



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

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

**AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE LIGAS COMERCIAIS À BASE DE NÍQUEL
E FERRO PARA A REAÇÃO DE REDUÇÃO DE HIDROGÊNIO NA ELETRÓLISE**

MARIA CRISTINA SCARPARI

Foz do Iguaçu, Paraná

2025



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

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

**AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE LIGAS COMERCIAIS À BASE DE
NÍQUEL E FERRO PARA A REAÇÃO DE REDUÇÃO DE HIDROGÊNIO NA
ELETRÓLISE**

MARIA CRISTINA SCARPARI

Dissertação de Mestrado apresentada 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.

Área de concentração: Materiais e dispositivos para fontes de energia.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado.

Foz do Iguaçu, Paraná

2025

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

S286a

Scarpari, Maria Cristina.

Avaliação eletroquímica de ligas comerciais à base de níquel e ferro para a reação de redução de hidrogênio na eletrólise / Maria Cristina Scarpari. - Foz do Iguaçu, 2025.

66f.: il.


Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade.

Orientador: José Ricardo Cezar Salgado.

1. Hidrogênio. 2. Níquel. 3. Eletrólise. I. Salgado, José Ricardo Cezar.


Dissertação de Mestrado apresentada 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

Documento assinado digitalmente
 JOSE RICARDO CEZAR SALGADO
Data: 26/08/2025 14:54:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado

UNILA

Documento assinado digitalmente
 MARCIO DE SOUSA GOES
Data: 27/08/2025 17:09:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes

UNILA

Documento assinado digitalmente
 LILIANE CRISTINA BATTIROLA
Data: 26/08/2025 16:55:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Liliane Battirola

UNIOESTE

Foz do Iguaçu,
24 de abril de 2025

Dedico este trabalho a natureza que para mim é Deus, tudo isso é por ela, a mim mesma por nunca ter desistido, e aos meus pais por terem me dado a vida, onde mesmo sem muito estudo me incentivaram a estudar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador professor José Ricardo pela dedicação, paciência, em todos esses anos de parceria e trabalho, especialmente pela confiança neste trabalho que é significativo, por se tratar de um dos temas da sua própria dissertação de mestrado.

Ao Adalberto, por me ensinar como fazer pesquisa dando asas à imaginação e curiosidade, me desafiando a superar barreiras e me desenvolver nas dificuldades, cada momento no laboratório foi gratificante, e sua esposa pelas caronas para casa no final.

A empresa METALINOX pela doação das ligas de níquel, e ao ITAIPU PARQUETEC pelo auxílio na pesquisa.

Aos meus colegas de grupo de pesquisa, Jorge e Camila pelas risadas e companheirismo nas atividades desafiantes.

Ao Henrique pela valiosa ajuda no tratamento dos dados da pesquisa.

Ao técnico Luciano do laboratório do setor sul, pelo corte das ligas.

Ao Rocha do ITAIPU PARQUETEC., pelo trabalho manual de fabricação dos eletrodos.

A técnica Paula pelo auxílio nas soluções e demais suportes.

Ao Sandy e Ana Paula pela ajuda no DRX e MEV.

A minha irmã Ana Paula, pela ajuda nas correções, mesmo sem entender nada da pesquisa.

A minha psicóloga Dra. Cátia, pelo trabalho desses nove anos de análise, que me fazem ter a coragem de correr atrás dos meus sonhos.

Agradeço à Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico. chamada CP 02/2022 - Programa Mulheres Paranaenses: Empoderamento e Liderança - Nº MUL2022201000001 - Inovação de materiais eletrocatalíticos para as reações em eletrolisadores da água".

*“Viver é como andar de bicicleta. É
preciso estar em constante movimento
para manter o equilíbrio”
(Albert Einstein)*

SCARPARI, Maria Cristina. **Avaliação eletroquímica de ligas comerciais à base de níquel e ferro para a reação de redução de hidrogênio na eletrólise**. 2025. 64 f. Dissertação (Mestrado em Energia e Sustentabilidade) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, 2025.

RESUMO

Devido às mudanças climáticas, a descarbonização é imperativa. O Brasil possui 85% de sua matriz elétrica formada por energias renováveis e tem potencial para produzir hidrogênio verde. Um ponto de partida do incremento do hidrogênio verde, é através da substituição do hidrogênio cinza pelo verde. Neste contexto é possível iniciar a produção com materiais nacionais disponíveis utilizados em outros mercados. Pois é necessário baratear o processo de eletrólise, que se trata de um processo eletrointensivo, onde o custo do hidrogênio cinza é três vezes mais barato do que o hidrogênio verde atualmente. Sendo assim, é preciso investigar materiais com baixo custo para a produção de hidrogênio verde. Por esse motivo, foram utilizadas ligas comerciais de base ferro 316L e 316LMH, e de base níquel INCONEL625 e INCONEL718, para estudos de comportamento eletroquímico da reação de redução de hidrogênio na eletrólise alcalina. A célula eletroquímica foi composta por um eletrodo de trabalho, a partir de ligas comerciais, um contra eletrodo de fio de platina de 50 mm de comprimento por 2 mm de diâmetro, e um eletrodo de referência Hg/HgO, com eletrólito de NaOH 1 mol L⁻¹. Estudou-se através de técnicas eletroquímicas, como Voltametria Cíclica, Voltametria de Varredura Linear, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e curvas de Tafel a reação de redução de hidrogênio destas ligas. Utilizou-se um disco rotatório na rotação a 900 rpm e purga de gás nitrogênio por 20 minutos para retirada do oxigênio do meio eletrolítico. O disco rotatório foi utilizado para facilitar o desprendimento de bolhas de hidrogênio. A partir de varreduras lineares e voltametria cíclica foi possível analisar o comportamento eletroquímico de ligas comerciais, o que mostraram que as ligas a base de níquel apresentaram melhores respostas eletroquímicas do que as ligas a base ferro para a reação de redução de hidrogênio os dados obtidos das curvas de polarização sugerem diferenças significativas nas densidades de corrente entre as ligas estudadas. Para a liga INCONEL718, foram registrados valores de densidades de corrente superiores em comparação às outras ligas, de -6 mA cm⁻², indicando uma atividade eletroquímica mais elevada. A liga INCONEL 625 também demonstrou um comportamento promissor de e -8 mA cm⁻², com densidades de corrente favoráveis, enquanto a liga 316L apresentou resultados intermediários -2 mA cm⁻² e a 316LMH -0,3 mA cm⁻². A liga INOCENLE625 expõe uma resistência à transferência de carga de 370 Ω, o que é um valor cinco vezes menor que a resistência observada na liga 316LMH. Este trabalho, além de apontar uma melhor eficiência destas ligas comerciais à base de níquel na produção de gás hidrogênio, demonstrou uma alternativa de material interessante a ser estudado para aplicação industrial em curto prazo.

Palavras-chave: Hidrogênio; Níquel; Eletrólise; Energia; Eletroquímica; Ligas de níquel.

SCARPARI, Maria Cristina. Evaluación electroquímica de aleaciones comerciales a base de níquel y hierro para la reacción de reducción de hidrógeno en la electrólisis. 2025. 64 f. Disertación (Maestría en Energía y Sostenibilidad) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, 2025.

RESUMEN

Debido al cambio climático, la descarbonización es imperativa. Brasil cuenta con un 85 % de su matriz eléctrica compuesta por fuentes de energía renovables y tiene potencial para producir hidrógeno verde. Un punto de partida para el incremento del hidrógeno verde es a través de la sustitución del hidrógeno gris por el verde. En este contexto, es posible iniciar la producción con materiales nacionales disponibles que ya se utilizan en otros mercados. Es necesario abaratar el proceso de electrólisis, que es un proceso electrointensivo, donde actualmente el costo del hidrógeno gris es tres veces más bajo que el del hidrógeno verde. Por lo tanto, es preciso investigar materiales de bajo costo para la producción de hidrógeno verde. Por este motivo, se utilizaron aleaciones comerciales a base de hierro 316L y 316LMH, y a base de níquel INCONEL625 e INCONEL718, para estudios del comportamiento electroquímico de la reacción de evolución de hidrógeno en la electrólisis alcalina. La celda electroquímica estuvo compuesta por un electrodo de trabajo fabricado con aleaciones comerciales, un contraelectrodo de hilo de platino de 50 mm de longitud por 2 mm de diámetro, y un electrodo de referencia Hg/HgO, con un electrólito de NaOH 1 mol L⁻¹. La reacción de evolución de hidrógeno en estas aleaciones fue estudiada mediante técnicas electroquímicas como voltametría cíclica, voltametría de barrido lineal, espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de Tafel. Se utilizó un disco rotatorio a 900 rpm y purga con gas nitrógeno durante 20 minutos para eliminar el oxígeno del medio electrolítico. El disco rotatorio fue empleado para facilitar el desprendimiento de burbujas de hidrógeno. A partir de los barridos lineales y de la voltametría cíclica fue posible analizar el comportamiento electroquímico de las aleaciones comerciales, demostrando que las aleaciones a base de níquel presentaron una mejor respuesta electroquímica que las aleaciones a base de hierro en la reacción de evolución de hidrógeno. Los datos obtenidos de las curvas de polarización sugieren diferencias significativas en las densidades de corriente entre las aleaciones estudiadas. Para la aleación INCONEL718, se registraron valores de densidades de corriente superiores en comparación con las otras aleaciones, de -6 mA cm⁻², lo que indica una actividad electroquímica más elevada. La aleación INCONEL 625 también mostró un comportamiento prometedor de -8 mA cm⁻², con densidades de corriente favorables, mientras que la aleación 316L presentó resultados intermedios de -2 mA cm⁻² y la 316LMH de -0,3 mA cm⁻². La aleación INCONEL 625 exhibe una resistencia a la transferencia de carga de 370 Ω, un valor cinco veces menor que la resistencia observada en la aleación 316LMH. Este trabajo, además de señalar una mejor eficiencia de estas aleaciones comerciales a base de níquel en la producción de gas hidrógeno, demostró una alternativa interesante de material para ser estudiada con fines industriales a corto plazo. Este trabajo, además de señalar una posible eficiencia de estas aleaciones comerciales a base de níquel en la producción de gas hidrógeno, demuestra una alternativa interesante de material a ser estudiado para su aplicación industrial a corto plazo.

Palabras clave: Hidrógeno; Níquel; Electrólisis; Energía; Electroquímica; Aleaciones del níquel.

SCARPARI, Maria Cristina. Electrochemical evaluation of commercial nickel- and iron-based alloys for the hydrogen reduction reaction in electrolysis. 2025. 64 f. Dissertation (Master's in Energy and Sustainability) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, 2025.

ABSTRACT

Due to climate change, decarbonization is imperative. Brazil has 85% of its electricity matrix composed of renewable energy sources and has the potential to produce green hydrogen. A starting point for the increase in green hydrogen production is the substitution of gray hydrogen with green hydrogen. In this context, it is possible to begin production using nationally available materials already employed in other markets. It is necessary to reduce the cost of the electrolysis process, which is highly electricity-intensive, where the cost of gray hydrogen is currently three times lower than that of green hydrogen. Therefore, it is essential to investigate low-cost materials for green hydrogen production. For this reason, commercial iron-based alloys 316L and 316LMH, and nickel-based alloys INCONEL625 and INCONEL718 were used to study the electrochemical behavior of the hydrogen evolution reaction in alkaline electrolysis. The electrochemical cell was composed of a working electrode made from commercial alloys, a counter electrode of platinum wire (50 mm long and 2 mm in diameter), and a Hg/HgO reference electrode, with an electrolyte of 1 mol L⁻¹ NaOH. The hydrogen evolution reaction of these alloys was studied through electrochemical techniques such as cyclic voltammetry, linear sweep voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, and Tafel curves. A rotating disk at 900 rpm was used, with nitrogen gas purging for 20 minutes to remove oxygen from the electrolyte. The rotating disk helped in releasing hydrogen bubbles. Through linear sweeps and cyclic voltammetry, it was possible to analyze the electrochemical behavior of commercial alloys, demonstrating that nickel-based alloys exhibited better electrochemical performance than iron-based alloys for the hydrogen evolution reaction. The data obtained from the polarization curves suggest significant differences in current densities among the studied alloys. For the INCONEL718 alloy, higher current density values were recorded compared to the other alloys, at -6 mA cm⁻², indicating a higher electrochemical activity. The INCONEL 625 alloy also demonstrated promising behavior with -8 mA cm⁻², showing favorable current densities, while the 316L alloy showed intermediate results at -2 mA cm⁻² and the 316LMH at -0.3 mA cm⁻². The INCONEL 625 alloy exhibits a charge transfer resistance of 370 Ω, which is five times lower than the resistance observed in the 316LMH alloy. This work, besides pointing out better efficiency of these commercial nickel-based alloys in hydrogen gas production, demonstrated an interesting material alternative to be studied for industrial application in the short term. This work not only highlights the potential efficiency of commercial nickel-based alloys for hydrogen gas production but also presents them as an interesting material alternative to be studied for short-term industrial application.

Keywords: Hydrogen; Nickel; Electrolysis; Energy; Electrochemistry; Nickel alloys.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico da demanda energética até 2050.....	19
Figura 2 - Gráfico de Vulcano.....	25
Figura 3 - Eletrodos de disco rotatório de ligas comerciais	29
Figura 4 - Moeda da liga para caracterização por MEV/EDX	31
Figura 5 - Célula de vidro.....	32
Figura 6 - Célula eletroquímica.....	33
Figura 7 - Imagem da extrapolação das curvas de Tafel	35
Figura 8 - Metalografia das ligas a) 316L, b) 316LMH, c) INCONEL625 d) INCONEL718.	38
Figura 9 - Imagem da superfície das ligas, organizadas em formato 2 x 2 na ordem de leitura (erquerda para a direita, de cima para baixo): 316L, 316LMH, INCONEL625 e INCONEL718	39
Figura 10 - a) EDX ligas 316L, 316LMH, INCONEL625 e INCONEL625	40
Figura 11 - Difractometria ligas de níquel referência ICSD 36676 - Níquel.....	43
Figura 12 - Curvas de voltametria cíclica das ligas 316L, 316LMH, INCONEL625 e INCONEL625.....	44
Figura 13 - Curvas de voltametria de varredura linear obtidas para as ligas 316L, 316LMH, INCONEL625 e INCONEL625	46
Figura 14 - Curvas de Tafel para as ligas 316L, 316LMH, INCONEL625 e INCONEL625 ..	46
Figura 15 - Curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga 316LMH e zoom 500 x	51
Figura 16 - Liga 316LMH, EIE zoom 500X	51
Figura 17 - Curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga INCONEL625 e zoom 500 x	50
Figura 18 - Liga INCONEL625, espectroscopia de impedância zoom 500x.....	51
Figura 19 - Curvas de espectro de Impedância, simulação do circuito equivalente da liga 316LMH	57
Figura 20 - Curvas de espectro de Impedância, simulação do circuito equivalente da liga INCONEL625.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições químicas, comparativo	42
Tabela 2 - Tafel potencial ligas 316L, 316LMH, INCONEL625, INCONEL718	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX – Difração de Raios X

EDX – Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

ERH – Eletrodo Reversível de Hidrogênio

RRH – Reação de Redução de Hidrogênio

VC – Voltametria Cíclica

VVL – Voltametria de Varredura Linear

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$ – Grau Celsius

$H_a d_s$ – Hidrogênio adsorvido

Cdl – Capacitância da dupla camada

Cp – Pseudo-capacitância

Cr – Cromo

CO₂ – Dióxido de carbono

D – Diâmetro do cristalito

d – Distância interplanar

e⁻ – Elétron

E^o – Potencial

EMe-H – Energia de ligação metal-hidrogênio

Fe – Ferro

H₂ – Gás hidrogênio

$H_a d_s$ – Hidrogênio adsorvido

j_0 – Densidade de corrente de troca

KeV – Quiloelétron-volt

kx – Número de onda na direção x

log(j_0) – Logaritmo da densidade de corrente de troca

mA/cm² – Miliampere por centímetro quadrado

Mo – Molibdênio

Ni – Níquel

O – Oxigênio

OH⁻ – Hidróxido

Pt – Platina

Rp – Pseudo-resistência

R_s – Resistência ôhmica (resistência não compensada) da solução

Rct – Resistência de transferência de carga

V – Volts

β – Largura total à meia altura (FWHM)

θ – Ângulo de Bragg

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 ENERGIA E MUDANÇAS CLIMÁTICAS	19
2.2 ECONOMIA DO HIDROGÊNIO VERDE	20
2.2.1 Hidrogênio e eletrólise da água alcalina	22
2.2.2 Reação de redução de hidrogênio.....	23
2.3 CATALISADORES E LIGAS METÁLICAS COMERCIAIS	26
3 OBJETIVOS	28
3.1 OBJETIVO GERAL.....	28
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
4 METODOLOGIA.....	29
4.1 PREPARO DOS ELETRODOS E COMPOSIÇÃO DAS LIGAS	29
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA	29
4.2.1 Metalografia	30
4.2.2 MEV/ EDX	30
4.2.3 Difração de raio X	31
4.3 CÉLULA ELETROQUÍMICA	31
4.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)	32
4.5 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR (VVL) E IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) E TAFEL	33
4.6 POTENCIAL DE HIDROGÊNIO.....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	37
5.1.1 Metalografia	37
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	39
5.1.3 Energia dispersiva de raios X.....	40
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	42
5.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA	44
5.4 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR	45
5.5 TAFEL.....	47
5.6 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	50
5.7 IMPEDÂNCIA ANÁLISE DO EQUIVALENTE	55

6 CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

Devido ao aumento populacional aliado ao desenvolvimento tecnológico da sociedade moderna, há um aumento na demanda de energia para suprir as necessidades básicas da sociedade (Obada, 2024). A demanda por recursos naturais cresce e ao mesmo tempo, a disponibilidade destes diminui, sendo atualmente comum vermos algumas nações com a demanda de energia excedendo sua capacidade de produção (Deng *et al.*, 2024).

