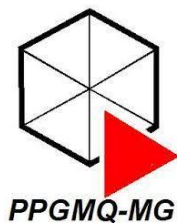




Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Dissertação de mestrado

INFLUÊNCIA DO ÍON CLORETO NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR
CORROSÃO ELETROQUÍMICA ÁCIDA ACELERADA UTILIZANDO H_2SiF_6

Autora: Tatiane Carvalho Maeda

Orientador: Geoffroy Roger Pointer Malpass

Uberaba – MG

2022

Tatiane Carvalho Maeda

Influência do íon cloreto na produção de hidrogênio por corrosão eletroquímica ácida
acelerada utilizando H_2SiF_6

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química, 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

2022

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

M16i	<p>Maeda, Tatiane Carvalho Influência do íon cloreto na produção de hidrogênio por corrosão eletroquímica ácida acelerada utilizando H_2SiF_6 / Tatiane Carvalho Maeda. -- 2022. 79 p. : il., graf., tab.</p> <p>Dissertação (Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2022 Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass Coorientadora: Profa. Dra. Priscila Pereira Silva</p> <p>1. Corrosão. 2. Eletroquímica. 3. Hidrogênio. 4. Aço-carbono. I. Malpass, Geoffroy Roger Pointer. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.</p> <p>CDU 544.6:661.96-27.3:669.14</p>
------	---

TATIANE CARVALHO MAEDA

Influência do íon cloreto na produção de hidrogênio por corrosão eletroquímica ácida acelerada utilizando H_2SiF_6

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

Uberaba, 21 de fevereiro de 2022.

Banca Examinadora:

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

Profa. Dra. Sandra Cristina Dantas
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo
Universidade de São Paulo

Dedico esta e todas as minhas conquistas aos meus amados pais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida, por me abençoar com saúde e determinação, iluminando-me sempre ao longo dessa jornada, guiando-me em minhas escolhas, por não permitir que eu perca o equilíbrio e me dar forças nos momentos difíceis, colocando em meu caminho pessoas boas, sem as quais não teria chegado onde estou atualmente. Agradeço por cada momento vivido, pelos erros e acertos, que foram fundamentais para as vitórias e conquistas que alcancei.

Aos meus pais, Alexandre e Maria Antonia, que abriram mão de muitos de seus sonhos para que eu tivesse a oportunidade de estudar, que acreditaram e investiram em mim. Aos meus irmãos, Tamie e Gabriel, meus grandes companheiros, me ajudando sempre com qualquer problema que venho a enfrentar. Ao meu sobrinho, Artur, minha alegria diária e que torna meus dias mais leves. Ao meu namorado, Carivaldo, que me apoiou, incentivou e me auxiliou na conclusão desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass, sem dúvida minha primeira escolha como orientador, obrigada pela confiança em fazer parte de suas pesquisas, por sempre dar o suporte necessário e com competência proporcionar a melhor orientação para a realização desse trabalho.

À Camila Ferreira Pinto, à Marquele Tonhela e à Raíssa Antonelli, por tirarem minhas dúvidas sobre planejamento de experimentos e ao Pedro Henrique do Nascimento pela ajuda na análise do gás.

À Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) pela oportunidade de concluir a minha graduação em Engenharia Química e agora, juntamente com o Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG), permitir que eu conclua esse presente trabalho.

À FAPEMIG pela concessão da bolsa de mestrado, e à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

E, por fim, agradeço a todos os que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização dessa dissertação.

A persistência é o caminho do êxito.

Charles Chaplin

RESUMO

Uma das tecnologias de energia verde, considerada mais importante, é a produção de hidrogênio limpo a partir de recursos renováveis. É o elemento mais abundante do universo e no processo de combustão desse é liberada grande quantidade de energia e como subproduto, apenas água. Porém, para ser um combustível eficiente e sustentável, é necessário o desenvolvimento de meios para sua produção, armazenamento e uso. Como não está na forma livre na natureza, para sua obtenção é preciso dissociá-lo de uma fonte primária de energia como, por exemplo, hidrocarbonetos, biomassa ou a água. Um método alternativo para a geração de H_2 é a corrosão eletroquímica ácida. Este trabalho objetiva investigar a produção de hidrogênio utilizando H_2SiF_6 sob a influência do íon cloreto e também a otimização dessa produção pelo método de corrosão eletroquímica ácida acelerada. Os experimentos foram realizados utilizando um sistema que consiste em um reator batelada em que se insere o metal e a solução de ácido. Foram realizados experimentos com soluções contendo H_2SiF_6 diluído em H_2O e H_2SiF_6 com solução de $NaCl$ (2 mol/L). Como fonte de ferro foi utilizada a lâ de aço (aço carbono). O reator, que consistia em um erlenmeyer fechado com uma rolha, foi conectado por uma mangueira até o interior de uma proveta preenchida com água imersa em um béquer também com água. Conforme o gás foi sendo produzido, ele exercia pressão sobre a água no interior da proveta e pelo nível deslocado de água pode-se obter o volume de gás produzido. Os experimentos foram realizados segundo um planejamento fatorial 2^3 , sendo as variáveis independentes fração, massa e tempo e como variável-resposta o volume de gás produzido, a fim de se determinar quais eram as variáveis mais significativas na produção, e um planejamento adicional para se determinar as condições ótimas de produção. Assim, identificou-se pelo planejamento fatorial 2^3 que as variáveis mais significativas foram tempo, fração e massa e que ao adicionar $NaCl$ havia aceleração da produção. Pelo planejamento adicional, as variáveis significativas foram fração, massa e o coeficiente do parâmetro que tem a massa elevada ao quadrado. Encontrou-se uma superfície monotônica, em que a curva somente sobe ou somente desce, dependendo do ângulo que se observa. Pelas superfícies de resposta e de contorno, as maiores produções eram obtidas aumentando-se a fração e a massa, porém havia limitações físicas como a fração máxima 1 e a máxima massa que cabia no Erlenmeyer. Realizou-se a análise de custos simples e para fração 0,3 e massa 1,5 g a solução de $H_2SiF_6/NaCl$ representa uma economia de 26,5% em relação a H_2SiF_6/H_2O e com fração 0,97 e massa de 2 g para $H_2SiF_6/NaCl$, há uma economia de 1,91% em relação a fração de 0,9

e massa de 2 g para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$. A análise do gás feita em estudos anteriores, mostrou que havia 99% de hidrogênio e 1% de ar.

Palavras-chave: Corrosão; eletroquímica; hidrogênio; aço-carbono.

ABSTRACT

One of the most important green energy technologies is the production of clean hydrogen from renewable resources. It is the most abundant element in the universe and in the process of its combustion a large amount of energy is released and as a by-product, only water. However, to be an efficient and sustainable fuel, it is necessary to develop means for its production, storage and use. As it is not in the free form in nature, to obtain it it is necessary to dissociate it from a primary source of energy such as, for example, hydrocarbons, biomass or water. An alternative method for generating H₂ is acid electrochemical corrosion. This work aims to investigate the production of hydrogen using H₂SiF₆ under the influence of chloride ion and also the optimization of this production by the accelerated acid electrochemical corrosion method. The experiments were carried out using a system that consists of a batch reactor in which the metal and the acid solution are inserted. Experiments were carried out with solutions containing H₂SiF₆ diluted in H₂O and H₂SiF₆ with NaCl solution (2 mol/L). As a source of iron, steel wool (carbon steel) was used. The reactor, which consisted of an Erlenmeyer flask closed with a stopper, was connected by a hose to the interior of a beaker filled with water immersed in a beaker also with water. As the gas was being produced, it exerted pressure on the water inside the beaker and the volume of gas produced can be obtained from the displaced level of water. The experiments were carried out according to a 2³ factorial design, with the independent variables fraction, mass and time, and the volume of gas produced as the response variable, in order to determine which were the most significant variables in production, and an additional planning to determine the optimal production conditions. Thus, it was identified by factorial design 2³ that the most significant variables were time, fraction and mass and that when adding NaCl there was an acceleration of production. By additional planning, the significant variables were fraction, mass and the coefficient of the parameter that has the mass squared. A monotonic surface was found, in which the curve only goes up or down, depending on the angle that is observed. For the response and contour surfaces, the highest yields were obtained by increasing the fraction and mass, but there were physical limitations such as the maximum fraction 1 and the maximum mass that could fit in the Erlenmeyer flask. A simple cost analysis was carried out and for fraction 0.3 and mass 1.5 g the solution of H₂SiF₆/NaCl represents a saving of 26.5% in relation to H₂SiF₆/H₂O and with fraction 0.97 and mass of 2 g for H₂SiF₆/NaCl, there are savings of 1.91% in relation to a fraction of 0.9 and a mass of 2 g for H₂SiF₆/H₂O. Gas analysis done in previous studies showed that it was 99% hydrogen and 1% air.

Keywords: corrosion; electrochemistry; hydrogen; carbon steel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-Consumo de energia renovável no mundo.....	21
Figura 2-Tipos de métodos de produção de hidrogênio	23
Figura 3-Enzimas diretamente envolvidas no metabolismo do hidrogênio em cianobactérias	30
Figura 4- Regiões de corrosão, imunidade e passivação do ferro para Fe_2O_3	32
Figura 5- Molécula do ácido hexafluorossilícico	35
Figura 6- Pictogramas de perigo para H_2SiF_6	36
Figura 7- Reator batelada e sistema de medição de gás produzido	41
Figura 8- Analisador de hidrogênio.....	46
Figura 9-Diferença na coloração da solução para experimentos em duplicata para a (a) solução que não produziu gás suficiente para deslocar a água da proveta e para a (b) solução que formou gás suficiente para ser quantificado pelo deslocamento de água da proveta	48
Figura 10-Gráfico do pareto para o planejamento fatorial para (a) H_2SiF_6/H_2O e (b) $H_2SiF_6/NaCl$	56
Figura 11-Superfícies de resposta para o planejamento fatorial 2^3 entre massa e fração para (a) H_2SiF_6/H_2O e (b) $H_2SiF_6/NaCl$	56
Figura 12-Superfícies de resposta para o planejamento fatorial 2^3 entre tempo e fração para (a) H_2SiF_6/H_2O e (b) $H_2SiF_6/NaCl$	57
Figura 13-Superfícies de resposta para o planejamento fatorial 2^3 entre massa e tempo para (a) H_2SiF_6/H_2O e (b) $H_2SiF_6/NaCl$	57
Figura 14-Gráfico dos resíduos em função dos valores preditos para volume de gás produzido para o planejamento fatorial 2^3 para (a) H_2SiF_6/H_2O e (b) $H_2SiF_6/NaCl$	60
Figura 15-Gráfico dos valores preditos em função dos valores observados para volume de gás produzido para (a) H_2SiF_6/H_2O e (b) $H_2SiF_6/NaCl$	61
Figura 16-Gráfico de contorno indicando a trajetória de máxima inclinação para (a) H_2SiF_6/H_2O e (b) $H_2SiF_6/NaCl$	62
Figura 17-Gráfico do pareto para o planejamento adicional para (a) H_2SiF_6/H_2O e (b) $H_2SiF_6/NaCl$	66
Figura 18-Superfície de resposta do planejamento adicional (a) para H_2SiF_6/H_2O e (b) para $H_2SiF_6/NaCl$	67
Figura 19-Superfície de contorno obtida do planejamento adicional para (a) para H_2SiF_6/H_2O e (b) para $H_2SiF_6/NaCl$	68

Figura 20- Curva de calibração 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físicas do hidrogênio	22
Tabela 2- Propriedades físico-químicas do H_2SiF_6	36
Tabela 3- Variáveis com valores codificados e reais para o planejamento fatorial 2^3 para H_2SiF_6/H_2O e para $H_2SiF_6/NaCl$	42
Tabela 4- Matriz experimental para o planejamento fatorial 2^3 para H_2SiF_6/H_2O e $H_2SiF_6/NaCl$	43
Tabela 5- Variáveis com os valores reais e codificados para o planejamento adicional para H_2SiF_6/H_2O	44
Tabela 6- Variáveis com os valores reais e codificados para o planejamento adicional para $H_2SiF_6/NaCl$	44
Tabela 7- Matriz experimental para o planejamento adicional para H_2SiF_6/H_2O	45
Tabela 8- Matriz experimental para o planejamento adicional para $H_2SiF_6/NaCl$	45
Tabela 9- Dados do equipamento.	46
Tabela 10- Volume de gás obtido para experimentos com 1,5 g e fração 0,9 sem remoção e com remoção da graxa com álcool isopropílico para H_2SiF_6/H_2O	49
Tabela 11- Volume de gás obtido para experimentos com 1,5 g e fração 0,9 sem remoção e com remoção da graxa com álcool isopropílico para $H_2SiF_6/NaCl$	49
Tabela 12- Variável-resposta, volume de gás produzido, para cada experimento realizado....	50
Tabela 13- Variância e erro para as medidas de volume obtidas a partir dos dados amostrais coletados	51
Tabela 14- Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento fatorial 2^3 para H_2SiF_6/H_2O	52
Tabela 15- Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento fatorial 2^3 para $H_2SiF_6/NaCl$	52
Tabela 16- Análise da Variância (ANOVA) referente ao Planejamento fatorial 2^3 para H_2SiF_6/H_2O	53
Tabela 17- Análise da Variância (ANOVA) referente ao Planejamento fatorial 2^3 para $H_2SiF_6/NaCl$	54
Tabela 18- Demais parâmetros obtidos pela ANOVA	55
Tabela 19- Caminho de máxima inclinação para H_2SiF_6/H_2O	62
Tabela 20- Caminho de máxima inclinação para $H_2SiF_6/NaCl$	63
Tabela 21- Variável-resposta, volume de gás produzido, do planejamento adicional para H_2SiF_6/H_2O	64

Tabela 22-Variável-reposta, volume de gás produzido, para do planejamento adicional para $H_2SiF_6/NaCl$	64
Tabela 23-Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento adicional para H_2SiF_6/H_2O	65
Tabela 24-Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento adicional para $H_2SiF_6/NaCl$	66
Tabela 25- Dados da curva de calibração do sensor de H_2	69
Tabela 26- Dados de sinal analítico do sensor e pureza para H_2SiF_6/H_2O	70
Tabela 27- Dados de sinal analítico do sensor e pureza para $H_2SiF_6/NaCl$	70
Tabela 28- Custo em reais dos reagentes utilizados	71
Tabela 29-Quantidades dos reagentes utilizados.....	71
Tabela 30-Custo em reais e em dólar por litro de gás produzido	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ARBL	Alta Resistência e Baixa Liga
ATP	Adenosina Trifosfato
e^-	Elétron
H_{ad}	Hidrogênio adsorvido
M	Metal
M^+	Íon metálico
MSR	Metodologia de Superfícies de Resposta
P.A.	Pró-análise

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 MATRIZ ENERGÉTICA	21
2.2 GÁS HIDROGÊNIO	22
2.3 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	23
2.3.1 Reforma a vapor	24
2.3.2 Reforma seca do metano.....	24
2.3.3 Reforma pela oxidação parcial do metano.....	25
2.3.4 Gaseificação do carvão.....	26
2.3.5 Eletrólise da água utilizando energia solar fotovoltaica	26
2.3.6 Produção de hidrogênio a partir da fermentação anaeróbia	28
2.3.7 Fotoprodução de H₂ por micro-organismos.....	29
2.3.8 Hidrogênio nuclear.....	31
2.3.9 Produção de hidrogênio por corrosão eletroquímica ácida acelerada.....	31
2.4 AÇO CARBONO	34
2.5 ÁCIDO HEXAFLUROSSILÍCICO (H ₂ SiF ₆).....	35
2.6 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	37
3 OBJETIVOS	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 TRATAMENTO DA AMOSTRA.....	40
4.2 SISTEMA UTILIZADO.....	40
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	41
4.3.1 Planejamento fatorial 2³	41
4.3.2 Planejamento adicional.....	43
4.4 ANÁLISE DO GÁS PRODUZIDO	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	50
5.1.1 Planejamento fatorial 2³	50
5.2 CAMINHO DE MÁXIMA INCLINAÇÃO (CMI).....	61
5.3 PLANEJAMENTO ADICIONAL.....	63
5.4 ANÁLISE DO GÁS PRODUZIDO	68
5.5 ANÁLISE DE CUSTOS SIMPLES	71
6 CONCLUSÃO.....	73
7 TRABALHOS FUTUROS.....	74

REFERÊNCIAS75

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os pesquisadores estão atentos a questões ligadas à poluição ambiental, que podem ser vistas nas diversas formas, como por exemplo, atmosférica, oceânica, poluição urbana e rural. Dessa maneira, estão sendo desenvolvidas tecnologias que visem a diminuição do impacto ambiental (ALEXANDER et al., 2021).

Um dos focos dessas pesquisas é a busca por energia renovável, que é aquela proveniente de fontes naturais e disponíveis no meio ambiente por longo período de tempo ou que são capazes de regenerarem-se permanentemente, como por exemplo, energia solar; energia geotérmica, energia das marés; energia fotossintética, entre outras. Assim, a partir do desenvolvimento dessas tecnologias é possível transformar essas fontes em formas úteis de energia, como eletricidade, calor e combustíveis (YUEHONG et al., 2020).

Concomitantemente, a matriz energética mundial passa por modificações de forma a solucionar desafios, como as mudanças climáticas oriundas da combustão de hidrocarbonetos, esgotamento desses recursos de forma rápida e o acesso desigual à energia. E para resolver isso, está havendo a implantação de um modelo energético com foco em fontes de energias não convencionais sem emissão de gases poluentes, com economia e eficiência energética (KOCHANNEK, 2021).

Uma das tecnologias de energia verde, considerada mais importante, é a produção de hidrogênio limpo a partir de recursos renováveis (KUO et al., 2021). Portador de energia potencial, o hidrogênio pode ser utilizado para transporte, energia elétrica central e distribuída e outras aplicações (REUB et al., 2021).

