



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA
E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**AÇOS INOXIDÁVEIS E LÍQUIDO IÔNICO DE ÁCIDO TETRA-ALQUILAMÔNIO-
SULFÔNICO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DA ÁGUA**

FÁBIO MOREIRA ROSSATTO

Foz do Iguaçu - PR
2024



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA
E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**AÇOS INOXIDÁVEIS E LÍQUIDO IÔNICO DE ÁCIDO TETRA-ALQUILAMÔNIO-
SULFÔNICO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DA ÁGUA**

FÁBIO MOREIRA ROSSATTO

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Regina Becker

Foz do Iguaçu - PR
2024

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

R827

Rossatto, Fabio Moreira.

Aços inoxidáveis e líquido iônico de ácido tetra-alkilamônio-sulfônico para produção de hidrogênio via eletrólise da água / Fabio Moreira Rossatto. - Foz do Iguaçu, 2024.

71 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade. Foz do Iguaçu - PR, 2024.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Regina Becker.

1. Cronoamperometria. 2. Eletroquímica. 3. Eletrólito. 4. Eletrodo. 5. Energia. 6. Líquido iônico. I. Becker, Márcia Regina. II. Título.

CDU 544.6.018

AÇOS INOXIDÁVEIS E LÍQUIDO IÔNICO DE ÁCIDO TETRA-ALQUILAMÔNIO-SULFÔNICO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DA ÁGUA

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Regina Becker
UNILA

Profa. Dra. Janine Padilha Botton
UNILA

Profa. Dra. Fernanda Trombetta
FURG

Foz do Iguaçu, 28 de março de 2024.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela sabedoria, força e por guiar meus passos ao longo desta jornada acadêmica. À minha família, parte fundamental em minha trajetória. Seu apoio incondicional, amor e compreensão foram alicerces essenciais que sustentaram cada desafio e vitória ao longo deste percurso.

Agradeço minha orientadora, professora doutora Márcia Regina Becker, pela orientação, ajuda, paciência e sabedoria no direcionamento deste trabalho. Muito obrigado por me aceitar e me guiar nesse desafio.

Aos amigos, que compartilharam momentos de estudos, risos e desabafos. Agradeço pelo incentivo constante para superar obstáculos e celebrar cada conquista. Agradeço aos colegas de laboratório pela ajuda e por todo o ensinamento que foi compartilhado durante as atividades exercidas.

À Capes, por meio da concessão da bolsa de estudos que permitiu minha dedicação integral à pesquisa. Aos professores da banca de qualificação e de defesa pelas contribuições ao trabalho, e aos professores que tive ao longo das disciplinas.

Por fim, à Universidade Federal da Integração Latino-Americana - UNILA, agradeço por proporcionar um ambiente acadêmico propício ao aprendizado. A integração de conhecimentos e as oportunidades de aprendizado contribuíram significativamente para o meu crescimento profissional e pessoal. Meu muito obrigado a todos que, de alguma forma, contribuíram para o êxito desta jornada.

“Se eu vi mais longe, foi porque estava sobre
os ombros de gigantes”.
Sir Isaac Newton, 1675

RESUMO

O hidrogênio produzido pela eletrólise da água, e utilizado como vetor energético, se apresenta como umas das principais alternativas no processo de transição para uma economia de baixo carbono. Entre as tecnologias possíveis para a produção de hidrogênio, o uso de líquidos iônicos (LI) como eletrólitos na eletrólise da água oferece características atrativas, tais como estabilidade química e eletroquímica e alta condutividade. Os aços inoxidáveis têm sido investigados como eletrodos devido ao seu baixo custo, boa estabilidade e proteção contra corrosão. O objetivo deste trabalho foi avaliar a produção do hidrogênio, por meio da eletrólise da água, utilizando o líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF₄) como eletrólito e aços inoxidáveis 304, 316 L e 430 como eletrodos, em uma célula de Hoffman. O líquido iônico TEA-PS.BF₄ foi sintetizado e caracterizado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. A produção de hidrogênio foi avaliada por cronoamperometria utilizando, primeiramente, solução de 0,3 M de KOH como eletrólito e posteriormente soluções de líquido iônico TEA-PS.BF₄ nas concentrações de 0,1, 0,3 e 0,7 M, em diferentes potenciais e temperaturas. Os eletrodos foram comparados antes e depois da eletrólise, por microscopia eletrônica de varredura. Resultados mostraram densidades de corrente na faixa de 70 a 510 mA cm⁻² em uma solução de KOH 0,3 M. Por outro lado, em uma solução de 0,3 M de TEA-PS.BF₄, a densidade de corrente apresentou valores variando entre 235 a 1144 mA cm⁻². O valor máximo de densidade de corrente foi obtido com o aço inoxidável 304, em solução de 0,7 M de TEA-PS.BF₄, sob uma polarização de -2,0 V, contra eletrodo de platina e temperatura de 353 K, atingindo 1595 mA cm⁻². Verificou-se que o aço 316 L apresentou estabilidade durante todos os ensaios, enquanto os aços 304 e 430 demonstraram degradação quando expostos ao eletrólito contendo TEA-PS.BF₄. O estudo demonstrou ainda que, à medida que o potencial aplicado se torna mais negativo, ocorre uma redução na energia de ativação e um aumento na densidade de corrente para a produção de hidrogênio. Sob uma polarização de -2,0 V e concentrações de 0,1 e 0,7 M de TEA-PS.BF₄, o aço inoxidável 316 L apresentou energias de ativação de 9 e 6 kJ mol⁻¹, respectivamente. A utilização conjunta do eletrodo de aço inoxidável 316 L e a solução de líquido iônico TEA-PS.BF₄ demonstrou ser um método promissor de produção de hidrogênio, com notável potencial para impulsionar a geração de energia limpa e renovável.

Palavras-chave: cronoamperometria; eletroquímica; eletrólito; eletrodo; energia; líquido iônico.

RESUMEN

El hidrógeno producido por la electrólisis del agua, y utilizado como vector energético, se presenta como una de las principales alternativas en el proceso de transición hacia una economía baja en carbono. Entre las posibles tecnologías para la producción de hidrógeno, el uso de líquidos iónicos (LI) como electrolitos en la electrólisis del agua ofrece características atractivas, como estabilidad química y electroquímica y alta conductividad. Los aceros inoxidable han sido investigados como electrodos debido a su bajo coste, buena estabilidad y protección contra la corrosión. El objetivo de este trabajo fue evaluar la producción de hidrógeno, mediante electrólisis de agua, utilizando el ácido 3-trietilamonio-propanosulfónico líquido tetrafluoroborato (TEA-PS.BF₄) como electrolito y aceros inoxidable 304, 316 L y 430 como electrodos, en una celda de Hoffman. El líquido iónico TEA-PS.BF₄ fue sintetizado y caracterizado mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. La producción de hidrógeno se evaluó mediante cronoamperometría utilizando, en primer lugar, una solución de KOH 0,3 M como electrolito y posteriormente soluciones de TEA-PS.BF₄ a concentraciones de 0,1, 0,3 y 0,7 M, a diferentes potenciales y temperaturas. Los electrodos se compararon antes y después de la electrólisis, mediante microscopía electrónica de barrido. Los resultados mostraron densidades de corriente en el rango de 70 a 510 mA cm⁻² en una solución de KOH 0,3 M. Por otro lado, en una solución de TEA-PS.BF₄ 0,3 M, la densidad de corriente mostró valores que oscilaron entre 235 y 1144 mA cm⁻². El valor máximo de densidad de corriente se obtuvo con acero inoxidable 304, en una solución de TEA-PS.BF₄ 0,7 M, bajo una polarización de -2,0 V, contraelectrodo de platino y temperatura de 353 K, alcanzando 1595 mA cm⁻². Se encontró que el acero 316 L presentó estabilidad durante todas las pruebas, mientras que los aceros 304 y 430 demostró degradación cuando se expuso al electrolito que contenía TEA-PS.BF₄. El estudio demostró además que, a medida que el potencial aplicado se vuelve más negativo, hay una reducción en la energía de activación y un aumento en la densidad de corriente para la producción de hidrógeno. Bajo una polarización de -2,0 V y concentraciones de 0,1 y 0,7 M de TEA-PS.BF₄, el acero inoxidable 316 L mostró energías de activación de 9 y 6 kJ mol⁻¹, respectivamente. El uso conjunto de un electrodo eléctrico de acero de 316 L y una solución líquida iónica TEA-PS.BF₄ se declaró como un método prometedor de producción de hidrógeno, con un notable potencial para generar energía limpia y renovable.

Palabras clave: cronoamperometría; electroquímica; electrolito; electrodo; energía, líquidos iónicos.

ABSTRACT

Hydrogen produced by water electrolysis, and used as an energy vector, presents itself as one of the main alternatives in the transition process to a low-carbon economy. Among the possible technologies for hydrogen production, the use of ionic liquids (IL) as electrolytes in water electrolysis offers attractive characteristics, such as chemical and electrochemical stability and high conductivity. Stainless steels have been investigated as electrodes due to their low cost, good stability and protection against corrosion. The objective of this work was to evaluate the production of hydrogen, through the electrolysis of water, using the ionic liquid 3-triethylammonium-propanesulfonic acid tetrafluoroborate (TEA-PS.BF₄) as electrolyte and stainless steel 304, 316 L and 430 as electrodes, in a Hoffman cell. The ionic liquid TEA-PS.BF₄ was synthesized and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. Hydrogen production was evaluated by chronoamperometry using, firstly, a 0.3 M KOH solution as electrolyte and subsequently TEA-PS.BF₄ ionic liquid solutions at concentrations of 0.1, 0.3 and 0.7 M, at different potentials and temperatures. The electrodes are compared before and after electrolysis, using scanning electron microscopy. The results show current densities ranging from 70 to 510 mA cm⁻² in 0.3 M KOH solution. On the other hand, in a 0.3 M TEA-PS.BF₄ solution, the current densities present values ranging from 235 to 1144 mA cm⁻². The maximum value of current density was obtained with 304 stainless steel, in a solution of 0.7 M TEA-PS.BF₄, under polarization of -2.0 V, platinum counter electrode and a temperature of 353 K, reaching 1595 mA cm⁻². It was found that the 316 L steel showed stability during all tests, while the 304 and 430 steels demonstrated degradation when exposed to the electrolyte containing TEA-PS.BF₄. The study further demonstrated that, as the applied potential becomes more negative, there is a reduction in activation energy and an increase in current density for hydrogen production. Under a polarization of -2.0 V and concentrations of 0.1 and 0.7 M of TEA-PS.BF₄, 316 L stainless steel showed activation energies of 9 and 6 kJ mol⁻¹, respectively. The joint use of the 316 L stainless steel electrode and the TEA-PS.BF₄ ionic liquid solution proved to be a promising method of hydrogen production, with notable potential to boost the generation of clean and renewable energy.

Keywords: chronoamperometry; electrochemistry; electrolyte; electrode; energy; ionic liquid.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Conteúdo específico de energia por combustível.....	20
Figura 2 - Matérias-primas para produção de hidrogênio.....	23
Figura 3 - Classificação do gás hidrogênio de acordo com sua fonte de produção.....	24
Figura 4 - Potencial de célula para produção de hidrogênio por eletrólise da água em função da temperatura.....	29
Figura 5 - Configuração de eletrólise com três eletrodos.....	30
Figura 6 - Ilustração esquemática de um eletrolisador alcalino.....	31
Figura 7 - Ilustração esquemática de um eletrolisador de membrana trocadora de prótons (PEM) ..	33
Figura 8 - Esquema do princípio de funcionamento de uma célula de eletrólise de óxido sólido (SOE)	34
Figura 9 - Principais propriedades (esquerda) dos líquidos iônicos e aplicações (direita)	35
Figura 10 - Curva de Volcano.....	38
Figura 11 - Aços inoxidáveis da série 300.....	39
Figura 12 - Aços inoxidáveis da série 400.....	40
Figura 13 - Célula de Hoffman utilizada na eletrólise da água.....	44
Figura 14 - Conjunto de eletrodos utilizados no sistema eletroquímico.....	45
Figura 15 - Síntese do TEA-PS.....	47
Figura 16 - Síntese do líquido iônico TEA-PS.BF ₄	47
Figura 17 - FTIR do LI TEA-PS.BF ₄ e seu precursor TEA-PS.....	48
Figura 18 - Resultado da cronoamperometria do: aço 304 em solução 0,3 M de KOH, 25°C e -1,5 V.....	50
Figura 19 - Efeito do potencial e temperatura na densidade de corrente com o eletrodo de aço 304 e KOH.....	51
Figura 20 - Efeito do potencial e temperatura na densidade de corrente com o eletrodo de aço 316 L e KOH.....	51
Figura 21 - Efeito do potencial e temperatura na densidade de corrente com o eletrodo de aço 430 e KOH.....	51
Figura 22 - Resultado da cronoamperometria do aço 304 em solução TEA-PS.BF ₄ 0,1 M.....	52
Figura 23 - Efeito do potencial e temperatura no eletrodo de aço inoxidável 316 L em solução 0,1 M de TEA-PS.BF ₄	53
Figura 24 - Efeito do potencial e temperatura no eletrodo de aço inoxidável 316 L em solução 0,3 M de TEA-PS.BF ₄	53
Figura 25 - Efeito do potencial e temperatura no eletrodo de aço inoxidável 316 L em solução 0,7 M de TEA-PS.BF ₄	53
Figura 26 - Efeito do potencial e temperatura no eletrodo de aço inoxidável 304 em solução 0,1 M de TEA-PS.BF ₄	54
Figura 27 - Efeito do potencial e temperatura no eletrodo de aço inoxidável 304 em solução 0,3 M de TEA-PS.BF ₄	54
Figura 28 - Efeito do potencial e temperatura no eletrodo de aço inoxidável 304 em solução 0,7 M de TEA-PS.BF ₄	54
Figura 29 - Soluções de TEA-PS.BF ₄ (a) 0,1 M, (b) 0,3 M (c) 0,7 M após eletrólise com aço inoxidável 304.....	55
Figura 30 - Micrografia da superfície do aço 304 (a) antes e (b) após a eletrólise em KOH 0,3 M.....	56
Figura 31 - Micrografia da superfície do aço 316 L (a) antes e (b) após a eletrólise em KOH 0,3 M.....	56
Figura 32 - Micrografia da superfície do aço 430 (a) antes e (b) após a eletrólise em KOH 0,3 M.....	57
Figura 33 - Micrografia da superfície do aço 304 (a) antes e (b) após a eletrólise em TEA-PS.BF ₄	58
Figura 34 - Micrografia da superfície do aço 316 L (a) antes e (b) após a eletrólise em TEA-PS.BF ₄	

.....	58
Figura 35 – Efeito da temperatura na densidade de corrente à -2,0 V. (a) Aço 316 L em solução 0,3 M KOH; (b) Aço 304 em solução 0,3 M KOH; (c) Aço 430 em solução 0,3 M KOH; (d) Aço 316 L em solução 0,3 M TEA-PS.BF ₄ ; (e) Aço 304 em solução 0,3 M TEA-PS.BF ₄	59
Figura 36 – Efeito da temperatura na densidade de corrente em solução de 0,1 M de TEA-PS.BF ₄ . (a) Aço 304 à -1,3V; (b) Aço 316 L à -1,3V; (c) Aço 304 à -2,0 V; (d) Aço 316 L à -2,0V.....	59
Figura 37 – Efeito da temperatura na densidade de corrente em solução de 0,7 M de TEA-PS.BF ₄ . (a) Aço 304 à -1,3V; (b) Aço 316 L à -1,3V; (c) Aço 304 à -2,0 V; (d) Aço 316 L à -2,0V.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas do hidrogênio molecular	21
Tabela 2 – Composição química (%) dos aços inoxidáveis.....	43
Tabela 3 - Valores de condutividade e pH para as soluções de KOH e TEA-PS.BF ₄ a 25 °C.....	48
Tabela 4 - HER em soluções ácidas, neutras e alcalinas	49
Tabela 5 - Energia de ativação para diferentes eletrodos.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Ampère
a(x)	Concentração do componente x
AEL	Eletrólise alcalina da água, do inglês <i>alkaline electrolysis</i>
A _r	Área
B	Fator pré-exponencial
CA	Cronoamperometria
CC	Corrente contínua
CCC	Estrutura cristalina de corpo centrado
CCS	Captura e armazenamento de carbono, do inglês <i>Carbon Capture and Storage</i>
CE	Contra eletrodo
e ⁻	Elétron
E ⁰	Potencial padrão
E _a	Energia de ativação
EQR	Eletrodo quase referência
EQRPt	Eletrodo quase-referência de platina
E _t	Potencial termodinâmico
F	Constante de Faraday
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
g	Gramas
GEE	Gases do efeito estufa
GIZ	Agência Alemã de Cooperação Internacional, do alemão <i>Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit</i>
GM	General Motors
GNL	Gás natural liquefeito
H*	Hidrogênio adsorvido
H ⁺	Próton
H ₂	Gás hidrogênio
H ₂ O	Água
HBF ₄	Ácido tetrafluorobórico

HER	Reação de evolução do hidrogênio, do inglês <i>hydrogen evolution reaction</i>
IEA	Agência Internacional de Energia, do inglês <i>International Energy Agency</i>
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
IRENA	Agência Internacional para as Energias Renováveis, do inglês <i>International Renewable Energy Agency</i>
J	Joule
<i>j</i>	Densidade de corrente
k	Quilo, equivalente a 10^3
K	Kelvin
KOH	Hidróxido de potássio
LI	Líquido iônico
ln	Logaritmo natural
M	Molar
mA	Miliampère
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MJ	Mega Joule
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
mS	mili Siemens
n	Número de mols
η	Eficiência faradaica
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni	Níquel
Ox	Espécies oxidadas
O^{2-}	Ânion de oxigênio
O_2	Gás oxigênio
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OER	Reação de evolução do oxigênio, do inglês <i>oxygen evolution reaction</i>
OH ⁻	Hidroxila
ONU	Organização das Nações Unidas
P	Fósforo
PEM	Membrana trocadora de prótons, do inglês <i>proton-exchange membrane electrolysis</i>
Pt	Platina

Q	Carga
R	Constante dos gases ideais
R ²	Coefficiente de determinação
RE	Eletrodo de referência
Red	Espécies reduzidas
RMN	Espectroscopia de ressonância magnética de próton, do inglês <i>nuclear magnetic resonance</i>
S	Enxofre
Si	Silício
SOE	Eletrólise de óxido sólido, do inglês <i>solid oxide electrolysis</i>
SS	Aço inoxidável, do inglês <i>stainless steel</i>
T	Temperatura
TEA-PS	3- trietilamônio-propanossultona
TEA-PS.BF ₄	Tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico
VC	Voltametria Cíclica
VL	Voltametria Linear
V _{rev}	Potencial reversível/equilíbrio
V _{tn}	Potencial termoneutro
V _{ΔH}	Potencial de entalpia
WCED	Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, do inglês <i>World Comission on Enviromental and Development</i>
WE	Eletrodo de trabalho
Y ₂ O ₃	Ítria
YSZ	Zircônia estabilizada com ítria, do inglês <i>Ytria-stabilized zirconia</i>
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
ΔH	Varição de entalpia
ΔS	Varição de entropia
V _{H₂} ^R	Volume de hidrogênio produzido
V _{H₂} ^T	Volume de hidrogênio teórico
[Emim][MeSO ₃]	1-etil-3-metilimidazólio metanossulfonato
°C	Grau Celsius

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. GÁS HIDROGÊNIO	20
2.1.1. Propriedades e aplicações	20
2.1.2. Mercado do gás hidrogênio	21
2.1.3. Métodos de produção	22
2.1.4. Classificação dos tipos de hidrogênio	23
2.1.5. Sustentabilidade	24
2.2. ELETRÓLISE DA ÁGUA	26
2.2.1. Breve histórico da eletrólise	26
2.2.2. Descrição do processo	26
2.2.3. Termodinâmica da eletrólise da água	28
2.3. CÉLULAS ELETROQUÍMICAS	29
2.3.1. Tipos de eletrolisadores	30
2.3.1.1. Eletrolisador Alcalino (AEL)	31
2.3.1.2. Eletrolisador de membrana trocadora de próton (PEM)	32
2.3.1.3 Eletrolisador de Óxido Sólido (SOE)	34
2.4. LÍQUIDOS IÔNICOS	35
2.4.1. Líquidos Iônicos como eletrólitos na eletrólise da água	36
2.5. CÁTODOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	37
2.5.1. Aços inoxidáveis	38
3 OBJETIVOS	41
3.1. OBJETIVO GERAL	41
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
4 METODOLOGIA	42
4.1. SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF ₄	42
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF ₄	42
4.2.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	42
4.2.2. Condutividade	42
4.2.3. pH	43
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE AÇO INOXIDÁVEL	43
4.4. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE AÇO INOXIDÁVEL	43
4.4.1. Cronoamperometria (CA)	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO LI TEA-PS.BF ₄	47
5.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE AÇO INOXIDÁVEL	49

5.3. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS DE AÇO INOXIDÁVEL	56
5.4. AVALIAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO	58
CONCLUSÕES	63
TRABALHOS FUTUROS	64
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis fósseis (gasolina, querosene, gás natural, carvão) como fonte energética impulsionou o crescimento econômico e tecnológico nos últimos séculos, permitindo um elevado nível de conforto para a sociedade. No entanto, sua utilização levantou uma série de preocupações a respeito da poluição do ar, das mudanças climáticas e da emissão de gases de efeito estufa, principalmente gerado pelo setor industrial e de transportes (KHOJASTEH *et al.*, 2018; LIMA, 2017).

O mundo tem enfrentado problemas sérios no que se refere à escassez de recursos e crescimento populacional (KANADA *et al.*, 2013). A atual crise energética está reformulando as tendências estabelecidas, levando a projeções mais baixas de crescimento da demanda de energia. Os altos preços da energia, as crescentes preocupações com a segurança energética e as políticas climáticas, têm ajustado os padrões do uso de energia pelo setor industrial e pelos consumidores (IEA, 2022).

Em contrapartida, as energias renováveis continuam em ascensão, expandindo-se mais rapidamente do que qualquer outra fonte de energia. Segundo Agência Internacional de Energia (IEA), em seu relatório publicado em 2022 intitulado ‘*World Energy Outlook*’, as energias renováveis passarão de 28% em 2021 para 43% em 2030, principalmente proveniente da energia solar fotovoltaica e a eólica, que irão responder por quase 90% do aumento na geração de eletricidade até esta data. Desta forma, o incentivo a transição energética em diferentes partes do mundo se tornou tema principal na agenda internacional, uma vez que, visa garantir um futuro verde e sustentável (IPEA, 2022).

