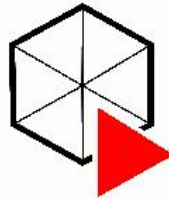




Universidade Federal do Triângulo Mineiro



PPGMQ - MG

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Dissertação de Mestrado

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR CORROSÃO
ELETROQUÍMICA ACELERADA UTILIZANDO O
ÁCIDO HEXAFLUOSSILÍCICO

Autora: Camila Ferreira Pinto

Orientador: Geoffroy Roger Pointer Malpass

Uberaba – MG

2019

Camila Ferreira Pinto

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR CORROSÃO ELETROQUÍMICA ACELERADA
UTILIZANDO O ÁCIDO HEXAFLUOSSILÍCICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito final para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

Coorientadora: Prof. Dra. Priscila Pereira Silva

Uberaba - MG

2019

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

P727p Pinto, Camila Ferreira
Produção de hidrogênio por corrosão eletroquímica acelerada utilizando o ácido hexafluossilícico / Camila Ferreira Pinto. -- 2019.
82 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2019
Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass
Coorientadora: Profa. Dra. Priscila Pereira Silva

1. Eletroquímica. 2. Corrosão e anticorrosivos. 3. Hidrogênio. 4. Ácidos.
I. Malpass, Geoffroy Roger Pointer. II. Universidade Federal do Triângulo
Mineiro. III. Título.

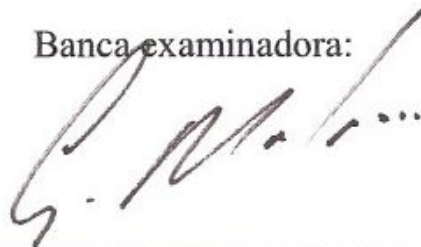
CDU 544.6

Produção de hidrogênio por corrosão eletroquímica acelerada utilizando o ácido hexafluossilícico

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química Ambiental, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

Uberaba, 01 de agosto de 2019.

Banca examinadora:



Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo
Instituto de Química de São Carlos - USP



Profa. Dra. Mônica Hitomi Okura
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

AGRADECIMENTOS

- Meus agradecimentos vão para meu orientador, professor Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass, que com muita competência me forneceu a orientação e os materiais necessários para a realização desse trabalho e me acompanhou na busca pelo conhecimento. Agradeço por toda dedicação, confiança e amizade durante todos esses anos de trabalho juntos, e sinto-me honrada em fazer parte de seus orientados.
- Agradeço a minha coorientadora, professora Dr^a. Priscila Pereira Silva, pela considerável contribuição, que com certeza, aprimorou o desenvolvimento desse trabalho. Sou muito grata pela disponibilidade e dedicação oferecidas para que tudo fosse concluído com sucesso.
- Agradeço ao meu esposo, Frederico Fernandes, que não mediu esforços para garantir que eu concluísse esse trabalho, me auxiliando o máximo possível. Agradeço pelo carinho, compreensão, parceria, amor e pela confiança em mim. Agradeço, também, a minha filha, Isadora, que ainda é muito pequena, mas é capaz de me mostrar as coisas mais importantes da vida.
- Agradeço a minha família, meus pais, José Mozart e Lourdes, e meus irmãos, Gabriel e Matheus, que com muito amor e paciência, apesar de todas as dificuldades, me auxiliaram e me apoiaram para a conclusão dessa pesquisa.
- Agradeço aos meus amigos de trabalho e parceiros de pesquisa, Marquele Amorim Tonhela, Ana Carolina Borges, Adjentina Spirandelli, por toda ajuda e apoio durante esse período tão importante da minha formação, que permitiram que essa caminhada fosse mais alegre.
- Agradeço, também, a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização da minha pesquisa.
- À CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Em decorrência do aumento do consumo dos recursos naturais e da maior demanda energética mundial, tornou-se indispensável a busca por tecnologias que visem a produção de energia a partir de fontes renováveis e não poluentes. Tecnologias essas que diminuam a dependência econômica dos combustíveis fósseis, substituindo o desenvolvimento atual por um desenvolvimento sustentável, sem intensificar os danos ambientais. Com isso, devido à importância energética do gás hidrogênio, e sua inexistência livre na natureza, foi proposta a sua produção. Este trabalho tem como objetivo a utilização do método de corrosão eletroquímica em meio ácido para a obtenção de hidrogênio a partir de aço carbono (ferro) em forma de palha de aço, e o emprego dos ácidos clorídrico (HCl) e ácido hexafluossilícico (H_2SiF_6). Para a realização dos experimentos, foi construído um equipamento específico, destinado à corrosão eletroquímica de metais em meio ácido, acoplado a um sistema de medição de gás produzido. Foram realizados dois planejamentos fatoriais, com três variáveis a dois níveis, um para a reação de corrosão com ácido clorídrico e outro para a reação de corrosão com ácido hexafluossilícico. A partir desses planejamentos foi possível analisar a influência e a significância estatística de cada variável no processo. O ácido hexafluossilícico se apresentou como um excelente substituto ao ácido clorídrico, proporcionando uma economia de, aproximadamente 90 %. Além de gerar grande quantidade de gás, esse processo promove o reaproveitamento de um subproduto da indústria de fertilizantes, com baixo valor comercial e de baixa utilidade, reutilizando-o na produção de um combustível extremamente promissor, através de uma reação espontânea.

Palavras-chave: Corrosão, hidrogênio, hexafluossilícico.

ABSTRACT

Because of increased consumption of natural resources and increased global energy demand, the search for technologies aimed at producing energy from renewable and non-polluting sources has become indispensable. These technologies will reduce economic dependence on fossil fuels, replacing current development with sustainable development without intensifying environmental damage. Due to the energy importance of the hydrogen gas, and its scarcity in nature, the production of hydrogen gas was proposed in this study. The purpose of this work is to use the acid electrochemical corrosion method to obtain hydrogen from steel (iron) in the form of steel wool, and the use of hydrochloric acid (HCl) and hexafluosilicic acid (H_2SiF_6). For the accomplishment of the experiments, was constructed a specific equipment, destined to the electrochemical corrosion of metals in acid medium, coupled to a system of measurement of gas produced. Two factorial designs were carried out, with three variables at two levels, one for the corrosion reaction with hydrochloric acid and the other for the corrosion reaction with hexafluosilicic acid. From these experimental designs, it was possible to analyze the influence and the statistical significance of each variable in the process. Hexafluosilicic acid was presented as an excellent substitute for hydrochloric acid, providing an economy of approximately 90%. In addition to generating large amounts of gas, this process promotes the reuse of a by-product of the fertilizer industry, with low commercial value and low utility, reusing it in the production of an extremely promising fuel through a spontaneous reaction.

Keywords: corrosion, hydrogen, hexafluosilicic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Matriz energética mundial em 2016	15
Figura 2 - Comparação percentual entre o consumo de energia proveniente de fontes renováveis e não renováveis no Brasil e no mundo (ano base 2016)	16
Figura 3 - Diagrama de Pourbaix adaptado para a água, com região de liberação de hidrogênio, de estabilidade da água e de liberação de oxigênio: equilíbrio potencial-pH, na faixa de pH de 0 a 14 e potencial de -0,6 a +1,8 Volts	31
Figura 4 - Diagrama de Pourbaix adaptado para o Ferro: equilíbrio potencial-pH para o sistema Fe-H ₂ O a 25°C, na faixa de pH de 0 a 14 e potencial de -1,6 a +2,0 Volts.....	32
Figura 5 - Fórmula iônica estrutural do ácido hexafluossilícico	35
Figura 6 - Projeto do equipamento para corrosão eletroquímica de metais em meio ácido com produção de gases	38
Figura 7 - Fluxograma do funcionamento simplificado do reator: a circulação da solução ácida é promovida pela eletrobomba, a solução ácida e os metais são inseridos no tanque pela válvula de entrada e o gás produzido é coletado pelo medidor de gás.	48
Figura 8 – Tubulação com difusor instalado abaixo do tanque. A solução é succionada e passa pelo tubo central em direção a eletrobomba, em seguida a solução é bombeada, passa pelo anel circular, sai pelos furos ejetores e volta para o tanque	48
Figura 9 - Cilindro de acrílico: (a) antes da montagem do equipamento; (b) depois de soldado nas placas superior e inferior, e estabilizado com as barras roscadas, porcas e arruelas.....	49
Figura 10 - Reator finalizado: tanque soldado e estabilizado, tubulação de sucção e recalque conectada na eletrobomba, válvulas de entrada e de saída instaladas, painel de liga/desliga e controle de vazão instalados.....	49
Figura 11 - Reator com a geometria final: (a) imagem ampla do reator com a tubulação substituída; (b) Placas de acrílico mais espessas e redução no número de barras roscadas, presença de junta de vedação e tela na entrada da tubulação de sucção da bomba.....	50
Figura 12 - Difusor composto por tampão com furos ejetores, removido do equipamento	52
Figura 13 - Gráfico da produção de gás em função do tempo de corrosão: (a) Concentração de ácido clorídrico de 10 % (v/v) e massa de ferro de 15 g; (b) Concentração de ácido clorídrico de 5 % (v/v) e massa de ferro de 10 g.....	55
Figura 14 - Gráfico de Pareto para variável resposta volume de gás produzido.....	59

Figura 15 - (a) Gráfico dos valores preditos em função dos valores observados para volume de gás produzido; (b) Gráfico dos resíduos em função dos valores preditos para volume de gás produzido.....	60
Figura 16 - Superfície de resposta entre concentração de ácido clorídrico e massa de palha de aço para volume de gás produzido.....	61
Figura 17 - Superfície de resposta entre concentração de ácido clorídrico e tempo para volume de gás produzido.....	62
Figura 18 - Superfície de resposta entre tempo e massa de palha de aço para volume de gás produzido.....	63
Figura 19 – Gráfico de Pareto com os termos significativos para o volume de gás produzido	67
Figura 20 – (a) Gráfico dos valores observados em função dos valores preditos para volume de gás produzido; (b) Gráfico dos valores preditos em função dos resíduos.....	68
Figura 21 – Superfície de resposta para volume de gás produzido (mL), entre concentração de ácido hexafluossilícico e massa de palha de aço.....	69
Figura 22 - Superfície de resposta para volume de gás produzido (mL), entre concentração de ácido hexafluossilícico e tempo.....	70
Figura 23 - Superfície de resposta para volume de gás produzido (mL), entre tempo e massa de palha de aço.....	71
Figura 24 - Gráfico volume de gás produzido (mL) em função do tempo (segundos) – Reação de ordem zero (----- $y = 1,37x + 130$; $R^2 = 0,997$).....	72
Figura 25 - Gráfico do volume de gás produzido (mL) em função do tempo (segundos) – Reação de ordem zero (----- $y = 2,07x - 105$; $R^2 = 0,999$).....	73
Figura 26 - Gráfico do volume de gás produzido (mL) em função do tempo (segundos), para reutilização da solução de ácido clorídrico 10 % v/v, onde ---- (1°) primeiro experimento (solução nova); ---- (2°) segundo experimento (solução reutilizada uma vez) e ---- (3°) terceiro experimento (solução reutilizada duas vezes).....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferentes métodos para produção de hidrogênio, divididos em métodos primários termoquímicos, eletroquímicos e biológicos.....	26
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do ácido clorídrico.....	34
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do ácido hexafluossilícico.....	36
Tabela 4 - Variáveis com os valores codificados e reais para o planejamento fatorial 2^n (n=3) para o ácido clorídrico.....	41
Tabela 5 - Matriz experimental randomizada para o planejamento fatorial 2^n (n=3) para o ácido clorídrico.....	42
Tabela 6 - Variáveis com os valores codificados e reais para o planejamento fatorial 2^n (n=3) para o ácido hexafluossilícico.....	43
Tabela 7 - Matriz experimental randomizada para o planejamento fatorial 2^n (n=3) para o ácido hexafluossilícico.....	44
Tabela 8 - Equações para cinética de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem.....	45
Tabela 9 - Concentração de ácido clorídrico (v/v %) e massa de palha de aço (g) utilizadas nos experimentos do segundo teste.....	54
Tabela 10 - Resultados para variável resposta (volume de gás produzido) para o planejamento fatorial 2^3 para o ácido clorídrico.....	57
Tabela 11 - Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento fatorial 2^3 para o ácido clorídrico.....	58
Tabela 12 - Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento fatorial 2^3 para o ácido clorídrico, com eliminação de termos não-significativos.....	58
Tabela 13 – Resultados de volume de gás produzido (mL) do planejamento fatorial 2^3 para o ácido hexafluossilícico.....	64
Tabela 14 – Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento fatorial 2^3 para o ácido hexafluossilícico.....	65
Tabela 15 – Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento fatorial 2^3 para o ácido hexafluossilícico, com remoção dos termos não significativos.....	66
Tabela 16 – Valores de volume de reagente gasto, custo em reais e dólares, e economia por litro de gás produzido, quando se utiliza, apenas HCl, $H_2SiF_6 + HCl$ e $H_2SiF_6 + NaCl$	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ΔH_{298K}	Variação de entalpia a 298 Kelvin
ATR	Reforma autotérmica
BTL	Biomassa-para-líquido
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Gás carbônico
CTL	Carvão-para-líquido
g, mL, min, s	gramas, mililitros, minutos, segundos
GTL	Gás-Líquido
H ⁺	Íon hidroxônio
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ SiF ₆	Ácido hexafluossilícico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
kJ	Quilojoule
KOH	Hidróxido de potássio
Mol.L ⁻¹	mol por litro
NaCl	Cloreto de Sódio
O ₂	Oxigênio
P.A.	Pureza analítica
PCC	Planejamento composto central
PEC	Técnica foto eletroquímica
PO _x	Oxidação parcial
SIP	Processo de ferro à vapor
SMR	Reforma a vapor do gás natural
TCC	Triclorocarbono
v/v	Volume/volume
Z	Número atômico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1	MATRIZ ENERGÉTICA.....	15
3.2	GÁS HIDROGÊNIO.....	16
3.3	MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	18
3.3.1	Métodos Termoquímicos.....	19
3.3.2	Métodos Biológicos.....	21
3.3.3	Métodos Eletroquímicos.....	22
3.4	CORROSÃO ELETROQUÍMICA.....	26
3.5	AÇO CARBONO.....	33
3.6	ÁCIDO CLORÍDRICO (HCl).....	34
3.7	ÁCIDO HEXAFLUOSSILÍCICO (H ₂ SiF ₆).....	35
3.8	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1	PROJETO E MONTAGEM DO REATOR.....	38
4.2	TESTES PRELIMINARES.....	39
4.2.1	Testes preliminares para o ácido clorídrico (HCl).....	39
4.2.2	Testes preliminares para o ácido hexafluossilícico (H ₂ SiF ₆).....	40
4.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	40
4.3.1	Planejamento Fatorial 2 ⁿ (n=3) para o ácido clorídrico (HCl).....	40
4.3.2	Planejamento Fatorial 2 ⁿ (n=3) para o ácido hexafluossilícico (H ₂ SiF ₆).....	42
4.4	CINÉTICA QUÍMICA.....	44
4.4.1	Reações de corrosão com ácido clorídrico.....	45
4.4.2	Reações de corrosão com ácido hexafluossilícico.....	45
4.5	REUTILIZAÇÃO DO ÁCIDO CLORÍDRICO.....	46
4.6	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ÍON CLORETO (Cl ⁻) NA REAÇÃO DE CORROSÃO.....	46
5	RESULTADOS.....	47
5.1	PROJETO E MONTAGEM DO REATOR.....	47
5.1.1	Montagem Inicial.....	47
5.1.2	Alterações no reator.....	50

5.2	TESTES PRELIMINARES	51
5.2.1	Testes preliminares para o ácido clorídrico (HCl).....	51
5.2.2	Testes preliminares para o ácido hexafluossilícico (H ₂ SiF ₆)	56
5.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	57
5.3.1	Planejamento Fatorial 2 ³ para o ácido clorídrico (HCl).....	57
5.3.2	Planejamento Fatorial 2 ³ para o ácido hexafluossilícico (H ₂ SiF ₆)	64
5.4	CINÉTICA QUÍMICA	71
5.4.1	Reações de corrosão com ácido clorídrico.....	71
5.4.2	Reações de corrosão com ácido hexafluossilícico.....	72
5.5	REUTILIZAÇÃO DO ÁCIDO CLORÍDRIDO.....	73
5.6	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ÍON CLORETO (Cl ⁻) NA REAÇÃO DE CORROSÃO	74
5.7	ANÁLISE ECONÔMICA	75
6	CONCLUSÕES.....	77
7	TRABALHOS FUTUROS.....	78
	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

O mundo possui uma matriz energética composta, principalmente, por fontes não renováveis, como o carvão, petróleo e gás natural (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019). Essas fontes são as principais responsáveis pelo efeito estufa, geram significativos impactos ambientais e ainda serão motivo de muitas guerras e conflitos entre países. Além disso, o aumento da demanda energética de países em desenvolvimento fez com que o custo do petróleo aumentasse substancialmente nos últimos anos (HOLLADAY et al., 2009).

Em decorrência do aumento do consumo dos recursos naturais e da maior demanda energética mundial, tornou-se indispensável a busca por tecnologias que visem a produção de energia a partir de fontes renováveis e não poluentes. Tecnologias essas que diminuem a dependência econômica dos combustíveis fósseis, substituindo o desenvolvimento atual por um desenvolvimento sustentável, sem intensificar os danos ambientais (BICÁKOVÁ; STRAVA, 2012).

Logo, o hidrogênio gasoso apresenta-se como um combustível viável e não poluente, já que sua combustão gera como produto apenas H_2O (água), diferente dos hidrocarbonetos que quando em combustão liberam gases poluentes como dióxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, gás carbônico, entre outros poluentes (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017). O sistema de células a combustível apresenta-se como uma importante alternativa para o setor energético, pois consiste na conversão química do hidrogênio em energia de forma limpa e eficiente. Assim, a busca por sistemas que gerem hidrogênio tem se destacado no meio científico nos últimos anos (DODDS et al., 2015).

Segundo Holladay et al. (2009), o hidrogênio é primariamente usado como um reagente químico industrial, porém em um futuro próximo se tornará um combustível de alta demanda. O hidrogênio não é encontrado livre na natureza, necessitando, então, de métodos para a sua produção. Em escala industrial, a reforma catalítica do gás natural é o método dominante para produzir a substância. O hidrogênio é obtido decompondo as moléculas dos hidrocarbonetos que compõem o combustível. Sua grande desvantagem é a emissão de gás carbônico e a manutenção da dependência de combustíveis fósseis, fazendo com que não se invista em fontes renováveis.

Outro método utilizado para a produção de hidrogênio é a eletrólise da água. Neste método os elementos da água, hidrogênio e oxigênio, são separados, devido a redução eletroquímica do hidrogênio no cátodo e a oxidação eletroquímica do oxigênio no ânodo, pela

passagem de uma corrente elétrica. A desvantagem desse tipo de processo é o custo da energia elétrica consumida (CHANG, 2010).

Assim, a corrosão eletroquímica é um método bastante promissor para a produção de hidrogênio. Neste método ocorrem reações de oxirredução entre um metal e, água ou ácido, em que o hidrogênio é produzido no cátodo e o metal que foi utilizado para sofrer corrosão é oxidado no ânodo. A grande vantagem desse processo é que ele ocorre de forma espontânea, sem necessidade da utilização de corrente elétrica (GENTIL, 2014).

Assim, nesse trabalho foi utilizado o método de corrosão eletroquímica em meio ácido para a obtenção de hidrogênio a partir de aço carbono (ferro) em forma de palha de aço, e o emprego dos ácidos clorídrico (HCl) e ácido hexafluossilícico (H_2SiF_6). Foi realizada a investigação estatística das melhores condições para a maior produção de gás hidrogênio, e foi avaliada, também, a possibilidade de se utilizar o ácido hexafluossilícico como substituto do ácido clorídrico com a mesma eficiência de corrosão. Para a realização dos experimentos, foi construído um equipamento específico, destinado à corrosão eletroquímica ácida de metais, acoplado a um sistema de medição de gás produzido.

2 OBJETIVOS

Os objetivos desse projeto são:

- Dimensionar, projetar e construir um equipamento específico apropriado para uma reação de corrosão eletroquímica em meio ácido;
- Investigar a reação de corrosão eletroquímica entre o metal, aço carbono, e os ácidos hexafluossilícico e clorídrico nesse reator, utilizando os conceitos de planejamento experimental;
- Determinar a cinética da reação de corrosão eletroquímica entre os ácidos, clorídrico e hexafluossilícico, e o metal, aço carbono.
- Realizar uma análise econômica para determinação do custo de produção com as técnicas propostas.

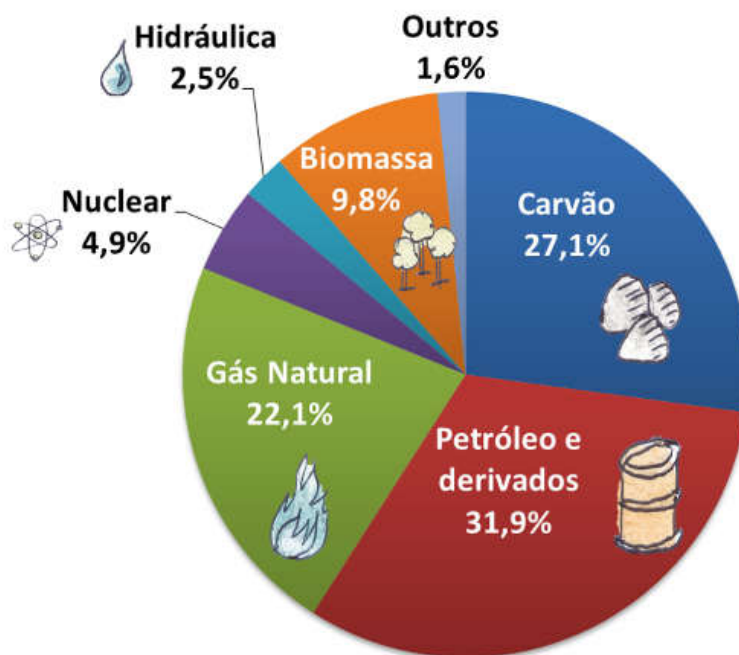
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATRIZ ENERGÉTICA

Matriz energética é toda energia disponibilizada para ser transformada, distribuída e consumida nos processos produtivos. É uma representação quantitativa da oferta de energia, ou seja, da quantidade de recursos energéticos oferecidos por um país ou por uma região. O petróleo, seus derivados, gás natural e carvão representam mais de 80% da matriz energética mundial (Figura 1), ou seja, grande parte das fontes de energia utilizadas no mundo são dependentes dos combustíveis fósseis (não-renováveis e poluentes).

