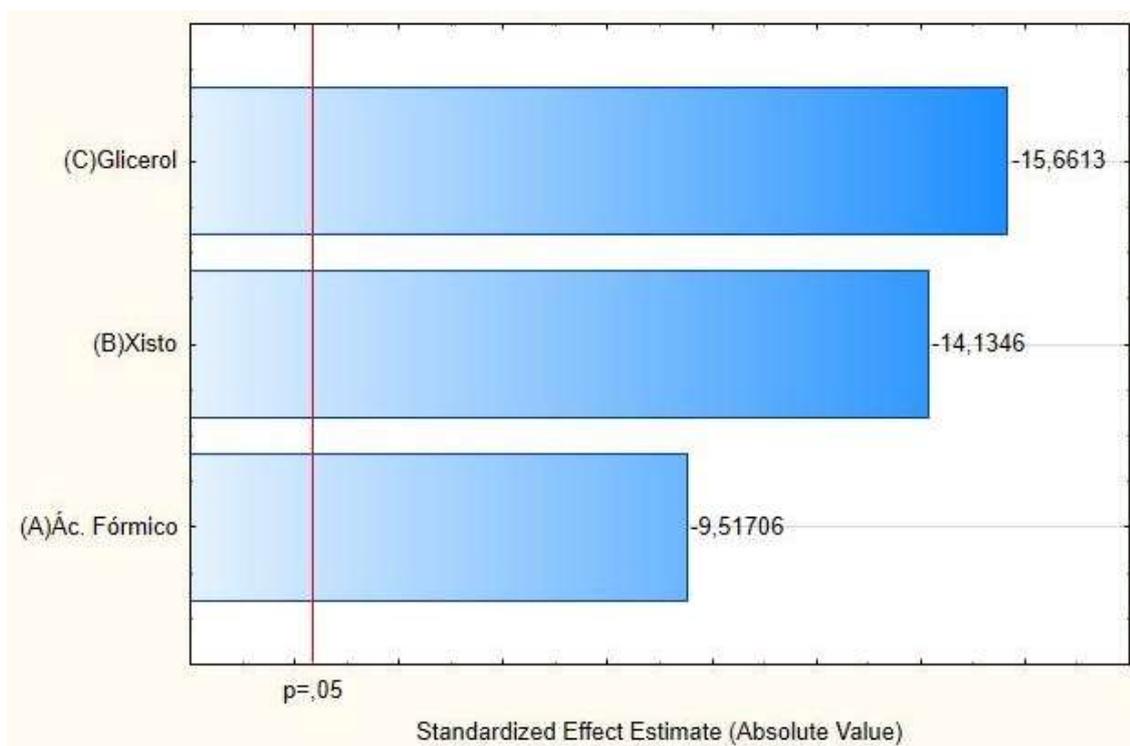
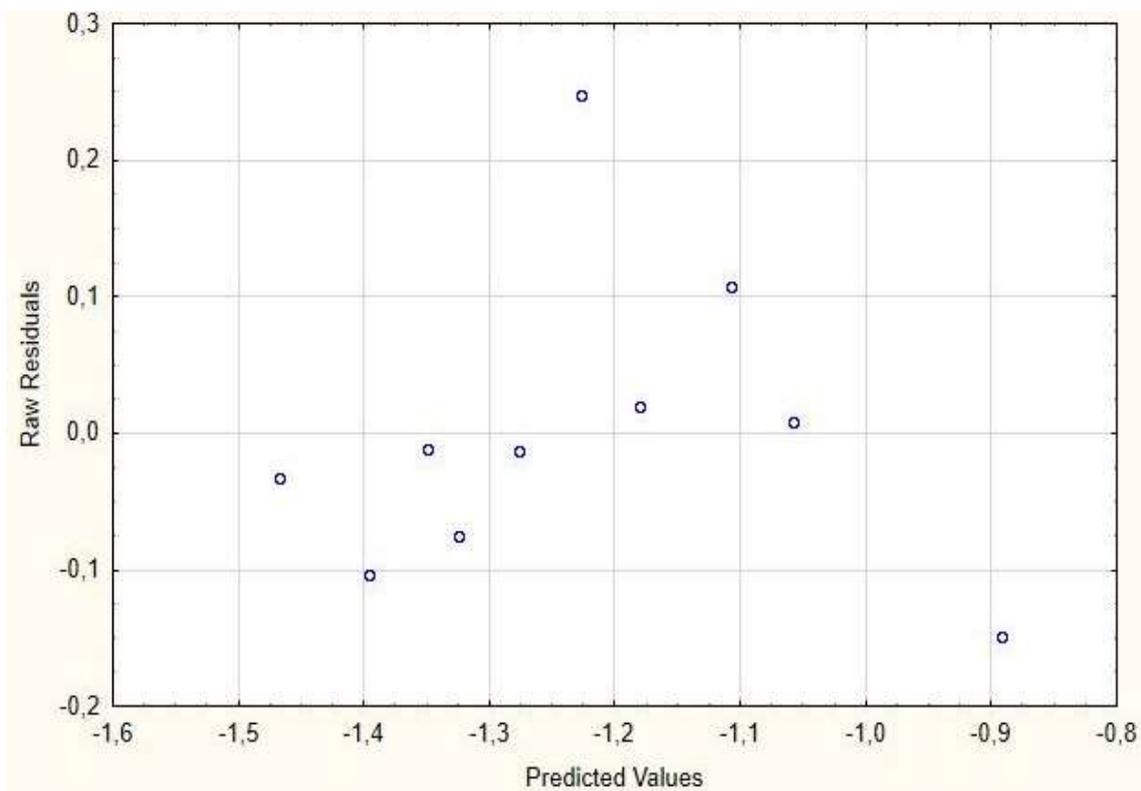
**Tabela 7** - ANOVA para o tratamento estatístico dos resultados referentes à sobretensão para o estudo sem catalisador