Uma das novas tecnologias em desenvolvimento na transição de uma economia baseada em combustíveis fósseis para um sistema energético renovável é a utilização do hidrogênio como vetor energético devido, principalmente, às suas características, aplicações e seu potencial como fonte de energia (KLEIJN e VOET, 2010; AVCI e TOKLU, 2022). Este modelo, conhecido como economia do hidrogênio, visa estocar (no estado sólido, líquido, gasoso e/ou via produtos químicos), armazenar e transformar a energia química do hidrogênio em energia elétrica (DÍAZ-COELLO *et al.*, 2021; PAIVA, 2022), por exemplo.

O hidrogênio é o elemento químico mais leve e mais abundante no universo (corresponde a aproximadamente 75% dos átomos presentes), possui densidade de $0,089 \text{ kg m}^{-3}$ a 1 bar e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, e apresentando uma massa atômica de $1,00797 \text{ g mol}^{-1}$ (ALBUQUERQUE, 2019). O H_2 , geralmente, não é encontrado na Terra na forma molecular, sendo encontrado em compostos, como nas moléculas de água (H_2O), necessitando assim de um processamento químico para sua obtenção (MORGANHO, 2020).

A produção do hidrogênio pode ser realizada a partir de combustíveis fósseis ou fontes renováveis. A partir de fontes não renováveis o produto torna-se mais viável economicamente, mas enfrenta problemas com a geração de gases de efeito estufa produzidos durante o processo. A produção realizada com fontes renováveis torna o processo mais limpo, no entanto, ainda é menos viável economicamente (PALHARES, 2016). Segundo Suleman, Dincer e Agelin-Chaab (2015), aproximadamente 48% da demanda de hidrogênio é produzida a partir do gás natural, 30% proveniente da indústria do petróleo, 18% da gaseificação de carvão, 3,9% de processo de eletrólise e 0,1% de outros processamentos. Devido a sua flexibilidade, acessibilidade e seus modos de produção e utilização, o hidrogênio se destaca como um agente crucial no panorama energético como portador de energia do futuro (AVCI e TOKLU, 2022).

A produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água (técnica eletroquímica de divisão da água com a ajuda de uma corrente elétrica) é simples e livre de emissões de gases poluentes (PAIVA, 2022; KUMAR e LIM, 2022). O processo permite a obtenção de hidrogênio com pureza (até 99,999% em volume) e é considerado ecologicamente sustentável, todavia, possui como desvantagem a necessidade de um elevado consumo energético e custos com materiais (PALHARES, 2016; LIMA *et al.*, 2017).

Com o objetivo na redução dos custos de produção e aumento na eficiência produtiva do processo de obtenção do hidrogênio, muitos pesquisadores têm estudado a possibilidade de modificar materiais, métodos e parâmetros durante a eletrólise, como temperatura do processo e sobrepotencial. A utilização de líquidos iônicos como eletrólitos na eletrólise da água apresenta propriedades interessantes como estabilidade química e eletroquímica e alta condutividade (SOUZA *et al.*, 2007).

Segundo Zhang e Etzold (2016), os líquidos iônicos (LIs) podem ser definidos como sais que possuem ponto de fusão abaixo de 100 °C e que apresentam aplicações específicas e propriedades únicas como pressão de vapor nula e elevada condutividade. Os LIs podem ser aplicados como eletrólitos para a reação de evolução do hidrogênio, aumentando assim a eficiência da eletrólise e possibilitando a modificação das interações eletrodo-eletrólito (AMARAL *et al.*, 2019).

O custo dos materiais que compõem os eletrodos interfere significativamente no processo de eletrólise. Embora os metais nobres, especialmente a Platina (Pt), apresentem alta atividade na reação, devido a sua escassez e seu elevado custo, tornam o processo muitas vezes inviável economicamente. O aço inoxidável (*Stainless steel*, SS) se mostrou um excelente candidato na reação de evolução do hidrogênio (HER) e na reação de evolução do oxigênio (OER), devido ao seu baixo custo e boa estabilidade (LIU *et al.*, 2021). A eletrólise aplicada a estes materiais ainda carece de maiores pesquisas para explorar as vantagens desempenhadas por eles, uma vez que estes

materiais são de fácil acesso e empregados em outras aplicações não voltadas somente a eletroquímica.

O presente trabalho consiste na produção do gás hidrogênio por meio da eletrólise da água, utilizando como eletrólito o líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF₄) e eletrodos de aço inoxidável 304, 316 L e 430. Além disso, os resultados obtidos foram comparados com os das tecnologias atualmente em uso, que se baseiam na utilização do eletrólito alcalino de KOH.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

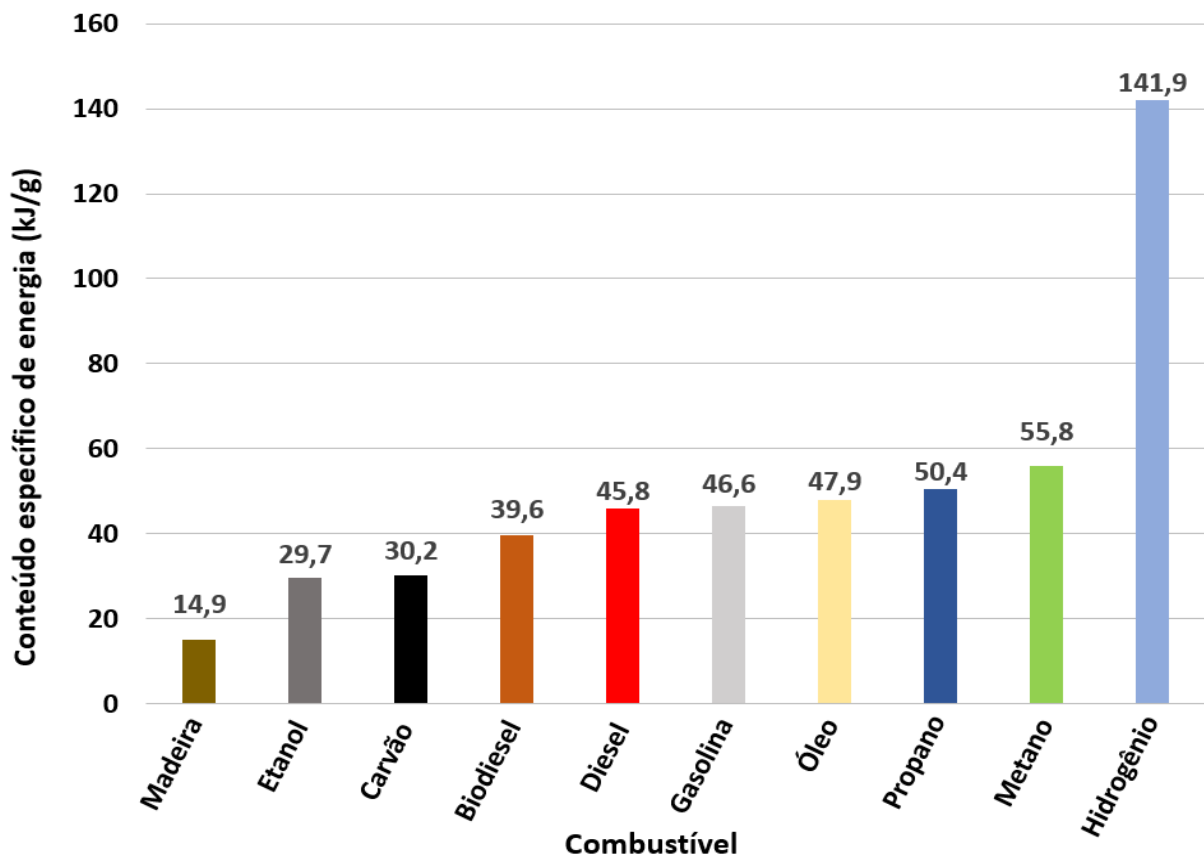
Neste capítulo, são expostos os fundamentos teóricos para a concepção do projeto destinado à produção de hidrogênio por meio da eletrólise da água e utilização de líquidos iônicos. A estrutura do capítulo compreende cinco seções distintas: gás hidrogênio, eletrólise da água, células eletroquímicas, líquidos iônicos e cátodos para produção de hidrogênio.

2.1. GÁS HIDROGÊNIO

2.1.1. Propriedades e aplicações

O gás hidrogênio, considerado uma energia limpa e promissora para o futuro energético global, é composto pelo elemento químico mais leve e mais simples da tabela periódica. No que se refere a seu poder calorífico, o hidrogênio é o melhor combustível, uma vez que apresenta maior quantidade de energia por unidade de massa do que qualquer outra substância ($141,9 \text{ kJ g}^{-1}$). Ao ser comparado com outros combustíveis, como metano, coque e gasolina, o hidrogênio apresenta de 2,5 a 4 vezes mais conteúdo energético por unidade de massa (URSUA *et al.*, 2012; ALBUQUERQUE, 2019; XU *et al.*, 2022). Na Figura 1 podem ser encontrados os valores de teor energético por unidade de massa para alguns combustíveis.

Figura 1 - Conteúdo específico de energia por combustível



Fonte: Adaptado de SULEMAN *et al.*, 2016

O hidrogênio apresenta-se em sua forma gasosa incolor, inodoro, insípido e possuindo uma densidade de $0,0899 \text{ kg m}^{-3}$, sendo esta 15 vezes mais leve do que a densidade do ar. Apresenta ampla faixa de inflamabilidade no ar (de 4 a 75% em volume) e no oxigênio (4 a 95% em volume). No estado líquido, o hidrogênio ocupa um volume equivalente a 1/700 do que ocuparia em seu estado gasoso, no entanto, é necessária uma temperatura de $-252,88 \text{ °C}$ para a mudança de fase líquida para gasosa e de $-259,20 \text{ °C}$ para sua fusão, ou seja, precisaria ser mantido a uma temperatura de pelo menos -253 °C para se manter no estado líquido, o que encarece o processo (ESTÊVÃO, 2008; URSUA *et al.*, 2012; ALBUQUERQUE, 2019). A Tabela 1 apresenta as propriedades físicas do gás hidrogênio.

Tabela 1 - Propriedades físicas do hidrogênio molecular

Propriedade	Hidrogênio	Comparação
Densidade (gasoso)	$0,089 \text{ kg/m}^3$ (0°C , 1 bar)	1/10 de gás natural
Densidade (líquido)	$70,79 \text{ kg/m}^3$ (-253°C , 1 bar)	1/6 do gás natural
Ponto de ebulição	$-252,76^\circ\text{C}$ (1 bar)	90°C abaixo do GNL
Energia por unidade de massa (LHV)	120,1 MJ/kg	3x da gasolina
Densidade de energia (cond. Ambiente)	0,01 MJ/L	1/3 do gás natural
Energia específica (liquefeita (LHV)	8,5 MJ/L	1/3 do GNL
Velocidade da chama	346 cm/s	8x metano
Faixa de ignição	4-77% no ar por volume	6x mais amplo que o metano
Temperatura de autoignição	585°C	220°C para gasolina
Energia de ignição	0,02 MJ	1/10 do metano

Fonte: Adaptado de IEA, 2019

Devido as suas propriedades, o hidrogênio tem sido objeto de estudo há décadas por diversos centros de pesquisas e polos industriais. O modelo econômico baseado na utilização do hidrogênio como fonte de energia ficou conhecido como “economia do hidrogênio”, e foi utilizado pela primeira vez por John Bockris em 1970 durante sua apresentação no Centro Técnico da General Motors (GM). As propostas apresentadas por esse modelo estão baseadas na substituição dos combustíveis fósseis e na solução de problemas atuais que o mundo enfrenta, sendo eles: (i) questões ambientais, (ii) esgotamento de recursos naturais, (iii) crescimento populacional e (iv) escassez de alimentos (ABE *et al.*, 2019).

2.1.2. Mercado do gás hidrogênio

Atualmente, o gás hidrogênio apresenta diversas aplicações na economia mundial, concentrando-se principalmente na produção de metanol, produção de amônia, na indústria de alimentos, no ramo energético, em refinarias e siderúrgicas. Segundo o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA, 2022), a demanda por gás hidrogênio “cresceu mais de três vezes desde

1975 e continua a aumentar – quase inteiramente fornecida por combustíveis fósseis, com 6% do gás natural global e 2% do carvão global indo para a produção de hidrogênio”. Mesmo apresentando porcentagens baixas destinadas à produção de hidrogênio, esse mercado já é responsável pela emissão de aproximadamente 830 milhões de toneladas de CO₂ por ano.

Isto se deve principalmente ao fato que somente 4% da produção de hidrogênio é proveniente do processo de eletrólise, o restante ainda é produzido utilizando-se combustíveis fósseis. Considerando que a média global da participação de energias renováveis no ano de 2021 foi de 33%, significa dizer que aproximadamente 1% da produção global de hidrogênio é gerada através de fontes renováveis de energia (IRENA, 2022).

A China lidera o ranking como maior produtor de hidrogênio no mundo, produzindo cerca de 33 milhões de toneladas ao ano. Já a Europa lidera a implementação de eletrolisadores, buscando descarbonizar os setores industriais e do transporte pesado, como ônibus e caminhões (IPEA, 2022).

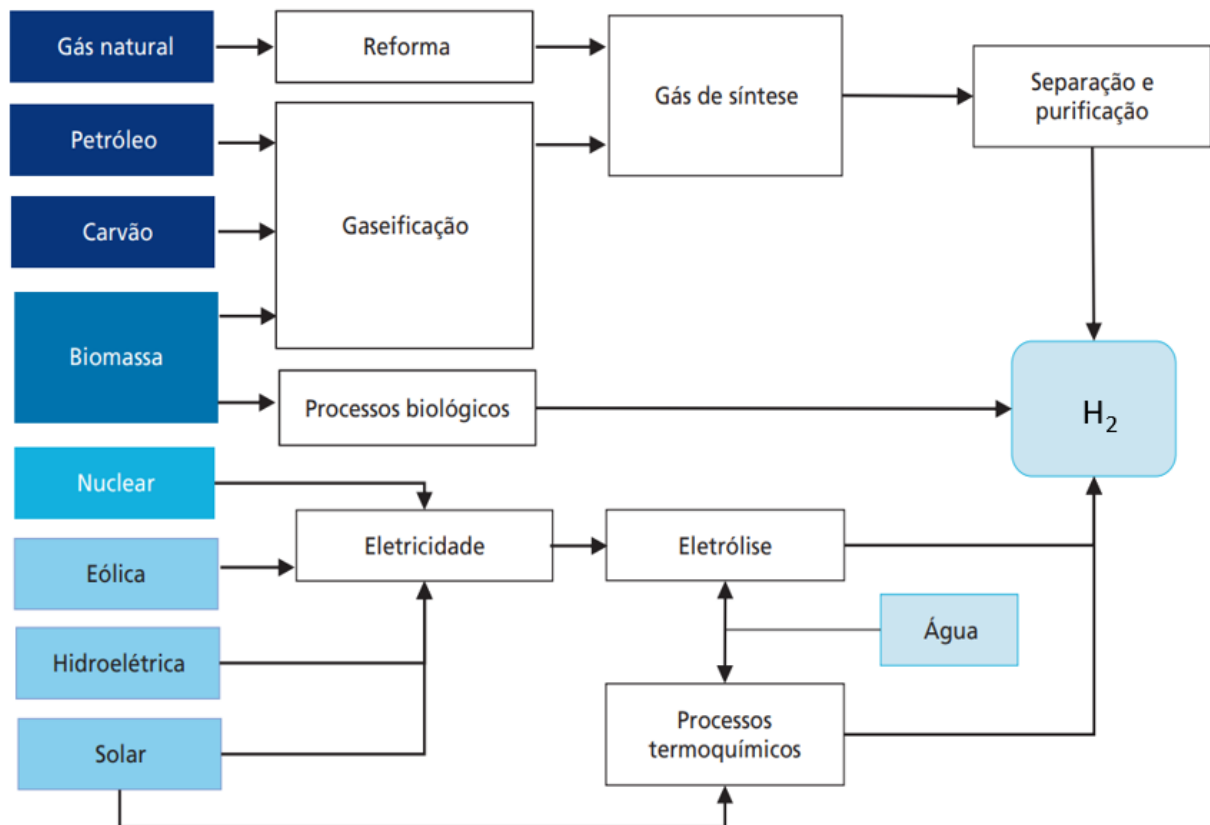
No Brasil, a produção de hidrogênio é destinada majoritariamente para a síntese de produtos e em processos industriais. Seu mercado consumidor é concentrado em cinco setores, sendo eles: petroquímico para refino de combustíveis; setor siderúrgico e metalúrgico; setor de alimentos para a hidrogenação de produtos; setor de vidros planos para o processo de inertização e setor de geração de energia (termelétricas) para refrigeração de turbinas (GIZ, 2021).

2.1.3. Métodos de produção

Os modelos atuais de produção de hidrogênio são baseados em tecnologias que utilizam de combustíveis fósseis ao longo do processo. No entanto, com a redução dos custos de energias renováveis (fotovoltaica e eólica, principalmente) e o auxílio de políticas públicas voltadas à sustentabilidade, aumentou-se o interesse na produção de hidrogênio aplicando-se o processo de eletrólise (BRAGA, 2015; IPEA, 2022).

A escolha do método de produção pode levar fatores que vão desde a quantidade de energia necessária ao final do processo, o grau de pureza do hidrogênio obtido, a matéria-prima disponível e a principal fonte de energia para iniciar o processo (luz, calor ou eletricidade). Para cada ambiente há uma melhor combinação desses fatores, contribuindo no aumento da produção e na redução dos custos operacionais (SANTOS e SANTOS, 2011). Na Figura 2 estão apresentadas as matérias-primas para os principais processos de obtenção do hidrogênio.

Figura 2 - Matérias-primas para produção de hidrogênio



Fonte: IPEA, 2022

A matéria-prima (sendo ela renovável ou a partir de combustíveis fósseis) utilizada durante o processo de produção de hidrogênio é de fundamental importância, uma vez que a partir dela é possível classificar o gás e avaliar seus impactos frente ao meio ambiente.

2.1.4. Classificação dos tipos de hidrogênio

O hidrogênio pode ser produzido a partir de diversas fontes de energia primária. As variações de processo resultaram na classificação das tecnologias em categorias distintas, sendo essas identificadas por cores específicas. As cores empregadas determinam o processo, o tipo de energia utilizada, os custos associados ao hidrogênio e as emissões de subprodutos (Figura 3). É por esse motivo que frequentemente surgem discussões sobre questões relacionadas à sua produção, sendo comum a categorização em cores como cinza, azul, verde, turquesa, entre outros (AJANOVIC; SAYER; HAAS, 2022; ARCOS e SANTOS, 2023).

Figura 3 - Classificação do gás hidrogênio de acordo com sua fonte de produção



Fonte: Adaptado de GUARIEIRO *et al*, 2022

Segundo a classificação apresentada por Guarieiro *et al.* (2022), o hidrogênio produzido a partir de combustíveis fósseis são mostrados nas cores preto/cinza, marrom, azul e turquesa, enquanto aqueles produzidos pela eletrólise da água são descritos nas cores verde, amarelo e rosa/roxo/vermelho. Outra cor apresentada é a branca, sendo caracterizada pelo hidrogênio que é produzido como subproduto de processos industriais.

A classificação de cores do hidrogênio não possui, ainda, um padrão internacionalmente reconhecido, sendo empregada somente de maneira ilustrativa para diferenciar as abordagens de sua produção. Contudo, a compreensão dessas divisões é de fundamental importância na avaliação do hidrogênio como vetor energético para atender padrões comerciais internacionais.

2.1.5. Sustentabilidade

A busca pela sustentabilidade das sociedades não é um desafio recente, embora a dimensão global do problema tenha tomado maior notoriedade nas últimas décadas, especialmente com as preocupações em relação à degradação do meio ambiente. Há uma variedade de definições para o conceito de sustentabilidade e desenvolvimento sustentável, no entanto, o conceito mais difundido é a da Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, publicado em 1987 no relatório intitulado *Nosso Futuro Comum*. Nesse documento, o conceito de desenvolvimento sustentável é descrito como “aquele que atende às necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras atenderem a suas próprias necessidades”. A partir dessa definição fica evidente que um dos princípios fundamentais da sustentabilidade é a visão de longo prazo, uma

vez que se atenta para os interesses das gerações futuras (WCED, 1987; ROSEN, 2018).

A sustentabilidade abrange mais do que apenas uma perspectiva ambiental, sendo composta por três dimensões distintas (ambiental, econômica e social), conhecidas como a *triple bottom line* (CLARO; CLARO; AMÂNCIO, 2008). Com o propósito de coordenar e supervisionar as iniciativas dos países em relação à sustentabilidade, a Organização das Nações Unidas (ONU) desenvolveu os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Esta é uma iniciativa global composta por 17 objetivos e 169 metas que visam proteger o meio ambiente e o clima, acabar com a pobreza e assegurar paz e prosperidade para as pessoas (IPEA, 2018; ONU Brasil, 2023).

O hidrogênio, que é o foco de pesquisa desta dissertação, representa um vetor energético renovável e limpo, com potencial para desempenhar um papel significativo no avanço do desenvolvimento sustentável. Deste modo, os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável podem ser associados ao modelo de energia alternativa baseado no hidrogênio da seguinte maneira:

- ODS 7 - Energia Acessível e Limpa: O hidrogênio pode ser produzido a partir de fontes de energia renovável, como energia solar e eólica, e posteriormente armazenado para fornecer energia limpa e acessível. Isso contribui para o aumento da disponibilidade de energia e o promove o desenvolvimento sustentável.
- ODS 9 - Indústria, Inovação e Infraestrutura: A tecnologia associada à produção, armazenamento e aplicação do hidrogênio continua a progredir constantemente, impactando diretamente na otimização dos processos e na infraestrutura de uma economia baseada no hidrogênio para a sociedade.
- ODS 11 - Cidades e Comunidades Sustentáveis: A utilização do hidrogênio em células de combustível contribui na redução da poluição urbana e torna as cidades mais sustentáveis.
- ODS 13 - Ação contra a Mudança Global do Clima: O hidrogênio pode ser usado como combustível, reduzindo assim as emissões de gases de efeito estufa e modelando a sociedade para uma economia de baixo carbono.

O hidrogênio, quando produzido de maneira sustentável, pode desempenhar um papel crucial no alcance das metas dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, colaborando para a construção de um futuro mais limpo e sustentável e assegurando a prosperidade para as próximas gerações.

2.2. ELETRÓLISE DA ÁGUA

2.2.1. Breve histórico da eletrólise

A primeira demonstração da eletrólise da água ocorreu em 1789, pelos mercadores holandeses Jan Rudolph Deiman e Adriaan Paets van Troostwijk. Eles empregaram um gerador eletrostático para gerar uma descarga entre dois eletrodos de ouro imersos em água. Contudo, somente quase um século depois, em 1888, que a produção em larga escala se tornou viável, devido ao desenvolvimento de separadores para isolar os produtos gerados nos eletrodos (CHISHOLM e CRONIN, 2016; PAIVA, 2022).

