

FLAVIA ELAINE TOMEN

**PRODUÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO COM AÇO
INOXIDÁVEL 254 EM ÁCIDO FÓRMICO, GLICERINA
E ÍONS OH^-**

**MESTRADO EM
BIOENERGIA**

GUARAPUAVA-PR

2014

FLAVIA ELAINE TOMEN

**PRODUÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO COM AÇO INOXIDÁVEL 254 EM ÁCIDO
FÓRMICO, GLICERINA E ÍONS OH⁻**

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

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

Prof. Dr. Everson do Prado Banczek

Co-Orientador

GUARAPUAVA-PR

2014

FLAVIA ELAINE TOMEN

**PRODUÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO COM AÇO INOXIDÁVEL 254 EM ÁCIDO
FÓRMICO, GLICERINA E ÍONS OH⁻**

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

Aprovada em ____ de _____ de 2014

Prof.. Dr. André Lazarin Gallina - UFFS

Prof(a). Dr(a). Graciela Inês Bolzon de Muniz - UFPR

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Orientador

GUARAPUAVA-PR

2014

Ao meu esposo Emerson e minha filha Bárbara
pelo companheirismo e amor.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A vida é feita de momentos, oportunidades e pessoas.

Neste momento, de mais uma etapa cumprida agradeço primeiramente a Deus, por ter a oportunidade de encontrar as pessoas certas em minha vida.

Agradeço aos meus pais Jurandir e Marineide, por me educarem, pelo apoio que sempre me deram, por estar ao meu lado em todas as minhas decisões, por cuidarem da minha filha enquanto estive ausente, obrigado pelo amor incondicional.

Ao meu esposo Emerson, por ser um companheiro me sustentando nos momentos difíceis e que sempre acreditou no meu potencial. Te amo!

A minha filha Bárbara, peço desculpa pela minha ausência, porém, foi principalmente por você que cumpri mais esta etapa, minha razão de viver, te amo mais que tudo.

A minha irmã Susana, que sempre escutou meus desabafos.

A minha grande amiga Marilei, não tenho palavras pra agradecer tanto carinho, preocupação e dedicação, você é a irmã que a vida me presenteou, muito obrigado por tudo.

Ao meu orientador professor Paulo, você é mais que isso, um amigo que me acolheu depois de tantos anos, acreditou em mim, obrigado pelos ensinamentos e conselhos, irei guardá-los por toda a vida.

Ao meu co-orientador professor Everson, por sempre me atender quando precisei.

Aos colegas do laboratório: André, Guilherme, Aline, Bianca, Ana, Larissa Matos, Larissa Berbel e Rodolpho pela ajuda, por me socorrer com os equipamentos e também pelas conversas, vocês foram muito importantes.

Aos amigos que fiz durante esta etapa, Gláucia e Henrique, obrigado pela companhia nas viagens e por todas as conversas que tivemos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE REAÇÕES	v
LISTA DE EQUAÇÕES	vi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
Objetivo geral:.....	3
Objetivos específicos:	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Energia	4
3.2. Células Combustíveis	5
3.3. Produção de Gás Hidrogênio	7
3.4. Ácido Fórmico	11
3.5. Glicerina.....	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS	16
4.1. Soluções empregadas	16
4.2. Eletrodos empregados	18
4.3. Tratamento de Superfície	19
4.4. Célula Eletroquímica	19
4.5. Técnicas Empregadas	20
4.5.1. Composição do eletrodo.....	20
4.5.2. Potencial de Circuito Aberto (Eca)	20
4.5.3. Polarização Potenciodinâmica Catódica (PPC).....	20
4.5.4. Cronoamperometria (CR).....	21
4.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
4.5.6. Condições de ensaio	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5.1. Caracterização Química do Eletrodo	22
5.2. Potencial de Circuito Aberto (Eca).....	22
5.3. Desprendimento de gás hidrogênio.....	24

5.4. Ensaio da Superfície do Eletrodo.....	39
5.5. Análise econômica da produção de gás hidrogênio.....	54
6. CONCLUSÕES	55
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
ANEXO – Curriculum Vitae	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética brasileira dividida em fontes renováveis e não renováveis.....	4
Figura 2. Esquema Simplificado de uma célula combustível do tipo membrana (PEMFC).....	6
Figura 3. Fórmula estrutural do ácido fórmico.....	12
Figura 4. Fórmula estrutural da glicerina.....	14
Figura 5. Setores em que a glicerina é aplicada.	15
Figura 6. Desenho esquemático da célula eletroquímica empregada.	19
Figura 7. Polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável tipo ABNT 254 para soluções com diferentes concentrações conforme tabela 6.	25
Figura 8. Cronoamperometrias do aço inoxidável tipo ABNT 254 na sobretensão de -1,15 V ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$) por 560 segundos, em solução de HCOOH contendo hidróxido de sódio e glicerina em diferentes concentrações.....	27
Figura 9. Superfícies de resposta obtidas para estudo da relação entre as variáveis concentração de HCOOH e NaOH em função do número de mols de $\text{H}_2(\text{g})$ produzido nas seguintes condições: Em (A) para o nível mínimo de concentração de Glicerina (0,1 % v/v), (B) para o nível superior (1 % v/v) e (C) para o nível central (0,55 % v/v).....	30
Figura 10. Polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável tipo ABNT 254 para soluções de diferentes concentrações conforme tabela 7.	32
Figura 11. Cronoamperometrias do aço inoxidável tipo ABNT 254 na sobretensão de -1,15 V ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$) por 560 segundos, em solução de HCOOH contendo hidróxido de sódio e glicerina em diferentes concentrações.....	34
Figura 12. Superfícies de resposta obtidas para estudo da relação entre as variáveis concentração de HCOOH e NaOH em função do número de mols de $\text{H}_2(\text{g})$ produzido nas seguintes condições: Em (A) para o nível mínimo sem glicerina (0,0 % v/v), (B) para o nível superior (0,20% v/v) e (C) para o nível central (0,10 % v/v).....	37
Figura 13. Imagem da microscopia eletrônica de varredura gerada por energia dispersiva do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$, com aumento de 500x (11A) e com aumento de 1000x (11B).....	40
Figura 14. Imagem da microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} com aumento de 500x (A), 1000x (B) e 2000x (C).....	41

Figura 15. Imagem da microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} + Glicerina 0,1% v/v com aumento de 500x (A), 1000x (B) e 2000x (C).	43
Figura 16. Imagem da microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} + NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ com aumento de 500x (A), 1000x (B) e 2000x (C).	44
Figura 17. Imagem da microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} + NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ + Glicerina 0,1% v/v com aumento de 500x (A), 1000x (B) e 2000x (C).	45
Figura 18. Mapeamento da superfície por MEV do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ com aumento de 1000x.	46
Figura 19. Mapeamento da superfície por MEV do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} com aumento de 1000x.	47
Figura 20. Mapeamento da superfície por MEV do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} + Glicerina 0,1% v/v com aumento de 1000x.	48
Figura 21. Mapeamento da superfície por MEV do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} + NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ com aumento de 1000x.	50
Figura 22. Mapeamento da superfície por MEV do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} + NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ + Glicerina 0,1% v/v com aumento de 1000x.	51
Figura 23. Mapeamento da superfície por MEV e análise elementar por EDS da inclusão do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ com aumento de 1000x. ...	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Contribuição das energias renováveis e não renováveis na matriz energética nacional no ano de 2012.....	5
Tabela 2. Descrição das vantagens e desvantagens de alguns tipos de células combustíveis atualmente no mercado.....	7
Tabela 3. Vantagens e desvantagens de processos de produção de hidrogênio.	10
Tabela 4. Composição química dos principais compostos do bio-óleo produzido a partir de bagaço de cana e pinheiro.....	12
Tabela 5. Propriedades físicas e químicas do ácido fórmico.....	12
Tabela 6. Primeiro planejamento fatorial para o efeito das concentrações de glicerina, ácido fórmico e hidróxido de sódio.....	17
Tabela 7. Segundo planejamento fatorial para o efeito das concentrações de glicerina, ácido fórmico e hidróxido de sódio.....	18
Tabela 8. Composição química do aço inoxidável tipo ABNT 254 em percentagem de massa.	22
Tabela 9. Valores médios de E_{est} para o aço inoxidável tipo ABNT 254 nas soluções da tabela 6.	23
Tabela 10. Valores médios de E_{est} para o aço inoxidável tipo ABNT 254 nas soluções da tabela 7.	24
Tabela 11. Valores médios de j e $nH_{2(g)}$ para as cronoamperometrias em $\eta = -1,15 \text{ V} / Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}$, para os diferentes meios estudados.	28
Tabela 12. Análise de efeitos principais entre as variáveis: concentração de HCOOH, Glicerina e NaOH a partir do primeiro planejamento fatorial.....	29
Tabela 13. Valores médios de j e $nH_{2(g)}$ para as cronoamperometrias em $\eta = -1,15 \text{ V} / Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}$, para os diferentes meios estudados.	35
Tabela 14. Análise de efeitos principais entre as variáveis: concentração de HCOOH, Glicerina e NaOH a partir do segundo planejamento fatorial.	36
Tabela 15. Concentrações das soluções, $nH_{2(g)}$ obtidos e razão entre ácido e base	39
Tabela 16. Soluções de imersão do aço inoxidável tipo ABNT 254 utilizadas para análise de MEV..	39

Tabela 17. Análise elementar por EDS da superfície do eletrodo de aço inoxidável tipo ABNT 254 e após imersão nas soluções.	52
Tabela 18. Valores médios de j e nH_2 , eficiência relativa e custo de produção para as cronoamperometrias em $E = -1,5 \text{ V/Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$ para o aço inoxidável tipo ABNT 254.....	54

LISTA DE REAÇÕES

- Reação 1.** Reação de oxidação (a), redução (b) e global (c) para a eletrólise da água em ácido fórmico. 13
- Reação 2.** Energia livre de Gibbs padrão de formação da oxidação do ácido fórmico (a) e da produção de gás hidrogênio (b). 13

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Sobretensão a ser aplicada.	23
Equação 3. Número de mols de $H_{2(g)}$ conforme o primeiro planejamento fatorial.....	29
Equação 4. Número de mols de $H_{2(g)}$ conforme o segundo planejamento fatorial.	36

LISTA DE ABREVIATURAS

- MCTI – Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AFC – Alkaline Fuel Cell
- PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell
- MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell
- PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell
- IPHE – Parceria Internacional para Economia do Hidrogênio
- RDH – Reação de Desprendimento de Hidrogênio
- Eca – Potencial de Circuito Aberto
- PPC – Polarização Potenciodinâmica Catódica
- CR – Cronoamperometria
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- J – Corrente
- j – Densidade de corrente
- t – Tempo
- Q – Carga
- η - Sobretensão
- EDS – Energia Dispersiva de Raios-X
- E_{est} – Potencial de estabilização
- E_{ap} – Potencial aplicado
- $nH_{2(g)}$ – Número de mols de gás hidrogênio gasoso
- OCDE – Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Econômico

RESUMO

Flavia Elaine Tomen. **Produção de gás hidrogênio com aço inoxidável 254 em ácido fórmico, glicerina e íons OH⁻**. 2014. 62p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia). Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava – PR.

A geração de energia a partir de combustíveis fósseis é sempre acompanhada de impacto ambiental, este fato motiva a busca por fontes renováveis para atender a demanda de energia. Uma alternativa limpa e renovável é a utilização do gás hidrogênio, na qual o único subproduto é a água. A obtenção do hidrogênio a partir da eletrólise é um processo de grande interesse, pois não utiliza como matéria prima combustível fóssil, porém é um processo que envolve elevado consumo de energia. Uma das alternativas a eletrólise da água é a do ácido fórmico que é uma das fases do bio-óleo, derivado da pirólise da biomassa, e também, o uso da glicerina que é um subproduto da produção do biodiesel, ambos provenientes de fontes renováveis. Este trabalho tem como objetivo avaliar a utilização de ácido fórmico, hidróxido de sódio e glicerina em diferentes concentrações, e o uso de um eletrodo de aço inoxidável tipo ABNT 254 para obtenção de gás hidrogênio via eletrólise minimizando o consumo energético e assim, o custo de produção. Um planejamento fatorial 2^3 foi desenvolvido para otimizar a melhor concentração das espécies em relação ao número de mols de hidrogênio produzido. Foram empregadas às técnicas de polarização potenciodinâmica catódica, potencial de circuito aberto, curvas cronoamperométricas e microscopia eletrônica de varredura. Verificou-se, que é possível produzir hidrogênio utilizando soluções combinadas de ácido fórmico, hidróxido de sódio, e glicerina, sendo que o principal resultado obtido foi de ácido fórmico de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NaOH} = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicerina $0,1 \text{ \% v/v}$.

Palavras-Chave: bioenergia, biomassa, renovável, gás energético.

ABSTRACT

Flavia Elaine Tomen. **Production of the hydrogen gas with stainless steel 254 in formic acid, glycerin and OH⁻ ions.** 2014. 68p. Dissertation (Master's degree in Bioenergy). Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava – PR.

Energy generation from fossil fuels is always accompanied by environmental impact; this fact motivates the search for renewable sources to support the energy demand. A renewable and clean alternative is the use of hydrogen gas, wherein the only byproduct is water. The hydrogen obtaining from electrolysis is a process of great interest because it does not use fossil fuel as a raw material, however it is a process that requires high energy consumption. An alternative to the water electrolysis is formic acid electrolysis, which is a phase of bio-oil production, derived from the biomass pyrolysis, and also the use of glycerin, which is a byproduct of biodiesel production, both from renewable sources. This work aims to evaluate the use of formic acid, glycerin and sodium hydroxide at different concentrations, and the use of a stainless steel type ABNT 254 electrode to obtain hydrogen gas from electrolysis, minimizing energy consumption and therefore the cost of production. A 2³ factorial design was developed to optimize the best concentration of the species in relation to the number of moles of hydrogen produced. Cathodic potentiodynamic polarization, open circuit potential, chronoamperometrical curves and scanning electron microscopy techniques were employed. The research demonstrated that it is possible to produce hydrogen by using formic acid, sodium hydroxide and glycerin combined solutions, and the main result of formic acid was 3.0 mol.L⁻¹, NaOH = 1.5 mol.L⁻¹ and glycerin 0.1% v/v.

Keywords: bioenergy, biomass, renewable, energy gas.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o consumo mundial de combustíveis fósseis tem aumentado significativamente, principalmente, devido ao crescimento da economia mundial e a busca da humanidade por conforto.

Muito mais do que a preocupação com a escassez dos combustíveis fósseis, deve-se pensar na poluição que estes causam ao meio ambiente, principalmente a emissão de gases causando o efeito estufa, poluição de solos, além da produção de resíduos.

Neste cenário, a busca por fontes alternativas de energia tem se intensificado, bem como os investimentos em pesquisas orientadas para o desenvolvimento de novas tecnologias para substituição gradual dos combustíveis fósseis (GARCIA, 2006).

Quando pensamos em combustíveis fósseis, lembramos dos automóveis e ônibus, apesar das indústrias utilizarem muito estes combustíveis. Um dos combustíveis alternativos para suprir esta demanda, principalmente no uso do transporte, é o gás hidrogênio. Já existem alguns protótipos de veículos utilizando o gás hidrogênio como combustível, como é o caso do ônibus desenvolvido pelo Instituto de Engenharia (COPPE) da UFRJ, o qual é híbrido, tendo a eletricidade como segunda opção. O ônibus movido a hidrogênio utiliza sistemas automotivos de célula combustível combinado com baterias, o que reduz o peso veicular e aumenta rendimento e eficiência no consumo.

As células combustíveis são empregadas na geração de energia elétrica pela conversão eletroquímica de um combustível, por exemplo, o gás hidrogênio, em corrente contínua. Uma célula combustível pode converter mais do que 90% da energia contida num combustível em energia elétrica e calor e também, centrais de produção de energia podem ser implementadas junto aos pontos de fornecimento, permitindo a redução dos custos de transporte e de perdas energéticas nas redes de distribuição.

O hidrogênio é considerado um promissor combustível sustentável para o fornecimento de energia, desde que este seja produzido a partir de fontes renováveis ou da utilização de coprodutos que a priori não tem mercado e está sendo estocado ou descartado.

Assim, o ácido fórmico, considerado um resíduo industrial perigoso devido à sua toxicidade para saúde humana, e também, é um dos principais compostos do bio-óleo, desta maneira o custo de produção é relativamente baixo, torna-o uma fonte renovável para a produção de gás hidrogênio.

Também, a glicerina, um coproduto da transesterificação do biodiesel, está sendo

produzida em quantidade superior ao que o mercado consegue absorver, diminuindo assim o valor agregado, sendo necessário buscar alternativas para o uso deste coproduto.

Devido à necessidade de produzir gás hidrogênio de maneira renovável e com menor custo energético, neste trabalho o ácido fórmico e o hidróxido de sódio serão empregado como eletrólito, a glicerina como catalisador e o aço inoxidável 254 como eletrodo, para o processo de produção eletroquímica de gás hidrogênio.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral:

Produzir gás hidrogênio utilizando eletrodo de aço inoxidável tipo ABNT 254 em eletrólito de ácido fórmico contendo hidróxido de sódio e glicerina.

Objetivos específicos:

- (1) Avaliar o potencial catalítico da glicerina na reação de desprendimento de gás hidrogênio;
- (2) Estudar a influência do hidróxido de sódio na reação de desprendimento de gás hidrogênio;
- (3) Verificar a economicidade da geração de gás hidrogênio utilizando ácido fórmico, hidróxido de sódio e glicerina.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Energia

A população mundial está enfrentando problemas energéticos e ambientais e necessitam de alternativas energéticas com o intuito de minimizar a dependência existente de fontes não renováveis de energia, principalmente, derivadas do petróleo (DONNER e KUCHARIK, 2008; FAPESP, 2010).

A matriz energética mundial ilustra a origem dos efeitos causados pela busca da humanidade em produzir energia com fontes não renováveis, porém a realidade do Brasil é diferente, devido às fontes renováveis contribuírem em uma maior parcela na matriz energética nacional, como apresentado no Balanço Energético Nacional de 2013, vide figura 1 (MACEDO, 2003; BRASIL 2013).

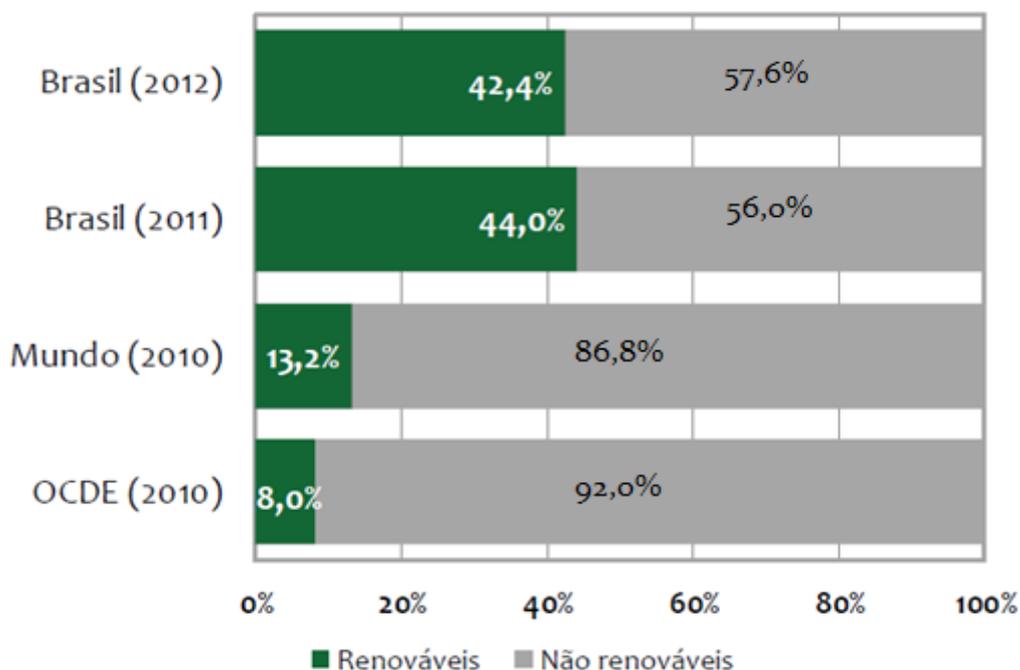


Figura 1. Matriz energética brasileira dividida em fontes renováveis e não renováveis. (Fonte: Balanço Energético Nacional de 2013).

O Brasil destaca-se entre os países que tem uma maior porcentagem de contribuição de energias renováveis em sua matriz energética, este perfil energético está associado às grandes bacias hidrográficas e clima apropriado para o cultivo de várias plantas para a produção de

energia da biomassa (BRASIL, 2013; VIDAL, 2005).

Na tabela 1 são apresentadas detalhadamente as contribuições das energias na matriz energética nacional.

Tabela 1. Contribuição das energias renováveis e não renováveis na matriz energética nacional no ano de 2012 (BRASIL, 2013).

	2012
Energia Não Renovável	57,6%
Petróleo e derivados	39,2%
Gás Natural	11,5%
Carvão Mineral e derivados	5,4%
Urânio e Derivados	1,5%
Energia Renovável	42,4%
Energia Hidráulica e Eletricidade	13,8%
Biomassa de cana	15,4%
Lenha e Carvão Vegetal	9,1%
Outras Renováveis	4,1%

A tabela 1 confirma a dependência do Brasil em relação às energias não renováveis, além do seu crescimento ao longo dos últimos anos, este fato associado a recente crise energética têm determinado o incentivo do governo a busca por alternativas energéticas, como: biodiesel, etanol, biogás, células fotovoltaicas e combustíveis (GALLINA, 2011).