<b>Fator</b>	<b>Soma Quadrática (SQ)</b>	<b>Graus de Liberdade (GL)</b>	<b>Média Quadrática (MQ)</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>Regressão (R)</b>	0,270742	2	0,135371	8,369629	0,013922
<b>Resíduo (r)</b>	0,113218	7	0,016174		
<b>Soma Quadrática Total (SQ<sub>T</sub>)</b>	0,383960	9	0,042662		

A ANOVA para a sobretensão no estudo sem catalisador indicou que a porcentagem de variação explicada ( $R^2$ ) foi de 70,51%. Para avaliar a significância estatística e considerou-se como referência para o  $F_R$  o valor de 4,74 e o valor de  $F_R$  calculado foi de 8,36, o qual é maior que o valor de referência e indica que o modelo adotado foi adequado para explicar os resultados obtidos.

A figura 35 apresenta o diagrama de Pareto para a corrente no estudo sem catalisador. Todas as soluções se mostraram significativas, sendo glicerol a solução que mais afetou os resultados de sobretensão.

A figura 36 representa o gráfico de resíduos versus preditos para a regressão da análise estatística para a sobretensão no estudo sem catalisador, que demonstrou uma dispersão aleatória dos resíduos.

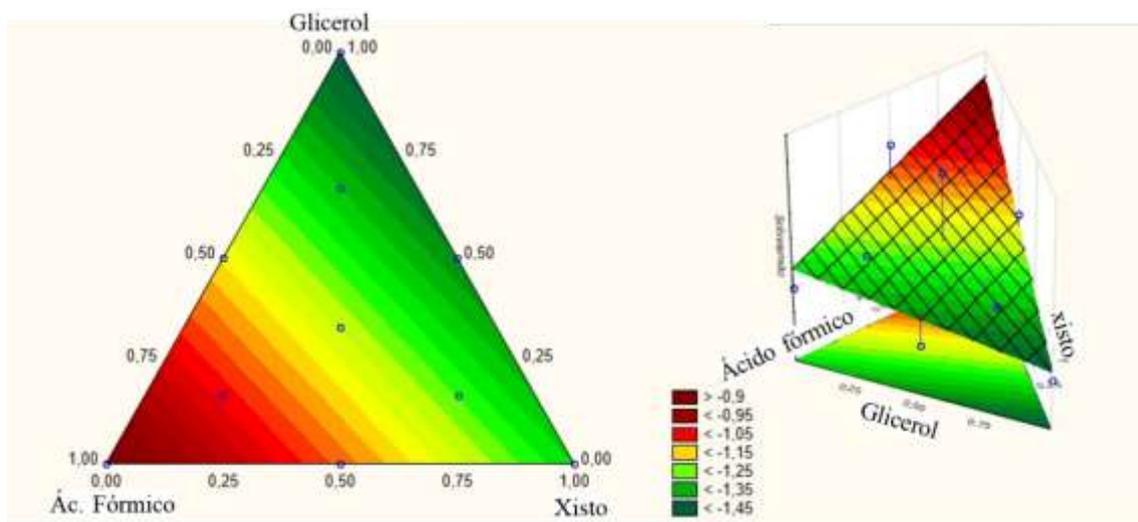
**Figura 35** - Diagrama de Pareto para a sobretensão no estudo sem catalisador**Figura 36** - Resíduos *versus* preditos para corrente no estudo sem catalisador

Na figura 37 são apresentadas as superfícies de resposta para a sobretensão no estudo sem catalisador. Pode-se observar que os melhores resultados são apresentados em vermelho, pois representam a menor sobretensão necessária para produzir hidrogênio.

Os resultados demonstram que a solução de ácido fórmico contribui para a redução da sobretensão, o que é benéfico, pois indica que é necessária uma menor quantidade de energia para efetuar o desprendimento de hidrogênio.

Conforme discutido anteriormente, glicerina e xisto são materiais mais oleosos, o que pode contribuir para sua aderência ao eletrodo e redução da área ativa, dificultando a reação de desprendimento de hidrogênio e conseqüentemente, contribuindo para o aumento da sobretensão necessária (GALLINA, 2014; PEREIRA, 2009).