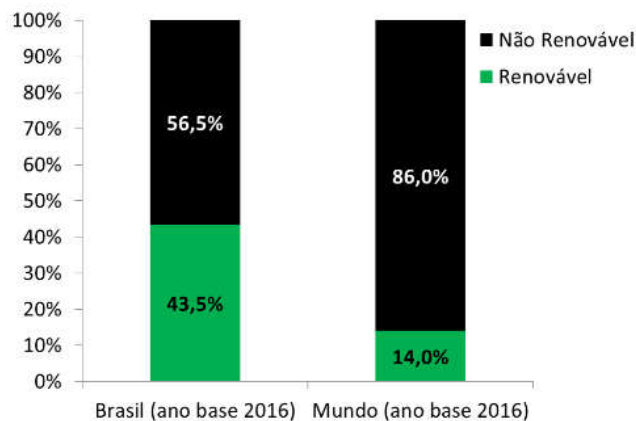
É possível notar, também, que as fontes renováveis de energia representam 14% de toda a matriz energética mundial. Esse quadro é preocupante, pois grande parte da demanda de energia do mundo é dependente de recursos, teoricamente, limitados. Além disso, os combustíveis fósseis são os principais responsáveis por sérios impactos ambientais, como poluição do ar, aquecimento global, efeito estufa, chuva ácida, e ainda serão motivo de muitas guerras e conflitos entre países.

Figura 1 - Matriz energética mundial em 2016



Fonte: IEA, 2018 (disponível em EPE).

Figura 2 - Comparação percentual entre o consumo de energia proveniente de fontes renováveis e não renováveis no Brasil e no mundo (ano base 2016)



Fonte: EPE, 2018.

A matriz energética do Brasil é um pouco diferente da mundial. Apesar dos brasileiros utilizarem mais fontes renováveis que no resto do mundo (Figura 2), o consumo de energia de fontes não renováveis (56,5%) ainda é maior do que o consumo de energia de fontes renováveis (43,5%). Isso evidencia a importância da busca por tecnologias alternativas de produção de energia, capazes de suprir a demanda energética sem intensificar os danos ambientais.

De acordo com Bicáková e Strava (2012), diante da atual perspectiva da extinção das reservas de combustíveis fósseis e dos impactos ambientais causados pelos tipos de produção de energia mais difundidos, tornam-se necessários a pesquisa e o desenvolvimento de combustíveis renováveis que formarão novas matrizes energéticas menos agressivas ao meio ambiente. Uma fonte de energia renovável que merece destaque é o gás hidrogênio, devido ao seu potencial energético e por gerar apenas água em sua queima (BROWN et al., 2005).

3.2 GÁS HIDROGÊNIO

Comercialmente importante, o hidrogênio destaca-se por seu elevado potencial energético, sendo um combustível de alta eficiência e baixo poluente. Apesar de ser um elemento abundante, o hidrogênio apresenta pequena quantidade na atmosfera, pois o campo gravitacional terrestre é muito pequeno para retê-lo, uma vez que é muito leve, sendo necessário o desenvolvimento de outros métodos de obtenção (LEE, 1999).

Segundo Brown et al. (2005) o hidrogênio é o elemento químico mais abundante no universo. Apesar de aproximadamente 70% do universo ser composto de hidrogênio, ele constitui apenas 0,87% da massa da Terra. A maior parte do hidrogênio do planeta é encontrada associada ao oxigênio. A água, que é 11% em massa de hidrogênio, é o composto mais abundante, porém, o hidrogênio é, também, importante parte do petróleo, da celulose, do amido, dos álcoois, dos ácidos e de uma grande variedade de outros materiais.

O hidrogênio elementar existe à temperatura ambiente como um gás incolor, inodoro e sem sabor composto de moléculas diatômicas. Como H_2 é apolar e tem apenas dois elétrons, as forças atrativas entre as moléculas são extremamente fracas. Como resultado, o ponto de fusão ($-259^\circ C$) e ponto de ebulição ($-253^\circ C$) do H_2 são muito baixos (BROWN et al, 2005).

O hidrogênio é uma substância comercialmente importante, pois, aproximadamente, 200 mil toneladas desse composto são produzidas anualmente nos Estados Unidos. Mais de dois terços do H_2 formado é usado para sintetizar amônia pelo processo Haber. Ele também é usado para fabricar metanol por reação catalítica de CO e H_2 a altas pressões e temperaturas (BROWN et al., 2005).

Esse gás, o qual é amplamente usado como matéria-prima em processos químicos industriais, produção de alimentos, em reações de hidrogenação, produção de amônia e metanol, na indústria farmacêutica, entre outros, pode ser aproveitado, também, para produção de energia renovável (ALVES et al., 2013).

De acordo com Chaubey et al. (2013), grandes financiamentos estão sendo utilizados em pesquisas para a produção, distribuição, armazenamento e uso de H_2 (hidrogênio gasoso), especialmente em países como os Estados Unidos, a União Europeia e o Japão. Segundo Romm (2004), existem dois importantes pilares em que a economia do H_2 destaca-se, como fontes livres de poluição para a geração de H_2 e células de combustível para converter H_2 em energia útil de forma eficiente.

No Brasil, vem sendo tomadas ações governamentais com o intuito de promover a utilização da energia do hidrogênio em células a combustíveis para geração de eletricidade. A célula a combustível utiliza o hidrogênio e o oxigênio para gerar eletricidade com alta eficiência sem que haja a emissão de poluentes quando se utiliza o hidrogênio puro. Pesquisas de desenvolvimento de células a combustível estão sendo realizadas em todo o mundo por diversas empresas e universidades, institutos e centros de pesquisa especializados em energia alternativa, com o objetivo de diminuir os custos, as dimensões e aumentar a eficiência dos equipamentos (ROGGIA et al., 2009).

Segundo Chaubey et al. (2013), a crescente demanda global de energia acelera o esgotamento de recursos de combustíveis fósseis que aumentam a motivação para a busca de recursos alternativos. Além disso, há uma demanda crescente de hidrogênio com grandes aplicações em refinarias e como componente em gás de síntese para a fabricação de metanol e amônia. Atualmente, também se prevê que o interesse renovado na tecnologia Fisher-Tropsch (GTL (gás-líquido) / CTL (carvão-para-líquido)/ BTL (biomassa-para-líquido) irá aumentar ainda mais a demanda de hidrogênio. Portanto, é imperativo expandir a capacidade de produção de hidrogênio atual, a fim de atender o aumento da demanda de hidrogênio.

De acordo com Bicáková e Strava (2012), o hidrogênio é usado principalmente como um químico industrial para produção de amônia e metanol. Em um futuro próximo, ele será um combustível significativo que poderá resolver os problemas locais relacionados a energia, devido à sua aplicação no sistema de células à combustível em residências, transporte e indústria química. a qualidade do ar. No entanto, a produção de hidrogênio global tem sido dominada pelos combustíveis fósseis, com as tecnologias contemporâneas mais significantes como a reforma de hidrocarbonetos, a pirólise e a co-pirólise.

3.3 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Devido à forte dependência de combustíveis fósseis e dos significativos impactos ambientais ocasionados pelo uso de fontes de energia não renováveis, tornou-se necessário o uso de novas fontes de energia renováveis. De acordo com Holladay et al. (2009), o hidrogênio é primariamente utilizado como um elemento/reagente químico industrial, mas em um futuro próximo se tornará um combustível significativo. E para lidar com essas questões, existe um grande esforço para diversificar o suprimento de energia, e encontrar combustíveis mais limpos.

Conforme Holladay et al. (2009), combustíveis alternativos não estão disponíveis em todos os lugares. Um local pode preferir etanol, outro pode ser dominado por biodiesel, gasolina ou metano. A maioria desses combustíveis requer uma tecnologia de motor diferente para uma operação eficiente. No entanto, o hidrogênio pode ser produzido a partir de todas essas matérias-primas, bem como muitas outras, tornando-se um combustível universal.

Devido a alterações climáticas decorrentes das emissões de gases provenientes do consumo de combustível fóssil, o gás hidrogênio destaca-se como uma possível alternativa. Além disso, a combustão direta do hidrogênio produz uma quantidade significativa de energia, igual a 285,8 kJ liberado por mol de hidrogênio, e gera apenas água. Com isso, é

muito provável que o hidrogênio seja a fonte de energia do futuro (YU; UAN; HSU, 2012; CHANG, 2010).

Existe uma demanda crescente para desenvolver métodos eficientes e de baixo custo para a produção de hidrogênio, uma vez que os métodos atuais apresentam algumas desvantagens como baixa eficiência, custos elevados ou baseados em combustíveis fósseis que não são recicláveis, nem limpos. Uma proposta alternativa é o uso de metais e ligas que podem ser utilizados também para produzir hidrogênio por causa de sua capacidade de corrosão em soluções, como água, alcalina e ácida (EL-MELIGI et al., 2011).

De acordo com Chaubey et al. (2013), baseado na natureza do processo químico e/ou consumo de energia, os métodos de produção de hidrogênio são classificados em três grandes categorias: métodos termoquímicos, biológicos e eletroquímicos.

3.3.1 Métodos Termoquímicos

Conforme Chaubey et al. (2013), os métodos termoquímicos consistem em reações químicas que promovem a separação do hidrogênio de sua matéria-prima. Essas reações são movidas por entradas de energia térmica geradas externamente ou internamente, e as ações são oxidativas ou não oxidativas.

O processo oxidativo envolve a degradação da matéria-prima a altas temperaturas (maiores que 700°C) na presença de oxidantes, tais como, oxigênio/ar, vapor, gás carbônico ou a combinação de dois ou mais oxidantes. A conversão oxidativa de hidrocarbonetos pode ser representada pela equação química geral (equação 1) a seguir:



na qual, C_nH_m é o hidrocarboneto ($n \geq 1, m \geq n$) e $[O_x]$ é o oxidante, como, O_2 , H_2O e CO_2 . O processo oxidativo para produção de hidrogênio inclui tecnologias industriais bem estabilizadas, tais como a reforma a vapor do gás natural (SMR) (técnica mais utilizada industrialmente), oxidação parcial (PO_x), reforma autotérmica (ATR), processo de ferro à vapor (SIP), e reforma do metano em CO_2 (CHAUBEY et al., 2013).

De acordo com Cruz (2010), a reforma a vapor de hidrocarbonetos é o processo oxidativo mais utilizado para a produção de hidrogênio em larga escala. Neste processo, uma mistura de vapor d'água e hidrocarbonetos reage a altas temperaturas na presença de um catalisador, formando uma mistura de dióxido de carbono e hidrogênio. O hidrocarboneto mais utilizado no processo de reforma é o gás natural (CH_4). A aplicação do gás metano no

processo de produção de H_2 é muito positiva, diante da amplitude da rede de distribuição deste gás, facilitando a implantação de fábricas com este processo e reduzindo o risco de falta de matéria prima (CRUZ, 2010). Essa técnica contribui com cerca de 40-50% do total de hidrogênio produzido (HARYANTO et al. 2005; BALAT, 2008).

De acordo com Souza e Silveira (2004) as etapas básicas desse processo são: o pré-tratamento da matéria-prima, a reforma do metano a gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio), e a purificação do hidrogênio formado. O reformador a vapor converte o gás natural em hidrogênio em dois passos. No primeiro passo ocorre uma reforma primária dos hidrocarbonetos constituintes e o segundo passo compreende uma reação secundária, em que é necessário remover o monóxido de carbono formado, que pode ser prejudicial ao catalisador, de acordo com as equações 2, 3 e 4.



A reforma a vapor do metano é um processo catalítico endotérmico realizado na faixa de temperatura de 970 – 1100 Kelvin e pressão de até 3,5 Mpa (KOTHARI, BUDDHI E SAWHNEY, 2008). A variação de entalpia na reforma a vapor do gás natural, a qualquer temperatura, na qual a reforma é possível, é superior a 200 kJ/mol. As temperaturas altas aumentam a eficiência da reforma, podendo atingir rendimentos de produção de hidrogênio próximos a 100 % se estas forem superiores a 1000 °C (SOUZA; SILVEIRA, 2004).

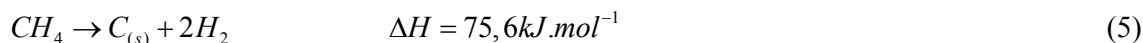
De acordo com Chaubey et al. (2013), as desvantagens desse processo são geralmente associadas aos reformadores, que são complexos, grandes, caros e têm relativamente longo tempo de aquecimento e podem introduzir perdas adicionais no processo de conversão de energia. Além disso, o vapor utilizado no processo deve ser superaquecido (alto custo energético) e o vapor residual produzido contém alta concentração de dióxido de carbono.

Conforme Kothari, Buddhi e Sawhney (2008), a grande desvantagem do processo de reforma a vapor é a produção de hidrogênio ser acompanhada pela emissão de grandes quantidades de gás carbônico (CO_2) na atmosfera, uma vez que se utiliza combustíveis fósseis tanto no processo de fabricação como na fonte de calor.

Segundo Chaubey et al. (2013) no processo não-oxidativo, a degradação da matéria-prima envolve a divisão direta da ligação C – H sob a influência de diferentes fontes de

energia como calor, plasma, radiação, etc. As tecnologias para a produção de hidrogênio são: a decomposição térmica, a decomposição catalítica, os processos de refinaria e plasma.

Conforme Abbas e Daud (2010), o metano pode ser decomposto em carbono e hidrogênio de acordo com a reação 5.



Nesse processo, não há produção de CO ou CO₂ como subprodutos, dessa forma não há a necessidade de remover esses gases do gás de síntese formado, como acontece na reforma a vapor do gás natural e na oxidação parcial. Além disso, é possível reduzir o custo do hidrogênio formado pela comercialização do carbono como material de enchimento ou de construção.

No entanto, nas principais técnicas dos métodos termoquímicos, citados acima, não há diminuição da dependência por combustíveis fósseis, já que o gás natural, utilizado como matéria-prima em ambas as técnicas, é um recurso não-renovável.

3.3.2 Métodos Biológicos

Conforme Chaubey et al. (2013) nos processos biológicos, o hidrogênio é produzido a partir de fontes renováveis, biologicamente ou foto-biologicamente, pelos micro-organismos anaeróbicos e fotossintéticos, utilizando matérias-primas ricas em carboidratos e não-tóxicas. O sucesso da conversão biológica da biomassa em hidrogênio depende fortemente do processamento da matéria-prima que pode ser fermentada por micro-organismos.

As matérias-primas utilizadas por esse método são biomassa, algas e água. Elas podem ser processadas através dos seguintes processos: de exposição a luz do sol direta (foto fermentação), a calor de alta temperatura (conversão termoquímica), no escuro (fermentação no escuro), sistemas híbridos (combinação da fermentação no escuro e foto fermentação) e biofotólise da água usando algas verdes e cianobactérias. Entre esses processos, a fermentação no escuro e a foto fermentação são consideradas os processos biológicos mais promissores (CHAUBEY et al., 2013).

A utilização de processos biológicos como forma de produção de hidrogênio é estudada por Guo et al. (2010). De acordo com esse trabalho, a produção de bio-hidrogênio a partir de resíduos agrícolas é muito vantajosa (abundantes, baratos, renováveis e altamente biodegradáveis) e podem ser degradados biologicamente pela tecnologia de fermentação no

escuro. Essa tecnologia produz hidrogênio a partir de resíduos de culturas, resíduos da pecuária e alimentos desperdiçados.

A fermentação no escuro também é estudada por Wang et al. (2019), no qual investiga o efeito do triclorocarbono na produção de hidrogênio a partir da fermentação no escuro de resíduo de lodo ativado utilizando experimentos e modelos. A exploração do mecanismo mostrou que a presença de TCC promoveu a liberação de substâncias e facilitou o processo de acidificação, mas inibiu seriamente os processos de metionogênese e homoacetogênese. Então, os resultados mostraram que a exposição ao TCC aumentou a produção de hidrogênio.

De acordo com Dincer e Acar (2015), a fermentação no escuro é a conversão da energia bioquímica armazenada em matéria orgânica para outras formas de energia na ausência de luz (este caso pode acontecer quando há oferta reduzida de luz). Os biorreatores usados para fermentação no escuro são mais simples e mais baratos em comparação com a foto fermentação. A produção de hidrogênio por fermentação no escuro possui várias vantagens em relação aos outros processos biológicos, como a capacidade de controlar e estabilizar os resíduos biológicos que tem potencial perigo de contaminação. No entanto, a baixa capacidade de produção por unidade é um dos principais desafios da digestão anaeróbia.

3.3.3 Métodos Eletroquímicos

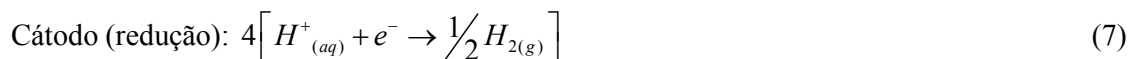
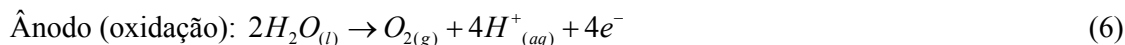
A eletroquímica é o ramo da química que trata da conversão da energia elétrica em energia química e vice-versa. Os processos eletroquímicos envolvem reações de oxirredução nas quais a energia liberada por uma reação espontânea é convertida em eletricidade ou em que a eletricidade é usada para forçar a ocorrência de uma reação química não espontânea (CHANG, 2010; PLETCHER; WALSH, 1989).

Nos métodos eletroquímicos a reação química de oxirredução acontece devido a passagem de corrente elétrica, com liberação ou absorção de energia. As técnicas são divididas de acordo com a fonte de entrada de energia e da espontaneidade das reações. Algumas técnicas estudadas são: eletrólise, foto eletroquímica (PEC) e corrosão eletroquímica (CHAUBEY et al., 2013).

A eletrólise, ao contrário das reações de oxirredução espontâneas em que há conversão de energia química para energia elétrica, é o processo no qual a energia elétrica é usada para forçar a ocorrência de uma reação química não espontânea. Uma célula eletrolítica é uma montagem experimental na qual se realiza a eletrólise, que consiste em um par de eletrodos de um metal não reativo, como a platina, imersos em água. Esses eletrodos devem estar ligados a uma fonte de energia. Além disso, a reação ocorrerá com facilidade em uma solução 0,1 M de

H_2SO_4 , pois nesse caso existem íons em número suficiente para conduzir eletricidade (CHANG, 2010).

A reação global, assim como, as reações anódicas e catódicas são mostradas nas equações 6, 7 e 8.



De acordo com Kothari, Buddhi e Sawhney (2008), a eletrólise é frequentemente considerada como um dos únicos processos que não precisam depender de combustíveis fósseis, tem alta pureza de produto e é viável em pequenas e grandes escalas. É responsável pela emissão de dióxido de carbono somente quando as usinas de energia usam combustíveis fósseis para gerar a eletricidade necessária.

Conforme Armor (1999), na eletrólise há a quebra de moléculas de água em hidrogênio e oxigênio, pela passagem de corrente elétrica entre dois eletrodos. Esta pode ser a tecnologia mais limpa para a produção de hidrogênio, no entanto este método custa cerca de 80% do custo operacional de produção e é muito caro.

De acordo com Bicáková e Strava (2012), a eletrólise da água é uma das tecnologias mais simples para se produzir hidrogênio, em grandes quantidades, sem geração de subprodutos. Os processos eletrolíticos podem ser classificados como altamente eficazes. Por outro lado, os custos com eletricidade são relativamente altos e desempenham um papel fundamental no preço do hidrogênio obtido. Mesmo sendo o processo mais simples dentre os mencionados, a eletrólise depende de inúmeras variáveis (eletrodo, eletrólito e catalisadores) que influenciam consideravelmente na quantidade de energia empregada, e conseqüentemente no custo de produção (GALLINA et al. 2016; LOGAN, 2011).

No processo foto eletroquímico (PEC), a energia solar é convertida em energia química com a formação de hidrogênio através da fotoeletrólise. A água é dividida em hidrogênio e oxigênio, utilizando semicondutores, que trabalham com comprimento de onda específicos, e luz solar. A foto eletroquímica é considerada uma das tecnologias de produção de hidrogênio mais promissoras com base na energia solar (CHAUBEY et al., 2013).

Segundo Bicáková e Strava (2012), a fotoeletrólise é uma das formas de produção de hidrogênio que exhibe eficiência e custos promissores, embora ainda esteja em fase de

desenvolvimento experimental. O fotoeletrodo é um dispositivo semicondutor, que absorve energia solar e, simultaneamente, cria a tensão necessária para a decomposição direta da molécula de água em oxigênio e hidrogênio. A fotoeletrólise utiliza o sistema de coleta de luz foto eletroquímico para a condução da eletrólise da água. Se o fotoeletrodo semicondutor estiver submerso em um eletrólito aquoso exposto à radiação solar, será produzida quantidade suficiente de energia elétrica para a produção de hidrogênio e oxigênio. Ao gerar hidrogênio os elétrons são liberados no eletrólito, enquanto que a geração de oxigênio requer elétrons livres. Algumas limitações dessa técnica são, a dependência do tipo de material semicondutor e do tipo de intensidade solar.

A corrosão é o termo geralmente usado para designar a deterioração de metais por um processo eletroquímico. Neste método de produção de hidrogênio não há necessidade de fornecimento de energia, já que a reação é espontânea. É um método simples, novo, alternativo, limpo e extremamente promissor.