3.2. Células combustíveis

As células combustíveis são equipamentos utilizados para a geração de energia elétrica pela conversão eletroquímica de um combustível (gás hidrogênio, metanol, entre outros), produzindo uma corrente contínua (TICIANELLI e GONZALEZ, 1989; WENDT e GOTZ, 2000; ZHANG e SHEN, 2002). Um esquema do funcionamento de uma célula combustível é apresentado na figura 2.

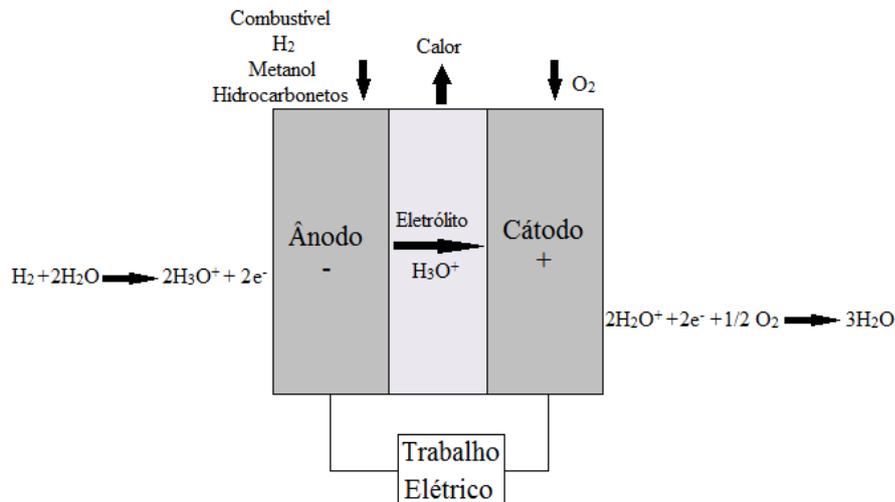


Figura 2. Esquema simplificado de uma célula combustível do tipo membrana (PEMFC). (Adaptado de TICIANELLI e GONZALEZ, 1989)

As células combustíveis são compostas por dois eletrodos (ânodo e cátodo) e estes são separados entre si, por um eletrólito. No ânodo ocorre a oxidação do combustível, produzindo prótons. O elétron obtido na oxidação do combustível é transferido (realizando trabalho elétrico) ao cátodo para a redução do oxigênio e ao final há produção de água. O eletrólito tem a função de transportar os prótons do ânodo para o cátodo para que se feche o circuito (GUO *et al.*, 2011; TICIANELLI e GONZALEZ, 1989; COSTA, 2010; BOTTON *et al.*, 2008; GONZALEZ, 2000).

A utilização das células combustíveis tem várias vantagens, principalmente com relação à eficiência, que pode chegar a 90%, tamanho relativamente pequeno, coprodução de calor e não produz nenhum tipo de ruído quando em funcionamento. Existem atualmente vários tipos de células combustíveis, que utilizam os mais variados tipos de combustíveis, estes novos modelos foram desenvolvidos com o intuito de se aumentar a eficiência e utilizar combustíveis de origem renovável, alguns destes são apresentados na tabela 2, com suas características, vantagens e desvantagens (MEDEIROS, 2010; TICIANELLI e GONZALEZ, 1989; WENDT e GOTZ, 2000; GUO *et al.*, 2011).

Tabela 2. Descrição das vantagens e desvantagens de alguns tipos de células combustíveis atualmente no mercado (GALLINA, 2014).

Tipo	Eletrólito	T (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH	60 – 90	Alta Eficiência	- Sensível a CO ₂ ; - Vida útil limitada a contaminação; - Gases devem ser ultrapuros.	-Espaçonaves; - Aplicações militares; - Veículos; - Unidades estacionárias.
Membrana (PEMFC)	Polímero condutor de prótons	20 – 120	- Eficiência de 50%; - Alta densidade de potência; - Baixa temperatura de operação.	- Custo; - Eletrodos de platina; - Contaminação com CO.	- Veículos; - Espaçonaves; - Unidades estacionárias.
Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido Fosfórico	160 – 220	Tolerância a CO.	Vida útil limitada pela corrosão.	- Unidades estacionárias; - Cogeração de eletricidade e calor.
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos fundidos	550 - 660	Tolerância a CO e CO ₂ .	Corrosão do cátodo.	- Unidades estacionárias; - Cogeração de eletricidade e calor.

Em geral as células combustíveis apresentam como desvantagem a necessidade de utilizar gases ultrapuros, desta maneira as contaminações nos eletrodos e no eletrólito é minimizada, porém a produção destes gases ultrapuros tem custo elevado, ou seja, existe a necessidade de se desenvolver técnicas para produção de gases (o gás hidrogênio principalmente) que serão utilizados como combustíveis para as células combustíveis de maneira eficiente, com baixo custo e elevada pureza (MEDEIROS, 2010).

3.3. Produção de Gás Hidrogênio

Um grupo de países denominado IPHE (Parceria Internacional para Economia do Hidrogênio) por meio da assinatura dos termos de cooperação, têm se comprometido a juntos, acelerar o desenvolvimento das tecnologias do hidrogênio e das células a combustível, buscando a melhoria da segurança energética, de padrões ambientais e promoção da economia. Os governos integrantes dessa parceria internacional, incluindo o Brasil, patrocinaram a

elaboração de roteiros dedicados à economia do hidrogênio, tendo como público alvo os próprios governos e as indústrias locais (MEDEIROS, 2010).

O hidrogênio tem sido considerado um promissor combustível sustentável para o fornecimento de energia, desde que este seja produzido a partir de fontes renováveis ou da utilização de coprodutos que a priori não tem mercado e estão sendo estocados ou descartados (MEDEIROS, 2010).

Atualmente a produção de hidrogênio ocorre por diferentes processos:

- **Gaseificação** - processo termoquímico realizado a altas temperaturas, na faixa de 800-1500°C. É uma combinação dos processos térmicos: combustão, pirólise e gaseificação ocorrendo em um gaseificador, o produto principal é um gás composto de CO, CO₂, H₂, CH₄ (MEDEIROS, 2010; SORDI *et al.*, 2006; MONNIER *et al.*, 2011; HUANG *et al.*, 2011; UHM *et al.*, 2012; TANKSALE *et al.*, 2010).
- **Eletrólise da água** - este método consiste na passagem de eletricidade para a quebra da molécula de água, para geração de hidrogênio e oxigênio, com um rendimento que pode chegar a 95%, não há emissão de poluentes neste processo (MEDEIROS, 2010; MARUYAMA, *et al.*, 2006; NAN *et al.*, 2010; REICHMAN e MAYS, 2003; HUANG, 2008; BI e LU, 2008; NI *et al.*, 2007; ZHANG e SHEN, 2002; GUARIDO, 2007; KILIÇ *et al.*, 2009; SILVA, 2007; WHITE *et al.*, 1991; LOGAN, 2011; GOU *et al.*, 2011; ZHENG, 2009).
- **Processos fotobiológicos** - utilizam micro-organismos que realizam fotossíntese para obtenção de hidrogênio. Sua maior vantagem é a produção limpa do combustível (AMORIN, 2009; MEDEIROS, 2010; CHIU *et al.*, 2011; FURIGO *et al.*, 2009).
- A produção via **reforma do etanol** poderia produzir cerca de 2 milhões de toneladas de hidrogênio, quando considera-se o montante atual de etanol produzido no Brasil. Com este número o país poderia ser o maior produtor de gás hidrogênio devido à infraestrutura já consolidada do etanol, desta maneira, o hidrogênio é produzido de forma renovável. O uso desta tecnologia ainda encontra-se em estágio embrionário no Brasil, ou seja, a produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol é utilizada somente em pesquisas acadêmicas (FOSTER *et al.*, 2005).
- A **reforma do gás natural** pode ser considerada uma alternativa mais competitiva para produção de gás hidrogênio, tanto pela disponibilidade quanto pela tecnologia

empregada na reforma do vapor, pois já são empregados no setor petroquímico (MEDEIROS, 2010).

Dentre estes processos, a eletrólise é alvo de vários estudos, mas não somente se limitando a água e sim utilizando outros solventes como precursores de hidrogênio e modificando eletrodos para maior eficiência na conversão.

Alguns trabalhos da literatura apresentam alternativas à produção de gás hidrogênio, tais como: o uso de metais de baixo potencial de redução como anodo e um metal de alto potencial de redução no catodo para que o processo seja espontâneo (NAN *et al.*, 2010), utilização de misturas de metanol/H₂O/H₂SO₄ com eletrodos de platina (REICHMAN e MAYS, 2003), borohidretos + glicerina para formação de H₂ (STANIC e CARRINGTON, 2010), glicerina para produção de hidrogênio com catálise de Al₂O₃-Pt e Al₂O₃-Ni com conversões de 90% (MONNIER *et al.*, 2011).

Alternativas na produção de hidrogênio foram discutidas com relação à catálise no processo de eletrólise do etanol, utilizando níquel, platina, cobre (GUARIDO, 2007). Fotofermentação da glicerina com a bactéria *Rhodopseudomonas palaustris*, com conversão de 64% (BIANCO *et al.*, 2001). Catálise com nanopartículas de cobre na eletrólise do formaldeído (BI e LU, 2008). Estudos das reações que ocorrem no anodo para diminuir o potencial aplicado (0,6 V) na eletrólise (GUO *et al.*, 2011). Utilização da luz visível para fotocatalisar à produção de hidrogênio a partir da glicerina (MELO e SILVA, 2011).

Na tabela 3 é apresentado o estado da arte e as vantagens e desvantagens dos processos atuais de geração de hidrogênio.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens de processos de produção de hidrogênio (GALLINA, 2014).

Processo/Catálise	Vantagens	Desvantagens
Anodo de ligas de alumínio ou magnésio e catodo de aço inoxidável ou platina. Eletrólise da água (NAN <i>et al.</i> , 2010).	Processo espontâneo	Ligas com custo relativamente alto. Vida útil curta. Processo complexo.
Anodo e catodo de platina com a eletrólise de metanol em solução alcalina (REICHMAN e MAYS, 2003).	Temperatura relativamente baixa (38 – 60°C). Potencial aplicado em torno de 0,6V.	Concentração de KOH 9-12M. Metanol. Uso de eletrodos de platina.
Pt/Al ₂ O ₃ e Ni/Al ₂ O ₃ . Eletrólise da glicerina (MONNIER <i>et al.</i> , 2011).	80% de conversão para Pt/Al ₂ O ₃ e 96% para Ni/Al ₂ O ₃ .	Altas temperaturas.
Fotofermentação da glicerina (BIANCO <i>et al.</i> , 2001).	Temperatura de 30° C. Necessita somente de luz de 50W.	Uso de bactéria de alta periculosidade. Conversão de 64%.
Eletrólise de formaldeído (BI e LU, 2008).	Eficiência de conversão acima de 80%. Temperatura ambiente.	Válido as primeiras 200 horas.
Eletrólise da água/ácido fórmico (GOU <i>et al.</i> , 2011).	Baixo sobrepotencial. Utiliza a reação anódica para diminuir o sobrepotencial.	Utiliza eletrodos de platina. Concentração de NaOH alta.
Eletrólise do ácido acético. Catalisado por TiO ₂ e Pt/TiO ₂ (ZHENG, 2009).	Alto rendimento e taxa de geração de hidrogênio.	Meio ácido com pH próximo de 1.
Fotocatálise com Pt/CdS/TiO ₂ . Eletrólise da glicerina (MELO e SILVA, 2011).	Utiliza a luz visível.	Tempo de reação de 7 horas. É necessária atmosfera inerte para não gerar outros produtos.
Eletrólise do etanol. Catalisado por Ni/Al ₂ O ₃ ; Ni/ZrO ₂ ; Pt/Al ₂ O ₃ ; Pt/ZrO ₂ e Cu/Nb ₂ O ₅ (GUARIDO, 2007).	Sistema espontâneo.	Altas temperaturas. Eletrodos de alto custo. Sistema complexo de etanol.

O número de trabalhos relacionados ao uso de glicerina para produção de hidrogênio indica a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias utilizando este coproduto, desta maneira este trabalho tem como objetivo utilizar a glicerina e eletrodos metálicos de baixo custo para a produção de hidrogênio.

O governo brasileiro elaborou um documento técnico via Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação, que apresenta o hidrogênio como fonte de energia, e a produção do mesmo como uma das áreas estratégicas para investimentos e incentivos dados pelo governo brasileiro. Neste relatório realizou-se um panorama e perspectivas da produção de hidrogênio de 2010 a 2025, indicando os gargalos existentes relacionados à economia, tecnologia e logística. Um destes gargalos tecnológicos é o desenvolvimento de materiais poliméricos e metálicos mais baratos e com resistência química adequada, visando diminuir o consumo de eletricidade, membranas resistentes, do ponto de vista químico e mecânico (MEDEIROS, 2010).

Atualmente, o uso de eletrodos metálicos para a produção eletroquímica de hidrogênio é o principal processo utilizado, porém, a sobretensão envolvida é elevada, inviabilizando-o.

Para a eletrólise da água, por exemplo, são utilizados eletrodos de platina ou de aço inoxidável, em alguns processos adicionam-se eletrólitos, além do aumento da temperatura, com o intuito de minimizar energia envolvida para a produção de hidrogênio. Desta maneira é necessário o estudo de eletrólitos e metais para sanar o problema relacionado à sobretensão desta reação.

3.4. Ácido Fórmico

O bio-óleo é um biocombustível obtido da pirólise rápida da biomassa e possui composição química que depende da matéria prima utilizada (ANDRADE, 2009), como apresentado na tabela 4.

Tabela 4. Composição química dos principais compostos do bio-óleo produzido a partir de bagaço de cana e pinheiro (ANDRADE, 2009).

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

O ácido fórmico é um dos compostos do bio-óleo, desta maneira o custo de produção é relativamente baixo, devido sua origem ser de resíduos. O ácido fórmico tem características físicas e químicas que possibilitam o manuseio de maneira simples, vide tabela 5.

Tabela 5. Propriedades físicas e químicas do ácido fórmico (LIDE, 1991).

Propriedades de uma solução 85%	
Fórmula Química	HCOOH
Massa Molecular	46,02
Temperatura de ebulição	100,07 °C
Temperatura de Fusão	8,4 °C
Massa Específica à 20° C	1,195 g mL ⁻¹
Solubilidade em água	Solúvel
Aparência e Odor	Líquido incolor, com odor irritante e característico.

O ácido fórmico possui fórmula estrutural conforme figura 3.

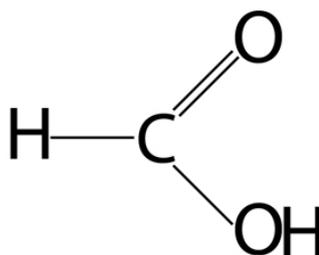


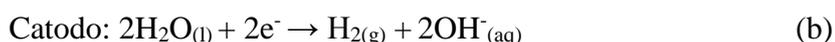
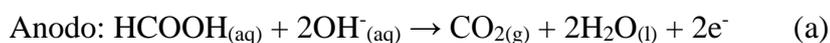
Figura 3. Fórmula estrutural do ácido fórmico.

Soluções de ácido fórmico podem ser utilizadas como eletrólitos para a produção de gás hidrogênio eletroquimicamente empregando eletrodos sólidos. A energia envolvida no processo é relativamente baixa quando comparada a eletrólise da água, ou seja, uma interessante economia (GUO *et al.*, 2011; JUNHUA e KUCERNAK, 2002).

Pode-se definir um eletrólito como sendo uma substância que quando dissolvida em um solvente, produz uma solução com condutividade elétrica superior a do solvente puro (LOBO, 1996). Normalmente em reações eletroquímicas como a eletrólise, a presença de um eletrólito influencia de diversas maneiras, primeiramente por aumentar a condutividade elétrica da água, segundo por manter a força iônica da solução constante, entre outras funções. Os eletrólitos podem ser sais, ácidos ou bases. Eletrólitos que estão se destacando em âmbito mundial para a eletrólise da água são os líquidos iônicos e ácidos orgânicos de baixa massa molecular, como o ácido fórmico (SILVA, 2007).

Durante a eletrólise da água em soluções aquosas de ácido fórmico as reações de oxidação e redução, sobre eletrodos de platina podem ser representadas pelas reações 1a até 1c (GUO *et al.*, 2011).

Reação 1. Reação de oxidação (a), redução (b) e global (c) para a eletrólise da água em ácido fórmico.



Neste mesmo artigo os autores justificaram termodinamicamente a menor energia empregada na eletrólise utilizando ácido fórmico, pelo ΔG°_f de oxidação do ácido fórmico, como apresentado nas reações 2a e 2b.

Reação 2. Energia livre de Gibbs padrão de formação da oxidação do ácido fórmico (a) e da produção de gás hidrogênio (b).



De acordo com as equações 2a e 2b, termodinamicamente a decomposição do ácido fórmico

em gás hidrogênio é espontânea e desta maneira, minimiza a energia empregada durante a produção de hidrogênio.

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

3.5. Glicerina

Atualmente, devido o apelo ambiental que existe com relação ao uso de combustíveis renováveis, o biodiesel vem se destacando mundialmente como uma real alternativa ao diesel. O biodiesel é geralmente produzido pela reação de transesterificação alcalina ou ácida de óleos vegetais, na presença de um álcool (metanol ou etanol), neste processo um dos coprodutos gerados é a glicerina (MOTA *et al.*, 2009; HSU, 2005; STANIC e CARRINGTON, 2010; HALLENBECK e SABOURIV-PROVOST, 2009; MEDEIROS, 2010; COSTA, 2010; MELO e SILVA, 2011).

Quimicamente o glicerina é considerada um triálcool, 1,2,3-propanotriol, descoberta por Scheele em 1779, pelo aquecimento do óxido de chumbo e azeite de oliva, também é chamada de “o doce princípio das gorduras”. Na natureza a glicerina é encontrada na forma combinada, por exemplo, nos triglicerídeos presentes nos óleos vegetais (MOTA *et al.*, 2009; HSU, 2005; STANIC e CARRINGTON, 2010). Sua fórmula estrutural pode ser observada na figura 4.

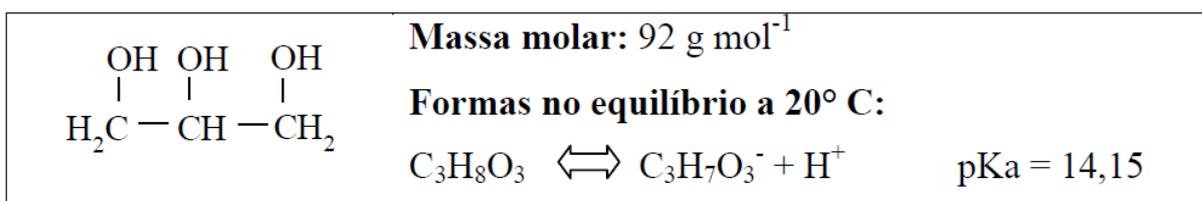


Figura 4. Fórmula estrutural da glicerina (MOTA *et al.*, 2009).

A viabilidade do processo da produção do biodiesel é dependente do destino de seu coproduto glicerina, pois para cada 90 m³ de biodiesel produzido são gerados 10 m³ de glicerina, assim são produzidas anualmente 2,5.10⁵ t de glicerina, mas o mercado só absorve 3.10⁴ t/ano. Estima-se que a produção mundial de glicerina em 2012 seja de 1,2.10⁶ t, isto devido aos incentivos dados a produção de biodiesel (MOTA *et al.*, 2009).

A quantidade de glicerina gerada devido à produção deste biocombustível faz com que seu valor no mercado diminua, e assim, seja acumulada. O baixo valor de revenda e o elevado custo para purificação, o qual permitiria um valor agregado à glicerina torna-se inviável (COSTA, 2010; MELO e SILVA, 2011). Outras tecnologias devem ser desenvolvidas, visando agregar valor comercial a glicerina, tornando a indústria de glicerina, também chamada de gliceroquímica, cada vez mais atrativa.

A glicerina purificada (glicerina farmacêutica) tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo. Em termos de transformação química ela ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas alquílicas (MOTA *et al.*, 2009). Na figura 5 podemos verificamos as aplicações usuais da glicerina.

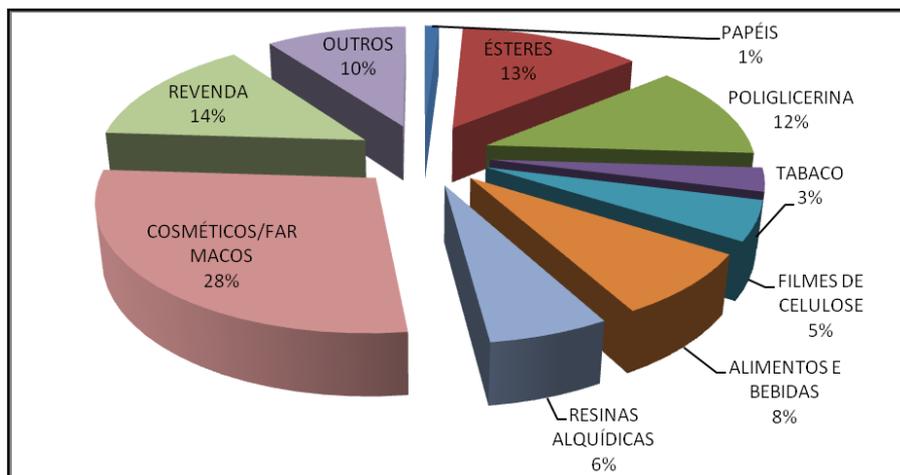


Figura 5. Setores em que a glicerina é aplicada (MOTA *et al.*, 2009).

A glicerina pode ser adicionada a soluções de ácido fórmico para produção de gás hidrogênio via eletroquímica com o intuito de catalisar esta reação, devido à adsorção de maneira parcial das moléculas de glicerina através das hidroxilas presentes na mesma cria regiões catódicas e anódicas no metal.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Soluções empregadas

As soluções foram preparadas com água deionizada e reagentes de pureza analítica (P.A.), que tiveram aferidas as massas em uma balança analítica, marca A&D Company, modelo HR-120 com precisão de 0,1mg.