O hidrogênio tem a maior densidade de energia entre todos os combustíveis, sendo livre de emissões, podendo ser utilizado como combustível em diversas aplicações, nas quais usualmente são utilizados combustíveis fósseis, seja esse uso industrial, de transporte, doméstico ou espacial. Baseado em uma sociedade de Economia de Hidrogênio, ele tem potencial pra ser produzido e consumido em massa (NEHRIR; WANG, 2016).

É o elemento mais abundante do universo e no processo de combustão desse é liberada grande quantidade de energia e como subproduto, apenas água. Porém, para ser um combustível

eficiente e sustentável, é necessário o desenvolvimento de meios para sua produção, armazenamento e uso. Como não está na forma livre na natureza, é preciso obtê-lo de uma fonte primária de energia como, por exemplo, hidrocarbonetos, biomassa ou a água (MEDEIROS, 2021).

Um método alternativo para a geração de H_2 é a corrosão eletroquímica ácida, a qual é muito promissora e pode ser feita reaproveitando-se metais residuais, como por exemplo, o alumínio em raspas, resíduo de vidraçarias e o pó de ferro, resíduo de serralherias, ou ainda, lã de aço, que é de baixo custo. Trata-se de uma reação de oxirredução, em que o hidrogênio é produzido no catodo e o metal é oxidado no anodo. Um dos ácidos que pode ser utilizado, em substituição a outros ácidos de alto custo, é o ácido hexafluorossilícico (H_2SiF_6), resíduo da indústria de fertilizantes, que é um ácido de baixo custo e que já foi verificado que gera H_2 ao reagir com metais. O processo é vantajoso, pois a reação ocorre de forma espontânea e por isso não há necessidade de passagem de corrente elétrica (MAEDA et al. 2021).

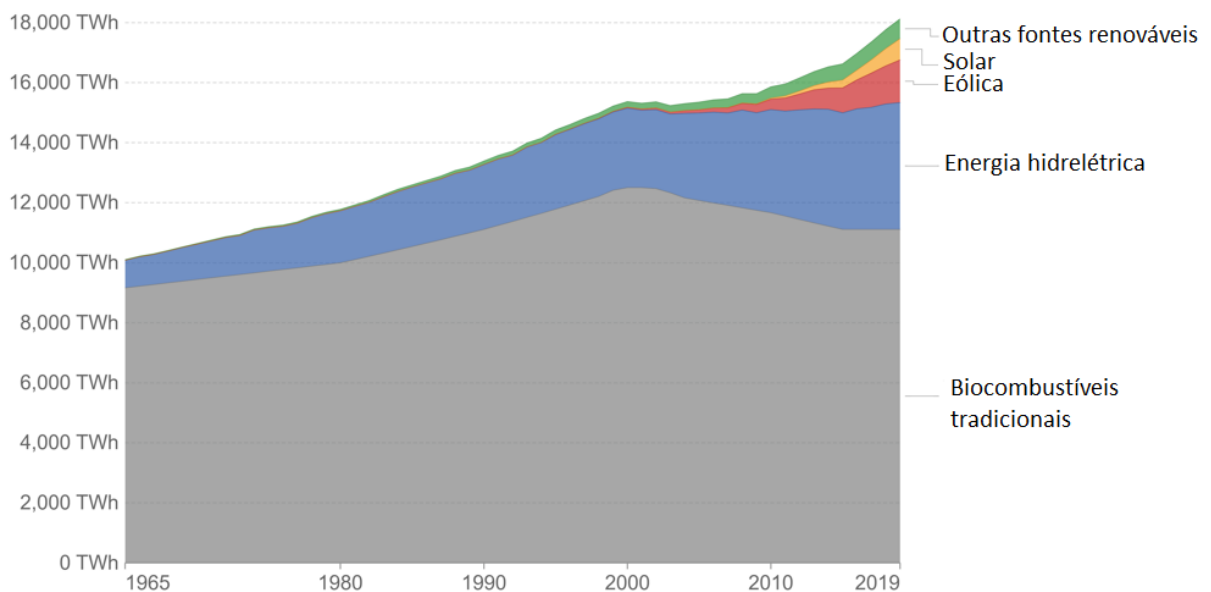
Dessa maneira, este trabalho objetiva investigar a produção de hidrogênio utilizando-se o H_2SiF_6 e a influência do íon cloreto, uma vez que em estudos anteriores, verificou-se que a adição de NaCl à solução de ácido, acelerava a produção de hidrogênio a partir desse ácido, uma vez que o íon cloreto destrói a passivação de aços e ligas de alumínio, pois ele penetra na camada passivante de óxidos, e ainda, causa a corrosão por pite (PINTO, 2019).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATRIZ ENERGÉTICA

Atualmente, podemos notar diversas combinações de energia, com uma ampla possibilidade de fontes, como carvão, petróleo, gás, nuclear, hidrelétrica, solar, eólica e biocombustíveis. Porém, no passado, não havia essa diversidade de fontes de energia e a transição de uma fonte para outra foi bastante lenta, como pode ser visto na Figura 1. Mundialmente, obtém-se grande parte da energia do petróleo, seguido pelo carvão e pela energia hidrelétrica e ainda hoje, a energia proveniente de combustíveis fósseis é responsável por mais de 80% da geração de energia (OUR WORLD IN DATA, 2021).

Figura 1-Consumo de energia renovável no mundo



Fonte: Adaptada de OUR WORLD IN DATA, 2021.

O consumo de energia aumentou muito nos últimos anos e a prevê-se que continue a aumentar. Por outro lado, apesar do grande consumo de energia proveniente de combustíveis fósseis, que permanece ao longo dos anos, em 2050, a previsão é de aumento do consumo de energia renovável (STATISTA, 2021).

2.2 GÁS HIDROGÊNIO

O hidrogênio foi identificado como um elemento por Henry Cavendish em 1766, mas foi Lavoisier quem deu seu nome em 1788 (Hydrogenium), do grego “hydro” (água) e “genes” (de). No ano de 1800, os ingleses Nicholson e Carlisle utilizaram a eletrólise da água, pela primeira vez, para produzi-lo (BOUDELLAL, 2018).

É o primeiro elemento da tabela periódica, possui número atômico igual a 1, não pertence a nenhuma família de elementos. Apesar de ser um ametal, encontra-se posicionado acima do grupo dos metais alcalinos. Trata-se do elemento mais abundante no universo, e é semelhante ao hélio, que se encontra no outro extremo da tabela periódica. Porém, ao contrário do hélio que é inerte, o hidrogênio reage com diversos tipos de elementos e forma uma variedade de compostos úteis (SUBRAMANI, 2015).

Apresenta como características ser um gás incolor, inodoro e insípido, cuja massa específica é a mais baixa dentre todos os elementos químicos (0,08988g/L), como pode ser visto na Tabela 1. Se comparado com o ar, o litro de ar pesa 14 vezes mais que o litro de hidrogênio. Seu ponto de fusão é a $-259,14^{\circ}\text{C}$ e seu ponto de ebulição é $-252,87^{\circ}\text{C}$ (CHEMISTRY EXPLAINED, 2021).

Tabela 1- Propriedades físicas do hidrogênio

Estado físico	gasoso
Cor	incolor
Massa específica	0.08988 g/L (0 °C, 101.325 kPa)
Ponto de fusão	- 259.14 °C
Ponto de ebulição	-252.87° C
Ponto triplo	-259 °C, 7.042 kPa
Ponto crítico	32.97 K, 1.293 Mpa

Fonte: Adaptada de ZOHURI, 2019.

Pode ser obtido a partir de todos os recursos energéticos, como fósseis e renováveis (biomassa, eólica e nuclear). Há possibilidade de se converter em energia e calor com grande eficiência e nenhuma emissão, sendo usado como portador de energia, oferecendo uma solução para suprir a demanda de energia. As potencialidades do hidrogênio vêm sendo vistas desde o

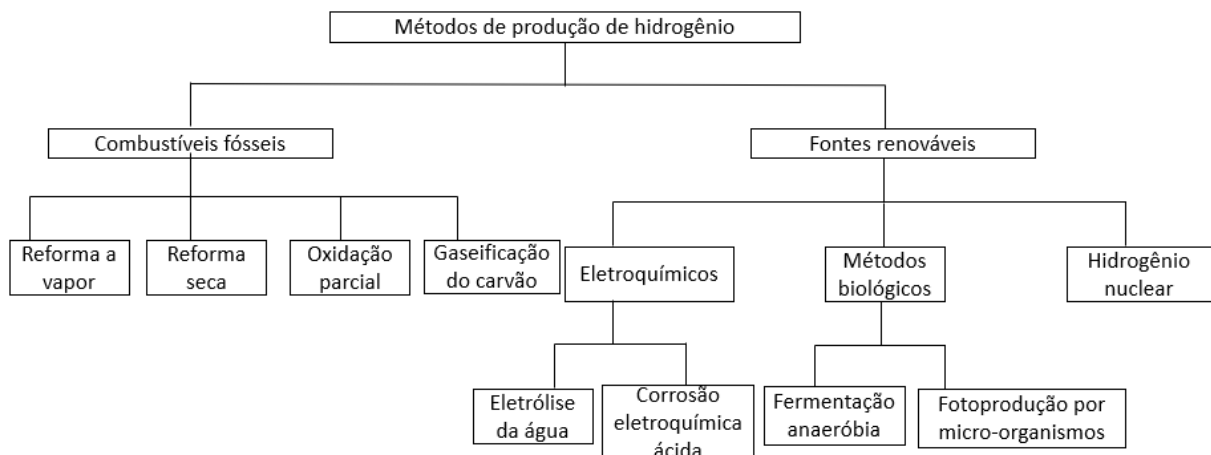
século XIX pelos cientistas e com a crise do petróleo de 1973, houve um impulso na exploração do hidrogênio, e a economia do hidrogênio se tornou uma “utopia verde”, sendo vista com um potencial para a independência do petróleo, diminuir o aquecimento global e derrubar conflitos geopolíticos (FALCO, 2016).

Em um primeiro momento, ele é o elemento mais simples que existe, sendo um átomo constituído de um próton e um elétron. Mas, ele tem o maior poder calorífico dentre todos os combustíveis. É a fonte de toda a energia que recebemos do Sol (a energia do Sol é proveniente da fusão de átomos de hidrogênio formando o átomo de hélio). Porém não existe naturalmente na Terra, sendo encontrado combinado com oxigênio, carbono, na forma de água e compostos orgânicos, o que torna necessário o desenvolvimento de métodos de produção desse gás (ZOHURI, 2019).

2.3 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Atualmente, vêm sendo desenvolvidos diversos métodos de produção de hidrogênio. Dentre eles, há os obtidos a partir de combustíveis fósseis, como por exemplo, a reforma a vapor, a reforma seca, a oxidação parcial e gaseificação do carvão e aqueles obtidos a partir de fontes renováveis como a eletrólise da água, a fermentação anaeróbia, a corrosão eletroquímica ácida, fotoprodução de H₂ por micro-organismos, dentre outros, como mostra a Figura 2 (SHIVA K.; HIMABINDU, 2019).

Figura 2-Tipos de métodos de produção de hidrogênio



Fonte: Adaptada de SHIVA K.; HIMABINDU, 2019.

2.3.1 Reforma a vapor

A reforma a vapor de hidrocarbonetos é o processo 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 (CH₄). A aplicação do gás metano no processo de produção de H₂ apresentava vantagens, uma vez que há uma 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).

A principal forma de geração de hidrogênio tem sido os fornos de reforma a vapor, que são constituídos de uma série de tubos verticais dentro de uma câmara de radiação aquecidos externamente que focam nas paredes dos tubos. Por dentro desses tubos percorrem hidrocarbonetos ou álcoois e vapor d'água que em altas temperaturas reagem endotermicamente (DUTRA, 2019).

O método de produção de hidrogênio baseado no processo de reforma a vapor do metano, consiste primeiramente na síntese do gás d'água a partir do metano (Equação 1), seguida da reação de deslocamento do gás d'água (Equação 2), o qual gera grande quantidade de CO₂ (SHAGDAR et al., 2020).



As desvantagens da reforma a vapor são geralmente associadas aos reformadores, que são complexos, grandes, caros e têm um tempo relativamente longo 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, o que contribui para agravamento do efeito estufa (CHAUBEY et al., 2013).

2.3.2 Reforma seca do metano

Na produção de petróleo é produzida grande quantidade de gás natural, o qual é queimado na plataforma de exploração, porém durante esse processo de queima do gás natural é gerado grande quantidade de gases que contribuem para o efeito estufa. Por isso, foi desenvolvido o método de produção de hidrogênio por reforma seca do gás metano. Além de

ter um custo baixo e grande disponibilidade de reagentes, requer um investimento total menor em comparação com a reforma a vapor do metano (SALES, 2014).

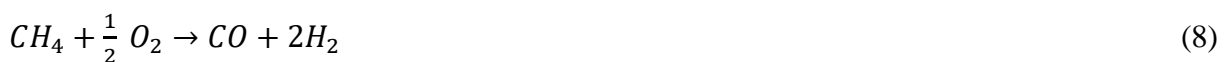
Tem sido considerado um método mais ambientalmente correto de se produzir gás de síntese e hidrogênio, diminuindo o impacto ambiental devido ao fato de a razão entre H₂ e CO ser próxima de 1. A reação envolvida no processo de reforma seca do metano pode ser vista na Equação 3, e é endotérmica. Apesar de poder ser uma alternativa para a produção de hidrogênio, nesse processo ocorre liberação de gases poluentes. Além disso, a reforma seca, apesar do baixo custo, em relação a reforma a vapor, necessita de grandes quantidades de energia para ocorrer (ALMEIDA, 2019).



Dessa forma, comparando-se com outros métodos, como a reforma a vapor ou oxidação parcial, possui menor taxa de produção de H₂ e CO. Entretanto, devido a altas energias de dissociação da ligação do hidrogênio da molécula de CH₄, a reforma seca é um processo difícil e muito endotérmico (GARCÍA; STANKIEWICZ; NIGAR, 2020).

2.3.3 Reforma pela oxidação parcial do metano

A oxidação parcial do metano pode ser bem complexa dependendo do catalisador utilizado e das condições de operação. Há dois mecanismos para a oxidação parcial ocorrer: um indireto, em que parte do metano é oxidado primeiro a CO₂ e H₂O, produzindo gás de síntese como pode ser visto nas Equação 4, 5, 6 e 7; e um direto, em que o metano reage diretamente com O₂, produzindo os produtos da oxidação parcial como pode ser visto na Equação 8 (SANTOS, 2019).



Esse processo apresenta como vantagem a possibilidade de dispensar catalisadores. Entretanto, a faixa de temperatura de operação é no intervalo de 1200-1500°C e requer altas

pressões. Na presença de catalisador, as temperaturas de equilíbrio podem ultrapassar 600°C, mas em alguns casos é preferível não usar catalisadores (ALMEIDA, 2019).

2.3.4 Gaseificação do carvão

Pode ser definido com uma reação do carvão sólido com uma pequena quantidade de oxigênio, ar, vapor, dióxido de carbono em uma mistura desses gases a 700 °C, produzindo gases utilizados como fonte de energia. As etapas de gaseificação são: pirólise do carvão e gaseificação do carvão obtido a partir do processo de pirólise. Podem ser utilizados diversos tipos de gaseificadores: leito móvel, leito fluidizado e de fluxo arrastado (MISHRA; GAUTAM; SHARMA, 2018).

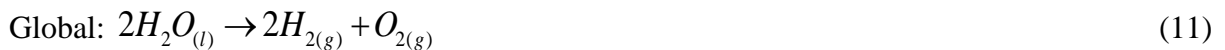
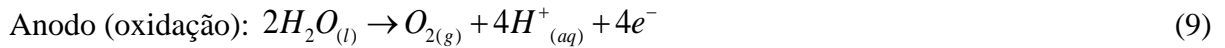
É um método para fornecimento de gás de síntese ($\text{CO}+\text{H}_2$), em que o hidrogênio pode ser produzido em grande concentração, pela reação de deslocamento do gás d'água (Equação 2) desde que ocorra a captura do CO_2 . A técnica consiste em deslocar o equilíbrio da reação para o lado direito, aumentando a produção de H_2 , removendo o CO_2 utilizando um adsorvente, sendo o mais utilizado o óxido de cálcio. Muitos tipos de combustíveis podem ser usados para fornecimento de energia ao reator. O vapor de água e o oxigênio em altas temperaturas e pressões moderadas, transformam os combustíveis em gás de síntese. Na saída do gaseificador, o gás produzido passa por processo de limpeza, removendo impurezas como o enxofre. Posteriormente, para aumentar a geração de hidrogênio, o gás de síntese vai para o reator de *shift*, ocorrendo a reação de deslocamento do gás d'água, e posteriormente é feito o sequestro do CO_2 , ocorrendo a produção de hidrogênio. Processos de gaseificação do carvão, apesar de eficientes para a produção de eletricidade a custo baixo, requerem a captura e armazenamento de CO_2 , além do fato de o carvão ser um combustível fóssil, portanto, esse método não contribuiria para a independência dos combustíveis fósseis, além da incompatibilidade ambiental (DOMENICO, 2013).

2.3.5 Eletrólise da água utilizando energia solar fotovoltaica

A eletrólise 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 material não reativo,

como a platina, imersos em água. Esses eletrodos devem estar ligados a uma fonte de energia (CHANG, 2010).

A reação global, assim como, as reações anódicas e catódicas são mostradas nas equações 9, 10 e 11:



Trata-se de um método em que a força motriz do processo eletroquímico é a energia elétrica, ocorrendo decomposição de substâncias por meio da passagem de corrente elétrica. Ao inserir-se dois eletrodos na água ocorre desprendimento de hidrogênio na água, uma vez que o oxigênio é produzido no anodo e o hidrogênio no catodo. Consiste de forma básica na aplicação de diferença de potencial por meio de corrente contínua entre os eletrodos imersos em solução de água e eletrólito, o que permite a circulação da corrente elétrica entre esses, quebrando a molécula de água (FEITOSA, 2019).