Uma revisão da literatura sobre o mecanismo de corrosão do aço carbono em ácido oxálico foi realizada por Wiersma (2004), para determinar a proporção de moles de ferro corroído para moles de hidrogênio produzido durante a corrosão do ferro no ácido oxálico. Concluiu-se que a relação entre as espécies estudadas foi de 1:1, se o ambiente estiver desareado. Se o oxigênio ou outras espécies oxidantes estiverem presentes, a relação seria inferior a 1:1.

No estudo de Gallina et al. (2016), são utilizados aço carbono e ferro Armco, na produção de gás hidrogênio, como eletrodos no processo de eletrólise em ácido fórmico. O emprego dessas ligas como alternativa a platina para produção de gás hidrogênio é viável eletroquimicamente. A produção de gás hidrogênio foi superior à quantidade produzida pela platina em média de 30 %. Além disso, esse emprego mostrou uma economia de aproximadamente 50 %, quando comparado aos custos de energia do processo eletrolítico, quando se emprega a platina.

Outro trabalho que também investiga a reação de corrosão é o de Deyab (2013), no qual o objetivo foi descrever e avaliar a corrosão do aço carbono em ácido crotônico para a produção de hidrogênio, utilizando polissorbato 20 (NS), dioctil sulfossucinato de sódio (AS) e cloreto de benzalcônio (CS) para controlar a evolução do hidrogênio. Foi mostrada que a taxa de geração de hidrogênio obtida durante a corrosão no ácido crotônico aumentou com o aumento da concentração de ácido, temperatura e tempo de imersão.

De acordo com Hultquist et al. (2015), foi estudada a reação de corrosão do cobre em água destilada sem oxigênio e foi detectada a produção de hidrogênio. O artigo relata as

pressões de hidrogênio medidas durante 19.000 horas de imersão de cobre em água destilada livre de oxigênio. Os produtos de corrosão foram examinados, e as análises mostram a presença de hidrogênio e oxigênio.

No estudo de Yu, Uan e Hsu (2012), é investigada sistematicamente a produção de hidrogênio através da reação de fragmentos de magnésio de baixo grau (LGMS) com ácidos orgânicos aquosos (ácido acético e cítrico), sem a utilização de catalisador, na água do mar e em solução de NaCl. O rendimento de H₂ foi maior quando a água do mar continha 30% em peso de ácido cítrico. Além disso, a solução de NaCl teve forte efeito na produção de hidrogênio na solução com ácido cítrico, mas não teve efeito na solução com ácido acético. Logo, grande volume de hidrogênio foi gerado em 3 horas de simples mergulho de fragmentos de magnésio em água do mar com ácido cítrico adicionado.

Além disso, de acordo com Shmelev et al. (2016), foi investigada a produção de hidrogênio a partir da reação de folhas e pós de alumínio com solução aquosa alcalina de KOH. O efeito de diferentes fatores, assim como, a eficiência da ativação do alumínio pelo cobre foi examinada. Os resultados mostraram que a presença de cobre na solução aumentava efetivamente a taxa de produção de hidrogênio.

Os processos de produção de hidrogênio são vastos e estão em constante desenvolvimento. Entre esses processos um dos mais recentes e promissores é a corrosão eletroquímica, que se apresenta como um processo espontâneo, sem gasto de energia, simples e limpo. A corrosão ácida de metais se destaca pela alta eficiência na produção de hidrogênio.

Neste trabalho a produção de hidrogênio é investigada a partir da reação de corrosão ácida entre a palha de aço e os ácidos clorídrico e hexafluossilícico. O ácido hexafluossilícico é apontado como um substituto ao ácido clorídrico (reagente de alto custo), além de ser um subproduto da indústria de fertilizantes, com pouco valor comercial, e que tem grande parte da sua produção descartada. Essa utilização inovadora do ácido hexafluossilícico agrega ao processo uma influência positiva de cuidado com o meio ambiente.

Tabela 1 - Diferentes métodos para produção de hidrogênio, divididos em métodos primários termoquímicos, eletroquímicos e biológicos

Método Primário	Processo	Matéria-prima	Técnica			
Termoquímico	Oxidativo	Hidrocarboneto líquido e gasoso	Reforma do gás metano			
			Reforma auto térmica			
			Oxidação parcial			
			Combinação de reformas			
			Processo de ferro à vapor			
			Reforma de CO ₂ do metano			
			Reforma de plasma			
			Conversão fotocatalítica			
			Carvão	Gaseificação		
			Biomassa	Pirólise		
	Não-oxidativo	Hidrocarboneto líquido e gasoso	Gaseificação			
			Decomposição térmica			
			Decomposição catalítica			
			Processos de refinaria			
			Plasma			
			Biomassa	Pirólise		
			Água	Divisão termoquímica da água		
			Eletroquímico	Eletrólise	Água	Eletricidade
				Foto eletroquímica	Água	Luz solar direta
			Biológico	Fotobiológico	Água e algas	Luz solar direta
Digestão anaeróbia	Biomassa	Calor de alta temperatura				
Fermentação por microrganismos	Biomassa	Calor de alta temperatura				

Fonte: Adaptado de CHAUBEY et al., 2013.

Os diferentes métodos de produção de hidrogênio estão resumidos na Tabela 1. Nessa tabela, está descrita a divisão geral em métodos termoquímicos, eletroquímicos e biológicos, o processo e matéria-prima utilizada e as técnicas mais empregadas em cada método.

3.4 CORROSÃO ELETROQUÍMICA

A corrosão pode ser definida como o processo de deterioração do material, na maioria das vezes metálico, devido à fatores químicos e eletroquímicos por ação do meio ambiente podendo ser em conjunto com esforços mecânicos. O método de corrosão eletroquímica pode

ser utilizado para a geração de hidrogênio por meio de uma reação com ácido e metais, que consiste na redução do íon H^+ gerando H_2 (GENTIL, 2014).

Conforme Shreir (1982), a superfície de todos os metais (exceto o ouro) no ar é coberta com filmes de óxido. Quando tal metal é imerso em uma solução aquosa, o filme de óxido tende a se dissolver. Se a solução é ácida, o filme de óxido pode se dissolver completamente deixando uma superfície de metal nua, o que é dito estar no estado ativo. Em soluções quase neutras, a solubilidade do óxido será muito menor do que na solução ácida e a extensão da dissolução tenderá a ser menor. Se a solução quase neutra contém ânions inibidores, esta dissolução do filme de óxido pode ser suprimida e um filme óxido passivante pode ser formado, o que pode evitar a corrosão do metal, que está, então, no estado passivo.

Quando a superfície livre de óxido de um metal fica exposta à solução, os íons metálicos carregados positivamente tendem a passar do metal para a solução, deixando os elétrons para trás no metal, conforme a equação 9.



O acúmulo de carga negativa no metal, devido aos elétrons residuais, leva a um aumento na diferença de potencial entre o metal e a solução. Essa diferença de potencial é chamada de potencial do eletrodo ou potencial do metal, que assim, torna-se mais negativo.

Essa mudança de potencial tende a retardar a dissolução dos íons do metal e incentivar a deposição de íons metálicos dissolvidos da solução no metal, ou seja, a reação inversa.

Quando a taxa de dissolução é igual a taxa de deposição, obtém-se um potencial estável, denominado de potencial reversível, e seu valor depende da concentração de íons metálicos dissolvidos e do potencial padrão (E^0) para atividade unitária de íons metálicos dissolvidos, de acordo com as equações 10 e 11, a seguir:



$$E_{r,M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (11)$$

Onde, R é a constante do gás, T a temperatura absoluta, F a constante de Faraday e n o número de elétrons transferidos por íon.

Quando o potencial atinge o potencial reversível, não ocorre mais a dissolução líquida do metal. O potencial de um metal em uma solução, geralmente, não atinge o potencial reversível, mas permanece mais positivo, porque os elétrons podem ser removidos do metal

por reações alternativas. Em soluções ácidas, os elétrons podem reagir com os íons de hidrogênio, adsorvidos na superfície do metal em solução para produzir gás hidrogênio, conforme a equação 12.



A ocorrência dessa reação permite a passagem contínua de uma quantidade equivalente de íons de metal para a solução, levando a corrosão do metal. Essa reação é reversível e tem seu potencial dado pela equação 13.

$$E_{r.H^{n+}/H_2} = E^0_{H^{n+}/H_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{a_H^+} \quad (13)$$

No qual p_{H_2} é a pressão parcial (fugacidade) do gás hidrogênio. Se a pressão parcial do hidrogênio fosse possível acumular, então o potencial reversível da reação poderia ser alcançado. Assim, nenhuma outra reação líquida de íons de hidrogênio ocorreria e a dissolução líquida de íons de metal efetivamente cessaria. No entanto, o hidrogênio escapa do sistema, de modo que o potencial permanece mais negativo que o potencial reversível e a corrosão continua.

Em soluções neutras, a concentração de íons de hidrogênio é muito baixa para permitir que a reação 12 proceda a uma taxa significativa, mas os elétrons no metal podem reagir com moléculas de oxigênio, adsorvidas na superfície do metal, para produzir íons hidroxila, conforme a equação 14.



Como os elétrons provenientes da dissolução líquida reagem com as moléculas de oxigênio, o potencial do metal permanece mais negativo que o potencial reversível (equação 13) da reação.

$$E_{r.O_2/OH^-} = E^0_{O_2/OH^-} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{OH^-}^4}{p_{O_2}} \quad (15)$$

Assim, a corrosão pode prosseguir pelo acoplamento das reações 9 e 14.

Na terminologia eletroquímica, um eletrodo no qual ocorre uma reação de oxidação é chamado de ânodo. O processo de oxidação envolve a perda de elétrons pelas espécies reagentes, como ocorre na reação de dissolução do metal (equação 9). Assim, uma área de metal corrosivo onde a dissolução ocorre é um ânodo e a dissolução do metal é a reação anódica da corrosão. O eletrodo no qual ocorre uma reação de redução é chamado de cátodo. O processo de redução envolve um ganho de elétrons, como ocorre nas reações 12 e 14. A redução de íons de hidrogênio e oxigênio são as reações catódicas de corrosão e a área do metal corrosivo onde estas reações ocorrem é um cátodo (SHREIR, 1982).

De acordo com Gentil (2014), a corrosão eletroquímica será tanto mais intensa quanto menor o valor de pH, isto é, teores elevados de H^+ , e quanto maior a concentração de oxigênio no meio corrosivo. Além disso, em meios ácidos, os produtos de corrosão formados são sais solúveis, como cloretos e sulfatos, se os ácidos forem clorídrico e sulfúrico.

Os fatores que influenciam na velocidade de corrosão são: o efeito do oxigênio dissolvido, o efeito do pH, o efeito da temperatura e o efeito de sais dissolvidos.

O efeito do oxigênio dissolvido consiste no fato de que a velocidade de corrosão, inicialmente, é rápida devido à presença de oxigênio e à medida que vai havendo a formação de camada de óxido, essa passa a ser uma barreira para a difusão de oxigênio e com isso a velocidade de corrosão diminui (GENTIL, 2014).

O efeito do pH influencia na velocidade de corrosão dependendo da faixa de pH em que se encontra. Assim, para pH entre 4 e 10 a taxa de corrosão independe do pH e sim da rapidez da difusão de oxigênio. Já em regiões de pH menor que 4, o metal encontra-se em contato direto com o meio aquoso e dessa maneira, a velocidade aumenta devido à possibilidade de redução do H^+ além do O_2 presente no meio. Nesse caso, a difusão de O_2 não é o fator de controle e sim, a velocidade de desprendimento do hidrogênio. Para pH maior que 10, ocorre diminuição da taxa de corrosão, pois o metal torna-se passivo na presença de álcalis e oxigênio dissolvido.

O efeito da temperatura consiste no fato de que o aumento da temperatura provoca aceleração da corrosão, uma vez que diminui a polarização e a sobretensão, aumenta a condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão dos íons. Porém, pode atrasar a corrosão pois diminui a solubilidade de oxigênio na água.

O efeito de sais dissolvidos pode inibir a velocidade de corrosão, pois os sais agem diminuindo a solubilidade de oxigênio (GENTIL, 2014).

De acordo com Wiersma (2004), as reações eletroquímicas diferem das reações químicas, pois uma troca de elétrons ocorre na interface entre o metal e a solução. Para manter um equilíbrio de cargas, duas reações ocorrem na superfície. Essas reações são, a dissolução de metal, ou reação anódica, que resulta na perda de elétrons, enquanto a reação catódica acoplada resulta em uma espécie ganhando elétrons. Essas duas reações, que são estudadas nesse trabalho, são mostradas nas equações 16 e 17, onde o ferro está sendo oxidado para espécies ferrosas, enquanto os íons hidrogênio estão sendo reduzidos, de tal forma que o hidrogênio é desenvolvido.



Os diagramas de Pourbaix, ilustrados nas Figuras 3 e 4, são representações gráficas das regiões de estabilidade de um metal e seus produtos de corrosão em um ambiente aquoso. Nele as linhas representam as fronteiras entre as áreas de estabilidade das várias espécies iônicas de um determinado elemento, tal como deduzido a partir da equação de Nernst (equação 18).

$$E = E^0 - \frac{0,0257}{n} \ln Q \quad \text{ou} \quad E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log Q \quad (18)$$

com unidades no Sistema Internacional.

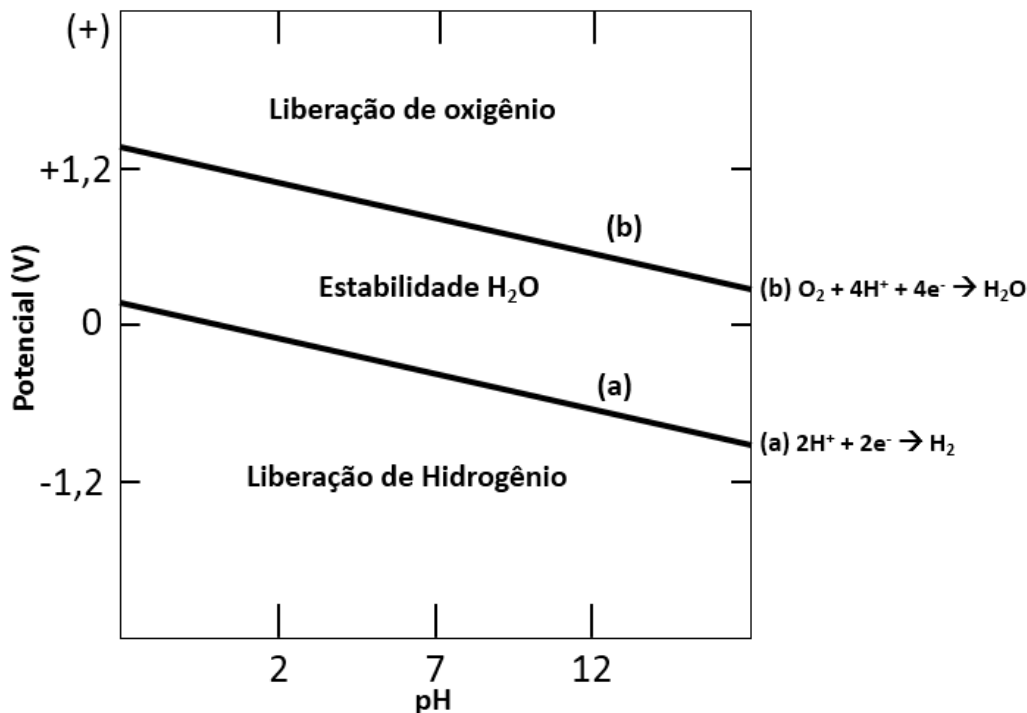
Nessa equação, o significado de seus componentes é: E = força eletromotriz; E^0 = potencial normal da pilha correspondente; n = número de mols de elétrons transferidos; Q = quociente de reação.

Os diagramas podem identificar condições sob as quais:

- O metal é estável e não irá corroer;
- Os produtos de reação são solúveis e a corrosão irá ocorrer;
- Os produtos de reação são insolúveis e a passividade irá ocorrer.

Ou seja, o diagrama de Pourbaix ajuda a determinar quais reações de corrosão são possíveis em um dado ambiente aquoso.

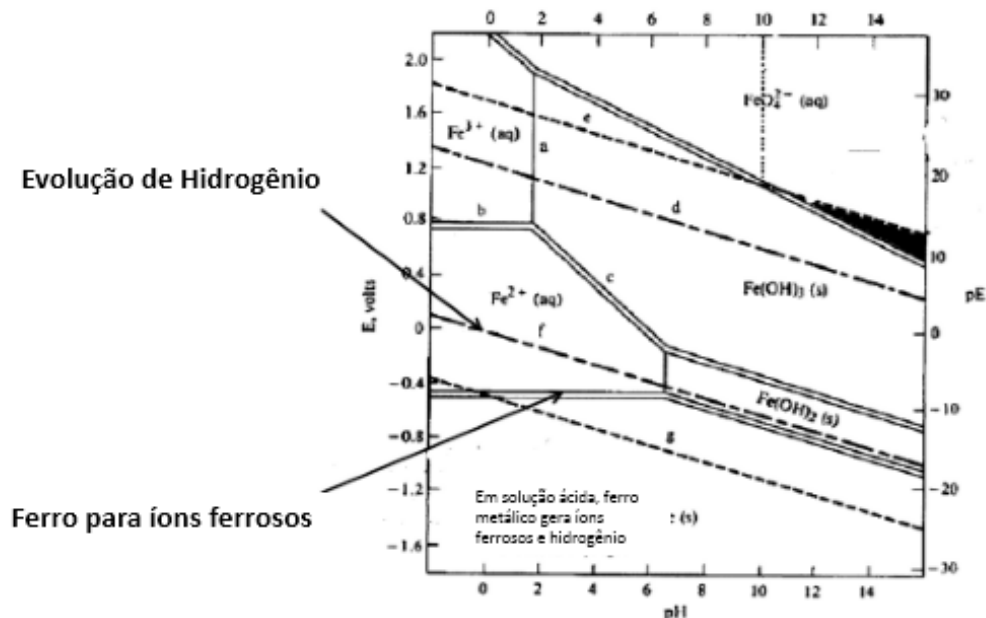
Figura 3 - Diagrama de Pourbaix adaptado para a água, com região de liberação de hidrogênio, de estabilidade da água e de liberação de oxigênio: equilíbrio potencial-pH, na faixa de pH de 0 a 14 e potencial de -0,6 a +1,8 Volts



Fonte: Adaptado de WIERSMA, 2004.

A estabilidade termodinâmica da água é essencial para uma compreensão das possíveis reações de corrosão em soluções aquosas (WIERSMA, 2004). A Figura 3, mostra o diagrama Potencial em função do pH para a água sem metal envolvido. A linha (a) representa a reação de equilíbrio para íons de hidrogênio se formando em gás hidrogênio (equação 17). Em qualquer potencial e pH abaixo dessa linha o íon hidrogênio em solução aquosa vai reagir com os elétrons para evoluir para gás hidrogênio. A linha (b) representa o equilíbrio de oxigênio e íons de hidrogênio para formar água. Em qualquer potencial e pH acima desta linha, a água é oxidada para desenvolver gás oxigênio e íons de hidrogênio. Assim, para condições de potencial e pH entre as linhas (a) e (b), a água é termodinamicamente estável e não há gás liberado.

Figura 4 - Diagrama de Pourbaix adaptado para o Ferro: equilíbrio potencial-pH para o sistema Fe-H₂O a 25°C, na faixa de pH de 0 a 14 e potencial de -1,6 a +2,0 Volts



Fonte: Adaptado de WIERSMA, 2004.

A Figura 4 mostra o diagrama de Pourbaix para o ferro em solução aquosa. Esse diagrama mostra as regiões de estabilidade para o ferro, o íon ferroso (Fe^{2+}), o íon férrico (Fe^{3+}) e os óxidos que compõem os produtos de corrosão. As linhas duplas separam as espécies relacionadas por equilíbrio redox para o ferro e/ou suas espécies oxidadas ou produtos de corrosão. A linha dupla que representa a corrosão do ferro para íon ferroso está destacada (equação 16), assim como a linha tracejada, que representa a reação de evolução de hidrogênio (equação 17).

Dessa forma, pode-se concluir que a produção de gás hidrogênio é acompanhada pela corrosão do ferro para espécies ferrosas. A soma das equações 16 e 17, resulta na equação 19, que mostra que a relação molar de gás hidrogênio produzido por ferro corroído é 1:1.



Além disso, é possível perceber pelo diagrama que a oxidação direta de ferro a íons férricos (equação 20) não ocorre, e o íon férrico poderia se formar na presença de uma espécie oxidante como o oxigênio (equação 22).



A forma hidratada do óxido de ferro (III) é conhecida por ferrugem ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$).

3.5 AÇO CARBONO

Os metais são elementos em que a maioria exibe brilho lustroso e que conduzem calor e eletricidade. Geralmente, são maleáveis e flexíveis. Com exceção do mercúrio que é líquido, os demais metais apresentam-se sólidos à temperatura ambiente. Eles tendem a ter baixa energia de ionização, e, portanto, tendem a formar íons positivos com relativa facilidade, por isso, os metais são oxidados (perdem elétrons) quando sofrem reações químicas (BROWN et al., 2005).

O ferro é um elemento metálico, maleável, prateado, dúctil e faz parte do grupo dos metais de transição. É representado pelas letras “Fe”, seu nome vem do latim *ferrum*, possui número atômico igual a 26 ($Z = 26$) e massa atômica igual a 55,847 u (CHANG, 2010).

O ferro é o componente básico do aço. E o aço compreende, além do ferro, outros elementos, como carbono, manganês, fósforo, enxofre, níquel, cromo, entre outros. As variações na composição do aço são responsáveis por uma grande variedade de classes e propriedades do aço. Quando apenas o carbono, um não metal, é adicionado ao ferro em quantidade de até 2,1 %, o resultado é uma liga conhecida como o aço carbono (Composição do aço, 2019; CHANG, 2010).