**Figura 37** - Superfície de resposta para a sobretensão no estudo sem catalisador



A equação do tipo linear que descreve o modelo para a superfície de resposta da sobretensão pode ser observada abaixo:

$$\text{SOBRETENSÃO} = -0,8918 \text{ AF} - 1,3245 \text{ X} - 1,4679 \text{ G}$$

*Equação 4: Equação matemática para o cálculo de sobretensão no estudo sem catalisador*

Em que:

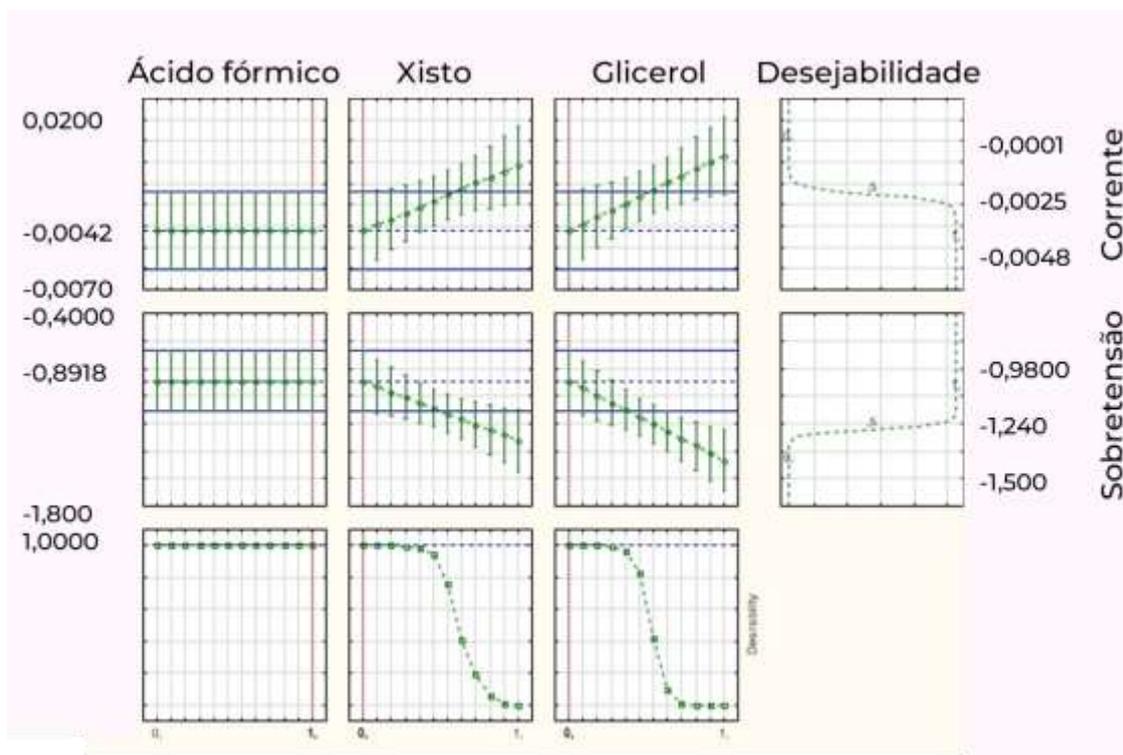
AF = proporção de ácido fórmico

X = proporção de xisto

G = proporção de glicerol

Com base em todos os resultados obtidos, foi realizado um estudo de otimização por desejabilidade, buscando definir quais as condições ótimas com relação a proporção entre as soluções eletrolíticas utilizadas. O gráfico de otimização por desejabilidade é apresentado na figura 38.

**Figura 38** - Otimização por desejabilidade



A otimização por desejabilidade indicou com um nível de certeza igual a 1 que os melhores resultados de sobretensão e corrente no estudo sem catalisador seriam obtidos com a utilização de 100% da solução de ácido fórmico.

O resultado de corrente previsto para essa condição seria de  $-0,0042 \text{ A cm}^{-2}$  e a sobretensão de aproximadamente  $-0,8918 \text{ V}$ . O resultado poderia ainda variar em uma faixa de corrente de  $-0,6584$  a  $-1,1251 \text{ A cm}^{-2}$  e de  $-0,0030$  a  $-0,054 \text{ V}$  para a sobretensão, como pode ser observado nos limites estabelecidos pelas linhas horizontais azuis na figura 39.

Dessa forma, realizou-se novamente o ensaio de 100% de solução eletrolítica de ácido fórmico, em duplicata, e os valores de sobretensão e corrente observados foram de  $-0,800 \pm 0,042$  V e  $-0,02 \pm 0,07$  mA cm<sup>-2</sup> e se encontram dentro da faixa de valores prevista pela análise estatística.

Comparando com a literatura, os resultados obtidos em nosso estudo ficaram próximos e até mesmo superiores aos de Huang (2013), que efetuou a produção de hidrogênio por eletrólise pulsada de solução aquosa de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> usando eletrodo de carbono, e com potencial de -1,15 V observou -0,00058 A cm<sup>-2</sup> de densidade de corrente.