Aliado a este fato, vivemos em uma sociedade dependente dos combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural, que tradicionalmente fornecem energia. O que leva a degradação ambiental e redução de recursos naturais, tendo por consequência o aquecimento global.

Nesse sentido, é necessária uma transição energética para reduzir as emissões atmosféricas causadoras do aquecimento global. Atualmente, o gás hidrogênio se destaca como uma opção limpa e renovável de vetor energético, sendo versátil e aplicável em diversos setores, assim como o petróleo. O gás hidrogênio pode ser produzido por diferentes fontes, como as energias renováveis (Hassan *et al.*, 2024).

Em uma escala mundial, o hidrogênio vem sendo apontado como possível alternativa para a descarbonização, podendo ocupar setores industriais atualmente dependentes dos combustíveis fósseis. No Brasil, devido a sua matriz predominantemente renovável, este cenário é ainda mais expressivo, podendo o país ocupar uma posição de protagonismo e até de liderança (Garlet *et al.*, 2024).

Com várias formas de obtenção, uma das mais sustentáveis para se produzir hidrogênio é por meio da eletrólise da água. Porém, uma produção eficiente e sustentável depende de variáveis, como o tipo de eletrolisador, eletrólito, eletrodos, assim como a fonte de energia e os parâmetros eletroquímicos (Benghanem *et al.*, 2024).

Os eletrolisadores são classificados conforme seu eletrólito, temperatura de operação e estado físico. Atualmente têm-se eletrolisadores do tipo alcalino, membrana de troca de prótons, óxido sólido, e membrana de troca de ânions. A temperatura de operação de cada eletrolisador varia, com eletrolisadores que operam na faixa dos 80 °C sendo considerados de baixa temperatura, e os de alta temperatura operam em cerca de 500 °C. Cada eletrolisador se encaixa em uma determinada demanda, sendo as variáveis o custo, operação, impacto ambiental, recursos energéticos, capacidade de manutenção, e treinamento (Montezuma; Deus, 2023).

Para uma ampla aplicação de eletrolisadores capazes de operar em diversos setores industriais, é atraente um produzido com materiais baratos, não preciosos, acessíveis e com alta eficiência, especialmente na reação de redução de hidrogênio (RRH). Para isto, estudos têm se dedicado à produção de catalisadores baratos e alternativos, que produzem mais hidrogênio consumindo menos energia (Anwar *et al.*, 2021).

A platina tem o melhor desempenho em célula de eletrólise alcalina, devido à sua melhor resposta eletrocatalítica na RRH. Porém, ela é escassa e nobre, não sendo viável economicamente. Como alternativa, têm-se os metais não nobres, como os Fe, Ni, Cu, Mo e W, que têm se mostrado promissores como catalisadores na RRH (Minke *et al.*, 2021).

A produção de eletrocatalisadores por meio de ligas constituídas desses metais é interessante, pois assim é possível utilizar as diferentes características catalíticas desses metais em uma única liga. As ligas que contêm níquel junto a outros metais, como molibdênio, ferro, cobalto e cobre, têm obtido um bom desempenho em catalisadores para a RRH, devido a uma melhor resposta eletrocatalítica em células alcalinas (Anwar *et al.*, 2021).

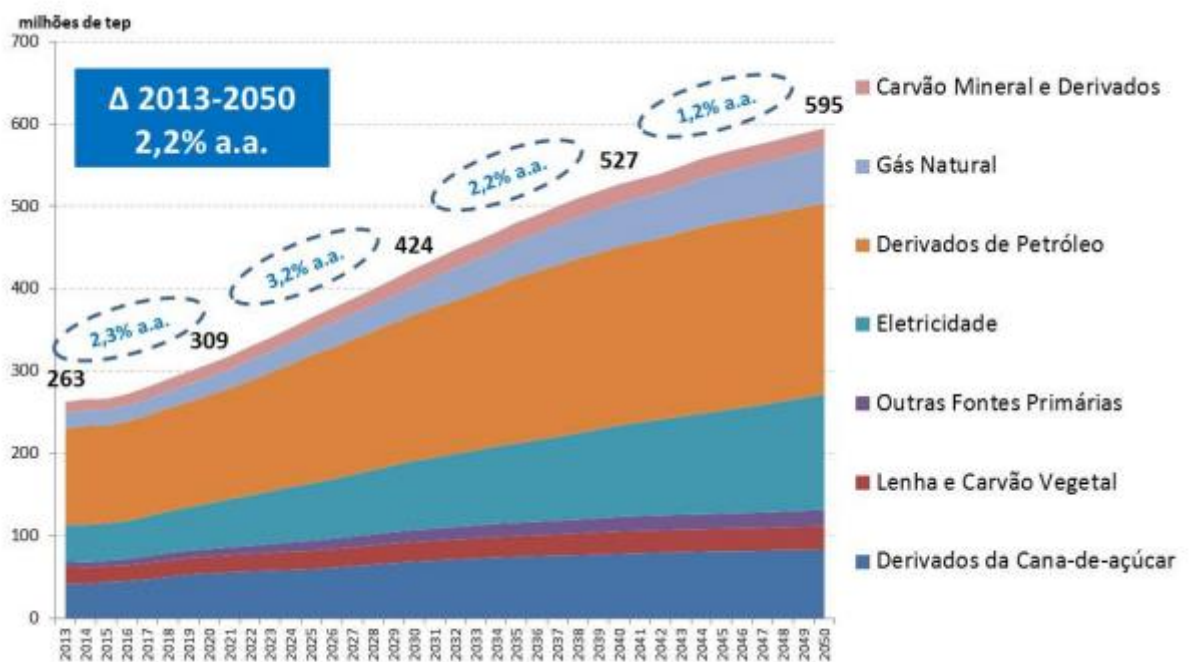
A produção de materiais com base nesses metais em laboratório, para catalisadores RRH, muitas vezes, é custosa e não replicável industrialmente por motivos econômicos. Sendo assim, é vantajoso usar produtos comerciais disponíveis no mercado, como ligas comerciais à base de níquel, como por exemplo, a INCONEL 625 e INCONEL 718, que são ligas contendo níquel e outros metais, aplicadas em outros setores industriais. Sendo assim, este trabalho pretende analisar o desempenho eletrocatalítico de eletrodos produzidos por ligas metálicas à base de níquel e ferro, comerciais, fornecidas pela empresa METALINOX, para a RRH.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ENERGIA E MUDANÇAS CLIMÁTICAS

A demanda energética, cada vez mais crescente na vida moderna, consome e já consumiu grande parte dos recursos naturais da Terra, desrespeitando as leis da natureza ao agir de maneira independente a elas (EPE, 2016). No centro desta questão, estão os combustíveis fósseis, responsáveis tanto pelo desenvolvimento tecnológico da humanidade quanto pelas consequências oriundas do uso irresponsável desta matéria-prima, o que se denomina aquecimento global (Wiltgen, 2024). Na Figura 1 é possível ver a estimativa da demanda energética no Brasil até 2050.

Figura 1 - Gráfico da demanda energética até 2050



Fonte: EPE, 2016.

O apego à vida moderna às atuais fontes energéticas dependentes dos combustíveis fósseis são um obstáculo para a transição energética, entretanto a permanência está levando todos a mercê de uma quase inevitável “crise energética”, consequente da continuidade do uso dos combustíveis fósseis, e sua disponibilidade finita, que o tornará escasso futuramente, e caro, o que leva as nações à crises financeiras (Wiltgen, 2024).

Atualmente, há sinais claros das mudanças climáticas, e refletem o uso desenfreado dos recursos naturais, da obtenção de energia a base de combustíveis fósseis, usos inadequados

da terra, onde a sociedade leva um modelo de vida incoerente às finitudes dos recursos naturais da terra. As consequências dessas ações não são justas em termos de causa e efeito, pois vê-se que as nações que mais poluíram e poluem, degradando o meio ambiente, não são as que estão mais vulneráveis aos eventos das mudanças climáticas (IPCC, 2023).

Em termos técnicos, os responsáveis pelo aumento da temperatura global, são os gases do efeito estufa (GEE), em especial o metano (CH_4), que é originado da decomposição da matéria orgânica, e o gás carbônico (CO_2), oriundo principalmente da queima de combustíveis fósseis. A análise estatística é alarmante referente ao aumento da temperatura global, tendo a faixa dos últimos 21 anos (2000-2021) um aumento de aproximadamente $0,99\text{ }^\circ\text{C}$, o que é elevado em comparação a 1850-1900. Nem em 2000 anos houve uma elevação na temperatura global como a demonstrada nos últimos 50 anos (IPCC, 2023).

A atividade antropogênica é responsável pela elevação da temperatura, assertivamente em torno de $0,8$ a $1,3\text{ }^\circ\text{C}$, com a melhor estimativa em $1,07\text{ }^\circ\text{C}$, em que o valor em consequência dos gases do efeito estufa misturados de forma homogênea elevaram a temperatura global em $1,0 - 2,0\text{ }^\circ\text{C}$. Já as causas naturais contribuíram com a elevação de $\pm 0,1$ (IPCC, 2023).

Os valores em concentração dos GEE encontrados na atmosfera são originários desde 1750, onde os sumidouros terrestres e oceânicos absorveram cerca de 56 % por ano das emissões lançadas na atmosfera. Em 2019, detectou-se 410 partes por milhão de CO_2 , 332 partes por bilhão de NO_2 , tendo ainda concentrações de ozônio troposférico (O_3), e gases halogênicos, e um assombroso aumento, nos últimos 800 mil anos, nas concentrações atmosféricas de NH_4 e N_2O (IPCC, 2023).

2.2 ECONOMIA DO HIDROGÊNIO VERDE

Tendo o hidrogênio como uma molécula abundante, geralmente ligada a outros elementos, como hidrocarbonetos e na água, sendo este raro de ser encontrado na forma de gás hidrogênio puro. Existem muitas formas de obtenção do gás hidrogênio (H_2) de forma pura e gasosa, sendo desde de formas ambientalmente amigáveis, como em formas que emitem os GEE.

Estas formas de obtenção são caracterizadas de diferentes maneiras, e ainda não há um padrão internacional referente a isso. No Brasil, por exemplo, o Congresso Nacional aprovou em 28 de novembro de 2023 o Marco Legal do Hidrogênio, que incentiva a pesquisa e o desenvolvimento de hidrogênio sem a comum caracterização por cores, definindo-o em hidrogênio de baixa emissão de carbono e em hidrogênio de alta emissão de carbono. O

primeiro é aquele que a sua produção emite até 4 kg CO₂eq/ H₂, análise resultante de todo o seu ciclo de vida; o segundo, com alta emissão de carbono, aquele que transcende este valor. O hidrogênio de baixo carbono engloba tanto o hidrogênio verde, oriundo da eletrólise da água através de uma fonte de energia renovável, quanto o hidrogênio verde musgo, produzido através dos biocombustíveis (Mattos, 2023).

O desenvolvimento da matriz elétrica brasileira nos últimos anos coloca o país em vantagem para a produção de hidrogênio verde, especialmente pela existência de recursos renováveis abundantes. Porém, a eletrólise da água atualmente é mais rara quando comparada a produção do hidrogênio cinza, sua eficiência também precisa ser melhorada, pois até 35% da energia utilizada no processo se perde na forma de calor, além dos custos elevados com a purificação da água e processamento do hidrogênio (ABIHV, 2023).

Em uma revisão da literatura, Lima Filho (2024) aponta que atualmente a maior parte do hidrogênio produzido é o cinza, a partir da reforma do gás natural, processo que emite GEE, principalmente o CO₂, responsável pela emissão de 5 a 20% das emissões das refinarias (Lima Filho, 2024). Para que então ocorra a imersão do gás hidrogênio de uma maneira que seja viável economicamente, e que este seja competitivo frente ao hidrogênio cinza, é preciso que os custos relacionados a sua cadeia produtiva sejam equiparados em um primeiro momento (Lopes, 2023).

Atualmente, o custo para a produção do hidrogênio cinza custa em média U\$S 2/kg, e o hidrogênio verde U\$S 6/kg, um valor três vezes maior em comparação (Chiappini, 2024). Para se alcançar esta equiparidade nos preços, é necessário que ocorra um barateamento dos custos de produção do hidrogênio verde, em especial aos relacionados à operação dos eletrolisadores para valores inferiores a 1000 U\$S/kW, atrelado a um menor custo da energia elétrica que seja inferior a 15 U\$/ MWh, cujo o fator de utilização corresponde a 95 %. Focar na exportação para mercados, como a União Europeia, também favorecem esta transição, visto que estes mercados são escassos em gás natural, e possuem custos mais elevados para produzir hidrogênio cinza (Lopes, 2023).

Sendo assim, em termos de descarbonização, é visto que a transição energética dos combustíveis fósseis esbarra na questão econômica, mesmo que se saiba que o hidrogênio verde é mais sustentável. Deve se iniciar esta transição por meio da substituição do hidrogênio cinza, atualmente utilizado, pelo hidrogênio verde. Para que tal fato ocorra, é necessário o implemento de marcos legais, subsídios fiscais, além de investimentos privados, colocando o hidrogênio verde como uma commodity, como já ocorre com os demais combustíveis. Por fim, será apenas

através da pesquisa científica, que a produção de eletrolisadores de alto rendimento, através de materiais não preciosos como níquel com baixo custo, que a inserção do hidrogênio verde como uma alternativa energética se tornará prática (Almeida *et al.*, 2019).

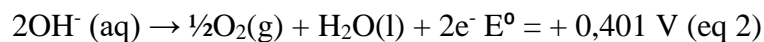
2.2.1 Hidrogênio e eletrólise alcalina da água

A eletrólise alcalina é uma tecnologia de respeitada maturidade industrial para a produção de hidrogênio, ela é fundamentada na imersão de dois eletrodos em uma solução alcalina, geralmente KOH (hidróxido de potássio).

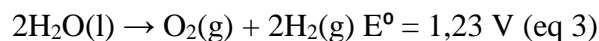
A eletrólise alcalina acontece através da passagem de uma corrente elétrica, que provoca uma reação de óxido-redução e a quebra da molécula de água, quando na presença de um eletrodo, formando assim os gases hidrogênio e oxigênio. No cátodo, acontece a RRH e formação do gás hidrogênio, e no ânodo, a formação do gás oxigênio e reação de oxidação da água, conforme Equação 1.



Já no ânodo, ocorre a formação do gás oxigênio através do hidróxido.



Por fim, obtém-se a equação global, que é o conjunto de ambas as semirreações descritas acima.

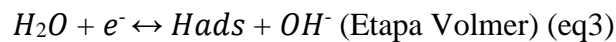


Somando os potenciais de ambas as equações e semirreações, chega-se ao sobrepotencial, pontuando assim a necessidade teórica de no mínimo o fornecimento de 1,23 V de diferença de potencial para a ocorrência da reação global da eletrólise alcalina. Porém, na prática, existem fatores que ocasionam a necessidade da existência de um sobrepotencial, sendo estes, a difusão, a mobilidade dos íons, o transporte de massa, os fenômenos da superfície do eletrodo, como a formação de bolhas, causando assim a existência de um sobrepotencial para o início da reação global e o aumento da quantidade de energia para cerca de 1,48 V (Brauns; Turek, 2020).

2.2.2 Reação de redução de hidrogênio

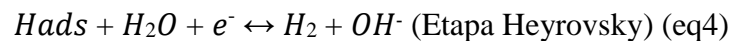
O mecanismo RRH em eletrólitos alcalinos ocorre em até três etapas de reações elementares, descritas a seguir:

A primeira é a etapa Volmer, em que ocorre a divisão da molécula da água e absorção de hidrogênio na superfície do eletrodo.



Já na segunda etapa, tem-se dois processos possíveis, assim como a ocorrência de ambos, sendo elas:

Heyrovsky é um processo eletroquímico, onde acontece a produção de hidrogênio.