A palha de aço, tem como composição o aço carbono, e é constituída por um conjunto de linhas de aço muito finas e entrelaçadas, usadas no trabalho de acabamento e polimento de objetos, bem como em limpeza doméstica. Logo, a palha de aço, muito utilizada em diversos processos e diariamente descartada no meio ambiente, possui alto potencial para produção de hidrogênio através de sua corrosão eletroquímica, ao invés de ser rejeitada diretamente na natureza. Ela é vendida em pacotes de 25 gramas, com linhas de três espessuras pré-definidas, numeradas em 0, 1 e 2. Quanto maior a numeração mais espessa são suas linhas.

O aço carbono e o ferro Armco foram utilizados no trabalho realizado por Gallina et al. (2016) como eletrodos, substituindo os eletrodos de platina na eletrólise do ácido fórmico. Verificou-se que em meio de ácido fórmico foi possível produzir cerca de 3 vezes mais hidrogênio do que o obtido com a platina. Isso porque, ocorre um processo de oxirredução em

paralelo com a reação de produção de hidrogênio, no qual o ferro é oxidado de maneira espontânea ($\text{pH} < 1$ e $E < 0$ V), e como consequência existe a redução do hidrogênio. Logo, pode-se inferir que existem duas fontes de produção de gás hidrogênio.

3.6 ÁCIDO CLORÍDRICO (HCl)

O ácido clorídrico (HCl) é uma molécula formada por uma ligação covalente entre átomos de hidrogênio e cloro que compartilham um par de elétrons. Este composto inorgânico quando solubilizado em água ioniza-se completamente e é classificado como um ácido forte ($K_a = 10^7$). Isso significa que, em solução, seu hidrogênio é facilmente ionizável ficando no meio sob a forma solvatada (ion hidrônio), conforme equação 23 (KOTZ; TREICHEL, 1998).



Assim, o HCl não existe em solução aquosa, apenas o H_3O^+ e o Cl^- estão presentes, pois o H_3O^+ é a espécie mais forte que pode existir em solução na água.

Uma solução de cloreto de hidrogênio (ácido clorídrico), em sua forma mais pura, com a denominação P.A. (pureza analítica), é um reagente comum em laboratório e encontrado em uma solução de 37 a 38 % em massa.

As propriedades físico-químicas desse ácido estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do ácido clorídrico

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	
Estado Físico	Produto líquido
Título Porcentual Solução P.A.	38 %
Forma	Líquido
Cor	Incolor a ligeiramente amarelo
Odor	Pungente, penetrante e irritante
pH	2 (solução 0,2% de HCl em peso)
Ponto de Ebulição	110 °C (solução a 30% em peso)
Ponto de Fusão	15,3°C (solução a 45 % em peso)
Densidade	1,15 g/cm ³ (solução a 30 % em peso a 20 °C)
Pressão de vapor	11 mmHg (solução a 30 % em peso a 20 °C)
Solubilidade	Completa

Fonte: Ficha de informação de segurança de produto químico – FISPQ, 2011.

Esse ácido pode causar queimaduras graves na pele, olhos e mucosas. O vapor produzido é irritante. Possui a capacidade de poluir corpos d'água e o solo alterando o pH. Reage com metais como: ferro, alumínio, zinco, magnésio, entre outros, formando hidrogênio, que misturado com o ar, poderá causar explosão e deslocamento do ar em caso de ignição em condições específicas (FISPQ, 2011).

A obtenção industrial desse ácido abrange dois processos principais: a síntese direta e a síntese orgânica, via subprodutos da cloração de compostos orgânicos. A produção mundial total é estimada em 20 milhões de toneladas por ano, com 3 milhões mediante síntese direta e o restante como subproduto de síntese orgânica (CHANG, 2010).

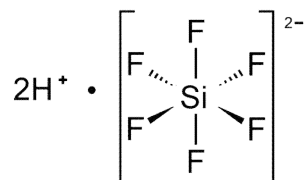
A reação de corrosão eletroquímica será tanto mais intensa quanto menor o valor de pH, isto é, teor elevado de H^+ (GENTIL, 2014). Assim o ácido clorídrico, que é um reagente caro e possui um pH baixo, pode ser substituído pelo ácido hexafluossilícico, que também possui pH baixo, podendo resultar em mesma eficiência de corrosão. Essa substituição é investigada neste trabalho.

3.7 ÁCIDO HEXAFLUOSSILÍCICO (H_2SiF_6)

Na produção de fertilizantes fosfatados, a rocha fosfática é digerida por um ácido, geralmente o ácido sulfúrico. Em seguida, ocorre a reação do ácido fluorídrico com o óxido de silício. Essa reação é exotérmica e libera um gás nocivo, o tetrafluoreto de silício (SiF_4). É feita a lavagem desse gás e com isso obtém-se o ácido hexafluossilícico (H_2SiF_6) (LANA, 2017).

Esse ácido é um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados, Mosaic Fertilizantes, cuja produção anual é de, aproximadamente, 30.000 toneladas, sendo que apenas uma parte é vendida a empresas fornecedoras de produtos para tratamento de água de abastecimento, o restante é tratado quimicamente para garantir o descarte no ambiente de maneira correta (LANA, 2017). Sua fórmula estrutural está mostrada na Figura 5.

Figura 5 - Fórmula iônica estrutural do ácido hexafluossilícico



Fonte: KOTZ; TREICHEL (1998).

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do ácido hexafluossilícico

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	
Estado Físico	Produto líquido
Título Porcentual Solução	23 %
Forma	Líquido Viscoso
Cor	Amarelo Escuro
Odor	Característico
pH	1,2 (solução 1%) em meio aquoso
Ponto de Ebulição	108 °C
Ponto de Fusão	-20 °C
Densidade	1,18 g/cm ³ (18 °C)
Densidade de vapor	3,4 g/cm ³ (Ar = 1,0)
Pressão de vapor	24 mmHg (Pa a 26 °C)
Solubilidade	Solúvel em água (liberação de calor)

Fonte: Ficha de informação de segurança de produto químico – FISPQ, 2008.

O ácido hexafluossilícico é um ácido forte solúvel em água e corrosivo. Reage com alguns metais, produzindo gás hidrogênio. É estável quando armazenado em temperatura ambiente, em equipamentos fechados, sob condições normais de estocagem e manuseio. É uma substância incompatível com álcalis fortes, cloritos, sólidos combustíveis e peróxidos orgânicos. Além disso, devido à natureza corrosiva desse ácido, as plantas e os animais expostos poderão sofrer danos teciduais e serem levados a morte, dependendo da concentração ambiental. Como também, mesmo em baixas concentrações é prejudicial à vida aquática (FISPQ, 2008).

Atualmente, o ácido hexafluossilícico é utilizado em uma complementação do tratamento convencional de água para consumo humano, com o objetivo de conferir à água um teor de íon fluoreto ideal para se alcançar um máximo de proteção contra a cárie. Além disso, novos mercados estão em desenvolvimento, inclusive para neutralização e formação de compostos para aplicação agrícola, porém nenhum deles ainda em escala comercial (LANA, 2017).

As propriedades físico-químicas do ácido hexafluossilícico estão expostas na Tabela 3.

Este trabalho utiliza esse ácido na corrosão eletroquímica da palha de aço, como um substituto ao ácido clorídrico, promovendo o aproveitamento de um subproduto, com pouco valor comercial, em uma aplicação extremamente promissora de produção de gás hidrogênio.

3.8 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Para se ter um bom planejamento é necessário que o experimento seja capaz de fornecer as informações que se deseja obter. A partir daí, deve-se avaliar quantitativamente a influência sobre a resposta e as interações entre os fatores. Para isso, pode ser utilizado o planejamento fatorial completo, que permite realizar-se o mínimo de experimentos, melhorando a qualidade das informações obtidas (ANTONELLI et al., 2015).

O planejamento fatorial é importante para se obter a otimização das condições de realização dos experimentos e realizar decisões baseadas no empirismo ao invés de fatos concretos, os quais são comprovados e explicados de maneira estatística e científica. No planejamento fatorial, é importante que se identifique as variáveis mais importantes, as quais terão efeito sobre a resposta (PEREIRA FILHO, 2017).

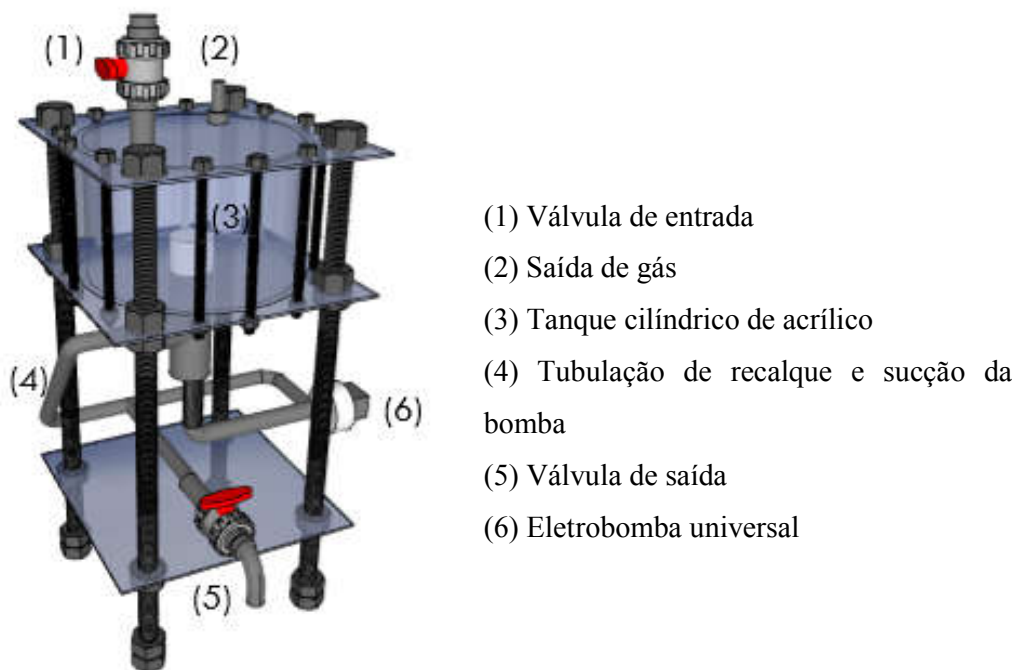
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes e os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Químicos Tecnológicos e Ambientais (LPQTA) do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica no Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas – Unidade I da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Campus Universidade (ICTE I/UFTM).

4.1 PROJETO E MONTAGEM DO REATOR

Foi projetada a construção de um equipamento específico para realizar a reação de corrosão eletroquímica de metais em meio ácido com produção de gases. O projeto desse reator está ilustrado na Figura 6, e consiste em um tanque cilíndrico de acrílico com agitação realizada por uma eletrobomba universal. A tubulação e o tanque são soldados para evitar o vazamento de gases.

Figura 6 - Projeto do equipamento para corrosão eletroquímica de metais em meio ácido com produção de gases



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

O reator foi construído com material de descarte de uma empresa de montagem industrial da cidade de Uberlândia. Para a montagem, foram necessários os seguintes materiais:

- Bomba centrífuga de baixa pressão com potência de 34 W (eletrobomba universal);
- Tubo de acrílico;
- Placas de acrílico;
- Tubos, conexões e válvulas de CPVC-SCH 80;
- Barras roscadas, porcas e arruelas;
- Cooler;
- Botão de acionamento e potenciômetro para controle da vazão.

Os materiais adquiridos por doação pela empresa foram o cilindro e as placas de acrílico, os tubos, conexões e válvulas de CPVC-SCH 80 e as barras roscadas. A eletrobomba universal, o botão de acionamento e potenciômetro para controle da vazão foram disponibilizados pelo orientador e o restante dos materiais foram comprados em lojas de materiais de construção e ferros-velhos da região de Uberaba.

4.2 TESTES PRELIMINARES

4.2.1 Testes preliminares para o ácido clorídrico (HCl)

Foram realizados testes no reator, do tipo tanque agitado, para a corrosão eletroquímica de metais. O primeiro teste teve a finalidade de observar a existência e corrigir possíveis vazamentos, como também, analisar a necessidade de alterar a geometria ou a estrutura do equipamento.

Um segundo teste foi realizado para avaliar a reação de corrosão, que foi realizado em escala de bancada. Nesse teste não houve o uso do reator, já que o objetivo era apenas investigar como a reação de corrosão se comportaria em diferentes concentrações de ácido clorídrico e massas de palha de aço.

Por fim, foi realizado um terceiro teste, utilizando o reator já com as devidas modificações propostas. Nesse teste, o objetivo principal foi analisar a produção de hidrogênio em função do tempo de corrosão, utilizando a melhor condição experimental indicada no segundo teste.

4.2.2 Testes preliminares para o ácido hexafluossilícico (H_2SiF_6)

Foram realizados testes de corrosão no reator, com a utilização do ácido hexafluossilícico, para determinação dos níveis das variáveis utilizadas no planejamento fatorial. As variáveis consideradas no processo são: concentração de ácido hexafluossilícico, massa de palha de aço e tempo. Os objetivos destes testes foram determinar as condições para a viabilidade da reação de corrosão com o ácido hexafluossilícico e escolher os melhores níveis das variáveis para a melhor investigação estatística do processo.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização deste projeto o emprego da ferramenta quimiométrica planejamento experimental é mandatória, extraindo do processo em estudo o máximo de informações úteis com o menor número de experimentos (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Primeiramente, foi realizado um planejamento fatorial 2^n para o ácido clorídrico, com n (variáveis) = 3 para investigar a magnitude do efeito de cada variável, concentração de ácido clorídrico, massa de palha de aço e tempo, na variável resposta, volume de gás produzido, como também, a significância de cada variável no processo de corrosão eletroquímica em meio ácido.

Além disso, para avaliar a possível substituição do ácido clorídrico pelo ácido hexafluossilícico, necessitava-se analisar o efeito das variáveis na reação de corrosão eletroquímica com esse ácido. Para isso, foi realizado um planejamento fatorial 2^n para o ácido hexafluossilícico, com n (variáveis) = 3 para investigar a influência de cada variável, concentração de ácido hexafluossilícico, massa de palha de aço e tempo, na variável resposta volume de gás produzido, assim como a significância de cada variável no processo.

No planejamento de experimentos do processo de corrosão eletroquímica ácida, utilizou-se o software STATISTICA[®] 10 - licença do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica da UFTM (PMPIT/UFTM) - para a realização do delineamento experimental e da análise dos dados.

4.3.1 Planejamento Fatorial 2^n ($n=3$) para o ácido clorídrico (HCl)

O planejamento fatorial 2^n com três variáveis foi realizado para analisar a magnitude do efeito de cada variável em relação à resposta, volume de gás produzido, e a importância estatística de cada variável para o processo. As variáveis avaliadas foram, concentração de ácido clorídrico, massa de palha de aço (ferro) e tempo de corrosão.

Tabela 4 - Variáveis com os valores codificados e reais para o planejamento fatorial 2^n ($n=3$) para o ácido clorídrico

Variáveis	Símbolos	Valores reais dos níveis codificados	
		-1	+1
Concentração de ácido clorídrico (v/v %)	X1	5 %	10 %
Massa de palha de aço (g)	X2	10 g	15 g
Tempo de corrosão (min)	X3	20 min	40 min

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Os testes preliminares determinaram a escolha dos módulos dos níveis dessas variáveis. Em relação à concentração de ácido clorídrico foram definidos para o nível inferior um valor de 5% (v/v) e para o nível superior um valor de 10% (v/v). Para a variável massa de palha de aço foi adotado como valor máximo a massa analisada no segundo teste, de 15 g, e como valor mínimo de 10 g. Os níveis da variável tempo de corrosão foram definidos baseados no terceiro teste, dessa forma, determinou-se 40 minutos como o tempo máximo, e 20 minutos como o tempo mínimo.

Como a solução de ácido clorídrico PA, com título de 38 %, possui molaridade igual a 12 mol.L^{-1} , para a preparação de uma solução 5 % e 10 % (v/v), a molaridade de cada solução foi, respectivamente, 0,6 e $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Um total de 8 experimentos com réplicas em todos os pontos foram realizados segundo o planejamento fatorial 2^n com três variáveis, em que os níveis de cada variável são mostrados na Tabela 4.

Para a realização dos experimentos, inicialmente, foi preparada a solução ácida e pesada a massa de palha de aço, correspondente para cada experimento. A tampa do reator foi aberta para a introdução da solução ácida e da palha de aço, e rapidamente fechada. Neste momento o cronômetro foi ligado. Ao mesmo tempo, a mangueira pneumática de saída de gás foi introduzida na proveta invertida preenchida com água. A bomba do reator foi ligada e o menisco da proveta foi observado até o fim do experimento.

Tabela 5 - Matriz experimental randomizada para o planejamento fatorial 2^n ($n=3$) para o ácido clorídrico

Experimentos	Réplicas	Concentração de Ácido Clorídrico (Mol.L ⁻¹)	Massa de palha de Aço (g)	Tempo de corrosão (min)
1	1	+1 (1,2)	-1 (10)	-1 (20)
2	2	-1 (0,6)	+1 (15)	+1 (40)
3	2	-1 (0,6)	+1 (15)	-1 (20)
4	1	+1 (1,2)	+1 (15)	-1 (20)
5	1	-1 (0,6)	-1 (10)	+1 (40)
6	1	-1 (0,6)	+1 (15)	+1 (40)
7	2	-1 (0,6)	-1 (10)	+1 (40)
8	2	-1 (0,6)	-1 (10)	-1 (20)
9	1	-1 (0,6)	+1 (15)	-1 (20)
10	2	+1 (1,2)	+1 (15)	+1 (40)
11	2	+1 (1,2)	+1 (15)	-1 (20)
12	1	+1 (1,2)	+1 (15)	+1 (40)
13	2	+1 (1,2)	-1 (10)	-1 (20)
14	1	+1 (1,2)	-1 (10)	+1 (40)
15	1	-1 (0,6)	-1 (10)	-1 (20)
16	2	+1 (1,2)	-1 (10)	+1 (40)

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2019.

A Tabela 5 indica a matriz experimental randomizada gerada pelo software STATISTICA[®] 10, para o planejamento fatorial 2^3 para o ácido clorídrico. Os experimentos foram realizados seguindo essa matriz.

4.3.2 Planejamento Fatorial 2^n ($n=3$) para o ácido hexafluossilícico (H₂SiF₆)

Esse planejamento foi realizado para analisar a influência de cada variável em relação à variável resposta, volume de gás produzido, como também a significância estatística de cada variável no processo. As variáveis avaliadas foram, concentração de ácido hexafluossilícico, massa de palha de aço (ferro) e tempo de corrosão.

Tabela 6 - Variáveis com os valores codificados e reais para o planejamento fatorial 2ⁿ (n=3) para o ácido hexafluossilícico

Variáveis	Símbolos	Valores reais dos níveis codificados	
		-1	+1
Concentração de ácido hexafluossilícico (v/v %)	X1	30 %	40%
Massa de palha de aço (g)	X2	30 g	40 g
Tempo de corrosão (min)	X3	20 min	40 min

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Os testes preliminares determinaram a escolha dos módulos dos níveis dessas variáveis. Em relação à concentração de ácido hexafluossilícico foram definidos para o nível inferior um valor de 30 % (v/v) e para o nível superior um valor de 40 % (v/v). Para a variável massa de palha de aço foi considerado como valor máximo, 40 g, e como valor mínimo, 30 g. Os níveis da variável tempo de corrosão foram definidos como valor máximo, 40 minutos, e valor mínimo, 20 minutos.

A solução de ácido hexafluossilícico utilizada possui título percentual de 23 %, assim sua molaridade é igual a 1,9 mol.L⁻¹. Para a preparação de uma solução 30 % e 40 % (v/v), a molaridade de cada solução foi, respectivamente, 0,6 e 0,8 mol.L⁻¹.

Um total de 8 experimentos com réplicas em todos os pontos foram realizados segundo o planejamento fatorial 2ⁿ com três variáveis, em que os níveis de cada variável são mostrados na Tabela 6, e os experimentos de acordo com a matriz experimental desse planejamento (Tabela 7), gerada por meio do software STATISTICA® 10.

Os experimentos seguiram os mesmos procedimentos já utilizados para o planejamento fatorial com o ácido clorídrico.

Tabela 7 - Matriz experimental randomizada para o planejamento fatorial 2^n ($n=3$) para o ácido hexafluossilícico

Experimentos	Réplicas	Concentração de Ácido	Massa de	Tempo de corrosão (min)
		Hexafluossilícico (Mol.L ⁻¹)	palha de Aço (g)	
1	1	+1 (0,8)	-1 (30)	-1 (20)
2	2	-1 (0,6)	+1 (40)	+1 (40)
3	2	-1 (0,6)	+1 (40)	-1 (20)
4	1	+1 (0,8)	+1 (40)	-1 (20)
5	1	-1 (0,6)	-1 (30)	+1 (40)
6	1	-1 (0,6)	+1 (40)	+1 (40)
7	2	-1 (0,6)	-1 (30)	+1 (40)
8	2	-1 (0,6)	-1 (30)	-1 (20)
9	1	-1 (0,6)	+1 (40)	-1 (20)
10	2	+1 (0,8)	+1 (40)	+1 (40)
11	2	+1 (0,8)	+1 (40)	-1 (20)
12	1	+1 (0,8)	+1 (40)	+1 (40)
13	2	+1 (0,8)	-1 (30)	-1 (20)
14	1	+1 (0,8)	-1 (30)	+1 (40)
15	1	-1 (0,6)	-1 (30)	-1 (20)
16	2	+1 (0,8)	-1 (30)	+1 (40)

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

4.4 CINÉTICA QUÍMICA

De acordo com Chang (2010), a velocidade de reação é a variação da concentração de uma substância do sistema reacional por unidade de tempo. Durante uma reação química, a concentração de um reagente, ou dos reagentes, diminui com o tempo e a concentração dos produtos aumenta. A relação entre as concentrações dos reagentes e a velocidade da reação é a equação da velocidade ou lei da velocidade. Sabendo-se que a taxa de reação é a velocidade em que os reagentes se transformam em produto sua representação é dada pela equação 25.

$$-ra = -\frac{1}{V} \frac{dN_a}{dt} \left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right] \quad (25)$$

Tabela 8 - Equações para cinética de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem

Ordem Zero	Primeira Ordem	Segunda Ordem
$[R]_f = [R]_0 - kt$	$\ln[R]_f = \ln[R]_0 - kt$	$\frac{1}{[R]_f} = \frac{1}{[R]_0} + kt$

Fonte: KOTZ; TREICHEL, 1998.