A eletrólise é um método de produção de hidrogênio que utiliza água, que é renovável, e tem como subproduto apenas oxigênio, podendo utilizar energia de fontes sustentáveis como solar, eólica e biomassa. Porém, apenas 4% de hidrogênio é obtido por esse método, sendo esperado que este valor aumente no futuro próximo. Esse processo possui vantagens, como por exemplo, grande taxa de geração de hidrogênio com alta pureza (SHIVA K.; HIMABINDU, 2019).

A utilização da energia do Sol por meio da tecnologia de células fotovoltaicas na eletrólise é uma maneira eficiente de produzir hidrogênio, livre de carbono. A forma mais eficaz de produção de hidrogênio por meio do uso de energia solar é a utilização de células fotovoltaicas, convertendo energia solar em eletricidade. Existem diversos tipos de células, variando conforme a fabricação, dentre elas silício monocristalino, silício policristalino e silício amorfo, que têm eficiência de conversão de energia solar em elétrica, respectivamente, 20%, 15% e 7% (KNOB; SILVA, 2013).

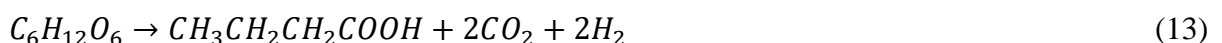
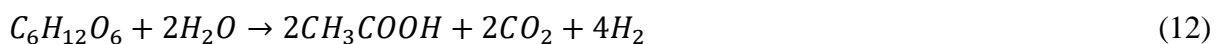
A fotoeletrólise é uma das formas de produção de hidrogênio que exhibe eficiência e custos promissores. O fotoeletrodo é um dispositivo semicondutor, que absorve energia solar

e, simultaneamente, cria a tensão necessária para a decomposição direta da molécula de água em oxigênio e hidrogênio (BICÁKOVÁ E STRAKA, 2012).

Um dos desafios da eletrólise produzida a partir de tecnologias solares é que essa fonte de eletricidade sofre variação de acordo com os processos naturais. Apesar disso a geração de hidrogênio por meio de geradores fotovoltaicos apresentar baixo custo, o mínimo de componentes e baixa manutenção, os resultados mostraram que a transferência de energia do gerador fotovoltaico ao eletrolisador é dependente das condições climáticas instantâneas e da forma como estes estão conectados (KNOB; SILVA, 2013).

2.3.6 Produção de hidrogênio a partir da fermentação anaeróbia

A fermentação anaeróbia trata-se da conversão de açúcares simples, puros, contidos de forma natural na biomassa, em hidrogênio, dióxido de carbono e ácidos orgânicos na presença de micro-organismos e meio sem oxigênio. As culturas das bactérias anaeróbias podem ser puras ou mistas, sendo que as mistas são mais vantajosas devido ao menor custo operacional e vasta fonte de matéria-prima. Nesse processo, podem ser utilizados resíduos agroindustriais como fonte de carboidratos para as bactérias. A composição do substrato é importante para maximizar a produção de hidrogênio ou para a economia do método, uma vez que o potencial de geração de hidrogênio é dependente dessa, além do custo e disponibilidade da matéria-prima. Os ácidos orgânicos são subprodutos do processo de fermentação, mas essa composição pode variar de acordo com o meio de fermentação. Temperatura e pH também são fatores importantes no processo de fermentação, uma vez que há influência na atividade bacteriana, e aumentando-se a temperatura e o pH em intervalos apropriados, pode haver aumento da produção de hidrogênio. As reações que exemplificam o processo de produção de hidrogênio por fermentação anaeróbia podem ser vistas nas Equações 12 e 13 (SOARES, 2019).



O processo baseia-se na digestão do substrato orgânico por meio de micro-organismos sem a presença de oxigênio e possui como vantagens a capacidade de utilizar qualquer matéria orgânica rica em carboidratos, a qual é renovável, com taxas de produção mais rápidas que outros processos biológicos e baixo custo operacional em comparação com outros métodos que requerem energia (LOPES, 2019).

A produção de H_2 por meio da fermentação anaeróbia apresenta vantagens como o rendimento de produção elevado, taxa de produção constante e por não depender da luz solar, sendo vulgarmente chamado de fermentação escura, o que garante a vantagem de poder ser um processo contínuo, durante o dia e a noite, utilizando-se resíduos opacos como matéria orgânica dos resíduos sólidos urbano (TORRES, 2018).

A fermentação no escuro é a conversão da energia bioquímica armazenada na 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 fotofermentação. 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 (DINCER; ACAR, 2015).

Dentre os processos biológicos para geração de hidrogênio, a fermentação anaeróbia é considerada mais viável, pois não precisa de fonte de energia externa e vários tipos de resíduos e efluentes industriais podem ser fontes de carbono para os micro-organismos. Grandes quantidades de hidrogênio têm sido produzidas por essa técnica. Porém, a principal restrição desse método de produção de hidrogênio é o seu baixo rendimento se comparados com outros métodos químicos e eletroquímicos existentes (SOARES, 2019).

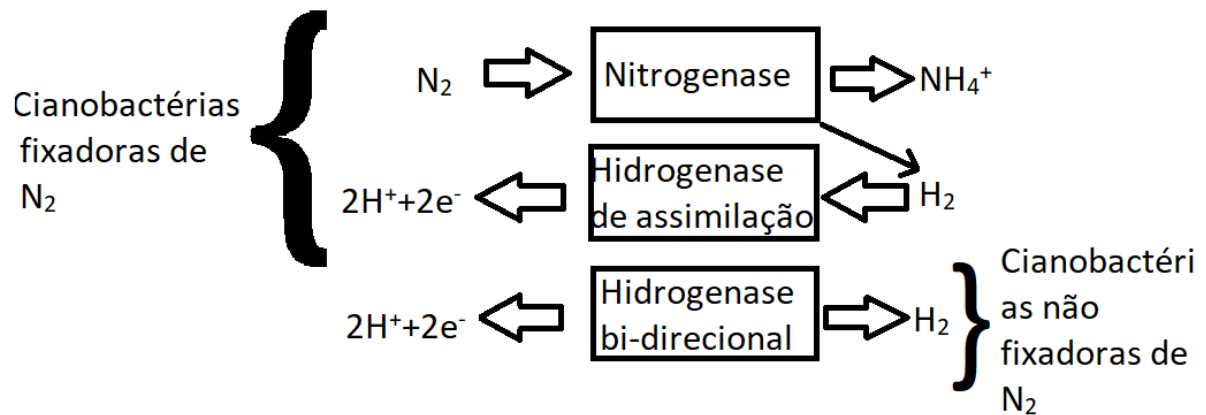
2.3.7 Fotoprodução de H_2 por micro-organismos

As cianobactérias utilizam o processo de biofotólise, para produção de hidrogênio apresentando características nutricionais simples. Por meio da energia solar e da água, elas produzem hidrogênio e oxigênio não emitindo gás carbônico, utilizando nitrogênio e gás carbônico atmosférico, água como fonte de elétrons e a luz solar como fonte de energia (ALMEIDA et al., 2019).

Essas, apresentam enzimas envolvidas no metabolismo do hidrogênio, como pode ser visto na Figura 3. O complexo enzimático da nitrogenase catalisa a redução de N_2 a NH_4^+ . A hidrogenase de assimilação faz o reciclo do H_2 liberado pela nitrogenase e a hidrogenase bi-direcional funciona no sentido de consumo ou produção de H_2 . Logo, nesse processo as duas

enzimas capazes de produzir hidrogênio são a nitrogenase e a hidrogenase bi-direcional (TAMAGNINI; LEITÃO; OLIVEIRA, 2020).

Figura 3-Enzimas diretamente envolvidas no metabolismo do hidrogênio em cianobactérias



Fonte: Adaptada de TAMAGNINI, LEITÃO E OLIVEIRA (2020).

A geração de hidrogênio por meio de micro-organismos vem sendo reconhecida por ser uma fonte renovável, apresentar baixo custo de produção e não ser dependente de áreas agrícolas, como no caso dos biocombustíveis. A grande vantagem de se utilizar cianobactérias consiste no fato de que durante o processo de geração de hidrogênio elas utilizam CO₂ e N₂ da atmosfera como fonte de carbono e nitrogênio, a água como fonte de elétrons e a luz solar como fonte de energia. O processo de biofotólise da água pode ser visto na Equação 11 (RODRIGUES, 2016).

O método de produção utilizando-se micro-organismos fotossintéticos é uma alternativa válida, porém um grande desafio, pois apresenta baixas eficiências na conversão da energia solar, sendo necessária a otimização. A nitrogenase requer uma grande quantidade de ATP, o que dificulta a eficiência da conversão de energia solar e a hidrogenase bi-direcional, apesar de exigir pequena quantidade de energia, é bastante sensível ao oxigênio além de outros fatores que influenciam na produção como, composição da fase gasosa, idade da cultura, pH, temperatura, entre outros (TAMAGNINI; LEITÃO; OLIVEIRA, 2020).

2.3.8 Hidrogênio nuclear

Os reatores nucleares apropriados na produção de hidrogênio, são constituídos de materiais que possibilitam altas temperaturas do fluido refrigerante, como por exemplo, reatores a gás/grafite de alta temperatura. Esses reatores podem apresentar como vantagens: baixo custo de investimento, construção rápida, operação sem necessidade de parada, segurança, instalação em qualquer ambiente, não sendo requerida água para resfriamentos, entre outras. O hidrogênio pode ser produzido por energia nuclear a partir de vários métodos, como reforma de metano, eletrólise da água e eletrólise de vapor a alta temperatura (LEPECKI, 2011).

A produção de hidrogênio necessita de fornecimento de calor do núcleo do reator até o sistema de produção, sendo necessário também, as condições apropriadas e aspectos de segurança, como explosões e incêndios. Os requisitos básicos para acoplamento do reator nuclear com o sistema de produção de hidrogênio são: compatibilidade química, estabilidade do refrigerante, pressão operacional, adequação nuclear e viabilidade técnica básica. Fontes de energia solar, eólica e geotérmica, apesar de auxiliarem na produção de hidrogênio sem emissões de gás carbônico, não possuem produção de hidrogênio com demanda suficiente para a sociedade futura. Desse modo, a energia nuclear, atuaria em paralelo com as fontes de energia naturais para suprir a demanda de energia, caminhando no sentido de transição da economia de hidrogênio (KOMATSU, 2018).

2.3.9 Produção de hidrogênio por corrosão eletroquímica ácida acelerada

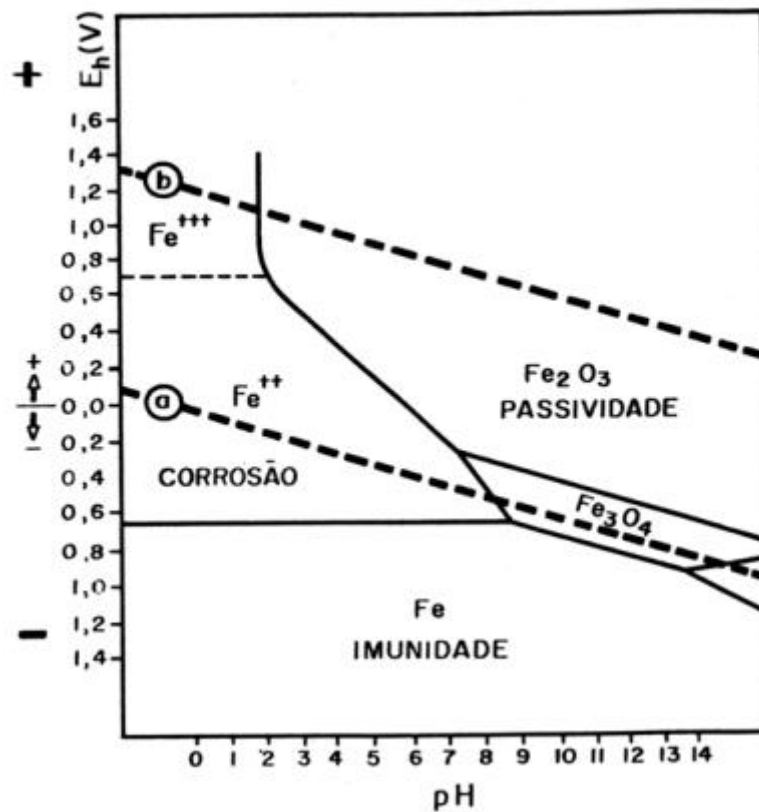
Os tipos de corrosão de metais podem ser: corrosão em meios aquosos (90%), oxidação e corrosão quente (8%), corrosão em meios orgânicos (1,8%) e corrosão por metais líquidos (0,2%). A corrosão em meios aquosos é a mais comum, pois a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, em que a água é o principal solvente, a exemplo da corrosão atmosférica, que ocorre devido a umidade na superfície do metal (WOLYNEC, 2003).

É um processo espontâneo, e ocorre devido a necessidade do material em alcançar o seu estado de menor energia (estado mais estável). Os metais, em sua maioria, são encontrados na natureza na forma de compostos (óxidos e hidróxidos), pois esses são os estados de menor energia. O ferro, por exemplo, reage com o meio ambiente, formando Fe_2O_3 hidratado, que é a ferrugem, composto em estado de menor energia e por isso, mais estável que o ferro metálico (RIBEIRO, 2013).

Para se entender a corrosão eletroquímica é necessário observar-se no processo um conjugado metal e uma solução eletrolítica, a qual trata-se do eletrodo. Coloca-se o metal imerso em uma solução eletrolítica, ocorrendo uma diferença de potencial entre as fases sólida e líquida. Essa diferença de potencial trata-se de natureza química e elétrica, e, portanto, chama-se diferença de potencial eletroquímico (SOUZA, 2010).

Na Figura 4 pode-se notar as regiões de corrosão, imunidade e passivação do ferro a 25°C, para o Fe_2O_3 . Na região de passivação, que ocorre a baixa velocidade de corrosão, o óxido Fe_2O_3 é estável, aderente e impermeável, o que inibe a corrosão do metal (SÁ, 2011).

Figura 4- Regiões de corrosão, imunidade e passivação do ferro para Fe_2O_3



Fonte: POURBAIX, 1966.

A corrosão consiste em deteriorar-se um material, comumente um metal, por causa de fatores químicos e eletroquímicos por ação do meio ambiente e também devido a esforços mecânicos. Esse processo pode ser utilizado para produção de hidrogênio realizando-se uma

reação entre um ácido e metais, ocorrendo a redução do íon H^+ e produzindo H_2 (GENTIL, 2014).

A corrosão do ferro é de natureza eletroquímica e não somente o processo de corrosão envolve a oxidação e a redução, mas o metal conduz eletricidade. Logo, os elétrons migram de uma região onde ocorre oxidação para outra onde há a redução, semelhante a células voltaicas (BROWN et al., 2005).

A reação de oxidação no processo de corrosão eletroquímica de metais em meio ácido pode ser vista na Equação 14 e a de redução, gerando hidrogênio, pode ser vista na Equação 15. O anodo é o eletrodo em que ocorre a oxidação, que consiste na perda de elétrons pelo metal e onde ocorre a corrosão. O catodo é onde ocorre a redução, em que os íons H^+ são reduzidos e é produzido H_2 (CHANG, 2010).



Os fatores que podem acelerar a taxa de corrosão são aumento de temperatura, pressão e depende também do meio corrosivo. Além disso, a composição do aço, como por exemplo em aços de baixa liga, pode contribuir para a formação de uma película protetora, a qual atua como uma barreira contra a corrosão, o que torna um tipo de aço mais resistente que outro (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

Impurezas presentes nos metais puros ($M \geq 99\%$) podem alterar a taxa de corrosão. Pode haver aumento ou diminuição da taxa de acordo com a sobretensão de hidrogênio sobre o metal. Já nas ligas, por serem mais complexos os mecanismos de corrosão, é mais difícil prever a taxa de corrosão, sendo que essa vai depender de uma combinação de fatores, como por exemplo, homogeneidade da liga e relação de áreas anódica/catódica (VAZ; CODARO; ACCIARI, 2013).

O método de corrosão eletroquímica em meio ácido para a obtenção de hidrogênio (H_2) a partir de aço carbono (Fe) em forma de lâ de aço, e o emprego dos ácidos clorídrico (HCl) e hexafluorossilícico (H_2SiF_6) se mostrou eficiente, capaz de gerar hidrogênio de maneira simples, econômica e com baixo gasto energético. O processo utilizando o ácido hexafluorossilícico, além de gerar grande quantidade de gás, promove o reaproveitamento de um subproduto da indústria de fertilizantes, com baixo valor comercial, baixa utilidade,

reutilizando-o na produção de um combustível extremamente promissor, através de uma reação espontânea (PINTO, 2019).

Os mecanismos envolvidos para a reação de evolução de hidrogênio em eletrodos em meio ácido, podem ser vistos nas Equações 16, 17 e 18. Na Equação 16, é vista a reação de descarga primária (Reação de Volmer); na Equação 17, uma etapa de desorção eletroquímica (reação de Heyrowsky) e na Equação 18 uma etapa de recombinação (reação de Tafel). Nenhuma dessas reações ocorrem em única etapa, mas sim em combinação umas com as outras (DEYAB, 2013).



Esse processo é capaz de produzir hidrogênio de alta pureza com simplicidade, economia e que não emite gases tóxicos ou poluentes. Além disso, pode ser realizado utilizando-se materiais que seriam descartados no meio ambiente, como o ácido hexafluorossilícico, resíduo da indústria de fertilizantes, e os metais residuais de serralherias e tornearias ou lâ de aço, que é de baixo custo (MAEDA et al. 2021).

2.4 AÇO CARBONO

Os materiais metálicos apresentam como propriedades o brilho, a condução de calor e eletricidade, maleabilidade e flexibilidade. Geralmente, apresentam-se sólidos à temperatura ambiente, exceto o mercúrio que é líquido. Possuem baixa energia de ionização, e por isso tendem a formar íons positivos e dessa forma, são oxidados (perdem elétrons) ao reagirem (BROWN et al., 2005).