Na etapa Tafel, também ocorre a formação de gás hidrogênio, assim como na Heyrovsky, mas por meio de um processo químico.



Segundo a literatura, obtém-se sobrepotenciais mais baixos quando a RRH acontece através da ocorrência da etapa Volmer, seguida da ocorrência em paralelo das etapas Heyrovsky e Tafel (Jakysi *et al. apud* Duroviky, 2021).

O gráfico de Volcano segue o princípio de Sabatier, descreve a relação entre a densidade de corrente de troca (j_0), que fornece informações a respeito da atividade catalítica para RRH, demonstra a força de ligação metal-hidrogênio (E_{Me-H}). A velocidade da RRH depende da forma que o hidrogênio se liga a superfície do metal, o que é denominado de energia de adsorção (H_{ads}) (Tek, 2021).

Cada metal tem sua energia de adsorção com hidrogênio (H_{ads}) o que o gráfico de Volcano demonstra por meio do princípio de Sabatier, que descreve a funcionalidade de um eletrocatalisador heterogêneo é dependente do hidrogênio ligado ao metal não estar nem fortemente nem fracamente adsorvido a superfície do metal, pois quando muito adsorvido ele possui dificuldade de sair da superfície. Já se estiver com adsorção fraca ele demora para se fixar na superfície do metal, sendo em ambos casos a reação de RRH lenta (Tek, 2021).

Considerando a velocidade da reação como dependente deste equilíbrio, metais nobres como a platina aparecem no topo deste gráfico, por apresentar melhor eficiência para a RRH, pois a platina possui uma ligação ideal com o hidrogênio, resultando em uma taxa de reação alta, possuindo menor sobrepotencial, e considerado como o metal mais eficiente e estudado nesta área (Tek, 2021).

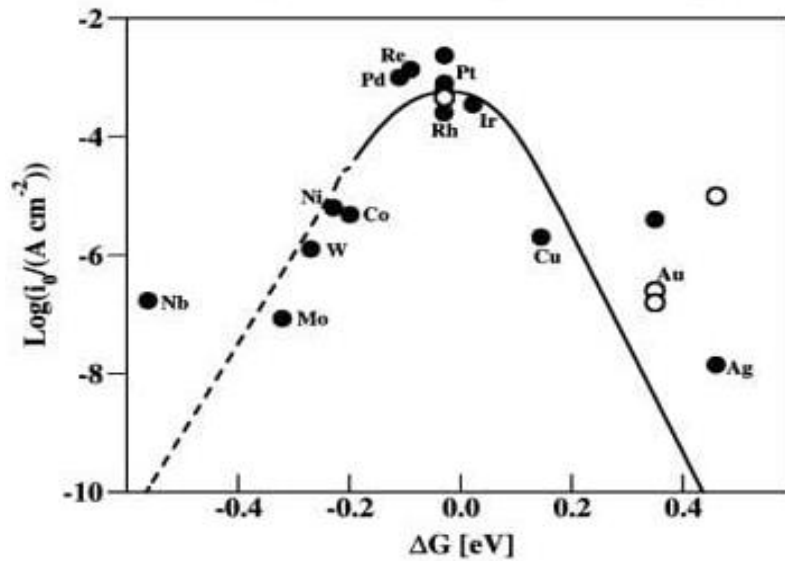
Assim a adsorção de hidrogênio no eletrodo constituído desses metais forma gás hidrogênio de maneira eficiente. Com a curva de Vulcano tem-se os metais que possuem fraca ligação com a adsorção de hidrogênio, limitando assim a adsorção de hidrogênio na superfície do eletrodo, e quais metais possuem forte ligação, o que dificulta a dessorção do gás hidrogênio (Skúlason *et al.*, 2010).

Outros metais como ródio (Rh) e irídio (Ir) também se aproximam desse comportamento ideal. Já metais como chumbo (Pb) e tálio (Tl), com ligações muito fracas, ou tântalo (Ta) e titânio (Ti), com ligações muito fortes, apresentam baixa atividade catalítica. No gráfico de Vulcano, o níquel (Ni) está localizado à esquerda do topo, próximo de metais como cobalto (Co) e ferro (Fe). Isso indica que o níquel tem uma energia de ligação com o hidrogênio um pouco menor que a ideal, ou seja, ele não retém o hidrogênio com a força ideal, mas ainda consegue realizar a reação com desempenho relativamente bom (Skúlason *et al.*, 2010).

Sua densidade de corrente de troca ($\log(j_0)$) é moderada, o que significa que ele apresenta uma atividade catalítica intermediária comparado à platina (Pt), que está no topo do gráfico com a maior eficiência, o níquel é menos ativo, mas ainda é considerado um dos catalisadores não-nobres mais promissores para a reação de RRH, especialmente por ser barato, abundante e resistente (Skúlason *et al.*, 2005).

O gráfico de Vulcano está representado na Figura 2.

Figura 2 - Gráfico de Vulcano



Fonte: Skúlason *et al.* (2010).

Porém, estudos práticos comprovam as limitações no princípio de Sabatier descritos nesta curva, por nem sempre ser preciso quanto ao comportamento real destes metais na ligação com o hidrogênio (Sapountzi, 2017; Quaino *et al.*, 2014; Zepadjanin *et al.*, 2016). Especificamente os metais pertencentes ao lado direito da curva, visto que ela apresenta a dependência real da densidade da corrente de troca para a RRH em função da força de ligação entre o metal e o hidrogênio. Isso ocorre devido a formação de óxidos, que formam uma camada na superfície dos eletrodos destes metais, o que não produz o contato direto do hidrogênio adsorvido com a superfície do catalisador, visto que o princípio de Sabatier lida diretamente apenas com a força de ligação de hidretos na superfície destes metais (Sapountzi, 2017; Quaino *et al.*, 2014; Zepadjanin *et al.*, 2016).

O gás hidrogênio produzido via eletrólise consome grande quantidade de energia elétrica, sendo, por este fato, informações catalíticas referentes a RRH importantes, pois é através deste conhecimento que se permite estudar materiais com melhor eficiência no processo de produção de hidrogênio (Qadeer *et al.*, 2024).

Os metais nobres são conhecidos e descritos na literatura com ótima eficiência para a RRH e produção de gás hidrogênio, mas estes materiais são escassos e caros, o que dificulta a implementação da eletrólise para produção de hidrogênio industrialmente. Como alternativa, o estudo da RRH em outros metais, mais baratos e abundantes, é um caminho promissor para barateamento desta tecnologia, por meio da elucidação de seu comportamento eletroquímico na eletrólise alcalina (Colli *et al.*, 2019).

2.3 CATALISADORES E LIGAS METÁLICAS COMERCIAIS

Eletrocatalisadores para a eletrólise alcalina baseados em metais não nobres se apresentam como promissores para a aplicação em escala industrial para a produção de hidrogênio de baixo carbono, sendo a única alternativa viável atualmente. Ligas de base ferro são consideradas interessantes para estudos sobre a RRH, devido a seu custo baixo, e fácil disponibilidade no mercado, além de serem fabricadas a partir da reciclagem do aço (Durovick, 2020).

As ligas do Instituto Americano do Ferro e do Aço (AISI, do inglês, *American Iron and Steel Institute*), como as ligas 316L e 316LMH, pertencentes ao grupo dos aços inoxidáveis, são amplamente utilizadas no Brasil, o fator está em suas características mecânicas de resistência à corrosão. Sua composição química é de Fe, Cr, Ni, Mo, que as classificam como ligas austeníticas. Também apresentam boa resistência a água doce, e a água do mar, utilizada pelas indústrias farmacêuticas, do petróleo, tanques de transporte de líquidos de alto efeito corrosivo, além de serem 100% recicláveis, sendo, assim, interessantes para estudos eletroquímicos na RRH alcalina (Metalinox, 2024).

Outras ligas metálicas não nobres, e mais amplamente utilizadas em estudos para a RRH alcalina, são os catalisadores de base níquel, também por apresentarem boa resistência a corrosão no meio alcalino e em ambientes de elevada temperatura, sendo apontados pela literatura como promissores para a RRH (Tang *et al.*, 2016).

Ao adicionar outros metais como o Co, Mo, e Fe, pode-se adicionar novas propriedades ao Níquel puro, alterando a configuração eletrônica, adsorção e dessorção de hidrogênio, além de sua cinética eletroquímica (Uillal; Hedge, 2014).

Devido a este fato, ligas de níquel comerciais se apresentam como promissoras, pelas suas características em atender as necessidades da eletrólise alcalina, já que estas ligas apresentam bom desempenho em ambientes que necessitam de aplicações de alto desempenho (Metalinox, 2024).

A fabricação de ligas a base de níquel em diferentes combinações é facilitada, pois este metal é facilmente manipulado junto a demais metais, como o Cr, Cu e Fe. O níquel é encontrado de maneira abundante na natureza, sendo suas ligas amplamente utilizadas em diversos setores da indústria, e em processos químicos, pois ambientes agressivos e com altas temperaturas necessitam de materiais com as características das ligas de base níquel para atender aos parâmetros e possuir longevidade de operação (Metalinox, 2024).

É devido a estas características que as ligas de níquel e demais elementos combinados são utilizados em turbinas geradoras de energia, turbinas de gás de aeronaves, medicina e até em sistemas nucleares geradores de energia. Um exemplo destas ligas, são as INCONEL625 e INCONEL718, onde a composição elementar da liga INCONEL625 é, Ni, Fe, Cr, Mo e Nb, caracterizando essa liga com excelente aplicação em ambientes corrosivos e de fadiga, ideal para operar sob tensão, como exemplo em um eletrolisador alcalino. Esta liga segue a norma ASTM B637 e demais normas da indústria de óleo e gás. Já a liga INCONEL718 apresenta composição de Ni, Fe, Mo, Nb, Ti e Al, sendo indicada para ambientes que operem em altas temperaturas de até 700 °C (Metalinox, 2024).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho eletrocatalítico de ligas comerciais contendo ferro e níquel para a RRH durante a eletrólise alcalina da água.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Produzir e avaliar morfológicamente e eletroquimicamente eletrodos de disco rotatório das ligas comerciais 316L, 316LMH, INCONEL625 e INCONEL718 para a RRH.

Caracterizar com técnicas físico-químicas, através da difração de raios X (DRX), microscópio eletrônico de varredura (MEV), espectroscopia de raios X (EDX) e metalografia.

Estudar o comportamento eletroquímico através das técnicas de voltametria de varredura linear (VVL), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), voltametria cíclica (VC) e curvas de Tafel.

Demonstrar eletroquimicamente a viabilidade da implementação de estudos sobre ligas comerciais a base de níquel para a produção de hidrogênio de baixo carbono industrialmente.

4 METODOLOGIA

4.1 PREPARO DOS ELETRODOS E COMPOSIÇÃO DAS LIGAS

As ligas utilizadas no trabalho foram doadas pela empresa METALINOX, sendo estas as ligas 316L e 316LMH, que são ligas à base de ferro, e as ligas INCONEL625 e INCONEL718, que são ligas à base de níquel.

As ligas foram usinadas com auxílio de um torno mecânico localizado ao laboratório setor sul da UNILA, e embutidas com solda em tarugos de teflon com rosca fêmea, com auxílio do ITAIPU PARQUETEC. Produzindo, assim, eletrodos de disco rotatório, como representado Figura 3. Os tarugos foram usinados até o diâmetro de 4 mm e embutidos em teflon com área geométrica de 0,16 cm nas ligas 316L e INCONEL625 e 0,19 cm nas ligas 316LMH e INCONEL718.

Figura 3 - Eletrodos de disco rotatório de ligas comerciais



Fonte: Autoria própria (2024).

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA

As composições e superfície das ligas foram estudadas através da técnica de caracterização metalográfica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia de dispersão de raio X (EDX) e difração de raios X (DRX). As ligas foram caracterizadas para a obtenção de informações acerca da composição, morfologia e orientação cristalográfica. As técnicas empregadas foram realizadas nos laboratórios da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, unidade ITAIPU PARQUETEC.

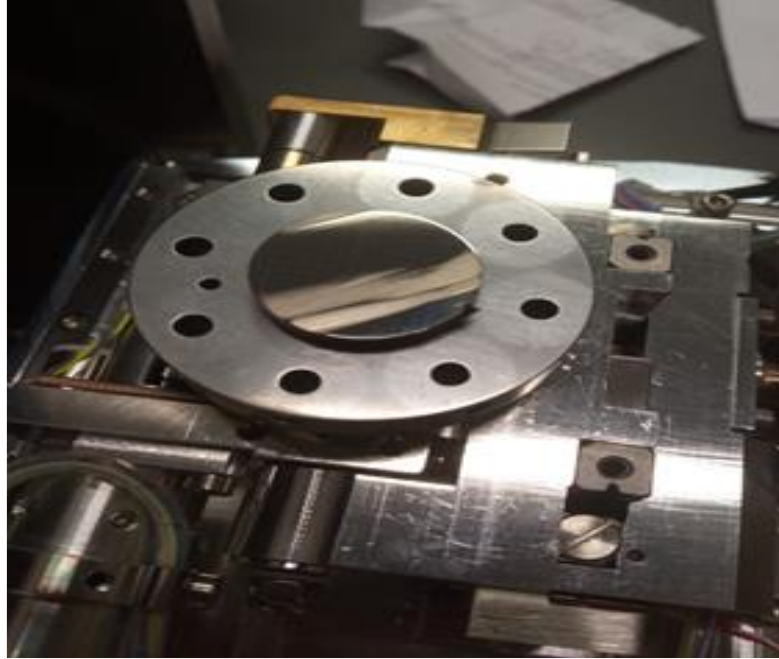
4.2.1 Metalografia

A análise mecanográfica ocorreu com auxílio dos monitores do laboratório de metalografia da Unioeste, unidade ITAIPU PARQUETEC, primeiramente lixou-se progressivamente a superfície das ligas com lixas da água na ordem decrescente 400, 600, e 1000 para promover um acabamento cada vez mais fino. Após o lixamento realizou-se o ataque químico, com o reagente Kalling 2, que é composto por CuCl_2 (1,5g) HCl (100 mL) e 100 mL de etanol, com diferentes tempos de ataque, como 5 s, 10 s, 60 s, 180 s e 600 s. A análise ocorreu com o auxílio de um microscópio eletrônico da marca Olympus.

4.2.2 MEV/ EDX

Por meio da microscopia eletrônica de varredura da marca ZEIS, modelo EVO-MA10, operando com tensão de feixe de elétrons de 10,00 KV.0, com um aumento de 5 kx, em uma área de 10 μm , verificou-se a morfologia das ligas. Para estas análises, cortou-se as ligas em moedas de aproximadamente 2 mm como demonstrado na Figura 4.

Figura 4 - Moeda da liga para caracterização por MEV/EDX



Fonte: A autoria própria (2024).

4.2.3 Difração de raio X

O estudo da difração de raios X ocorreu sobre as mesmas moedas das ligas, sendo realizada no aparelho PANalytical, modelo Empyrean, operando a 40 kV de potencial e 20 mA de corrente, onde a análise aconteceu através de um modo de varredura contínua de 5° a 100° (2 θ).

4.3 CÉLULA ELETROQUÍMICA

A célula eletroquímica é constituída por três eletrodos, sendo este um de trabalho, contendo os eletrodos de disco rotatório (EDR) das ligas metálicas, o eletrodo de referência sendo de mercúrio, óxido de mercúrio (Hg/HgO, OH⁻ 1 mol L⁻¹), e o contra eletrodo de platina. A célula é um recipiente próprio que foi fabricado, e possui saída separada para os gases formados na reação. Como demonstrada na Figura 5.

Figura 5 - Célula de vidro



Fonte: Autoria própria (2024).

Os eletrodos de trabalho foram lixados manualmente com lixas d'água de granulometrias 220, 320, 400, 600 e 1200, utilizando-se água ultrapura. Em seguida foi feito polimento em uma flanela com alumina $< 1 \mu\text{m}$, até o espelhamento da superfície total do eletrodo, sendo este procedimento adotado rigorosamente antes de todos os estudos eletroquímicos.

4.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)

Para estudar os processos mecanísticos e de reversibilidade das ligas comerciais, realizou-se a análise de voltametria cíclica, no intervalo de potencial de 0,2 V a -1,2 V, e velocidade de varredura de 20 mV S^{-1} , em um total de 3 ciclos, sendo sempre o terceiro ciclo analisado.

A voltametria se dá por uma técnica eletroquímica que se obtém o registro de um potencial em função do tempo, denominado voltamograma, em que uma espécie química é formada através de uma célula eletroquímica contendo no mínimo dois eletrodos, sendo um de trabalho e um eletrodo de referência (Aleixo, 2003).