Então, considerando uma reação dada por $A \rightarrow P$ pode-se se reescrever sua equação geral da taxa representada pela equação 26, em termos de concentração como:

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (26)$$

Onde k é a constante de velocidade, que irá depender da ordem da reação. Para determinar a constante k e a velocidade da reação é necessário saber as concentrações de reagentes e produtos depois de a reação avançar durante certo intervalo de tempo. Uma das maneiras de se conseguir estas informações é o recolhimento de dados experimentais e a construção de uma curva, no entanto, esse procedimento pode não ser conveniente ou ser muito demorado. Assim, o caminho mais prático é a determinação experimental da ordem da reação.

Para isso, se utiliza o método gráfico para a determinação da ordem da reação e da constante de velocidade, no qual se reorganizam as equações de modo a se ter um gráfico retilíneo, cuja equação $y = a + bx$ (Tabela 8) dá, por intermédio do coeficiente angular b e da ordenada à origem a , os parâmetros da equação da velocidade (KOTZ; TREICHEL 1998).

4.4.1 Reações de corrosão com ácido clorídrico

Para determinação da ordem da reação, e o valor da constante de velocidade k , foi realizado um experimento de corrosão em triplicata, com duração de 20 minutos. Os valores das variáveis utilizadas foram: concentração de ácido clorídrico, 10 % v/v, e massa de palha de aço, igual a 10 gramas.

4.4.2 Reações de corrosão com ácido hexafluossilícico

Para determinação da ordem da reação, e o valor da constante de velocidade k , foi realizado um experimento de corrosão em triplicata, com duração de 20 minutos. Os valores das variáveis utilizadas foram: concentração de ácido hexafluossilícico, 30 % v/v, 100 mL de solução de ácido clorídrico 10 % v/v, e massa de palha de aço, igual a 40 gramas.

4.5 REUTILIZAÇÃO DO ÁCIDO CLORÍDRICO

A análise de reutilização do ácido clorídrico foi realizada pela execução de 3 experimentos sequenciais. No primeiro experimento foi preparada uma solução de ácido clorídrico 10 % v/v, e nos próximos experimentos essa mesma solução foi reutilizada. Em cada experimento foram pesadas 10 gramas de palha de aço e a reação de corrosão aconteceu por 30 minutos. Para avaliação do consumo de íons hidroxônio (H^+) o pH da solução foi medido no início e no fim dos experimentos.

4.6 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ÍON CLORETO (Cl^-) NA REAÇÃO DE CORROSÃO

As condições utilizadas foram concentração de ácido hexafluossilícico, 40 % v/v, massa de palha de aço, 40 gramas, em 40 minutos de reação, e solução de cloreto de sódio ($1,2 \text{ mol.L}^{-1}$). Os resultados de volume de gás produzido foram comparados com os valores observados na reação de corrosão com o ácido clorídrico ($1,2 \text{ mol.L}^{-1}$) e iguais condições experimentais.

5 RESULTADOS

5.1 PROJETO E MONTAGEM DO REATOR

Para esse projeto, foi realizada a construção de um equipamento específico para a corrosão eletroquímica de metais, já que inicialmente os ensaios de corrosão estavam limitados à escala de bancada. Além disso, foi necessário ter um equipamento específico para esse processo, já que a corrosão eletroquímica é um método viável, limpo, econômico e promissor no âmbito das tecnologias de energias renováveis.

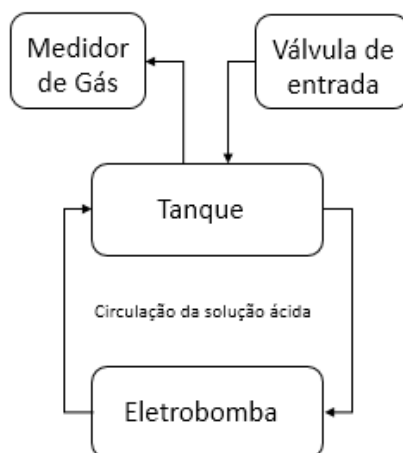
5.1.1 Montagem Inicial

O equipamento consiste em um tanque cilíndrico de acrílico, com capacidade máxima de 3 litros, agitado por uma bomba centrífuga (eletrobomba universal), e completamente vedado para que não ocorra vazamento de gases. Para garantir a vedação, as tubulações foram conectadas e soldadas com cola de PVC (adesivo plástico para PVC Tigre®) muito utilizada em ambientes industriais pressurizados.

De acordo com Wiersma (2004), foi comprovado que a agitação da suspensão, solução ácida e metal, aumentava a taxa de corrosão, pois com a agitação a película protetora na superfície do metal não se forma e a ausência dessa película permite que a taxa de corrosão aumente. Logo, o equipamento foi projetado com um sistema de agitação, para que aumente a superfície de contato do metal com a solução.

Para a agitação do tanque foi escolhida uma eletrobomba universal. Ela possui um motor interno que ao ser energizado gira uma pequena hélice, que é capaz de succionar a solução e transferi-la de um lado para outro, promovendo, então a circulação. Esse tipo de bomba deve ser instalada embaixo do tanque, para que sempre trabalhe afogada, ou seja, totalmente preenchida e sofrendo a ação da gravidade. Os tubos, conexões e válvulas utilizadas no reator são de CPVC – SCH 80, um material seguro e durável, que possui elevada resistência química, mecânica e à corrosão. Além disso, são destinados à adução de líquidos corrosivos.

Figura 7 - Fluxograma do funcionamento simplificado do reator: a circulação da solução ácida é promovida pela eletrobomba, a solução ácida e os metais são inseridos no tanque pela válvula de entrada e o gás produzido é coletado pelo medidor de gás.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

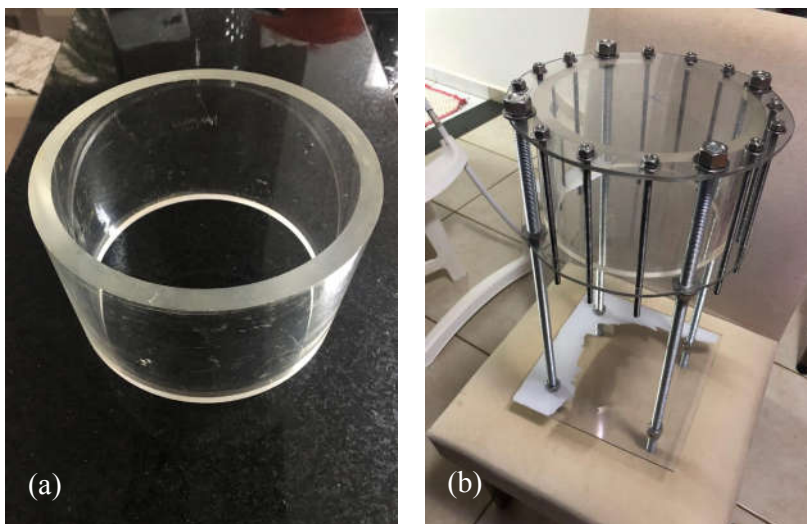
O esquema simplificado de funcionamento do reator está ilustrado no fluxograma (Figura 7). Assim como, as imagens da tubulação utilizada no reator (Figura 8), do cilindro de acrílico utilizado (Figura 9) e do reator terminado (Figura 10).

Figura 8 – Tubulação com difusor instalado abaixo do tanque. A solução é succionada e passa pelo tubo central em direção a eletrobomba, em seguida a solução é bombeada, passa pelo anel circular, sai pelos furos ejetores e volta para o tanque



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Figura 9 - Cilindro de acrílico: (a) antes da montagem do equipamento; (b) depois de soldado nas placas superior e inferior, e estabilizado com as barras roscadas, porcas e arruelas.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019

Figura 10 - Reator finalizado: tanque soldado e estabilizado, tubulação de sucção e recalque conectada na eletrobomba, válvulas de entrada e de saída instaladas, painel de liga/desliga e controle de vazão instalados



Fonte: Elaborado pela autora, 2019

5.1.2 Alterações no reator

As alterações realizadas no equipamento foram explicadas na seção 5.2.1, e foram decorrentes dos problemas encontrados no primeiro teste. A imagem da estrutura final do reator para corrosão eletroquímica em meio ácido, do tipo tanque agitado, com as devidas modificações está indicada na Figura 11.

Com as modificações realizadas, é possível retirar a tampa para limpeza e entrada de reagentes sem comprometer a vedação. Além disso, os metais ficarão presos na tela inserida na tubulação de sucção da bomba e com movimentação restrita ao tanque cilíndrico. O gás será captado pela conexão pneumática e será aprisionado no sistema de medição de gás.

A solução ácida e a liga metálica foram inseridas pela tampa superior, em seguida essa tampa pode ser fechada com o auxílio das roscas presentes nas barras roscadas e a mangueira de captação de gás é conectada ao sistema de medição de gás, que está completamente cheio de água. Assim, a bomba pode ser ligada dando início a reação de corrosão com produção de gás.

Figura 11 - Reator com a geometria final: (a) imagem ampla do reator com a tubulação substituída; (b) Placas de acrílico mais espessas e redução no número de barras roscadas, presença de junta de vedação e tela na entrada da tubulação de sucção da bomba



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

5.2 TESTES PRELIMINARES

5.2.1 Testes preliminares para o ácido clorídrico (HCl)

5.2.1.1 Primeiro teste

Nesse teste foi investigada a produção de hidrogênio pela reação de corrosão entre alumínio picado e solução de ácido clorídrico com o objetivo de identificar possíveis vazamentos e/ou a necessidade de alterar algum componente na estrutura do equipamento. O alumínio foi escolhido, pois conforme Czech e Troczynski (2010), o alumínio é um dos metais mais reativos, que sofre rápida corrosão em ácidos fortes ou em soluções alcalinas, em uma reação exotérmica. Como ele é corroído rapidamente, a produção de gás também será rápida e será possível visualizar facilmente algum problema no equipamento.

Para sua realização foram necessários uma folha de alumínio e ácido clorídrico. A folha de alumínio foi picada em pequenos quadrados de 5 milímetros, utilizando 1,52 gramas. Foi preparada uma solução 1% v/v de ácido clorídrico, com volume de 2 litros, para isso, em um balão volumétrico de 2 litros foi colocado água destilada e adicionado 20 mililitros de ácido clorídrico P.A. (12 mol.L^{-1}), em seguida o menisco foi acertado com água destilada. Essa solução foi completamente inserida dentro do reator de hidrogênio pela válvula de entrada, assim como o metal utilizado.

Com o sistema de medição de gás já conectado (sistema composto por uma proveta invertida preenchida por água e em equilíbrio com a água de um béquer), a bomba foi ligada. Nos 10 primeiros minutos de funcionamento, houve a formação de gás, que foi percebido pela alteração da altura da coluna de água dentro da proveta, e durante esse tempo o gás ficou aprisionado, evidenciando a ausência de vazamentos no equipamento e no sistema de medição de gás.

No entanto, durante esses 10 minutos, grande parte das partículas ficaram presas dentro da tubulação de sucção e recalque da bomba, de forma que a pressão da bomba não foi capaz de expulsá-las. Além disso, o difusor instalado (tampão com furos ejetores) no recalque da bomba restringiu a passagem das partículas (Figura 12). Devido a esse entupimento, o equipamento foi desligado e foi iniciada a limpeza, com objetivo de retirar todo alumínio preso. Para isso, a solução ácida foi retirada, e com a bomba ligada foi sendo adicionado água até a completa desobstrução do difusor.

Figura 12 - Difusor composto por tampão com furos ejetores, removido do equipamento



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Já que o equipamento é um reator para a corrosão eletroquímica de metais, os reagentes utilizados são sólidos e não podem ficar presos na tubulação. Por isso, foi necessária uma alteração na estrutura do equipamento.

Dessa forma, foi cancelada a ideia dos furos ejetores, e o recalque da bomba foi conectado diretamente na lateral do tanque, ficando o circuito do equipamento com diâmetro de 0,5 polegada. Além disso, não é desejável que partículas entrem na tubulação de sucção e recalque da bomba, ou seja, os reagentes sólidos não podem circular pela bomba, pois podem danificá-la. Então, foi instalada uma tela de proteção de inox na tubulação de sucção da bomba, assim, é possível garantir que todo material sólido será agitado, mas permanecerá dentro do tanque.

Outro problema evidenciado por esse teste foi a dificuldade em promover a limpeza do reator no fim do experimento. Como no momento do projeto, a intenção era construir um tanque minimizando os possíveis pontos de vazamento, ele foi construído completamente soldado, e a alimentação e descarga do reator eram realizados apenas pelas válvulas de entrada e saída. No entanto, é necessário abrir e fechar o tanque para realizar a limpeza, entre um experimento e outro, diminuindo os erros experimentais, e mantendo a completa vedação.

Para isso, foi necessário substituir a tampa superior, por uma tampa com espessura maior, possibilitando a diminuição dos pontos de fixação. Como também, a instalação de uma junta de vedação, para possibilitar a abertura e fechamento do tanque sem comprometer a estanqueidade do reator.

5.2.1.2 Segundo teste

Neste teste, foram avaliadas as evidências de reação de corrosão eletroquímica entre diferentes quantidades de palha de aço (ferro) e diferentes concentrações de ácido clorídrico. O objetivo deste teste foi obter valores máximos e mínimos para a concentração de ácido clorídrico e palha de aço que deveriam ser utilizados no planejamento de experimentos. Os valores dessas variáveis deveriam possibilitar a reação de corrosão e, ao mesmo tempo, possuir viabilidade econômica de reagentes, já que será necessário o uso de 2 litros de solução ácida em cada experimento.

O equipamento possui um volume máximo de 3 litros, no entanto, foi possível perceber que utilizando 2 litros de solução, a eletrobomba promovia maior agitação dentro do tanque. Segundo Wiersma (2004), a agitação é um fator que influencia diretamente na taxa de corrosão, pois aumenta a superfície de contato da solução ácida com as partículas do metal e inibe a formação de uma película protetora.

Foram realizados 4 experimentos com duração de 10 minutos cada, em que foram analisadas a intensidade da efervescência na superfície da palha de aço, ou seja, a maior evidência de que a reação de corrosão foi iniciada. Para isso, foi adicionada 100 mililitros de uma solução de ácido clorídrico dentro de um erlenmeyer, e em seguida a palha de aço.

As concentrações de ácido clorídrico e as massas de palha de aço utilizadas em cada experimento estão descritas na Tabela 9. Esses experimentos foram realizados dentro da capela, já que a corrosão eletroquímica ácida de metais é uma reação exotérmica, e há formação de gás.

No primeiro experimento, foi utilizada uma concentração de 10 % (v/v), ou seja, 10 ml de ácido clorídrico P.A. (concentração = 12 mol.L^{-1}) foram pipetados e inseridos em um balão de 100 ml. Essa solução ácida foi colocada dentro do erlenmeyer com 3,06 gramas de palha de aço. Foi possível perceber a reação de corrosão pela efervescência na palha de aço, que se iniciou no momento em que a palha de aço foi inserida.

No entanto, para se utilizar esses valores com a proporção correta no momento do aumento de escala seriam necessários, aproximadamente, 62 gramas de palha de aço em cada experimento do planejamento, e essa quantidade foi considerada inviável. Assim, os experimentos seguintes foram avaliados com a utilização máxima de 25 gramas de palha de aço.

Tabela 9 - Concentração de ácido clorídrico (v/v %) e massa de palha de aço (g) utilizadas nos experimentos do segundo teste

Experimentos	C ácido clorídrico (v/v) (%)	m palha de aço (g)
1	10	3,06
2	10	1,25
3	5	1,25
4	15	1,25

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Posteriormente, foi realizado um segundo experimento, com 1,25 gramas de palha de aço (que corresponde a utilização de 25 gramas de palha de aço em 2 litros de solução ácida) e a mesma concentração de ácido clorídrico (10 % v/v). Foi possível perceber que a reação de corrosão ocorreu da mesma forma e, com a mesma intensidade de efervescência que a anterior.

Em seguida, com a massa de palha de aço fixa, a reação foi avaliada em uma concentração menor e uma maior de ácido clorídrico, experimento 3 e 4, respectivamente. Com a concentração de 5 %, foi possível notar uma redução significativa na intensidade da efervescência, com menor produção de bolhas, porém, ainda assim ocorreu a reação de corrosão.

No quarto experimento, com concentração de 15 % v/v, foi notado um aumento na intensidade da efervescência, porém discreto, em relação ao experimento com concentração de 10 %. No entanto, para se utilizar essa proporção de 15 % v/v no reator de hidrogênio, seriam necessários 300 ml de ácido em cada experimento. Visto que, a intensidade da reação alterou pouco, é mais vantajoso utilizar a concentração de 10% como concentração máxima de ácido clorídrico.

Além disso, determinou-se que a utilização máxima de 15 g, de palha de aço, para 2 litros de solução ácida, seria o suficiente para a investigação estatística proposta pelo planejamento de experimentos, pois uma quantidade maior de palha não ficaria completamente submersa na solução ácida dentro do reator. Além disso, a intensidade de efervescência é provocada principalmente pela concentração do ácido, e a massa de ferro está diretamente ligada a produção do gás H₂, devido a reação de corrosão possuir proporção estequiométrica teórica de 1:1 entre o ferro e o gás hidrogênio.

5.2.1.3 Terceiro teste

O terceiro teste foi realizado no reator com as devidas modificações. No primeiro experimento foram utilizadas as condições máximas para as variáveis, concentração de ácido

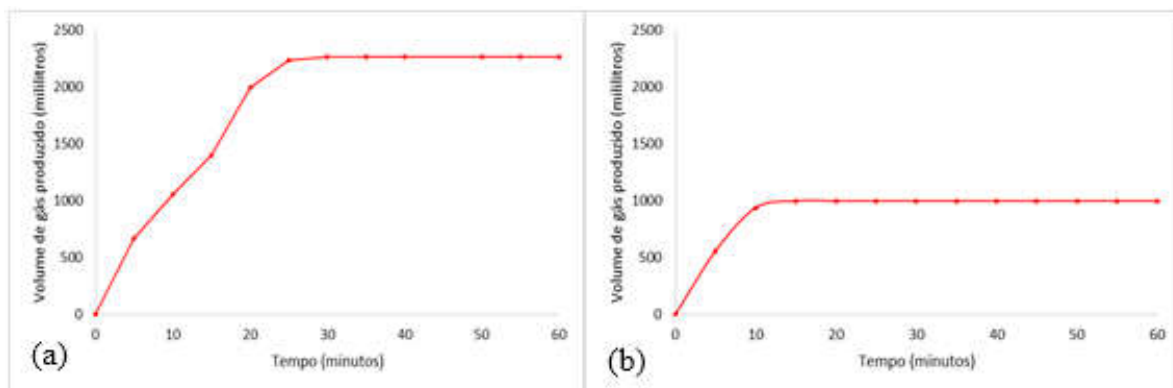
clorídrico e massa de palha de aço, definidas como 10 % (v/v) e 15 gramas, respectivamente. No segundo experimento foram utilizadas as condições mínimas para as mesmas variáveis, ou seja, 5 % (v/v) para a solução de ácido clorídrico e 10 gramas de palha de aço.

O objetivo deste teste, foi investigar a reação de corrosão eletroquímica em meio ácido em função do tempo, para que se defina a duração de cada experimento. Para isso, a bomba do equipamento foi ligada, com os reagentes já dentro do tanque e o sistema de medição de gás conectado. O sistema de medição utilizado neste teste foi uma proveta de 1 litro invertida dentro de um recipiente retangular, ambos preenchidos com água. Dessa forma, a reação de corrosão foi sendo realizada e o gás formado foi sendo aprisionado pelo sistema de medição, que permitia a leitura do volume de gás produzido.

Os resultados de produção de gás para concentração de ácido clorídrico de 10 % (v/v) e massa de palha de aço de 15 gramas, assim como os resultados de produção de gás para concentração de ácido clorídrico de 5 % (v/v) e massa de palha de aço de 10 gramas, em função do tempo estão indicados na Figura 13.

Observando o gráfico (a), pode-se perceber que o volume máximo de gás produzido foi de 2200 mL. Esse volume foi alcançado em 30 minutos de reação e em seguida foi mantido constante, sem nenhuma oscilação. A partir do gráfico (b) pode-se notar que o volume máximo de gás produzido foi de 1000 mL. Esse volume foi alcançado em 15 minutos de reação e se manteve constante.

Figura 13 - Gráfico da produção de gás em função do tempo de corrosão: (a) Concentração de ácido clorídrico de 10 % (v/v) e massa de ferro de 15 g; (b) Concentração de ácido clorídrico de 5 % (v/v) e massa de ferro de 10 g



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Assim, nas condições máximas das variáveis, concentração da solução ácida e massa de palha de aço, o tempo para o volume de gás produzido se tornar constante foi de 30 minutos e nas condições mínimas, o tempo foi de 15 minutos. Dessa forma, ficou determinado que o tempo máximo e mínimo do planejamento fatorial será 40 e 20 minutos, respectivamente.

5.2.2 Testes preliminares para o ácido hexafluossilícico (H_2SiF_6)

Os testes preliminares foram realizados com objetivo de determinar os níveis das variáveis utilizadas no planejamento fatorial 2^3 para o ácido hexafluossilícico.