O termo aço é utilizado para ligas à base de ferro, que contém carbono em quantidades menores que aproximadamente 2%, podendo às vezes conter quantidades residuais de diferentes elementos, como silício, alumínio, manganês e cério. Devido à presença de carbono na liga de aço e ao processo de fabricação (tratamento térmico), existem grandes propriedades como significativa resistência, dureza e ductilidade alcançável (GANDY, 2007).

São classificados de acordo com sua composição e podem ser de alta resistência e baixa liga (ARBL) quando possuem baixo teor de carbono, no máximo 0,3%. Apresentam boa

resistência mecânica, soldabilidade e tenacidade. Suas aplicações são em construções civil, componentes automotivos, vasos de pressão e tubulação (OLIVEIRA, 2018).

O aço carbono é produzido em 85% da produção anual do aço e é um material muito utilizado em engenharia devido ao fato de ser resistente à corrosão e ser de baixo custo (SOUZA, 2008).

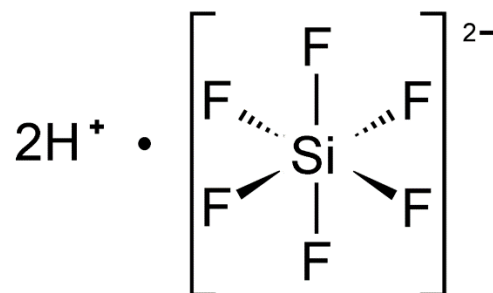
A lã de aço, é composta por aço carbono. Trata-se de um conjunto de fios de aço finos e entrelaçados, utilizada em acabamento e polimento de objetos e limpeza doméstica. Além desses usos, ela pode ser usada, com grande potencial, para a produção de hidrogênio por meio da corrosão eletroquímica (PINTO, 2019).

2.5 ÁCIDO HEXAFLUOROSSILÍCIO (H_2SiF_6)

O ácido hexafluorossilício apresenta a estrutura química que pode ser vista na Figura 5. Ele é obtido no processo de produção de fertilizantes fosfatados, por meio da acidificação da rocha fosfática com ácido sulfúrico (H_2SO_4) em que é produzido ácido fosfórico (H_3PO_4) para a produção dos fertilizantes fosfatados intermediários. A obtenção de superfosfato simples (SSP) consiste na reação entre o fosfato de cálcio, proveniente da apatita, e o ácido sulfúrico, e como subprodutos principais são obtidos $CaSO_4 \cdot H_2O$ e ácido hexafluorossilício (H_2SiF_6). O ácido hexafluorossilício é produzido por uma reação secundária de absorção do ácido fluorídrico (HF) pela sílica (SiO_2) do concentrado fosfático, formada durante a lavagem dos gases, como mostra a Equação 19 (COSTA; PEREIRA; RAMOS, 2021):



Figura 5- Molécula do ácido hexafluorossilício



Fonte: Pngwing (2022).

Trata-se de uma substância tóxica quando ingerida, corrosiva, que não deve ser inalada, em caso de contato com os olhos esses devem ser enxaguados com água abundante durante 20 minutos (ANGLOAMERICAN, 2021). As propriedades físico-químicas desse ácido podem ser vistas na Tabela 2. Os elementos apropriados de sua rotulagem podem ser vistos na Figura 6. Nele pode-se perceber que se trata de uma substância corrosiva e carcinogênica.

Tabela 2- Propriedades físico-químicas do H_2SiF_6

Aspecto (estado físico, forma e cor):	Líquido, não viscoso, incolor.
Odor e limite de odor:	Penetrante / Não há dados na NR 15 limite de odor.
pH:	1,2 (solução 1%) em meio aquoso.
Ponto de fusão/ponto de congelamento:	- 20 °C a 100%.
Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição:	108 °C a 760 mmHg.
Pressão de vapor:	24 mmHg a 25 °C.
Densidade de vapor	3,4 g/cm ³ (Ar=1.0).
Densidade relativa	1,18 g/cm ³ (18 °C).
Viscosidade	3 cP a 22 °C.

Fonte: ANGLOAMERICAN, 2021.

Figura 6- Pictogramas de perigo para H_2SiF_6



Fonte: USP (2022).

Os equipamentos de proteção individual que devem ser usados durante o manuseio desse ácido são óculos, máscara, luvas, botas e avental de plástico ou borracha. Em caso de vazamento, esse ácido deve ser neutralizado com água e cal. O ácido hexafluorossilícico já é utilizado no processo de fluoretação da água (FUNASA, 2012), porém é necessário dar novas aplicações para esse ácido, visto que ele é obtido em grandes quantidades. Uma dessas novas aplicações é a produção de hidrogênio a partir desse ácido por corrosão eletroquímica ácida (MAEDA et al., 2021).

2.6 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Atualmente, com os avanços da ciência foram gerados uma grande quantidade de dados e informações e para isso é importante o desenvolvimento e aplicação de ferramentas estatísticas (PEREIRA-FILHO et al., 2002). Devido a escassez de verbas das instituições de pesquisa, é necessário um planejamento inicial que vise a obtenção de resultados confiáveis e a otimização de parâmetros experimentais (PERALTA-ZAMORA et al., 2005).

O planejamento de experimentos tem como princípios básicos a replicação, a aleatoriedade e a blocagem. Assim, fazer experimentos com réplicas é muito importante, pois permite que se determine o erro experimental e caso a média de uma amostra seja usada para estimar o efeito, a replicação possibilita a obtenção de uma estimativa precisa desse valor. Além disso, deve haver aleatoriedade, de forma que se garanta a distribuição igual dos fatores não considerados. E a blocagem permite que se aumente a precisão do experimento (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Conhecido também como delineamento experimental, trata-se de um conjunto de ensaios com critérios científicos e estatísticos, objetivando a determinação da influência de muitas variáveis nos resultados. Objetiva também determinar quais as variáveis que mais influenciam nos resultados, obter valores de variáveis que influenciam de maneira a otimizar os resultados ou valores de variáveis que minimizem a variabilidade dos resultados e além disso, valores das variáveis influentes de maneira a minimizarem a influência de variáveis que não são controladas (BUTTON, 2012).

Apresenta uma grande quantidade de vantagens em relação a métodos univariados, pois os fatores são simultaneamente variados possibilitando observar as interações entre eles, ao contrário dos univariados que não são capazes de medir essas interações. Pela Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR), que é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas, é possível obter uma melhora e otimização de processos, encontrando-se uma região que satisfaça as condições ótimas de operação para um sistema (SANTANA; OLIVEIRA; PRASAD, 2007).

No planejamento fatorial, é importante que se identifique as variáveis principais, as quais terão efeito na resposta. Antes de realizar o planejamento fatorial, deve-se pesquisar na bibliografia quais as variáveis que devem ser testadas e quais os níveis adequados e viáveis experimentalmente. No planejamento fatorial completo utiliza-se entre 2 e 4 variáveis, para

maior número de variáveis utiliza-se o planejamento fatorial fracionário (PEREIRA FILHO, 2017).

O planejamento fatorial apresentava algumas vantagens como: menor número de ensaios sem perder a qualidade da informação, avaliação simultânea de várias variáveis, resultados confiáveis, análise do processo por meio de expressões matemáticas (BUTTON, 2005).

A MSR é formada por duas etapas, sendo a primeira de ajuste de modelos lineares ou quadráticos e uma segunda que visa obter o caminho de máxima inclinação. Esse é o caminho em que a resposta varia de forma mais pronunciada (PIGHINELLI et al., 2009). Ele é utilizado, quando as condições experimentais estão longe das condições que seriam ótimas. Assim, utiliza-se o método de máxima inclinação descendente para mover-se na direção de máximo decréscimo da resposta e método de máxima inclinação ascendente, quando o objetivo é aumentar o valor da resposta. Deve-se seguir esse caminho até que haja um ponto de inflexão passando de positiva para negativa no caso da inclinação ascendente ou de negativa para positiva, quando a inclinação é descendente (SANTOS, 2017).

Quando esse modelo de primeira ordem não é suficiente, são feitos experimentos nos pontos axiais para um modelo de segunda ordem, ou seja, o planejamento composto central. O planejamento composto central (PCC), busca o ponto que dê a resposta ótima, com um número menor de tratamentos em relação aos fatoriais completos, e consiste em obter-se a região de ótimo, comparando a parte do delineamento, que é composta de pontos axiais, objetivando avaliar a curva da superfície, de forma a chegar a condições que maximizam os resultados do sistema (MATEUS; BARBIN, 2001).

É importante dizer que esta ferramenta não substitui o conhecimento do pesquisador, sendo que é preciso que se saiba o que é procurado. É necessário domínio do problema a ser resolvido para se escolher a técnica mais vantajosa e descartar técnicas desnecessárias (MARINHO, 2005). A análise de superfícies de respostas fornece informações seguras sobre o processo, porém, é preciso que se tenha integração entre o processo, a estatística e o bom senso, pois a falta de conhecimento pode levar a interpretações equivocadas (COSTA, 2011).

3 OBJETIVOS

- Investigar a reação de corrosão eletroquímica entre o metal, aço carbono, e o ácido hexafluorossilícico;
- Averiguar a influência do íon cloreto na produção de hidrogênio a partir desse ácido;
- Analisar as variáveis mais significativas (massa, tempo e fração) para a produção de hidrogênio pelo planejamento fatorial;
- Encontrar as condições que maximizam a produção;
- Realizar a análise e determinação da pureza do hidrogênio por meio de um analisador de hidrogênio;
- Realizar a análise de custos simples.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Químicos Tecnológicos e Ambientais (LPQTA), no Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, *Campus Univerdecidade* (ICTE I/UFTM).

4.1 TRATAMENTO DA AMOSTRA

A lâ de aço foi cortada em pequenos pedaços com auxílio de uma tesoura, em seguida foi feita a homogeneização da amostra e posteriormente o quarteamento. O quarteamento consiste em se dividir a amostra em 4 partes, escolher 2 partes opostas e descartar as 2 partes restantes. Fez-se novamente a homogeneização e repetiu-se o processo de quarteamento. A lâ foi colocada imersa em álcool isopropílico por cerca de 10 minutos para retirada de impurezas e depois deixou-se a lâ secar por 10 minutos antes do início de cada experimento.

4.2 SISTEMA UTILIZADO

Para realização dos experimentos foi utilizado o sistema mostrado na Figura 7, que consiste em um reator batelada em que se insere o metal e a solução de ácido. Foram realizados experimentos com soluções contendo H_2SiF_6 (2 mol/L) diluído em H_2O e H_2SiF_6 (2 mol/L) com solução de NaCl (2 mol/L). Como fonte de ferro foi utilizada a lâ de aço (aço carbono). O reator, que consistia em um Erlenmeyer fechado com uma rolha, foi conectado por uma mangueira até o interior de uma proveta de 1000 mL preenchida com água imersa em um béquer também com água. Conforme o gás foi sendo produzido, ele exercia pressão sobre a água no interior da proveta e pelo nível deslocado de água pode-se obter o volume de gás produzido. Os experimentos foram realizados mantendo-se a temperatura constante em 25 °C utilizando-se ar condicionado para se evitar que variações de temperatura possam influenciar na variável-resposta obtida.

Figura 7- Reator batelada e sistema de medição de gás produzido



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental e a análise dos dados foram efetuados utilizando o software STATISTICA® 7 - licença do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico de Química de Minas Gerais da UFTM (PPGMQMG/UFTM).

4.3.1 Planejamento fatorial 2^3

O planejamento fatorial 2^3 (com 2 níveis e com 3 variáveis) foi realizado para analisar a influência das variáveis no processo, sobre a produção do gás. As variáveis analisadas foram: massa de lã de aço (ferro), tempo de corrosão e fração ($\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$ (2 mol/L)) e a variável-resposta foi o volume de gás produzido.

Por meio de testes preliminares determinou-se a massa mínima suficiente para produzir gás, que foi de 1 grama e massa máxima utilizada para o planejamento fatorial foi de 1,5 grama. O tempo mínimo para que todas as corridas começassem a produzir foi de 10 minutos e o tempo máximo de 40 minutos, pois para alguns valores de massa e fração a produção cessava em 40 minutos ou taxa de corrosão diminuía significativamente. Variou-se a fração de ácido em relação ao volume de Erlenmeyer, com H₂O e posteriormente em um outro planejamento fatorial, com solução de NaCl (2 mol/L). As frações volumétricas utilizadas foram de 0,3 e 0,9, sendo que para o ácido puro a fração equivale a 1. O volume de solução preparada em cada experimento foi de 50 mL (volume do Erlenmeyer). Assim, é feita a relação entre o volume de ácido e o volume de solução total, que é o volume de 50 mL do Erlenmeyer. Dessa maneira, para fração 0,3, utilizou-se 15 mL de ácido e 35 mL de H₂O ou NaCl (2 mol/L), ou seja, 15 mL de ácido pra 50 mL de solução total, resultando na fração 0,3. E para fração 0,9 utilizou-se 45 mL de ácido e 5 mL de H₂O ou NaCl (2 mol/L), ou seja, 45 mL de ácido para 50 mL de solução, resultando na fração 0,9. Na Tabela 3, podem ser vistas as variáveis com os valores codificados. Utilizou-se mesmos níveis para o planejamento fatorial para as soluções contendo H₂SiF₆/H₂O e H₂SiF₆/NaCl, pois as condições experimentais permitiram manter os mesmos níveis e assim, facilitou-se a comparação entre ambas as soluções. A variável-resposta foi o volume de gás produzido.

Tabela 3-Variáveis com valores codificados e reais para o planejamento fatorial 2³ para H₂SiF₆/H₂O e para H₂SiF₆/NaCl

Variáveis	Símbolos	Valores reais dos níveis codificados	
		-1	+1
Fração	X1	0,3	0,9
Massa de lâ de aço (g)	X2	1	1,5
Tempo de corrosão (min)	X3	10	40

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Realizaram-se 8 experimentos com réplicas em todos os pontos e os níveis de cada variável podem ser vistos na Tabela 4, de acordo com o planejamento fatorial 2³ para H₂SiF₆/H₂O e H₂SiF₆/NaCl. Conforme especificado em cada corrida foi pesada a massa de lâ de aço, preparada a solução de acordo com a fração de cada experimento. Colocados para reagir,

fechou-se o reator e cronometrou-se o experimento, medindo os volumes obtidos para cada um dos tempos especificados. Os experimentos foram realizados de forma aleatória.

Tabela 4- Matriz experimental para o planejamento fatorial 2^3 para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$

corridas	fração	massa (g)	tempo (min)
1	-1 (0,3)	-1 (1)	-1 (10)
2	+1 (0,9)	-1 (1)	-1 (10)
3	-1 (0,3)	+1 (1,5)	-1 (10)
4	+1 (0,9)	+1 (1,5)	-1 (10)
5	-1 (0,3)	-1 (1)	+1 (40)
6	+1 (0,9)	-1 (1)	+1 (40)
7	-1 (0,3)	+1 (1,5)	+1 (40)
8	+1 (0,9)	+1 (1,5)	+1 (40)
9	-1 (0,3)	-1 (1)	-1 (10)
10	+1 (0,9)	-1 (1)	-1 (10)
11	-1 (0,3)	+1 (1,5)	-1 (10)
12	+1 (0,9)	+1 (1,5)	-1 (10)
13	-1 (0,3)	-1 (1)	+1 (40)
14	+1 (0,9)	-1 (1)	+1 (40)
15	-1 (0,3)	+1 (1,5)	+1 (40)
16	+1 (0,9)	-1 (1,5)	+1 (40)

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

4.3.2 Planejamento adicional

Com a finalidade de se definir os níveis adequados para o planejamento adicional, foram feitos 5 experimentos para se obter o caminho de máxima inclinação. Esse caminho é feito, selecionando-se a variável que possui maior valor do coeficiente de regressão obtido do planejamento fatorial e escolhe-se um tamanho de passo para essa variável, de forma que as variáveis ao serem decodificadas estejam dentro dos limites físicos dos experimentos. Para as demais variáveis o passo é calculado a partir dos coeficientes de cada uma e da variável de

maior coeficiente. Após a determinação do passo, decodifica-se cada dessas variáveis e encontra-se o valor real.

A partir do caminho de máxima inclinação, um novo ponto de partida pode ser tomado na tentativa de se encontrar as condições ótimas para a produção de H₂. Os níveis foram determinados de forma que sejam adequados para a realização dos experimentos, não excedendo a máxima massa que cabe no Erlenmeyer (em torno de 2 g) e o limite físico da máxima da fração, que é 1.

No planejamento adicional, para ambas as soluções o tempo foi mantido constante no valor de 40 minutos, seguindo ao que foi proposto pelo caminho de máxima inclinação. Dessa forma, e de acordo com o caminho de máxima inclinação encontrado, foram identificados os níveis do planejamento adicional, considerando o valor do alfa 1,21, como mostram as Tabelas 5 e 6. A variável-resposta foi o volume de gás produzido.

Tabela 5- Variáveis com os valores reais e codificados para o planejamento adicional para H₂SiF₆/ H₂O

Fatores	Símbolos	Valores reais dos níveis codificados				
		- α	-1	0	+1	+ α
Fração	X1	0,679	0,7	0,8	0,9	0,921
Massa (g)	X2	1,6685	1,7	1,85	2	2,0315

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 6-Variáveis com os valores reais e codificados para o planejamento adicional para H₂SiF₆/ NaCl

Fatores	Símbolos	Valores reais dos níveis codificados				
		- α	-1	0	+1	+ α
Fração	X1	0,67165	0,7	0,835	0,97	0,999835
Massa (g)	X2	1,6685	1,7	1,85	2	2,0315

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

A matriz experimental foi gerada no software STATISTICA® 7 e nas Tabelas 7 e 8 podem ser vistos os níveis de cada variável estudada no planejamento adicional.