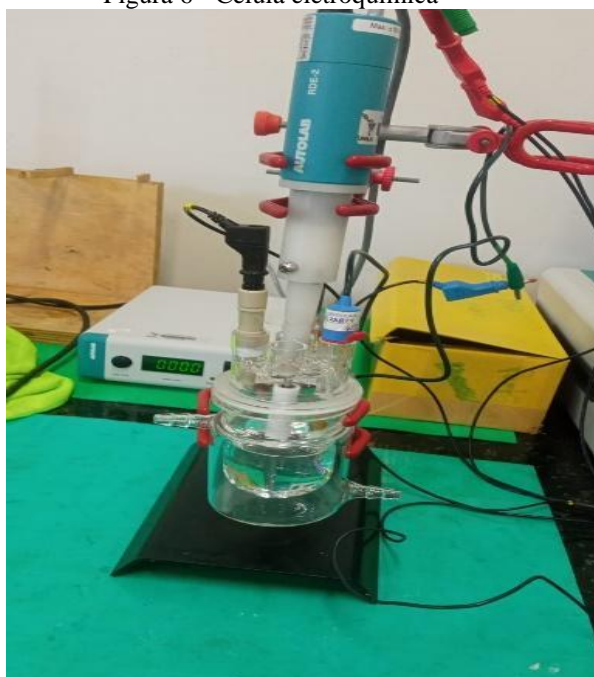
Esta técnica é usada para a obtenção de dados qualitativos acerca de processos químicos, sendo excelente para estudos mecanísticos. Tem a capacidade de mensurar informações termodinâmicas de processos redox, cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons, e sobre reações químicas em conjunto a processos adsorptivos (Pacheco *et al.*, 2013).

4.5 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR (VVL) E IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) E CURVAS DE TAFEL

Mediu-se voltametria de varredura linear com janela de potencial desde -0,40 V até -1,35 V vs Hg/HgO na concentração de 1 mol L⁻¹ na velocidade de 2 mV s⁻¹, utilizou-se disco rotatório primeiramente nas velocidades de rotação 400, 625, 900, 1600, 2500, 3600 rpm, sendo posteriormente escolhida a rotação 900 rpm. Também se realizou a purga de gás nitrogênio por cerca de 20 min., para a retirada do gás oxigênio do meio eletrolítico.

O EDR (Figura 6) foi utilizado para diminuir o efeito de difusão e liberar mais sítios ativos na superfície do eletrodo, e assim aumentar a formação de gás hidrogênio (Costa *et al.*, 1993; Gallina, 2014).

Figura 6 - Célula eletroquímica



Fonte: Autoria própria (2024).

Em sequência, realizou-se os estudos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), sem a utilização da gaiola de Faraday. A EIE se baseia na teoria de sistemas lineares, ou seja, que não ocorrem variações ao longo do tempo, tendo características peculiares e simples, o que permite a caracterização metódica de sistemas que possuam vários processos que ocorrem em paralelo e em velocidades distintas. Através desta técnica é possível analisar vários processos, como por exemplo, a corrosão, região da dupla camada elétrica, resistência à transferência de carga, através de uma única medida (Ferreira *et al.*, 2022).

Os dados da EIE frequentemente são analisados por meio do diagrama de Nyquist, onde se adota um Z imaginário e outro Z real ao longo de um eixo x e y. A vários espectros possíveis de semicírculos resultantes que dependem do constante “tempo” que é resultante da faixa de frequência aplicada, sendo cada arco obtido respectivo a uma resistência do circuito em um modelo de circuito equivalente (Abdulrahim, 2020).

Em vista disso, realizou-se a medida da EIE em uma frequência de 10 mV RMS desde 100 kHz até 10 mHz com 40 frequências distribuídas logaritmicamente, com purga de gás nitrogênio durante toda a medida para evitar a interferência do gás oxigênio na interface eletrodo solução. Também se utilizou o EDR da rotação 900 rpm para evitar a diminuição da área superficial do eletrodo de trabalho, por uma possível interferência nos resultados causada por bolhas.

As curvas de Tafel foram obtidas a partir das curvas de polarização. Sabe-se que o cálculo das inclinações de Tafel, além de proporcionar o Coeficiente Catódico (b_c), Coeficiente Anódico (b_a), Corrente de Corrosão (I_{corr}), e o Potencial de Corrosão (E_{corr}), tem como objetivo conhecer como um metal se comporta ao variar seu potencial em um determinado meio (Lopes, 2024).

Sendo deste modo, calculado as curvas de Tafel a partir das curvas de polarização obtidas na VVL através da aplicação da fórmula:

$$i = i_a - |i_c| \text{ eq (6)}$$

Onde:

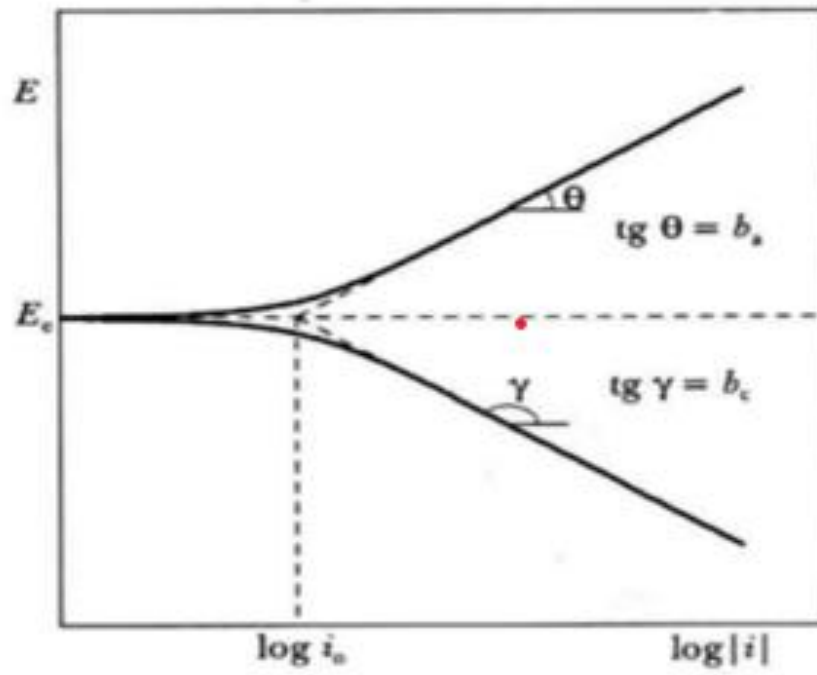
i = densidade total de corrente;

i_a = densidade de corrente anódica;

i_c = densidade de corrente catódica.

Como demonstra a Figura 7.

Figura 7 - Imagem da extrapolação das curvas de Tafel



Fonte: Wolynech (2003 apud Lopes, 2024).

4.6 POTENCIAL DE HIDROGÊNIO

Os dados foram analisados versus o potencial do mercúrio óxido de mercúrio, e posteriormente transformados para o potencial reversível de hidrogênio (ERH), conforme a equação 6 (Kawashima *et al.*, 2023):

$$E_{ERH} = E_{Hg/HgO} + (0,0592 \times pH) + E_{Hg/HgO(1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH})} \text{ eq(7)}$$

No qual,

E_{ERH} = potencial convertido vs. ERH;

$E_{Hg/HgO(1M \text{ NaOH}) \text{ real}} = 0,97 \text{ V a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$

$E_{Hg/HgO}$ = é o potencial experimental medido contra o eletrodo de referência de Hg/HgO, na concentração de 1 mol L^{-1} (Kawashima *et al.*, 2023).

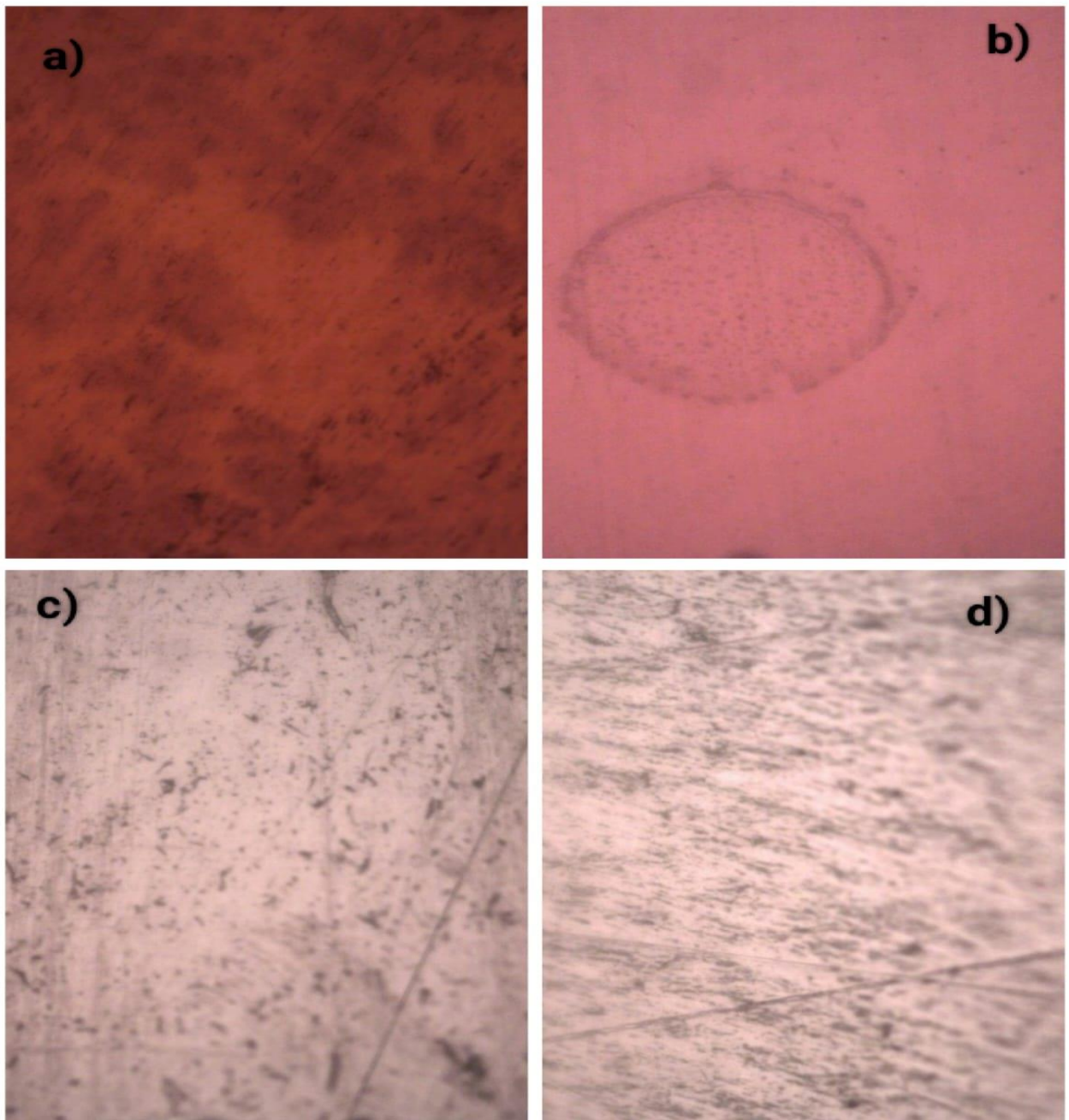
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

5.1.1 Metalografia

Com intuito de analisar a morfologia da superfície das ligas, e revelar o contorno dos grãos, na Figura 8 são apresentadas as imagens metalográficas das ligas de níquel. Na tentativa de revelar os grãos, os ataques foram feitos com o reagente, Kalling 2 com a composição de CuCl_2 e etanol, com tempos de ataque, como 5 s, 10 s, 60 s, 300 s e 600 s.

Figura 8 - Metalografia das ligas a) 316L, b) 316LMH, c) INCONEL625 d) INCONEL718



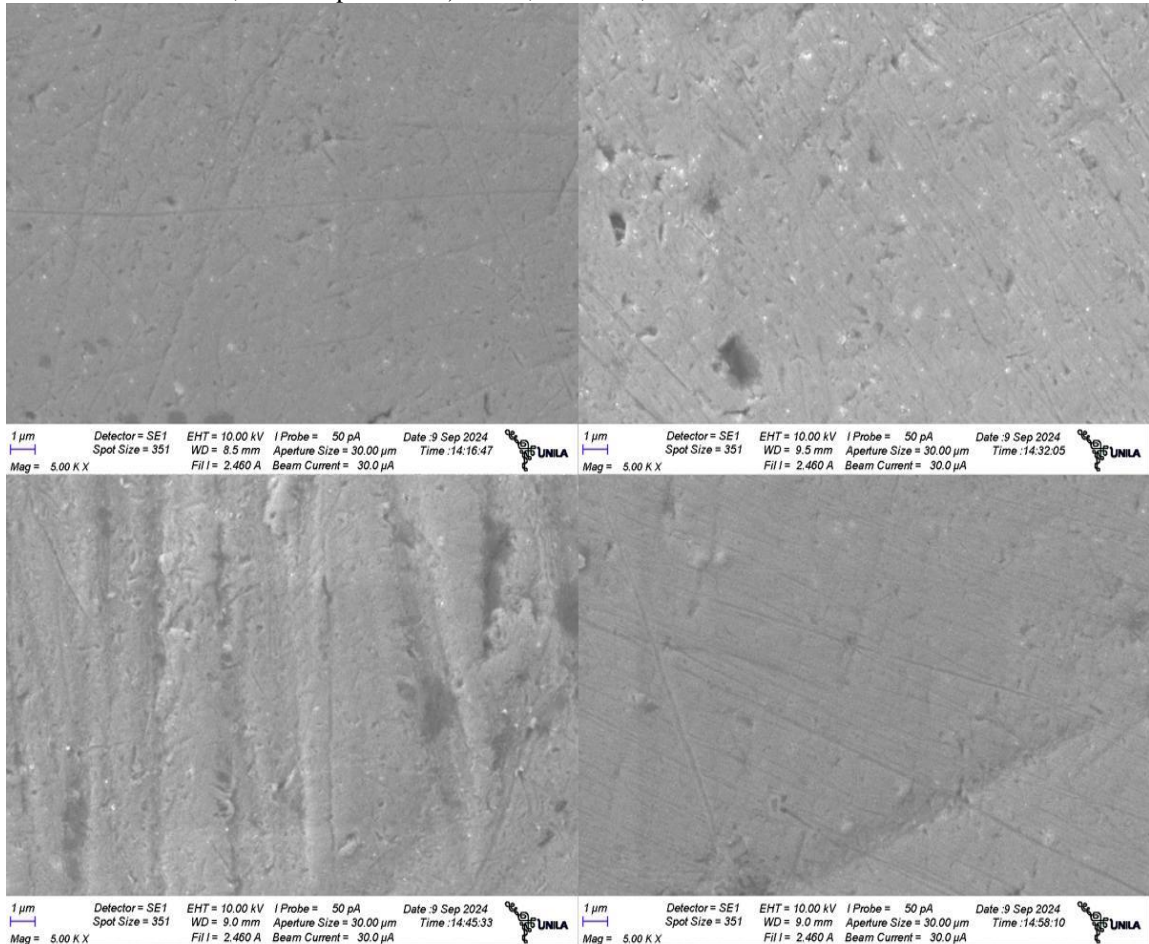
Fonte: Autoria própria (2025).

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos nas quatro ligas, conforme demonstrado nas subimagens (a) a (d), onde verifica-se que não foi possível a revelação da granulometria dos grãos, este fato é devido as propriedades de resistência destas ligas, o que dificultou os ataques químicos, mesmo com o reagente Kalling 2, que é conhecido e utilizado em ligas de níquel e aço inoxidável.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização da superfície realizou-se por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 9-10).

Figura 9 - Imagem da superfície das ligas, organizadas em formato 2 x 2 na ordem de leitura (esquerda para a direita, de cima para baixo): 316L, 316LMH, INCONEL625 e INCONEL718



Fonte: Autoria própria (2024).

A partir dos resultados do MEV, observa-se que a superfície das 4 ligas é relativamente lisa com pequenos pontos que apresenta suave rugosidade, principalmente ao demonstrar as granulometrias das lixas utilizadas no lixamento, pois tentou-se lixar ambas até a obtenção de uma superfície espelhada, também se observa que na liga INCONEL625 uma superfície mais rugosa do que nas demais.