Com esses testes foi possível observar que:

- A solução pura de ácido hexafluossilícico não gera um volume suficiente de gás que possa ser medido pelo sistema utilizado. Já que, foram realizados testes com solução de ácido hexafluossilícico, 10 %, 30 % e 100 % v/v para reação de corrosão com 10 gramas de palha de aço e não foi observada produção de gás;

- Foi possível verificar produção de gás com a utilização de uma solução com os ácidos clorídrico e hexafluossilícico combinados. Nota-se que com o uso de 100 mL de uma solução 10 % v/v de HCl, misturados com a solução de hexafluossilícico, com concentração acima de 30 % v/v, houve grande produção de gás. Isso pode ser explicado pela influência que o íon Cl^- provoca na reação de corrosão;

- Foi investigada a contribuição que essa solução de HCl pode causar no volume de gás produzido. Para isso foi realizado um experimento de corrosão sem a solução de ácido hexafluossilícico, e constatou-se que não houve produção de gás. Pode-se concluir que só há geração de gás com a utilização das soluções ácidas combinadas;

- A quantidade de palha de aço utilizada também influencia no processo, pois testes com utilização de menos de 30 gramas de palha, mesmo com os ácidos combinados não foi capaz de gerar gás.

Então, para análise estatística foram utilizadas as variáveis, concentração de ácido hexafluossilícico, com valor máximo de 40 % v/v, e valor mínimo de 30 % v/v; massa de palha de aço, com valor máximo de 40 gramas e valor mínimo de 30 gramas, e tempo, com valor máximo de 40 minutos e valor mínimo de 20 minutos. Em todos os experimentos foi utilizada 100 mL de uma solução de ácido clorídrico 10 % v/v.

5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

5.3.1 Planejamento Fatorial 2^3 para o ácido clorídrico (HCl)

Os valores obtidos para variável resposta, volume de gás produzido, em cada experimento, estão indicados na Tabela 10.

A fim de verificar o efeito das variáveis e a interação entre elas na variável resposta, volume de gás produzido, esses dados foram analisados no software STATISTICA®10 com um intervalo de confiança de 95%. A Tabela 11 indica os valores obtidos para o parâmetro p , como também os valores dos coeficientes e dos efeitos para cada variável, com coeficiente de correlação (r^2) igual a 0,8839.

Tabela 10 - Resultados para variável resposta (volume de gás produzido) para o planejamento fatorial 2^3 para o ácido clorídrico

Experimentos	Concentração de Ácido Clorídrico (Mol.L⁻¹)	Massa de palha de Aço (g)	Tempo de corrosão (min)	Volume de gás produzido (mL)
1	+1 (1,2)	-1 (10)	-1 (20)	1900 ± 10
2	-1 (0,6)	+1 (15)	+1 (40)	1000 ± 10
3	-1 (0,6)	+1 (15)	-1 (20)	1000 ± 10
4	+1 (1,2)	+1 (15)	-1 (20)	2550 ± 10
5	-1 (0,6)	-1 (10)	+1 (40)	1000 ± 10
6	-1 (0,6)	+1 (15)	+1 (40)	1000 ± 10
7	-1 (0,6)	-1 (10)	+1 (40)	1000 ± 10
8	-1 (0,6)	-1 (10)	-1 (20)	1000 ± 10
9	-1 (0,6)	+1 (15)	-1 (20)	1000 ± 10
10	+1 (1,2)	+1 (15)	+1 (40)	2270 ± 10
11	+1 (1,2)	+1 (15)	-1 (20)	2600 ± 10
12	+1 (1,2)	+1 (15)	+1 (40)	2200 ± 10
13	+1 (1,2)	-1 (10)	-1 (20)	1790 ± 10
14	+1 (1,2)	-1 (10)	+1 (40)	2990 ± 10
15	-1 (0,6)	-1 (10)	-1 (20)	1000 ± 10
16	+1 (1,2)	-1 (10)	+1 (40)	3000 ± 10

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Tabela 11 - Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento fatorial 2^3 para o ácido clorídrico

Fator	Efeito	p	Coefficiente	Erro Padrão
Média	1706,25	0,00	1706,25	62,63
Concentração de ácido clorídrico (X1)	1412,50	0,00	706,25	125,26
Massa de palha de aço (X2)	-7,50	0,95	-3,75	125,26
Tempo (X3)	202,50	0,14	101,25	125,26
Interação entre concentração de ácido e massa de palha de aço (X1X2)	-7,50	0,95	-3,75	125,26
Interação entre concentração de ácido e tempo (X1X3)	202,50	0,14	101,25	125,26
Interação entre massa de palha de aço e tempo (X2X3)	-372,50	0,0156	-186,25	125,26

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Tabela 12 - Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento fatorial 2^3 para o ácido clorídrico, com eliminação de termos não-significativos

Fator	Efeito	p	Coefficiente	Erro Padrão
Média	1706,25	0,00	1706,25	56,67
Concentração de ácido clorídrico (X1)	1412,50	0,00	706,25	113,35
Tempo (X3)	202,50	0,10	101,25	113,35
Interação entre concentração de ácido e tempo (X1X3)	202,50	0,10	101,25	113,35
Interação entre massa de palha de aço e tempo (X2X3)	-372,50	0,01	-186,25	113,35

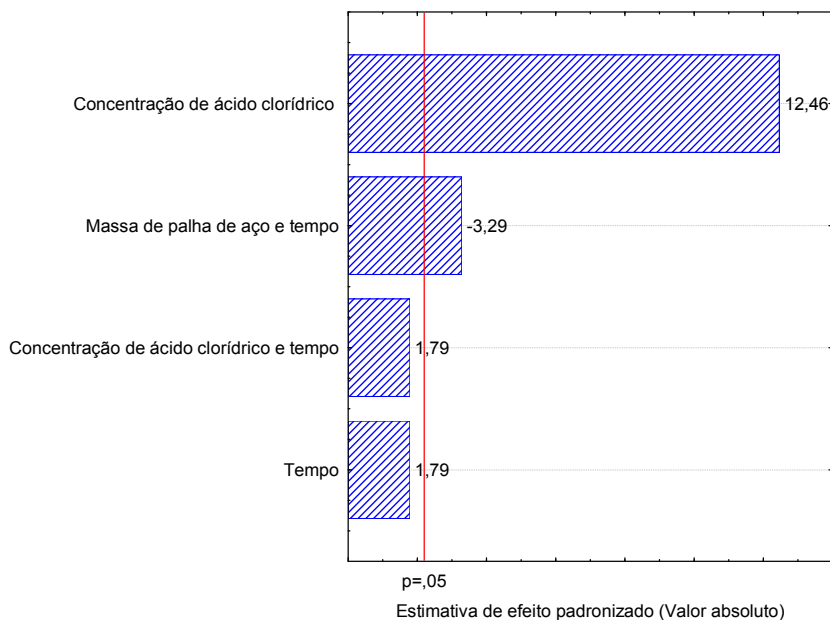
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O parâmetro utilizado para analisar a significância de cada variável e a interação entre elas é o parâmetro p . Sendo que, quanto menor o valor de p ($p < 0,05$) maior será a significância estatística do coeficiente correspondente.

Para uma análise mais refinada dos efeitos das variáveis e de suas interações, foi realizada uma eliminação gradual dos termos não-significativos estatisticamente. Primeiramente, foram retirados os termos massa de palha de aço (X2) e interação entre concentração de ácido clorídrico e massa de palha de aço (X1X2). A Tabela 12 mostra os valores obtidos para o parâmetro p , como também os valores dos coeficientes e dos efeitos para cada variável, com coeficiente de correlação (r^2) igual a 0,8837.

Com essas eliminações de fatores, nenhum outro fator se tornou significativo e não houve grande variação no coeficiente de correlação. No entanto, ao eliminar o tempo (X3) e a interação entre a concentração de ácido clorídrico e tempo (X1X3), que são variáveis não significativas para o processo, o valor do coeficiente de correlação cai consideravelmente, e não se torna interessante ignorar esses fatores para o processo.

Figura 14 - Gráfico de Pareto para variável resposta volume de gás produzido



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Logo, os fatores significantes para a reação de corrosão entre o ácido clorídrico e o ferro são: a concentração de ácido clorídrico (X1) e a interação entre a massa de palha de aço e o tempo (X2X3).

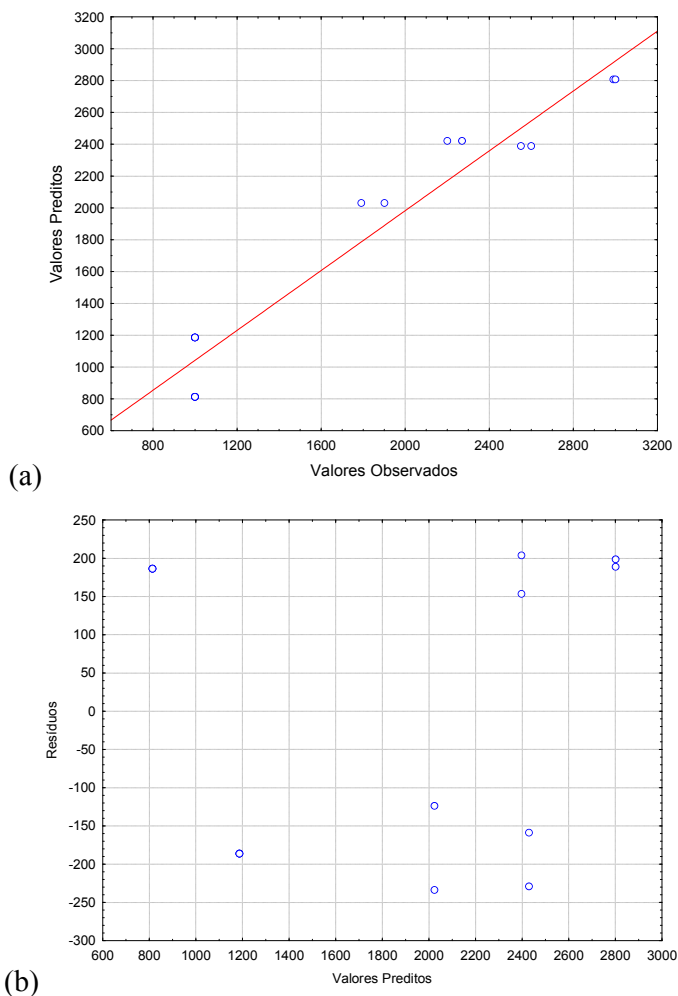
Dessa forma, o modelo estatístico simplificado é expresso pela equação 27.

$$V_{gás} = 1706,25 + 706,25X1 + 101,25X3 + 101,25X1X3 - 186,25X2X3 \quad (27)$$

Com o modelo estatístico determinado, foi construído o gráfico de Pareto com os efeitos estimados dos fatores mais significantes.

Pelo gráfico de Pareto (Figura 14), pode-se inferir que a variável concentração de ácido clorídrico (X1) é a mais significativa e possui grande efeito positivo na resposta volume de gás produzido, ou seja, quando maior a concentração de ácido maior será a produção de gás. A interação entre massa de palha de aço e tempo (X2X3), também é um fator significativo e possui efeito negativo na resposta, ou seja, quanto maior a interação entre essas variáveis, menor será o volume de gás produzido. Já a interação entre concentração de ácido clorídrico e tempo (X1X3) e a variável tempo (X3) não mostrou significância para o intervalo de confiança de 95 %.

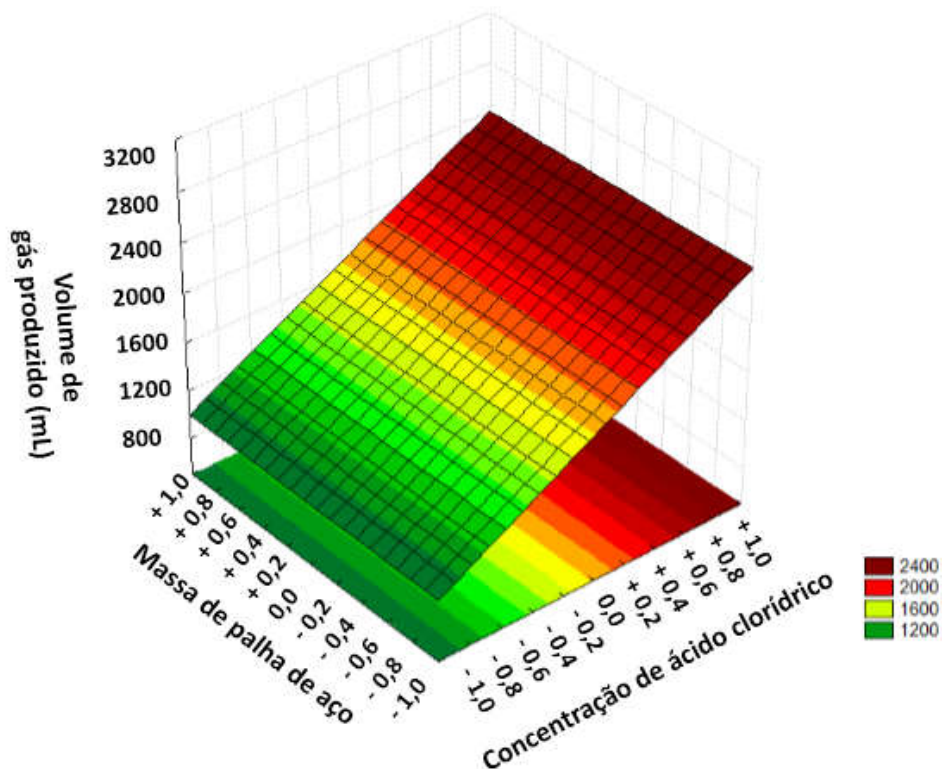
Figura 15 - (a) Gráfico dos valores preditos em função dos valores observados para volume de gás produzido; (b) Gráfico dos resíduos em função dos valores preditos para volume de gás produzido.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O gráfico dos valores preditos em função dos valores observados (Figura 15 - (a)) foi construído com a finalidade de conferir o ajuste do modelo, e de acordo com esse gráfico, os pontos experimentais acompanham o modelo determinado pelo planejamento fatorial. Foi construído, também, o gráfico dos resíduos (Figura 15 - (b)), para avaliar se o modelo obtido na análise dos dados é adequado. Como os valores variaram aleatoriamente em torno de zero e não foi apresentada nenhuma tendência, foi constatada a adequação do modelo.

Figura 16 - Superfície de resposta entre concentração de ácido clorídrico e massa de palha de aço para volume de gás produzido

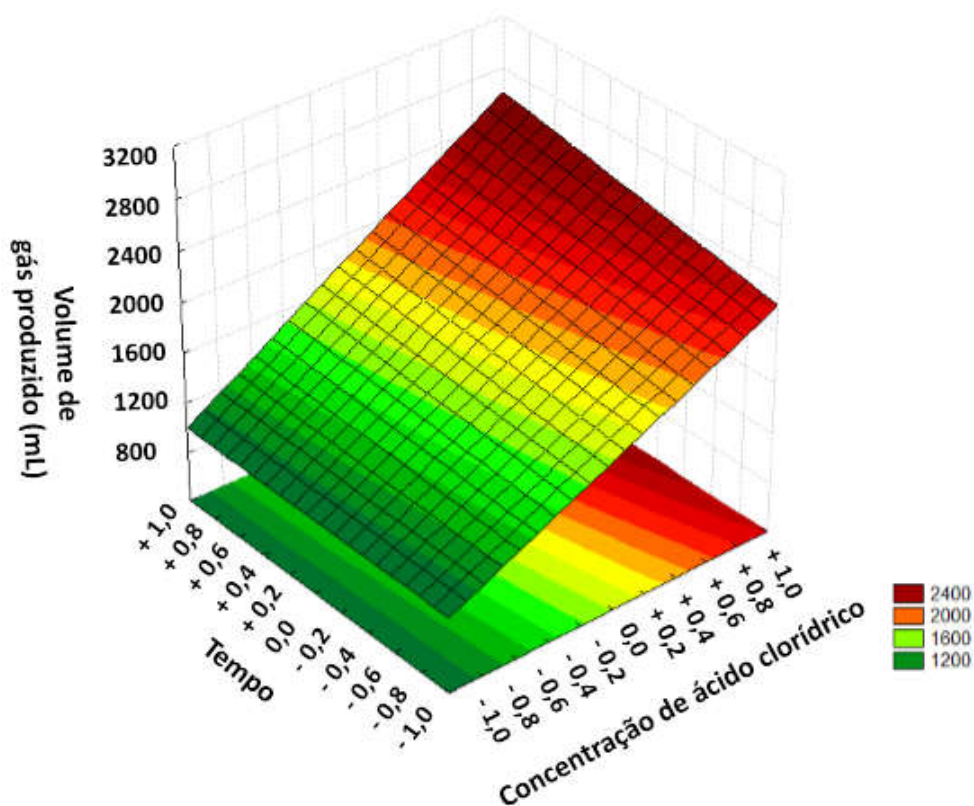


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para avaliar a influência das variáveis em relação a variável resposta, volume de gás produzido, foram construídas as superfícies de resposta, apresentadas pelas Figuras 16, 17 e 18.

A partir da Figura 16, que relaciona a variável, concentração de ácido clorídrico, e a variável, massa de palha de aço, é possível perceber que quanto maior a concentração de ácido clorídrico, maior será o volume de gás produzido, confirmando a importância significativa dessa variável e seu efeito positivo na variável resposta. Além disso, nota-se que a variável massa de palha de aço não possui influência nesse processo, pois sua variação não foi capaz de alterar o volume de gás produzido, no intervalo estudado.

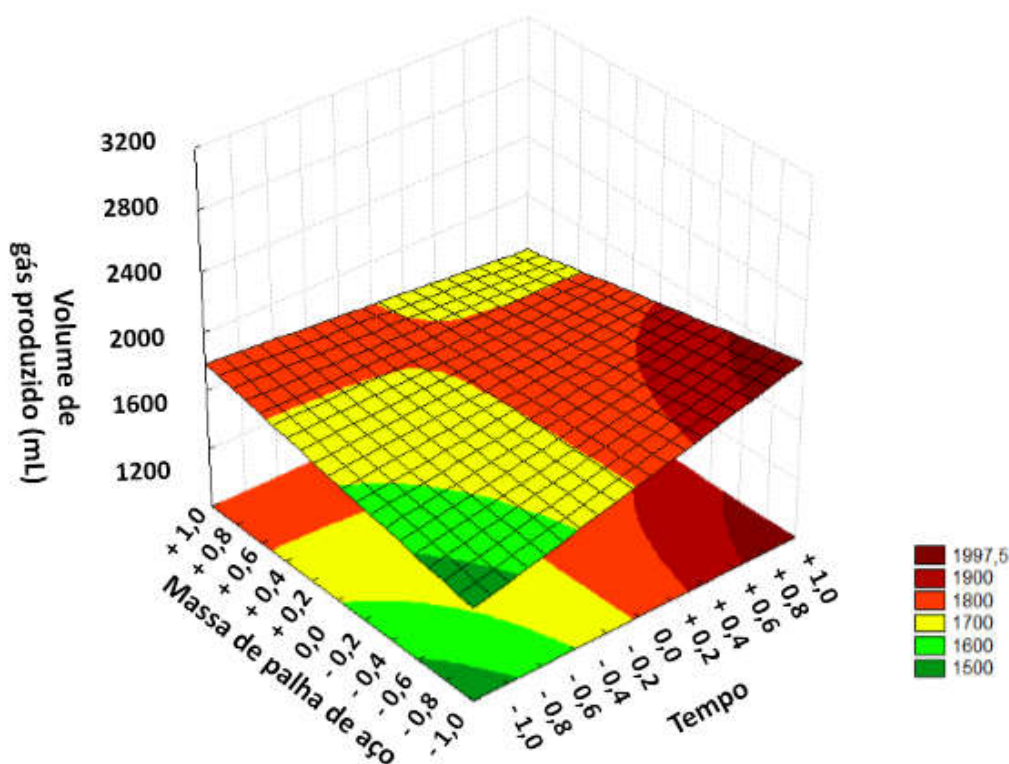
Figura 17 - Superfície de resposta entre concentração de ácido clorídrico e tempo para volume de gás produzido



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A figura 17, relaciona a variável, concentração de ácido clorídrico, e a variável, tempo. Neste gráfico, nota-se que com o aumento da concentração de ácido há um aumento no volume de gás produzido, evidenciando mais uma vez o grande efeito positivo dessa variável na resposta. Enquanto que, a variação do tempo, praticamente, não produz efeito no volume total de gás produzido em relação à concentração de ácido clorídrico.

Figura 18 - Superfície de resposta entre tempo e massa de palha de aço para volume de gás produzido



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 18, relaciona a variável, tempo, e a variável, massa de palha de aço. Nesta superfície de resposta, é possível perceber que a interação entre essas variáveis influencia no volume de gás produzido, mesmo que as variáveis isoladas possuem pouca significância (variável tempo) ou nenhuma significância (variável massa de palha de aço) no processo. Se a massa de palha de aço for mantida constante em seu valor mínimo, o aumento no tempo provoca aumento no volume de gás produzido. Enquanto que, se a massa de palha de aço for mantida constante no seu valor máximo, o aumento no tempo provoca uma diminuição no volume de gás produzido. Seguindo a mesma analogia, se o tempo for mantido constante em seu valor máximo, o aumento da massa de palha de aço provoca diminuição do volume de gás produzido. Enquanto que, se o tempo for mantido constante em seu valor mínimo, o aumento da massa de palha de aço provoca aumento no volume de gás produzido.

Essa influência contraditória, de quanto maior a massa de palha de aço menor a produção de gás, pode ser explicada pelo pequeno intervalo utilizado para os níveis dessa variável no planejamento fatorial, ou seja, a pequena variação de massa de palha de aço avaliada não apresentou significância no processo. Já que, quanto maior a quantidade de ferro

disponível para reação de corrosão, maior será o volume de gás produzido, devido a estequiometria da reação.

Assim, com as superfícies de resposta, é possível visualizar a interação entre as variáveis e ilustrar a significância de cada variável. Dessa forma, é significativa apenas a variável concentração de ácido clorídrico, com grande influência positiva na resposta, e a interação entre a variável tempo e a variável massa de palha de aço, com influência negativa.