Atualmente, várias empresas estão ativamente envolvidas no desenvolvimento e fabricação de tecnologias relacionadas à eletrólise. No entanto, apesar do conhecimento consolidado desse processo, apenas 4% do hidrogênio produzido provém da eletrólise. Essa baixa porcentagem de produção de hidrogênio por meio da eletrólise é principalmente atribuída a fatores econômicos (CHISHOLM e CRONIN, 2016; KUMAR e HIMABINDU, 2019).

2.2.2. Descrição do processo

No processo de eletrólise, ocorre a dissociação das moléculas de água em hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) necessitando da aplicação de uma corrente elétrica. Um sistema eletroquímico é constituído por uma fonte de alimentação e, no mínimo, dois condutores eletrônicos (conhecidos como eletrodos) imersos em um condutor eletrolítico (eletrólito), sendo este o responsável por conduzir os íons entre os eletrodos (PALHARES, 2016; KUMAR e HIMABINDU, 2019).

Uma corrente contínua (CC) é fornecida ao sistema para manter o equilíbrio elétrico, conduzindo elétrons desde o terminal negativo da fonte em direção ao cátodo, onde eles serão consumidos por íons de hidrogênio, resultando na formação de gás de hidrogênio. De modo simultâneo, para manter a carga elétrica em um estado de equilíbrio, íons hidroxila (ânions) atravessam a solução eletrolítica em direção ao ânodo. No ânodo, as hidroxilas cedem elétrons e esses retornam para a fonte de corrente contínua, completando assim o ciclo eletroquímico. Através do emprego de uma membrana, os receptores de gás podem coletar hidrogênio e oxigênio, sendo o hidrogênio gerado no cátodo e o oxigênio no ânodo (ZENG e ZHANG, 2010).

Segundo Kumar e Sarakonsri (2010), a tensão teórica de uma célula padrão pode ser determinada pela diferença entre o potencial padrão no eletrodo do cátodo e o potencial padrão no eletrodo do ânodo, conforme a Equação 1.

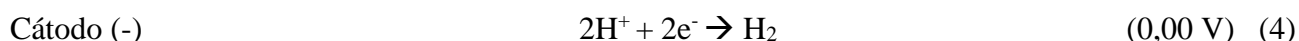
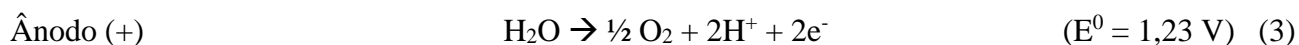
$$E^0(\text{cátodo}) - E^0(\text{ânodo}) = E^0(\text{célula}) \quad (1)$$

O potencial padrão de um sistema é calculado seguindo as condições padrão, que equivalem a 1 M, 1 atm e 298 K (25°C) (URSUA *et al.*, 2012). Contudo, o potencial pode sofrer variações caso uma das condições padrão seja modificada. Neste caso, a equação de Nernst deve ser aplicada, uma vez que, através dela é possível calcular o potencial termodinâmico (E_t), no equilíbrio, de um sistema levando em consideração seu potencial padrão (E^0) e as concentrações das espécies oxidadas (Ox) e reduzidas (Red), presentes na solução, conforme expresso na Equação 2 (FISHER, 1996).

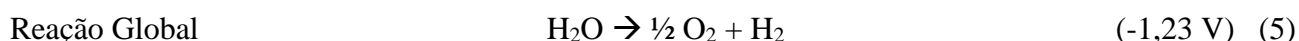
$$E_t = E^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(a \frac{Ox}{Red}\right) \quad (2)$$

onde R é a constante dos gases ideais (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T é a temperatura em Kelvin, n é o número de mols de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹) e a(x) é a atividade das espécies Ox e Red na solução.

Segundo Santos, Sequeira e Figueiredo (2013), as semirreações que têm lugar no ânodo e no cátodo durante o processo de eletrólise, em meio ácido ou neutro, podem ser expressas da seguinte maneira (Eq. 3 – 4):

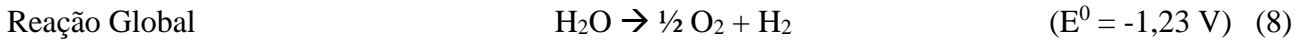
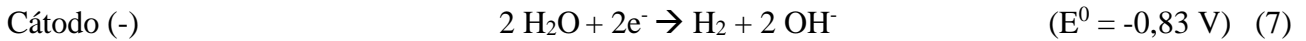
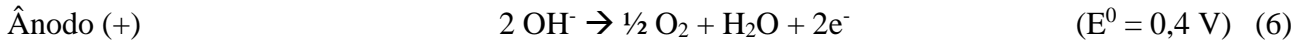


Já a reação global pode ser descrita como (Eq. 5):



Em uma solução aquosa ácida, a semirreação anódica (Eq. 3) corresponde à oxidação da água e formação do gás oxigênio, sendo internacionalmente conhecida como Reação de Evolução do Oxigênio (OER, do inglês *oxygen evolution reaction*). Já a semirreação catódica (Eq. 4) envolve a redução de íons hidrogênio, sendo chamada de Reação de Evolução do Hidrogênio (HER, do inglês *hydrogen evolution reaction*). A reação global de oxirredução (Eq. 5) ilustra a eletrólise da água em meio ácido, na qual os únicos produtos resultantes são os gases oxigênio e hidrogênio (LIMA, 2017).

Quando o procedimento é realizado em um eletrólito alcalino, as reações eletroquímicas ocorridas no ânodo, no cátodo e a equação global são expressas pelas Equações 6, 7 e 8, respectivamente.



2.2.3. Termodinâmica da eletrólise da água

A eletrólise da água é caracterizada por ser desfavorável do ponto de vista termodinâmico, o que requer uma entrada de energia para impulsionar o processo (CHISHOLM e CRONIN, 2016). Segundo Ursua *et al.* (2012), quando uma célula eletrolítica opera à temperaturas e pressões constantes, a energia necessária para impulsionar a reação de eletrólise da água é determinada pela variação de entalpia no sistema (ΔH). Para que a reação ocorra, uma parte da energia deve ser elétrica, representada pela variação da energia livre de Gibbs (ΔG), e o restante formada por energia térmica (Q), sendo essa relacionada ao produto da temperatura do sistema (T) pela variação de entropia (ΔS). Pela aplicação da equação da energia livre de Gibbs (Eq. 9) e conhecimento da entalpia padrão de formação ($286,03 \text{ kJ mol}^{-1}$) e entropia do gás ideal ($0,163 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) da água gasosa, é possível calcular a energia para 298 K ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) (CHISHOLM e CRONIN, 2016):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = 286,03 \text{ kJ mol}^{-1} - (298 \text{ K} \times 0,163 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$\Delta G^\circ = 237,46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

O potencial reversível (V_{rev}) é a menor tensão necessária para que o processo de eletrólise ocorra. Essa tensão é dada pela Equação 10, onde n é o número de mols de elétrons transferidos ($n = 2$) e F é a constante de Faraday, igual a 96485 C mol^{-1} (URSUA *et al.*, 2012).

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (10)$$

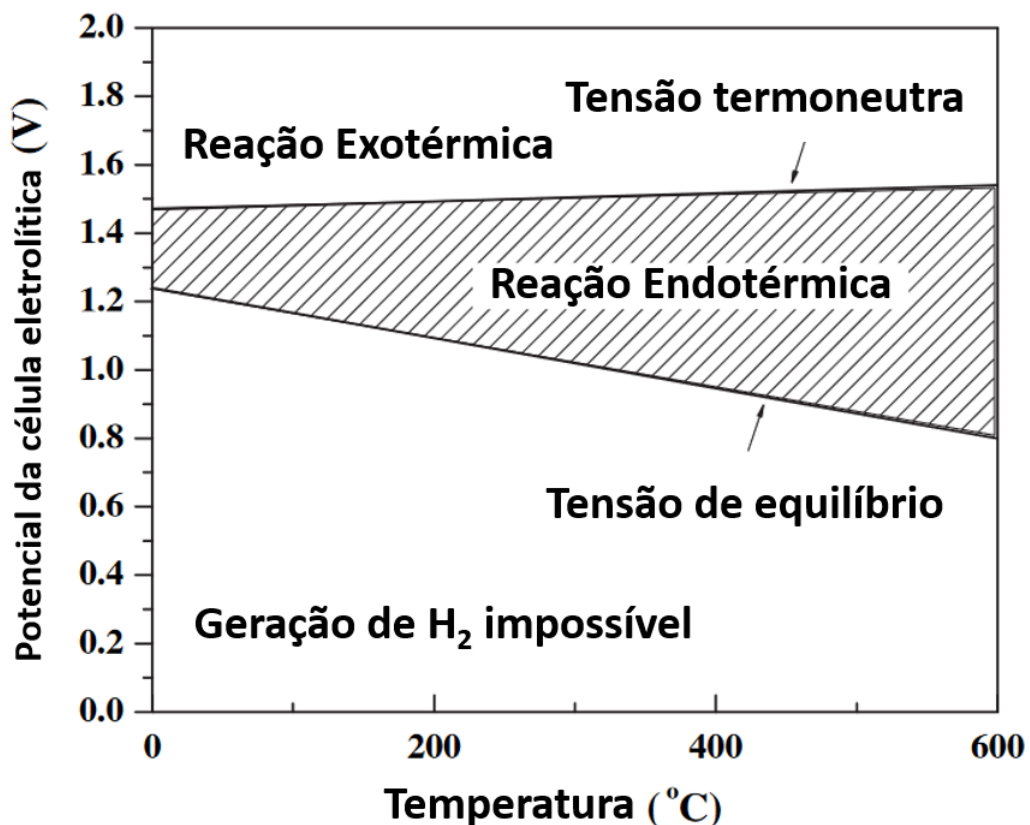
O potencial termoneutro (V_{tn}) é a energia mínima para que ocorra a eletrólise da água se a energia térmica ($T\Delta S^\circ$) for fornecida pela eletricidade. Esse potencial, onde não ocorre troca de calor entre o ambiente e o sistema, é igual a potencial de entalpia ($V_{\Delta H}$), que é dado pela variação de entalpia (ΔH), conforme mostram as Equações 11 e 12 (URSUA *et al.*, 2012; FIEGENBAUM, 2015):

$$V_{\Delta H} = V_{tn} \quad (11)$$

$$V_{\Delta H} = \frac{\Delta H}{nF} \quad (12)$$

Substituindo os valores de ΔG e ΔH nas Equações 10 e 12, obtemos, respectivamente, os seguintes valores de tensão: $V_{\text{rev}} = 1,229 \text{ V}$ e $V_{\text{tn}} = 1,481 \text{ V}$ (URSUA *et al.*, 2012). Na Figura 4 é apresentada a tensão do sistema para produção de hidrogênio em função da temperatura. A Figura indica que a eletrólise da água não ocorre em potenciais abaixo de V_{rev} (tensão de equilíbrio/reversível). Para potenciais entre V_{rev} e V_{tn} a eletrólise ocorre, desde que o calor seja fornecido pelo sistema, sendo assim a eletrólise é endotérmica. Para valores acima de V_{tn} o calor é liberado pelo sistema (exotérmica). A tensão de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura e a tensão termoneutra aumenta (PALHARES, 2016; FIEGENBAUM, 2015).

Figura 4 - Potencial de célula para produção de hidrogênio por eletrólise da água em função da temperatura



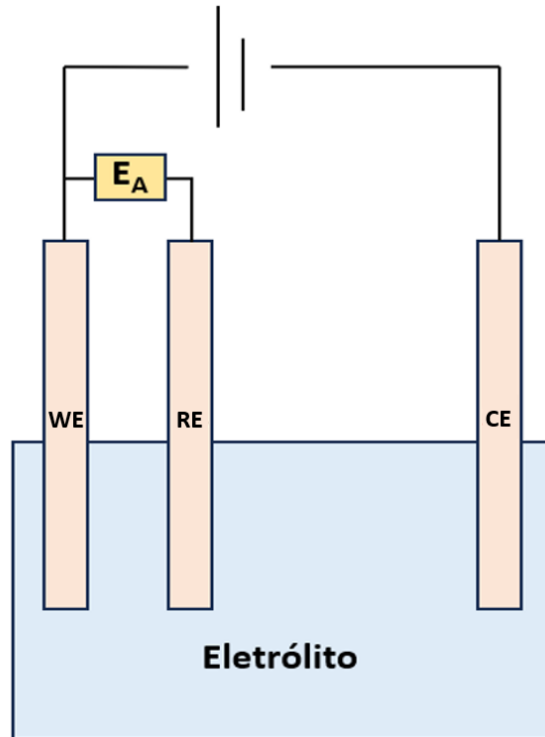
Fonte: Adaptado de ZENG e ZHANG, 2010

2.3. CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Uma célula eletroquímica é um dispositivo no qual ocorre a conversão da energia química em energia elétrica ou vice-versa, por meio de reações eletroquímicas ou pelo deslocamento de íons (PANERO, 2009). O sistema de eletrólise normalmente é formado por um eletrólito e dois eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho (WE) e contra-eletrodo (CE). Um terceiro eletrodo,

denominado eletrodo de referência (RE), pode ser utilizado para realizar análises mais específicas do processo. A Figura 5 exibe uma representação do sistema com três eletrodos.

Figura 5 - Configuração de eletrólise com três eletrodos



Fonte: O autor, 2023

O eletrodo de trabalho (WE) é responsável pela transferência de elétrons, sendo o local onde o potencial é aplicado (E_A) e onde ocorrem as reações eletroquímicas de interesse. O contra-eletrodo, também conhecido como eletrodo auxiliar, tem a responsabilidade de fornecer a corrente necessária para manter equilibrada a carga elétrica do sistema. Por fim, o eletrodo de referência tem a função de controlar e medir o potencial do eletrodo de trabalho, uma vez que possui um potencial elétrico conhecido e constante (SKOOG, 2009).

2.3.1. Tipos de eletrolisadores

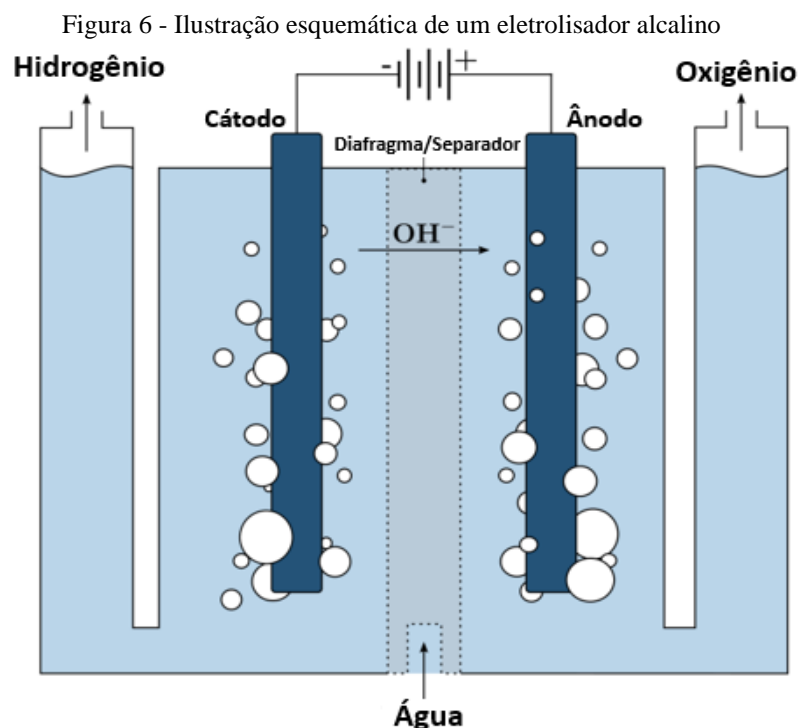
Eletrolisadores são dispositivos eletroquímicos que permitem a produção de hidrogênio através do processo de eletrólise. Segundo Vidas e Castro (2021), o sistema de eletrólise pode ser classificado em três tipos principais, os quais são baseados nas condições de operação, no eletrólito, no eletrolisador e no agente iônico presente (OH^- , H^+ , O^{2-}), sendo eles: eletrólise alcalina da água (do inglês, *alkaline electrolysis* - AEL), eletrólise de membrana trocadora de prótons (do inglês, *proton-exchange membrane electrolysis* - PEM) e eletrólise de óxido sólido (do inglês, *solid oxide electrolysis* - SOE).

2.3.1.1. Eletrolisador Alcalino (AEL)

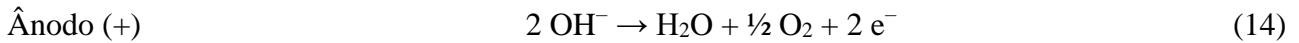
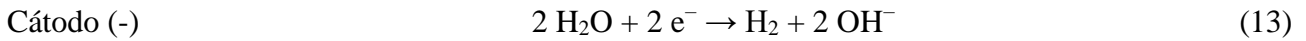
O primeiro eletrolisador a entrar no mercado foi desenvolvido com base nos princípios da eletrólise alcalina da água, concebidos por Troostwijk e Diemann em 1789. Até hoje, os sistemas alcalinos permanecem como os mais amplamente empregados (CHISHOLM e CRONIN, 2016; VIDAS e CASTRO, 2021).

O eletrolisador alcalino é caracterizado por possuir dois eletrodos (anódico e catódico), imersos em uma solução eletrolítica líquida alcalina, geralmente hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH). Os eletrodos, normalmente feitos de níquel, são separados por um diafragma (feito de amianto), onde acontece o transporte dos íons hidróxido (OH^-), de um eletrodo para o outro, conforme mostra a Figura 6 (VIDAS e CASTRO, 2021).

O processo é iniciado no cátodo, onde dois mols de água, em solução alcalina, são reduzidos para produzir um mol de hidrogênio (H_2) e dois mols de íons hidroxila (OH^-). O hidrogênio gerado se desprende da superfície do cátodo em estado gasoso e os íons hidroxila atravessam o diafragma poroso em direção ao ânodo, sob a influência do potencial elétrico aplicado ao sistema. No ânodo os íons hidroxila são descarregados, produzindo $\frac{1}{2}$ mol de oxigênio (O_2) e uma molécula de água, conforme as Equações 13 e 14. (KUMAR e LIM, 2022).



Fonte: Adaptado de VIDAS e CASTRO (2021)



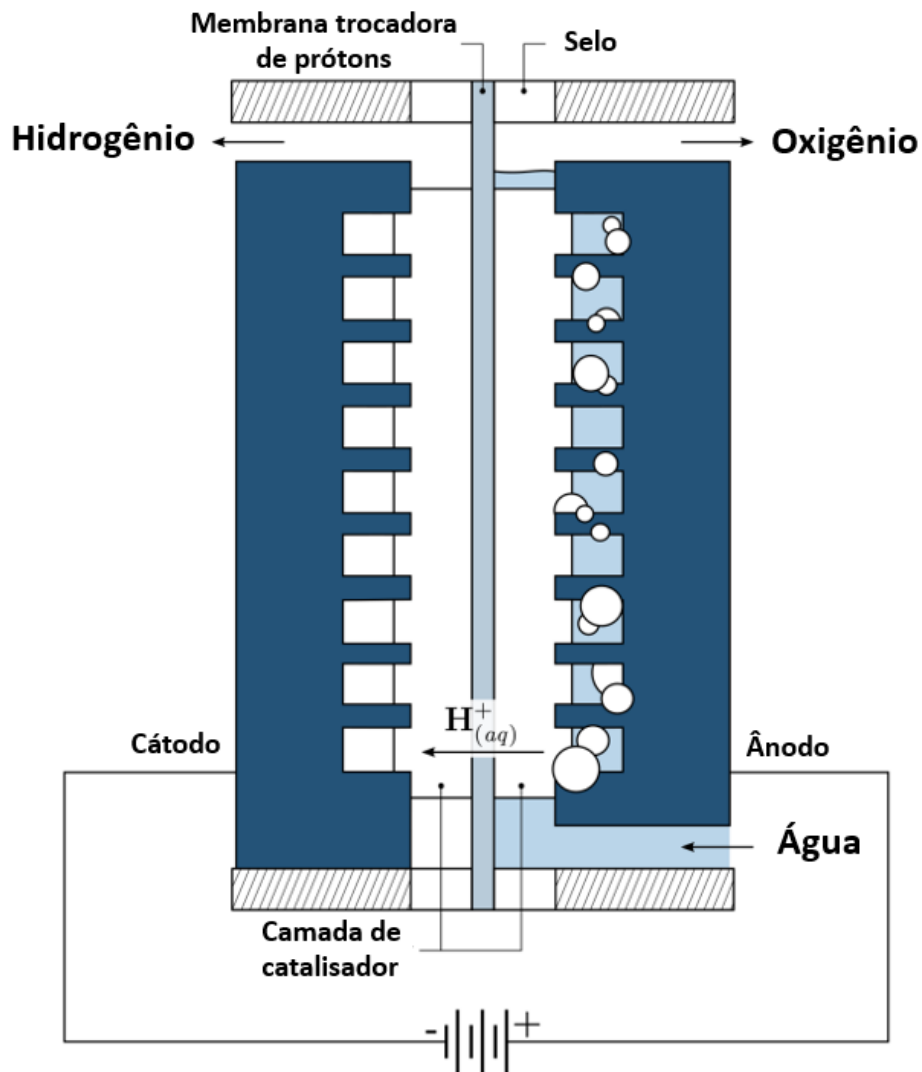
A eletrólise alcalina da água é realizada em baixa temperatura (60–80 °C) e a concentração do eletrólito é de aproximadamente 20–30%. O hidrogênio gerado possui pureza de aproximadamente 99%. Todavia, a máxima densidade de corrente operacional para esse tipo de eletrolisador é inferior a 400 mA cm⁻² (causada pelas perdas ôhmicas), a pressão deve ser balanceada, para evitar que o hidrogênio/oxigênio penetre no diafragma e apresenta uma eficiência na produção de hidrogênio de aproximadamente 60% (CHI e YU, 2018; PAIVA, 2022).

2.3.1.2. Eletrolisador de membrana trocadora de próton (PEM)

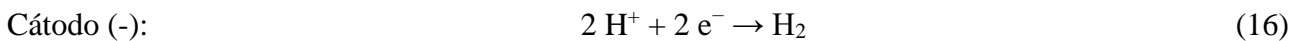
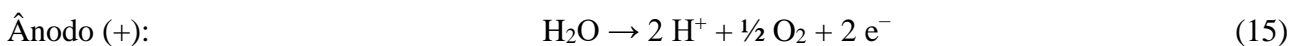
Os eletrolisadores de membrana trocadora de prótons (*proton-exchange membrane* – PEM) foram desenvolvidos entre as décadas de 50 e 60, com grande apoio da General Electric Co. que tinha o objetivo de superar as dificuldades enfrentadas com os eletrolisadores alcalinos. O elemento principal que constitui o eletrolisador tipo PEM é a membrana condutora de prótons, sendo esse um polímero fluorado sulfonado. Na atualidade, a membrana mais utilizada no processo é a Nafion, produzida pela DuPont Company, uma vez que apresenta alta estabilidade térmica, boa condutividade de prótons e baixa espessura (25–254 μm), podendo ser adaptada para diversos sistemas (CHISHOLM e CRONIN, 2016; KUMAR e HIMABINDU, 2019; YODWONG *et al.*, 2020).