Por meio da técnica de MEV aplicada à liga 316L, observa-se uma superfície relativamente lisa, com pequenos pontos de rugosidade e porosidade, indicando uma morfologia superfície homogênea. A superfície da liga 316LMH é relativamente lisa e

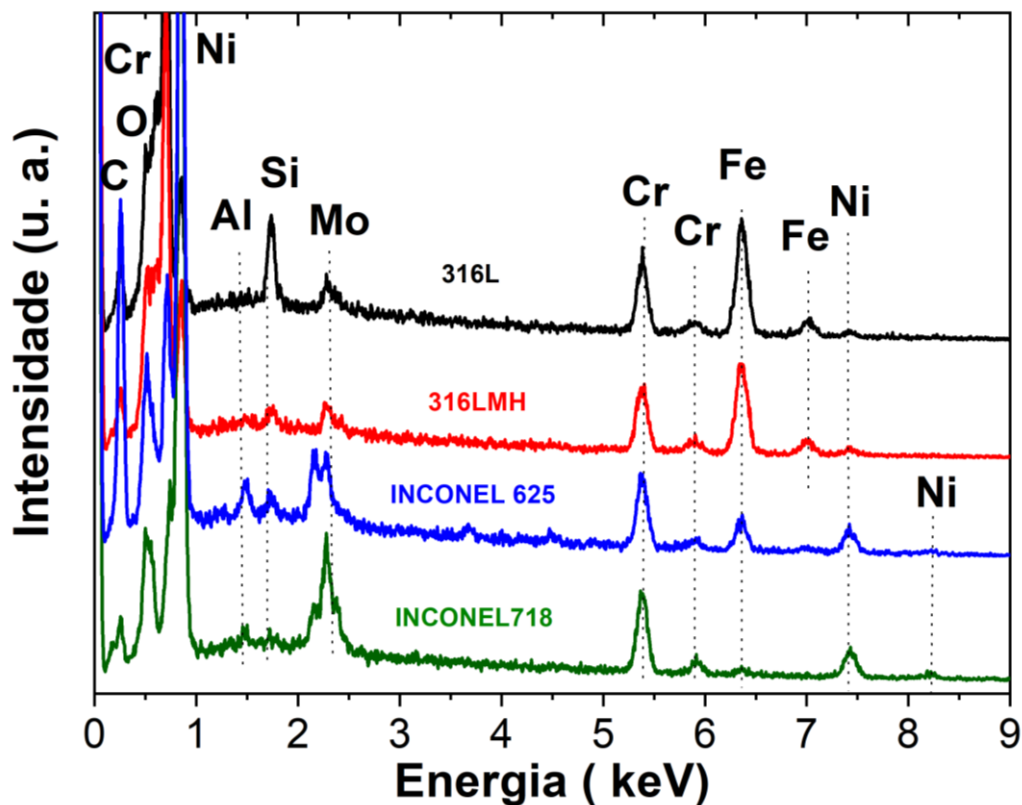
homogênea, com pequena porosidade e rugosidade, também é possível verificar as marcas das lixas utilizadas no polimento da moeda analisada. Já na liga INCONEL625 observa-se uma superfície que apresenta maior rugosidade e porosidade, este fato ocorre pela maior presença de níquel nesta liga, visto que este elemento confere maior dureza a liga. Por fim, a liga INCONEL718 já apresenta uma menor presença de rugosidade e porosidade que a liga INCONEL625, possivelmente por possuir menos níquel em sua composição.

5.1.3 Energia dispersiva de raios X

A composição química das moedas das ligas foi analisada por EDX e acoplada ao MEV sendo comparada com a composição fornecida pela Empresa METALINOX.

Foram selecionados 3 pontos em linha reta no centro das moedas, com magnificação de 5,00 kx.

Figura 10 – EDX ligas 316L, 316LMH, INCONEL625 e INCONEL625



Fonte: Autoria própria (2025).

A composição fornecida pela empresa METALINOX e os dados obtidos por EDX estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Composições químicas, comparativo

Liga	Composição empresa (%)	Composição EDX (%)
Liga 316L	Fe ₇₁ Cr ₁₇ Ni ₁₀ Mo ₂	Fe _{59,9} Cr _{8,9} Ni ₁₀ Mo ₂
Liga 316LMH	Fe _{64,3} Ni ₁₃ Cr ₁₇ Mo _{2,7}	Fe ₅₈ Cr _{16,6} Ni ₁₀ Mo ₃
Liga INCONEL718	Ni ₅₅ Cr ₂₀ Fe ₂₂ Mo ₃	Ni ₃₈ Cr ₁₆ Fe _{13,5} Mo ₄
Liga INCONEL625	Ni ₆₀ Cr ₁₈ Fe ₁₃ Mo ₉	Ni ₅₆ Cr _{21,4} Fe _{2,9} Mo _{10,5}

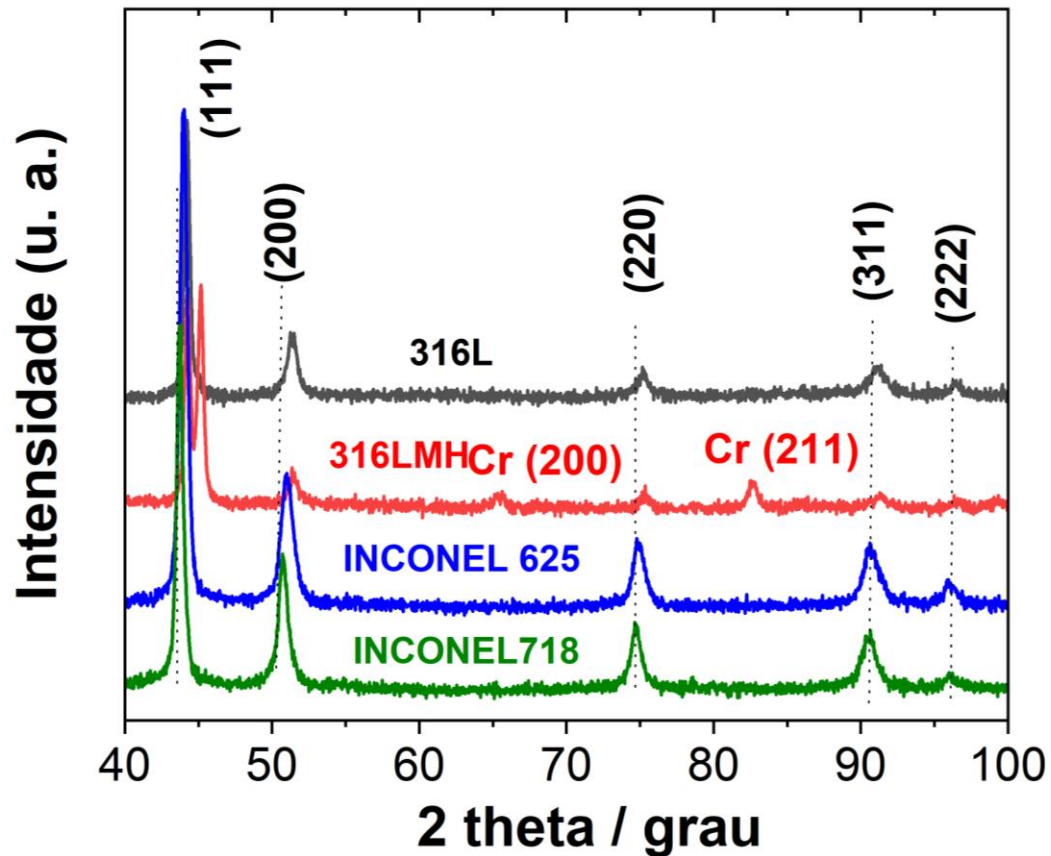
Fonte: Autoria própria, 2024).

É possível verificar uma diferença significativa entre as composições analisadas por meio do EDX e as fornecidas pela empresa METALINOX, especialmente nos elementos de interesse da pesquisa, tais como o níquel e ferro, tendo destaque na liga INCONEL718, em que comparando o elemento níquel da análise EDX com média ponderada 38% das três medições com um desvio padrão de $\pm 4\%$, estes valores apresentam uma quantidade bem abaixo do fornecido pela empresa, cerca de 17% de diferença, mostrando uma diferença entre ambos bem acima do desvio padrão de $\pm 4\%$, o que reforça a importância da caracterização quantitativa EDX na análise de ligas comerciais, visto que a composição das ligas é crucial frente a seu comportamento eletroquímico.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os resultados da difratometria de raios X estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Difratometria ligas de níquel referência ICSD 36676 - Níquel



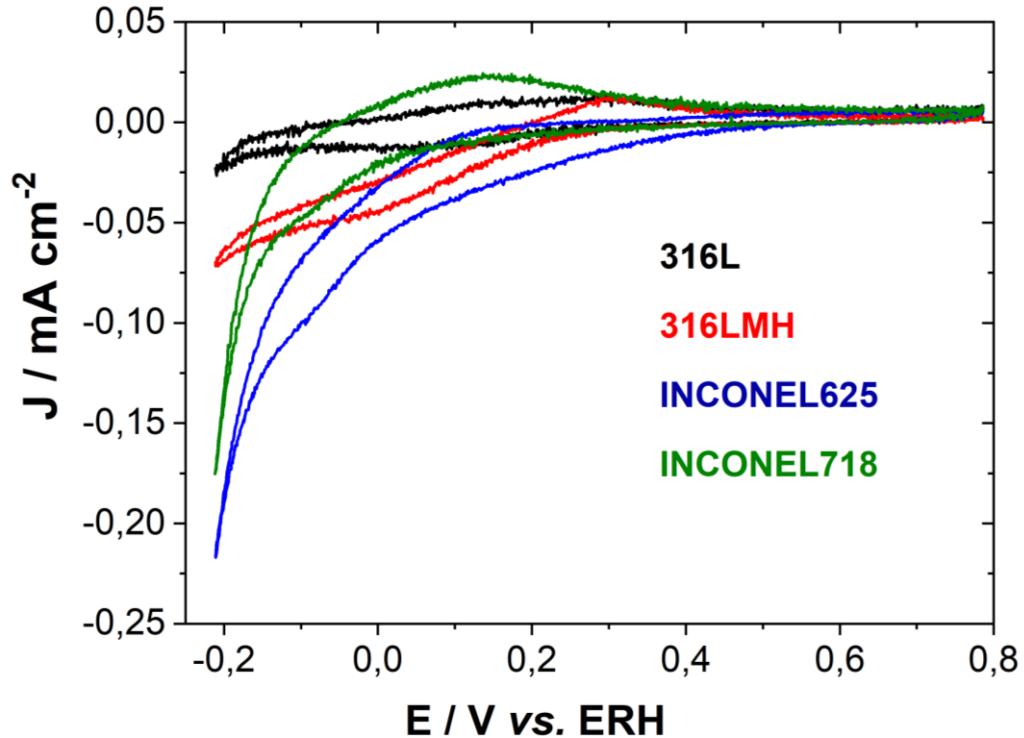
Fonte: Autoria própria (2024).

Observa-se a formação das orientações cristalográficas preferenciais (200), (220), (311) e (222), tendo como orientação com pico mais acentuado a (111), mesma orientação que a descrita no trabalho de Soares (2024), que ao analisar catalisadores de níquel-rutênio para a RRH, obteve os mesmos picos cristalográficos e também o pico (111) com maior intensidade. Sendo assim, nas 4 ligas percebe-se a presença atômica do níquel na superfície, em uma orientação de $44,14^\circ$.

A cela unitária característica, segundo a análise do difratograma comparado a referência de níquel puro, da ficha ICSD 36676 – Níquel, é de que a geometria espacial da superfície das ligas é cúbica de face centrada (Fm $3m$), (ICSD 36676 – Níquel).

5.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Figura 12 – Curvas de voltametria cíclica das ligas 316L, 316LMH, INCONEL625 e INCONEL718



Fonte: Autoria própria (2025).

Os resultados da voltametria cíclica descritos na Figura 12 trazem aspectos referentes a oxidação e redução das ligas analisadas, as voltametrias cíclicas foram realizadas na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} na faixa de potencial de $0,8 \text{ V}$ e $-0,2 \text{ V vs. ERH}$. Os resultados mostraram que na liga 316L verifica-se um potencial de oxidação de aproximadamente $0,17 \text{ V vs. ERH}$ com a geração de baixa corrente de $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$. O pico de redução, ficou em torno de $-0,025 \text{ V vs. ERH}$ e a corrente em torno de $-0,05 \text{ mA cm}^{-2}$. Já a liga 316LMH apresentou um pico de oxidação entre $0,3 \text{ V}$ e $0,4 \text{ V vs. ERH}$ e geração de corrente também em $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$, e pico de redução entre $0,3 \text{ V}$ e $0,2 \text{ V vs. ERH}$ com corrente de $-0,075 \text{ mA cm}^{-2}$.

Na liga INCONEL625 se observou um pico de oxidação discreto, sem formação de corrente, e o pico de redução entre $-0,2 \text{ V}$ e $0,25 \text{ V}$ com a formação de corrente de $-0,25 \text{ mA cm}^{-2}$. Comparada ao estudo de Salgado (2001) que descreve a formação de Ni(OH)_x em potenciais superiores a $-0,800 \text{ V}$ para diversas ligas de níquel, o que indica uma atividade eletrocatalítica equivalente ou superior para a liga INCONEL625 quando comparada as demais ligas deste estudo.

A liga INCONEL625 devido ao seu maior teor de níquel, mostrou uma significativa resposta quanto a RRH, similar aos resultados de Salgado (2001) que também destacou a importância do teor de níquel em ligas para a RRH. Isso coincide com a conclusão de Shervedani e Lásia (1997), em que a atividade eletrocatalítica aumenta conforme o teor de níquel nas ligas, pois em seu estudo em eletrodos de Ni-P estes comprovaram que quanto menor o teor de fósforo no eletrodo maior a atividade eletrocatalítica RRH.

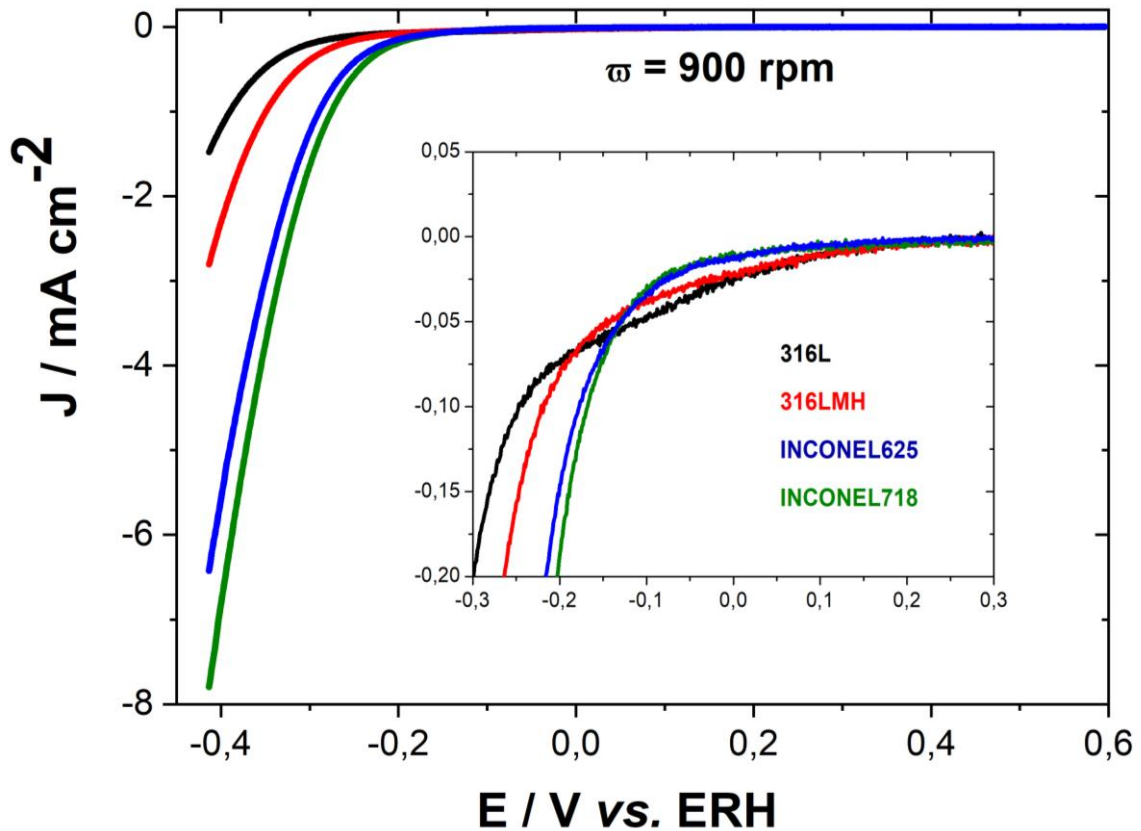
Pouca ou nenhuma corrente de oxidação observada na liga INCONEL625, que pode ser contrastada com a liga INCONEL718, em que observasse a formação de um pico de oxidação no potencial entre 0,15 V e -0,2 V vs. ERH com a formação de corrente de 0,025 mA cm⁻² e o pico de redução entre -0,2 V e -0,3 V vs. ERH com corrente de -0,17 mA cm⁻². Esta diferença entre as ligas INCONEL625 e INCONEL718 é consistente com os aspectos discutidos por Salgado (2001) sobre a formação de Ni(OH)_x e a estabilidade da passivação nas ligas ricas em níquel em comparação as ligas ricas em ferro e indica que a liga INCONEL625 nessa faixa do potencial não favorece a reação RRH.