Tabela 7- Matriz experimental para o planejamento adicional para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$

Corrida	Fração	massa (g)
1	-1(0,7)	-1(1,7)
2	-1(0,7)	+1(2)
3	+1(0,9)	-1(1,7)
4	+1(0,9)	+1(2)
5	$-\alpha(0,679)$	0(1,85)
6	$+\alpha(0,921)$	0(1,85)
7	0(0,8)	$-\alpha(1,6685)$
8	0(0,8)	$+\alpha(2,0315)$
9	0(0,8)	0(1,85)
10	0(0,8)	0(1,85)
11	0(0,8)	0(1,85)
12	0(0,8)	0(1,85)

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 8- Matriz experimental para o planejamento adicional para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$

Corrida	Fração	massa (g)
1	-1(0,7)	-1(1,7)
2	-1(0,7)	+1(2)
3	+1(0,97)	-1(1,7)
4	+1(0,97)	+1(2)
5	$-\alpha(0,67165)$	0(1,85)
6	$+\alpha(0,99835)$	0(1,85)
7	0(0,835)	$-\alpha(1,6685)$
8	0(0,835)	$+\alpha(2,0315)$
9	0(0,835)	0(1,85)
10	0(0,835)	0(1,85)
11	0(0,835)	0(1,85)
12	0(0,835)	0(1,85)

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

4.4 ANÁLISE DO GÁS PRODUZIDO

Para análise do gás produzido foi utilizado um analisador de hidrogênio, como mostra a Figura 8, que consiste em um recipiente de vidro fechado que contém um sensor de hidrogênio. Os dados de construção do equipamento podem ser vistos na Tabela 9.

Figura 8- Analisador de hidrogênio



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 9- Dados do equipamento.

Placa mãe	Modelo Arduino UNO R3
Sensor de gás hidrogênio	Modelo MQ-8
Volume frasco de vidro	605 mL
Intervalo entre leituras	500 ms

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

O padrão de gás, obtido por meio da eletrólise de solução aquosa de NaOH, foi coletado com uma seringa e injetado no recipiente de vidro com o sensor. Após injetada a amostra, o equipamento faz a leitura do sinal analítico do sensor de H₂. Foi construída uma curva de calibração. Para isso, calculou-se o número de mols (μmols) presente em diferentes quantidades de volume de padrão, utilizando a equação 20, considerando P_{atm} a pressão atmosférica (kPa), T (K) é a temperatura, que foi obtida utilizando-se um termômetro de mercúrio, R é a constante dos gases ideais ($8,314462 \text{ L kPa K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) e V_{seringa} (μL) é o volume de gás coletado.

$$n = \frac{P_{atm} V_{seringa}}{RT} \quad (20)$$

Pelo número de mols encontrado, calculou-se as concentrações pela equação 21, considerando-se V_{frasco} , o volume do frasco utilizado (L).

$$C = \frac{n}{V_{frasco}} \quad (21)$$

Tendo-se injetado o mesmo volume de amostra e posteriormente de padrão de H_2 (100 μ L), obteve-se o sinal analítico do sensor de hidrogênio para o padrão de H_2 obtido pela eletrólise e para hidrogênio das amostras de gás produzido e fez-se a comparação de sinais. Pela razão entre sinais analíticos do sensor de hidrogênio da amostra e do padrão de H_2 , obteve-se a pureza do hidrogênio, como mostra a equação 22.

$$\%H_2 = \frac{\text{sinal analítico do sensor de } H_2 \text{ para amostra}}{\text{sinal analítico do sensor de } H_2 \text{ para } H_2 \text{ da eletrólise}} \quad (22)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No processo de corrosão eletroquímica ácida utilizando H_2SiF_6 , o ácido sofre ionização de acordo com a Equação 23 (GROBELNY, 1976). O ferro ao ser inserido na solução de ácido provoca uma reação de oxirredução, em que o ferro é oxidado (Equação 24) e os íons H^+ do ácido são reduzidos (Equação 25) produzindo assim gás H_2 (GENTIL, 2014).



Inicialmente, foram realizados diversos testes para se definir os níveis do planejamento fatorial. Porém, aos primeiros testes percebia-se que havia variações na produção, sendo que para experimentos feitos em duplicata observava-se variações entre um experimento produzir gás de forma efetiva, deslocando a água da proveta de maneira que se podia medir grandes quantidades de gás produzido e o outro experimento, apesar de reagir um pouco, não formava gás suficiente pra empurrar a água da proveta, de forma que não se podia medir volume de gás gerado.

Esperando-se um tempo suficiente de produção, observou-se que havia diferença na coloração da solução, como mostra a Figura 9, em que para o experimento que não deslocou a água da proveta a solução ficava transparente, mostrando que a reação de corrosão não havia ocorrido de maneira que consumisse a massa de lâ de aço e para o experimento que produziu o

suficiente para deslocar a água na proveta a solução ficava escurecida, e assim percebia-se que a massa foi consumida.

Figura 9-Diferença na coloração da solução para experimentos em duplicata para a (a) solução que não produziu gás suficiente para deslocar a água da proveta e para a (b) solução que formou gás suficiente para ser quantificado pelo deslocamento de água da proveta



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Dessa maneira, fez-se o quarteamento da amostra de lã de aço, que consiste na homogeneização e redução da quantidade de amostra em porções menores representativas da amostra inicial (INOC et al., 2021). Posteriormente, utilizou-se álcool isopropílico para remoção da graxa (CHIOSSI, 2014), e percebeu-se que além de reduzir grandes variações entre notar-se que produziu o suficiente para deslocar a água da proveta e não produziu o suficiente para quantificar-se o gás, havia um aumento de volume de gás produzido se comparado com testes realizados antes do uso do álcool isopropílico, pois com a remoção da graxa facilitou-se a corrosão. Como exemplo, em um teste preliminar feito com $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ com massa 1,5 g e fração 0,9, antes de se usar álcool isopropílico obteve-se 950 mL após 81 minutos e após remover-se a graxa com álcool isopropílico, nas mesmas condições experimentais de fração e massa, obteve-se 1000 mL em 40 minutos, conforme mostra a Tabela 10. Para solução de $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$ também se observou um aumento na produção em testes realizados com massa 1,5 g e fração 0,9. Antes do uso do álcool isopropílico obteve-se 680 mL em 40 minutos e após o uso, obteve-se 1070 mL de gás produzido em 40 minutos, como pode ser visto na Tabela 11.

Tabela 10-Volume de gás obtido para experimentos com 1,5 g e fração 0,9 sem remoção e com remoção da graxa com álcool isopropílico para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$.

	Tempo (min)	Volume (mL)
Sem uso de álcool isopropílico	81	950
Com uso de álcool isopropílico	40	1000

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 11-Volume de gás obtido para experimentos com 1,5 g e fração 0,9 sem remoção e com remoção da graxa com álcool isopropílico para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$.

	Tempo (min)	Volume (mL)
Sem uso de álcool isopropílico	40	680
Com uso de álcool isopropílico	40	1070

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

A respeito da hipótese de haver variação de pressão do sistema, nada pode ser afirmado, pois esse não apresenta um equipamento apropriado para medição de pressão. Mas, sabe-se que a proveta utilizada apresenta um erro de até 10 mL. Além disso, a proveta é pouco sensível, medindo volumes de 10 mL em 10 mL, o que dificulta a aferição de medidas com precisão maior. O mais adequado seria utilizar um eudiômetro, que consiste em um aparelho apropriado para amostras gasosas, sendo de elevada precisão (CHAGAS, 2000). Outros estudos, por exemplo, utilizaram o eudiômetro para medir o volume de hidrogênio obtido a partir da corrosão de magnésio puro e zinco, que foram tratados previamente com isopropanol, e atacados por solução contendo ácido acético e ácido pícrico (LIU et al., 2018). Assim, devido a imprecisão do sistema utilizado, ainda se nota algumas variações nas medidas de volume obtido.

5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi feito um planejamento experimental de forma a se conduzir os experimentos de maneira que se faça o número mínimo de experimentos possível e se tenha o máximo de informações estatisticamente validadas.

5.1.1 Planejamento fatorial 2^3

A partir da matriz de planejamento experimental foram realizados os experimentos e os valores para a variável-resposta, volume de gás produzido, em cada experimento, para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$, podem ser vistos na Tabela 12.

Tabela 12- Variável-resposta, volume de gás produzido, para cada experimento realizado.

corridas	fração	massa (g)	tempo (s)	Volume(mL)	
				para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$	para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$
1	0,3	1	10	100	230
2	0,9	1	10	110	370
3	0,3	1,5	10	100	250
4	0,9	1,5	10	350	400
5	0,3	1	40	475	580
6	0,9	1	40	700	820
7	0,3	1,5	40	530	750
8	0,9	1,5	40	1000	1070
9	0,3	1	10	125	210
10	0,9	1	10	100	400
11	0,3	1,5	10	110	250
12	0,9	1,5	10	300	390
13	0,3	1	40	500	530
14	0,9	1	40	740	800
15	0,3	1,5	40	580	720
16	0,9	1,5	40	950	1040

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Foi calculada a variância pela Equação 26, onde x_i é o dado da amostra, \bar{x} é a média aritmética e n é o tamanho da amostra, e o erro padrão da média dos dados amostrais coletados pela Equação 27 e esses valores podem ser vistos na Tabela 13. Para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ o erro foi de aproximadamente 25,7 mL e para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$ foi de 19,5 mL.

$$\sigma^2 = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n} \quad (26)$$

$$Erro = \sqrt{\frac{\sigma^2}{n}} \quad (27)$$

Tabela 13- Variância e erro para as medidas de volume obtidas a partir dos dados amostrais coletados

	$\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$
Variância	1318,75	762,5
Desvio padrão	36,3146	27,613
Erro	25,6783	19,52562

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

As variáveis independentes e a dependente foram analisadas pelo software STATISTICA® 7 com um intervalo de confiança de 95%. O parâmetro utilizado para analisar a significância de cada variável e da interação entre elas é o parâmetro p . Sendo que, quanto menor o valor p ($p < 0,05$) maior será a significância do coeficiente correspondente. As Tabelas 14 e 15 indicam os valores obtidos para o parâmetro p , como também os valores dos coeficientes e dos efeitos de cada variável.

Tabela 14- Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento fatorial 2^3 para H_2SiF_6/H_2O .

Fator	Efeito	p	Coefficiente	Erro padrão
Média	423,1250	0,000000	423,1250	7,37394
Fração (X1)	216,2500	0,000000	108,1250	14,74788
Massa (g) (X2)	133,7500	0,000004	66,8750	14,74788
Tempo (min) (X3)	522,5000	0,000000	261,2500	14,74788
Interação entre fração e massa (X1X2)	103,7500	0,000036	51,8750	14,74788
Interação entre fração e tempo (X1X3)	110,0000	0,000022	55,0000	14,74788

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 15- Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento fatorial 2^3 para $H_2SiF_6/NaCl$.

Fator	Efeito	p	Coefficiente	Erro padrão
Média	550,6250	0,000000	550,6250	5,78927
Fração (X1)	221,2500	0,000000	110,6250	11,57854
Massa (g) (X2)	116,2500	0,000002	58,1250	11,57854
Tempo (min) (X3)	476,2500	0,000000	238,1250	11,57854
Interação entre fração e tempo (X1X3)	66,2500	0,000192	33,1250	11,57854
Interação entre massa e tempo (X2X3)	96,2500	0,000008	48,1250	11,57854

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Nas Tabelas 16 e 17 é possível as significâncias estatísticas dos efeitos principais e suas interações avaliadas por meio da análise da variância, ou seja, pela ANOVA. Utilizou-se a soma dos quadrados, os graus de liberdade e a média dos quadrados para cálculo do parâmetro F e quanto maior esse valor mais significativo é o valor p (TONHELA, 2019). Os resultados obtidos pela ANOVA são coerentes com o observado na Figura 10.

Tabela 16- Análise da Variância (ANOVA) referente ao Planejamento fatorial 2^3 para H_2SiF_6/H_2O .

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F
Fração (X1)	187056	1	187056	215,007
Massa (g) (X2)	71556	1	187056	82,249
Tempo (min) (X3)	1092025	11	1092025	1255,201
Interação entre fração e massa(X1X2)	43056		43056	49,490
Interação entre fração e tempo (X1X3)	48400	1	48400	55,632
Erro	8700	10	870	
Total da soma dos quadrados	1450794	15		

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 17- Análise da Variância (ANOVA) referente ao Planejamento fatorial 2^3 para $H_2SiF_6/NaCl$.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F
Fração (X1)	195806	1	195806,2	365,140
Massa (g) (X2)	54056	1	54056,3	100,804
Tempo (min) (X3)	907256	1	907256,2	1691,853
Interação entre fração e tempo (X1X3)	17556		17556,2	32,739
Interação entre massa e tempo (X2X3)	37056	1	37056,3	69,103
Erro	5363	10	536,3	
Total da soma dos quadrados	1217094	15		

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Outros parâmetros obtidos pela ANOVA, podem ser vistos nas Tabela 18. Eles foram calculados, considerando-se que não importa se as médias diferem em menos de 60 mL e considerando os desvios padrões da Tabela 13. O R^2 é o valor medido da quantidade de variação em torno da média. O R^2 ajustado é o R^2 que é ajustado para o número de termos no modelo e ele diminui conforme o número de termos que não agregam valor ao modelo aumenta. O R^2 previsto e o ajustado precisam ter uma diferença de no máximo 0,2, pois senão, há problemas com os dados do modelo. Assim, para H_2SiF_6/H_2O , o R^2 previsto de 0,9855 está em razoável concordância com o R^2 Ajustado de 0,9932; ou seja, a diferença é inferior a 0,2 e para $H_2SiF_6/NaCl$ o R^2 previsto de 0,9900 também está em razoável concordância com o R^2 Ajustado de 0,9953, pois a diferença é inferior a 0,2. A precisão adequada está relacionada com o sinal-ruído, e ela faz a comparação entre o intervalo dos valores previstos nos pontos de projetos e o erro médio. Como razões maiores que 4 são desejáveis, para H_2SiF_6/H_2O sua proporção de 47,915 indica um sinal adequado, assim como para $H_2SiF_6/NaCl$ cuja proporção é 60,478. Dessa maneira, os modelos são adequados (STATEASE, 2022).

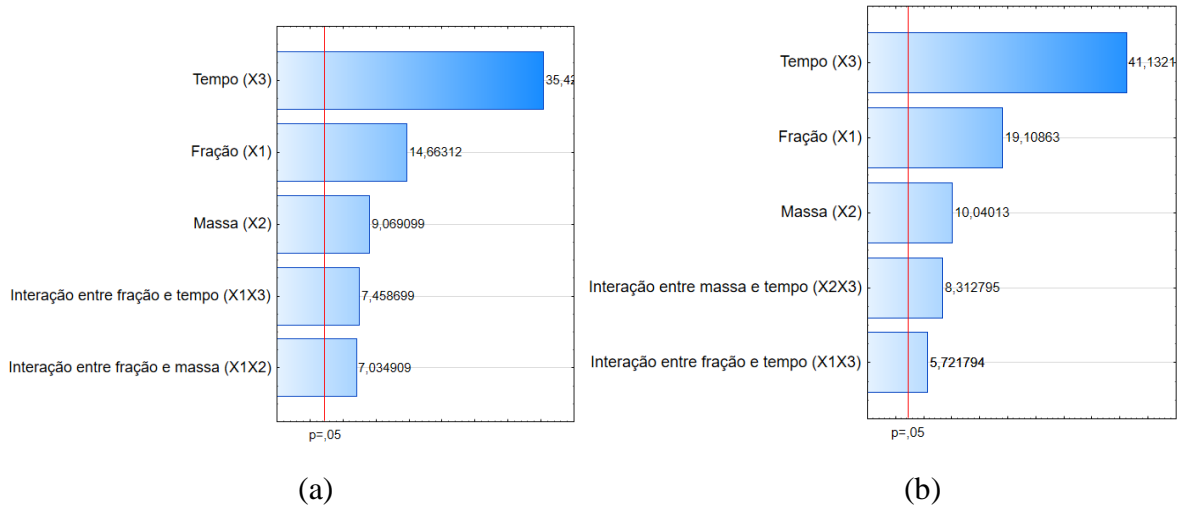
Tabela 18- Demais parâmetros obtidos pela ANOVA

	Parâmetros para H ₂ SiF ₆ /H ₂ O	Parâmetros para H ₂ SiF ₆ /NaCl
R ²	0,9964	0,9975
R ² ajustado	0,9932	0,9953
R ² previsto	0,9855	0,9900
Precisão adequada	47,9146	60,4779

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

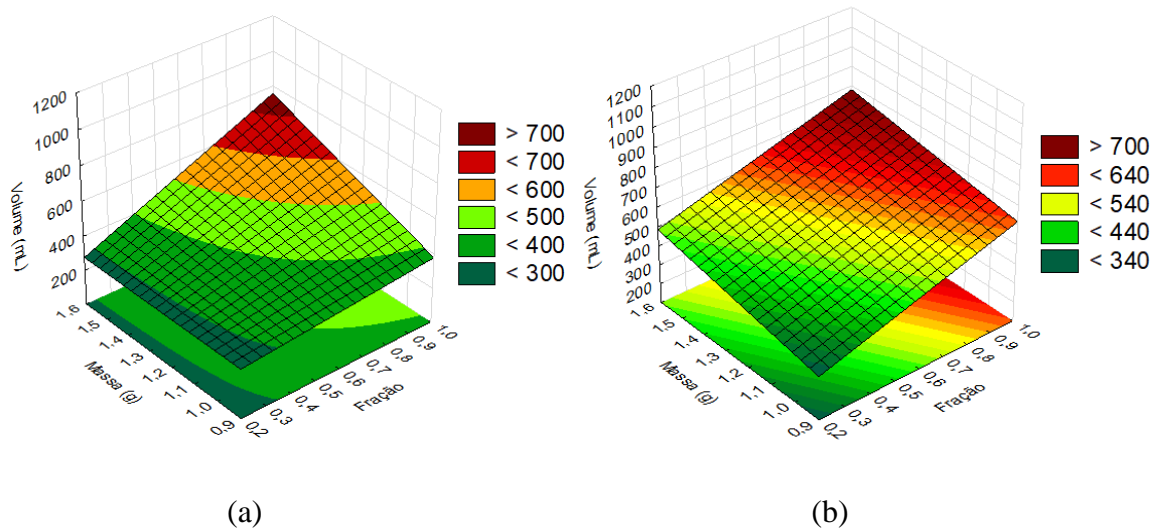
A variável tempo foi significativa tanto para H₂SiF₆/H₂O quanto para H₂SiF₆/NaCl, dentro do intervalo de níveis avaliado no planejamento fatorial, que foi de 10 minutos e 40 minutos. Isso pode ser visto na Figura 10 e conforme as Figuras 12 (a), 12 (b), 13 (a) e 13 (b), em que o tempo se comporta como uma reta crescente, o que mostra que quanto maior o tempo maior era a produção de H₂. Essa influência positiva do tempo pode ser vista nas corridas 4 e 8 da Tabela 12, por exemplo, em que com fração 0,9 e massa 1,5 g, obteve-se aumento de volume de H₂ de 350 mL para 1000 mL para H₂SiF₆/H₂O e observou-se aumento de 400 mL para 1070 mL para H₂SiF₆/NaCl, quando houve aumento de tempo de 10 minutos para 40 minutos. Esse resultado já era esperado e foi observado também em outro estudo feito para se obter o volume cumulativo de H₂ produzido a partir de ácido cítrico aquoso a 30% em massa, variando-se a concentração de NaCl, também teve como resultado aumento de volume de H₂ com o tempo de reação (YU; UAN; HSU, 2012).