O processo é separado em duas semirreações, sendo que no ânodo as moléculas de água são oxidadas para formar oxigênio (O₂), prótons (H⁺) e elétrons (e⁻). Os prótons formados migram através da membrana do eletrólito e são reduzidos a hidrogênio no cátodo, conforme mostram as Equações 15 – 16 (MARIC e YU, 2019; ZHANG *et al.*, 2022). A Figura 7 mostra de maneira esquemática o funcionamento de um eletrolisador de membrana trocadora de prótons.

Figura 7 - Ilustração esquemática de um eletrolisador de membrana trocadora de prótons (PEM)



Fonte: Adaptado de VIDAS e CASTRO (2021)



Entre os fatores que tornam essa tecnologia promissora para o processo de eletrólise, pode ser citado a: alta capacidade de corrente (superior a 2 A cm^{-2}), alta eficiência na produção de hidrogênio, baixa temperatura de operação ($20 - 80^\circ\text{C}$), resposta rápida ao sistema e geração de hidrogênio puro (KUMAR e HIMABINDU, 2019). No entanto, os custos são altos, visto que os eletrocatalisadores empregados normalmente são metais nobres, como platina ou paládio no cátodo e óxido de irídio/rutênio no ânodo. Desta forma o processo torna-se muitas vezes mais caro que a utilização de um eletrolisador alcalino (VIDAS e CASTRO, 2021).

2.3.1.3 Eletrolisador de Óxido Sólido (SOE)

Os eletrolisadores de óxido sólido (SOE) foram desenvolvidos na década de 80 por Dönitz e Erdle, a apresentou notável desenvolvimento nos últimos 15 anos. A tecnologia permite a eletrólise de vapor de água a altas temperaturas (700 – 800 °C), o que resulta em alta eficiência de produção de hidrogênio puro quando comparado com eletrolisadores alcalinos ou PEM (até > 95%) (URSUA *et al.*, 2012; VIDAS e CASTRO, 2021).

A célula de eletrólise de óxido sólido normalmente é constituída por quatro camadas: o eletrodo de hidrogênio ou vapor (cátodo), o eletrodo de oxigênio (ânodo), o eletrólito e uma camada intermediária entre o eletrodo de oxigênio e o eletrólito, conforme Figura 8 (NECHACHE e HODY, 2021). No processo, a água na forma de vapor é reduzida, formando gás hidrogênio (H₂) e ânions de oxigênio (O²⁻). Os ânions gerados atravessam o eletrólito de óxido sólido, onde são oxidados, gerando assim gás oxigênio (O₂). Os elétrons produzidos na oxidação, migram pelo circuito externo até o lado do cátodo, onde realizaram a redução da água, conforme mostram as Equações 17 e 18 (CHISHOLM e CRONIN, 2016).

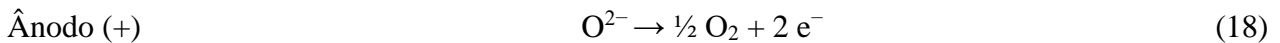
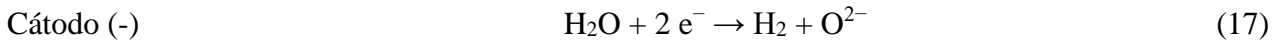
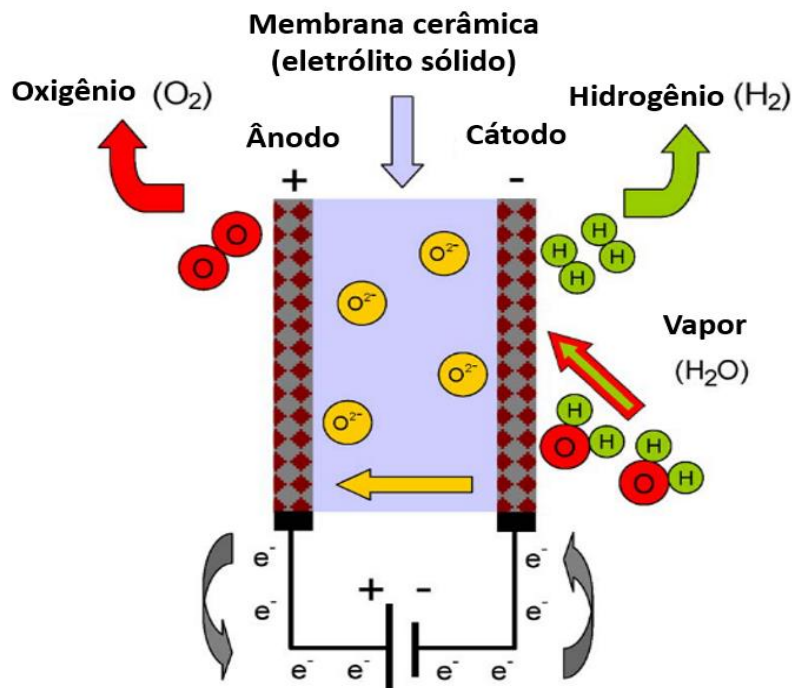


Figura 8 - Esquema do princípio de funcionamento de uma célula de eletrólise de óxido sólido (SOE)



Fonte: Adaptado de URSÚA *et al.* (2012)

Na atualidade, o melhor eletrólito empregado no processo é a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) por apresentar bom desempenho, condutividade iônica em altas temperaturas e boa estabilidade térmica e química (CHISHOLM e CRONIN, 2016; NECHACHE e HODY, 2021). A ítria (Y_2O_3) desempenha dois papéis fundamentais: estabilizar a estrutura cúbica da zircônia e formar vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias, por sua vez, impulsionam a mobilidade dos íons de oxigênio, e conseqüentemente, aumentam a condutividade iônica (NASCIMENTO e MOHALLEM, 2009; NATIVIDADE, 2017). Apesar dos benefícios termodinâmicos da operação, a configuração do sistema torna-se mais complexa, dificultando a manutenção do processo (MIN; CHOI; HONG, 2022).

2.4. LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos (LIs) são compostos orgânicos formados por íons (ânions e cátions), que apresentam pontos de fusão inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Eles constituem uma classe singular de fluidos que possuem propriedades interessantes para diversas áreas da química. Entre as características apresentadas, destaca-se: boa estabilidade térmica, ampla gama de viscosidade, elevada condutividade iônica, extensa faixa de potencial eletroquímico e uma baixa ou mesmo insignificante volatilidade, conforme visto na Figura 9 (ZHANG e ETZOLD, 2016; KIANFAR e MAFI, 2020).

Figura 9 - Principais propriedades (esquerda) dos líquidos iônicos e aplicações (direita)



Fonte: Adaptado de WALLACE e SYMES (2019)

Os estudos iniciais dos líquidos iônicos são datados do início do século XX, com o trabalho desenvolvido por Walden que relatou a síntese do de nitrato de etilamônio (YACOB, 2011). No entanto, o avanço das pesquisas sobre LIs somente ocorreu após a década de 80. No estudo desenvolvido por Macedo (2020), foi possível verificar o crescimento do número de artigos publicados relacionadas ao tema de líquidos iônicos no período de 1990 – 2019. Os resultados

mostraram que o tema continua atual, possuindo mais de 5000 artigos publicados no ano de 2019. No intervalo de 1993 a 2013, aproximadamente 200 artigos de revisão sobre líquidos iônicos foram publicados. É relevante destacar que durante os anos de 1994 a 1998, não ocorreu a publicação de nenhum artigo desse tipo (SOUZA, 2014). Outro estudo aponta o número de pedidos de patentes sobre LIs realizadas em um período semelhante, indicando que entre os anos de 2000 e 2004 o número de pedidos subiu de 100 para mais de 800 (KIANFAR e MAFI, 2020).

Atualmente os líquidos iônicos são empregados em diversos processos e áreas tecnológicas, tendo foco principal na atuação como solvente verde. Entre outras aplicações utilizadas, pode ser citado: Catálise de reações, Eletroquímica, Extração líquido-líquido. O foco deste trabalho será a utilização do líquido iônico TEA-PS.BF₄ como eletrólito em um sistema de eletrólise da água. Tal escolha se fundamenta na observação de melhorias na densidade de corrente em sistemas comparativos, em que o material demonstrou desempenho superior em relação a outros.

2.4.1. Líquidos Iônicos como eletrólitos na eletrólise da água

Buscando aproveitar as propriedades únicas dos LIs, diversos estudos revelaram sua viabilidade como aditivos eletrolíticos, visando potencializar a eficiência da geração de hidrogênio. Comparado com eletrólitos convencionais, os líquidos iônicos apresentaram uma vantagem significativa na promoção da eletrólise da água (CHEN *et al.*, 2022).

Um dos estudos iniciais, desenvolvido por Souza *et al.* (2007), avaliou a aplicação de diferentes materiais eletroativos na eletrólise da água, utilizando como eletrólito uma solução de 10% vol. do LI tetrafluoroborato de 1-butil-3- metilimidazólio (BMI.BF₄). A pesquisa foi realizada a temperatura ambiente e à pressão atmosférica. Os resultados de densidade de corrente (*j*) encontrados ficaram na faixa de 10 – 42 mA cm⁻², e uma eficiência de produção de hidrogênio (experimental/teórica) entre 82 e 98%.

No estudo realizado por Fiegenbaum *et al.* (2013), o líquido iônico (TEA-PS.BF₄) foi utilizado como eletrólito na eletrólise da água em concentrações entre 0,1 e 0,7 M. A pesquisa utilizou platina como eletrodo de trabalho, quase-referência e contra-eletrodo, variando a temperatura do sistema de 25 a 80 °C. Os resultados obtidos mostraram uma eficiência de processo entre 93 e 99% e uma densidade de corrente (*j*) de até 1,77 A cm⁻². Além disso, o valor de energia de ativação observado foi de 9,3 kJ mol⁻¹, um valor baixo quando comparado com outros eletrólitos. Os desfechos da pesquisa revelaram uma melhora na densidade de corrente no uso do LI TEA-PS.BF₄ quando comparado com o LI BMI.BF₄ e o hidróxido de potássio (KOH).

Um trabalho realizado por Amaral *et al.* (2019), avaliou a cinética da reação de

evolução do hidrogênio com eletrodo de platina em solução 8 M de KOH com e sem adição de 2% vol. dos LIs [Emim][MeSO₃] na faixa de temperatura de 25 a 85 °C. As análises eletroquímicas evidenciaram que até a temperatura de 45 °C, a solução de KOH 8 M com o líquido iônico apresentou um incremento na densidade de corrente.

Atualmente, ainda existem poucos trabalhos sobre a produção de hidrogênio utilizando líquidos iônicos como eletrólitos (CHEN *et al.*, 2022). Isso possibilita o avanço de novas pesquisas e o desenvolvimento de novos materiais para serem utilizados durante o processo.

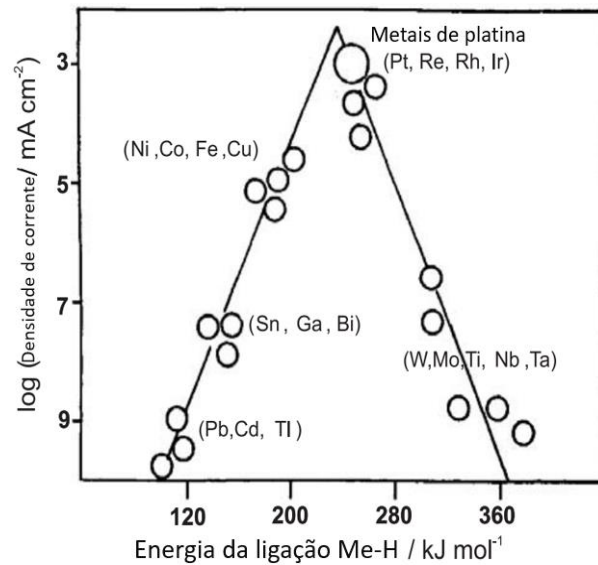
2.5. CÁTODOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

A eletrocatalise descreve o efeito provocado pela relação entre as propriedades físico-químicas do material do eletrodo e a cinética da reação eletroquímica (STRIELKOWSKI, 2020). Segundo Ticianelli, Camara e Santos (2005, p. 664), diversas reações eletroquímicas “somente são viabilizadas quando realizadas sob condições que garantam uma velocidade (ou corrente elétrica) adequada, ou seja, com uso de materiais eletródicos que apresentem elevada eficiência eletrocatalítica”.

Deste modo, a escolha do material para a reação de evolução do hidrogênio (HER) é de fundamental importância. Para ser considerado um eletrodo de qualidade, o material deve possuir: elevada atividade catalítica, área superficial ampla e reduzido sobrepotencial catódico. Além disso, deve demonstrar resistência aos meios corrosivos, de forma que contribua para a redução dos custos operacionais do sistema eletrolítico (LIMA, 2017).

O material catódico mais utilizado para produção de hidrogênio, na atualidade, é a platina. Esse material apresenta máximo de densidade de corrente de troca (indicando elevada atividade catalítica) e um valor médio da entalpia de adsorção (forças intermoleculares existentes no processo de adsorção). Na Figura 10, conhecida como curva de Volcano, é possível verificar a característica da platina e de outros metais quanto a energia de ligação entre o metal-hidrogênio, podendo esta ser relacionada à reação de evolução do hidrogênio. As interações entre catalisadores e intermediários reativos devem ser apropriadas. Se a interação for muito fraca, poucos intermediários se ligam à superfície do catalisador, retardando a reação, enquanto se a interação for muito forte, os produtos da reação não conseguem se dissociar e cessam a reação bloqueando os sítios ativos (FRANCO, 2005; LIMA, 2017; ZHU *et al.*, 2020).

Figura 10 - Curva de Volcano



Fonte: Adaptado de WENDT *et al.* (2005)

Embora a platina apresente a maior atividade catalítica, este material não é popularmente utilizado em processos industriais e comerciais devido ao seu elevado preço e sua escassez na natureza. Deste modo, outros eletrodos são empregados em sistemas de eletrólise da água, com destaque para o níquel, que quando combinado com outros materiais apresenta valor acessível, resistência a corrosão e boa estabilidade química (MAZLOOMI e SULAIMAN, 2012).

Os aços inoxidáveis, mesmo não sendo os catalisadores mais eficazes, estão posicionados em um ponto favorável da curva para muitas reações catalíticas, incluindo aquelas relacionadas à produção de hidrogênio.

2.5.1. Aços inoxidáveis

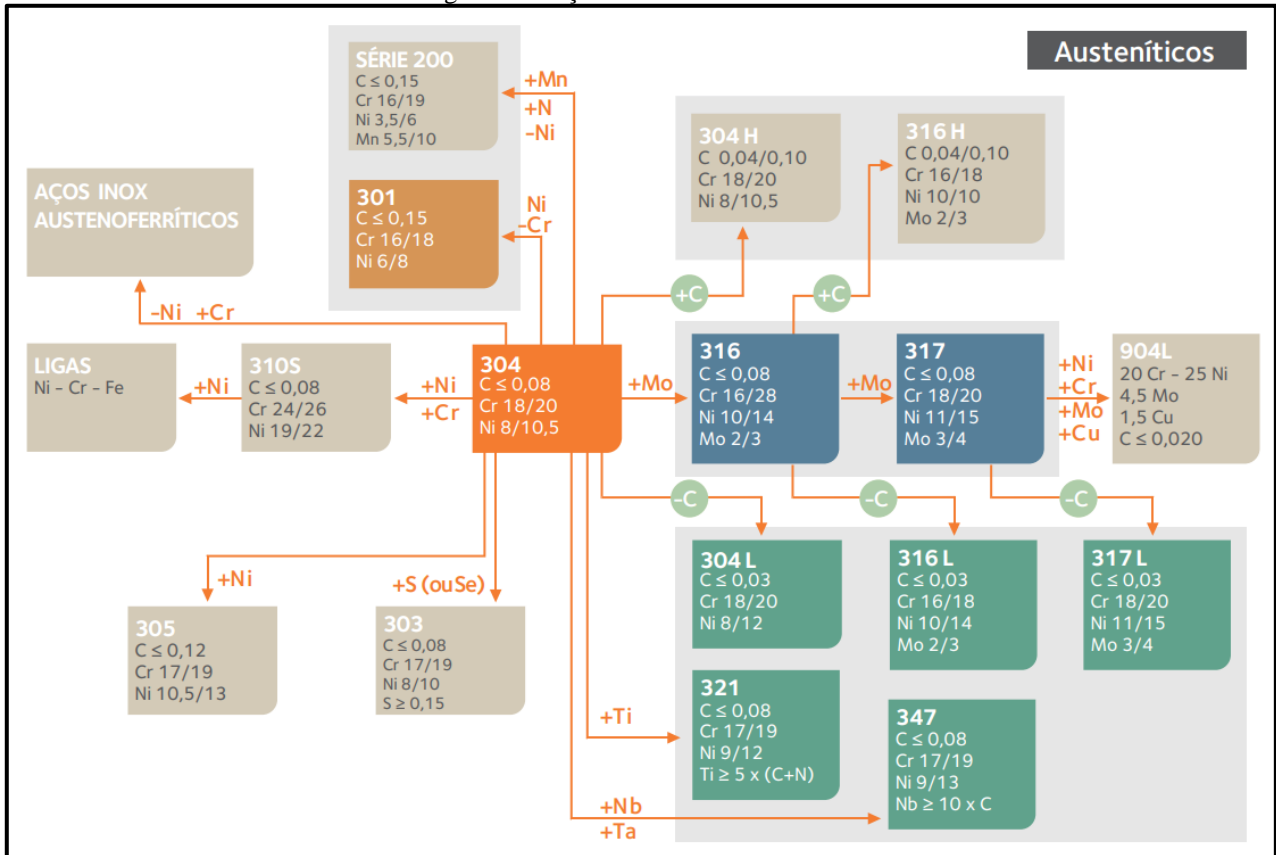
Os aços inoxidáveis são ligas à base de ferro, carbono e mínimo de 11% de cromo (Cr), sendo essa a proporção necessária para prevenir a oxidação em ambientes com baixa poluição. O desenvolvimento desses materiais começou por volta de 1910 na Inglaterra e na Alemanha, no entanto, sua comercialização e uso somente foram iniciados na década seguinte (DAVIS, 1994).

Estas ligas podem também incorporar diversos outros elementos metálicos, o que resulta na formação de uma vasta gama de materiais. A adição de elementos como níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio possibilita a formação de aços com atributos específicos para cada processo (DAVIS, 1994; CARBÓ, 2008).

De forma simplificada, os aços inoxidáveis podem ser categorizados em dois conjuntos principais: a série 300 e a série 400. A série 300 engloba os aços inoxidáveis austeníticos,

que são ligas não magnéticas caracterizadas por sua estrutura cristalina cúbica de faces centradas. Nesse grupo, destaca-se o aço AISI 304 (18% de cromo e 8% de níquel), que exibe excelente resistência à corrosão, boa ductilidade e facilidade de soldagem (CARBÓ, 2008). A Figura 11 apresenta os principais aços inoxidáveis austeníticos.

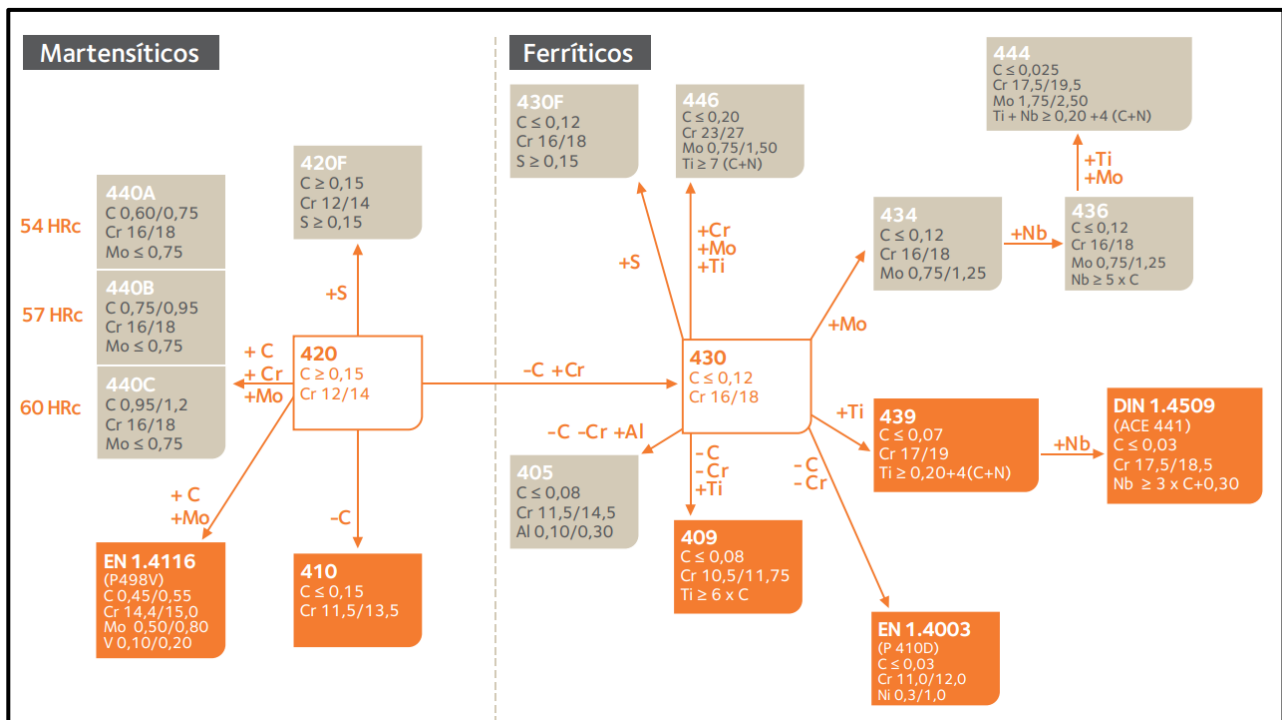
Figura 11 - Aços inoxidáveis da série 300



Fonte: Carbó, 2008

A série 400 é subdividida em aços inoxidáveis ferríticos e aços inoxidáveis martensíticos. Os aços ferríticos, com estrutura cristalina de corpo centrado (CCC), possuem propriedade magnética. O aço 430 (cromo entre 16% e 18%) é o exemplo mais popular, apresentando resistência à corrosão. Por sua vez, os aços inoxidáveis martensíticos, quando submetidos a tratamento térmico, adquirem resistência à corrosão, embora apresentem baixa ductilidade. Dentre os materiais dessa série, destaca-se a liga 420 como uma das mais populares, sendo utilizada para produção de talheres devido sua facilidade de manutenção e limpeza (CARBÓ, 2008). A Figura 12 apresenta os principais aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos.