Liu, & Wang (2024) descreveram em seu estudo sobre uma amostra de NiFeP em meio alcalino um sobrepotencial de 93 mV em uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² para a RRH, o que demonstra que as ligas de base ferro e níquel em seus resultados de voltametria cíclica, sugerem que apesar de resistentes e baixo custo, apresentam limitações inerentes como catalisadores efetivos quando comparadas a materiais modificados, pois em comparação com materiais modificados como o NiFeP, essas ligas convencionais demonstram uma atividade eletroquímica significativamente inferior 200 mV para INCONEL625 e 93 mV para NiFeP.

5.4 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR

Os voltamogramas obtidos por meio da técnica eletroquímica de VVL são apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Curvas de voltametria de varredura linear obtidas para as ligas 316L, 316LMH, INCONEL625 e INCONEL718



Fonte: Autoria própria (2024).

As ligas INCONEL625 e INCONEL718, apresentaram um resultado interessante para RRH, por possuir um potencial de redução inferior de aproximadamente -0,2 V em comparação às ligas 316L e 316LMH de base ferro com aproximadamente -0,26 V e -0,3 V, o que pode demonstrar a interferência da quantidade de níquel nas ligas e seus efeitos na RRH, visto que as ligas à base de ferro possuem curvas de polarização na região de redução de hidrogênio em maiores potenciais -0,25 V a -0,3 V do que às ligas de base níquel -0,2 V a 0,22 V.

Os dados obtidos das curvas de polarização sugerem diferenças significativas nas densidades de corrente entre as ligas estudadas. Para a liga INCONEL718, foram registrados valores de densidades de corrente superiores em comparação às outras ligas, de -6 mA cm⁻², indicando uma atividade eletroquímica mais elevada. A liga INCONEL 625 também demonstrou um comportamento promissor de e -8 mA cm⁻², com densidades de corrente favoráveis, enquanto a liga 316L apresentou resultados intermediários -2 mA cm⁻² e a 316LMH -0,3 mA cm⁻².

As ligações de cromo e níquel nas ligas INCONEL são conhecidas por conferirem resistência à corrosão e atividades eletroquímicas notáveis em ambientes agressivos por formar uma camada protetora de NiO Cr_2O_3 NiCrO_4 (TANG, *et al* 2013). Os dados de polarização corroboraram que as ligas INCONEL 718 e INCONEL 625 apresentaram altas densidades de corrente.

A liga 316L, devido à sua composição de baixo carbono, também apresentou desempenho sólido, mas não superou as ligas INCONEL em termos de atividade eletroquímica em ambientes agressivos visto que a densidade de corrente da liga INCONEL 625 foi quatro vezes maior que a liga 306L, e duas vezes maior que a ligas 316LMH. Estas ligas de níquel são usadas atualmente no setor petrolífero, a exemplo a INCONEL 625, uma liga reforçada através da adição de carbono, cromo, molibdênio e nióbio, utilizada em ambientes com temperaturas que chegam a 699 °C, com alta resistência quando comparada as ligas da mesma família, possuindo preços competitivos para a produção de hidrogênio, por já estarem no mercado, quando comparadas ao metal níquel puro (Shankar *et al.*, 2001).

As liga INCONEL625 e INCONEL718 demonstraram um potencial de redução inferior -0,2 V em comparação às ligas de base ferro, como 316L e 316LMH. Isso sugere que a quantidade de níquel nas ligas influencia positivamente a eficiência na RRH, uma tendência que também foi observada nos revestimentos de níquel estudados por Nunes (2023), onde os revestimentos Ni60 e Ni80 apresentaram sobrepotenciais de 305 ± 13 mV e 275 ± 21 mV, respectivamente, o que indica atividade eletrocatalítica superior em relação ao cobre puro (630 ± 15 mV). A análise dos revestimentos de níquel mostra que, assim como as ligas de níquel, os revestimentos Ni60 e Ni80 se destacam em termos de atividade eletrocatalítica. A liga INCONEL625, com sua alta resistência e menor corrente de oxidação, também se alinha a essa tendência, com a RRH ocorrendo com o potencial de 200 mV e corrente de -8 mV cm^{-2} o que apresenta uma corrente de redução alta, o que é adequada para aplicações em eletrólise.

5.5 TAFEL

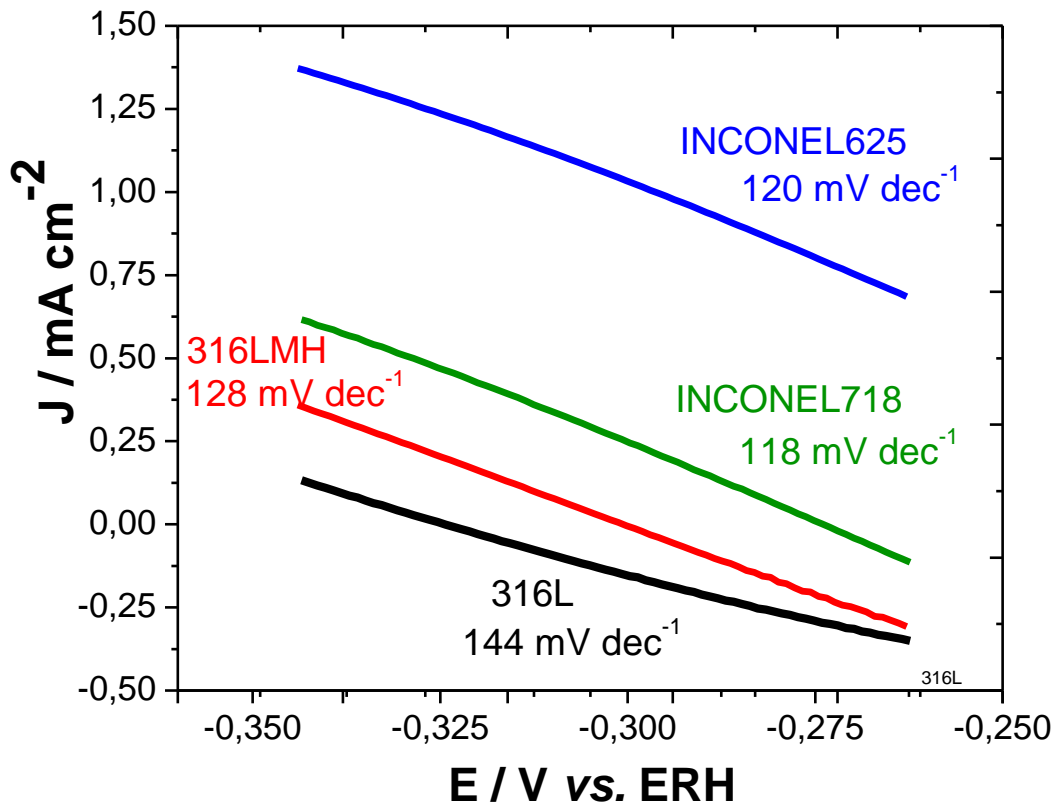
A seguir os valores de potencial encontrados por meio da análise da curva de Tafel e calculados por meio da equação de Tafel são descritos na tabela 2 e apresentadas na Figura 14.

Tabela 2 – Curvas de Tafel obtidas para as ligas 316L, 316LMH, INCONEL625, ICNCONEL718

Liga	Potencial (mV dec^{-1})
LIGA 316L	144
LIGA 316LMH	128
LIGA INCONEL625	120
LIGA INCONEL718	118

Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 14 – Curvas de Tafel ligas: 316L, 316LMH, INCONEL 625 e INCONEL718



Fonte: Autoria própria (2024).

As ligas INCONEL718 e liga INCONEL625 proporcionaram uma inclinação mais baixo comparado as demais ligas, sendo este de 118 mV dec^{-1} e 120 mV dec^{-1} na faixa do potencial respectivamente, o que é próximo a 120 mV dec^{-1} . Este potencial é característico da etapa Tafel, e os valores apresentados pelas ligas descrevem que o mecanismo cinético reacional ocorre por meio de 2 elétrons, o que identifica que nas ligas os três mecanismos de RRH (Volmer, Heyrovsky e Tafel) ocorrem simultaneamente, o que pode demonstrar como sendo mais eficientes para a RRH quando comparadas as ligas 316L e 316LMH.

Bao *et al.* (2020) apresenta que em seus resultados, nas condições estudadas, os mecanismos predominantemente envolvidos na cinética da RRH das ligas de níquel-molibdênio são os passos de Volmer e Heyrovsky, com a etapa Tafel paralela, é mais característica em potenciais próximos a 120 mV dec^{-1} , o que contribui menos para a cinética global da reação. Este teve como resultados obtidos para os filmes de NiMo em condições experimentais uma inclinação de Tafel que varia entre 152 e 154 mV dec^{-1} em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Em comparação, o Ni puro apresentou uma inclinação de Tafel de 121 a 258 mV dec^{-1} .

Os potenciais da inclinação de Tafel obtidos pelas ligas 316L e 316LMH são 144 mV dec^{-1} e 128 mV dec^{-1} , o que destaca predominantemente os mecanismos Volmer e Heyrovsky na cinética da reação destas ligas, tendo assim, menor contribuição da etapa Tafel, que conforme destacado por Nomura e Smith (2016), a inclinação é mais característica em potenciais próximos a 120 mV dec^{-1} . Sendo assim a liga INCONEL625 apresenta uma melhor eficiência, já que esta favorece os mecanismos de RRH. Este fato confirma a composição química das ligas como fator crucial para o desempenho eletroquímico.

Krstajic *et al.* (2001) em seu estudo também identificou a etapa Tafel em um eletrodo de níquel, ao demonstrar que a RRH foi avaliada por meio da polarização que utiliza a voltametria varredura linear em estado estacionário, resultando na aplicabilidade das curvas de Tafel predominante, observando-se uma inclinação de Tafel de 121 mV dec^{-1} na faixa do potencial, o que é característico as cinéticas de dessorção de hidrogênio em elevadas coberturas de superfície.

Kibria *et al.* (1995) em seu estudo acerca da RRH em um eletrodo de níquel em eletrólito de KOH em 30%, detectou uma inclinação de Tafel em cerca de 80 mV dec^{-1} . Em comparação com os estudos de Krstajic *et al.* (2001) e Kibria *et al.* (1995), onde em eletrodos de níquel a inclinação Tafel variou entre 80 mV e 121 mV dec^{-1} .

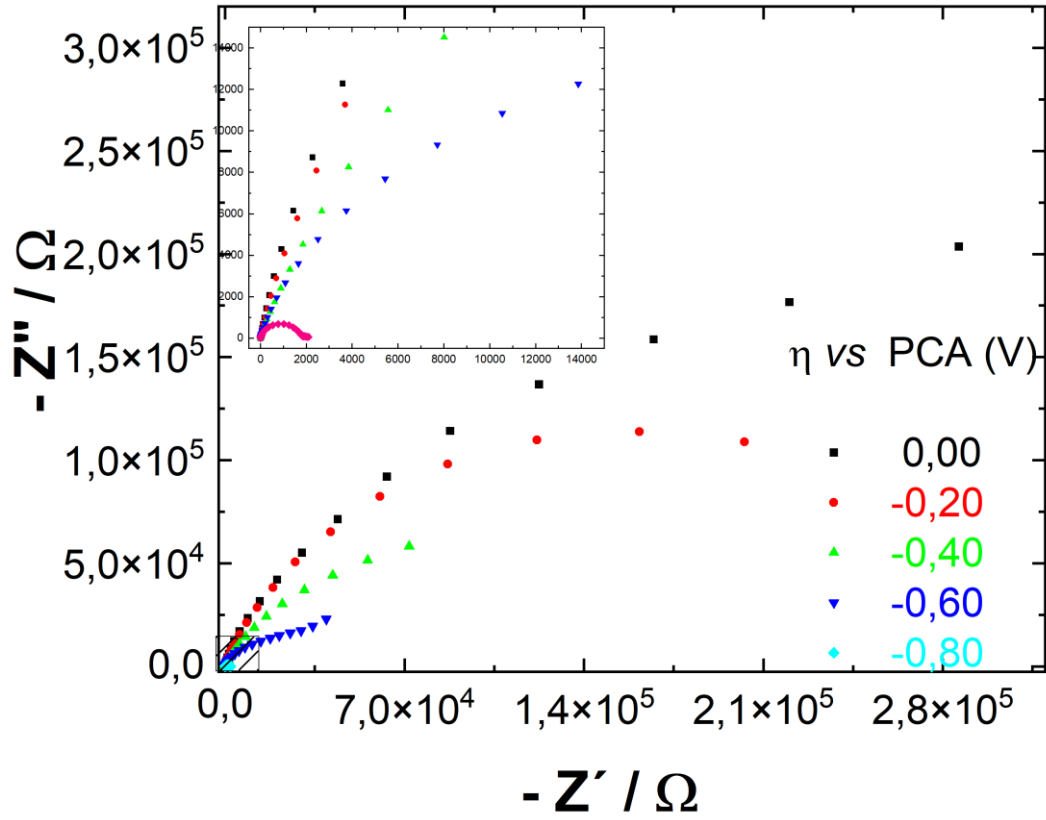
Portanto, a análise conjunta dos resultados revela que ligas como INCONEL625 não só são competitivas em termos de Tafel, mas também em eficiência para o desprendimento de hidrogênio, o que indica um desempenho superior comparativo a ligas com contribuições limitadas da etapa Tafel. Esse entendimento esboça a necessidade de um aprimoramento das condições operacionais e escolhas de material ao se considerar catalisadores para RRH.

5.6 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Avaliou-se as ligas 316LMH e INCONEL625 com intuito de complementar a análise eletroquímica a partir da técnica EIE, com enfoque preliminar na resistência da transferência de carga destas ligas, sendo estas representadas através dos diagramas de Nyquist a seguir nas Figuras 15 a 18.

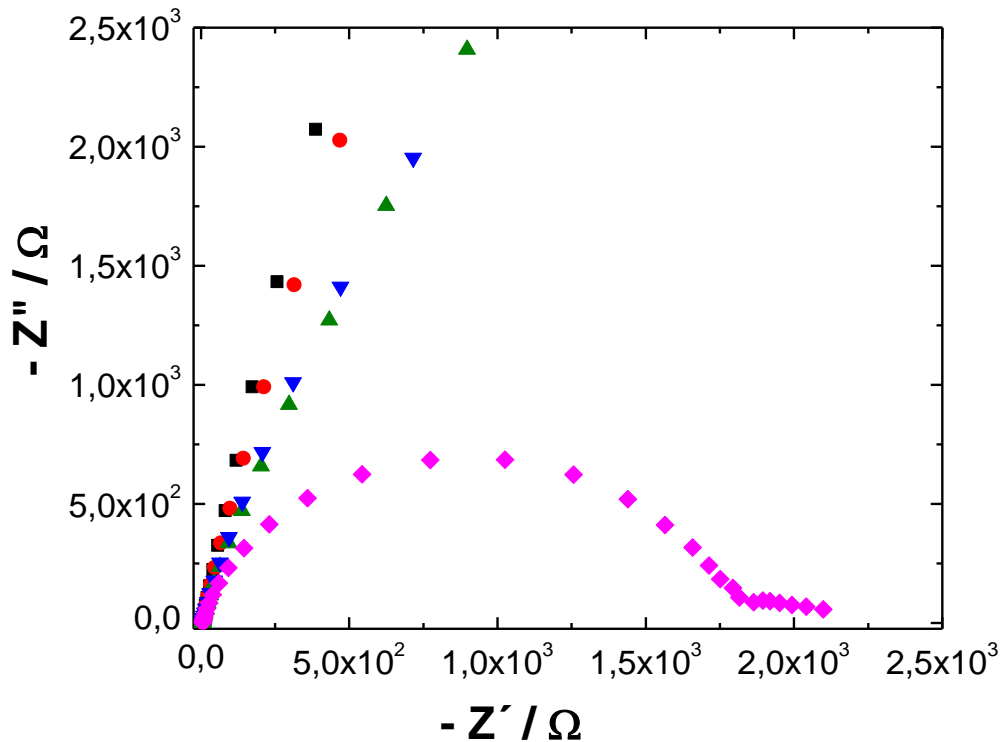
O primeiro diagrama de Nyquist é da liga 316LMH, este é apresentado nas Figuras 15 e 16.

Figura 15. Curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga 316LMH e zoom 500 x.



Fonte: Autoria própria (2024).