Para o estudo da influência das concentrações das soluções foi realizado um planejamento fatorial 2^3 , totalizando 15 ensaios. Os fatores avaliados foram: as concentrações de 1,00, 2,00 e 3,00 mol L⁻¹ para o ácido fórmico, 1,00, 2,00 e 3,00 mol L⁻¹ para o hidróxido de sódio e 0,10, 0,55 e 1,00 % v/v para a glicerina, conforme tabela 6.

Tabela 6. Primeiro planejamento fatorial para o efeito das concentrações de glicerina, ácido fórmico e hidróxido de sódio.

SOLUÇÃO	HCOOH mol L⁻¹	NaOH mol L⁻¹	Glicerina % v/v
1	1,00	1,00	0,10
2	2,00	3,00	0,55
3	3,00	3,00	0,10
4	3,00	1,00	0,10
5	2,00	2,00	0,55
6	2,00	2,00	1,00
7	3,00	2,00	0,10
8	1,00	3,00	1,00
9	2,00	2,00	0,10
10	3,00	1,00	1,00
11	2,00	1,00	0,55
12	1,00	3,00	0,10
13	1,00	1,00	1,00
14	3,00	3,00	1,00
15	1,00	2,00	0,55
Fatores	Níveis		
	+	-	±
[HCOOH] mol L⁻¹	3,00	1,00	2,00
[Glicerina] % (v/v)	1,00	0,10	0,55
[NaOH] mol L⁻¹	3,00	1,00	2,00

Foi realizado um segundo delineamento fatorial 2³ e foram estabelecidas as concentrações de 2,50, 3,00 e 3,50 mol L⁻¹ para o ácido fórmico, 1,50, 2,00 e 2,50 mol L⁻¹ para o hidróxido de sódio e 0,00, 0,10 e 0,20 % v/v para a glicerina descritas na tabela 7.

Tabela 7. Segundo planejamento fatorial para o efeito das concentrações de glicerina, ácido fórmico e hidróxido de sódio.

SOLUÇÃO	HCOOH mol L ⁻¹	NaOH mol L ⁻¹	Glicerina % v/v
1	3,00	2,00	0,10
2	2,50	1,50	0,00
3	3,50	1,50	0,20
4	2,50	1,50	0,20
5	2,50	2,50	0,20
6	3,50	2,50	0,00
7	3,50	1,50	0,00
8	3,00	2,00	0,20
9	3,50	2,00	0,10
10	3,00	2,50	0,10
11	2,50	2,50	0,00
12	2,50	2,00	0,10
13	3,50	2,50	0,20
14	3,00	2,00	0,00
15	3,00	1,50	0,10
Fatores	Níveis		
	+	-	±
[HCOOH] mol L ⁻¹	3,50	2,50	3,00
[Glicerina] % (v/v)	0,20	0,00	0,10
[NaOH] mol L ⁻¹	2,50	1,50	2,00

4.2. Eletrodos empregados

Foram empregados os seguintes eletrodos:

- Auxiliar: Utilizou-se um eletrodo de platina, com uma área de aproximadamente 25 cm².
- Referência: Eletrodo de prata/Cloreto de Prata (Ag_(s)/AgCl_(s)), acoplado de um capilar de Luggin.
- Trabalho: Eletrodo de aço inoxidável 254 em forma de disco, com uma área aproximada de 3,8 cm².

4.3. Tratamento de superfície

Para realização dos ensaios o eletrodo de trabalho foi polido utilizando-se uma lixa de carbeto de silício (SiC) #320.

Apenas para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) o eletrodo de trabalho foi polido utilizando lixas de carbeto de silício (SiC) de granulometrias #320, #400, #600, #1200, #2000 e pasta de diamante de granulometrias de 15, 9, 6, 3, 1 e $\frac{1}{4}$ μ , sucessivamente.

4.4. Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada tem capacidade de aproximadamente 30 mL e é feita de teflon, com um capilar de Luggin com reservatório para o eletrodo de referência, conforme a figura 6.

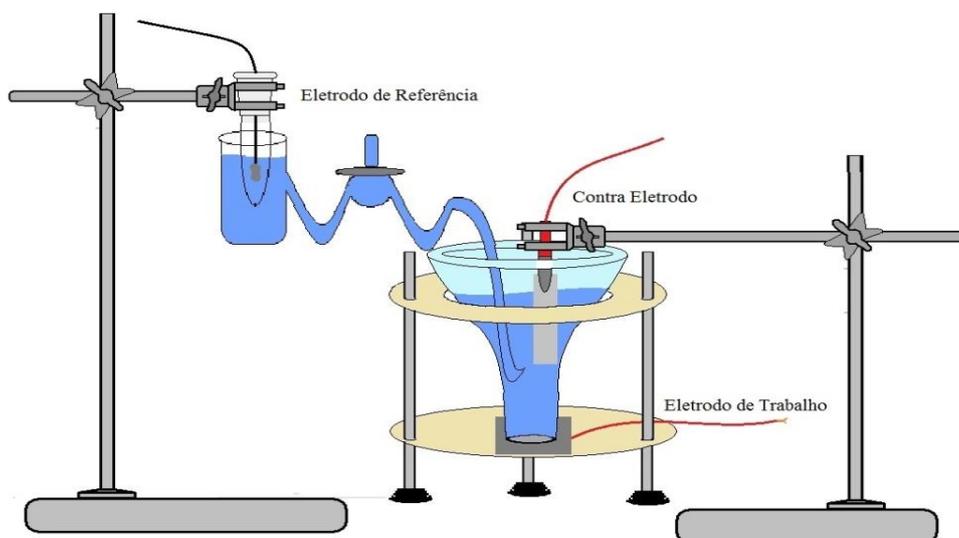


Figura 6. Desenho esquemático da célula eletroquímica empregada (GALLINA, 2014).

Esta célula eletroquímica foi utilizada para os ensaios de potencial de circuito aberto (Eca), polarização potenciodinâmica catódica (PCC) e cronoamperometria (CR), todos realizados com o eletrodo sem convecção forçada.

4.5. Técnicas Empregadas

4.5.1. Composição do eletrodo

Para a determinação da composição do eletrodo de aço inoxidável tipo ABNT 254 empregado durante o estudo foi utilizado um equipamento de fluorescência de raios X da marca Oxford Instruments, modelo XMET-7500.

O eletrodo foi posicionado no equipamento e verificado a sua composição.

4.5.2. Potencial de Circuito Aberto (Eca)

Os ensaios de Eca foram realizados com uma célula eletroquímica onde os eletrodos de trabalho e referência estavam conectados a um voltímetro digital 3 ½ dígitos de Minipak, acompanhando-se a evolução do potencial em relação ao tempo de imersão do eletrodo. A partir do momento em que a variação do potencial não fosse superior a ± 5 mV durante um período de 30 minutos foi considerando-se que o sistema tinha atingido o equilíbrio dinâmico, aqui denominado de potencial de estabilização (E_{est}).

4.5.3. Polarização Potenciodinâmica Catódica (PPC)

Para o estudo da reação de desprendimento de hidrogênio foi utilizado a polarização potenciodinâmica catódica, utilizando um potenciostato da marca Gamry, modelo PC4-300. Aplicou-se um potencial de 0 a -1,5V contra o eletrodo de referência de $Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}$, com velocidade de varredura de 1mV s^{-1} e o registro de dados a cada 10mV.

Posteriormente, para estudos minuciosos, realizou-se a PPC do potencial de estabilização (E_{est}) a -1,150 V vs. $Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}$ de sobretensão, com v.v. de 1 mV s^{-1} e o registro dos dados a cada 10mV.

Antes de cada medida o potenciostato foi aferido quanto à lei de Ohm utilizando-se o *Dummy Cell*.

4.5.4. *Cronoamperometria (CR)*

Para o estudo da cronoamperometria utilizou-se o potenciostato da marca Gamry, modelo PC4-300. Realizou-se em uma sobretensão de -1,150 V contra o eletrodo de referência de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$, durante um período de 600 s.

Com esta técnica pode-se calcular a carga (Q) envolvida no processo por uma integração simples e posteriormente com o auxílio das leis de *Faraday*, calcula-se a massa do composto produzido eletroquimicamente. Pela análise das curvas cronoamperométricas, pode-se induzir se o processo eletroquímico ocorre de forma rápida ou lentamente, de acordo com o tempo de estabilização da corrente (OLIVEIRA, 2008).

4.5.5. *Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV)*

Para análise de MEV utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo VEJA3 XMU. O eletrodo foi polido a pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e deixado em contato com a solução por 3 horas, após foi secado e realizado as imagens com aumentos de 500, 1000 e 2000x, utilizando 30keV de energia.

4.5.6. *Condições de ensaio*

Os ensaios foram realizados na temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, no mínimo em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização Química do Eletrodo

Na tabela 8 é apresentada a composição química do aço inoxidável tipo ABNT 254 empregado na produção de gás hidrogênio, determinado por fluorescência de raio X.

Tabela 8. Composição química do aço inoxidável tipo ABNT 254 em percentagem de massa.

Elementos Químicos (%)	Aço Inoxidável 254
Fe	54,58 ± 0,06
Cr	19,57 ± 0,05
Ni	17,56 ± 0,06
Mo	6,29 ± 0,02
Outros	2,00 ± 0,06

Conforme mostra a tabela 8, a composição do aço inoxidável tipo ABNT 254 está de acordo com a especificação.

5.2. Potencial de circuito aberto (Eca)

Na tabela 9 são apresentados os valores do E_{est} para as soluções do primeiro planejamento fatorial descritas na tabela 6.

Tabela 9. Valores médios de E_{est} para o aço inoxidável tipo ABNT 254 nas soluções da tabela 6.

Solução	E_{est} (V)
1	$-0,325 \pm 0,008$
2	$-0,408 \pm 0,011$
3	$-0,248 \pm 0,011$
4	$-0,119 \pm 0,001$
5	$-0,285 \pm 0,001$
6	$-0,346 \pm 0,019$
7	$-0,473 \pm 0,019$
8	$-0,188 \pm 0,018$
9	$-0,229 \pm 0,001$
10	$-0,157 \pm 0,020$
11	$-0,147 \pm 0,002$
12	$-0,461 \pm 0,004$
13	$-0,328 \pm 0,001$
14	$-0,346 \pm 0,001$
15	$-0,436 \pm 0,014$

Conforme os valores do E_{est} da tabela 9 foi possível calcular o potencial aplicado (E_{ap}) para as curvas de polarização potenciodinâmica catódica (PPC) utilizando a equação 1.

Equação 1. Sobretenção a ser aplicada.

$$\eta = E_{ap} - E_{est}$$

Na tabela 10 são apresentados os valores do E_{est} para as soluções do segundo planejamento fatorial descritas na tabela 7.

Tabela 10. Valores médios de E_{est} para o aço inoxidável tipo ABNT 254 nas soluções da tabela 7.

Solução	E_{est} (V)
1	$-0,296 \pm 0,010$
2	$-0,281 \pm 0,015$
3	$-0,410 \pm 0,008$
4	$-0,224 \pm 0,011$
5	$-0,114 \pm 0,007$
6	$-0,294 \pm 0,012$
7	$-0,115 \pm 0,009$
8	$-0,111 \pm 0,018$
9	$-0,301 \pm 0,022$
10	$-0,318 \pm 0,020$
11	$-0,302 \pm 0,016$
12	$-0,339 \pm 0,012$
13	$-0,320 \pm 0,009$
14	$-0,278 \pm 0,014$
15	$-0,323 \pm 0,018$

Conforme os valores do E_{est} da tabela 10 foi possível calcular o potencial aplicado (E_{ap}) para as curvas de polarização potenciodinâmica catódica (PPC).

5.3. Desprendimento de gás hidrogênio

Para os eletrólitos descritos no planejamento fatorial da tabela 6 foram realizados os ensaios de polarização potenciodinâmica catódica (PPC), para avaliar a reação de desprendimento do gás hidrogênio.

Na figura 7 são apresentadas as curvas de polarização do eletrodo de aço inoxidável 254 quando em contato com as diferentes concentrações das soluções estudadas.

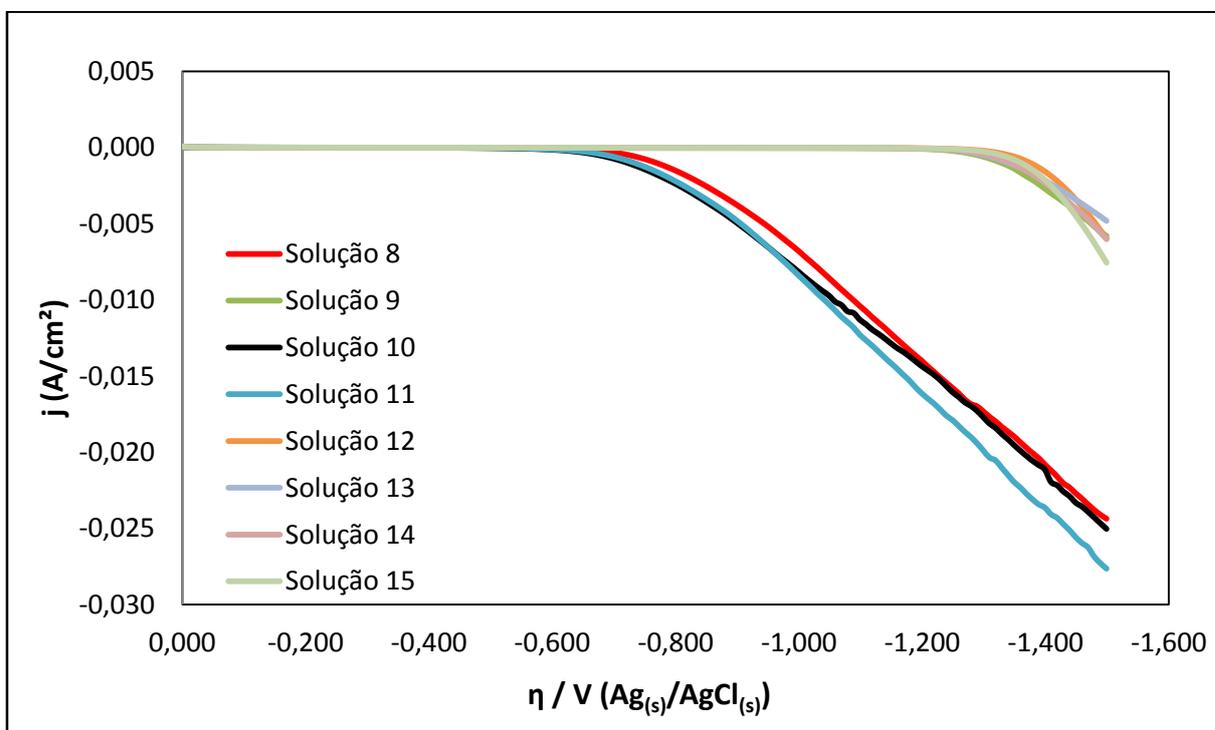
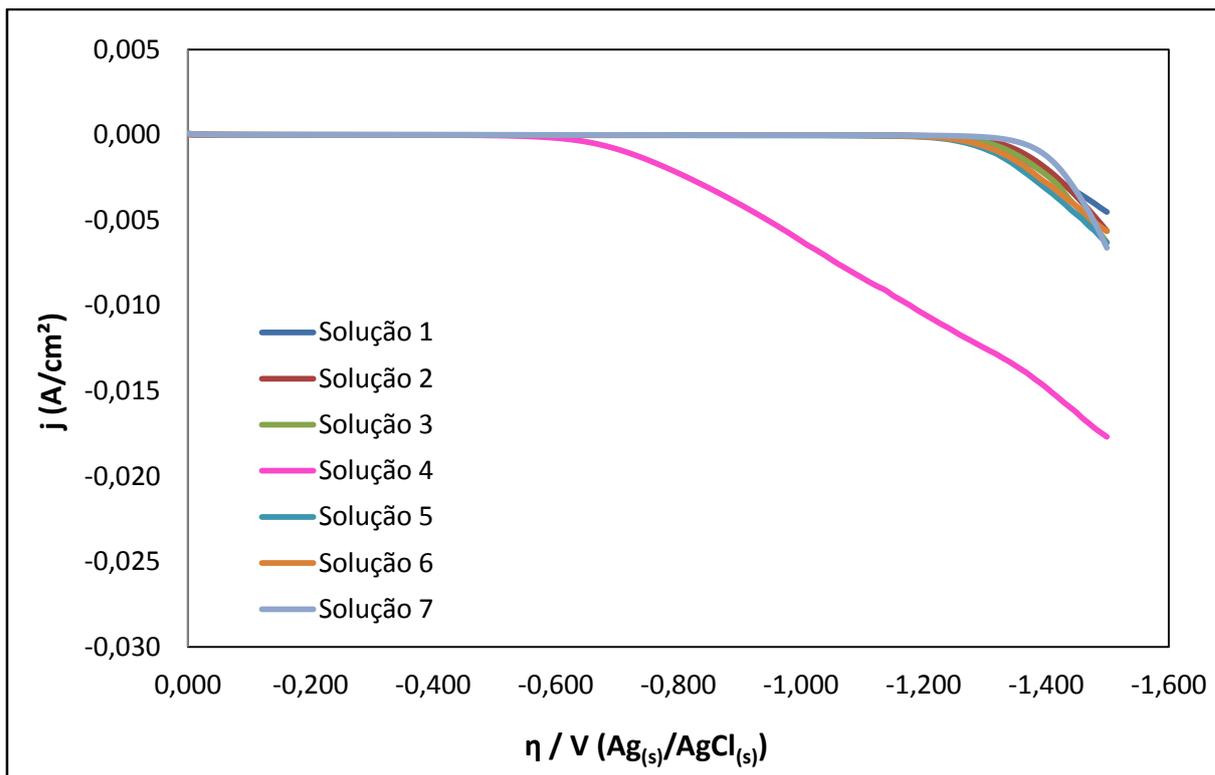
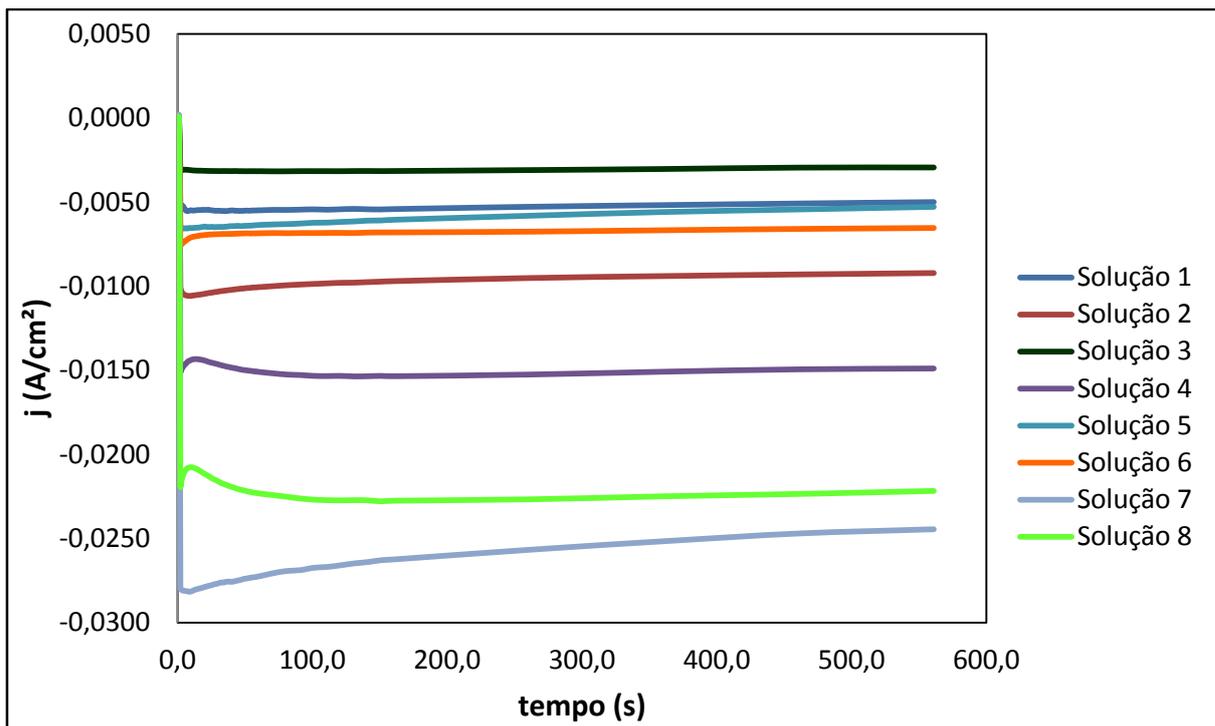


Figura 7. Polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável tipo ABNT 254 para soluções de diferentes concentrações conforme tabela 6.