5.3.2 Planejamento Fatorial 2^3 para o ácido hexafluossilícico (H_2SiF_6)

Os valores obtidos para variável resposta, volume de gás produzido, em cada experimento, estão indicados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados de volume de gás produzido (mL) do planejamento fatorial 2^3 para o ácido hexafluossilícico

Experimentos	Concentração de Ácido Hexafluossilícico (Mol.L^{-1})	Massa de palha de Aço (g)	Tempo de corrosão (min)	Volume de gás produzido (mL)
1	+1 (0,8)	-1 (30)	-1 (20)	1720 ± 10
2	-1 (0,6)	+1 (40)	+1 (40)	4750 ± 10
3	-1 (0,6)	+1 (40)	-1 (20)	1820 ± 10
4	+1 (0,8)	+1 (40)	-1 (20)	2820 ± 10
5	-1 (0,6)	-1 (30)	+1 (40)	3000 ± 10
6	-1 (0,6)	+1 (40)	+1 (40)	4940 ± 10
7	-1 (0,6)	-1 (30)	+1 (40)	2970 ± 10
8	-1 (0,6)	-1 (30)	-1 (20)	1920 ± 10
9	-1 (0,6)	+1 (40)	-1 (20)	2370 ± 10
10	+1 (0,8)	+1 (40)	+1 (40)	5340 ± 10
11	+1 (0,8)	+1 (40)	-1 (20)	2600 ± 10
12	+1 (0,8)	+1 (40)	+1 (40)	5620 ± 10
13	+1 (0,8)	-1 (30)	-1 (20)	2190 ± 10
14	+1 (0,8)	-1 (30)	+1 (40)	3370 ± 10
15	-1 (0,8)	-1 (30)	-1 (20)	1390 ± 10
16	+1 (1,2)	-1 (30)	+1 (40)	4300 ± 10

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Tabela 14 – Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento fatorial 2^3 para o ácido hexafluossilícico

Fator	Efeito	p	Coefficiente	Erro Padrão
Média	3195,00	0,00	3195,00	82,78
Concentração de ácido hexafluossilícico (X1)	600,00	0,01	300,00	165,56
Massa de palha de aço (X2)	1175,00	0,00	587,50	165,56
Tempo (X3)	2182,50	0,00	1091,25	165,56
Interação entre concentração de ácido e massa de palha de aço (X1X2)	25,00	0,88	12,50	165,56
Interação entre concentração de ácido e tempo (X1X3)	142,50	0,41	71,25	165,56
Interação entre massa de palha de aço e tempo (X2X3)	577,50	0,01	288,75	165,56

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Para verificar a influência das variáveis, a interação entre elas e sua significância para o processo, esses dados foram analisados no software com um intervalo de confiança de 95 %. O parâmetro p é utilizado para verificar a significância das variáveis. Assim, quanto menor o valor de p maior será a importância da variável para o processo, e se $p < 0,05$, a variável ou sua interação com outra variável será significativa.

A tabela 14 indica os valores obtidos para o parâmetro p , como também os valores dos efeitos, dos coeficientes e do erro padrão, com coeficiente de correlação (r^2) igual a 0,931. É possível notar que apenas a interação entre a concentração de ácido e massa de palha (X1X2), e a interação entre concentração de ácido e tempo (X1X3), não são significativas, pois possuem $p > 0,05$.

Para uma análise mais refinada dos efeitos e da significância das variáveis, as interações não significativas foram removidas. Essa remoção causa alteração no valor do erro padrão, do coeficiente de correlação e no parâmetro p . As alterações são mostradas na Tabela 15 e houve diminuição no valor do coeficiente de correlação para 0,925. Nota-se que os valores para o parâmetro p diminuíram e as variáveis continuaram significativas.

Tabela 15 – Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento fatorial 2^3 para o ácido hexafluossilícico, com remoção dos termos não significativos

Fator	Efeito	p	Coefficiente	Erro Padrão
Média	3195,00	0,00	3195,00	77,99
Concentração de ácido clorídrico (X1)	600,00	0,00	300,00	155,98
Massa de palha de aço (X2)	1175,00	0,00	587,50	155,98
Tempo (X3)	2182,50	0,00	1091,25	155,98
Interação entre massa de palha de aço e tempo (X2X3)	577,50	0,00	288,75	155,98

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Logo, as variáveis significantes para o processo são: a concentração de ácido hexafluossilícico (X1), massa de palha de aço (X2), tempo (X3) e interação entre massa de palha de aço e tempo (X2X3).

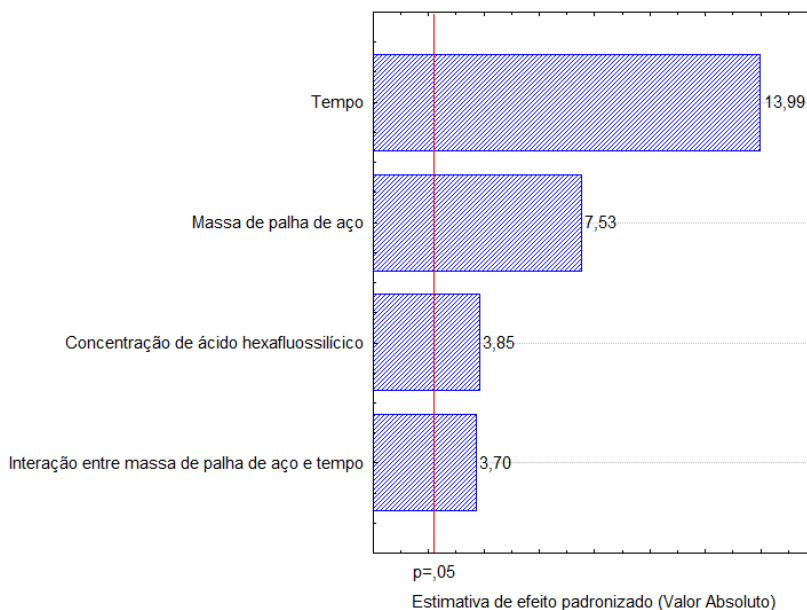
Após essa análise é possível escrever a equação do modelo simplificada que relaciona a influência dos termos significativos na resposta, volume de gás produzido (Equação 28).

$$V_{gás} = 3195 + 300X1 + 587,50X2 + 1091,25X3 + 288,75X2X3 \quad (28)$$

Com o modelo estatístico determinado, foi construído o gráfico de Pareto com os efeitos estimados dos fatores mais significativos (Figura 19). Esse gráfico de barras compara a influência de cada variável, e se o efeito provocado por elas é positivo ou negativo na resposta, volume de gás produzido, no intervalo estudado.

Nesse gráfico percebe-se que a variável mais significativa e que possui maior influência na produção de gás é o tempo. Sua influência é positiva, ou seja, quanto maior o tempo de corrosão maior será a produção de gás. A massa de palha de aço se apresenta como a segunda variável mais significativa, e também com influência positiva. Assim quanto maior a massa de palha de aço, maior o volume de gás produzido. A concentração de ácido hexafluossilícico e a interação entre a massa de palha aço e tempo, possuem efeitos positivos e semelhantes na produção de gás.

Figura 19 – Gráfico de Pareto com os termos significativos para o volume de gás produzido

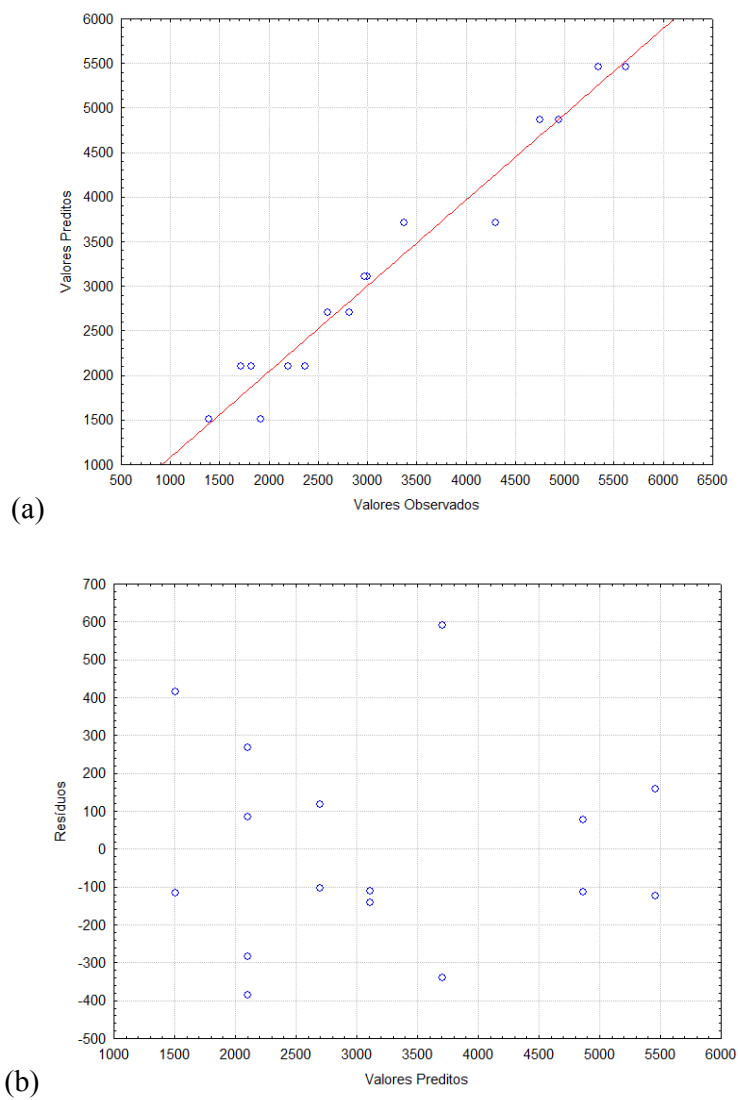


Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

A concentração de ácido hexafluossilícico foi considerada significativa, porém menos significativa que o tempo e a massa de palha de aço, no intervalo estudado. Isso pode ser explicado, pois as concentrações utilizadas já disponibilizavam uma concentração suficiente de íons H^+ para viabilizar a reação de corrosão. Dessa forma, o que, realmente, irá influenciar no volume de gás produzido é o tempo destinado a corrosão, e a massa de palha de aço disponível para a reação acontecer. Então, para as concentrações de ácido utilizadas, quanto maior o tempo de corrosão e maior a massa de palha de aço, maior será o volume de gás produzido.

Para conferir o ajuste do modelo, foi construído o gráfico dos valores observados em função dos valores preditos (Figura 20 – (a)). De acordo com ele, os pontos experimentais acompanham o modelo determinado pelo planejamento experimental, garantindo o ajuste do modelo. Para verificar se o modelo é adequado, foi construído o gráfico dos valores preditos em função dos resíduos (Figura 20 – (b)). Foi observado que os valores variaram aleatoriamente em torno de zero e não foi apresentada nenhuma tendência, logo o modelo é adequado para o processo de produção de gás.

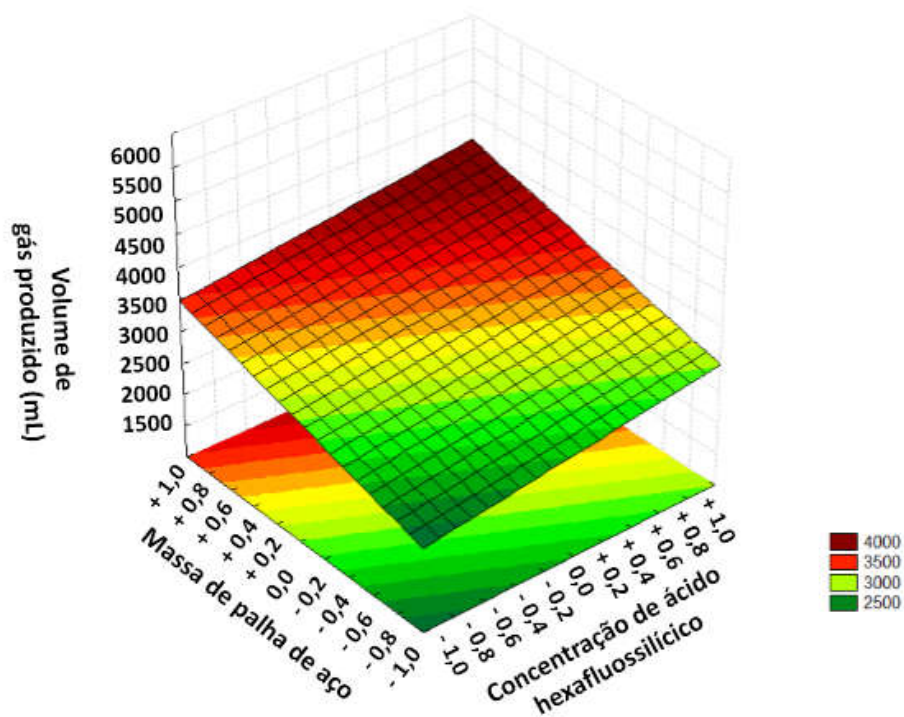
Figura 20 – (a) Gráfico dos valores observados em função dos valores preditos para volume de gás produzido; (b) Gráfico dos valores preditos em função dos resíduos.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Para avaliar e visualizar a influência das variáveis no volume de gás produzido na reação de corrosão eletroquímica utilizando o ácido hexafluossilícico, foram construídas as superfícies de resposta, apresentadas nas Figuras 21, 22 e 23.

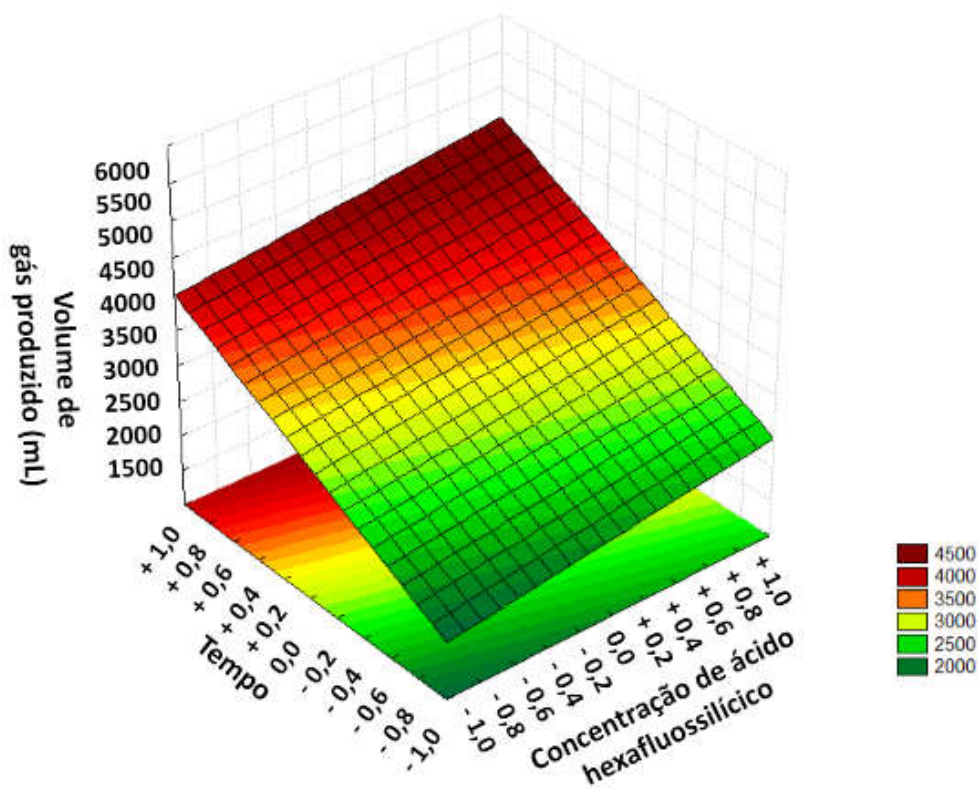
Figura 21 – Superfície de resposta para volume de gás produzido (mL), entre concentração de ácido hexafluossilícico e massa de palha de aço



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

A Figura 21 ilustra a influência da concentração de ácido hexafluossilícico e da massa de palha de aço, no volume de gás produzido. O aumento da massa de palha de aço gera aumento no volume de gás produzido, assim como o aumento da concentração de ácido também gera aumento no volume de gás produzido, porém menor. O aumento no nível das duas variáveis simultâneas gera aumento maior no volume de gás produzido.

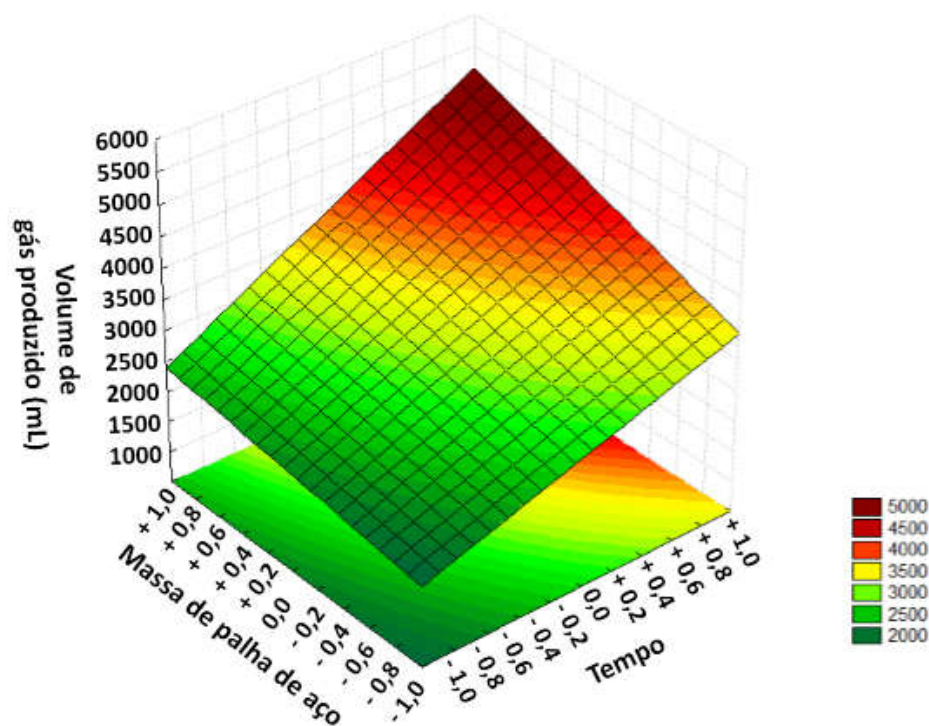
Figura 22 - Superfície de resposta para volume de gás produzido (mL), entre concentração de ácido hexafluossilícico e tempo



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

A Figura 22 ilustra a influência da concentração de ácido hexafluossilícico e do tempo, no volume de gás produzido. O aumento na concentração de ácido hexafluossilícico provoca aumento no volume de gás produzido, enquanto que o aumento no tempo gera um aumento maior no volume de gás. O aumento simultâneo das duas variáveis provoca aumento maior no volume de gás produzido.

Figura 23 - Superfície de resposta para volume de gás produzido (mL), entre tempo e massa de palha de aço



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

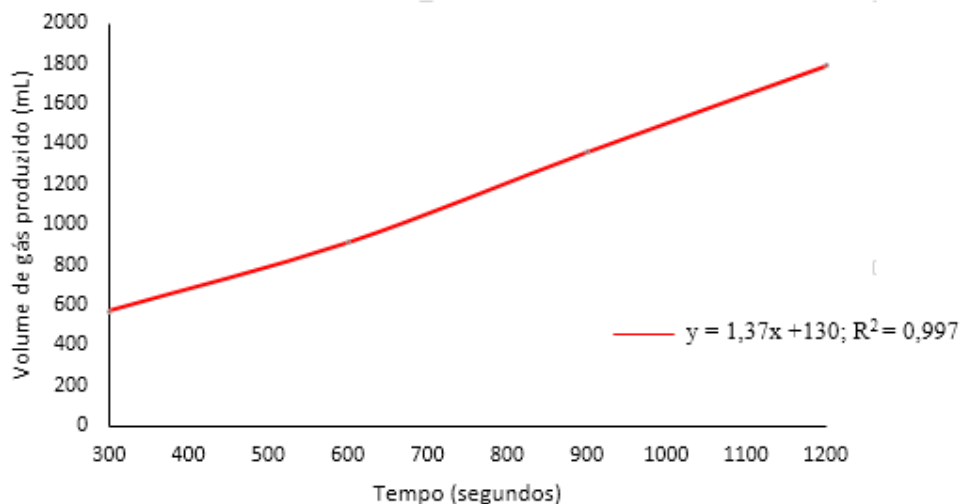
A Figura 23 ilustra a influência da massa de palha de aço e do tempo, no volume de gás produzido. O aumento simultâneo das duas variáveis provoca o maior aumento na produção de gás observado, entre as superfícies de resposta anteriores, evidenciando a significância verificada estatisticamente dessa interação.

5.4 CINÉTICA QUÍMICA

5.4.1 Reações de corrosão com ácido clorídrico

Para determinar qual a ordem da reação, foram analisados os coeficientes de correlação para as ordens 0, 1 e 2. O coeficiente de correlação para ordem zero foi de 0,997; para primeira ordem foi de 0,966 e para segunda ordem de 0,907. Conclui-se que a reação de corrosão com ácido clorídrico apresentou melhor linearidade para ordem zero. Logo, a reação é de ordem zero e possui constante de velocidade igual a $1,37 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figura 24 - Gráfico volume de gás produzido (mL) em função do tempo (segundos) – Reação de ordem zero (--- $y = 1,37x + 130$; $R^2 = 0,997$)



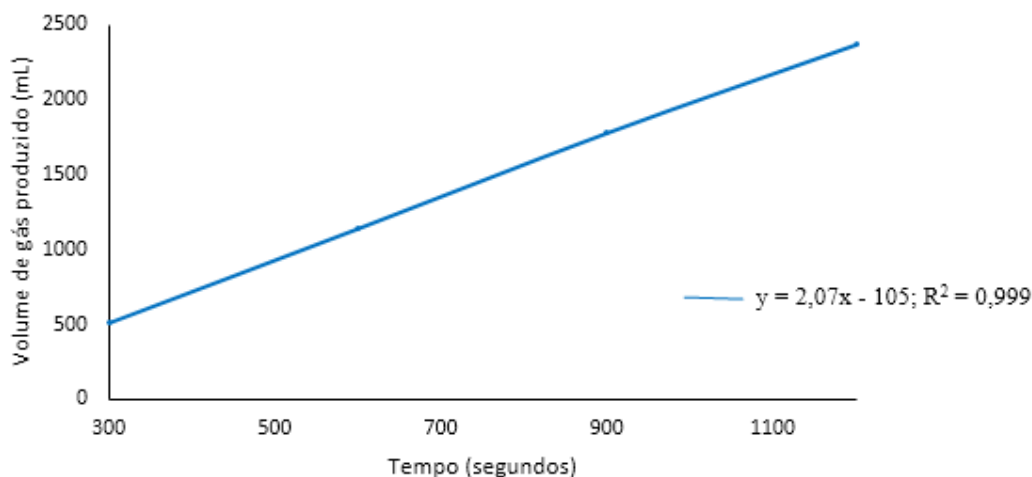
Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

O gráfico (Figura 24) foi construído com objetivo de se obter um gráfico retilíneo, e essa linearidade foi encontrada na equação para reação de ordem zero ($[R]_f = [R]_0 - kt$), onde $y = [R]_f$ e $x = t$.