Figura 12 - Aços inoxidáveis da série 400



Fonte: Carbó, 2008

No estudo realizado por Gallina, Dias e Rodrigues (2014), avaliou-se a produção de gás hidrogênio utilizando como eletrodos de aço inoxidável 304, 316 e liga de titânio, com ou sem fosforização da superfície em ácido fórmico 3,0 M. Os resultados encontrados mostraram que a produção de hidrogênio em todos os metais foi semelhante ao obtido utilizando a platina como eletrodo, com destaque para o aço inoxidável 304, que demonstrou ser 20% mais eficiente e 20000 vezes mais barato que a platina.

Um trabalho realizado por Nassar (2016), os eletrodos de aço inoxidável 316, 409, 410 e 430 foram avaliados de modo a verificar a condição adequada para produção de gás hidrogênio no processo de eletrólise. Os eletrodos foram utilizados como cátodo e ânodo em temperaturas que variaram de 60 a 90 °C. Os resultados demonstraram que a temperatura do processo e a quantidade de níquel do eletrodo influenciam significativamente na quantidade de hidrogênio produzido e na corrosão sofrida.

Este trabalho irá estudar a produção de hidrogênio com aços inoxidáveis 304, 316 L e 430 como cátodo em diferentes concentrações de eletrólito do líquido iônico TEA-PS.BF₄, na eletrólise da água.

3 OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa consistiu em avaliar a produção de hidrogênio por meio da eletrólise da água, empregando eletrodos de aço inoxidável e soluções de líquido iônico TEA-PS.BF₄ em comparação com a de KOH 0,3 M como eletrólito. Essa abordagem visou viabilizar uma perspectiva mais econômica ao processo, com ênfase na redução dos custos operacionais.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF₄);
- Caracterizar quimicamente o LI por meio de técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), condutividade e pH da solução;
- Utilizar o LI como eletrólito aquoso na produção de H₂ a partir da eletrólise da água, utilizando os aços inoxidáveis 304, 316 L e 430 como eletrocatalisadores;
- Avaliar a geração de H₂ considerando variáveis experimentais como: temperatura do processo, concentração do eletrólito, sobrepotencial, tipo de eletrodo;
- Determinar a energia de ativação para a reação de eletrólise.

4 METODOLOGIA

4.1. SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄

O líquido iônico TEA-PS.BF₄ foi sintetizado com base na literatura (FIEGENBAUM *et al.*, 2013), através da reação do 3- trietilamônio-propanossultona (TEA-PS) e ácido tetrafluorobórico (HBF₄).

O TEA-PS foi obtido por meio da mistura de 59,66 g de 1,3-propanosultona e 49,38 g de trietilamina em um balão contendo 20 mL de acetato de etila. A reação foi mantida por agitação constante, a 50 °C, durante 9 h e, posteriormente, levada ao rotaevaporador, à 85 °C, por 30 minutos, objetivando retirar o solvente da reação. Ao término deste processo, o material resultante foi pesado, totalizando 66,51 g, com um rendimento de aproximadamente 61%. O produto exibiu grande viscosidade e uma coloração amarelada.

O TEA-PS foi dissolvido em 40 mL de ácido tetrafluorobórico (48% em água) e 5 mL de Água Milli-Q®. A reação foi feita em balão de fundo chato conectado a um condensador, e mantida sob agitação constante, à 90 °C, por duas horas. Após essa etapa, o material foi novamente levado ao rotaevaporador, à 85 °C, por aproximadamente 2 h, produzindo um líquido viscoso de coloração levemente amarelada. O rendimento encontrado foi de aproximadamente 99,5%.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄

O LI TEA-PS.BF₄ foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), condutividade e pH.

4.2.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho do LI TEA-PS.BF₄ e seu precursor TEA-PS, foram obtidos com um espectrofotômetro FRONTIER MIR+SP10 STD (Perkin Elmer), em substrato de NaCl e na região entre 4000 e 400 cm⁻¹.

4.2.2. Condutividade

A análise de condutividade iônica foi realizada em três soluções aquosas de TEA-PS.BF₄, nas concentrações de 0,1 M, 0,3 M e 0,7 M e na solução aquosa de KOH 0,3 M. As medições foram realizadas a 25 °C, visando assegurar a estabilidade do procedimento. O equipamento empregado para essas medições foi o condutivímetro modelo mCA-150-1 da marca MS Tecnopon, com constante de célula K=1.

4.2.3. pH

A análise de pH das soluções foi realizada em três soluções aquosas de TEA-PS.BF₄ (0,1, 0,3 e 0,7 M) e na solução aquosa de KOH 0,3 M. A análise foi realizada em uma temperatura de 25 °C, com um pHmetro modelo mPA-210 da marca MS TecnoPON.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE AÇO INOXIDÁVEL

Os materiais selecionados exibem variações em suas composições, conforme ilustrado na Tabela 2, e são amplamente empregados em uma variedade de aplicações na indústria. O aço inoxidável 304, pertencente à série dos austeníticos, apresenta boa resistência à corrosão e excelente maleabilidade, possuindo uma concentração intermediária de carbono quando comparado ao aço 316 L e 430. Por sua vez, o aço 316 L, embora semelhante ao 304, apresenta uma menor concentração de carbono e se destaca por apresentar uma maior resistência à corrosão, atribuída ao aumento do teor de níquel e à inclusão de molibdênio. Por fim, o aço inoxidável 430 é classificado como ferrítico, sendo a opção mais econômica, porém com uma resistência à corrosão inferior, uma vez que possui maior concentração de carbono, ausência de molibdênio e uma redução no teor de níquel de aproximadamente 90% em comparação com os outros tipos de aço mencionados neste estudo.

Tabela 2 – Composição química (%) dos aços inoxidáveis

Aço inoxidável	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
304	0,08	2	0,045	0,03	1	19	9,25	-
316 L	0,03	2	0,045	0,03	1	17	12	2,5
430	0,12	1	0,04	0,03	1	17	0,75	-

Fonte: Adaptado de OLIVARES-RAMÍREZ *et al.* (2007)

A análise da morfologia da superfície dos eletrodos dos aços inoxidáveis foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Antes dos ensaios de eletrólise os eletrodos foram lixados manual, utilizando uma lixa de granulometria 2000, lavados com água deionizada e depois secos. Após 20 h de eletrólise com a solução de KOH e de 60 h com as soluções de LI, os eletrodos foram somente lavados e secos. As imagens foram obtidas com um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss modelo EVO-MA10, operando com um feixe de elétrons a 10 kV e ampliação de 1000 vezes.

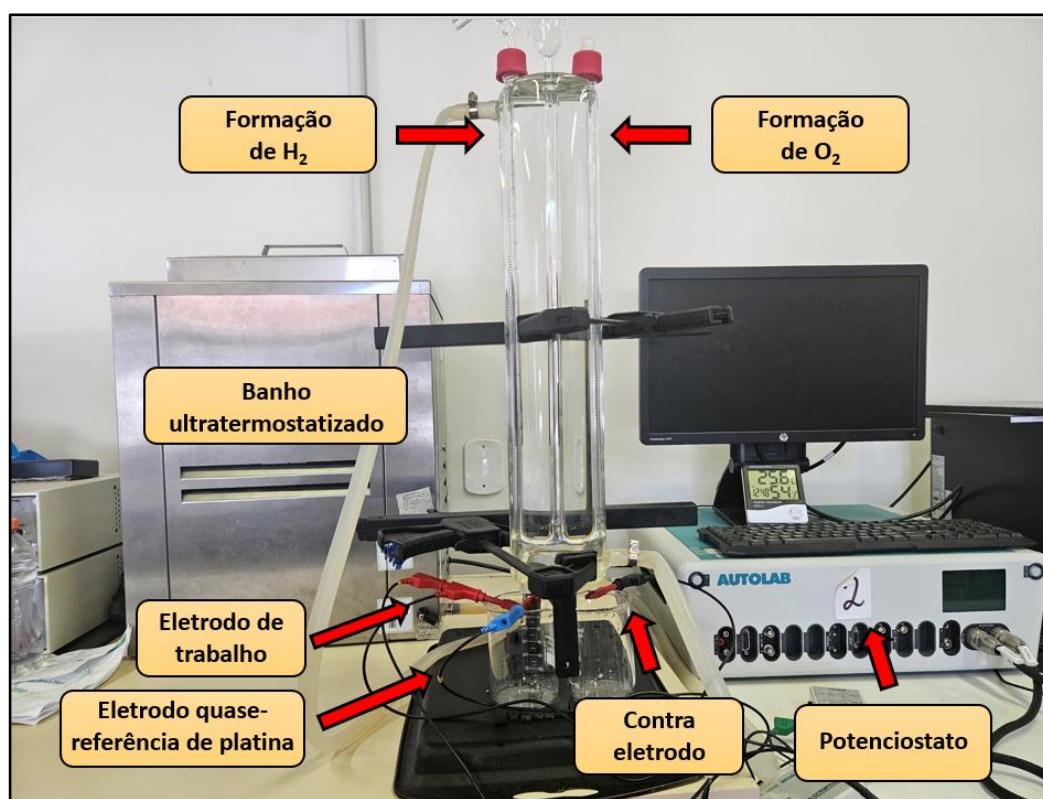
4.4. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE AÇO INOXIDÁVEL

Foi feita a avaliação da densidade de corrente na eletrólise da água utilizando os eletrodos de aço 304, 316 L e 430 e eletrólito de solução de TEA-PS. BF₄ 0,1, 0,3, 0,7 M ou de KOH 0,3 M, em diferentes sobrepotenciais e temperaturas.

4.4.1. Cronoamperometria (CA)

O sistema eletroquímico empregado para a eletrólise da água foi a Célula de Hoffman de 60 mL. A célula é constituída de duas buretas, onde ocorre a coleta de gases H_2 e O_2 , revestidas por uma camisa onde circula água com temperatura controlada, conforme mostrado na Figura 13. O controle de temperatura da água foi feito com um banho ultratermostatizado modelo LT 204/10 da marca LimaTec. A temperatura do processo foi mantida constante durante as medidas que ocorreram entre 25 e 80°C. O conjunto foi montado com o arranjo de três eletrodos, sendo um contra-eletrodo (CE), um eletrodo quase-referência (EQR) e um eletrodo de trabalho (WE).

Figura 13 - Célula de Hoffman utilizada na eletrólise da água.

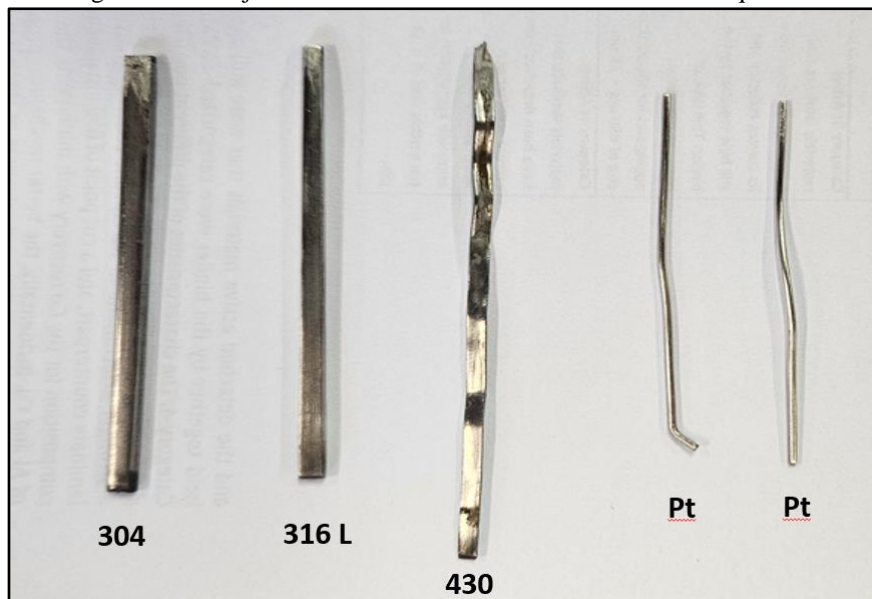


Fonte: O autor, 2023

Os materiais utilizados como eletrodos são (Figura 14):

- Eletrodo quase-referência de platina (EQRPt): Fio com diâmetro de 1 mm;
- Contra-eletrodo: Fio de platina com diâmetro de 1 mm;
- Eletrodo de trabalho: Aços inoxidáveis 304, 316 L e 430, dados pela empresa Brunnschweiler Latina Ltda.

Figura 14 – Conjunto de eletrodos utilizados no sistema eletroquímico



Fonte: O autor, 2023

A área dos eletrodos foi determinada geometricamente e mantida constante para o eletrodo quase-referência ($0,71 \text{ cm}^2$) e contra-eletrodo ($0,93 \text{ cm}^2$). A área dos eletrodos de aço inoxidável variou de $0,21\text{-}0,44 \text{ cm}^2$ para o aço 304; $0,20\text{-}0,77 \text{ cm}^2$ para o aço 316 L e $0,20\text{-}0,23 \text{ cm}^2$ para o aço 430.

A cronoamperometria (CA) é uma técnica que envolve a aplicação de uma diferença de potencial no sistema por um período específico, resultando em uma corrente elétrica. A magnitude dessa corrente está relacionada à diferença de potencial aplicada, à concentração do eletrólito presente e à área do eletrodo de trabalho. O resultado obtido é dado na forma de densidade de corrente (j), conforme mostrado na Equação 19 (BOTTON, 2007).

$$j \left(\frac{A}{\text{cm}^2} \right) = \frac{i (A)}{A_r (\text{cm}^2)} \quad (19)$$

Onde j é a densidade de corrente, expresso em A cm^{-2} ou mA cm^{-2} , i é a corrente do sistema, em ampères e A_r é a área superficial do eletrodo de trabalho, dada em cm^2 . A corrente, por sua vez, foi determinada usando a Equação 20, na qual Q é definido como a carga medida em coulombs (C) durante o ensaio, e t representa o tempo do procedimento, medido em segundos.

$$i (A) = \frac{Q (C)}{t (s)} \quad (20)$$

Os testes cronoamperométricos foram conduzidos utilizando um potenciostato marca Autolab modelo PGSTAT302. Uma diferença de potencial foi aplicada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, variando entre $-1,3$ e $-2,0 \text{ V}$, com uma duração de 30 minutos. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

A partir dos valores das corrente nos diferentes potenciais e temperaturas foi

calculada a energia de ativação (E_a) da HER. Para este cálculo é utilizada a equação de Arrhenius, que descreve como a temperatura influencia na velocidade das reações químicas, sendo sua forma logarítmica mostrada na Equação 21 (LIMA, 2017; BECKER; ARGUELLO; PADILHA, 2022):

$$\ln(j) = \ln(B) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (21)$$

Onde i é a corrente, B é o fator pré-exponencial, R é a constante dos gases e T é a temperatura. A inclinação da reta da relação de $\ln(j)$ pelo inverso da temperatura vezes a constante geral dos gases corresponde aos valores da E_a .

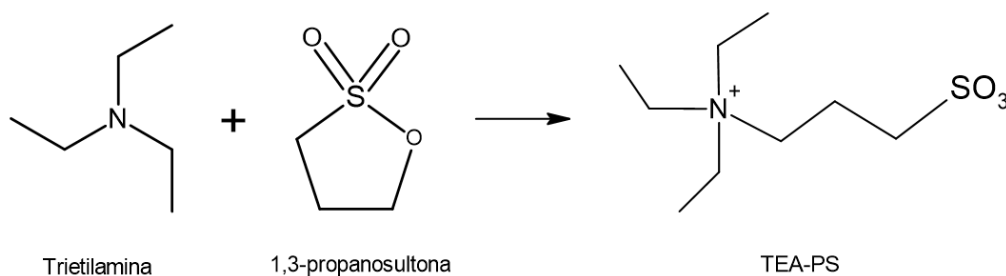
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO LI TEA-PS.BF₄

Segundo Fiegenbaum (2015), o precursor TEA-PS (Figura 15) e o líquido iônico TEA-PS.BF₄ (Figura 16) apresentam um conjunto de propriedades que os tornam uma escolha vantajosa como eletrólito na eletrólise da água, entre elas:

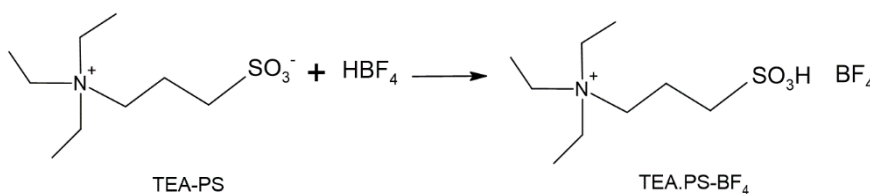
- Propriedades de ácidos de Brønsted, relacionado como doador de H⁺;
- Propriedade de Lewis, como receptor de par eletrônico.

Figura 15 - Síntese do TEA-PS



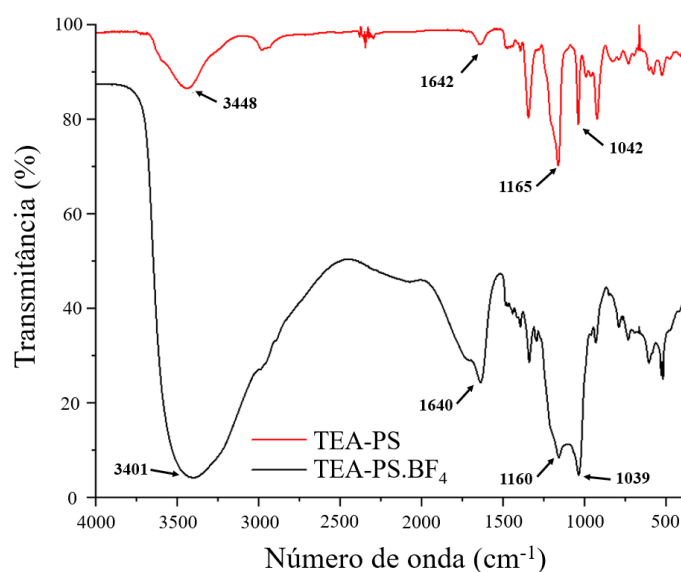
Fonte: O autor, 2023

Figura 16 - Síntese do líquido iônico TEA-PS.BF₄



Fonte: O autor, 2023

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do LI TEA-PS.BF₄ e seu precursor TEA-PS são apresentados na Figura 17. Foi possível observar as bandas de vibração atribuídas à deformação axial da ligação O-H em 3401 e 3448 cm⁻¹; deformação axial da ligação C-N em 1640 cm⁻¹; deformação angular da ligação C-H em 1348 cm⁻¹; deformação axial assimétrica da ligação S=O em 1165 e 1160 cm⁻¹; deformação axial da ligação S-O em 1042 cm⁻¹ e deformação axial da ligação B-F em 1039 cm⁻¹, sendo essa a indicação da presença do LI TEA-PS.BF₄. Os valores encontram-se de acordo com aqueles encontrados na literatura (FIEGENBAUM, 2015; LIMA, 2017).

Figura 17 - FTIR do LI TEA-PS.BF₄ e seu precursor TEA-PS

Fonte: O autor, 2023

A análise da condutividade e do pH das soluções foi estudada e os dados obtidos foram organizados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de condutividade e pH para as soluções de KOH e TEA-PS.BF₄ a 25 °C

	Condutividade (mS cm ⁻¹)	pH
KOH 0,3 M	72	12,9
TEA-PS.BF₄ 0,1 M	59	1,0
TEA-PS.BF₄ 0,3 M	368	0,8
TEA-PS.BF₄ 0,7 M	2160	0,6

Fonte: O autor, 2023

A condutividade de uma solução está diretamente relacionada à capacidade de transportar íons e cargas elétricas durante processos eletroquímicos (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018). Uma solução sem íons não apresenta capacidade de conduzir eletricidade, no entanto, ao adicionar um eletrólito a essa solução, sua condutividade se eleva. Esse aumento da condutividade nem sempre segue proporcionalmente a concentração, devido às interações entre os íons presentes na solução. Por outro lado, o pH da solução está diretamente relacionado à natureza das reações, indicando a concentração de íons hidrogênio (H⁺) presentes. A concentração desse íon influencia diretamente na velocidade das reações eletroquímicas e na estabilidade dos materiais no sistema.

Os resultados obtidos revelam que as soluções de TEA-PS.BF₄ com concentrações mais elevadas (0,3 M e 0,7 M) apresentam condutividades superiores à solução de KOH 0,3 M, indicando uma melhor capacidade de transporte de cargas e íons. Além disso, em ambientes ácidos,

a presença de íons H^+ pode ter facilitado a velocidade das reações envolvidas.

5.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE AÇO INOXIDÁVEL

A natureza dos eletrólitos e dos eletrodos influencia o processo de eletrólise. A taxa de reação do eletrodo, caracterizada pela densidade de corrente, depende da natureza da sua superfície e da composição da solução eletrolítica adjacente. Os íons na solução que estão próximos ao eletrodo e, portanto, sob seu efeito formam uma dupla camada (ZENG e ZHANG, 2010), e a taxa da reação depende do potencial do eletrodo, caracterizado pelo sobrepotencial da reação. De acordo com Hua *et al.* (2020), há dois mecanismos aceitos para a evolução do hidrogênio, sendo eles: mecanismos Volmer–Heyrovsky e Volmer–Tafel. A Tabela 4 representa como o processo de HER pode ser expresso, seguindo as Equações 22 - 27.