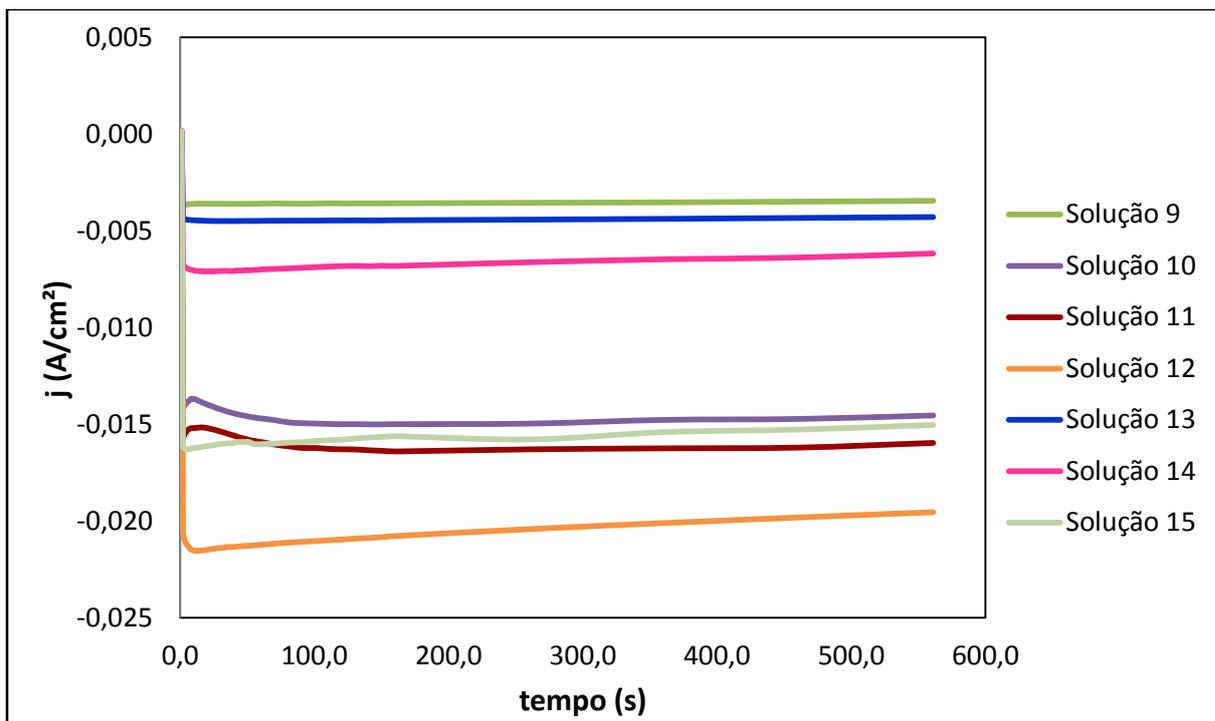
De modo geral, as soluções apresentaram um comportamento similar ao serem submetidas à variação da sobretensão, destacando-se entre estas, as soluções 4, 8, 10 e 11 que possuem menor sobretensão, ou seja, necessitam de menor energia para o início da reação de desprendimento de gás hidrogênio. Isto não significa que são estas irão produzir maior quantidade de gás hidrogênio, para isso, é necessário realizar a análise de cronoamperometria.

Realizou-se então a cronoamperometria (CR), e a partir da corrente de estabilização e com o auxílio das Leis de Faraday, foi possível calcular a quantidade produzida de gás hidrogênio.

Na figura 8 são apresentadas as curvas de CR, aplicando-se uma sobretensão de -1,15 V, para as soluções estudadas.



8A



8B

Figura 8. Cronoamperometrias do aço inoxidável tipo ABNT 254 na sobretensão de -1,15 V ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$) por 560 segundos, em solução de HCOOH contendo hidróxido de sódio e glicerina em diferentes concentrações.

Na tabela 11 são apresentados os valores médios de estabilização da densidade de corrente (j) e o número de mols ($nH_{2(g)}$) produzidos de $H_{2(g)}$ para cada uma das soluções avaliadas.

Tabela 11. Valores médios de j e $nH_{2(g)}$ para as cronoamperometrias em $\eta = -1,15 \text{ V} / \text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$, para os diferentes meios estudados.

Ensaio	$j \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$	$nH_{2(g)} \text{ (mol cm}^{-2}\text{)}$
1	$-0,50 \cdot 10^{-2} \pm 0,021 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-5} \pm 0,064 \cdot 10^{-5}$
2	$-0,92 \cdot 10^{-2} \pm 0,057 \cdot 10^{-2}$	$2,68 \cdot 10^{-5} \pm 0,170 \cdot 10^{-5}$
3	$-0,29 \cdot 10^{-2} \pm 0,039 \cdot 10^{-2}$	$0,85 \cdot 10^{-5} \pm 0,106 \cdot 10^{-5}$
4	$-1,49 \cdot 10^{-2} \pm 0,001 \cdot 10^{-2}$	$4,33 \cdot 10^{-5} \pm 0,353 \cdot 10^{-5}$
5	$-0,53 \cdot 10^{-2} \pm 0,049 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-5} \pm 0,141 \cdot 10^{-5}$
6	$-0,65 \cdot 10^{-2} \pm 0,006 \cdot 10^{-2}$	$1,89 \cdot 10^{-5} \pm 0,021 \cdot 10^{-5}$
7	$-2,45 \cdot 10^{-2} \pm 0,026 \cdot 10^{-2}$	$7,12 \cdot 10^{-5} \pm 0,474 \cdot 10^{-5}$
8	$-2,22 \cdot 10^{-2} \pm 0,020 \cdot 10^{-2}$	$6,45 \cdot 10^{-5} \pm 0,580 \cdot 10^{-5}$
9	$-0,345 \cdot 10^{-2} \pm 0,006 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-5} \pm 0,021 \cdot 10^{-5}$
10	$-1,45 \cdot 10^{-2} \pm 0,035 \cdot 10^{-2}$	$4,21 \cdot 10^{-5} \pm 0,106 \cdot 10^{-5}$
11	$-1,60 \cdot 10^{-2} \pm 0,134 \cdot 10^{-2}$	$4,65 \cdot 10^{-5} \pm 0,382 \cdot 10^{-5}$
12	$-1,89 \cdot 10^{-2} \pm 0,042 \cdot 10^{-2}$	$5,49 \cdot 10^{-5} \pm 0,106 \cdot 10^{-5}$
13	$-0,43 \cdot 10^{-2} \pm 0,002 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-5} \pm 0,014 \cdot 10^{-5}$
14	$-0,62 \cdot 10^{-2} \pm 0,001 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-5} \pm 0,007 \cdot 10^{-5}$
15	$-1,50 \cdot 10^{-2} \pm 0,071 \cdot 10^{-2}$	$4,36 \cdot 10^{-5} \pm 0,212 \cdot 10^{-5}$

Os resultados apresentados na tabela 11 mostram que utilizando a solução 7 tem-se uma maior quantidade de gás hidrogênio produzido nas condições de concentração de ácido fórmico igual a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e a menor concentração de glicerina de $0,1 \text{ \% v/v}$. A razão entre o ácido fórmico e o hidróxido de sódio é de 1,5.

Também, é possível observar que quando são utilizadas concentrações iguais de ácido fórmico e hidróxido de sódio, independente da presença da glicerina, não se tem bons resultados em termos de produção de hidrogênio.

Neste estudo preliminar não foi possível afirmar que a presença da glicerina auxilia no processo de produção de gás hidrogênio.

Utilizando o planejamento experimental apresentado na tabela 6, tendo como resposta

o número de mols de hidrogênio produzido, foi feito o estudo de superfície de resposta apresentado na tabela 12.

Tabela 12. Análise de efeitos principais entre as variáveis: concentração de HCOOH, Glicerina e NaOH a partir do primeiro planejamento fatorial.

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Modelo	Não Significante	0,0981
A-[HCOOH] mol L ⁻¹	2,60	0,1202
B-[NaOH] mol L ⁻¹	5,78	0,0246
C-[Glicerina] % v/v	0,028	0,8681
AB	2,05	0,1654
AC	0,20	0,6609
BC	1,70	0,2056
Desvio padrão = 1.84.10⁻⁵	R²=0.3496	Erro Padrão = 4.75.10⁻⁶

A tabela 12 representa o resultado da aplicação do modelo estatístico 2FI este leva em consideração os efeitos principais (A,B,C) e suas interações em pares (AB, AC, BC). Pode-se retirar outras informações desta análise multivariada como, por exemplo, quais variáveis e interações influenciam positivamente nos resultados de número de mols produzido de hidrogênio, apenas analisando a grandeza do valor destes efeitos. Desta maneira pode-se perceber que os efeitos A (HCOOH) e B (NaOH) contribuem positivamente, assim como a interação AB. Entre estas informações a mais relevante, se refere ao efeito B, ou seja, a concentração de NaOH, é determinante na eletrólise, onde se obtém uma maior quantidade de hidrogênio.

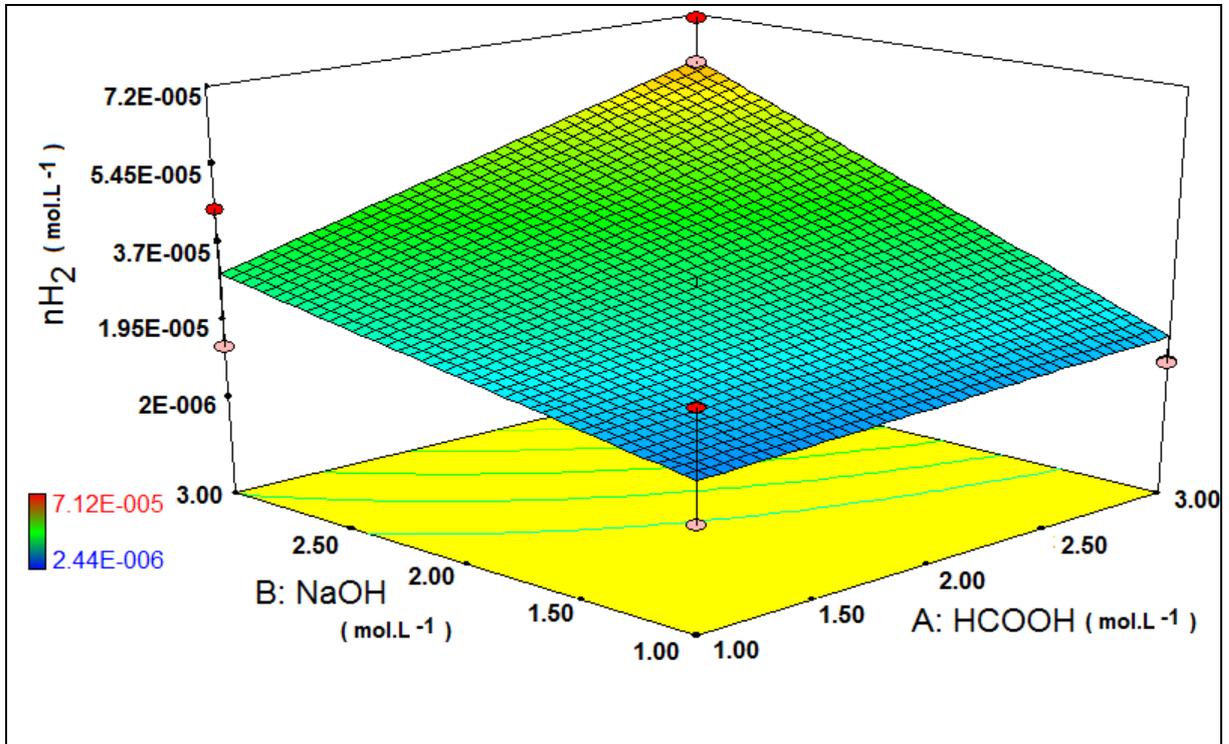
De acordo com o p-valor o modelo não foi significativo, sendo necessário um novo planejamento dos níveis, das variáveis estudadas a fim de otimizar o sistema. Dentro do modelo proposto 2FI foi obtida a equação 2:

Equação 2. Número de mols de H_{2(g)} conforme primeiro planejamento fatorial

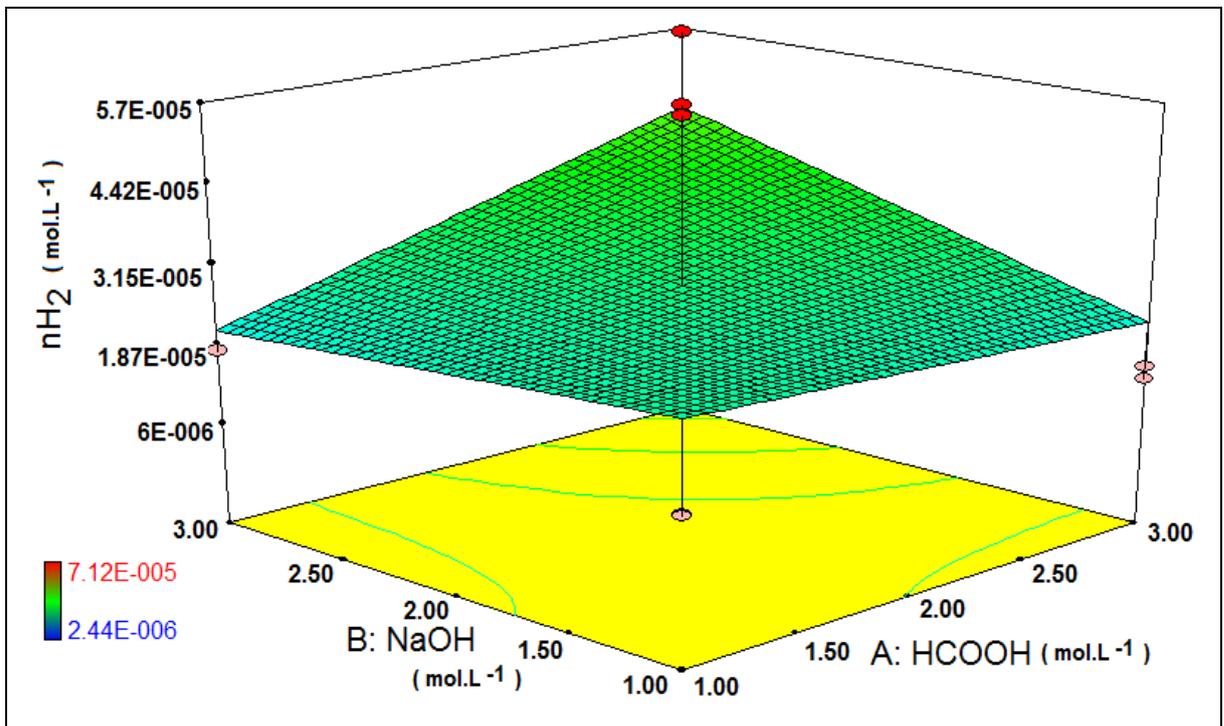
$$nH_2 = 3,58.10^{-6} - 4,05.10^{-6} A + 4,05.10^{-6} B + 3,42.10^{-5} C + 6,60.10^{-6} AB - 4,55.10^{-6} AC - 1,33.10^{-5} BC$$

De acordo com a equação 2 pode-se prever novos valores de número de mols de H_{2(g)}, dentro dos níveis estudados, nesta também é avaliado que o fator B irá determinar os valores de n obtidos.

As superfícies de respostas do modelo 2FI do planejamento fatorial descrito na tabela 6 são apresentadas na figura 9.



9A



9B

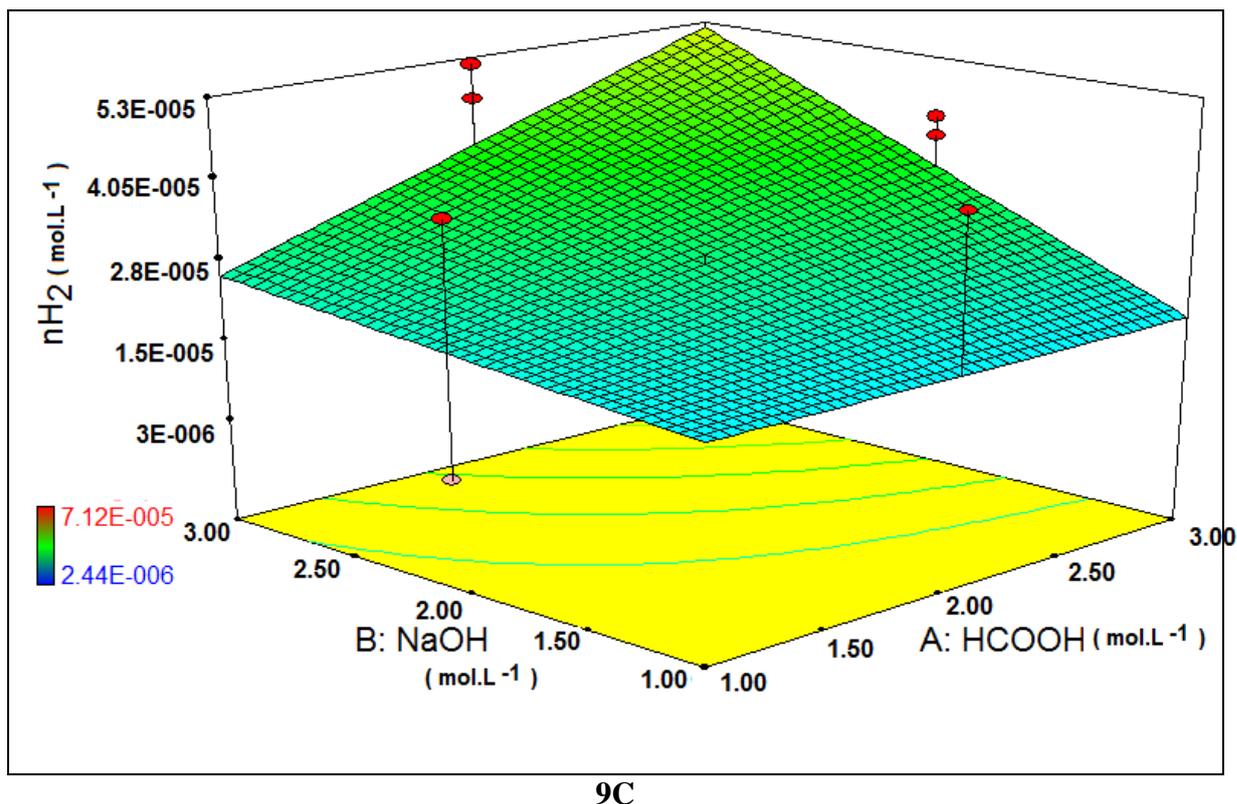
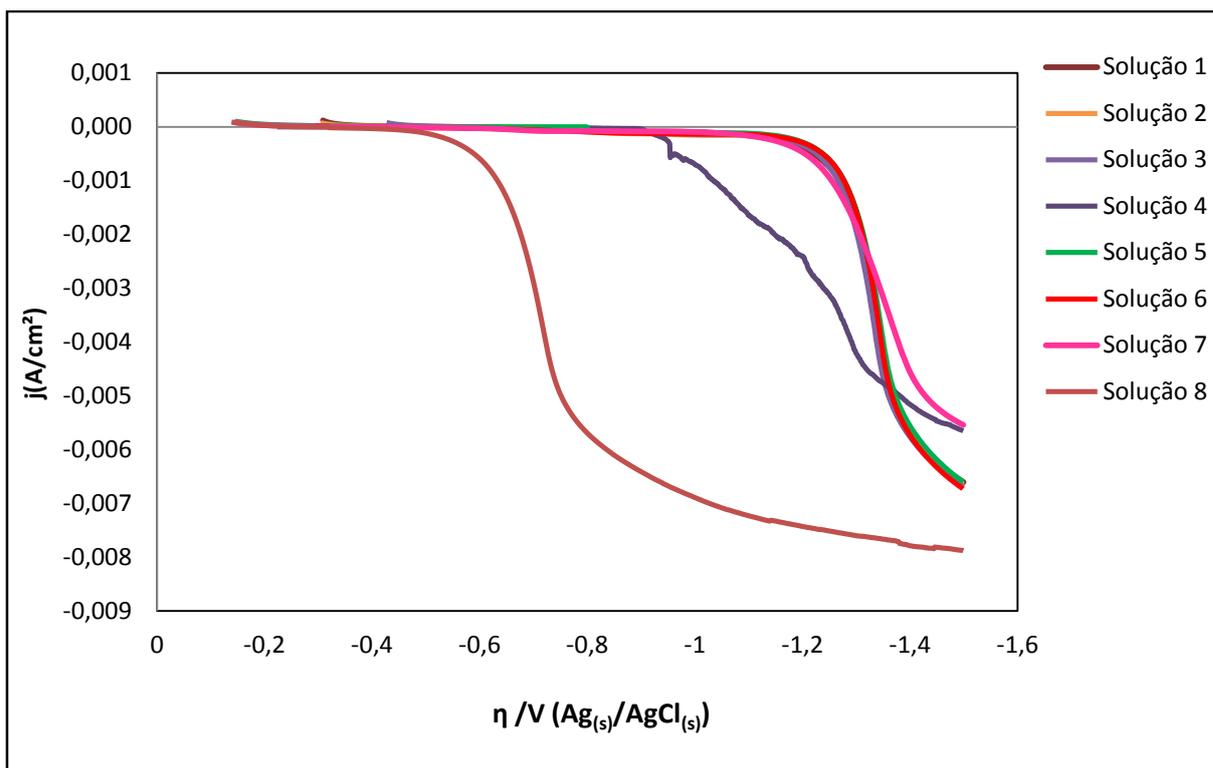


Figura 9. Superfícies de resposta obtidas para estudo da relação entre as variáveis concentração de HCOOH e NaOH em função do número de mols de $H_{2(g)}$ produzido nas seguintes condições: Em (A) para o nível mínimo de concentração de Glicerina (0,1 % v/v), (B) para o nível superior (1 % v/v) e (C) para o nível central (0,55 % v/v).