Figura 10-Gráfico do pareto para o planejamento fatorial para (a) H_2SiF_6/H_2O e (b) $H_2SiF_6/NaCl$



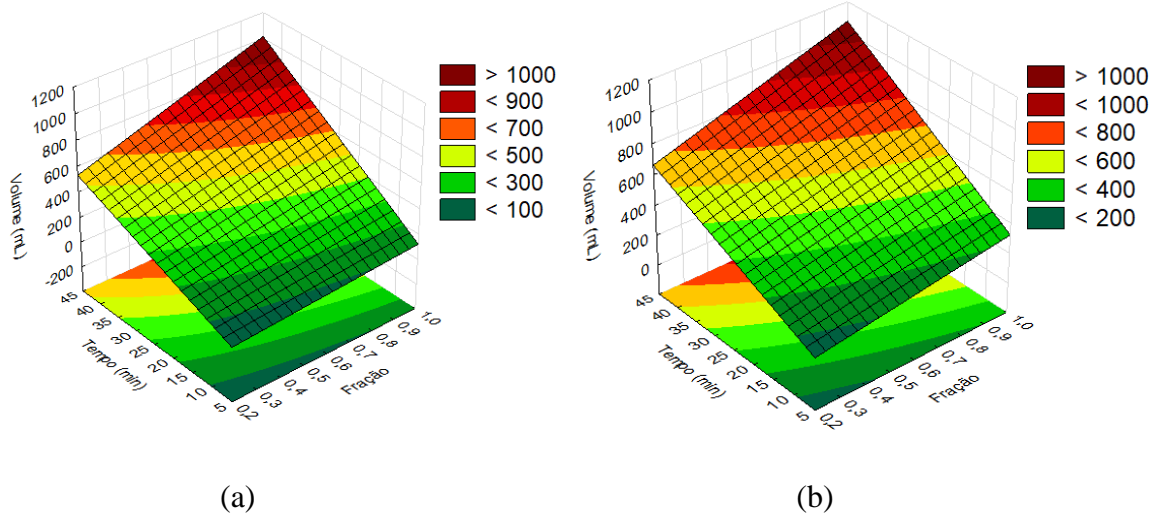
Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Figura 11-Superfícies de resposta para o planejamento fatorial 2^3 entre massa e fração para (a) H_2SiF_6/H_2O e (b) $H_2SiF_6/NaCl$



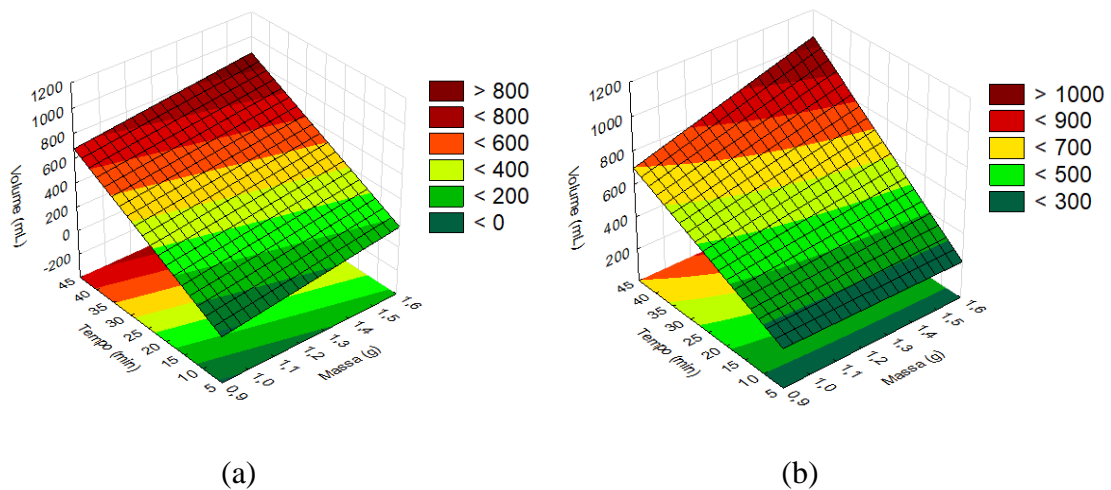
Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Figura 12-Superfícies de resposta para o planejamento fatorial 2^3 entre tempo e fração para (a) $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ e (b) $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Figura 13-Superfícies de resposta para o planejamento fatorial 2^3 entre massa e tempo para (a) $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ e (b) $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Ainda analisando as corridas 4 e 8 da Tabela 12, com fração 0,9 e massa 1,5 g, para o tempo de 10 minutos, $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ produz 350 mL e $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$ produz 400 mL e para o tempo de 40 minutos, $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ produz 1000 mL e $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$ produz 1070 mL, mostrando que o NaCl tem uma pequena contribuição para aumento de volume quando a fração é 0,9 e

massa 1,5 g, ou seja, quando se adiciona apenas 5 mL de solução de NaCl e 45 mL de ácido, a contribuição do NaCl para aumento de produção é pequena, considerando que o erro calculado foi de 25,7 mL para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ e de 19,5 mL para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$. Já quando se compara as corridas 3 e 7 da Tabela 12, com fração 0,3 e massa 1,5 g, percebe-se que para 10 minutos (corrida 3) enquanto $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ produz 100 mL, $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$ produz 250 mL, o que mostra uma aceleração da produção causada pela adição de uma quantidade maior de NaCl, ainda considerando o erro calculado. O mesmo se observa para o tempo de 40 minutos (corrida 7), $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ produz 530 mL, enquanto $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$ produz 750 mL. Semelhante a essa observação, um estudo sobre a produção de hidrogênio por corrosão eletroquímica ácida fez uma investigação da reação de fragmentos de magnésio com ácidos orgânicos aquosos (cítrico) na água do mar e em solução de NaCl. Os autores concluíram que o rendimento de H_2 foi maior quando a água do mar continha 30% em peso de ácido cítrico. Também constataram que a solução de NaCl teve um efeito positivo na produção de hidrogênio na solução com ácido cítrico. Dessa maneira, uma grande quantidade de hidrogênio foi produzida em um simples mergulho de fragmentos de magnésio em água do mar com ácido cítrico adicionado (YU, UAN E HSU, 2012).

Outro estudo feito com aço carbono, exposto a solução diluída de NaCl 0,1 mol/L, mostrou que a solução de NaCl foi bastante prejudicial para o aço, sendo o íon cloreto bastante agressivo (GOMES et al., 2019). Isso mostra a influência positiva do NaCl para a produção a partir de H_2SiF_6 , que ocorre, pois o íon cloreto pode quebrar a passividade do metal (PLETCHER; WALSH, 1993). Além disso, cloreto de sódio é um eletrólito forte, o que provoca aumento da condutividade, que é muito importante para o mecanismo eletroquímico da corrosão. Em baixas concentrações de NaCl ocorre aumento da taxa de corrosão, o que causa uma despolarização, implicando em aumento da velocidade de reação catódica. Dessa maneira, como a taxa de corrosão anódica (corrosão do ferro) é dependente da velocidade da reação catódica (consumo de elétrons), o ferro é corroído rapidamente (GENTIL, 2014).

Outra variável bastante significativa foi a fração, conforme mostra a Figura 10 e pelas Figuras 11 (a), 11 (b), 12 (a) e 12 (b), em que o aumento da fração volumétrica de ácido, dentro do intervalo analisado no planejamento fatorial (níveis entre fração 0,3 e 0,9) mostrou aumento no volume produzido de H_2 , como pode ser visto por exemplo, nas corridas 7 e 8 da Tabela 12, em que para massa de 1,5 g e tempo de 40 minutos para ambas as corridas, com fração 0,3 o volume obtido foi de 530 mL, já com o aumento da fração para 0,9, o volume obtido foi de 1000 mL para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$. Para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$ houve aumento de 750 mL para 1070 mL.

Também se trata de um resultado esperado, assim como pode ser visto em um estudo que mostrou que a produção de H_2 a partir de aço carbono e ácido crotônico teve maior taxa de corrosão do aço carbono com o aumento da concentração de ácido crotônico. Isso ocorre, pois, a elevação da concentração do ácido é geralmente um indicativo de aumento da taxa de corrosão do aço carbono e quanto maior a corrosão do ferro na liga metálica, maior é a evolução do hidrogênio (DEYAB, 2013). Além disso, em regiões ácidas, o aumento da taxa de corrosão do ferro ocorre devido à possibilidade de redução do H^+ , ou seja, em $pH < 4$, o responsável pela velocidade de corrosão é o desprendimento de H_2 (GENTIL, 2014).

A interação entre fração e tempo também se mostrou ser significativa para ambas as soluções, como pode-se ver nas corridas 3 e 8 da Tabela 12, em que se mantendo a massa em 1,5 g, ao aumentar-se a fração de 0,3 para 0,9 e tempo de 10 minutos para 40 minutos, respectivamente, o volume aumentou de 100 mL para 1000 mL para H_2SiF_6/H_2O , e de 250 mL para 1070 mL para $H_2SiF_6/NaCl$, o que evidencia que a interação entre fração e tempo (o aumento dessas duas variáveis) provoca um aumento muito significativo na produção, conforme pode ser visto pelas superfícies de resposta das Figuras 12 (a) e 12 (b).

A massa também foi uma variável significativa, conforme pode ser visto pela Figura 10, o que pode ser visto experimentalmente, pelas corridas 6 e 8 da Tabela 12, por exemplo, em que a fração era 0,9 e o tempo 40 minutos, sendo a massa aumentada de 1 grama para 1,5 grama, e obteve-se aumento de volume de 700 mL para 1000 mL para H_2SiF_6/H_2O , e aumento de 820 mL para 1070 mL para $H_2SiF_6/NaCl$, o que evidencia que aumentando-se a massa aumentava-se a produção. Um estudo utilizando resíduos de Mg com água do mar e ácido cítrico 20% em peso, também mostrou que aumentando-se a massa de 70 g de sucata para 140 g de sucata obtinha-se um aumento de volume de hidrogênio de 40 L para 55 L (UAN et al., 2009).

Tal resultado já era previsto, pois é por meio da quantidade do reagente limitante que é possível se determinar a quantidade máxima de produto da reação, sendo esse completamente consumido se as reações forem completas. Os reagentes que não são totalmente consumidos em uma reação química completa são chamados de reagentes em excesso (FERNANDES, 2015). Experimentalmente, pode-se verificar que, dentro dos níveis utilizados para o planejamento, o reagente limitante é a massa e o reagente em excesso é a solução de ácido, pois foram feitos testes preliminares que mostraram que realizando-se dois experimentos com fração 0,9 e massas 1,5g e 2,5g para H_2SiF_6/H_2O , esperando-se reagir até a produção cessar, obteve-se respectivamente, 1000 mL e 2000 mL, ou seja, mantendo-se o volume do ácido constante e aumentando-se a massa de 1,5 g pra 2,5 g, obteve-se maior volume para maior

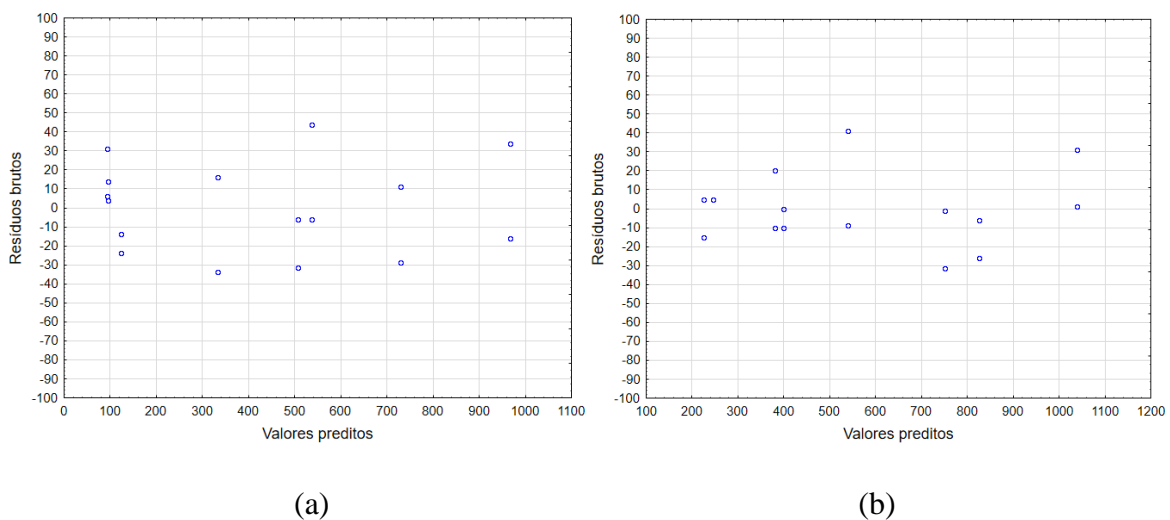
massa, o que evidencia que o reagente limitante é a massa e o reagente em excesso é o ácido. Então para a menor massa 1,5 g, como essa foi totalmente consumida a produção cessou em 1000 mL e ainda restou solução de ácido para reagir. Por isso, quando se aumentou a massa para 2,5g, a produção foi maior, pois havia solução de ácido suficiente para que a massa totalmente consumida quando se obteve 2000 mL. Assim, corrobora-se a influência significativa da massa, pois a produção aumenta com o aumento de massa.

Pelas Figura 14 (a) e 14 (b), é possível ver que os pontos se encontram aleatoriamente em torno de zero e, dessa forma, não houve nenhuma tendência. Pelas Figuras 15 (a) e 15 (b), os dados adequaram-se bem aos modelos obtidos, que podem ser vistos nas Equações 28 e 29. Por meio do modelo, é possível se ter uma estimativa do volume a partir dos valores de variáveis independentes, já que os dados se adequaram bem ao modelo e além disso, seus coeficientes podem ser utilizados para estimar o passo a ser dado na construção do caminho máximo de inclinação.

$$V = 423,1250 + 108,1250X_1 + 66,8750X_2 + 261,25X_3 + 51,8750X_1X_2 + 55X_1X_3 \quad (28)$$

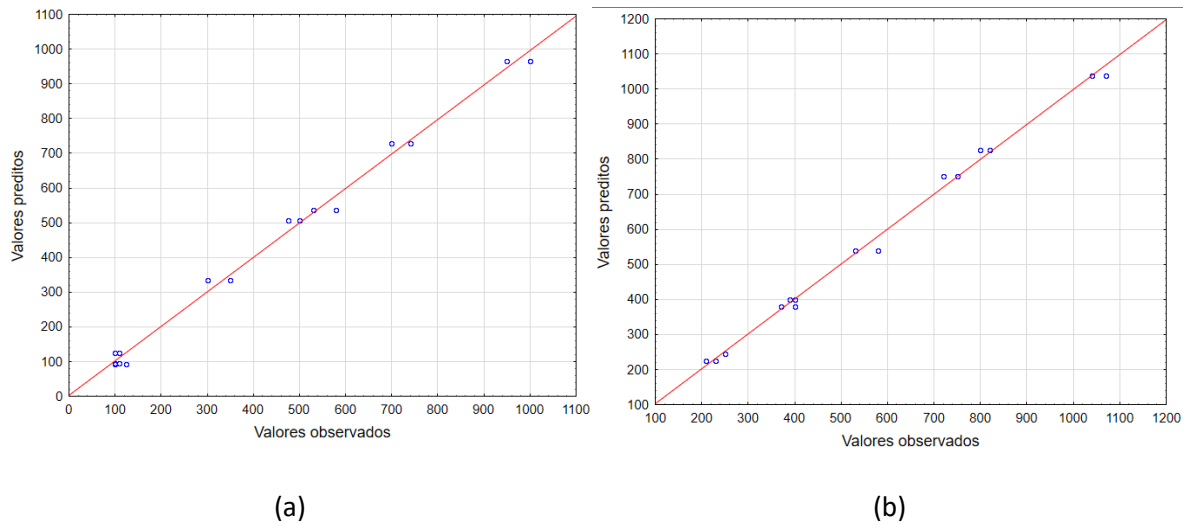
$$V = 550,625 + 110,625X_1 + 58,125X_2 + 238,125X_3 + 33,125X_1X_3 + 48,125X_2X_3 \quad (29)$$

Figura 14-Gráfico dos resíduos em função dos valores preditos para volume de gás produzido para o planejamento fatorial 2^3 para (a) H_2SiF_6/H_2O e (b) $H_2SiF_6/NaCl$



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Figura 15-Gráfico dos valores preditos em função dos valores observados para volume de gás produzido para (a) $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ e (b) $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