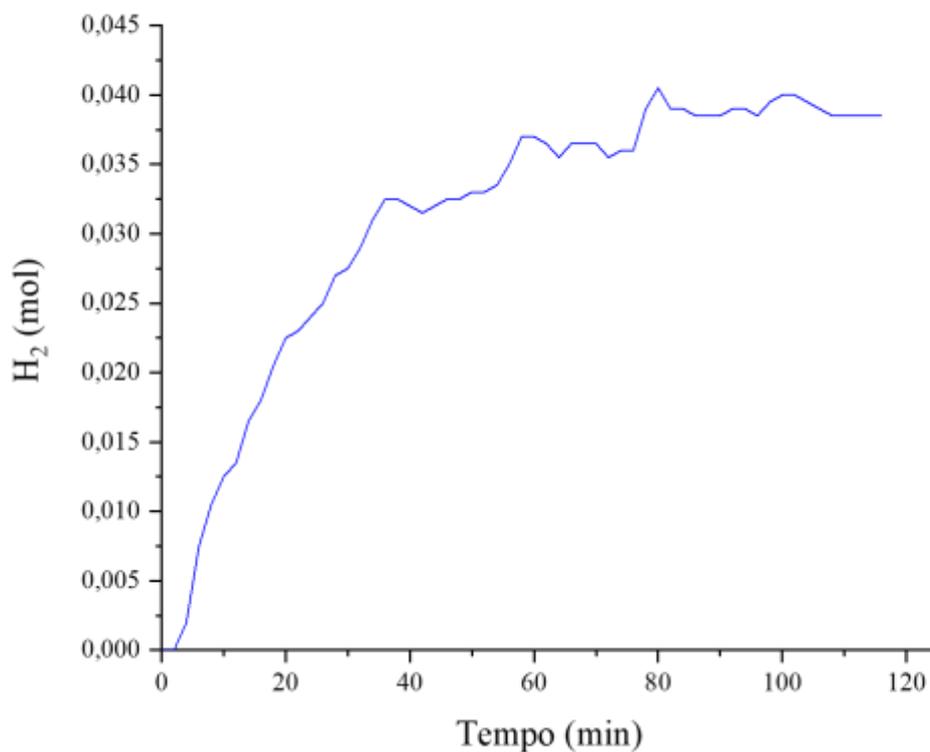
Pode ser mencionado também o trabalho de Khatun e Roy (2023), em que foi efetuada a produção de hidrogênio por eletrólise da água do mar e ureia usando r-Se/NiSe<sub>2</sub>/NF como eletrodo/catalisador e foi necessário potencial de -1,59 V para alcançar densidade de corrente de -0,010 A cm<sup>2</sup>, a qual é superior a corrente observada em nosso estudo mas ainda assim está próxima dos nossos resultados.

Com base no resultado da otimização por desejabilidade, foi realizado um ensaio de cronoamperometria com a condição ótima de produção de H<sub>2</sub> aplicando uma sobretensão de -1,15 V por mais de 100 min para avaliar a produção de hidrogênio ao longo do tempo.

A quantificação foi realizada por meio de um equipamento *Honeywell Manning EC-P2 Portable Electrochemical Sensor* que mede instantaneamente a produção de hidrogênio e apresenta o resultado em ppm, o qual pode ser facilmente convertido em mol levando em consideração o volume constante de 1 L.