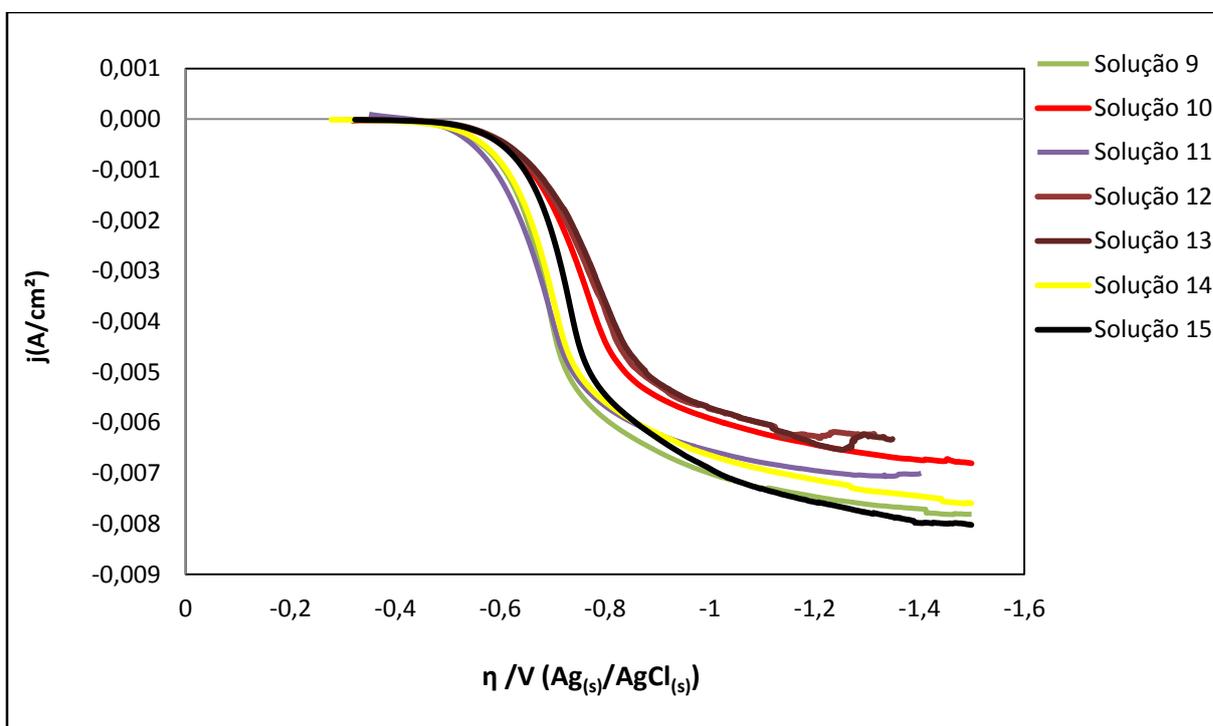
Na figura 9A observa-se uma tendência de aumento do número de mols quando se utiliza valores de concentração de glicerina menores e concentração mais elevada para o ácido fórmico e hidróxido de sódio. Este comportamento sugere que não foi alcançado o ponto máximo nos limites estudados, desta maneira é necessária uma otimização do sistema utilizando valores maiores de concentração de ácido fórmico e hidróxido de sódio, das que já foram avaliadas.

Foi realizado um novo planejamento experimental utilizando as soluções com concentrações descritas na tabela 7.

Na figura 10 são apresentadas as curvas de polarização do eletrodo de aço inoxidável 254 quando em contato com as diferentes concentrações das soluções, aplicando-se uma sobretensão de até -1,15V.



10A



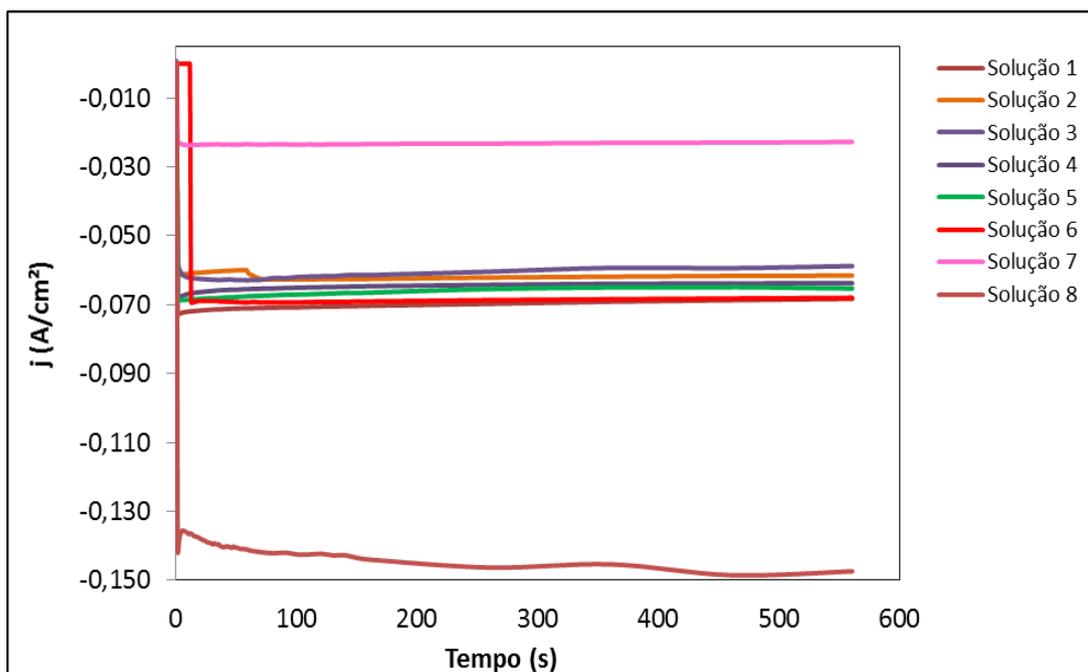
10B

Figura 10. Polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável tipo ABNT 254 para soluções de diferentes concentrações conforme tabela 7.

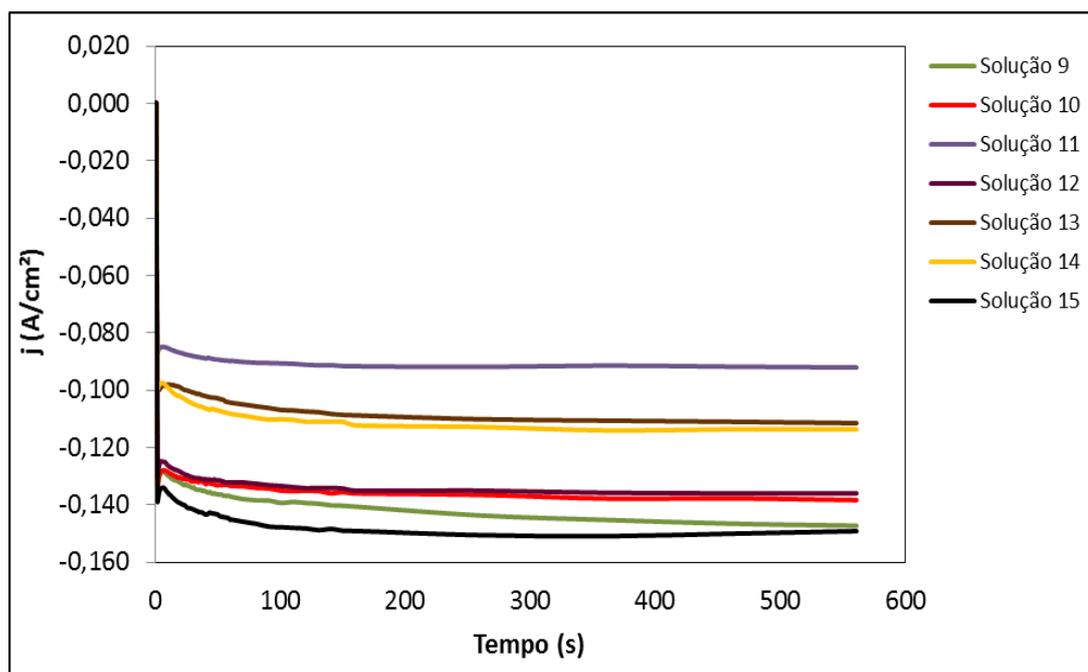
A maioria das soluções apresentaram um comportamento similar ao serem submetidas à variação de sobretensão, destacando-se entre estas, as soluções 8, 9, 11 e 14 que possuem menor sobretensão no desprendimento de hidrogênio.

A avaliação com relação à produção de gás hidrogênio foi realizada empregando a cronoamperometria, e a partir da corrente de estabilização e com o auxílio das Leis de Faraday, é possível calcular a quantidade produzida de gás hidrogênio.

Na figura 11 são apresentadas as curvas de CR, na sobretensão de -1,15 V, para as soluções estudadas.



11A



11B

Figura 11. Cronoamperometrias do aço inoxidável tipo ABNT 254 na sobretensão de -1,15 V ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$) por 560 segundos, em solução de HCOOH contendo hidróxido de sódio e glicerina em diferentes concentrações.

Na tabela 13 são apresentados os valores médios de estabilização da densidade de corrente (j) e o número de mols ($n\text{H}_2(g)$) produzidos de $\text{H}_2(g)$ para cada uma das soluções

avaliadas.

Tabela 13. Valores médios de j e $nH_{2(g)}$ para as cronoamperometrias em $\eta = -1,15$ V / $Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}$, para os diferentes meios estudados.

Ensaio	j (A cm ⁻²)	$nH_{2(g)}$ (mol cm ⁻²)
1	$-6,83.10^{-2} \pm 0,113.10^{-2}$	$1,98.10^{-4} \pm 0,058.10^{-4}$
2	$-6,20.10^{-2} \pm 0,071.10^{-2}$	$1,70.10^{-4} \pm 0,069.10^{-4}$
3	$-5,87.10^{-2} \pm 0,615.10^{-2}$	$1,97.10^{-4} \pm 0,062.10^{-4}$
4	$-6,40.10^{-2} \pm 0,071.10^{-2}$	$1,98.10^{-4} \pm 0,058.10^{-4}$
5	$-6,50.10^{-2} \pm 0,212.10^{-2}$	$1,89.10^{-4} \pm 0,056.10^{-4}$
6	$-6,80.10^{-2} \pm 0,636.10^{-2}$	$1,97.10^{-4} \pm 0,062.10^{-4}$
7	$-2,27.10^{-2} \pm 0,262.10^{-2}$	$0,66.10^{-4} \pm 0,141.10^{-4}$
8	$-14,74.10^{-2} \pm 0,361.10^{-2}$	$4,29.10^{-4} \pm 0,026.10^{-4}$
9	$-14,73.10^{-2} \pm 0,285.10^{-2}$	$4,28.10^{-4} \pm 0,071.10^{-4}$
10	$-13,84.10^{-2} \pm 0,382.10^{-2}$	$4,02.10^{-4} \pm 0,215.10^{-4}$
11	$-9,21.10^{-2} \pm 0,098.10^{-2}$	$2,67.10^{-4} \pm 0,150.10^{-4}$
12	$-13,60.10^{-2} \pm 0,198.10^{-2}$	$3,95.10^{-4} \pm 0,321.10^{-4}$
13	$-11,15.10^{-2} \pm 0,064.10^{-2}$	$3,24.10^{-4} \pm 0,048.10^{-4}$
14	$-11,37.10^{-2} \pm 0,177.10^{-2}$	$3,30.10^{-4} \pm 0,321.10^{-4}$
15	$-14,92.10^{-2} \pm 0,085.10^{-2}$	$4,34.10^{-4} \pm 0,120.10^{-4}$

Os resultados apresentados na tabela 13 mostram que na solução 15 tem-se uma maior quantidade de gás hidrogênio produzido, nas condições de concentração de ácido fórmico igual a $3,0$ mol L⁻¹, NaOH $1,5$ mol L⁻¹ e glicerina de $0,1$ % v/v. A razão entre a concentração do ácido fórmico e o hidróxido de sódio é de 2, e novamente é confirmado que não é recomendável utilizar as concentrações do ácido e da base iguais pois apresentam valores menores na produção de gás hidrogênio.

Para os ensaios onde a razão entre o ácido e a base é maior que 1,5 tem-se bons resultados na produção de gás hidrogênio.

Quando tem-se uma solução com apenas ácido fórmico na concentração de $3,0$ mol L⁻¹ e glicerina $0,1\%$ v/v a produção de gás hidrogênio é de $2,41.10^{-4}$ mol cm⁻² (GALLINA, 2014). A presença da hidroxila no eletrólito pode atuar no equilíbrio de dissociação do ácido fórmico, tem-se um deslocamento do equilíbrio favorecendo a dissociação do ácido, e portanto,

aumentando os íons na solução e a condutividade do meio, obtendo assim, uma maior produção de gás hidrogênio.

Utilizando o segundo planejamento experimental apresentado na tabela 7, tendo como resposta o número de mols de hidrogênio produzido, foi feito o estudo de superfície de resposta apresentado na tabela 14.

Tabela 14. Análise de efeitos principais entre as variáveis: concentração de HCOOH, Glicerina e NaOH a partir do segundo planejamento fatorial.

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Modelo	Significante	0,0001
A-[HCOOH] mol L ⁻¹	7,40	0,0132
B-[NaOH] mol L ⁻¹	28,89	< 0,0001
C-[Glicerina] % v/v	6,78	0,0170
AB	16,30	0,0006
AC	0,32	0,5800
BC	0,015	0,9000
Desvio padrão = 6,57.10 ⁻⁵	R ² =0,7936	Erro Padrão = 2,50.10 ⁻⁵

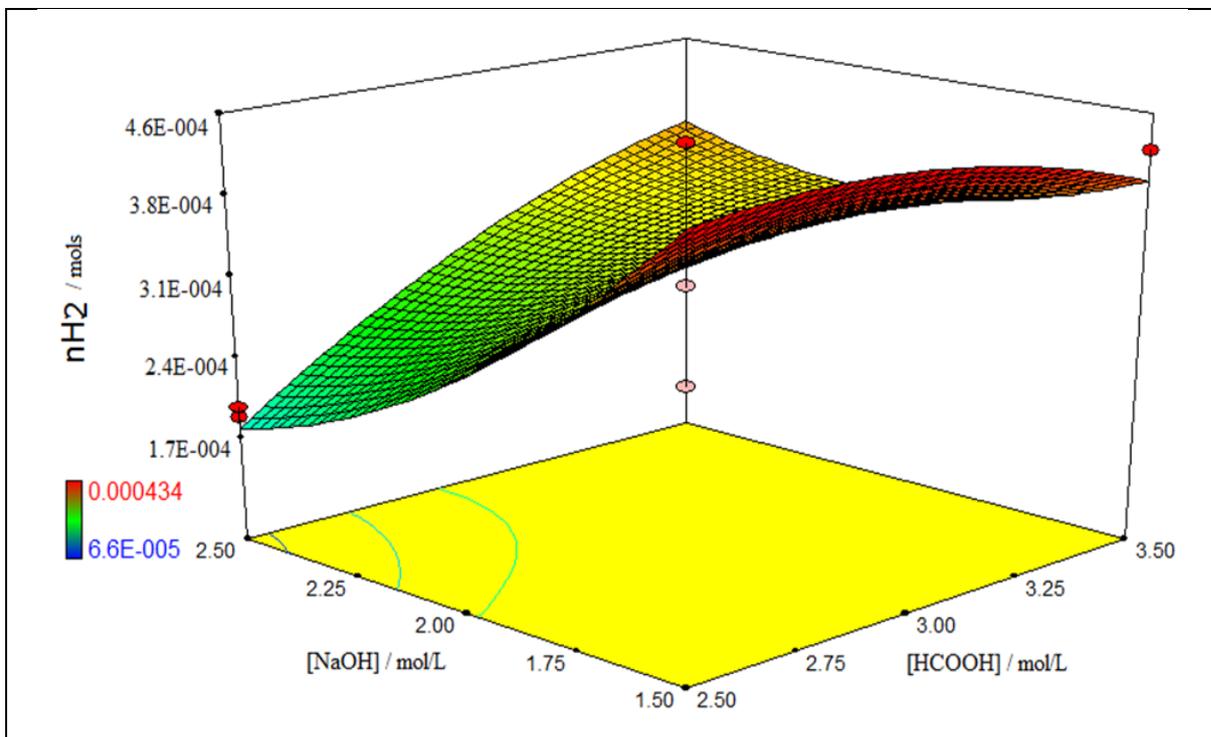
De acordo com os resultados na tabela 14 o modelo estatístico que representa este estudo é o modelo quadrático, devido a apresentar um p-valor menor que 0,05 e leva em consideração os efeitos principais (HCOOH, NaOH, Glicerina) e suas interações em pares (AB, AC, BC). O efeito dos três fatores é positivo, sendo mais significativo o efeito do NaOH e a interação HCOOH-NaOH na produção de hidrogênio. Esta informação é relevante, pois mostra a que a concentração de hidróxido é determinante para a produção do gás hidrogênio. Este comportamento pode se melhor visualizado pela equação 3, que foi obtida do modelo quadrático e que representa o número de mols de hidrogênio produzido dentro dos limites estudados.

Equação 3. Número de mols de H_{2(g)} conforme segundo planejamento fatorial

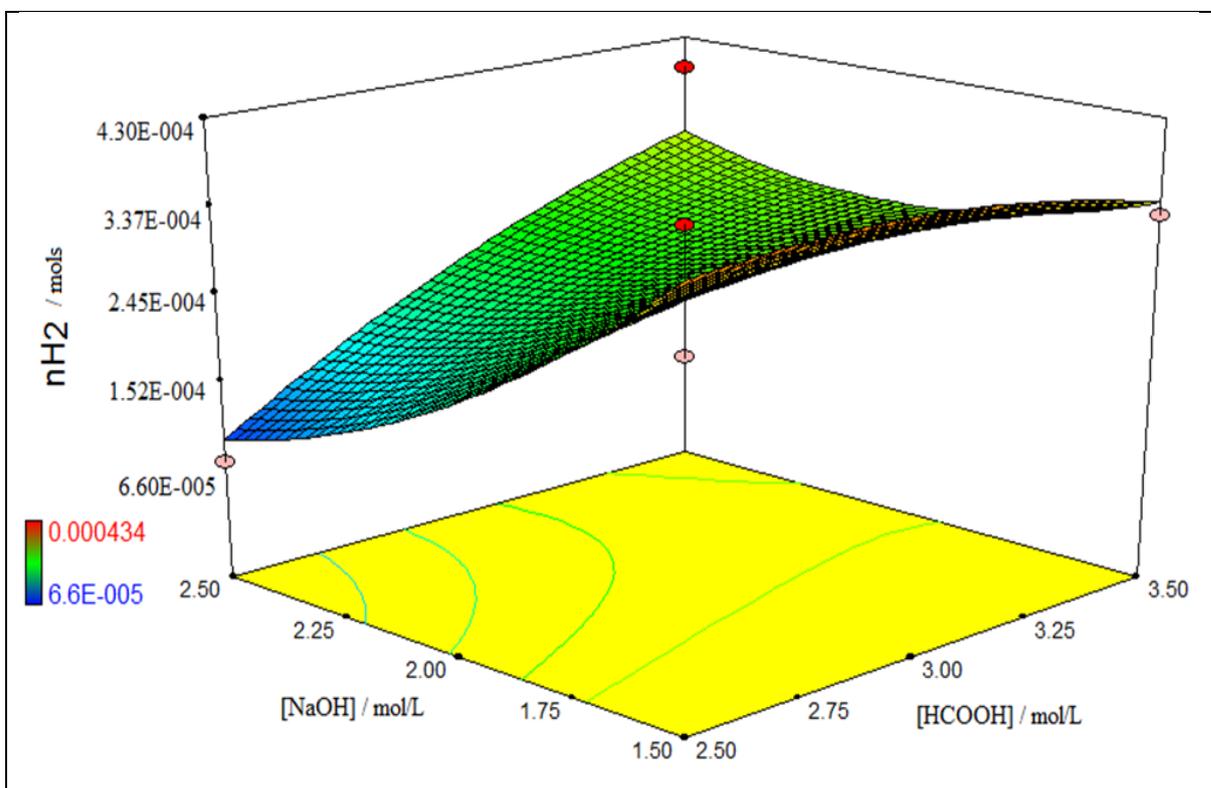
$$nH_2 = 1,88.10^{-3} + 1,23.10^{-4} A - 1,66.10^{-3} B - 2,82.10^{-3} C + 2,66.10^{-4} AB + 1,85.10^{-4} AC + 4,00.10^{-5} BC - 9,89.10^{-5} A^2 + 1,74.10^{-4} B^2 + 9,03.10^{-3} C^2$$

A equação 3 mostra um resultado similar ao obtido pela equação 2 do primeiro planejamento experimental na avaliação das variáveis estudadas.

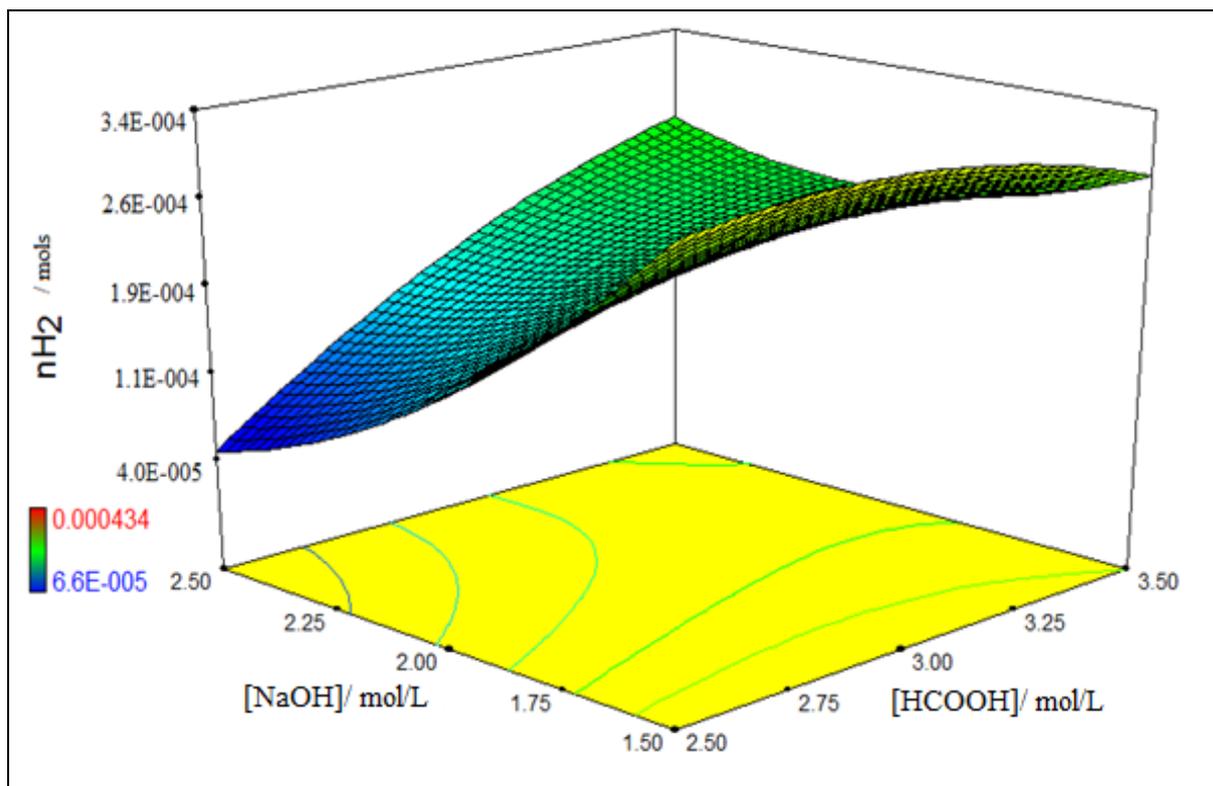
As superfícies de respostas do modelo quadrático do planejamento fatorial descrito na tabela 7 são apresentadas na figura 12.