Tabela 4 - HER em soluções ácidas, neutras e alcalinas

	$H_3O^+ + e^- \rightarrow H$ (etapa de Volmer)	(22)
Em solução ácida	$H^* + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2$ (etapa de Heyrovsky)	(23)
	$H^* + H^* \rightarrow H_2$ (etapa de Tafel)	(24)
Em soluções neutras e alcalinas	$H_2O + e^- \rightarrow H^*$ (etapa de Volmer)	(25)
	$H^* + H_2O + e^- \rightarrow H_2$ (etapa de Heyrovsky)	(26)
	$H^* + H^* \rightarrow H_2$ (etapa de Tafel)	(27)

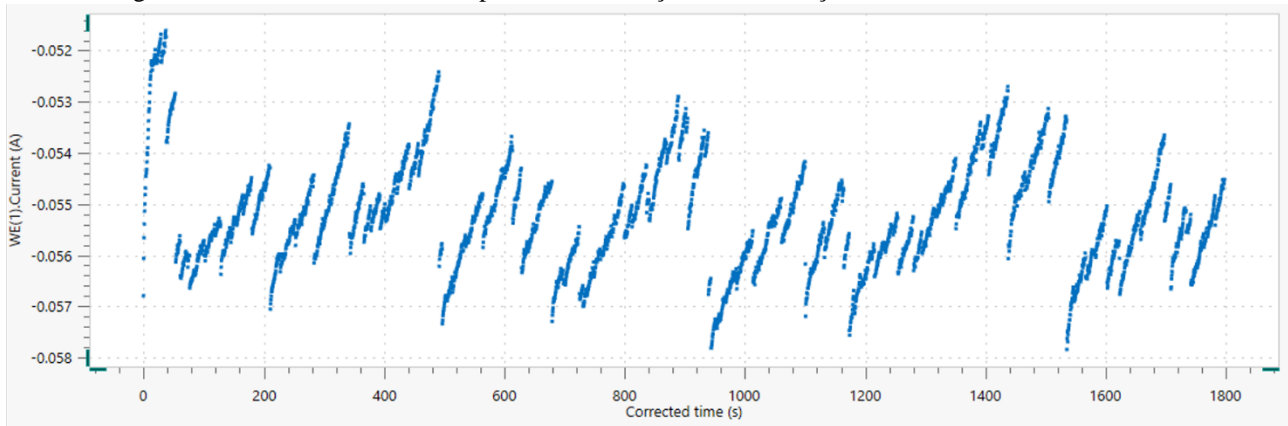
Fonte: Adaptado de Hua *et al.* (2020)

Vários fatores importantes como a natureza do material electrocatalítico, do eletrólito, o sobrepotencial, a inclinação de Tafel, a seletividade, o desempenho cíclico, estabilidade química, térmica e física, e atividade, influenciam na cinética geral dos processos de HER e OER. O desempenho do catalisador também é afetado pela sua estrutura cristalina, condutividade, molhabilidade da superfície e ângulo de contato com o eletrólito. Nesse processo, destaca-se como um dos parâmetros mais importantes a densidade da corrente de saída, sendo que 10 mA cm^{-2} é considerado o valor de referência para avaliar o sobrepotencial do HER e do OER. Um catalisador que apresente um sobrepotencial na faixa de 300 a 400 mV é considerado excelente (RAZA *et al.*, 2022).

Os cátodos 304, 316L e 430 foram avaliados quanto a produção de H_2 com a solução de KOH 0,3 M. A Figura 18 exibe um perfil da cronoamperometria observada durante a eletrólise com o aço 304, a 25°C e $-1,5 \text{ V}$. À medida que o H_2 é produzido na superfície do eletrodo, observam-se valores de corrente crescentes em intervalos de tempo definidos. Quando são produzidas diversas bolhas, elas aderem ao eletrodo que fica com sua área ativa indisponível para as reações, e os valores

de corrente diminuem. Assim que as bolhas são liberadas, a reação recomeça e a corrente aumenta novamente. Sistemas com maior quantidade de bolhas tendem a deixar o eletrodo menos exposto.

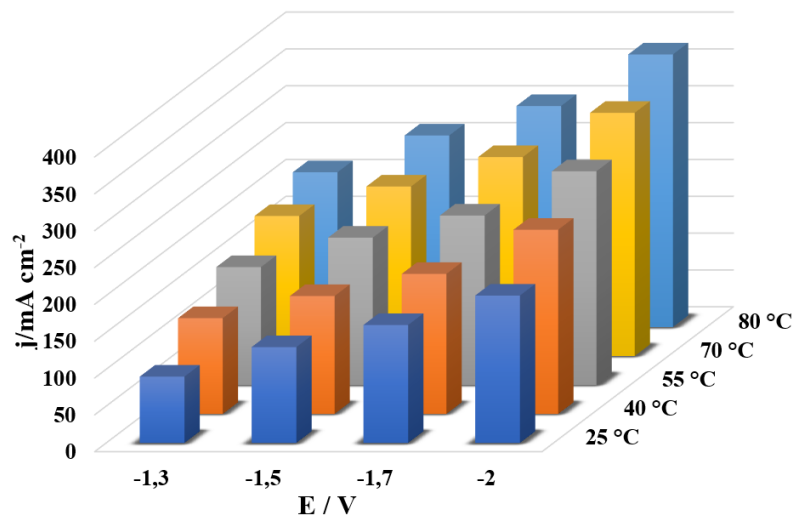
Figura 18 – Resultado da cronoamperometria do: aço 304 em solução 0,3 M de KOH, 25°C e -1,5 V.



Fonte: O autor, 2023

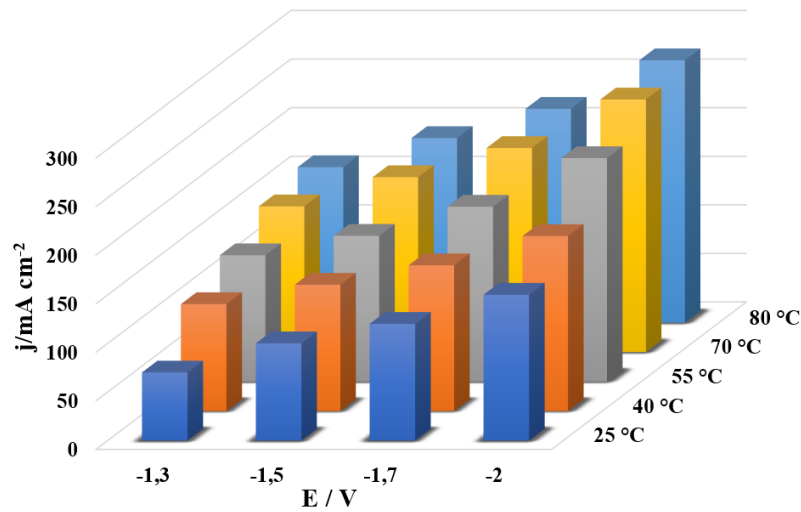
As Figura 19-21 mostram a influência do tipo de eletrodo na densidade de corrente em diferentes potenciais e com KOH 0,3 M. Como esperado, o aumento da temperatura e do potencial provoca um aumento sistemático na HER, observado pelos valores de densidade de corrente. O aço 304 apresentou valores de densidade de corrente de 90-370 mA cm⁻², o aço 316 L de 70-270 mA cm⁻² e o aço 430 de 160-510 mA cm⁻². O aço que apresentou melhor desempenho foi o aço 430 e esse resultado pode ser devido à ausência de Ni em sua estrutura. O Ni contido no aço inoxidável tem forte tendência a absorver átomos de hidrogênio no KOH para formar hidretos metálicos (NiH_x), especialmente em baixos valores de potencial. A presença de uma fase de hidreto de níquel no eletrodo pode gerar um par redox do tipo $1/xNiH_x + OH^- \leftrightarrow 1/xNi + H_2O + e^-$ tendo um potencial de equilíbrio mais catódico e, portanto, competitivo que o sistema H₂/H₂O, OH⁻ e dependente de x. Olivares-Ramírez *et al.* (2007) por outro lado encontraram melhor desempenho para o HER com soluções de KOH e eletrodo 304 em comparação aos eletrodos 316 L e 430, mas trabalhando com potencial de 4,7 V.

Figura 19 - Efeito do potencial e temperatura na densidade de corrente com o eletrodo de aço 304 e KOH.



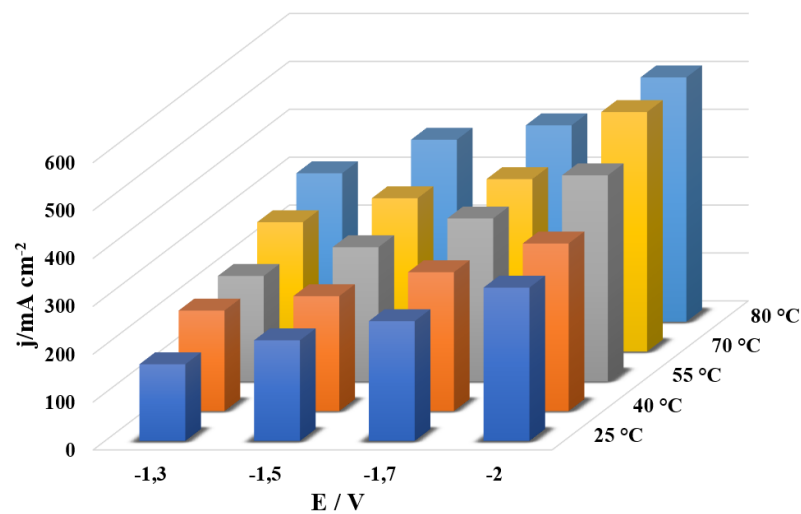
Fonte: O autor, 2023

Figura 20 - Efeito do potencial e temperatura na densidade de corrente com o eletrodo de aço 316 L e KOH.



Fonte: O autor, 2023

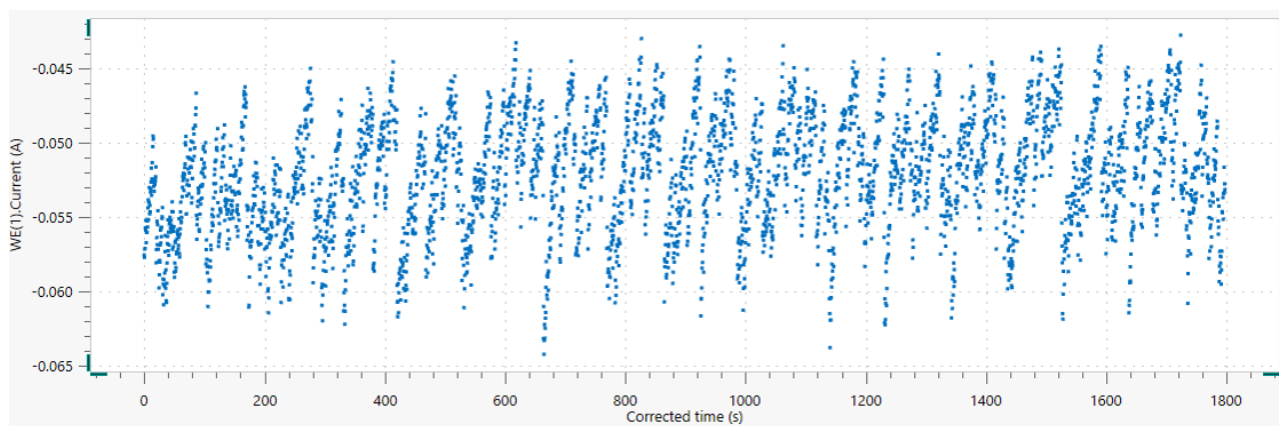
Figura 21 - Efeito do potencial e temperatura na densidade de corrente com o eletrodo de aço 430 e KOH.



Fonte: O autor, 2023

Os cátodos 304 e 316L foram avaliados quanto à produção de H₂ com as soluções de TEA-PS.BF₄ 0,1, 0,3 e 0,7 M. A Figura 22 exibe um perfil de cronoamperometria observado durante o processo de eletrólise com TEA-PS.BF₄ 0,1 M, 25°C e -1,3 V.

Figura 22 – Resultado da cronoamperometria do aço 304 em solução TEA-PS.BF₄ 0,1 M.

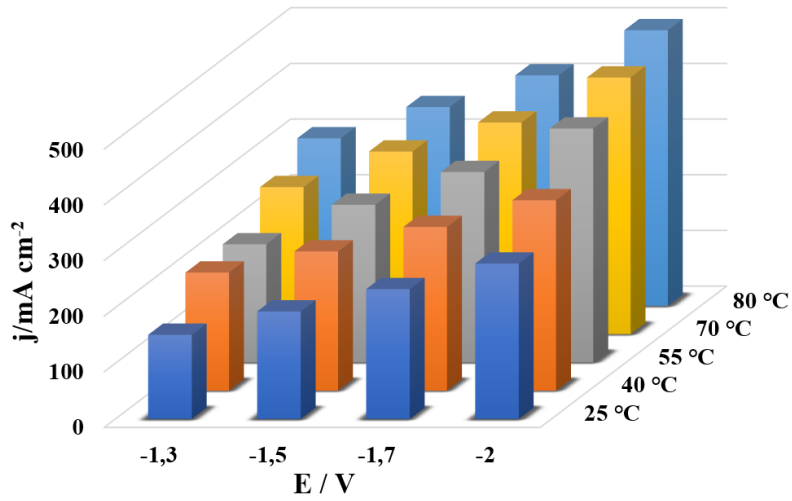


Fonte: O autor, 2023

Comparativamente à eletrólise com KOH 0,3 M, a solução de TEA-PS.BF₄ 0,1 M apresenta um tempo de retenção da bolha menor, na superfície do eletrodo, sendo um indicativo da pouca afinidade do gás com a superfície.

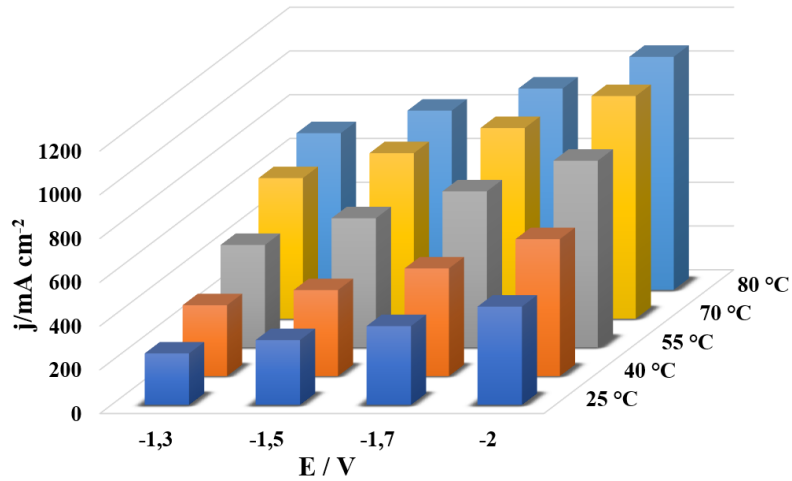
O TEA-PS.BF₄ é um líquido iônico zwitteriônico e seu uso como eletrólito produz melhora significativa no desempenho da reação de eletrólise. As Figuras 23-28 mostram a influência do potencial e da temperatura nas densidades de corrente consumidas nos aços 304, 316 L e 430 com as soluções de TEA-PS.BF₄ 0,1, 0,3 e 0,7 M. De forma semelhante ao ocorrido com a solução de KOH 0,3 M, os valores de densidade de corrente foram crescentes com o aumento do potencial e da temperatura. A -2,0 V, os sistemas que utilizam TEA-PS.BF₄ 0,3 M (Fig. 27) e KOH 0,3 M (Fig. 19) produziram densidades de corrente de 1144 e 370 mA cm⁻², respectivamente, com o eletrodo 304. Com o eletrodo 316 L, as densidades de corrente foram de 1065 e 270 mA cm⁻², respectivamente. Estes resultados sugerem que o TEA-PS.BF₄ melhora significativamente a produção de hidrogênio usando eletrodos de aço que são de baixo custo. O desempenho excepcional do TEA-PS.BF₄ comparado ao KOH utilizando outros eletrodos está bem documentado (FIEGENBAUM *et al.*, 2015; LIMA *et al.*, 2018). Autores indicam que esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que o TEA-PS.BF₄ quando dissociado forma canais para o transporte de o íon H₃O⁺, que facilita a eletrólise (ŁUCZAK *et al.*, 2008). As diferenças na densidade de corrente encontradas entre estes dois eletrodos, 304 e 316 L, com TEA-PS.BF₄ 0,3 M não foram significativas.

Figura 23 - Efeito do potencial e temperatura no eletrodo de aço inoxidável 316 L em solução 0,1 M de TEA-PS.BF₄



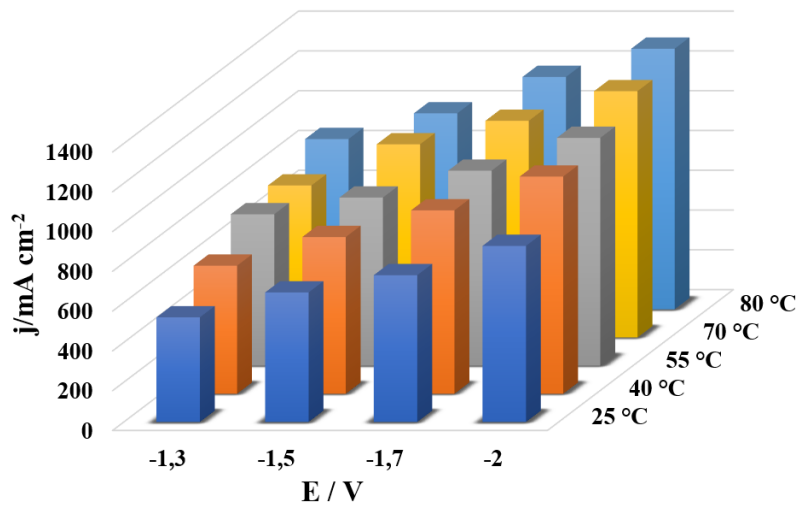
Fonte: O autor, 2023

Figura 24 - Efeito do potencial e temperatura no eletrodo de aço inoxidável 316 L em solução 0,3 M de TEA-PS.BF₄



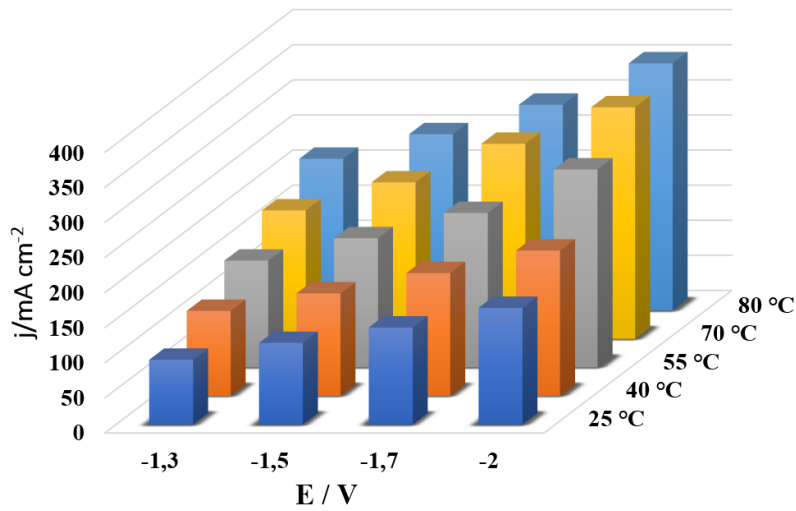
Fonte: O autor, 2023

Figura 25 - Efeito do potencial e temperatura no eletrodo de aço inoxidável 316 L em solução 0,7 M de TEA-PS.BF₄



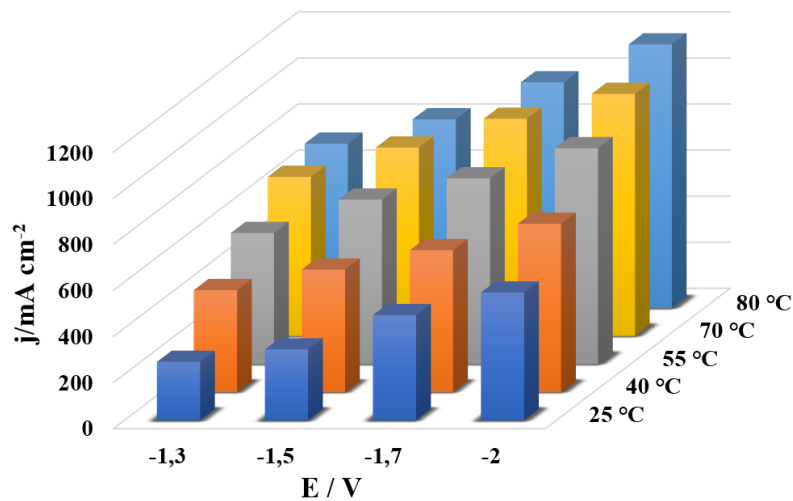
Fonte: O autor, 2023

Figura 26 - Efeito do potencial e temperatura no eletrodo de aço inoxidável 304 em solução 0,1 M de TEA-PS.BF₄



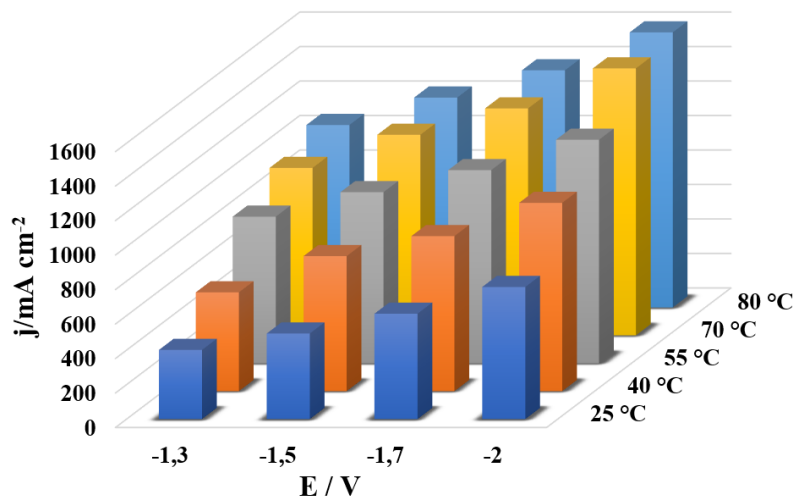
Fonte: O autor, 2023

Figura 27 - Efeito do potencial e temperatura no eletrodo de aço inoxidável 304 em solução 0,3 M de TEA-PS.BF₄



Fonte: O autor, 2023

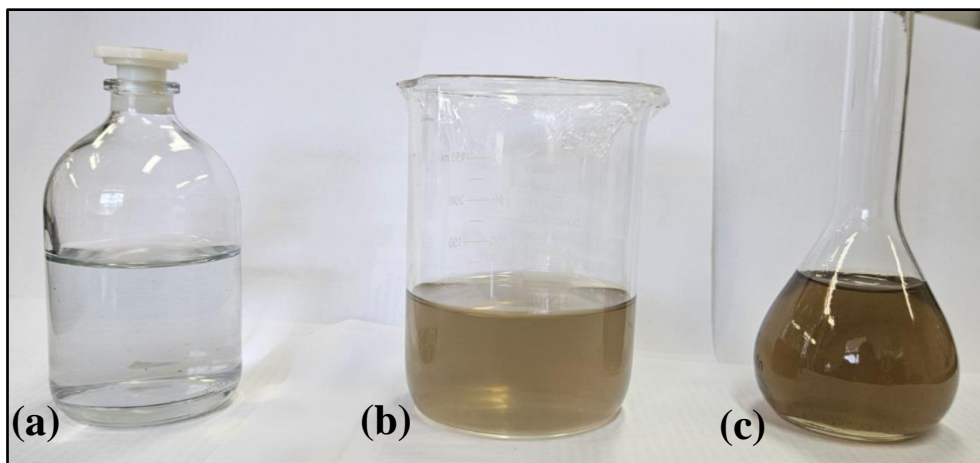
Figura 28 - Efeito do potencial e temperatura no eletrodo de aço inoxidável 304 em solução 0,7 M de TEA-PS.BF₄



Fonte: O autor, 2023

Embora estudos anteriores (FIEGENBAUM *et al.*, 2013; FIEGENBAUM *et al.*, 2015) indiquem excelente desempenho ao utilizar o aço 304 com TEA-PS.BF₄ 0,1 M, ao final da eletrólise, essa solução TEA-PS.BF₄ 0,3 M e aquela com 0,7 M ficaram escuras, indicando que o aço 304 sofreu corrosão e foi lixiviado para as soluções (Figura 29). Por outro lado, as soluções 0,1, 0,3 e 0,7 M TEA-PS.BF₄ permaneceram límpidas após a eletrólise quando utilizadas com o eletrodo 316 L, atestando a integridade do aço.