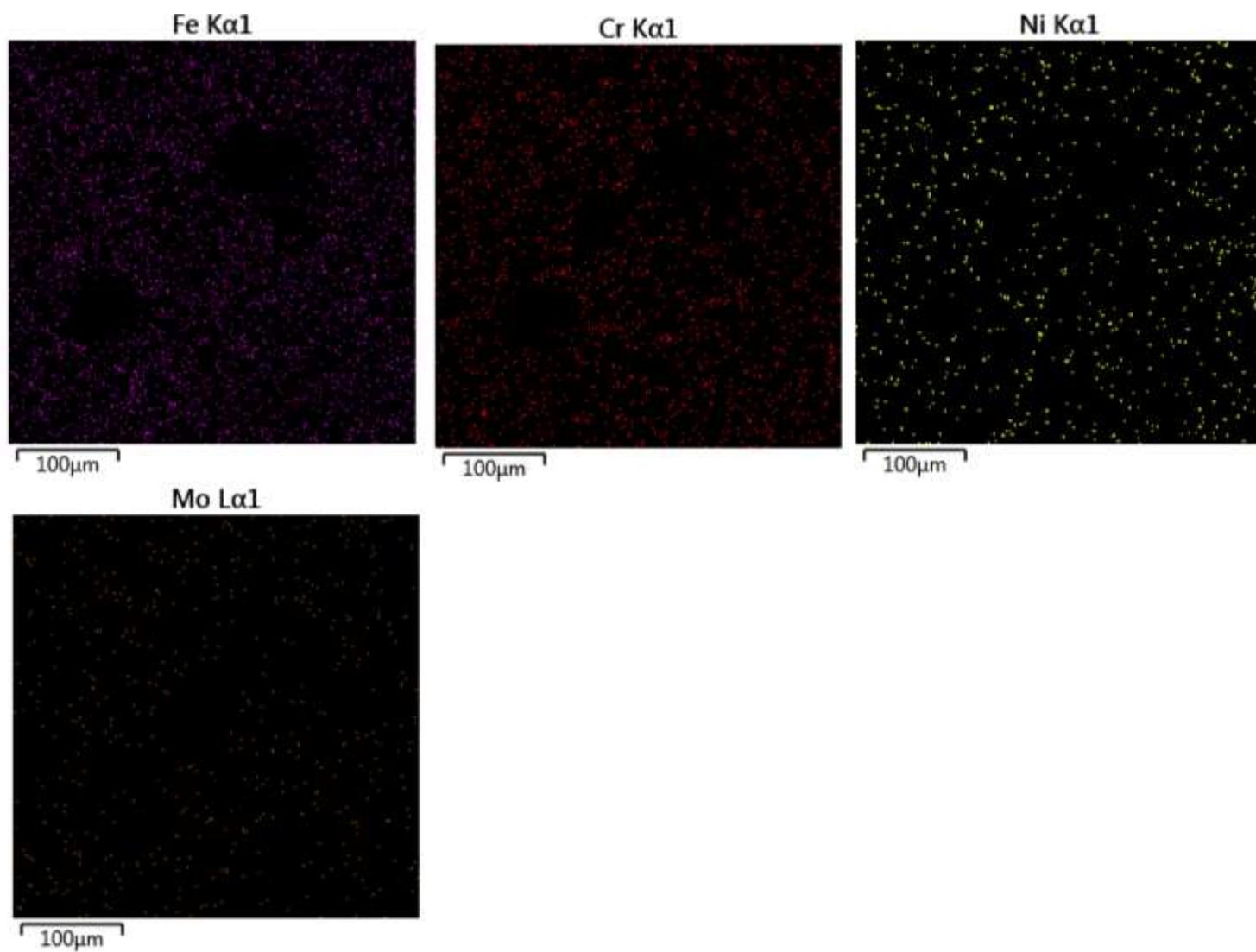
Como pode ser observado na figura 39, a produção foi crescente até 80 min, atingindo máximo de aproximadamente 0,042 mol, e depois de uma pequena redução se manteve estável até o final da medida.

No trabalho realizado por Gallina (2014), que produziu hidrogênio via eletrólise em solução de ácido fórmico 3 molL<sup>-1</sup> foi obtido  $1,81 \cdot 10^{-5}$  mol de H<sub>2</sub> usando eletrodo de aço 254 em 600 s de cronoamperometria.

**Figura 39** - Quantificação da produção de hidrogênio

Após a realização da eletrólise foi repetida a análise de MEV para verificar se durante o processo de eletrólise havia a deposição de algum material sobre o eletrodo. Com o mapeamento realizado no EDS (figura 40), foi possível verificar que após a eletrólise usando como solução eletrolítica ácido fórmico somente são observados os metais constituintes do eletrodo de aço 254.

**Figura 40** - Mapeamento eletrodo sem catalisador depois da eletrólise com ácido fórmico e glicerol



## 6. ANÁLISE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO CATALISADOR DE TiO<sub>2</sub>

Para avaliar a viabilidade econômica da produção de hidrogênio via eletrólise utilizando energia elétrica e a capacidade do catalisador em reduzir o consumo de energia, foi realizada uma pesquisa para se verificar o preço médio da energia, sendo de 0,631 reais por kWh, sem impostos (ANEEL, 2024).

Após, calculou-se a potência necessária para realizar o desprendimento de hidrogênio, considerando a equação 5:

$$P = I \cdot V$$

*Equação 5: Equação matemática para o cálculo de potência*

onde:

- P é a potência elétrica em watts (W).
- V é a tensão elétrica (ou voltagem) em volts (V).
- I é a corrente elétrica em amperes (A).

A partir das duplicatas dos valores de sobretensão observados nas medidas de potenciometria potenciodinâmica catódica dos ensaios otimizados para produção de hidrogênio utilizando eletrodo coberto com catalisador de TiO<sub>2</sub> e produção de hidrogênio utilizando eletrodo sem catalisador.

Os valores de ambas as tabelas foram obtidos com uma densidade de corrente fixa em -0,004 A cm<sup>-2</sup>. Na tabela 8 são apresentados os resultados referentes o custo de produção de hidrogênio usando catalisador de TiO<sub>2</sub> e sem usar catalisador.

O custo de produção de hidrogênio via eletrólise foi estimado com base no número de mols de hidrogênio produzido nas condições otimizadas usando o filme de dióxido de titânio e sem o filme de dióxido de titânio.