12A



12B



12C

Figura 12. Superfícies de resposta obtidas para estudo da relação entre as variáveis concentração de HCOOH e NaOH em função do número de mols de $H_{2(g)}$ produzido nas seguintes condições: Em (A) para o nível mínimo sem glicerina (0,0 % v/v), (B) para o nível superior (0,20% v/v) e (C) para o nível central (0,10 % v/v).

Na figura 12A observa-se uma tendência de aumento do número de mols de hidrogênio, quando se utiliza valores de concentração do ácido fórmico de 3,0 e 3,5 mol L^{-1} sem a presença de glicerina, porém quando se tem a glicerina na concentração de 0,2 % v/v tem-se uma redução na produção do gás (12B). A concentração da base que influencia positivamente é de 1,5 a 2,0 mol L^{-1} .

Para avaliar a razão entre o ácido fórmico e o hidróxido de sódio e a presença de glicerina foram realizados alguns ensaios de cronoamperometria em concentrações diferentes das utilizadas e os resultados podem ser observados na tabela 15.

Tabela 15. Concentrações das soluções, $nH_{2(g)}$ obtidos e razão entre ácido e base.

SOLUÇÃO	HCOOH mol L⁻¹	NaOH mol L⁻¹	Glicerina % v/v	$nH_{2(g)}$ mol cm⁻²	Razão [HCOOH]:[NaOH]
1	2,20	1,20	0,10	$6,5 \times 10^{-4}$	1,8
2	2,70	1,20	0,10	$1,7 \times 10^{-5}$	2,25
3	2,20	1,20	0,00	$1,02 \times 10^{-5}$	1,8

Na tabela 15 é possível observar a razão entre as concentrações de ácido fórmico e hidróxido de sódio que proporcionam um melhor rendimento na produção de gás hidrogênio e, que a presença da glicerina é importante no processo de eletrólise proporcionando o desprendimento de maior número de mols de gás hidrogênio.

5.4. Ensaio da Superfície do Eletrodo

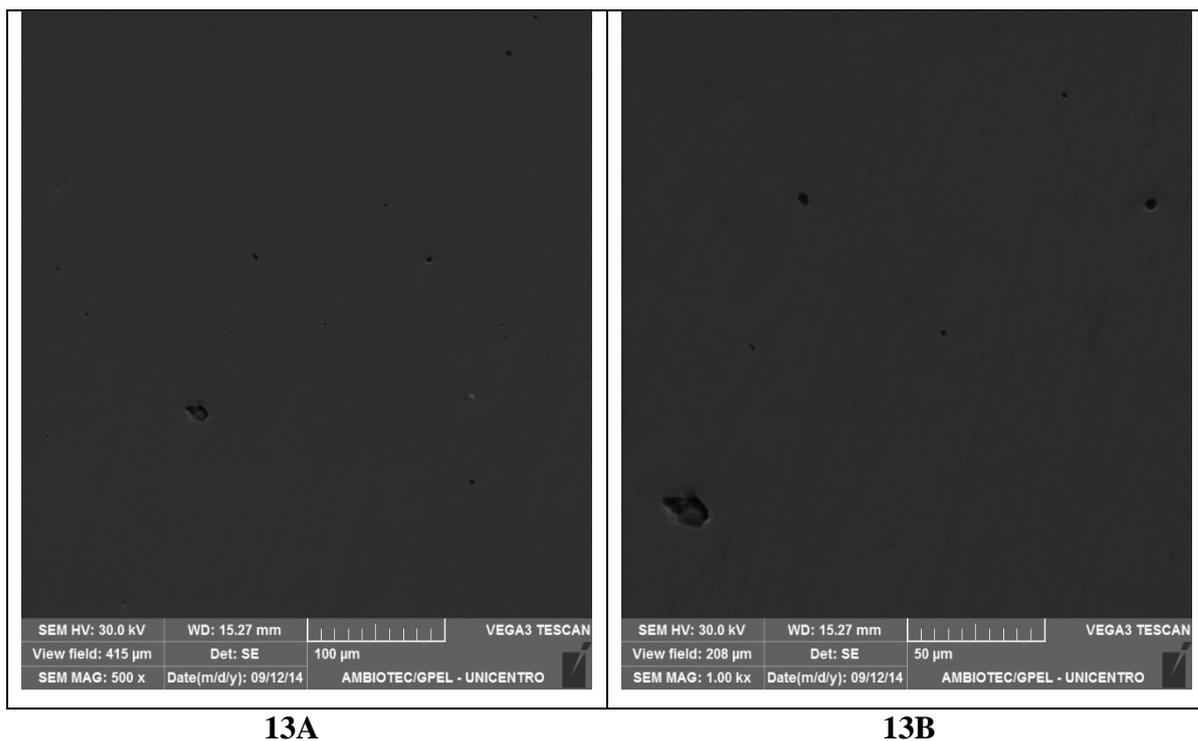
Com o objetivo de avaliar o comportamento da superfície do eletrodo após os ensaios foi utilizado a metodologia de microscopia de varredura eletrônica (MEV).

As soluções avaliadas foram as que apresentaram maior produção do gás hidrogênio, apresentadas na tabela 16.

Tabela 16. Soluções de imersão do aço inoxidável tipo ABNT 254 utilizadas para análise de MEV.

SOLUÇÃO	HCOOH mol L⁻¹	NaOH mol L⁻¹	Glicerina % v/v
1	3,00	-	-
2	3,00	-	0,10
3	3,00	1,50	-
4	3,00	1,50	0,10

São apresentadas em seguida as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de aço inoxidável tipo ABNT 254 antes do contato com as soluções estudadas.

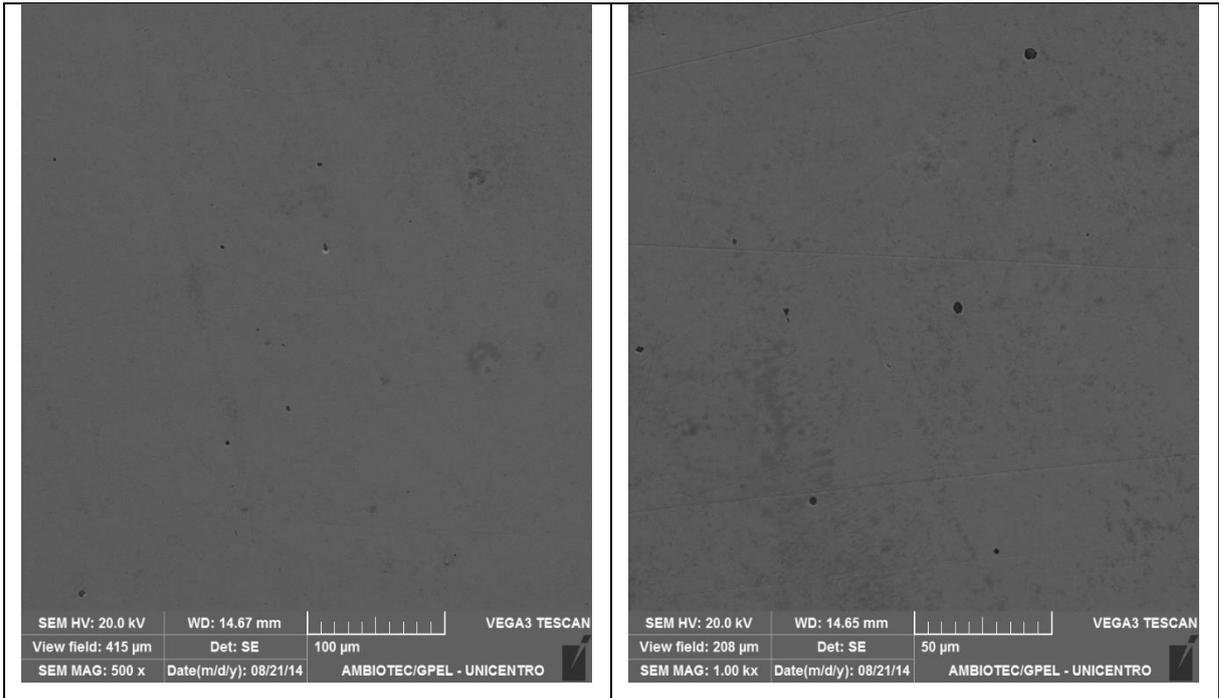


13A

13B

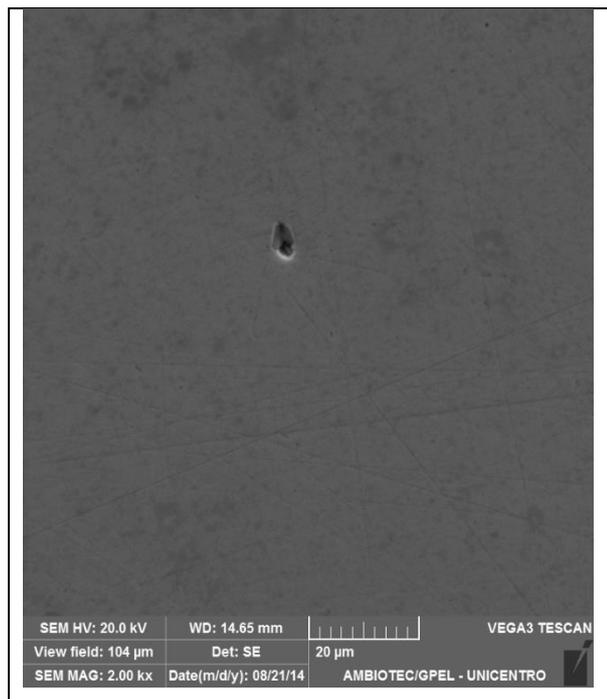
Figura 13. Imagem da microscopia eletrônica de varredura gerada por energia dispersiva do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$, com aumento de 500x (11A) e com aumento de 1000x (11B).

A figura 14 mostra a imagem da microscopia eletrônica de varredura após o contato do eletrodo de trabalho com a solução 1 da tabela 16, com aumento de 500, 1000 e 2000x.



14A

14B



14C

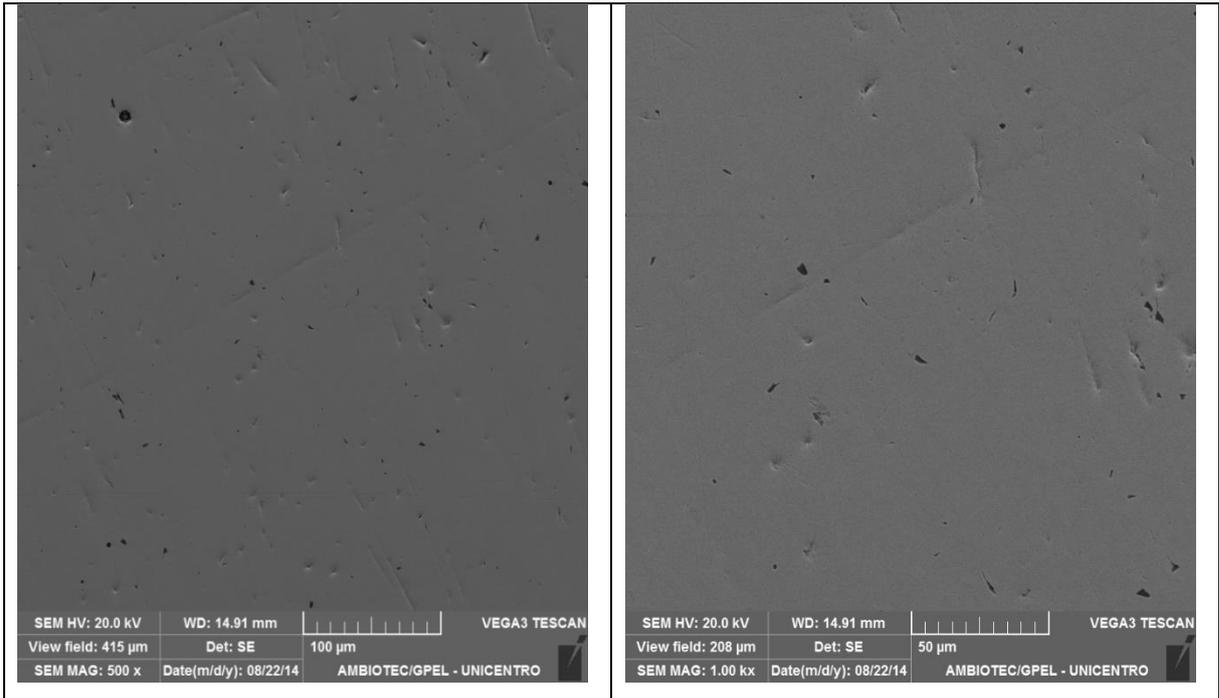
Figura 14. Imagem da microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} com aumento de 500x (A), 1000x (B) e 2000x (C).

Observa-se que as inclusões da superfície do aço inoxidável foram removidas após a imersão da amostra na solução do ácido fórmico, ou seja, a solução atuou com um decapante

para a superfície, a figura 14C mostra o local onde foi arrancado essa pequena partícula que fica dispersa na matriz metálica, classificada com inclusão. Esse é o defeito de superfície mais comum que surge durante a fabricação do aço.

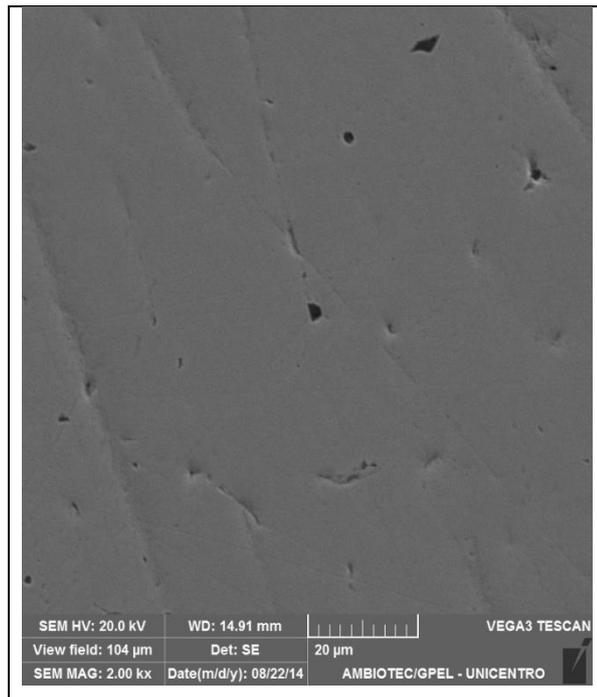
O polimento e a característica ácida da solução, proporcionou uma limpeza superficial, mas não é observado oxidação da superfície após o tratamento.

A figura 15 mostra a imagem da microscopia eletrônica de varredura após o contato do eletrodo de trabalho com a solução 2 da tabela 16, com aumento de 500, 1000 e 2000x.



15A

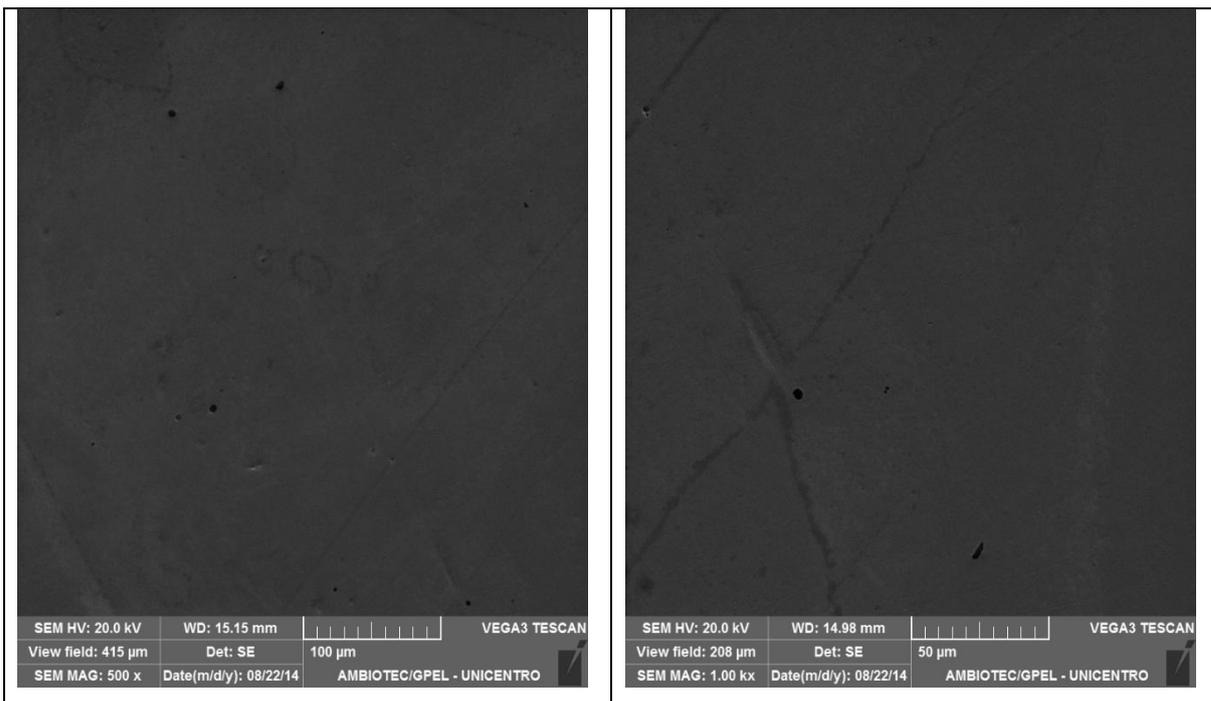
15B



15C

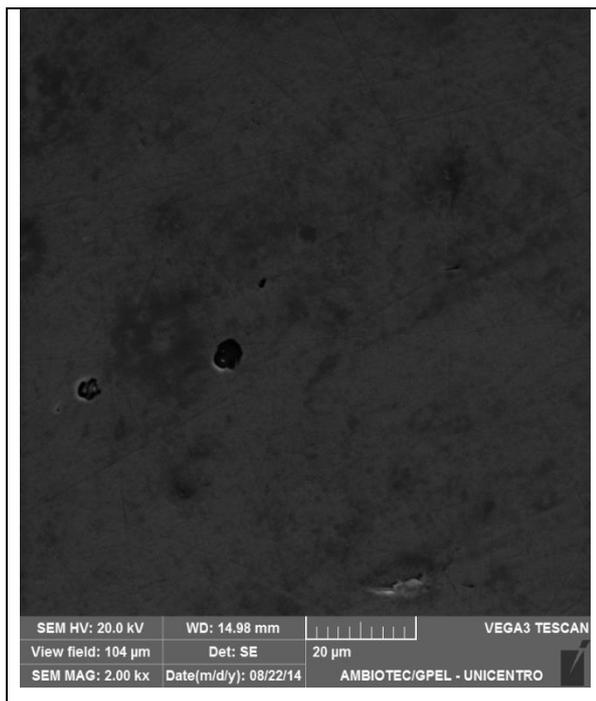
Figura 15. Imagem da microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} + Glicerina 0,1% v/v com aumento de 500x (A), 1000x (B) e 2000x (C).

A figura 16 apresenta a imagem da microscopia eletrônica de varredura após o contato do eletrodo de trabalho com a solução 3 da tabela 16, com aumento de 500, 1000 e 2000x.