5.4.2 Reações de corrosão com ácido hexafluossilícico

Para determinar qual a ordem da reação, foram analisados os coeficientes de correlação para as ordens 0, 1 e 2. O coeficiente de correlação para ordem zero foi de 0,999; para primeira ordem foi de 0,949 e para segunda ordem de 0,821. Conclui-se que a reação de corrosão com ácido hexafluossilícico apresentou melhor linearidade para ordem zero. Logo, a reação é de ordem zero e possui constante de velocidade igual a $2,07 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figura 25 - Gráfico do volume de gás produzido (mL) em função do tempo (segundos) – Reação de ordem zero ($y = 2,07x - 105$; $R^2 = 0,999$)



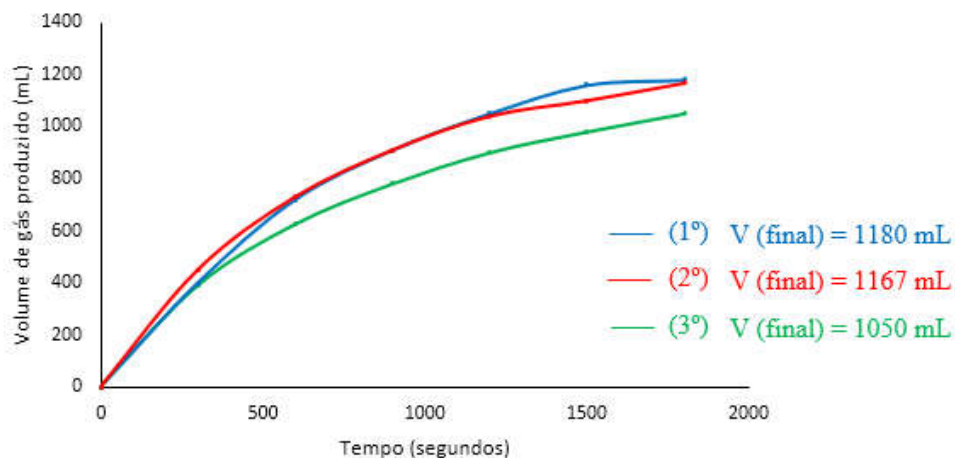
Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

O gráfico (Figura 25) foi construído com objetivo de se obter um gráfico retilíneo, e essa linearidade foi encontrada na equação para reação de ordem zero ($[R]_f = [R]_0 - kt$), onde $y = [R]_f$ e $x = t$.

5.5 REUTILIZAÇÃO DO ÁCIDO CLORÍDRICO

A análise de reutilização do ácido clorídrico foi realizada pela execução de 3 experimentos sequenciais. Para avaliação do consumo de íons hidroxônio (H^+) o pH da solução foi medido no início e no fim dos experimentos.

Figura 26 - Gráfico do volume de gás produzido (mL) em função do tempo (segundos), para reutilização da solução de ácido clorídrico 10 % v/v, onde ---- (1º) primeiro experimento (solução nova); ---- (2º) segundo experimento (solução reutilizada uma vez) e ---- (3º) terceiro experimento (solução reutilizada duas vezes).



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

O gráfico de produção de gás em função do tempo para os três experimentos de corrosão está mostrado na Figura 26.

É possível notar que, mesmo reutilizando a solução ácida, a produção de gás foi semelhante em todos os experimentos, havendo uma redução de apenas 13 ± 10 mL, do primeiro para o segundo experimento, e uma redução de 117 ± 10 mL, do segundo para o terceiro experimento.

Além disso, foi realizada a avaliação do pH da solução de ácido clorídrico no momento de sua preparação ($\text{pH} = 0,4 \cdot 10^{-2}$), e no fim dos experimentos ($\text{pH} = 0,8 \cdot 10^{-2}$). Nota-se que o aumento de pH foi pequeno, evidenciando o baixo consumo de íons hidroxônio na solução durante a corrosão ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Dessa forma, é possível reutilizar o ácido clorídrico para a produção de gás nas condições utilizadas nos experimentos.

5.6 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ÍON CLORETO (Cl^-) NA REAÇÃO DE CORROSÃO

Para avaliar a influência do íon Cl^- (íon cloreto) na reação de corrosão eletroquímica com ácido hexafluossilícico, foi realizado um experimento em duplicata com a utilização de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) com molaridade igual a $1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, mesma

molaridade utilizada para solução de HCl nos experimentos. Como o NaCl é um sal derivado de um ácido e de uma base forte, em solução aquosa dissocia-se completamente, disponibilizando íons Cl^- na proporção 1:1. O ácido clorídrico, que é um ácido forte, ioniza-se completamente, disponibilizando íons cloreto na proporção 1:1. Logo, utilizando soluções com mesma molaridade, é possível garantir que igual quantidade de íons cloreto estarão presentes na solução aquosa.

De acordo com Gentil (2014), o efeito do cloreto de sódio, na corrosão, deve-se ao fato de este sal ser um eletrólito forte, ocasionando, portanto, aumento de condutividade, que é fundamental no mecanismo eletroquímico de corrosão. Dessa forma, esse sal dissolvido em água promoveria uma aceleração no processo corrosivo.

Nota-se que o volume de gás obtido usando, tanto com o cloreto de sódio, quanto o ácido clorídrico foi igual a 5,6 litros. Dessa forma, pode-se concluir que o que viabilizou a reação de corrosão com ácido hexafluossilícico, foi a influência dos íons cloreto (Cl^-) dissolvidos na solução, mesmo em baixa concentração.

Segundo Gentil (2014), é necessário ressaltar a influência dos íons cloreto na destruição da passivação dos aços inoxidáveis e das ligas de alumínio, visto que ele pode penetrar na camada passivante de óxidos; ou dispersá-las sob a forma coloidal, causando corrosão por pite.

Logo, na reação de corrosão eletroquímica com ácido hexafluossilícico, o uso do HCl pode ser substituído pelo uso de NaCl, que é um reagente mais barato e seguro. Além disso, é possível ainda avaliar se o acréscimo da concentração desse sal gera aumento na produção de gás, sem necessariamente alterar a concentração de ácido hexafluossilícico, gerando maior economia por volume de gás produzido.

5.7 ANÁLISE ECONÔMICA

De acordo com as investigações realizadas neste trabalho, foi possível concluir que o ácido hexafluossilícico é um ótimo substituto ao ácido clorídrico na reação de corrosão eletroquímica. Para analisar economicamente a vantagem de se utilizar o ácido hexafluossilícico, foi calculada a relação, volume, em mL, de ácido gasto por litro de gás produzido. Assim, para produzir 1 litro de gás, na reação de corrosão da palha de aço apenas com ácido clorídrico, é necessário 66,67 mL de ácido clorídrico, enquanto que, na reação com a utilização de ácido hexafluossilícico (existe o uso de apenas 10 mL de ácido clorídrico), para produzir 1 litro de gás, é necessário 1,78 mL de ácido clorídrico. Isso representa uma redução de, aproximadamente, 97 % no volume de ácido clorídrico utilizado.

Tabela 16 – Valores de volume de reagente gasto, custo em reais e dólares, e economia por litro de gás produzido, quando se utiliza, apenas HCl, H₂SiF₆ + HCl e H₂SiF₆ + NaCl

Reação de Corrosão	Volume de reagente gasto por litro de gás produzido	Custo em R\$/litro de gás	Custo em \$*/metro cúbico de gás	Economia em porcentagem (%) em relação ao HCl
HCl	66,67 mL HCl/L gás	2,33	619,68	-
H ₂ SiF ₆ + HCl	142,86 mL H ₂ SiF ₆ + 1,78 mL HCl/ L gás	0,17	45,21	92,7
H ₂ SiF ₆ + NaCl	142,86 mL H ₂ SiF ₆ + 1,25 g NaCl/ L gás	0,11	29,26	95,3

Fonte: Elaborado pela autora, 2019

Sabendo-se que o preço do HCl (38 %) é R\$35,00 o litro, e do H₂SiF₆ (23 %) é R\$ 0,75 o litro, é possível calcular qual a economia em reais do uso do ácido hexafluossilícico.

Utilizando-se apenas o ácido clorídrico na reação de corrosão, gasta-se R\$ 2,33 por litro de gás produzido, enquanto que com a utilização do ácido hexafluossilícico, gasta-se apenas R\$ 0,17 por litro de gás produzido. Esse valor representa uma economia de 92,7 % do valor total gasto por litro de gás produzido.

Outra substituição que pode ser realizada é a de se usar o cloreto de sódio, ao invés do ácido clorídrico. Dessa forma, é possível utilizar uma fonte de íons cloreto diferente, mais barata e segura que o ácido clorídrico, e conseguir a mesma produtividade de gás. O preço do cloreto de sódio (NaCl) é R\$ 0,58 o Kg. Dessa forma, gasta-se R\$ 0,11 por litro de gás produzido. Esse valor representa uma economia de 95,3 % do valor total gasto por litro de gás produzido, quando comparado ao sistema utilizando apenas o ácido clorídrico.

Na Tabela 16 está indicado os valores de volume de reagente gasto, custo em reais e economia em porcentagem por litro de gás produzido e o custo em dólares por metro cúbico de gás produzido, quando se utiliza, apenas HCl, H₂SiF₆ + HCl e H₂SiF₆ + NaCl.

O custo em reais por litro de gás produzido foi calculado a partir da equação 29.

$$C_{gás} = V_{HCl} \cdot x + V_{H_2SiF_6} \cdot y + M_{NaCl} \cdot z \quad (29)$$

Na qual, $C_{gás}$ é o custo total por litro de gás produzido; V_{HCl} é o volume de ácido clorídrico utilizado; x é o valor do ácido clorídrico por litro; $V_{H_2SiF_6}$ é o volume de ácido hexafluossilícico utilizado; y é o valor do ácido hexafluossilícico por litro; M_{NaCl} é a massa de cloreto de sódio utilizada por litro de gás produzido e z é o valor do cloreto de sódio por quilograma.

*considerando o dólar igual a 3,76 reais em 17 jul. Disponível em <[https://www.infopedia.pt/\\$dolar-americano](https://www.infopedia.pt/$dolar-americano)>

6 CONCLUSÕES

O emprego da técnica de produção de hidrogênio a partir da corrosão eletroquímica acelerada utilizando o ácido hexafluossilícico é eficiente, capaz de gerar hidrogênio de maneira simples, econômica e com baixo gasto de energia. Além de gerar grande quantidade de gás, esse processo promove o reaproveitamento de um subproduto da indústria de fertilizantes, com baixo valor comercial e de baixa utilidade, reutilizando-o na produção de um combustível extremamente promissor, através de uma reação espontânea.

O equipamento desenvolvido possibilitou a investigação da reação de corrosão entre a palha de aço e os ácidos hexafluossilícico e clorídrico, por meio de dois planejamentos fatoriais, com três variáveis a dois níveis. Foi possível analisar a influência das variáveis utilizadas na resposta, volume de gás produzido.

Para o planejamento fatorial utilizando o ácido clorídrico, a variável mais significativa foi a concentração de ácido clorídrico, e a massa de palha de aço foi considerada insignificante. Isso pode ser explicado pelo curto intervalo entre os níveis máximos e mínimos investigado, como também pela baixa massa de palha de aço utilizada, por isso, nesse intervalo essa não influencia no processo de corrosão. Para o planejamento fatorial utilizando o ácido hexafluossilícico, a variável mais significativa foi o tempo, e em seguida a massa de palha de aço. Dessa forma, quanto maior o tempo destinado à corrosão e a massa de palha de aço, maior a produção de gás. A concentração de ácido apresentou significância mais baixa no processo, pois as concentrações utilizadas já disponibilizavam a quantidade necessária de íons H^+ para promover a reação de corrosão. Nesses experimentos foi utilizada um pequeno volume de uma solução de ácido clorídrico diluída, pois os íons cloreto (Cl^-) aceleram a reação de corrosão eletroquímica.

As análises econômicas mostraram que a utilização de somente ácido clorídrico e ácido hexafluossilícico em conjunto com ácido clorídrico resulta em um custo de R\$2,33 L^{-1} (de H_2) e R\$0,17 L^{-1} (de H_2), respectivamente. Isto representa uma economia de R\$2,16 L^{-1} (92,7%) no caso do sistema conjunto. Ao substituir o ácido clorídrico por cloreto de sódio, na mistura com ácido hexafluossilícico, uma economia de R\$2,22 L^{-1} é obtido (95,7%), além de eliminar um reagente perigoso, o HCl, do processo.

A reação de corrosão entre a palha de aço e a solução de ácido clorídrico apresentou cinética de ordem zero, e a reação de corrosão entre a palha de aço e a solução de ácido hexafluossilícico também apresentou cinética de ordem zero.

Portanto, conclui-se que o processo de corrosão eletroquímica acelerada utilizando o ácido hexafluossilícico para a produção de hidrogênio, é um método promissor, simples e econômico. Sua importância ambiental é notável, já que esse processo gera gás hidrogênio através de uma reação eletroquímica espontânea, a partir da reutilização de um subproduto industrial com baixo valor comercial.

7 TRABALHOS FUTUROS

Investigar a influência da variação da concentração de cloreto de sódio na reação de corrosão com a utilização do ácido hexafluossilícico.

Realizar melhorias no equipamento. Instalação de um manômetro, para medição da pressão interna do tanque, de um termômetro, para medição da temperatura e sua oscilação no decorrer da reação, alteração do sistema de agitação, criação de um compartimento para mistura do metal e da solução com o equipamento já vedado.

Estudar a utilização de outros metais, principalmente, de resíduos domésticos ou subprodutos industriais que contenham alto teor de metais, como também, investigar a composição do resíduo gerado após a reação de corrosão, e promover o tratamento ambiental adequado. Dessa forma, a reutilização desses resíduos irá contribuir com a diminuição de lixo destinado aos aterros sanitários, além de produzir o hidrogênio que é um combustível limpo, eficiente e de elevado potencial energético.

REFERÊNCIAS

ABBAS, F. H.; DAUD, W. W. M. A. Hydrogen production by methane decomposition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, Malaysia, v. 35, p 1160-1190, 2010.

ALVES, H. J. et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, Palotina, p.1-11, fev. 2013.

ANTONELLI, R.; PIRES, R. F.; C., GRANATO A.; MALPASS, G. R. P. Produção eletroquímica e utilização de cloro livre: uma abordagem via planejamento, p. 252-257. **Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica** [=Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n.3]. ISSN Impresso: 2446-8711. São Paulo: Blucher, 2015. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeqic2015-308-33896-260145

ARMOR, J. N.; The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Applied Catalysis A: General**, 1999, v. 176, p. 159–176.

BALAT M.; Potential importance of hydrogen as future solution to environmental and transportation problems. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2008, v.33, p. 4013–4029.

BEZERRA, A.M.; SANTELLI, R.E.; OLIVEIRA, E.P.; VILLAR, L.S.; ESCALEIRA, L.A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965, 2008.

BICÁKOVÁ, O.; STRAVA, P.; Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. **International Journal of Hydrogen Energy**, Praga, v. 37, p. 11563 – 11578, 2012.

BROWN, T. L. et al. **Química: A ciência central**, 9ª Ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil Ltda, 2005. 1033 p.

CHANG, R.; **Química Geral: conceitos essenciais**. 4º. Ed. Porto Alegre, AMGH Editora Ltda, 2010.

CHAUBEY, R., SAHU, S., JAMES, O. O., MAITY, S.; A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Índia, v. 23, p. 443 – 462, fev 2013.

Composição do Aço. Disponível em: < <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=ComposicaoodoAco&LN=PT> >. Acesso em: 14 fev. 2019.

CRUZ, F. E.; **Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação energética e custo de produção**. Ed. Ver. São Paulo, 2010, 164 p. Disponível em: < https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3150/tde-17082010-123008/publico/Dissertacao_Flavio_Eduardo_da_Cruz.pdf >. Acesso em 18 fev. 2019.

CZECH, E.; TROCZYNSKI, T. Hydrogen generation through massive corrosion of deformed aluminum in water. **International Journal of Hydrogen Energy**. Vancouver, v.35, p 1029 – 1037, 2010.

DEYAB, M. A. Hydrogen generation during the corrosion of carbon steel in crotonic acid and using some organic surfactants to control hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v 38, p 13511 – 13519, 2013.

DINCER, I.; ACAR, C.; Review and evaluation of hydrogen production methods for bater sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**. Canada, n. 40, p. 11094 – 11111, 2015.

DODDS, P. E.; STAFFELL, I.; HAWKES, A. D.; LI, F.; GRUNEWALD, P.; McDOWALL, W.; EKINS, P.; Hydrogen and fuel technologies for heating: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, Reino Unido, v. 40, p. 2065 – 2083, 2015.

EL-MELIGI, A. A.; Hydrogen production by aluminum corrosion in hydrochloric acid and using inhibitors to control hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, Cairo, n. 36, p.10600-10607, 17 jun. 2011.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Matriz energética e elétrica**. Disponível em <http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica> > Acesso em fev 2019.

GALLINA, A. L.; MATHEUS, A. P. C.; DIAS, B. V.; OLIVEIRA, M. F.; RODRIGUES, P. R. P. Aplicação do aço carbono e ferro Armco na produção de gás hidrogênio em ácido fórmico. **Revista Matéria**. Paraná – Brasil. ISSN 1517 – 7076, artigo 11751, p. 880 – 897, 2016.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2014, 9ª ed.

GUO, M. X.; TRABLY, E.; LATRILLE, E.; CARRERE, H.; STEYER, J. P. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**. França, v. 35, p. 10660-10673, 2010.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S.; Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. **Energy Fuels**, 2005, v. 19, p. 2098–2106.

HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D.L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, p. 244–260, 2009.

HULTQUIST, G.; GRAHAN, M. J.; KODRA, O.; MOISA, S.; LIU, R.; BEXELL, U.; SMIALEK, J. L. Corrosion of copper in distilled water without O₂ and the detection of produced hydrogen. **Corrosion Science**, v. 95, p. 162-167, 2015.

KOTHARI, R.; BUDDHI, D.; SAWHNEY, R. L. C. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 12, p. 553 – 563, 2008.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. J. **Química e reações químicas**. Volume 2. 3ª edição. 1998. Rio de Janeiro, RJ. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.

LANA, F. A.; **Extração de cobre em placas de circuito impresso de celulares empregando um subproduto da indústria de fertilizantes**. Dissertação de mestrado – Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2017.

LEE, J. D.. **Química inorgânica não tão concisa**. 5 ed, São Paulo: Blucher, 1999.

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

NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2010, 414 p.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A.; A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2017, v.67, p. 597 – 611.

PEREIRA FILHO, E. R. Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: EdUFSCar, 2017. 88 p. ISBN – 978-85-7600-397-7.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry** Second Edition 1989. Chapman and hall.

QUIMICLOR. **Ficha de informação de segurança de produto químico – FISPQ**, 2011. Disponível em < <http://www.hcrp.fmrp.usp.br/sitehc/fispq/%C3%81cido%20Clor%C3%ADrico.pdf> > Acesso junho, 2019.

ROGGIA, et al. **Energia Renovável: a energia do hidrogênio aplicada à geração de energia elétrica através de células à combustível**. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 29 p, 2009, Salvador.

ROMM, J.; **Testimony for the hearing reviewing the hydrogen fuel and freedom car initiatives**, 2004. Disponível em: < <http://www.usbiomassboard.gov/pdfs/romm.pdf>. > Acesso em 17 março 2019.

SASIL; **Ficha de informação de segurança de produto químico – FISPQ**, 2008. Disponível em < <http://www.sasil.com.br/br/hp/upload/FISPQ-AcidoFluossilicico.pdf> > Acesso 20 abril, 2019.

SHMELEV, V.; NIKOLAEV, V.; LEE, J. H.; YIM, C. Hydrogen production by reaction of aluminum with water. **International Journal of Hydrogen Energy**, Moscou, v. 41, p. 16664-16673, 2016.

SHREIR, L. L. **Electrochemical Principles of Corrosion: A Guide for Engineers**. Dept. of Industry, 1982.

SOUZA, A. C. C.; SILVEIRA, J. L. **Ensinando os princípios básicos da reforma a vapor para a produção de hidrogênio**. Trabalho apresentado no Congresso Brasileiro de Ensino de

Engenharia – COBENGE, 2004. Disponível em <
http://www.abenge.org.br/cobenge/arquivos/15/artigos/01_363.pdf> Acesso em junho, 2019.

WANG, Y.; WANG, D.; CHEN, F.; YANG, Q.; LI, Y.; LI, X.; ZENG, G. Effect of triclocarban on hydrogen production from dark fermentation of waste activated sludge, **Bioresource Technology**, v. 279, p. 307-316, 2019.

WIERSMA, B. J.; **Hydrogen Generation during the corrosion of carbon steel in oxalic acid**. Savannah River National Laboratory, Strategic Materials Technology Department, Materials Technology Section; Aiken, SC 29808, August 2004.

YU, SHIH-HAO; UAN, JUN-YEN; HSU, TSANG-LIN. Effects of concentrations of NaCl and organic acid on generation of hydrogen from magnesium metal scrap, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p.3033-3040, out. 2012.