**Tabela 8** - Valores de custo e potência média para os sistemas estudados, considerando-se 1 hora de funcionamento e valor de  $j = -0,004 \text{ A cm}^{-2}$

<b>Ensaio</b>	<b>Potência (<math>10^{-3} \text{ W cm}^{-2}</math>)</b>	<b>Custo (<math>10^{-6} \text{ R\\$ cm}^{-2}</math>)</b>	<b>Custo/mol (<math>\text{R\\$ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}</math>)</b>
<i>Otimização sem catalisador</i>	3,08	1,94	
<i>Otimização sem catalisador</i>	3,32	2,09	
<b>Média</b>	<b>3,2</b>	<b>2,01</b>	<b>47,86</b>
<i>Otimização com catalisador</i>	2,44	1,54	
<i>Otimização com catalisador</i>	2,40	1,51	
<b>Média</b>	<b>2,42</b>	<b>1,52</b>	<b>43,42</b>

Como pode ser observado na tabela 8, o catalisador foi capaz de reduzir o gasto energético para efetuar a produção de hidrogênio via eletrólise, resultando em um custo de  $4,43 \text{ R\$ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2$  comparado ao custo de produção de hidrogênio sem catalisador.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados expostos neste trabalho, pode-se observar que foi possível a produção de  $\text{TiO}_2$  usando como precursor o isopropóxido de titânio e uma metodologia adaptada de Pechini, o qual apresentou fase de cristalização anatase.

Foi possível propor condições ótimas para a produção de hidrogênio com e sem a utilização de catalisador. Para o ensaio com catalisador essa condição foi de 80% da solução de ácido fórmico e 20 % de solução aquosa de glicerol. O resultado de corrente previsto para essa condição seria de  $-0,0032 \text{ A cm}^2$  e a sobretensão de aproximadamente  $-0,8896 \text{ V}$ .

Após a realização do ensaio, os resultados obtidos foram sobretensão de  $-0,605 \pm 0,007 \text{ V}$  e  $-0,047 \pm 0,07 \text{ mA cm}^{-2}$  de corrente. O resultado da quantificação da produção de hidrogênio para a condição ótima usando catalisador foi de  $0,035 \text{ mol}$  em  $120 \text{ min}$  de reação.

A otimização por desejabilidade para o estudo sem catalisador indicou com um nível de certeza igual a 1 que os melhores resultados de sobretensão e corrente seriam obtidos com a utilização de 100% da solução de ácido fórmico. O resultado de corrente previsto para essa condição seria de  $-4,2 \text{ mA cm}^{-2}$  e a sobretensão de aproximadamente  $-0,8918 \text{ V}$ .

A média dos resultados obtidos nesse caso foram de  $-0,800 \pm 0,042 \text{ V}$  e  $-0,02 \pm 0,07 \text{ mA cm}^{-2}$  e se encontram dentro da faixa de valores prevista pela análise estatística. O resultado da quantificação da produção de hidrogênio para a condição ótima sem catalisador foi de  $0,042 \text{ mol}$  em  $120 \text{ min}$  de reação.

Comparando os valores de sobretensão das condições otimizadas, pode ser observado que quando é utilizado catalisador a sobretensão necessária para efetuar o desprendimento de hidrogênio reduz de  $-0,800 \text{ V}$  para  $-0,605 \text{ V}$ , o que é algo benéfico para a produção de hidrogênio via eletrólise, pois reduz o custo produtivo em decorrência da redução de energia elétrica necessária.

A redução na demanda energética para efetuar o desprendimento de hidrogênio contribui para menores custos de produção, pois houve uma redução de  $4,43 \text{ R\$ cm}^{-2}$  por

mol de hidrogênio produzido no custo de produção usando catalisador quando comparado ao custo de produção de hidrogênio sem catalisador.

Em trabalhos futuros seria interessante explorar outras formas de aplicação do filme de dióxido de titânio sobre o eletrodo.

## REFERÊNCIAS

XIAO, Fei; YANG, Rongjie; LI, Jianmin. Aluminum composites with bismuth nanoparticles and graphene oxide and their application to hydrogen generation in water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 11, p. 6082-6089, 2020.

DA ROCHA, Adriana Gomes et al. Modificação Superficial Em Óxido De Nióbio Para A Produção De Hidrogênio. **Revista Tecnologia e Tendências**, v. 11, n. 1, p. 112-137, 2020.

VIOMAR, Aline et al. Influência do método de obtenção de partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> empregadas em células solares sensibilizadas por corante compostas de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 889-900, 2016.

LAMOUCHE, A.; ASSAKER, I. Ben; CHTOUROU, R. Enhanced photoelectrochemical activity of MoS<sub>2</sub>-decorated ZnO nanowires electrodeposited onto stainless steel mesh for hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 478, p. 937-945, 2019.

SHEN, Yi; LUA, Aik Chong. Sol-gel synthesis of titanium oxide supported nickel catalysts for hydrogen and carbon production by methane decomposition. **Journal of Power Sources**, v. 280, p. 467-475, 2015.