Figura 16 – Liga 316LMH, EIE zoom 500X



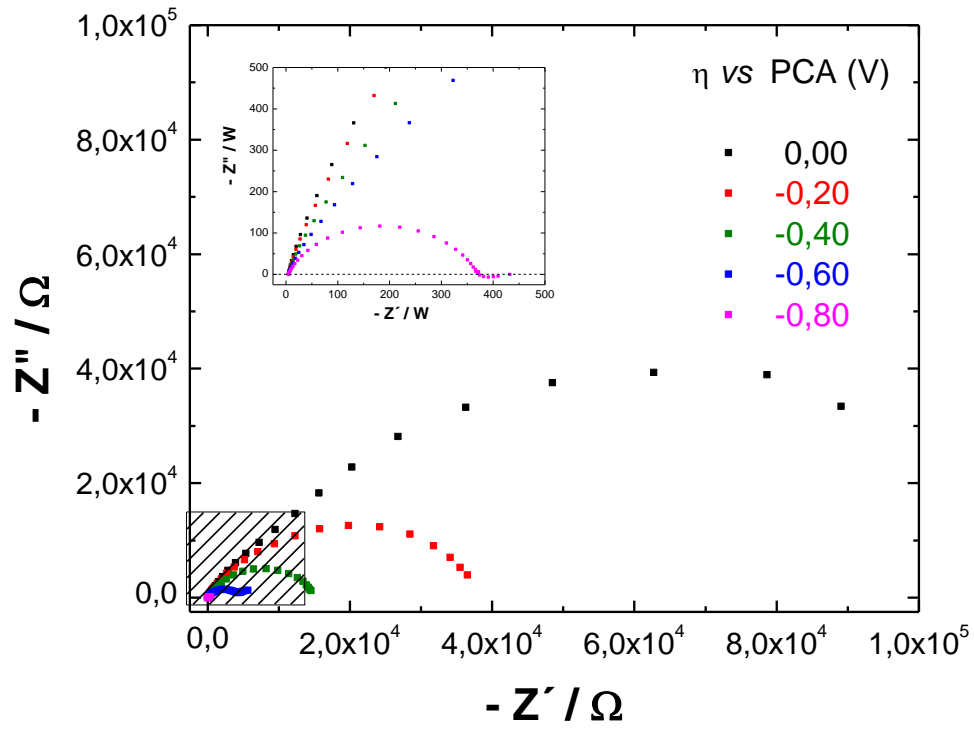
Fonte: Autoria própria (2024).

A liga 316LMH proporciona uma resistência de 1800Ω , um valor relativamente alto, que pode evidenciar à transferência de carga. Demonstra-se também que a resistência se correlaciona com os resultados obtidos na VVL, visto que as medidas aconteceram na região de cinco potências, incluso a região da dupla camada elétrica, sendo o potencial de $0,80 \text{ V}$ iniciado a transferência de carga no sistema, referente ao último arco em azul no diagrama de Nyquist, potencial este que na VVL se aproxima do início da RRH na respectiva liga.

Em sequência se apresenta os diagramas de Nyquist para a liga INCONEL625 na Figura 17 e 18. O gráfico de Nyquist da Figura 17, referente a liga INCONEL625 de base níquel, apresenta dois arcos, o que pode mostrar a ocorrência de processos peculiares que ocorrem em paralelo a RRH desta liga. Esta liga expõe uma resistência à transferência de carga de 370Ω , o que é um valor cinco vezes menor que a resistência observada na liga 316LMH, que é de base ferro, esta diferença segue a tendência já vista na VVL, onde foi possível notar a RRH inicia em um potencial mais anódico, também o que segue o início da RRH próximo ao potencial de $0,80 \text{ V}$, característico em todas as ligas analisadas, tendo assim ambas as técnicas eletroquímicas pode confirmar que a quantidade de níquel presente na liga interfere no comportamento destas ligas na RRH.

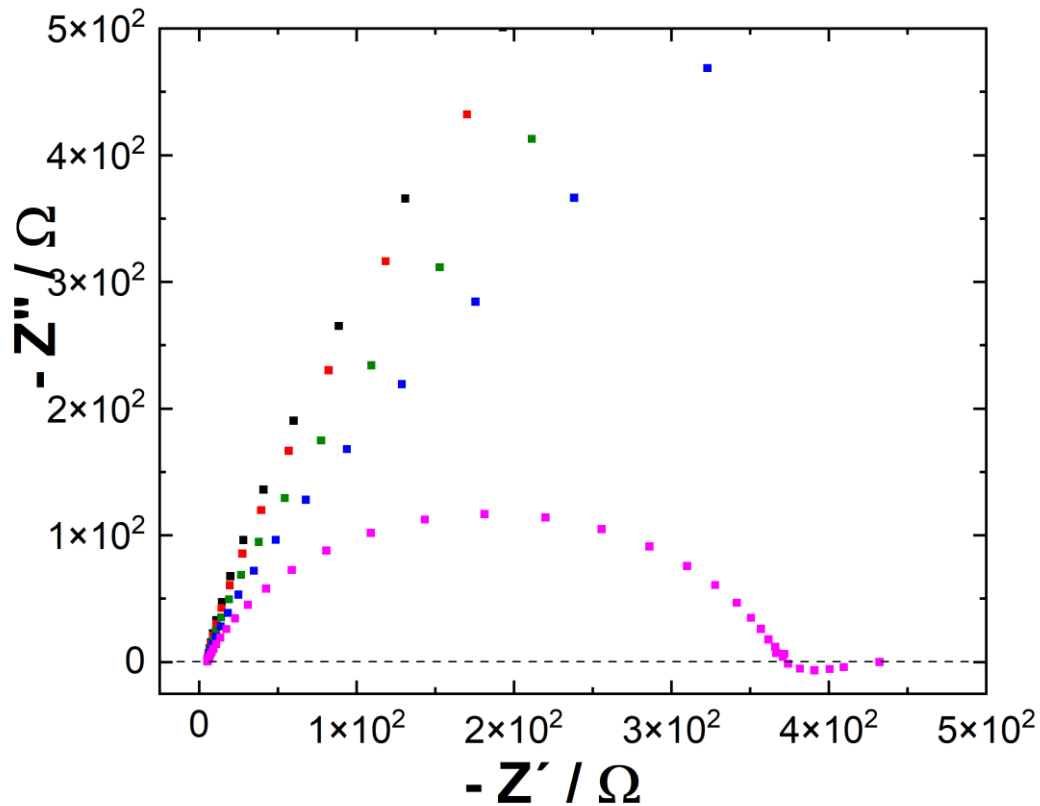
As diferenças nas quantidades de molibdênio também podem influenciar, visto que as ligas INCONEL possuem maiores quantidades deste elemento quando comparadas às ligas de base ferro da família AISI, 316L e 316LMH.

Figura 17 – Curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga INCONEL625 e zoom 500 x



Fonte: Autoria própria (2024).

Figura 18 – Liga INCONEL625, espectroscopia de impedância zoom 500x



Fonte: Autoria própria (2024)

5.7 IMPEDÂNCIA ANÁLISE DO CIRCUITO EQUIVALENTE

A simulação do circuito equivalente foi realizada conforme o Circuito elétrico equivalente de Armstrong e Henderson da EIE, no qual a escolha de cada componente simulado segue a seguinte explicação:

(R_s) é a resistência ôhmica (resistência não compensada) e representa a resistência elétrica do eletrólito entre o eletrodo e o eletrodo de referência. Essa resistência é constante e depende da condutividade do eletrólito e da geometria do sistema (Armstrong; Henderson, 1978).

(R_{ct}) é a resistência de transferência de carga, essa resistência está relacionada à taxa de transferência de carga na interface eletrodo-eletrólito. Quanto menor esse valor, mais fácil ocorre a transferência de elétrons durante a reação eletroquímica (Armstrong; Henderson, 1978).

(C_{dl}), a capacitância da dupla camada, representa a capacidade de armazenamento de carga na interface eletrodo-eletrólito, relacionada à formação da camada dupla de cargas na

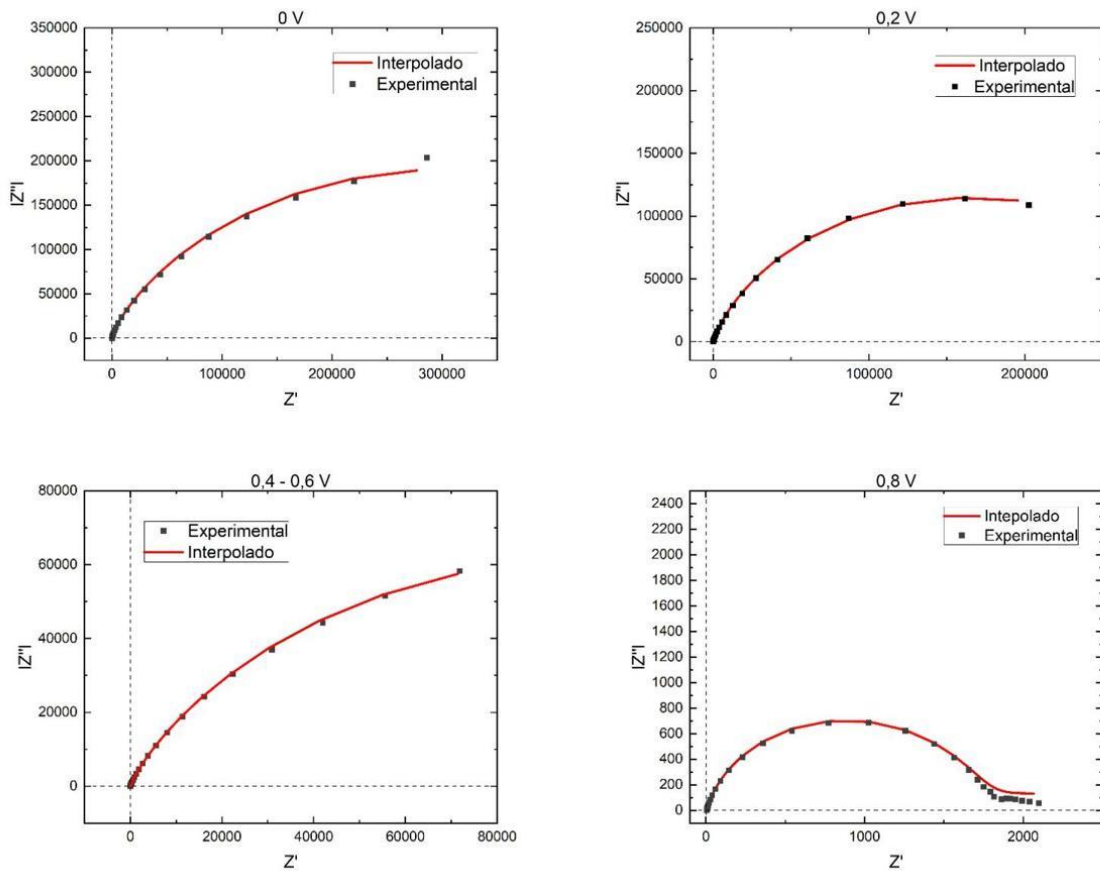
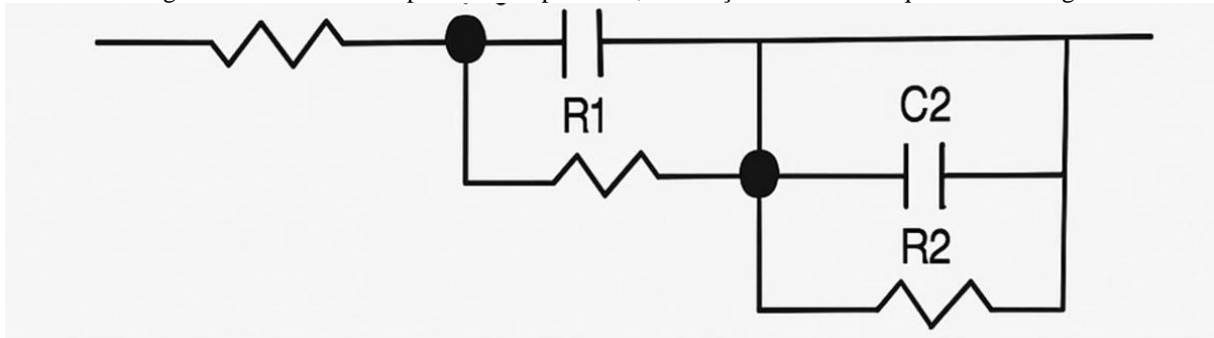
superfície do eletrodo. Essa capacitância afeta a resposta em altas frequências (Armstrong; Henderson, 1978).

(R_p), pseudo-resistência associada a processos de adsorção ou outros fenômenos de relaxamento na interface, que não são estritamente resistivos, mas afetam a resposta dinâmica do sistema (Armstrong; Henderson, 1978).

(C_p), pseudo-capacitância corresponde a uma capacidade efetiva relacionada a processos de adsorção, de fase ou de armazenamento de cargas que contribuem para a resposta eletroquímica (Armstrong; Henderson, 1978).

O circuito equivalente Armstrong-Henderson é apresentado nos espectros de impedância simulado para as ligas 316LMH e INCONEL625 nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 – Curvas de espectro de Impedância, simulação do circuito equivalente da liga 316LMH



Fonte: Autoria própria (2025).

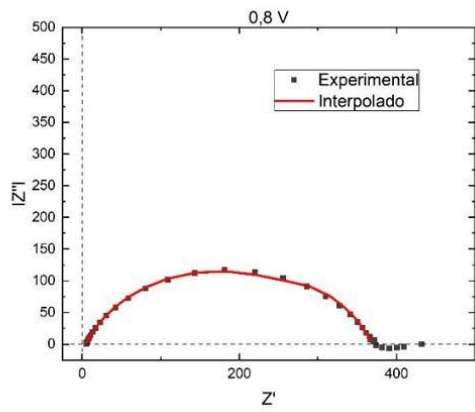
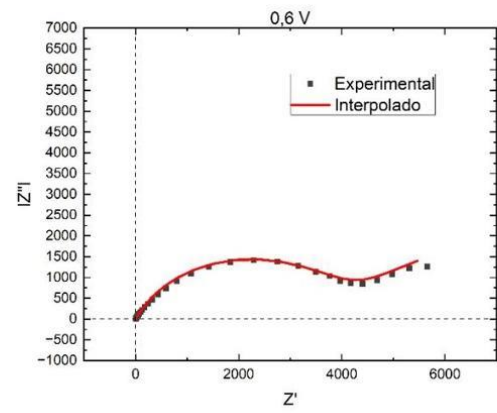
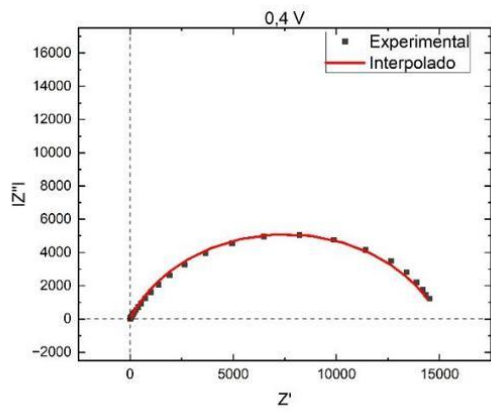
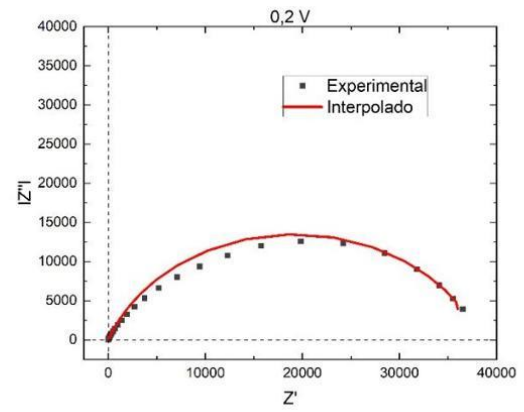
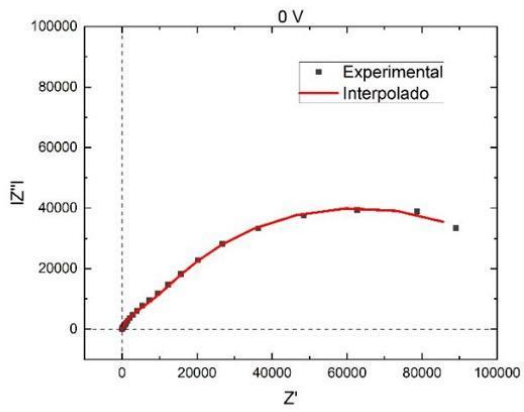
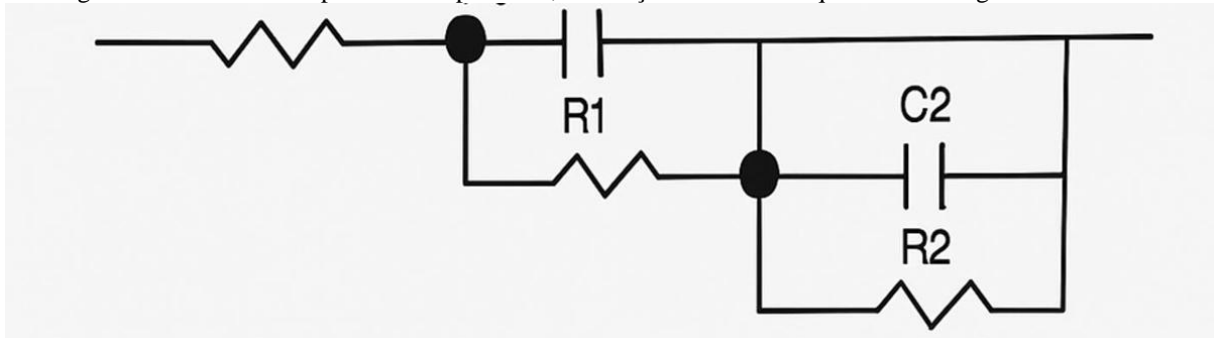
A análise de EIS mostrada na Figura 19 indica um comportamento característico da interface eletrodo-eletrólito. A curva experimental (pontos pretos) e a interpolada (linha vermelha) que foram simuladas no circuito equivalente de Armstrong-Herderson, mostram uma resposta típica de sistemas catalíticos na RRH, com um aumento progressivo da impedância imaginária ($-Z''$) em função da impedância real (Z'). O formato da curva sugere um comportamento de difusão junto com processos de transferência de carga.