16A

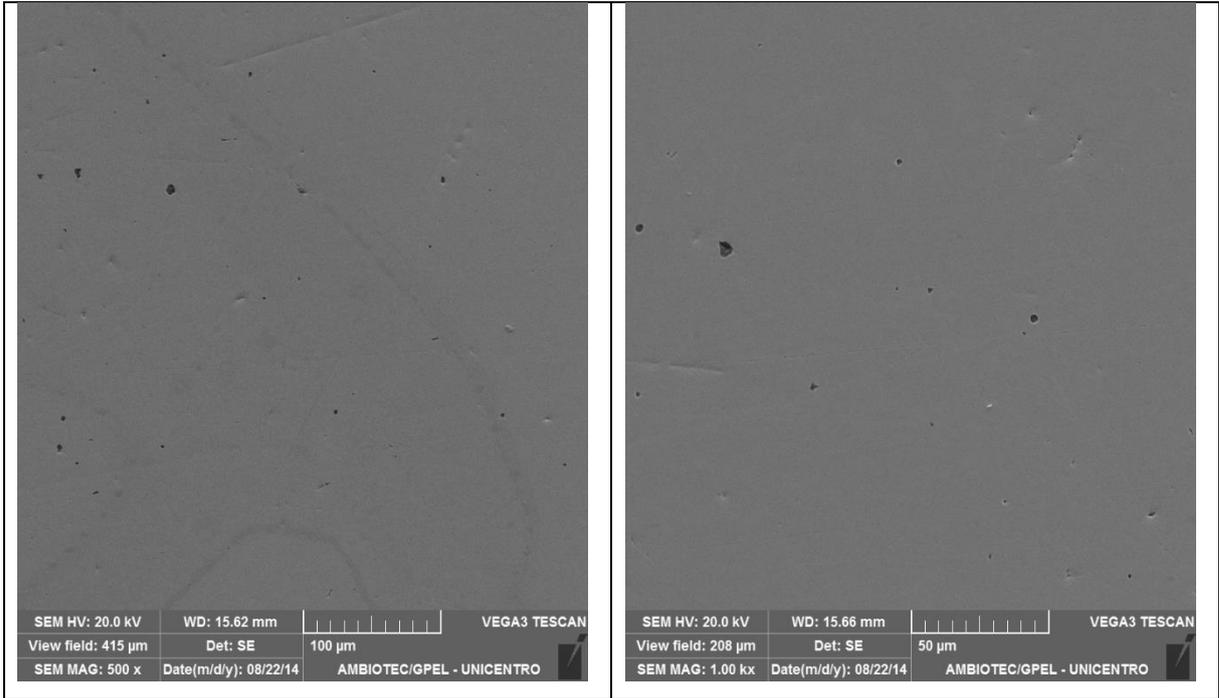
16B



16C

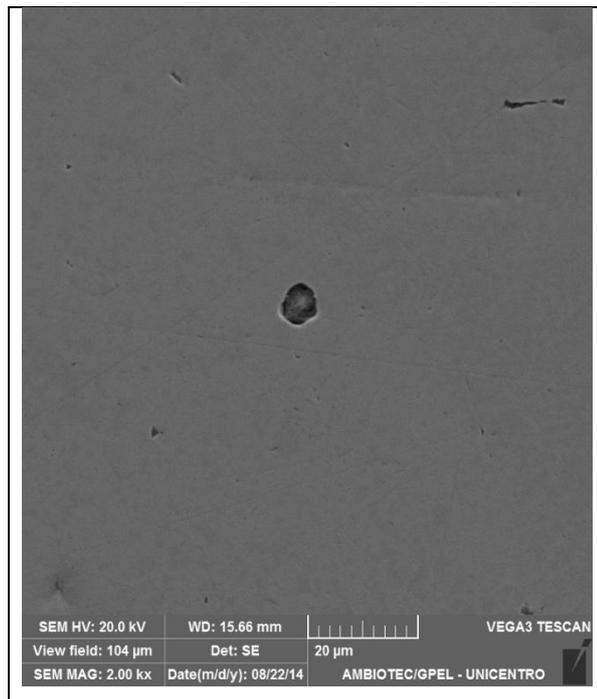
Figura 16. Imagem da microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} + NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ com aumento de 500x (A), 1000x (B) e 2000x (C).

A figura 17 apresenta a imagem da microscopia eletrônica de varredura após o contato do eletrodo de trabalho com a solução 4 da tabela 16, com aumento de 500, 1000 e 2000x.



17A

17B



17C

Figura 17. Imagem da microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} + NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ + Glicerina 0,1% v/v com aumento de 500x (A), 1000x (B) e 2000x (C).

Foi realizado o mapeamento da superfície do aço inoxidável 254 com aumento de

1000x, conforme figura 18.

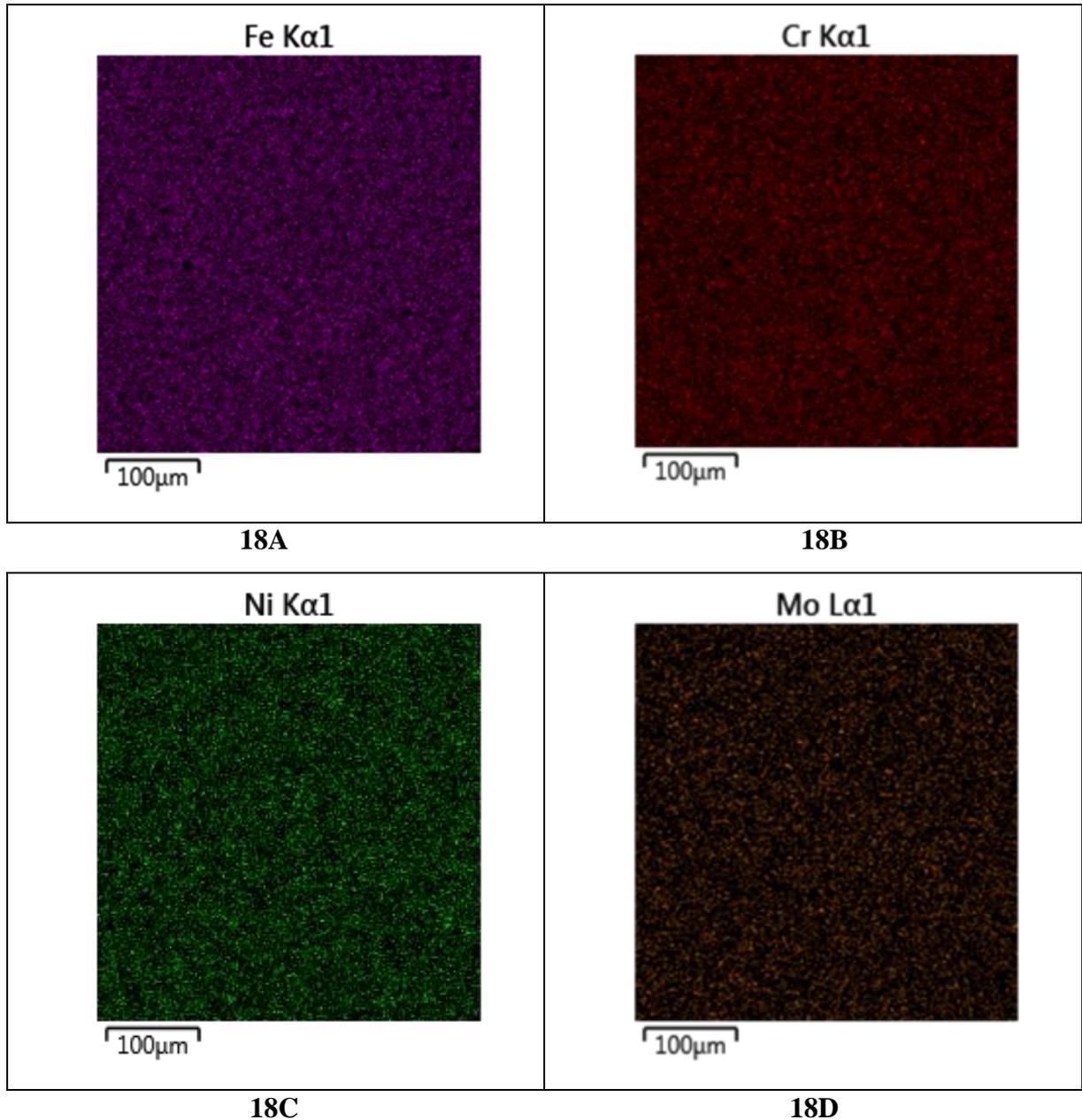


Figura 18. Mapeamento da superfície por MEV do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4}$ µ com aumento de 1000x.

O mapeamento da superfície mostra a distribuição de elementos químicos na superfície, gerando mapas composicionais dos principais elementos da liga de aço inoxidável tipo ABNT 254 que são: o ferro (18A), cromo (18B), níquel (18C) e molibdênio (18D).

Após o contato com a solução 1 (tabela 16) foi avaliado a distribuição dos elementos na superfície, conforme mostra a figura 19.

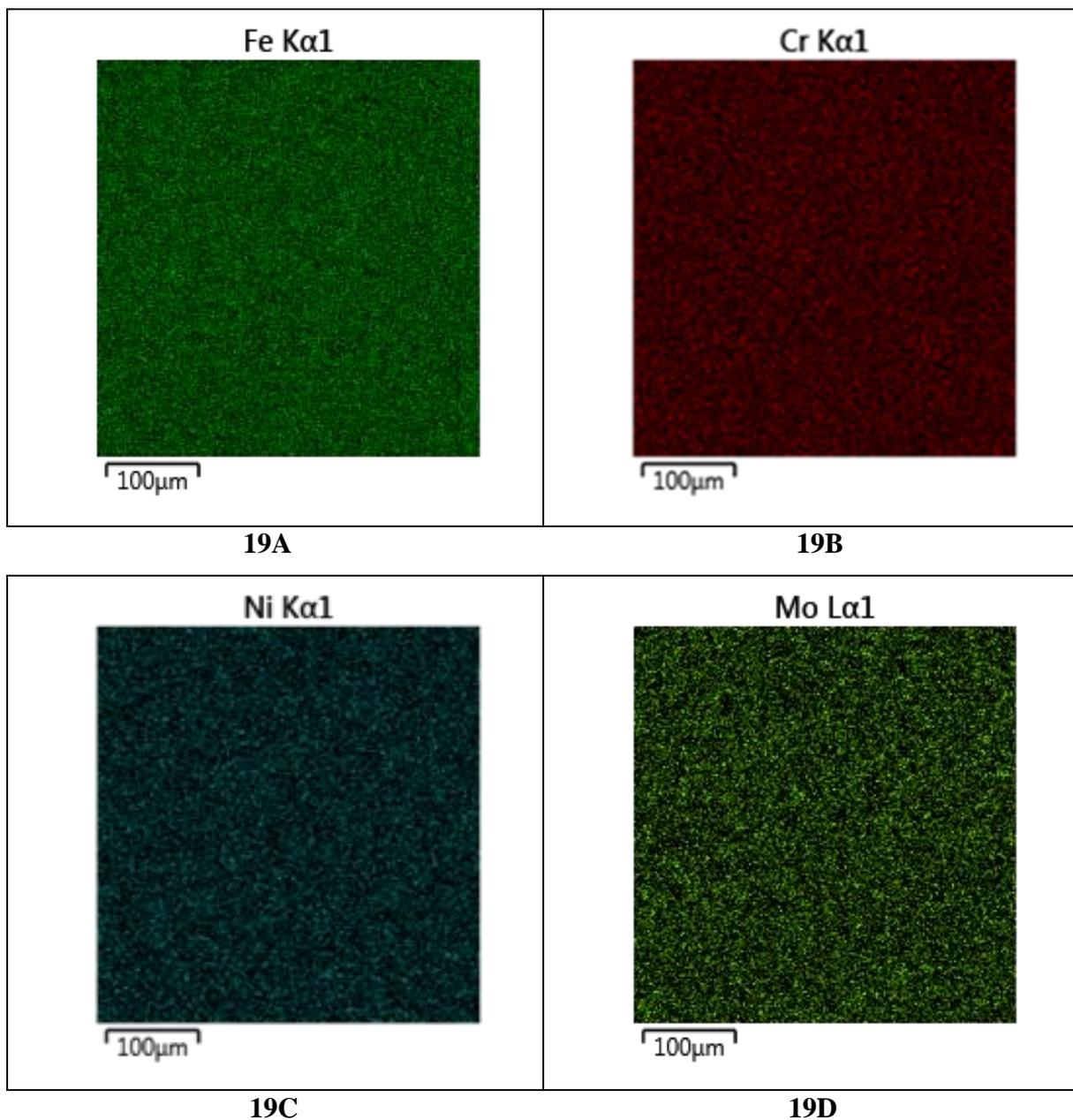


Figura 19. Mapeamento da superfície por MEV do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} com aumento de 1000x.

Foi realizado o mapeamento da superfície do aço inoxidável tipo ABNT 254 após o contato com a solução 2 (tabela 16) com aumento de 1000x, conforme figura 20.

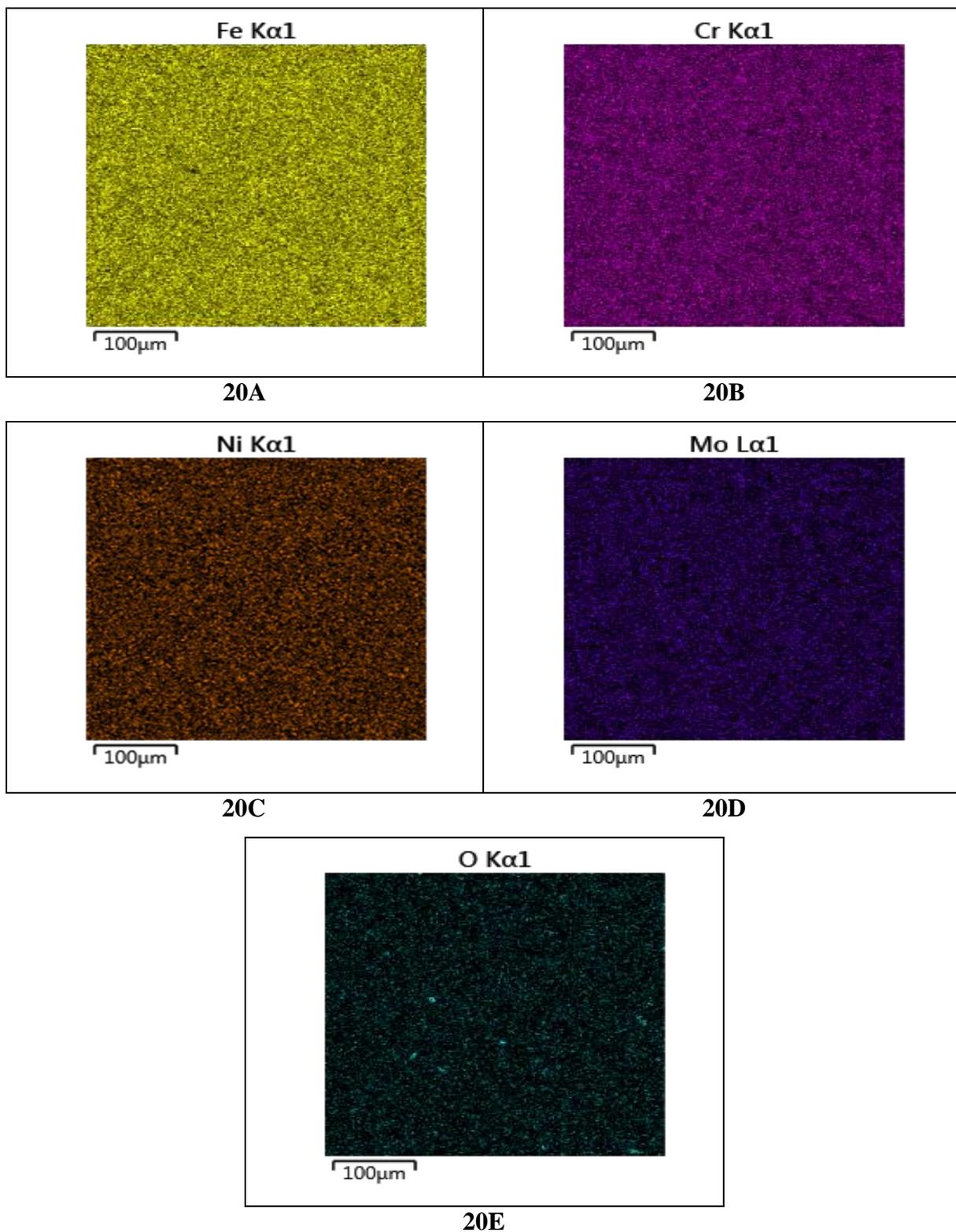


Figura 20. Mapeamento da superfície por MEV do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} + Glicerina 0,1 % v/v com aumento de 1000x.

A presença do oxigênio (20E), mostra que este está ligado ao cromo, formando uma

camada fina de óxido de cromo (Cr_2O_3) sobre o metal, denominada camada de passivação, a qual confere proteção contra agentes corrosivos.

Foi realizado o mapeamento eletrônico do aço inoxidável tipo ABNT 254 após o contato com a solução 3 (tabela 16) com aumento de 1000x, conforme figura 21.

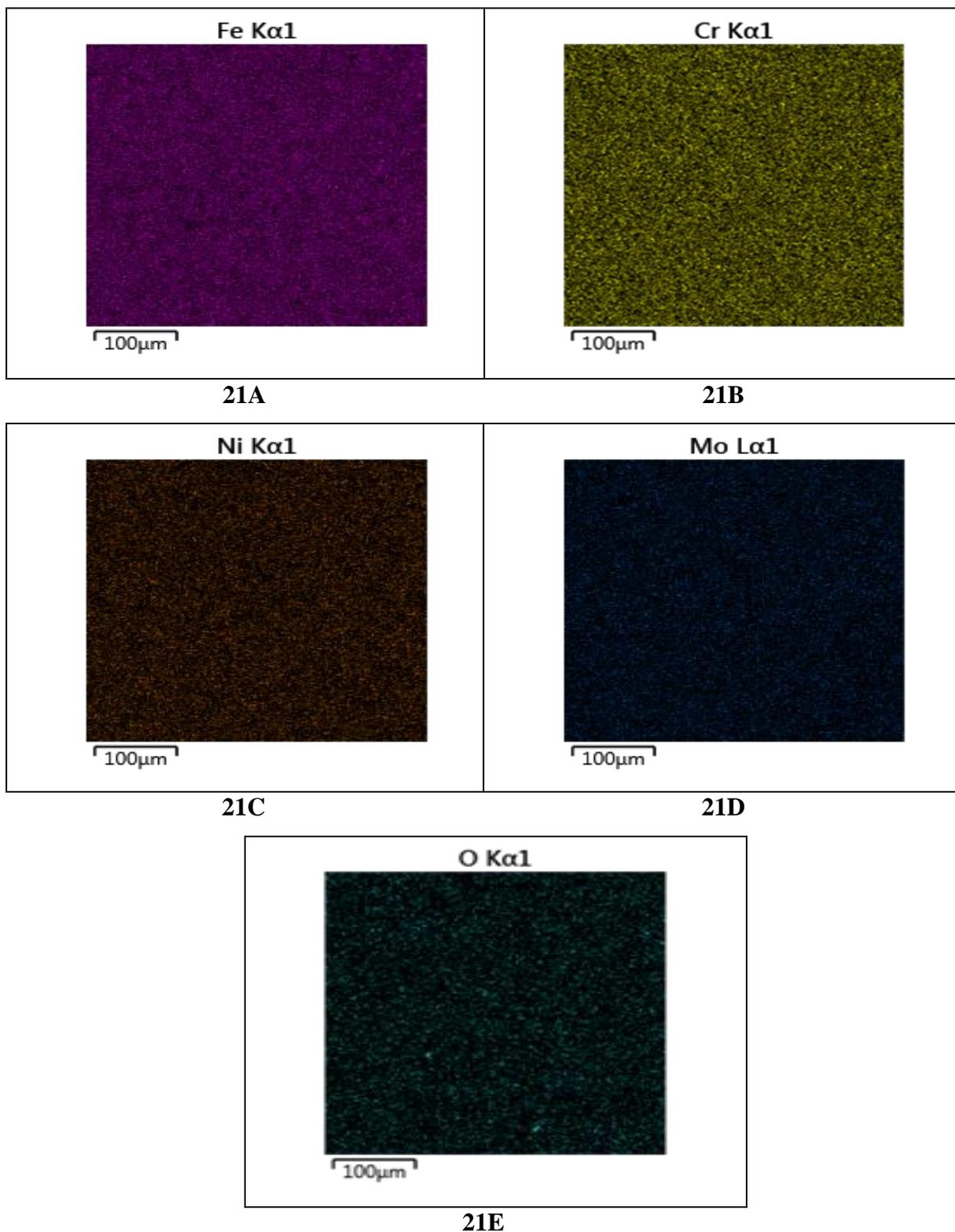


Figura 21. Mapeamento da superfície por MEV do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L^{-1} + NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ com aumento de 1000x.

Foi realizado o mapeamento da superfície do aço inoxidável tipo ABNT 254 após o

contato com a solução 4 (tabela 16) com aumento de 1000x, conforme figura 22.

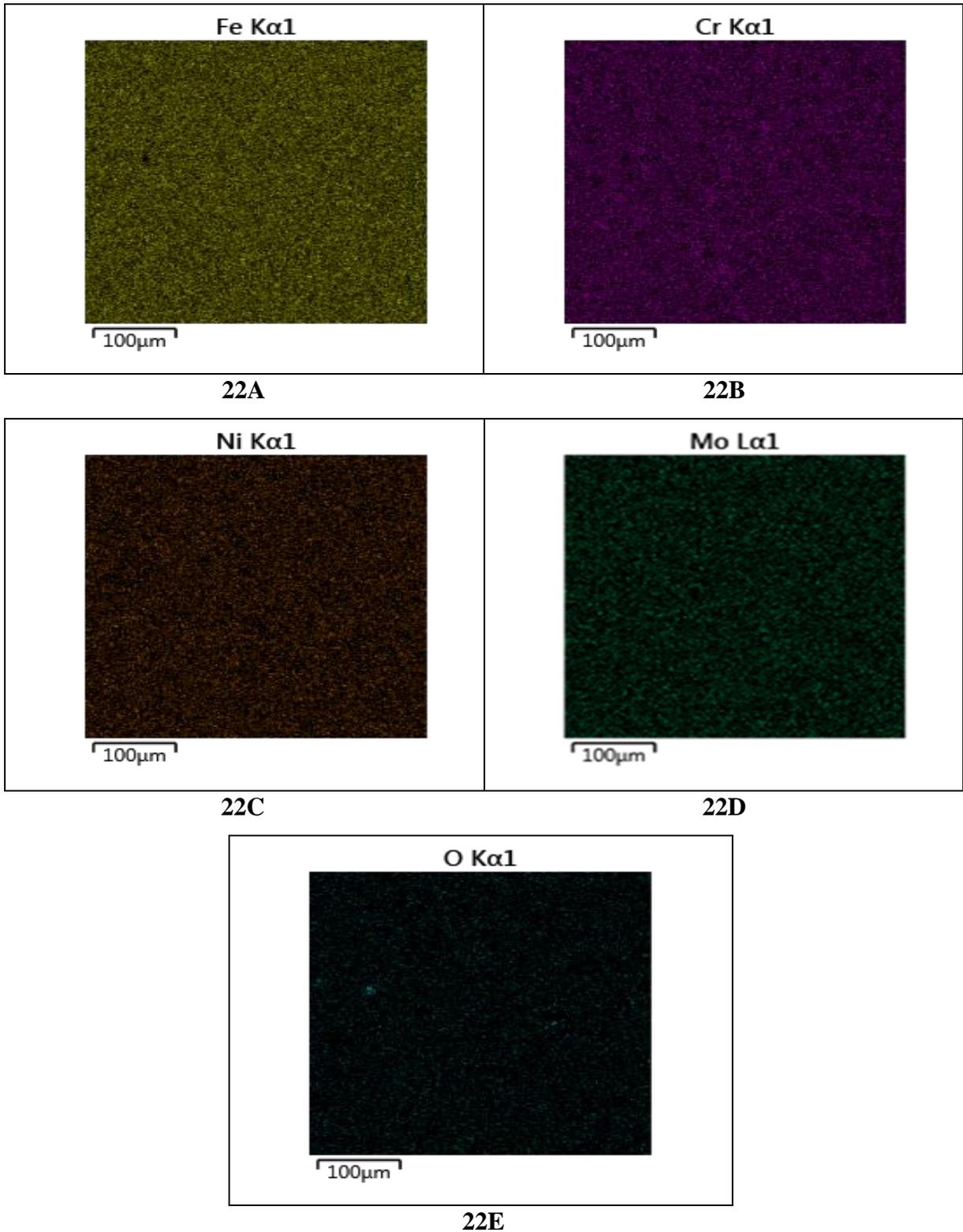


Figura 22. Mapeamento da superfície por MEV do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4}$ μ e após contato por 3 horas em solução de Ácido Fórmico 3 mol L $^{-1}$ + NaOH 1,5 mol L $^{-1}$ + Glicerina 0,1% v/v com aumento de 1000x.