RAHIMI, Nazanin; PAX, Randolph; GRAY, Evan MacA. Review of functional titanium oxides. II: Hydrogen-modified TiO<sub>2</sub>. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 55, p. 1-19, 2019.

GALLINA, André Lazarin. **Produção De Gás Hidrogênio Utilizando Glicerina E Eletrodos Metálicos De Baixo Custo**. Tese de Doutorado. Unicentro. 2014

VALENTINI, Federica et al. Formic acid, a biomass-derived source of energy and hydrogen for biomass upgrading. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 9, p. 2646-2664, 2019.

REDDY, N. Lakshmana et al. A review on frontiers in plasmonic nano-photocatalysts for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 21, p. 10453-10472, 2019.

YUZAWA, Hayato; YOSHIDA, Tomoko; YOSHIDA, Hisao. Gold nanoparticles on titanium oxide effective for photocatalytic hydrogen formation under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115, p. 294-302, 2012.

ZHANG, Chenyang et al. Scalable fabrication of ZnxCd<sub>1-x</sub>S double-shell hollow nanospheres for highly efficient hydrogen production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 239, p. 309-316, 2018.

KUNDU, Simanta; POLSHETTIWAR, Vivek. Hydrothermal Crystallization of Nano-Titanium Dioxide for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Generation. **ChemPhotoChem**, v. 2, n. 9, p. 796-800, 2018.

SUN, Yahui et al. Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art. **Energy Storage Materials**, v. 10, p. 168-198, 2018.

ABE, John O. et al. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. **International journal of hydrogen energy**, v. 44, n. 29, p. 15072-15086, 2019.

GAUTAM, Mayank; RAO, K. V. S.; SAXENA, Bharat Kumar. Relevance of hydrogen as an alternative of electricity for energy transmission and transportation of water in India. In: **2017 International Conference on Circuit, Power and Computing Technologies (ICCPCT)**. IEEE, 2017. p. 1-5.

HOLLADAY, Jamie D. et al. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis today**, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.

KAPDAN, Ilgi Karapinar; KARGI, Fikret. Bio-hydrogen production from waste materials. **Enzyme and microbial technology**, v. 38, n. 5, p. 569-582, 2006.

FERNANDES, Gláucia. Panorama internacional dos desafios do hidrogênio verde. **Portal FGV**. 2023. Disponível em: <https://portal.fgv.br/artigos/panorama-internacional-desafios-hidrogenio-verde>. Acesso em 23 de julho de 2023.

Matriz Energética e Elétrica. **Empresa de Pesquisa Energética**. 2023. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em 23 de julho de 2023.

FU, Qizi et al. Towards hydrogen production from waste activated sludge: Principles, challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 110283, 2021.

YUAN, Chen et al. Hydrogen production performance of novel glycerin-based electrolytic cell. **Renewable Energy**, v. 167, p. 862-868, 2021.

NETO, Benício B.; SCARMINIO, Ieda S.; BRUNS, Roy E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. – Dados eletrônicos. – Porto Alegre : Bookman, 2010. E-book. ISBN 9788577807130.

PARUSSULO, A. L. A.; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2013.

TRACTZ, G. T.; Óxidos de TiO<sub>2</sub> dopados com Nb: Síntese e aplicação em células fotovoltaicas de terceira geração, Tese de Doutorado, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Brasil, 2022.

XIE, Hui et al. Construction of Nitrogen-Doped Biphasic Transition-Metal Sulfide Nanosheet Electrode for Energy-Efficient Hydrogen Production via Urea Electrolysis. **Small**, v. 19, n. 17, p. 2207425, 2023.

KUMAR, S. Shiva et al. Synthesis of titanium (IV) oxide composite membrane for hydrogen production through alkaline water electrolysis. **South African Journal of**

**Chemical Engineering**, v. 25, n. 1, p. 54-61, 2018.

HUANG, Cunping. Solar hydrogen production via pulse electrolysis of aqueous ammonium sulfite solution. **Solar energy**, v. 91, p. 394-401, 2013.

KHATUN, Sakila; ROY, Poulomi. Mott-Schottky heterojunction of Se/NiSe<sub>2</sub> as bifunctional electrocatalyst for energy efficient hydrogen production via urea assisted seawater electrolysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 630, p. 844-854, 2023.

FERREIRA, Thiago Vasconcellos Barral et al. Bases para a consolidação da estratégia brasileira do hidrogênio. **Nota Técnica No EPE-DEA-NT-003/2021**. Brasília: EPE, 2021.

DE PESQUISA ENERGÉTICA, EPE–Empresa. Plano nacional de Energia 2050. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Plano-Nacional-de-Energia-2050>. Brasília: EPE, 2020.

VITORETI, Ana Beatriz Ferreira et al. Aplicação de dióxido de titânio em células solares. **Revista virtual de química**, v. 9, n. 4, 2017.

MOTA, Claudio JA; DA SILVA, Carolina XA; GONÇALVES, Valter LC. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p. 639-648, 2009.