Figura 29 – Soluções de TEA-PS.BF₄ (a) 0,1 M, (b) 0,3 M (c) 0,7 M após eletrólise com aço inoxidável 304.



Fonte: O autor, 2023

Segundo Carbó (2008), em meios ácidos, os aços 316/316 L demonstram desempenho superior em termos de resistência à corrosão em comparação com os aços 304 e 306 L. Tal fenômeno é atribuído, principalmente, à adição do molibdênio (Mo) na estrutura do material. O Mo é introduzido no aço inoxidável para melhorar a resistência à corrosão por pites (corrosão localizada na superfície quando uma pequena área tem uma perda de material por passivação), uma vez que aumenta a espessura do filme passivo e diminui os sítios ativos (PADILHA e RIOS, 2002; CARDOSO, 2011). O aço inoxidável 316 L, por conter 2,5% de molibdênio em sua composição, exibiu notável resistência à corrosão ao ser submetido ao LI TEA-PS.BF₄, e uma redução de 5-20% na densidade de corrente quando comparado com o aço inoxidável 304 em elevadas concentrações do LI.

Outro elemento essencial para produção de hidrogênio em meios ácidos é a presença de níquel nos eletrodos. A incorporação do níquel ao aço inoxidável aumenta a ductilidade e a resistência à corrosão (CARBÓ, 2008). Assim, a melhor resistência à corrosão oferecida pelo eletrodo 316L pode ser atribuída à presença de Mo e Ni, com 2,5% e 12%, respectivamente, em sua estrutura em comparação ao aço 304, que possui apenas 9,25% de Ni.

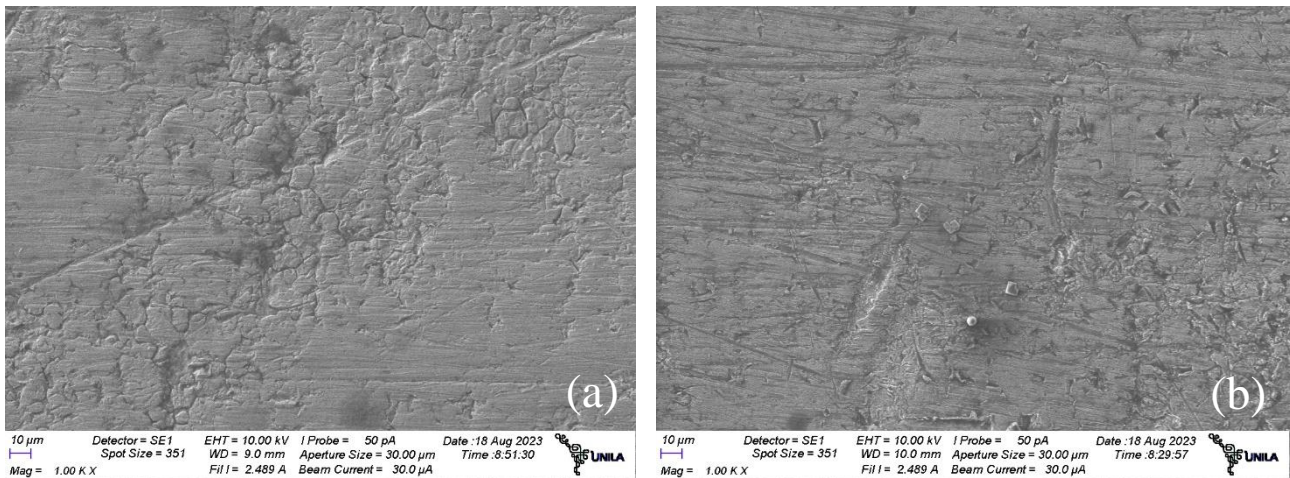
Ao contrário dos eletrodos 304 e 316L, o eletrodo 430 foi totalmente consumido durante a eletrólise, indicando que não é adequado para meio ácido. Conforme evidenciado na Tabela

2, a composição do aço inoxidável 430 revela uma concentração relativamente baixa de Ni e ausência de Mo.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS DE AÇO INOXIDÁVEL

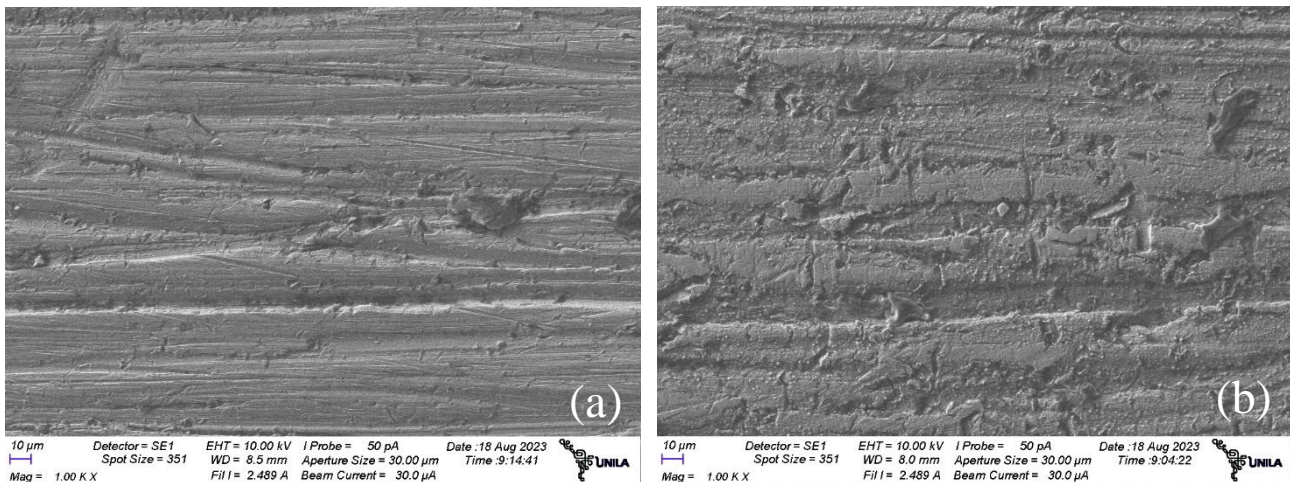
As superfícies dos eletrodos dos aços inoxidáveis 304 e 316 L foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), antes e após a eletrólise com KOH 0,3 M. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 30, 31 e 32.

Figura 30 - Micrografia da superfície do aço 304 (a) antes e (b) após a eletrólise em KOH 0,3 M.



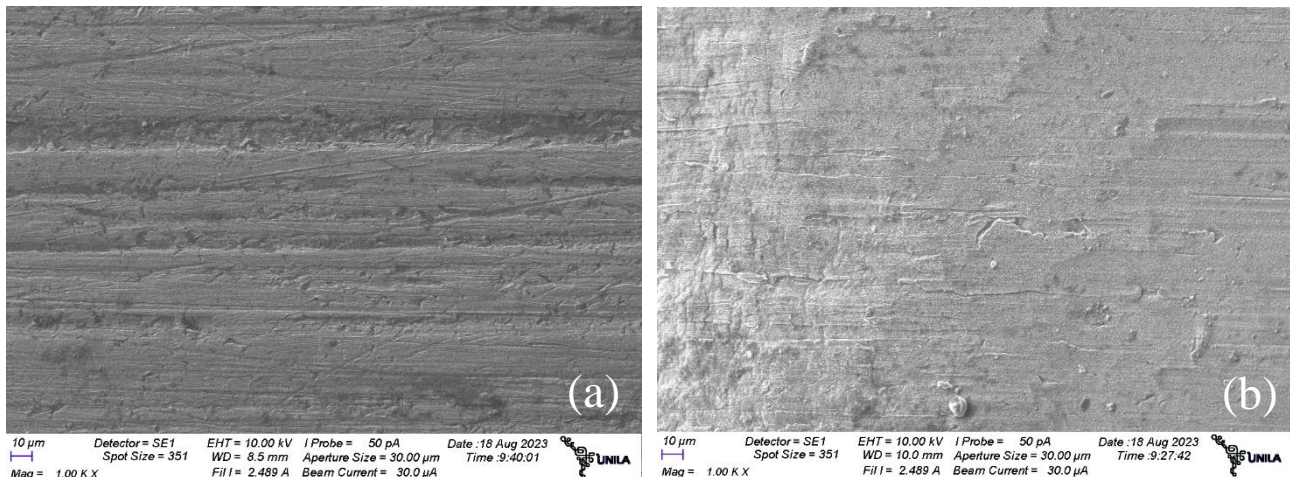
Fonte: O autor, 2023

Figura 31 - Micrografia da superfície do aço 316 L (a) antes e (b) após a eletrólise em KOH 0,3 M



Fonte: O autor, 2023

Figura 32 - Micrografia da superfície do aço 430 (a) antes e (b) após a eletrólise em KOH 0,3 M

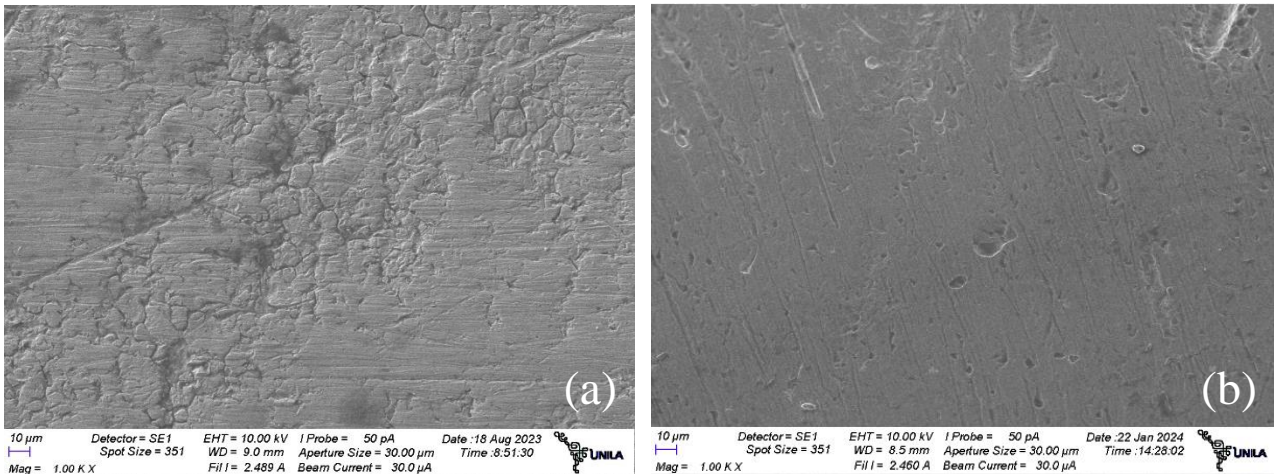


Fonte: O autor, 2023

O processo de corrosão e passivação do aço em meio alcalino é complexo e continua a ser objeto de estudos. A elevada resistência à corrosão dos aços inoxidáveis deve-se principalmente às camadas de óxido formadas nas suas superfícies, por esta razão a passivação é uma questão de considerável importância técnica e econômica. A resistência dos filmes passivos é determinada pela composição da liga, meio e condições em que é gerada, fazendo com que seja um processo muito complexo, ainda não completamente compreendido. Os aços aqui estudados apresentaram suaves mudanças nas suas superfícies, após a eletrólise com KOH 0,3M. De maneira preliminar, observa-se que os aços 304 e 430 parecem ter ficado, levemente, mais uniformes ou lisos enquanto o 316 apresentou um leve aumento na quantidade de ranhuras após as eletrólises. Quanto às suas composições, a presença de molibdênio, encontrado no aço 316 L, é amplamente reconhecida por seu efeito benéfico na resistência à corrosão (ABREU *et al.*, 2004). Outros metais como Ni e Cr também contribuem para coibir os processos oxidativos desses aços. É importante ressaltar que, embora observados sinais de corrosão nas amostras dos eletrodos de aço inoxidável em solução aquosa com 0,3 M de KOH, essa corrosão não ocorreu de forma acentuada no período estudado (20 horas), sugerindo que os materiais de aço inoxidável apresentam uma resistência considerável para as condições eletroquímicas impostas durante a eletrólise.

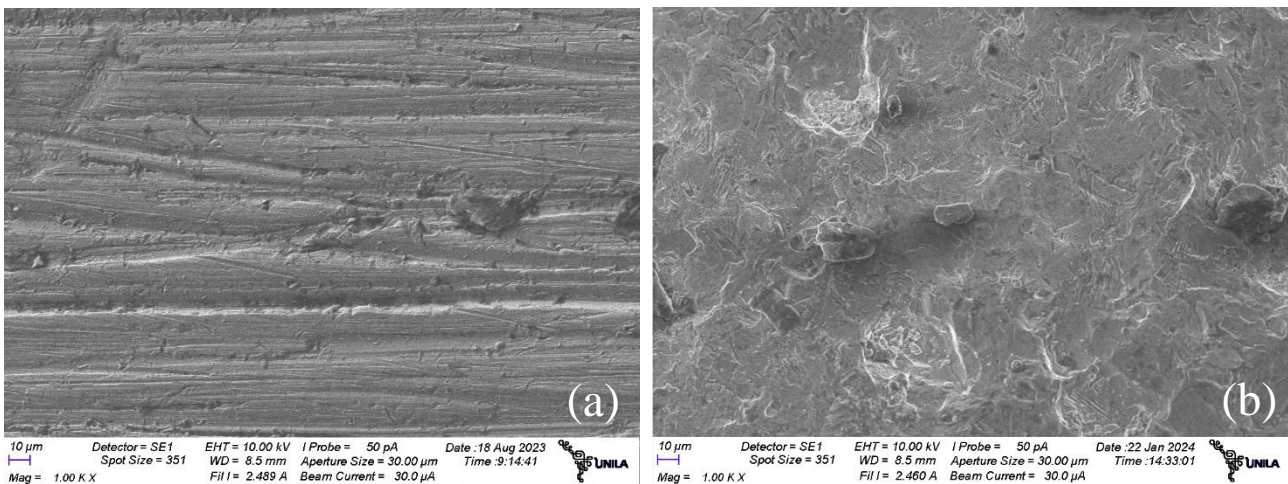
As superfícies dos eletrodos dos aços inoxidáveis 304 e 316 L também foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), antes e após a eletrólise com TEA-PS.BF₄ 0,7 M. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 33 e 34.

Figura 33 - Micrografia da superfície do aço 304 (a) antes e (b) após a eletrólise em TEA-PS.BF₄.



Fonte: O autor, 2023

Figura 34 - Micrografia da superfície do aço 316 L (a) antes e (b) após a eletrólise em TEA-PS.BF₄.



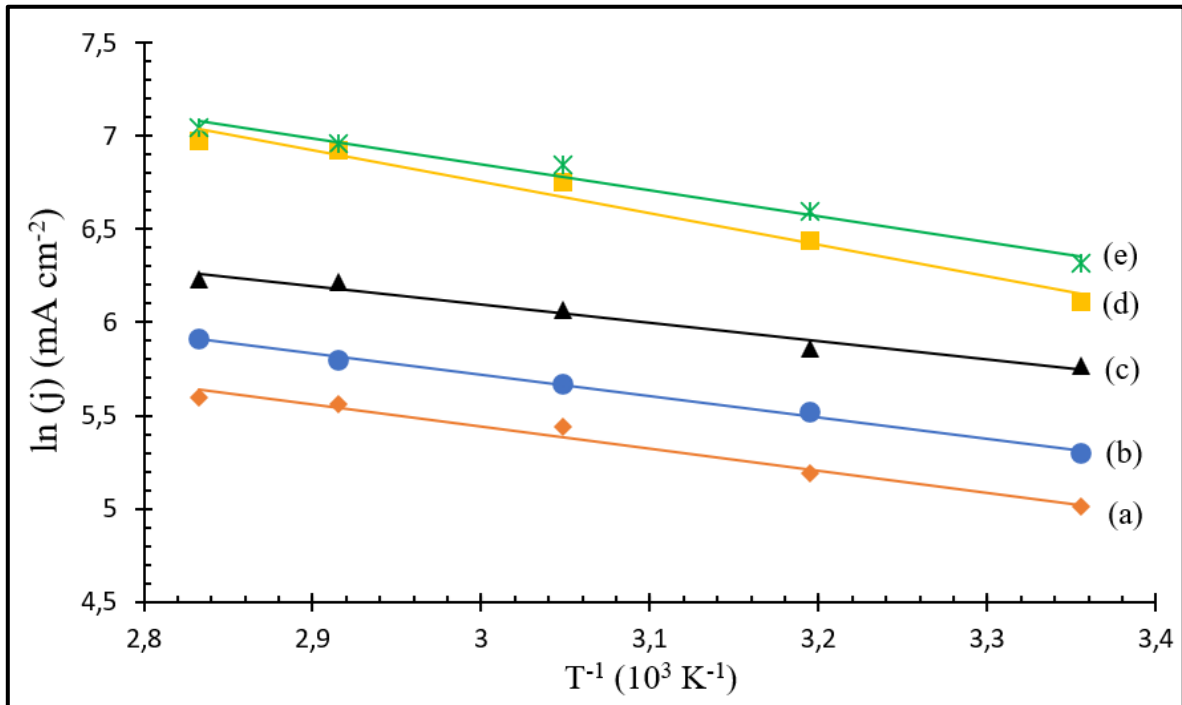
Fonte: O autor, 2023

A análise das imagens obtidas revela que as amostras apresentam um padrão semelhante de variação após serem submetidas a novos ensaios de eletrólise. Nota-se que a superfície do aço inoxidável 304 parece ter sofrido uma leve alteração, tornando-se mais uniforme, enquanto o aço inoxidável 316 L demonstrou um aumento na quantidade de ranhuras em sua superfície.

5.4. AVALIAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

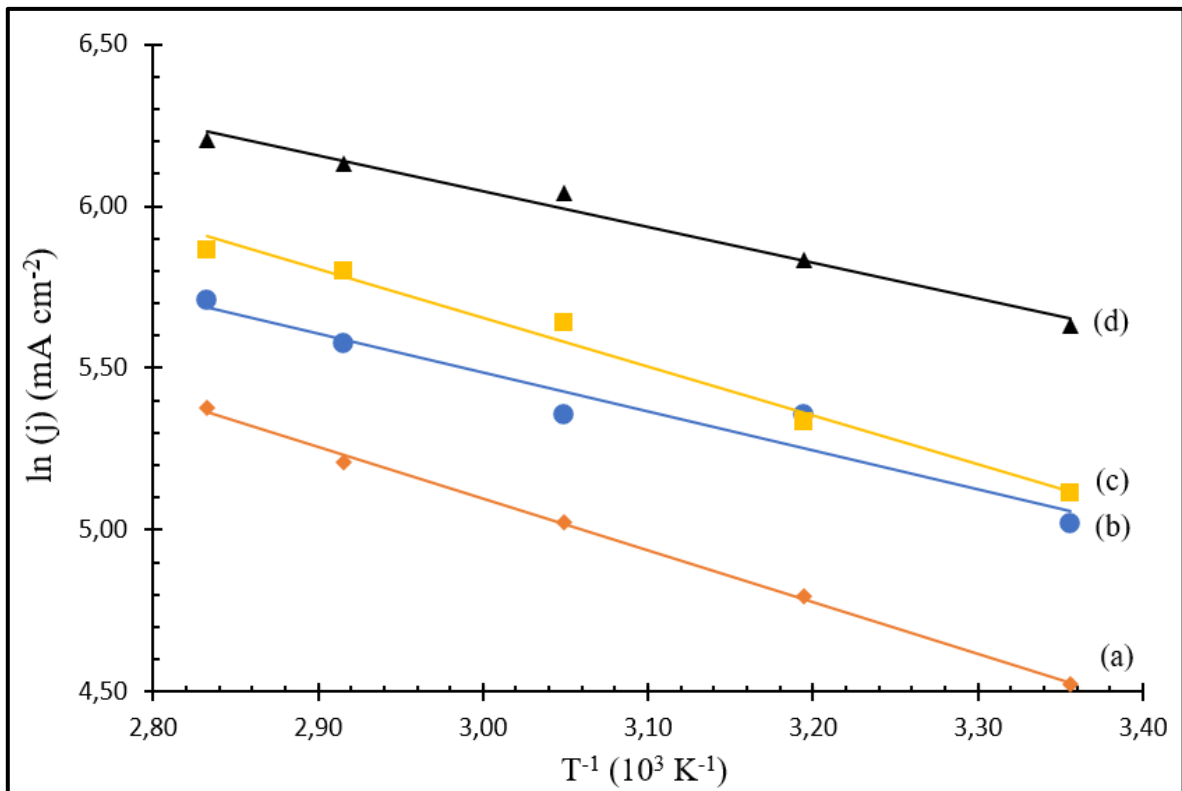
O efeito da temperatura na reação de produção de hidrogênio foi estudado em uma faixa de 25 a 80 °C. Este estudo empregou o LI TEA-PS.BF₄ como eletrólito, aplicando potenciais de -1,3 a -2,0 V, e considerando as diferentes concentrações, 0,1, 0,3 e 0,7 M. As Figuras 35, 36 e 37 apresentam os resultados obtidos.