Na tabela 17 é apresentado a análise elementar por EDS da superfície do eletrodo de aço inoxidável tipo ABNT 254 após a imersão nas soluções da tabela 16.

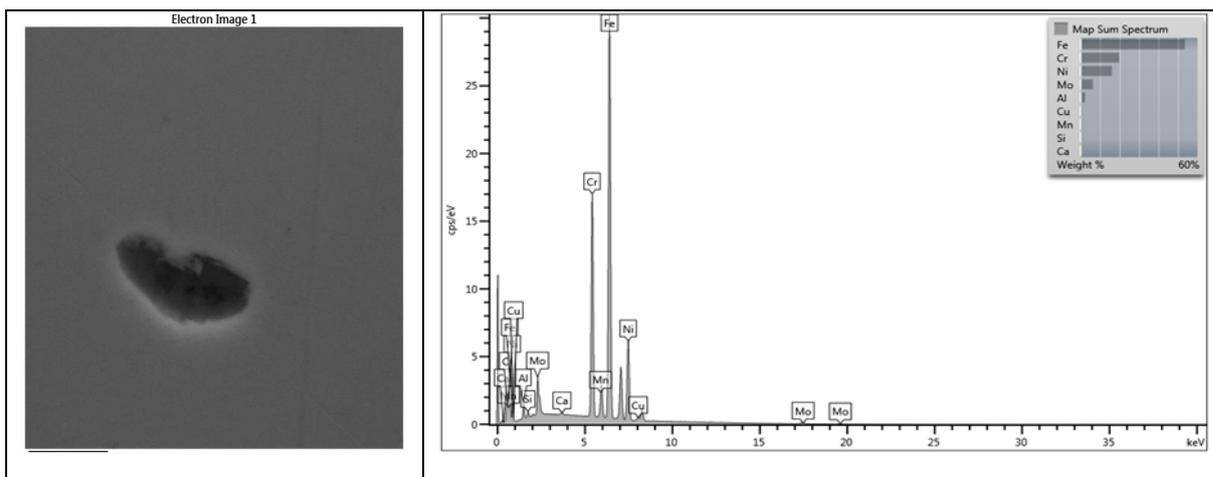
Tabela 17. Análise elementar por EDS da superfície do eletrodo de aço inoxidável tipo ABNT 254 e após imersão nas soluções.

Elemento (%)	Aço Inoxidável	Imersão Solução 1	Imersão Solução 2	Imersão Solução 3	Imersão Solução 4
Fe	54,79	52,86	53,52	51,92	54,18
Cr	20,19	19,69	20,15	19,53	20,38
Ni	16,43	16,17	16,30	15,90	16,37
Mo	6,58	6,58	6,97	6,88	6,86
O	-	-	0,99	0,79	0,72

A tabela 17 mostra a composição da matriz do aço inoxidável tipo ABNT 254, sendo os elementos principais o ferro, cromo, níquel e molibdênio, e que após o contato da superfície com as diferentes soluções não se observa uma mudança na composição superficial, sugerindo que não há adsorção de espécies na superfície ou oxidação significativa da superfície metálica.

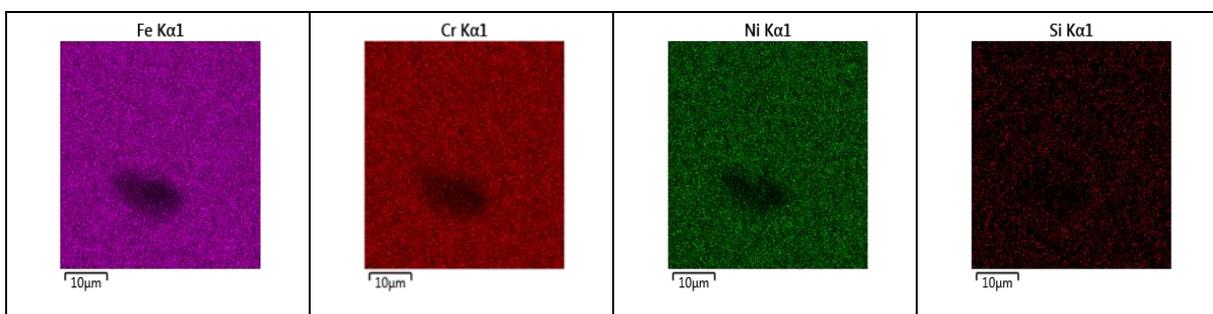
Vale ressaltar que a presença do elemento oxigênio nas amostras tratadas com as soluções 2, 3 e 4 já que as mesmas tinham em sua composição íons hidroxila e/ou glicerina, já a amostra 1 que foi tratada somente com ácido fórmico não apresentou na composição o elemento oxigênio.

Observou-se algumas inclusões no aço inoxidável tipo ABNT 254 durante o ensaio de microscopia eletrônica de varredura que trata-se de óxidos de ferro e cromo (crometos e sílica) conforme figura 23.



23A

23B

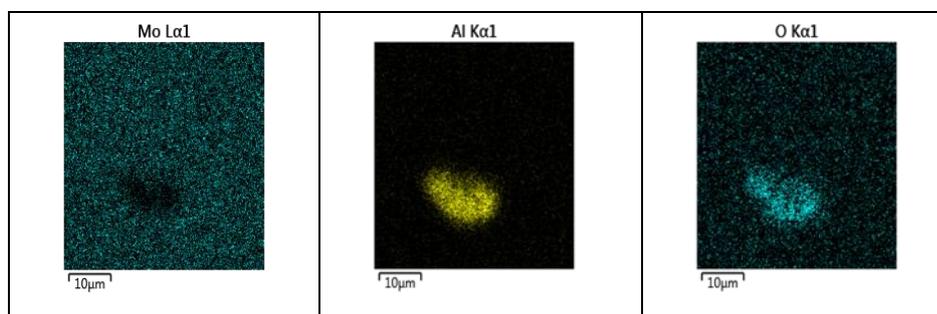


23C

23D

23E

23F



23G

23H

23I

Figura 23. Mapeamento da superfície por MEV e análise elementar por EDS da inclusão do aço inoxidável tipo ABNT 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4} \mu$ com aumento de 1000x.

Esta inclusão não fragiliza a superfície do aço, os teores de cromo e molibdênio mais elevados garantem uma maior resistência à corrosão deste material.

A percentagem média das inclusões foi de 2% em relação a área total do eletrodo, este valor não irá prejudicar a produção de hidrogênio.

5.5. Análise econômica da produção de gás hidrogênio

Para demonstrar o custo de produção do hidrogênio, foi realizado o estudo da eficiência relativa do uso do eletrodo de aço tipo ABNT 254 em relação ao eletrodo de platina, que geralmente é utilizado, considerando $j = 0,00729 \text{ A cm}^{-2}$ e $n\text{H}_{2(g)} = 2,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2}$ na condição de uma solução de ácido fórmico 3 mol L^{-1} e, também o valor de R\$ 0,2985 por kWh, sem impostos (GALLINA *et al.*, 2014). Os valores obtidos podem ser observados na tabela 18.

Tabela 18. Valores médios de j e $n\text{H}_2$, eficiência relativa e custo de produção para as cronoamperometrias em $E = -1,5 \text{ V/Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$ para o aço inoxidável tipo ABNT 254.

Ensaio	$j / \text{A cm}^{-2}$	$n\text{H}_{2(g)} / \text{mol cm}^{-2}$	Eficiência relativa/ %	Custo de Produção/ R\$ 10^{-6}
1	-0,1492	$4,34 \times 10^{-4}$	1920	3,48
2	-0,1384	$4,02 \times 10^{-4}$	1779	3,48
3	-0,1137	$3,30 \times 10^{-4}$	1460	3,49
4	-0,1473	$4,28 \times 10^{-4}$	1894	3,49
5	-0,0227	$0,66 \times 10^{-4}$	292	3,48
6	-0,1115	$3,24 \times 10^{-4}$	1434	3,49
7	-0,1474	$4,29 \times 10^{-4}$	1898	3,48
8	-0,0620	$1,80 \times 10^{-4}$	796	3,49
9	-0,0683	$1,98 \times 10^{-4}$	876	3,50
10	-0,0587	$1,70 \times 10^{-4}$	752	3,50
11	-0,0650	$1,89 \times 10^{-4}$	836	3,48
12	-0,0640	$1,86 \times 10^{-4}$	823	3,48
13	-0,1360	$3,95 \times 10^{-4}$	1748	3,49
14	-0,0680	$1,97 \times 10^{-4}$	872	3,50
15	-0,0921	$2,67 \times 10^{-4}$	1181	3,50

De acordo com a tabela 18 há uma eficiência relativa para o eletrodo de aço inoxidável tipo ABNT 254 é em média de 1237%. Com relação aos custos de produção não houve diferença significativa para as concentrações utilizadas, indicando que este não é um fator determinante, e sim o custo dos eletrodos utilizados, já que o aço inoxidável tem um custo aproximado de R\$ 4,76 kg^{-1} e a platina R\$ 88.800,00 kg^{-1} , ou seja, a economia gerada pela aplicação do aço inoxidável em substituição a platina é de aproximadamente 20000 vezes (GALLINA *et al.*, 2014).

6. CONCLUSÕES

- É possível ter uma excelente produção de gás hidrogênio para fins energéticos empregando-se ácido fórmico 3 mol L^{-1} , hidróxido de sódio $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e glicerina $0,10\% \text{ v/v}$. Neste caso específico gerou-se $4,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-2}$ de gás hidrogênio.
- A glicerina, dependendo de sua concentração, pode atuar como catalisador da reação de geração de gás hidrogênio em ácido fórmico, observou-se que a concentração deve ser $\leq 0,1\% \text{ v/v}$.
- O hidróxido de sódio pode atuar no equilíbrio de dissociação do ácido fórmico favorecendo a dissociação do ácido, e portanto, aumentando os íons na solução, obtendo assim, uma maior produção de hidrogênio.
- Há uma economia na produção de gás hidrogênio quando utiliza-se o eletrodo de aço inoxidável tipo ABNT 254 em substituição ao eletrodo de platina que é aproximadamente 20000 vezes mais caro.
- A razão entre o ácido fórmico e o hidróxido de sódio deve ser maior que 1,5 para obter maior rendimento na produção de hidrogênio.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a produção de hidrogênio com controle do pH;
- Estudar a produção de hidrogênio com a força iônica constante;
- Estudar a produção de hidrogênio com as concentrações de formiato (HCOO^-) e íons OH^- constantes;
- Estudar as variáveis averiguadas nesta dissertação empregando-se uma célula de geração de hidrogênio em escala piloto.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORIN, E. L. C. **Efeito da concentração de glicose e da alcalinidade na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado.** Tese Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- ANDRADE, R. D. A.: **Calor de combustão de blendas do tipo diesel/biodiesel e diesel/bio-óleo.** Dissertação Mestrado em Química, Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília/DF, 2009.
- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2013. <https://ben.epe.gov.br>. Acesso em 03/04/2014.
- BI, Y., LU, G. Nano-Cu catalyze hydrogen production from formaldehyde solution at room temperature, **International Journal of Hydrogen Energy**, n°.33, p. 2225-2232, 2008.
- BIANCO, P. *et al.*, Electrocatalysis of the hydrogen production by [Fe] hydrogenase from *Desulfovibrio vulgaris hildeborough*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, n°. 510, p.136-143, 2001.
- BOTTON, J. P., LOGET, G., MARTINI, E. M. A., SOUZA, M. O., SOUZA, R. F. Eletrodos para a produção de hidrogênio via eletrólise da água utilizando BMI.BF₄ como eletrólito, 2008.
- CHIU, T.Y., CHIWES, W., KAEWKANNETRA, P. Treatment of cassava mill wastewater and production of electricity through microbial fuel cell technology. **Fuel**, v.90, n°.8, p. 2746-2750, 2011.
- COSTA, J. B.: **Produção biotecnológica de hidrogênio, etanol e outros produtos a partir do glicerol da reação de formação de biodiesel.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.
- DONNER, S. D., KUCHARIK, C. J. Corn based ethanol production compromises goal of reducing nitrogen export by the Mississippi river. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. v. 105, n. 4, p. 513–518, 2008.
- FAPESP; Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho. InterAcademy Council Academia Brasileira de Ciências, São Paulo: Academia Brasileira de Ciências, 2010. 300 p.
- FOSTER, M. G. S.; ARAUJO, S. C. S.; DA SILVA, M. J. Estruturação da economia do hidrogênio no Brasil. In: Seminários Temáticos para a **3ª Conferência Nacional de C, T & I**, p. 755-780, 2005.
- FURIGO, A. *et al.*, Produção biotecnológica de hidrogênio – apostila, Departamento de Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

GALLINA, A. L.: **Uma alternativa sustentável para produção de biodiesel: *Cyperus esculentus***. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava, 2011.

GALLINA, A. L.; DIAS, B. V.; RODRIGUES, P. R. P.: Aplicação de Aços Inoxidáveis na Geração de Hidrogênio como combustível. **Virtual Quim.**, 6, 224-234, 2014.

GARCIA, C. M.: **Transesterificação de Óleos Vegetais**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP. Dissertação de Mestrado, 2006.

GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**. V 23, ed 2, pag. 262-266, 2000.

GUARIDO, C. E. M.: **Catálise para geração de hidrogênio a partir do etanol**. Tese Doutorado em Ciências, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

GUO, W. L., LI, L., LI, L. L., TIAN, S., LIU, S. L., WU, Y. P.: Hydrogen production via electrolysis of aqueous formic acid solutions. **Int J Hydrogen Energ** 36, 9415-9419, 2011.

HALLENBECK, P. C., SABOURIV-PROVOST, G., High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation. **Bioresource Technology**. nº. 100, p.3513-3517, 2009.

HSU, M.S. Fuel cell for hydrogen production electrocity generation and co-production. United States Patent US2005/0112425, 2005.

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

HUANG, T., WU, C., WANG, C. Fuel processing direct propane solid oxide fuel cell and carbon dioxide reforming of propane over Ni-YSZ. **Fuel Processing Technology**, 2011.

IGNÁCIO, E. Energia: suas origens e consequências. Núcleo José Reis de Divulgação Científica da ECA/USP. São Paulo, v. 7, n. 39, 2007.

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

KILIÇ, E. O., KOPARAL, A. S., OGUTVEREN, U. B.: Hydrogen production by electrochemical decomposition of formic acid via solid polymer electrode. **Fuel Process Technol**, nº90, p.158-163, 2009.

LIDE, D. R., Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc., Ed. 72., Printed In U.S.A, 1991.

LOBO, V. M. M. The Definition of Electrolyte. *Portugaliae Electrochimica Acta*, v. 14, p. 27-30, 1996.

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

MACEDO, I. C. Estado da arte e tendências tecnológicas para energia. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, 2003.

MARUYAMA, R., *et al.*, Apparatus for producing hydrogen, electrochemical device, method for generating electrochemical energy, United States Patent US7.056.423, 2006.

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

MELO, M. O., SILVA, L. A. Visible light-induced hydrogen production from glycerol aqueous solution on hybrid Pt-CdS-TiO₂ photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, n°. 226, p. 36-41, 2011.

MONNIER, J., ZANGH, Y., McFARLAN, A. Production of hydrogen from oxygenated hydrocarbons, United States Patent US2011/0027169, 2011.

MOTA, C. J. A., SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L. C. G. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n°. 3, p. 639-648, 2009.

NAN, J., HSU, T., LIN, H. Method for producing hydrogen by using different metals, United States Patent US7.704.484, 2010.

NAVARRO, D. M. A. F.; NAVARRO, M. Hidrogenação de compostos orgânicos utilizando método eletroquímico para geração de hidrogênio in situ: Hidrogenação eletrocatalítica. **Química Nova**, 27, p. 301-307, 2004.

NI, M., LEUNG, M. K. H., LEUNG, D. Y. C., Parametric study of solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, n°.32, p. 2305-2313, 2007.

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

PACHECO, F. Energias Renováveis: breves conceitos. Conjuntura e Planejamento. p. 4-11. 2006.

REICHMAN, B., MAYS, W. Electrolytic production of hydrogen, United States Patent US2003/0089620, 2003.

SILVA, A. G. S. G. da **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamento e descarregamento de hidrogênio**. Dissertação Mestrado em Engenharia. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

SOLMAZ, R.; KARDAS, G. Fabrication and characterization of NiCoZn-M (M: Ag, Pd and Pt) electrocatalysts as cathode materials for electrochemical hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p. 12079-12087, 2011.

SORDI, A. *et al.*, Gaseificação de biomassa e célula a combustível: sistema com célula tipo PEMFC.. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 2006.

STANIC, V., CARRINGTON, D. A. B. Hydrogen production from borohydrides and glycerol. United States Patent US2010/0196242, 2010.

TANKSALE, A., BELTRAMINI, J. N., LU, G. M., A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p.166-182, 2010.

TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, R.: Células a Combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**. 12, 268-272, 1989.

UHM, S. *et al.*, Clean hydrogen production from methanol-water solutions via power-saved electrolytic reforming process. **Journal of Power Sources**. nº.198, p.218-222, 2012.

VIDAL, J. W. B. Se aproxima o fim da era dos combustíveis fósseis. **Revista Eco 21**. n. 100. 2005.

WENDT, H.; GOTZ, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**. 23, pp:538-546, 2000.

WHITE, R. E., MAO, Z., SRINIVASAN, S. Electrochemical method for producing hydrogen and sulfur. United States Patent US5.019.227, 1991.

ZHANG, X., SHEN, Z.: Carbon fiber paper for fuel cell electrode. **Fuel**. 81. pp.2199-2201, 2002.

ZHENG, X., Research on photocatalytic H₂ production from acetic acid solution by Pt/TiO₂ nano particles under UV irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, nº34, p.9033-9041, 2009.

ANEXO – Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome: Flavia Elaine Tomen

Nascimento: 09/12/1978 – Pitanga, Paraná – Brasil

Formação Acadêmica/Titulação

2013-2014: Mestrado em Bioenergia

Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, PR, Brasil

Título: Estudo da geração de gás hidrogênio empregando-se aço inoxidável tipo ABNT 254 em eletrólito ácido contendo glicerina e íons OH⁻

Orientador: Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Co-orientador: Prof. Dr. Everson do Prado Banczek

2002-2003: Especialista em Físico-Química

Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, PR, Brasil

Título: O emprego de Turfa na Adsorção de íons Pb(II) em meio neutro

Orientador: Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

1998-2001: Graduação em Química Bacharel e Licenciatura

Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, PR, Brasil

Título: Estágio Supervisionado na Empresa de Saneamento do Paraná - SANEPAR

Orientador: Prof^ª. Dra. Isis Kaminski Caetano

Produção em C, T &A

Produção Bibliográfica

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. II Simpósio de Bioenergia e Biocombustíveis do Mercosul, com o título: “Estudo Quimiométrico da Produção de Gás Hidrogênio” setembro/2014.
2. 8º Congresso Internacional de Bioenergia, com o título “Produção de gás hidrogênio em ácido fórmico utilizando diferentes eletrodos metálicos”, novembro/2013.

Apresentação de trabalho

1. Trabalho apresentado no II Simpósio de Bioenergia e Biocombustíveis do Mercosul, com o título: “Estudo Quimiométrico da Produção de Gás Hidrogênio”, setembro/2014.
2. Trabalho apresentado no 5th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, com o título: “The use of formic acid derived from biomass for electrochemical production hydrogen gas, Agosto/2014.
3. Trabalho apresentado no 8º Congresso Internacional de Bioenergia, com o título “Produção de gás hidrogênio em ácido fórmico utilizando diferentes eletrodos metálicos”, novembro/2013.

Artigo aceito para publicação

1. **TOMEN, F. E.; GALLINA, A. L.; OLIVEIRA, M. F.; BANCZEK, E. P.; RODRIGUES, P. R. P.** Estudo Quimiométrico da Produção de Gás Hidrogênio. Revista Tecnológica, Centro Tecnológico da Universidade Estadual de Maringá, 2014.