IEA, Produção de hidrogênio com baixas emissões por rota tecnológica e maturidade com base em projetos anunciados e no Cenário Net Zero, 2030, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/low-emission-hydrogen-production-by-technology-route-and-maturity-based-on-announced-projects-and-in-the-cenário-líquido-zero-2030>, IEA. Licença: CC BY 4.0

IEA, Hydrogen production costs by production source, 2018, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/hydrogen-production-costs-by-production-source-2018>, IEA. Licence: CC BY 4.0

MEI, Deqing et al. Progress on methanol reforming technologies for highly efficient hydrogen production and applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 84, p. 35757-35777, 2022.

BORETTI, Alberto; BANIK, Bimal K. Advances in hydrogen production from natural gas reforming. **Advanced Energy and Sustainability Research**, v. 2, n. 11, p. 2100097, 2021.

IEA (2023), **Global Hydrogen Review 2023**, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-revisão-de-hidrogênio-2023>, Licença: CC BY 4.0

KUMAR, S. Shiva; LIM, Hankwon. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. **Energy reports**, v. 8, p. 13793-13813, 2022.

ANEEL,

<https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiMTEzZDgyMzctNGQzZS00MTVkLTg3M2UtOGMwNjBjMzM2MGVmIiwidCI6IjQwZDZmOWI4LWVjYTctNDZhMi05MmQ0LWVhNGU5YzAxNzBIMSIsImMiOjR9>. Acesso em janeiro de 2024.

IPEA, <https://catalogo.ipea.gov.br/politica/276/politica-nacional-de-biocombustiveis-renovabio>. Acesso em janeiro de 2024.

SILVA, Simão Pereira da. Eficiência na produção das matérias-primas vegetais exploradas para o Biodiesel no Brasil. 2022.

BENTO, José Alex do Nascimento; VIEIRA FILHO, José Eustáquio Ribeiro. Biocombustíveis e economia de baixo carbono no Brasil. 2023.

NETO, Roberto Liberato; MOREIRA, José Roberto Simões. Geração e combustão do hidrogênio obtido através do processo de eletrólise da água. **Portal de química. Leis da Eletrólise**, 2007.

PERECIN, D., Teixeira Coelho, S., Meneghini, J. R., Tassinari, C. C. G., Santos, E. M. D., Nishimoto, K., ... & Brito, T. L. F. (2022). Hidrogênio Azul: Produção a partir da reforma do gás natural com CCUS. EPE.

CHANG, Haiqing et al. Potential and implemented membrane-based technologies for the treatment and reuse of flowback and produced water from shale gas and oil plays: A review. **Desalination**, v. 455, p. 34-57, 2019.

YAO, Liuyang; SUI, Bo. Heterogeneous preferences for shale water management: Evidence from a choice experiment in Fuling shale gas field, southwest China. **Energy Policy**, v. 147, p. 111831, 2020.

TERRA, Lúcia Helena. **Estudo do aço inoxidável especial UNS S31254 visando seu emprego em técnicas eletroanalíticas**. 2004. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. doi:10.11606/T.46.2016.tde-10102016-104934. Acesso em: 2024-01-24.

PEREIRA, André Rodrigues. **Tratamento Combinado do Efluente Gerado do Processamento de Óleo de Xisto**. 2009. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro.

TORRES, Camila dos Santos. **Eletrodos para produção de hidrogênio por eletrólise a**

**partir da glicerina e sacarose. 2014.**

ROSA, Marília Victoria Belo. **Influência da superfície do latão na aderência de TiO<sub>2</sub> para produção de adsorventes estruturados.** 2023. Trabalho de Conclusão de Curso.

CAMARGO, Camila Andrea Delgadillo. **Catalisadores contendo metais de transição sobre estruturas de nitrogênio e carbono para produção de hidrogênio por meio da eletrólise de água salgada.** 2021. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MESSIASL, Rafael; FERREIRA, Luis Henrique Gularte; PEREIRA, Bemnia Fraga. **CARACTERIZACAO FISICO-QUIMICA DA AGUA DE XISTO VISANDO SEU USO COMO INSUMO PARA A AGRICULTURA.** 2011.

PRADO, Cássio Roberto Arantes do et al. **Síntese de compostos organometálicos de rutênio como catalisadores da desidrogenação do ácido fórmico.** 2023.

NASSAR, Eduardo J. et al. Filmes de titânio-silício preparados por " spin" e " dip-coating". **Química Nova**, v. 26, p. 674-677, 2003.

CARRIEL, Rodrigo Crociati. **Caracterização de filmes finos de TiO<sub>2</sub> obtidos por deposição química em fase vapor.** 2015. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado, Curso de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

CAPELIN, Guilherme Ribeiro et al. Estudo da eletrodeposição de óxido de titânio com adição de magnésio em substrato de titânio com corrente constante. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 28, p. e20230029, 2023.

SILVA, Marina Medina da. **Desenvolvimento de eletrocatalisadores de sulfeto de molibdênio para produção de hidrogênio via eletrólise da água.** 2023.

EU COMMISSION, et al. **Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions.** Horizon, 2020.