5.2 CAMINHO DE MÁXIMA INCLINAÇÃO (CMI)

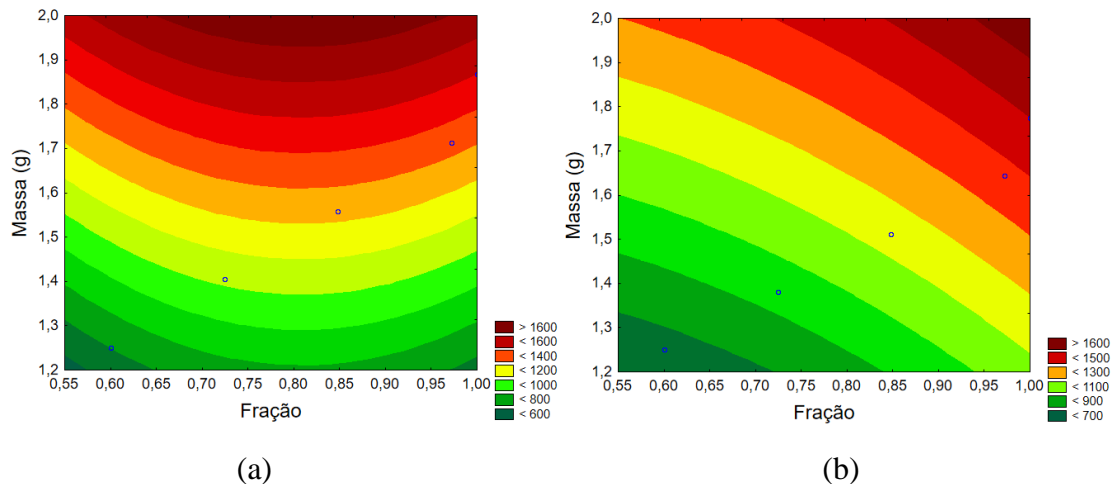
Com a finalidade de se definir os melhores níveis para o planejamento adicional, foi feito o caminho de máxima inclinação. Esse é um método rápido para se identificar a região em se encontra o ponto ótimo. Assim, é usado um modelo de primeira ordem, que segue um caminho ascendente (máximo) ou descendente (mínimo) direcionado para o ponto ótimo (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Para isso, foi fixado o tempo no valor de 40 minutos para ambas as soluções, variando-se a massa e a fração pois, apesar de o tempo ser uma variável significativa dentro do intervalo analisado no planejamento fatorial, em tempos maiores, dependendo da massa utilizada a produção cessa em 40 minutos, uma vez que a massa é totalmente consumida, já que ela é o reagente limitante. Além disso, a variável mais importante a se analisar é a massa, pois pelo fato de ela ser o reagente limitante, é a partir da quantidade do reagente limitante que é possível se determinar a quantidade máxima de produto da reação. Além disso, outro fator importante a se analisar é a fração do ácido, para se verificar se em frações mais baixas, ou seja, ácido mais diluído ou com maiores quantidades de NaCl , tem-se maiores volumes ou não de H_2 gerado.

Dessa maneira, o caminho de máxima inclinação, para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$, estão indicados pelas Figura 16 (a) e 16 (b), respectivamente. Na Figura 16 (a), ele foi determinado algebricamente, por meio dos coeficientes do modelo na Equação 28. Com o

intuito de se obter a máxima inclinação, para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$, fez-se deslocamentos ao longo dos eixos X1 (Fração) e X2 (Massa) na proporção b_2/b_1 . O passo escolhido para caminhar-se no eixo X1 foi 0,414 de maneira que se caminhasse dentro do limite físico da fração que é no 1, ou seja, a cada 0,414 unidades que se andou no eixo X1, caminhou-se 0,618 unidades no eixo X2, conforme pode ser visto na Tabela 19. Já para a Figura 16 (b), utilizou-se os coeficientes da Equação 29, e os deslocamentos ao longo do eixo X2 (Massa) foram feitos na proporção b_2/b_1 . Foi escolhido mesmo passo de 0,414 para deslocamento no eixo X1 (Fração) e os valores das variáveis decodificadas podem ser vistos na Tabela 20. Ambos os caminhos mostram que a produção aumenta ao aumentar-se a massa e a fração.

Figura 16-Gráfico de contorno indicando a trajetória de máxima inclinação para (a) $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ e (b) $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 19-Caminho de máxima inclinação para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$.

	X1	X2	Fração	Massa (g)	Volume (mL)
Centro	0	0	0,6	1,25	720
Centro+ Δ	0,414	0,618	0,7242	1,4045	960
Centro +2 Δ	0,828	1,236	0,8484	1,559	1290
Centro+3 Δ	1,242	1,854	0,9726	1,7135	1320
Centro+4 Δ	1,656	2,472	1	1,868	1500

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 20-Caminho de máxima inclinação para $H_2SiF_6/NaCl$.

	X1	X2	Fração	Massa (g)	Volume (mL)
Centro	0	0	0,6	1,25	750
Centro+ Δ	0,414	0,525	0,7242	1,38125	970
Centro +2 Δ	0,828	1,05	0,8484	1,5125	1110
Centro+3 Δ	1,242	1,575	0,9726	1,64375	1380
Centro+4 Δ	1,656	2,1	1	1,775	1500

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Novos pontos de partida podem ser tomados para se realizar o adicional. Os níveis foram determinados de forma que sejam adequados para a realização dos experimentos, não excedendo a máxima massa que cabe no Erlenmeyer (em torno de 2 g) e o limite físico da máxima da fração, que é 1.

5.3 PLANEJAMENTO ADICIONAL

Seguindo o que foi proposto pelo Caminho de Máxima Inclinação, o tempo foi mantido constante em 40 minutos, e ainda conforme verificou-se também no planejamento fatorial 2^3 , aumentou-se a fração e a massa para ambas as soluções. Assim, foram estabelecidos os níveis do planejamento adicional e os valores da variável-resposta podem ser vistos nas Tabelas 21 e 22.

Tabela 21-Variável-resposta, volume de gás produzido, do planejamento adicional para H_2SiF_6/H_2O .

Corridas	fração	Massa(g)	Volume(mL)
1	0,7	1,7	900
2	0,7	2	1350
3	0,9	1,7	1260
4	0,9	2	1670
5	0,679	1,85	650
6	0,921	1,85	1340
7	0,8	1,6685	1130
8	0,8	2,0315	1630
9	0,8	1,85	1160
10	0,8	1,85	1150
11	0,8	1,85	1170
12	0,8	1,85	1160

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 22-Variável-reposta, volume de gás produzido, para do planejamento adicional para $H_2SiF_6/NaCl$

Corridas	fração	Massa(g)	Volume(mL)
1	0,7	1,7	1200
2	0,7	2	1560
3	0,97	1,7	1450
4	0,97	2	1750
5	0,67165	1,85	780
6	0,99835	1,85	1500
7	0,835	1,6685	1270
8	0,835	2,0315	1650
9	0,835	1,85	1300
10	0,835	1,85	1330
11	0,835	1,85	1310
12	0,835	1,85	1350

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

A partir desses valores de variáveis respostas encontradas, obtiveram-se as Tabelas 23 e 24 que indicam os valores obtidos para o parâmetro p , como também os valores dos coeficientes, dos efeitos de cada variável e o coeficiente de determinação. Pelos valores p e pelas Figuras 17 (a) e 17 (b) é possível ver que as variáveis mais significativas foram a fração e massa linear. O coeficiente do parâmetro que tem a massa elevada ao quadrado também foi significativo.

Essa influência das variáveis pode ser vista pelas corridas mostradas nas Tabelas 21 e 22. Comparando-se as corridas 1 e 3, por exemplo, com massa 1,7 g, ao aumentar-se a fração verificou-se aumento de produção, para H_2SiF_6/H_2O o aumento foi de 900 mL para 1260 mL e para $H_2SiF_6/NaCl$ o aumento foi de 1200 mL para 1450 mL. Isso mostra que a fração foi significativa. Analisando-se as corridas 3 e 4, com fração 0,9, ao aumentar-se a massa de 1,7 g para 2 g, observou-se aumento de 1260 mL para 1670 mL para H_2SiF_6/H_2O e com fração 0,97 para $H_2SiF_6/NaCl$, aumento de 1450 mL para 1750 mL, evidenciando que a massa é uma variável significativa. Comparando-se os valores de volumes obtidos entre as duas soluções, é possível notar que, por exemplo, pela corrida 1, com massa 1,7 g e fração 0,7, H_2SiF_6/H_2O produziu 900 mL e $H_2SiF_6/NaCl$ produziu 1200 mL, evidenciando que a adição de NaCl acelera a produção, como discutido anteriormente no Planejamento fatorial 2^3 .

Tabela 23-Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento adicional para H_2SiF_6/H_2O

Coefficiente de determinação		0,93		
Fator	Efeito	p	Coefficiente	Erro padrão
Média	1105,229	0,000000	1105,229	34,59410
Fração linear (X1)	437,314	0,000156	218,657	65,49303
Massa (g) linear (X2)	422,909	0,000197	211,455	65,49303
Massa ² (X2 ²)	377,370	0,001918	188,685	83,25674

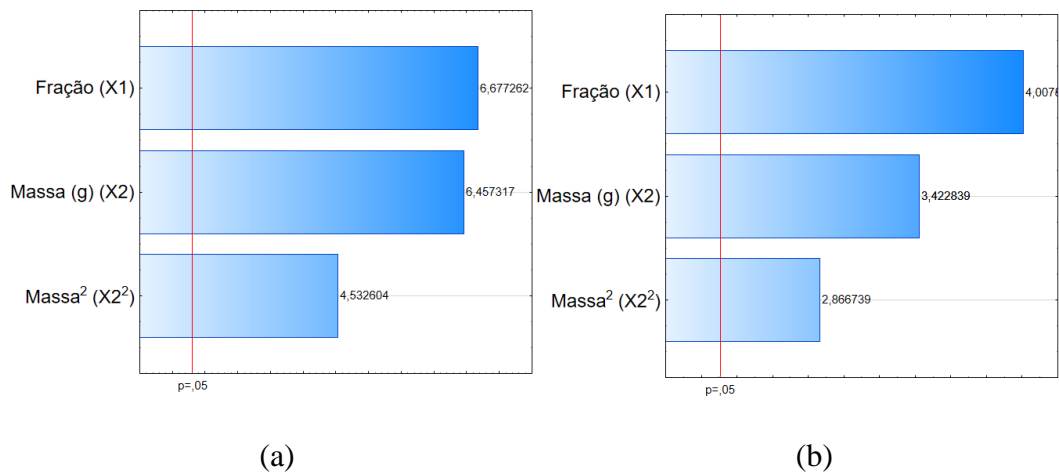
Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 24-Relação dos efeitos e do parâmetro p para volume de gás produzido do planejamento adicional para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$

Coefficiente de determinação		0,818		
Fator	Efeito	p	Coefficiente	Erro padrão
Média	1271,479	0,000000	1271,479	49,8851
Fração linear (X1)	378,511	0,003907	189,256	94,4416
Massa (g) linear (X2)	323,259	0,009050	161,629	94,4416
Massa ² (X2 ²)	344,172	0,020934	172,086	120,0571

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Figura 17-Gráfico do pareto para o planejamento adicional para (a) $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ e (b) $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$

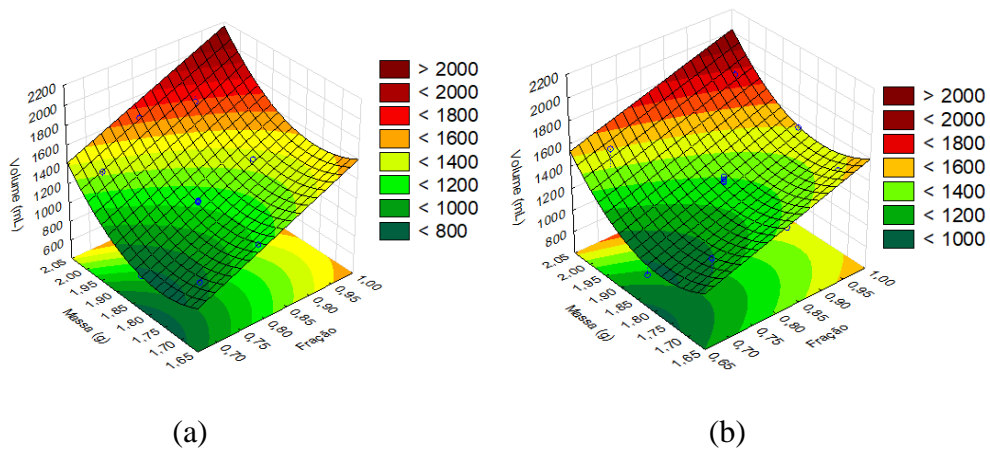


Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Por meio da Figura 18 (a) e da Figura 18 (b), nota-se que não foi possível obter um ponto de ótimo para ambas as soluções e isso era esperado, pois, por exemplo, o tempo, desde que o ácido e massa não sejam totalmente consumidos, quanto maior o tempo, maior é a produção. A massa é o reagente limitante, portanto, quanto mais massa coloca-se, respeitando o limite do tamanho do Erlenmeyer, maior será a produção. O que talvez poderia levar a um máximo é a fração, pois, ácidos com concentrações muito elevadas têm menor quantidade de hidrônio, pois quanto menos água tem para o ácido se ionizar, menor é o grau de ionização, porém o ácido disponibilizado no laboratório, que foi doado gentilmente por uma empresa, era uma solução

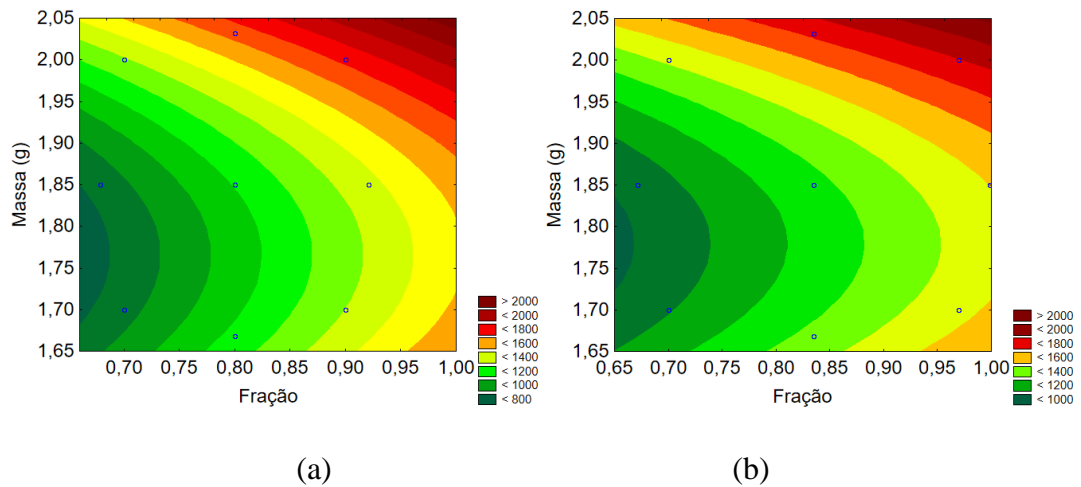
com concentração de 2 mol/L. Assim, pelas superfícies de resposta (Figuras 18 (a) e 18 (b)) e pelas superfícies de contorno (Figuras 19 (a) e 19 (b)) verifica-se que a produção aumenta com o aumento de massa e de fração, porém há limitações físicas como a fração máxima de 1, que é o ácido puro, e a máxima massa que cabe no Erlenmeyer ser de aproximadamente 2 g, pois ao colocar massas muito maiores que esse limite a solução transborda para o interior da mangueira por onde percorre o gás produzido. Dessa maneira, o encontrou-se uma função monotônica, que não tem máximo nem mínimo. Por isso, esse um sistema que não pode ser otimizado, o que se tem é a melhor condição possível, experimentalmente falando.

Figura 18-Superfície de resposta do planejamento adicional (a) para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ e (b) para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Figura 19-Superfície de contorno obtida do planejamento adicional para (a) para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ e (b) para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

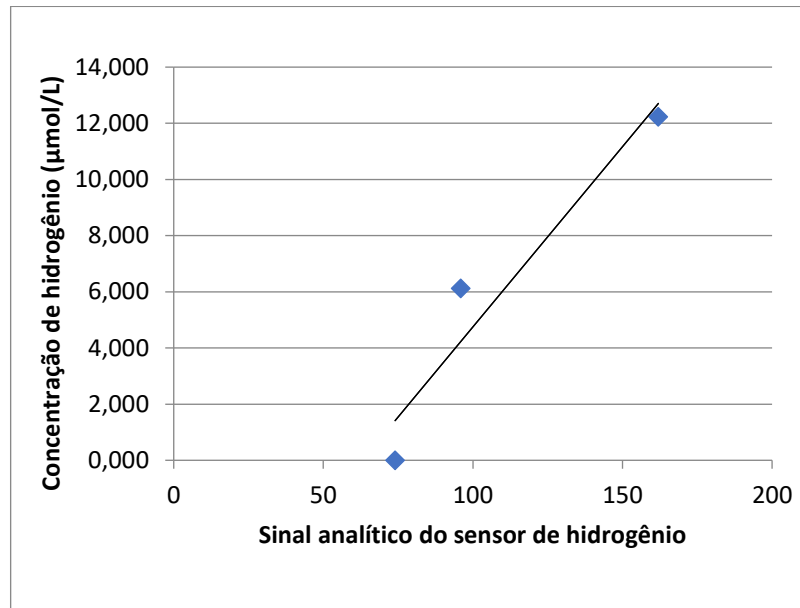
5.4 ANÁLISE DO GÁS PRODUZIDO

Inicialmente, obteve-se uma curva de calibração, que pode ser vista na Figura 20, utilizando como hidrogênio padrão o obtido pela eletrólise, uma vez que ele possui pureza de 99,999% (URSÚA et al., 2012), de acordo com os sinais analíticos do sensor de H_2 conforme pode ser visto na Tabela 25. A curva foi feita com apenas 3 pontos, pois não havia como aumentar o volume de gás coletado na seringa, uma vez que para quantidades maiores de hidrogênio inseridas no frasco, estourava-se o limite do sensor, sendo necessário injetar-se quantidades muito pequenas de H_2 e mesmo assim, essas pequenas quantidades tinham que ser diluídas o com ar, para o gás ter pressão no interior do frasco de vidro. Assim, injetou-se 100 μL de H_2 da amostra ou do padrão e completou-se o volume da seringa com mais 900 μL de ar.