A predominância dos mecanismos de Heyrovsky e Volmer e a presença mínima do mecanismo de Tafel, como discutidas na análise das curvas de Tafel indicam que a RRH ocorre

primariamente com a formação de hidróxido através de uma camada de passivação, e não tanto por recombinação química.

Em sequência se apresenta os espectros de impedância para a liga INCONEL625.

Figura 20 – Curvas de espectro de Impedância, simulação do circuito equivalente da liga INCONEL625



Fonte: Autoria própria (2025).

Já na liga INCONEL625 é acurado que o gráfico proporciona um semicírculo bem definido, o que sugere que o processo é controlado majoritariamente pela transferência de carga, Figura 20. O diâmetro do arco na direção Z' (cerca de 360Ω) circuito equivalente de Armstrong-Herderson a resistência à transferência de carga (R_{ct}), que está associada à atividade catalítica do eletrodo. A impedância imaginária ($-Z''$) cresce até um valor máximo e depois diminui, o que indica que não há um efeito difusional significativo como no caso anterior da liga 316LMH. Na liga 316LMH, a curva é mais aberta e com crescimento contínuo de impedância, indica que a difusão possui um papel importante na reação. Nesta ocasião, o arco bem definido indica que a reação é limitada pela transferência de carga, o que pode denotar uma melhor cinética da RRH nessa liga em comparação à liga 316LMH.

A presença do mecanismo de Tafel na liga INCONEL625 é distinta a liga 316LMH, onde o mecanismo Tafel foi identificado como menos relevante, aqui ele surge em paralelo com os mecanismos Heyrovsky e Volmer. Isso pode constituir que a recombinação dos átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície coopera para a RRH. A participação do mecanismo de Tafel indica que a superfície do INCONEL625 tem uma energia de adsorção favorável para a recombinação de hidrogênio, o que pode sugerir uma maior eficiência catalítica para a RRH.

O estudo de Krstajic *et al.* (2001) constatou que a EIE demonstrou que a dinâmica da RRH é fortemente influenciada por resistências de transferência de carga elevadas e interações complexas no eletrodo de níquel em contato com a solução de NaOH 1 mol L^{-1} , com implicações na cobertura de $H_{(ads)}$ e na eficiência da reação, o que se pode ser estimado neste estudo devido as semelhanças nas condições experimentais deste trabalho, como a similaridade do eletrólito, na mesma concentração (NaOH 1 mol L^{-1}) e estudo do níquel.

6 CONCLUSÃO

É possível, a partir de VVL, realizar a análise das curvas de Tafel e EIE estimar-se o comportamento eletroquímico de ligas comerciais para a RRH, o que auxilia assim, na oportunidade de materiais catalíticos de baixo custo. As ligas de maior teor de níquel INCONEL625 e INCONEL718 são mais eficientes para a RRH do que as ligas de base ferrosa 316L e 316LMH, por demonstrarem os mecanismos eletroquímicos mais favoráveis para a RRH. Os diagramas de Nyquist mudam consideravelmente em regiões onde, por VVL as variações são quase imperceptíveis, a formação do semicírculo na liga INCONEL625 sugere uma menor resistência e um menor processo de difusão das ligas INCONEL, e as análises das curvas de Tafel junto a impedância apontam a contribuição do mecanismo Tafel de forma mais significativa nas ligas com maior teor de níquel, além de a liga 316LMH se demonstrar muito mais resistiva (5x) que a liga INCONEL625. Isso incentiva a que se utilize as técnicas eletroquímicas em conjunto, buscando correlacionar impedância com desempenho eletrocatalítico.

Este trabalho muito além de apontar uma possível eficiência de ligas comerciais a base de níquel para a aplicação industrial de produção de gás hidrogênio, demonstra uma alternativa de material viável para aplicação industrial em curto prazo, desde que a eficiência não seja o único ponto de partida, mas que a aplicabilidade logística e o desempenho em longo prazo sejam considerados, vistos que as ligas INCONEL são resistivas e apresentaram comportamentos eletroquímicos interessantes.

REFERÊNCIAS

- ABDULRAHIM, S. M. *et al.* Análise de espectroscopia de impedância eletroquímica de células solares de perovskita planar e mesoporosa sem material de transporte de buracos. **Nanomaterials**, v. 10, n. 9, p. 1635, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano10091635>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/9/1635>. Acesso em: 24 maio 2025.
- ABIHV. Perguntas e respostas. **Associação Brasileira da Indústria do Hidrogênio**, 2023. Disponível em: https://abihv.org.br/wp-content/uploads/2023/12/ABIHV-PERGUNTAS-E-RESPOSTAS_01-12.pdf. Acesso em: 13 nov. 2023.
- ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1-21, 2003. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9609>. Acesso em: 24 maio 2025.
- ALMEIDA, A. S. de *et al.* Hidrogênio, o combustível do futuro. **Diversitas Journal, Santana do Ipanema/AL**, v. 4, n. 2, p. 356–366, maio/ago. 2019. Disponível em: https://diversitas.emnuvens.com.br/diversitas_journal/article/view/593. Acesso em: 13 nov. 2023.
- ARMSTRONG, R. W.; HENDERSON, B. Impedance analysis of electrochemical reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 150, p. 267-278, 1978. Disponível em: www.elsevier.com/locate/jelechem. Acesso em: 25 maio 2025.
- ANWAR, S. *et al.* Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 63, p. 32284-32317, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921024745>. Acesso em: 24 maio 2025.
- BAO, F. *et al.* Understanding the hydrogen evolution reaction kinetics of electrodeposited nickel-molybdenum in acidic, near-neutral, and alkaline conditions. **ChemElectroChem**, v. 8, n. 1, p. 195-208, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/celc.202001436>. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/celc.202001436>. Acesso em: 24 maio 2025.
- BENGHANEM, M. *et al.* The effect of voltage and electrode types on hydrogen production powered by photovoltaic system using alkaline and PEM electrolyzers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 57, p. 625-636, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319923065333>. Acesso em: 24 maio 2025.
- BRAUNS, J.; TUREK, T. Eletrólise de água alcalina alimentada por energia renovável: uma revisão. **Processos**, v. 8, p. 248, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr8020248>. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/celc.202001436>. Acesso em: 24 maio 2025.
- CHIAPPINI, G. China anuncia metas de produção de hidrogênio verde. **Eixos**, 2024. Disponível em: <https://eixos.com.br/hidrogenio/china-anuncia-metas-de-producao-de-hidrogenio-verde/>. Acesso em: 24 maio 2025.

COLLI, A. N. *et al.* A. Non-Precious Electrodes for Practical Alkaline Water Electrolysis. **Materials**, v. 17, n. 8, p. 1336, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/8/1336>. Acesso em: 24 maio 2025.

COSTA, S. L. F. A. *et al.* Rotating Ring-Disk Electrode Studies of Cu-Zn Alloy Electrodeposition in 1M HCl Effect of Benzotriazole. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, p. 3483-3488, 1993. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2221114/meta>. Acesso em: 24 maio 2025.

DENG, S. *et al.* Investigating the load capacity curve (LCC) hypothesis in leading emitter economies: Role of clean energy and energy security for sustainable development. **Gondwana Research**, v. 128, p. 283-297, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1342937X2300309X>. Acesso em: 24 maio 2025.

ĐUROVIČ, M. *et al.* Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. **Journal of Power Sources**, v. 493, p. 229708, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775321002494>. Acesso em: 24 maio 2025.

EPE. Demanda de energia 2050, nota técnica 13/15. **Ministério de Minas e Energia**, jan, 2016. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites/pt/publicacoesdadosabertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227/topico-458/DEA%2013-15%20Demanda%20de%20Energia%202050.pdf>. Acesso em: 03 fev. 2025.

FERREIRA, D. L. *et al.* Electrochemical Impedance Spectroscopy: Basic Principles and Some Applications. **Revista Virtual de Química**, v. 15, n. 3, p. 536-552, 2023.

GALLINA, A. L. *et al.* Aplicação de aços inoxidáveis na geração de hidrogênio como combustível. **Rev. Virtual Química**, v. 6, p. 224-234, 2014. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/395>. Acesso em: 24 maio 2025.

GARLET, T. B. *et al.* Unlocking Brazil's green hydrogen potential: Overcoming barriers and formulating strategies to this promising sector. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 49, p. 553-570, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.227>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319923048735>. Acesso em: 24 maio 2025.

HASSAN, Q. *et al.* Hydrogen role in energy transition: A comparative review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 184, p. 1069-1093, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.02.030>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582024001459>. Acesso em: 24 maio 2025.

IPCC. Summary for Policymakers. *In: Climate Change 2023: Synthesis Report*. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 2023.

KAWASHIMA, K. *et al.* Accurate Potentials of Hg/HgO Electrodes: practical parameters for reporting alkaline water electrolysis overpotentials. **Acs Catalysis**, v. 13, n. 3, p. 1893-1898, 18 jan. 2023. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acscatal.2c05655>. Acesso em: 24 maio 2025.

KIBRIA, M. F. *et al.* Electrochemical studies of a nickel electrode for the hydrogen evolution reaction. **International journal of hydrogen energy**, v. 20, n. 6, p. 435-440, 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319994000739>. Acesso em: 24 maio 2025.

KRSTAJIC', N. *et al.* The mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 512, p. 16-26, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072801005903>. Acesso em: 24 maio 2025.

LIMA FILHO, F. J. S. **Hidrogênio verde e transição energética**. 2024. 159 f. Monografia (Bacharelado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2024.

LIU, Y.; WANG, H. NiFeP microsphere electrocatalyst for high-efficiency electrolysis of water. **Catalysts**, v. 14, p. 485, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal14080485>. Acesso em: 25 maio 2025.

LOPES, J. S. **Hidrogênio verde e suas perspectivas atuais e futuras como fonte de energia: uma revisão bibliográfica**. 2023. 67 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Ceará, Russas, 2023.

LOPES, D. D. S. **Aplicação de técnicas eletroquímicas para avaliação da corrosividade de fluidos de perfuração**. 2024. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2024.

MATTOS, M. Hidrogênio renovável e baixo carbono. Nem sempre é o que parece. **Brasil Energia**, 04 dez. 2023. Disponível em: <https://brasilenergia.com.br/energia/opiniao/hidrogenio-renovavel-e-de-baixo-carbono-nem-sempre-sao-o-que-parece#:~:text=Essa%20defini%C3%A7%C3%A3o%20engloba%2C%20portanto%2C%20tanto,partir%20de%20biomassas%20e%20biocombust%C3%ADvEIE>. Acesso em: 13 nov. 2023.

METALINOX. INCONEL625. **Metalinox**, 2024. Disponível em: <https://www.metalinoxsp.com.br/liga-inconel#:~:text=As%20barras%20de%20inconel%20625,endurecimento%20por%20precipita%C3%A7%C3%A3o%20ap%C3%B3s%20envelhecimento>. Acesso em: 13 nov. 2023.

MINKE, C. *et al.* A demanda por irídio é um gargalo potencial na realização da eletrólise da água PEM em larga escala? **Revista internacional de energia do hidrogênio**, v. 46, p. 23581-23590, 2021.

MONTEZUMA, M. F. V.; DEUS, E. P. FASCÍCULO HIDROGÊNIO VERDE, Capítulo VII Eletrolisadores: opções tecnológicas e novas tecnologias. **Renováveis**, O Setor Elétrico, Ano 5 - Edição 73, p. 35-42, outubro de 2023. Disponível em: https://www.osestoreletrico.com.br/wp-content/uploads/2023/10/Edicao-198_FINALSIMPLES-35-42.pdf. Acesso em: 29 fev. 2024.

NOMURA, H.; SMITH, J. Kinetic modeling and analysis of Tafel slopes in electrocatalytic reactions. **Scientific Reports**, 5, 13801, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep13801>.. Acesso em: 24 maio 2025.

NUNES, F. H. O. **Eletrodeposição de revestimentos de Níquel e avaliação no desempenho electrocatalítico para reações de evolução de hidrogênio**. 2023. Monografia (Curso de Licenciatura em Física) – Universidade Estadual do Maranhão, Centro de Estudos Superiores de Caxias, Caxias - MA, 2023.

OBADA, D. O. *et al.* A review of renewable energy resources in Nigeria for climate change mitigation. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 9, p. 100669, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S266601642400063X>. Acesso em: 24 maio 2025.

PACHECO, W. F. *et al.* Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/380>. Acesso em: 20 jan. 2025.

QADEER, M. A. *et al.* A review on fundamentals for designing hydrogen evolution electrocatalyst. **Journal of Power Sources**, v. 613, p. 234856, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775324008085>. Acesso em: 24 maio 2025.

QUAINO, P. *et al.* Volcano plots in hydrogen electrocatalysis—uses and abuses. **Beilstein journal of nanotechnology**, v. 5, n. 1, p. 846-854, 2014. Disponível em: <https://www.beilstein-journals.org/bjnano/articles/5/96>. Acesso em: 24 maio 2025.

SALGADO, J. R. C. **Estudo eletroquímico da reação de desprendimento de hidrogênio sobre ligas comerciais**. 2001. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Alagoas, Maceió, 2001.

SHANKAR, V. *et al.* Microstructure and mechanical properties of INCONEL625 superalloy. **Journal of Nuclear Materials**, v. 288, n. 23, p. 222–232, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S00223115\(00\)00723-6](https://doi.org/10.1016/S00223115(00)00723-6). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311500007236>. Acesso em: 24 maio 2025.

SAPOUNTZI, F. M. *et al.* Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 1-35, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128516300260>. Acesso em: 24 maio 2025.

SHERVEDANI, R. K.; LASIA, A. Studies of the hydrogen evolution reaction on Ni-P electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 2, p. 511, 1997. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1837441/meta>. Acesso em: 24 maio 2025.

SOARES, J. S. **Desenvolvimento de eletrocatalisadores de rutênio depositado sobre nanopartículas de níquel para a reação de desprendimento de hidrogênio em eletrólito alcalino**. 2024. 86 f. Dissertação (Mestrado em Energia e Sustentabilidade) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2024.

SKÚLASON, E. *et al.* Modeling the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reactions on the basis of density functional theory calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 42, p. 18182-18197, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp1048887>. Acesso em: 24 maio 2025.

TANG, C. *et al.* Ternary Fe_xCo_{1-x}P nanowire array as a robust hydrogen evolution reaction electrocatalyst with Pt-like activity: experimental and theoretical insight. **Nano letters**, v. 16, n. 10, p. 6617-6621, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.nanolett.6b03332>. Acesso em: 24 maio 2025.

TANG, Y. *et al.* Corrosion Behavior of Ni-Based Alloys in Supercritical Water Containing High Concentrations of Salt and Oxygen. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 52, n. 35, p. 12328-12336, 2013. DOI: 10.1021/ie401258k. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie401258k>. Acesso em: 24 maio 2025.

TEK, G. **Time-resolved infrared spectroscopy of small molecules on heterogeneous metal surfaces**. 2021. Tese de Doutorado. University of Zurich.

ULLAL, Y.; HEGDE, A. Chitharanjan. Electrodeposition and electro-catalytic study of nanocrystalline Ni-Fe alloy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 20, p. 10485-10492, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.010>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914013202>. Acesso em: 13 nov. 2023.

WILTGEN, F. Caminhos para o Futuro da Energia. **Revista H-Tec Humanidades e Tecnologia**, v. 8, n. 01, p. 95-114, 2024. Disponível em: <https://fateccruzeiro.edu.br/revista/index.php/htec/article/view/383>. Acesso em: 24 maio 2025.

ZERADJANIN, A. R. *et al.* What is the trigger for the hydrogen evolution reaction?—towards electrocatalysis beyond the Sabatier principle. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 16, p. 8768-8780, 2020. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/cp/d0cp01108h>. Acesso em: 24 maio 2025.