Figura 35 – Efeito da temperatura na densidade de corrente à -2,0 V. (a) Aço 316 L em solução 0,3 M KOH; (b) Aço 304 em solução 0,3 M KOH; (c) Aço 430 em solução 0,3 M KOH; (d) Aço 316 L em solução 0,3 M TEA-PS.BF₄; (e) Aço 304 em solução 0,3 M TEA-PS.BF₄



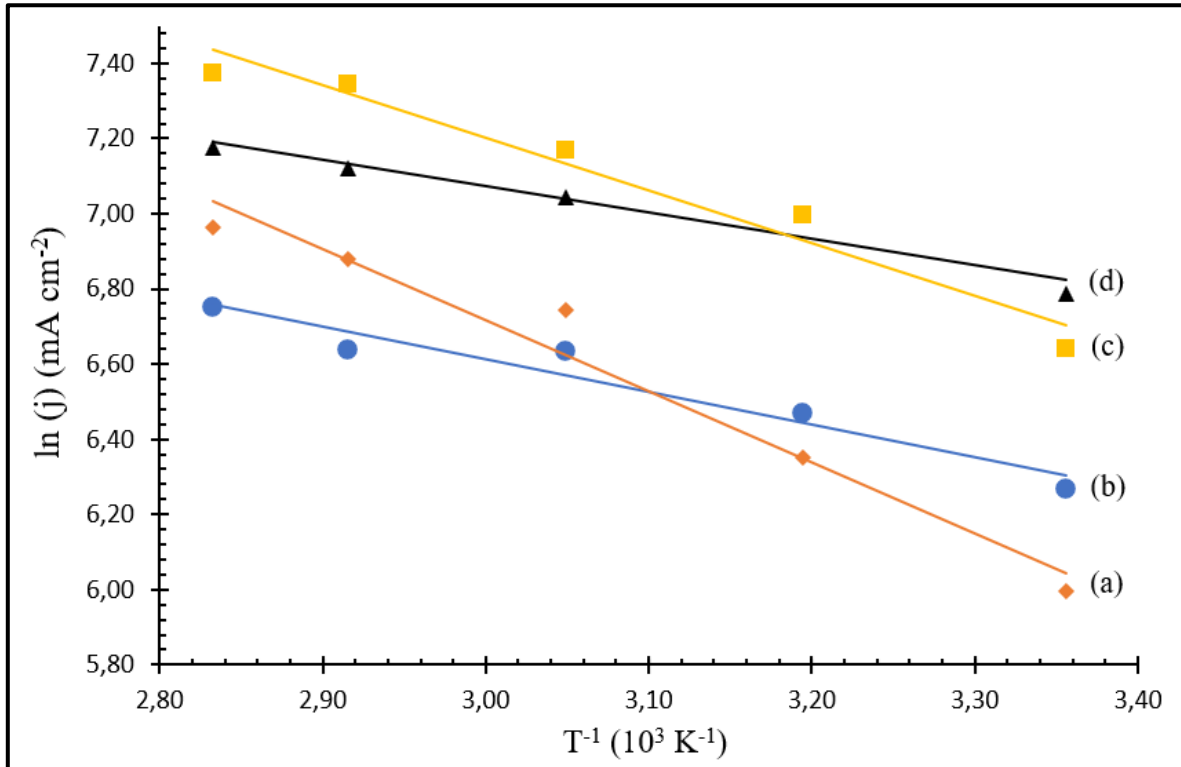
Fonte: O autor, 2023

Figura 36 – Efeito da temperatura na densidade de corrente em solução de 0,1 M de TEA-PS.BF₄. (a) Aço 304 à -1,3V; (b) Aço 316 L à -1,3V; (c) Aço 304 à -2,0 V; (d) Aço 316 L à -2,0V.



Fonte: O autor, 2023

Figura 37 – Efeito da temperatura na densidade de corrente em solução de 0,7 M de TEA-PS.BF₄. (a) Aço 304 à -1,3V; (b) Aço 316 L à -1,3V; (c) Aço 304 à -2,0 V; (d) Aço 316 L à -2,0V.



Fonte: O autor, 2023

O aumento da densidade de corrente com o aumento da temperatura pode ser observado para todas as soluções. A Figura 35 compara o efeito da temperatura na densidade de corrente quando o sistema é submetido a um sobrepotencial de -2,0 V. Neste caso, é evidenciado que as soluções contendo TEA-PS.BF₄ apresentam vantagem quando comparadas com a solução de KOH. Por outro lado, as Figuras 36 e 37 destacam as vantagens associadas à utilização do aço inoxidável 316 L. A menor inclinação das retas para o aço 316 L demonstra menores valores de energia de ativação para o sistema, o que resulta em uma redução no consumo de energia para a produção do H₂. Os resultados apontam que a E_a para o processo de eletrólise é influenciada tanto pelo sobrepotencial aplicado quanto pela concentração do LI, ou seja, quanto menor o sobrepotencial e maior a concentração do LI, menor será o valor da E_a. Além disso, menores valores de E_a são medidas atribuídas aos maiores volumes de H₂ produzidos.

A Tabela 5 apresenta os valores de E_a para os eletrodos 304, 316 L e 430 em cada solução de TEA-PS.BF₄ e KOH. Os valores de R² variaram de 0,90 a 0,99, demonstrando a boa aproximação dos gráficos de Arrhenius. O comportamento de Arrhenius foi indicado pela função linear de ln j e T⁻¹, onde o valor da energia de ativação do processo corresponde à inclinação da reta obtida vezes a constante geral dos gases.

Tabela 5 - Energia de ativação para diferentes eletrodos

	Aço 316 L				Aço 304				Aço 430			
	1,3 V	-1,5 V	-1,7 V	-2,0 V	-1,3 V	-1,5 V	-1,7 V	-2,0 V	-1,3 V	-1,5 V	-1,7 V	-2,0 V
KOH 0,3 M	13	11	10	10	13	10	10	10	10	9	8	8
TEA-PS.BF₄ 0,1 M	10	10	9	9	13	12	12	15	-	-	-	-
TEA-PS.BF₄ 0,3 M	18	17	16	14	16	16	13	12	-	-	-	-
TEA-PS.BF₄ 0,7 M	7	7	7	6	16	14	13	12	-	-	-	-

Fonte: O autor, 2023

Os valores de energia de ativação determinados mostraram-se distintos ao se empregar diferentes materiais como eletrodos, em soluções aquosas contendo 0,1, 0,3 e 0,7 M de TEA-PS.BF₄, sob uma polarização de -2,0 V. Para uma concentração inicial de 0,1 M TEA-PS.BF₄, utilizando o aço inoxidável 316 L como eletrodo de trabalho, a energia de ativação foi avaliada em 9 kJ mol⁻¹. Em contrapartida, ao empregar o aço inoxidável 304, a energia de ativação foi determinada como sendo 15 kJ mol⁻¹, nas mesmas condições de polarização. Aumentando a concentração do eletrólito para 0,7 M, observou-se uma redução nos valores de energia de ativação com o eletrodo de aço inoxidável 316 L, que apresentou uma energia de ativação de 6 kJ mol⁻¹, enquanto o aço inoxidável 304 registrou uma energia de ativação de 12 kJ mol⁻¹. A tendência de redução nos valores da E_a com o aumento da concentração, com aço inoxidável 316 L, pode ser atribuído a facilidade no transporte dos prótons em um meio organizado pelos LI. Neste caso parece haver um efeito sinérgico entre a ação catalítica do eletrodo e do eletrólito na reação. Por outro lado, o aumento da concentração do LI na solução com o aço inoxidável 304 não teve o mesmo efeito.

A análise dos resultados revela uma tendência geral: à medida que o potencial aplicado se torna mais negativo, ocorre uma redução na energia de ativação e um aumento na densidade de corrente para a produção de hidrogênio. Além disso, destaca-se que, para o aço 316 L em uma solução com 0,3 M de TEA-PS.BF₄, os valores de energia de ativação são significativamente altos, indicando uma elevada energia consumida durante o processo. Já para o aço 304, observa-se um padrão nos valores de energia de ativação, que se mantiveram entre 12 e 16 kJ mol⁻¹ para todas as concentrações avaliadas.

A literatura oferece uma variedade de valores de energia de ativação, os quais são determinados sob diferentes condições experimentais. Um estudo conduzido por Becker, Arguello e Padilha (2022) investigou a energia de ativação em uma solução contendo 0,1 M de TEA-PS.BF₄,

sob uma polarização de -2,0 V. O sistema experimental incluiu um contra-eletródo de platina, um fio de platina utilizado como eletródo quase-referência e cinco eletrodos de trabalho, a saber: platina (Pt), níquel (Ni), paládio (Pd), ouro (Au) e prata (Ag). Os resultados revelaram que os eletrodos de ouro, prata e platina demonstraram os melhores desempenhos, com energias de ativação de 5, 9 e 9 kJ mol⁻¹, respectivamente. Em outro estudo, conduzido por Souza *et al.* (2007), foi analisada a energia de ativação de eletrocatalisadores de platina e molibdênio em uma solução de LI BMI.BF₄ (10%), sob uma polarização de -1,7 V. Os resultados indicaram que o molibdênio apresenta uma melhor operação na eletrólise em temperatura ambiente, uma vez que sua energia de ativação foi de 9,22 kJ mol⁻¹, em comparação com os 23,4 kJ mol⁻¹ obtidos para a platina.

CONCLUSÕES

A produção de gás hidrogênio a partir da eletrólise da água foi investigada utilizando três materiais de aço inoxidável (304, 316 L e 430) como eletrodo de trabalho, em combinação com dois eletrólitos, sendo o hidróxido de potássio (KOH) e o LI TEA-PS.BF₄.

A caracterização do líquido iônico foi realizada por meio de espectros de infravermelho, onde foi possível verificar a formação de bandas de vibração que confirmaram a formação do TEA-PS.BF₄.

Os resultados da cronoamperometria apresentaram valores crescentes de densidade de corrente com o aumento do potencial e da temperatura. Na eletrólise com KOH 0,3 M, o aço 430 exibiu maior valores de densidade de corrente, atingindo 160-510 mA cm⁻². Todos os eletrodos mantiveram estabilidade utilizando KOH como eletrólito.

Em contrapartida, utilizando TEA-PS.BF₄ como eletrólito, observou-se que os aços 304 e 430 apresentaram grande degradação em meio ácido, não sendo indicados para esse processo. O melhor resultado foi encontrado com o aço 316 L, que se manteve estável para todas as concentrações do LI e obteve valores de densidade de corrente entre 151 e 1310 mA cm⁻².

Por fim, uma investigação do efeito da temperatura na reação de produção de hidrogênio demonstrou que, de maneira geral, à medida que o potencial aplicado se torna mais negativo, ocorre uma redução na energia de ativação e um aumento na densidade de corrente para a produção de hidrogênio. Sob uma polarização de -2,0 V e concentrações de 0,1 e 0,7 M de TEA-PS.BF₄, o aço inoxidável 316 L apresentou energias de ativação de 9 e 6 kJ mol⁻¹, respectivamente, enquanto o aço 304 registrou 15 e 12 kJ mol⁻¹, respectivamente. Um ponto de destaque aconteceu para a concentração de 0,3 M de TEA-PS.BF₄, onde ambos os aços apresentaram aumento em suas energias de ativação.

Constatou-se que a configuração ótima para a produção de hidrogênio ocorreu mediante a utilização do eletrodo de aço inoxidável 316 L em conjunto com uma solução de líquido iônico de TEA-PS.BF₄ a uma concentração de 0,7 M. Este procedimento demonstrou sua eficácia em condições de temperatura situadas entre 70 e 80 °C, associadas a um sobrepotencial de -2,0 V.

TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros a serem desenvolvidos a partir deste, podem-se sugerir os seguintes temas:

- Avaliar o tempo de permanência das bolhas na superfície dos eletrodos de aço inoxidável 304, 316 L e 430;
- Realizar os testes de impedância eletroquímica e de voltametria linear;
- Determinar os parâmetros cinéticos de Tafel;
- Avaliar a geração de H₂ utilizando diferentes eletrodos de aço inoxidável;
- Avaliar as alterações ocorridas nas soluções de TEA-PS.BF₄ após as eletrólises;
- Caracterizar o líquido iônico TEA-PS.BF₄ e seu precursor TEA-PS através da espectroscopia de ressonância magnética de próton (RMN).

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. M. *et al.* Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17–18, p. 3049–3056, jul. 2004.
- AJANOVIC, A.; SAYER, M.; HAAS, R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 57, p. 24136–24154, jul. 2022.
- ALBUQUERQUE, J. S. **Produção de energia elétrica a partir de um sistema integrado que utiliza hidrogênio como combustível**. 2019. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2019.
- AMARAL, L. *et al.* Electrochemistry of hydrogen evolution in ionic liquids aqueous mixtures. **Materials Research Bulletin**, v. 112, p. 407–412, abr. 2019.
- ARCOS, J. M. M.; SANTOS, D. M. F. The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production. **Gases**, v. 3, n. 1, p. 25–46, 3 fev. 2023.
- As Nações Unidas no Brasil – **Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. Disponível em: https://www.energypartnership.com.br/fileadmin/user_upload/brazil/media_elements/Mapeamento_H2_-_Diagramado_-_V2h.pdf. Acesso em: 26 agosto de 2023.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**, 7ª edição, Editora Bookman, Porto Alegre, 2018. (ISBN: 978- 85-8260-462-5).
- AVCI, A. C.; TOKLU, E. A new analysis of two phases flow on hydrogen production from water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 11, p. 6986–6995, fev. 2022.
- BECKER, M. R.; ARGUELLO, S.; PADILHA, J. Hydrogen production by water electrolysis using TEA.PS-BF₄ ionic liquid and alternative electrocatalysts. **International Journal of Advanced Engineering Research and Science**, v. 9, n. 9, p. 191–196, 2022.
- BOTTON, J. P. **Líquidos iônicos como eletrólitos para reações eletroquímicas**. 2007. 191 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- BRAGA, G. G. A. **Aspectos técnicos, econômicos e de sustentabilidade da produção de hidrogênio renovável**. 2015. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.
- CARBÓ, H. M. **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações**. 2008. Disponível em: inonx-apost-tec.pdf (guides.com.br). Acesso em: 29 agosto de 2023.
- CARDOSO, J. L. **Avaliação e comparação da resistência à corrosão por pites do aço super austeníticos AL 6XN PLUS™ e dos aços inoxidáveis austeníticos da série AISI 304 L, 316 L e 317 L**. 2011. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e ciência de materiais) – Universidade Federal do Ceará, 2011.
- CHEN, K. *et al.* Functions and performance of ionic liquids in enhancing electrocatalytic hydrogen

- evolution reactions: a comprehensive review. **RSC Advances**, v. 12, n. 30, p. 19452–19469, 2022.
- CHI, J.; YU, H. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 3, p. 390–394, mar. 2018.
- CHISHOLM, G. CRONIN, L. **Chapter 16 - Hydrogen From Water Electrolysis**. 2016.
- CLARO, P. B. O.; CLARO, D. P.; AMÂNCIO, R. Entendendo o conceito de sustentabilidade nas organizações. **RAUSP Management Journal**, v. 43, n. 4, art. 1, p. 289-300, 2008.
- DAVIS, J.R. **ASM Speciality Handbook Stainless Steels**, ASM International. 1994
- DÍAZ-COELLO, S. *et al.* WC modified with ionic liquids for the hydrogen evolution reaction in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 880, p. 114878, jan. 2021.
- ESTÊVÃO, T. E. R. **O Hidrogênio como combustível**. 2008. 113 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2008.
- FIEGENBAUM, F. *et al.* Electrocatalytic activities of cathode electrodes for water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid as electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 280, p. 12-17, abril 2015.
- FIEGENBAUM, F. *et al.* Hydrogen production by water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 243, p. 822–825, dez. 2013.
- FIEGENBAUM, F. **Novos líquidos iônicos para a produção de hidrogênio via eletrólise da água**. 2015. 134 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- Fisher. A. C. **Electrode Dynamics**. Oxford University Press. 1ª Edição, 1996.
- FRANCO, E. G. **Desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para células a combustível a membrana polimérica trocadora de protons**. 2005. 220 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005.
- 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.
- GIZ – GESELLSCHAFT FÜR INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT. **Mapeamento do setor de hidrogênio brasileiro**. Disponível em: https://www.energypartnership.com.br/fileadmin/user_upload/brazil/media_elements/Mapeamento_H2_-_Diagramado_-_V2h.pdf. Acesso em: 03 agosto de 2023.
- GUARIEIRO, L. *et al.* Technological Perspectives and Economic Aspects of Green Hydrogen in the Energetic Transition: Challenges for Chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, p. 844-869, 2022.
- HUA, W. *et al.* A review and perspective on molybdenum-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **Rare Metals**, v. 39, n. 4, p. 335–351, abr. 2020.

Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea). **ODS – Metas Nacionais dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável: Proposta de adequação.** Disponível em: https://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/8855/1/Agenda_2030_ods_metas_nac_dos_obj_de_desenv_susten_propos_de_adequa.pdf. Acesso em: 26 agosto de 2023

International Energy Agency (IEA). **World Energy Outlook 2022.** Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/830fe099-5530-48f2-a7c1-11f35d510983/WorldEnergyOutlook2022.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2023.

International Renewable Energy Agency (IRENA). **Energy Transition.** Disponível em: <https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Hydrogen>. Acesso em: 26 jan. 2023

KANADA, M. *et al.* The long-term impacts of air pollution control policy: historical links between municipal actions and industrial energy efficiency in Kawasaki City, Japan. **Journal of Cleaner Production**, v. 58, p. 92–101, nov. 2013.

KHOJASTEH, D. *et al.* Assessment of renewable energy resources in Iran; with a focus on wave and tidal energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 2992–3005, jan. 2018.

KLEIJN, R.; VAN DER VOET, E. Resource constraints in a hydrogen economy based on renewable energy sources: An exploration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 2784–2795, dez. 2010.

KUMAR, S. S.; HIMABINDU, V. Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 3, p. 442–454, dez. 2019.

KUMAR, S. S.; LIM, H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. **Energy Reports**, v. 8, p. 13793–13813, nov. 2022.

LIMA, D. W. *et al.* Influence of graphitic materials microstructure in the hydrogen evolution in aqueous solution of tetra-alkylammonium-sulfonic acid ionic liquid. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 3, p. 1239-1250, jan. 2018.

LIMA, D. W. *et al.* PtNi and PtMo nanoparticles as efficient catalysts using TEA-PS.BF₄ ionic liquid as electrolyte towards HER. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 9, p. 5676–5683, 2 mar. 2017.

LIMA, D. W. **Materiais eletrônicos à base de carbono para produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água em meio do líquido iônico TEA-PS.BF₄.** 2017. 152 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

LIU, Y. *et al.* Industrial stainless steel meshes for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Energy Storage**, v. 41, p. 102844, set. 2021.

ŁUCZAK, J. *et al.* Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 329, n. 3, p. 125–133, nov. 2008.

MARIC, R.; YU, H. Proton Exchange Membrane Water Electrolysis as a Promising Technology for Hydrogen Production and Energy Storage. Em: FEDORENKO, Y. (Ed.). **Nanostructures in Energy Generation, Transmission and Storage.** [s.l.] IntechOpen, 2019.

MAZLOOMI, S. K.; SULAIMAN, N. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 4257–4263, ago. 2012.

MIN, G.; CHOI, S.; HONG, J. A review of solid oxide steam-electrolysis cell systems: Thermodynamics and thermal integration. **Applied Energy**, v. 328, p. 120145, dez. 2022.

MORGANHO, R. J. P. **Hidrogénio como agente ativo na transição energética no contexto da REN**. 2020. 52 f. Dissertação (Mestrado em economia e gestão da ciência, tecnologia e inovação) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2020.

NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 46–52, mar. 2009.
NASSAR, E. Corrosion Behaviour of Some Conventional Stainless Steels at Different Temperatures in the Electrolyzing Process. **Energy Procedia**, 2016.

NATIVIDADE, F. P. **Influência do pH na síntese via polimerização em uma etapa de catalisadores de níquel suportados em YSZ aplicados na reação de reforma seca do metano**. 2017. 83f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco, 2017.

NECHACHE, A.; HODY, S. Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 111322, out. 2021.

OLIVARES-RAMÍREZ, J. M. *et al.* Studies on the hydrogen evolution reaction on different stainless steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3170–3173, out. 2007.

PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels. **ISIJ International**. v. 42, n. 4, p. 325–337, 2002.

PAIVA, S. S. M. **Produção de hidrogênio verde ambientalmente sustentável**. 2022. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

PALHARES, D. D. F. **Produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água e energia solar**. 2016. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

PALHARES, D. D. F. **Produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água e energia solar**. 2016. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

PANERO, S. Electrochemical theory | Thermodynamics. **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 1–7.

RAZA, A. *et al.* A review on the electrocatalytic dissociation of water over stainless steel: Hydrogen and oxygen evolution reactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, jun. 2022.

ROSEN, M. A. Issues, Concepts and Applications for Sustainability. **Glocalism: Journal of Culture, Politics and Innovation**, n. 3, 2018.

- SANTOS, D. M. F.; SEQUEIRA, C. A. C.; FIGUEIREDO, J. L. Hydrogen production by alkaline water electrolysis. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1176-1193, ago. 2013.
- SANTOS, F. M. S. M.; SANTOS, F. A. C. M. O. **Combustível “Hidrogênio”**. Disponível em: <http://www.ipv.pt/millennium/Millennium31/15.pdf>. Acesso em: 28 jan 2023.
- SKOOG, D. A. et al. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 596-621p.
- SOUZA, M. O. Ionic Liquids and Catalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 25, n. 12, p. 2140-2150, dez. 2014.
- SOUZA, R. F. *et al.* Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device. **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 2, p. 792–798, 10 fev. 2007.
- SOUZA, R. F. *et al.* Molybdenum electrodes for hydrogen production by water electrolysis using ionic liquid electrolytes. **Electrochemistry Communications**. v. 10, n. 11, p. 1673-1675, 2008.
- STRIELKOWSKI, W. Renewable energy sources, power markets, and smart grids. Em: **Social Impacts of Smart Grids**. Elsevier, 2020. p. 97–151.
- SULEMAN, F.; DINCER, I.; AGELIN-CHAAB, M. Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 21, p. 6976–6987, jun. 2015.
- TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 664–669, ago. 2005.
- URSUA, A.; GANDIA, L. M.; SANCHIS, P. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. **Proceedings of the IEEE**, v. 100, n. 2, p. 410–426, fev. 2012.
- VIDAS, L.; CASTRO, R. Recent Developments on Hydrogen Production Technologies: State-of-the-Art Review with a Focus on Green-Electrolysis. **Applied Sciences**, v. 11, n. 23, p. 11363, 1 dez. 2021.
- WALLACE, A. G.; SYMES, M. D. Water-Splitting Electrocatalysts Synthesized Using Ionic Liquids. **Trends in Chemistry**. v. 1, n. 2, p. 247–258, 2019.
- WENDT, H. *et al.* Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1066–1075, dez. 2005.
- WORLD COMISSION ON ENVIROMENTAL AND DEVELOPMENT (WCED). Our common future. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- YODWONG, B. *et al.* Proton Exchange Membrane Electrolyzer Modeling for Power Electronics Control: A Short Review. **C — Journal of Carbon Research**, v. 6, n. 2, p. 29, 9 maio 2020.
- ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 307–326, jun. 2010.

ZHANG, G. R.; ETZOLD, B. J. M. Ionic liquids in electrocatalysis. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 199–207, mar. 2016.

ZHANG, K. *et al.* Status and perspectives of key materials for PEM electrolyzer. **Nano Research Energy**, v. 1, p. e9120032, dez. 2022.