Dessa maneira, como não havia seringas menores para se injetar quantidades menores de H_2 , a curva possui apenas 3 pontos. O ideal, era uma curva com pelo menos 5 pontos. Porém, ao tentar construir a curva com mais pontos, aumentando-se o volume de gás coletado, estourava-se o limite do sensor e a curva perdia a linearidade. Assim, com apenas 3 pontos, encontrou-se R^2 de 0,9231 e sua equação pode ser vista na Equação 30, onde C é a concentração de H_2 ($\mu\text{mol/L}$) e x é sinal analítico do sensor de H_2 . Na Tabela 25, é possível ver os dados de construção da curva de calibração e na Figura 20 a curva de calibração.

$$C = 0,1283x - 8,0856 \quad (30)$$

Figura 20- Curva de calibração



Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 25- Dados da curva de calibração do sensor de H₂

Ponto	Dados Gás	Volume de Gás na seriga (µL)	Temperatura da Calibração (K)	Pressão atmosférica (Kpa)	Concentração (µmol/L)
1	74	0	300	92,32	0,000
2	96	100			6,115
3	162	200			12,229

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Por meio da equação de calibração encontrada, é possível perceber que a relação entre concentração de H₂ (C) e os sinais analíticos do sensor (x) é diretamente proporcional e linear. Dessa maneira, considerou-se para o cálculo da pureza, os sinais analíticos do sensor de H₂. Os dados de sinais analíticos e pureza de H₂ podem ser vistos nas Tabelas 26 e 27. Foram feitas análises em triplicata para cada solução e calculada a média de pureza.

Tabela 26- Dados de sinal analítico do sensor e pureza para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$.

Sinal analítico para a amostra de H_2	Sinal analítico para o padrão de H_2	Pureza de H_2
201	202	0,99505
215	216	0,99537
212	215	0,986047
Média		0,992155

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 27- Dados de sinal analítico do sensor e pureza para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$.

Sinal analítico para a amostra de H_2	Sinal analítico para o padrão de H_2	Pureza de H_2
219	246	0,890244
217	245	0,885714
229	247	0,927126
Média		0,901028

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Dessa maneira, não foi utilizada a equação da curva de calibração para cálculo da pureza, pois, essa não possui confiabilidade, visto que foi construída com apenas 3 pontos devido aos fatos explicados anteriormente. Além disso, o valor do R^2 não foi muito próximo de 1, e por isso, utilizar os dados de sinal analítico é mais confiável, já que ele é diretamente proporcional e linear com a concentração. Assim, a pureza encontrada para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ seria é de 99,2% e para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$, 90,1%.

Houve dificuldade de se obter réplicas idênticas e medidas de pureza precisas, pois são muitas variáveis a serem controladas simultaneamente e o equipamento ainda está em desenvolvimento, não foi determinada sua incerteza e também o método não foi validado. Porém, em estudos anteriores, verificou-se que o gás produzido com H_2SiF_6 e utilizando a palha de aço, ao ser analisado por cromatografia gasosa, apresenta presença de H_2 com pureza de até 99% e apenas traços de ar e que a presença de ar foi devido ao método utilizado para injetar o gás, mostrando que não há nenhuma reação indesejada entre os reagentes utilizados e não há emissões de gases tóxicos ou poluentes (MAEDA, et al. 2021).

5.5 ANÁLISE DE CUSTOS SIMPLES

Para uma análise de custos simples, encontrou-se os valores de preços dos reagentes utilizados, que pode ser visto na Tabela 28, bem como as quantidades utilizadas de cada reagente em algumas corridas do planejamento, em que foram selecionadas corridas com frações menores, onde era colocado maior volume de NaCl, e corridas com frações de ácido maiores, ou seja, menor quantidade NaCl, em que se obteve maior volume de gás produzido. Essas quantidades encontram-se na Tabela 29.

Tabela 28- Custo em reais dos reagentes utilizados

H ₂ SiF ₆ (R\$/mL)	0,00075
NaCl (R\$/g)	0,00058
Lã de aço (R\$/g)	0,032

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 29-Quantidades dos reagentes utilizados

Solução	Massa de lã de aço(g)	Fração volumétrica de ácido	Volume de H ₂ SiF ₆ (mL)	Volume de H ₂ O (mL)	Volume de NaCl (2 mol/L) (mL)
H ₂ SiF ₆ e H ₂ O	1,5	0,3	15	35	0
H ₂ SiF ₆ e NaCl	1,5	0,3	15	0	35
H ₂ SiF ₆ e H ₂ O	2	0,9	45	5	0
H ₂ SiF ₆ e NaCl	2	0,97	48,5	0	1,5

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Pela Tabela 30, é possível ver o custo em reais por litro de gás produzido. Nas corridas em que foi utilizada fração 0,3 e massa 1,5 g, o custo para a solução utilizando H₂SiF₆/H₂O é de R\$0,112/L de gás produzido e quando é adicionado NaCl, representa uma economia de 26,5%, sendo o custo de R\$ 0,082/L de gás produzido. Para fração 0,9 e massa 2 g, utilizando H₂SiF₆/H₂O o custo é de R\$0,058/L de gás produzido, e para fração 0,97 e massa 2 g com a

solução $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$ o custo é de R\$ 0,057/L de gás produzido, representando uma economia de 1,91%.

Tabela 30-Custo em reais e em dólar por litro de gás produzido

Solução	Massa (g)	Fração volumétrica de ácido	Volume de gás (mL)	Custo total (R\$)	Custo em R\$/L de gás produzido	Custo em US\$ ¹ /L gás produzido	Volume de gás/ massa e tempo ($\text{mLg}^{-1}\text{min}^{-1}$)
H_2SiF_6 e H_2O	1,5	0,3	530	0,05925	0,111792	0,020252	8,833333
H_2SiF_6 e NaCl	1,5	0,3	750	0,061625	0,082167	0,014885	12,5
H_2SiF_6 e H_2O	2	0,9	1670	0,09775	0,058533	0,010604	20,875
H_2SiF_6 e NaCl	2	0,97	1750	0,100477	0,057415	0,010401	21,875

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

¹Considerando o dólar igual a 5,52 reais em 25 Jan, 2022. Disponível em <<https://economia.uol.com.br/cotacoes/cambio/>>.

6 CONCLUSÃO

A partir dos experimentos realizados, pelo planejamento fatorial verificou-se que fração, massa e tempo são variáveis significativas para a produção a partir de ambas as soluções. Além disso, observou-se que a adição de NaCl provoca aumento na produção de gás a partir de H_2SiF_6 . Após realizar-se o planejamento adicional, observou-se que fração, massa e o coeficiente do parâmetro que tem a massa elevada ao quadrado foram variáveis significativas e pela curvatura da superfície de resposta do planejamento adicional, obteve-se uma superfície monotônica, que somente aumenta ou diminui, dependendo do ângulo que se vê. Assim, pela superfície de resposta e do contorno, os maiores volumes são obtidos quando se atinge o limite das condições físicas experimentais, que é a fração próxima de 1 e com a máxima massa que cabe no Erlenmeyer (em torno de 2 g). Realizando-se a análise de custos simples, obteve-se que com fração 0,3 e massa 1,5 g, adicionando-se NaCl, a economia é de 26,5% e para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{H}_2\text{O}$ com fração 0,9 e massa 2 g, comparado com fração 0,97 e massa 2 g para $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{NaCl}$ representa uma economia de 1,91%.

7 TRABALHOS FUTUROS

Utilizar um eudiômetro para medição do volume obtido.

Averiguar a possibilidade de se acoplar um manômetro para medição da pressão do sistema, e assim estudar uma maneira de se utilizar como variável-resposta o número de mols de H_2 produzido, visto que o volume medido pode sofrer variações devido à variação de pressão.

Realizar apenas como teste, alguns experimentos com massa de ferro puro, para averiguar se há impurezas no aço carbono que podem influenciar na produção, causando variações nas quantidades de volumes obtidos, ou ainda devido à não homogeneidade da liga que compõe o metal utilizado.

Realizar a análise da solução após a produção para se identificar os produtos, além do H_2 , da reação entre H_2SiF_6 e o ferro.

REFERÊNCIAS

ALEXANDER, C. et al. Engineering heterogenous catalysts for chemical CO₂ utilization : Lessons from thermal catalysis and advantages of yolk @ shell structured nanoreactors. **Journal of Energy Chemistry**, v. 57, p. 304–324, 2021.

ALMEIDA, A. S. D. et al. Hidrogênio, o combustível do futuro. **Diversitas Journal**, v. 4, n. 2, p. 356–366, 2019.

ALMEIDA, B. N. D. **Estudo de reações de reforma do metano por metodologia de superfície de resposta**. [s.l.] Universidade Federal do Maranhão, 2019.

ANGLOAMERICAN. **FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS**. Disponível em: <https://brasil.angloamerican.com/~media/Files/A/AngloAmerican-Brazil-V3/pdfs/fosfatos/fispq-004-cido-fluossilicico-rev04.pdf>. Acesso em: 07 de Agosto de 2021

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

BOUDELLAL, M. **Power-to-Gas: renewable hydrogen economy**. France: Walter de Gruyter GmbH, 2018.

BUTTON, S. T. **METODOLOGIA PARA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE RESULTADOS**. 2005. <http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/im317.htm>. Acessado em maio de 2007.

BUTTON, S. T. **METODOLOGIA PARA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE RESULTADOS**. 2012. Disponível em: <http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/apostila2012.pdf>. Acesso em: 07 ago. 2021.

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

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS USANDO O STATISTICA**. Rio de Janeiro, 2003.

CHAGAS, A. **OS 200 ANOS DA PILHA ELÉTRICA**, 2000.

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.

CHEMISTRY EXPLAINED. **Hydrogen**. Disponível em: <http://www.chemistryexplained.com/elements/C-K/Hydrogen.html>. Acesso em: 01 de agosto de 2021.

- CHIOSSI, B. **IGINO BONFIOLI: A LANTERNA MÁGICA DO FAZEDOR DE FITAS**, 2014.
- COSTA, C. M.; PEREIRA, G. S.; RAMOS, P. C. **Recuperação do efluente líquido H_2SiF_6 da acidulação do SSP : Análise o comportamento dinâmico do filtro prensa através da simulação computacional** Recovery of liquid effluent H_2SiF_6 from SSP acidulation : Analysis of the dynamic behavior of the pres. v. 2021, p. 1–12, 2021.
- COSTA, M. C. B. **A IMPORTÂNCIA DO ENSINO DA FERRAMENTA DE PLANEJAMENTO FATORIAL PARA ESTUDANTES DE ENGENHARIA**. COBENGE. **Anais...** Blumenau: 3 out. 2011.
- 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->
- 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, n. 31, 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.
- DOMENICO, M. D. **GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO MINERAL BRASILEIRO NA PRESENÇA DE ORTOSSILICATO DE LÍTIU VISANDO A PRODUÇÃO AUMENTADA DE HIDROGÊNIO**. 2013. 198 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/122608/325600.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 15 maio 2020.
- DUTRA, C. C. G. **ANÁLISE DE DADOS DE INSPEÇÃO NÃO DESTRUTIVA EM TUBOS DE REFORMA A VAPOR UTILIZANDO TREINAMENTO DE MÁQUINA**. 2019. 60 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <http://www.monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10028025.pdf>. Acesso em: 09 maio 2020.
- FALCO, M. de. **Enriched Methane: the first step towards the hydrogen economy**. Rome: Springer, 2016.
- FEITOSA, F. E. B. **AVALIAÇÃO MULTICRITÉRIO DAS ALTERNATIVAS ENERGÉTICAS DO BRASIL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA PARA O SETOR AUTOMOTIVO**. 2019. 190 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Nuclear, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/32551/1/DISSERTA%c3%87%c3%83O_Francisco_Feitasa_%20reposit%c3%b3rio_ufmg.pdf. Acesso em: 21 jun. 2020.
- FERNANDES, R.F., (2015) Reagente limitante, *Rev. Ciência Elem.*, V3(3):184

FRAUCHES-SANTOS, C. et al. The corrosion and the anticorrosion agents. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293–309, 2014.

FUNASA. **Manual de fluoretação da água para consumo humano**. Disponível em: http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/mnl_fluoretacao_2.pdf. Acesso em: 07 de Agosto de 2021.

GANDY, D. **Carbon Steel Handbook**. California: Epri, 2007.

GARCÍA, I. D. D.; STANKIEWICZ, A.; NIGAR, H. Syngas production via microwave-assisted dry reforming of methane. **Catalysis Today**, n. April, p. 0–1, 2020.

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

GOMES, G. M. DE O. et al. Estudo do efeito corrosivo de cloreto e brometo em amostras de aço carbono e aço inox. **Research, Society and Development**, v. 8, n. 5, p. e1685866, 1 mar. 2019.

GROBELNY, M. **FLUOROFERRIC HEXAFLUOROSILICATES OBTAINED IN THE REACTION-__ OF Fe(OH)3_ WITH H2E6 AND IN THE OXIDATION OF FeSiF6JITRJ2_02**, 1976.

KNOB, D.; SILVA, A. M. S.. **Geração de hidrogênio por eletrólise da água utilizando energia solar fotovoltaica**. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na área de Tecnologia Nuclear- Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-11062014-143621/publico/2013KnobGeracao.pdf>. Acesso em: 06 maio 2020.

KOCHANNEK, E. **The Energy Transition in the Visegrad Group Countries**. p. 1–13, 2021.

KOMATSU, R. C.. **PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA NUCLEAR COM REATORES DE ALTA TEMPERATURA**. 2018. 81 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Nuclear, Ufrj, Rio de Janeiro, 2018.

KUO, P. et al. Energy , exergy , and environmental analyses of renewable hydrogen production through plasma gasi fi cation of microalgal biomass. **Energy**, v. 223, p. 120025, 2021.

INOC, A. et al. **Caracterização mineralógica e geoquímica dos fosfatos no Noroeste de Angola (província do Zaire) Mineralogical and geochemical characterization of phosphates in the northwest of Angola (Zaire province) Artigo original**, 2021. Disponível em: <www.cicga-uan.co.ao/revista>.

LEPECKI, W.. **A ENERGIA NUCLEAR E A ECONOMIA DO HIDROGÊNIO**. 2011. Disponível em: http://www.inee.org.br/down_loads/eficiencia/Economia_Hidrogenio_Lepecki.pdf. Acesso em: 15 maio 2020.

LIMA, C. N. **Escolha de tratamentos e blocagem otimizados na construção de fatoriais fracionários**. 2013, 166f. Tese de Doutorado. (Pós Graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária)- Lavras, MG.

LIU, L. et al. Degradation rates of pure zinc, magnesium, and magnesium alloys measured by volume loss, mass loss, and hydrogen evolution. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 8, n. 9, 25 ago. 2018.

LOPES, A. C. de O.. **Utilização de nanotubos de carbono na eletrossíntese de hidrogênio a partir da fermentação de frutas tropicais**. 2019. 97 f. Tese (Doutorado) - Curso de Materiais, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019.

MAEDA, T. et al. **Feasibility of H₂ production by acid corrosion using H₂SIF₆ and waste fe sources**. v. X, n. 00, p. 1–10, 2021.

MANUAL DA QUÍMICA. **Ácido clorídrico**. Disponível em: <https://www.manualdaquimica.com/quimica-inorganica/acido-cloridrico.htm>. Acesso em: 01 de agosto de 2021.

MARINHO, M. R. M. **PLANEJAMENTO FATORIAL: UMA FERRAMENTA PODEROSA PARA OS PESQUISADORES**. Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia. **Anais...**Campina Grande: 12 set. 2005.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D. Viabilidade de uso do delineamento composto central Viability of center composite design. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, n. 0, p. 1537–1546, 2001.

MEDEIROS, W. B.. **Química Verde: produção de hidrogênio via eletrólise da água como uma alternativa para a geração de energia limpa: métodos e eletrólitos utilizados na produção de hidrogênio**. Métodos e Eletrólitos Utilizados na Produção de Hidrogênio. Disponível em: <https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:zp8oUkOeAjsJ:https://www.4x4brasil.com.br/forum/attachments/suzuki/504852d1434570898-aos-poucos-mas-vou-comecar-tracker-07-x-barro-producao-de-hidrogenio.pdf+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>. Acesso em: 20 de maio 2021.

MISHRA, A.; GAUTAM, S.; SHARMA, T. Effect of operating parameters on coal gasification. **International Journal of Coal Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 113–125, 2018.

NEHRIR, M. H.; WANG, C. **Fuel cells**. In: **Electric renewable energy systems**. Bozeman: Elsevier Inc., 2016. chap. 6. p. 92–113.

OLIVEIRA, M. C. de. **Efeito da deformação plástica na corrosão do aço API 5L X65 em solução ácida de NaCl**. 2018. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá -, 2018.

OUR WORLD IN DATA. **Electricity Mix**. Disponível em: <https://ourworldindata.org/electricity-mix>. Acesso em: 01 de agosto de 2021.

STATEASE. **ANOVA Output**. Disponível em: <https://www.statease.com/docs/v11/contents/analysis/anova-output/>. Acesso em: 08 de março de 2022.

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.

PEREIRA-FILHO, E. R., POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Employment of factorial design for optimization of pirolisys and atomization temperatures for Al, Cd, Mo and Pb determination by ETAAS. **Química Nova**. v. 25, n. 2, p.246-253, 2002.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? Engenharia Sanitária e Ambiental. v.10, n.2, p.106-110, 2005.

PIGHINELLI, A. L. M. T. et al. Otimização da prensagem de grãos de girassol e sua caracterização. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 63–67, 2009.

PINTO, C. F.. **Produção de hidrogênio por corrosão eletroquímica acelerada utilizando o ácido hexafluossilícico**. 2019. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Uftm, Uberaba, 2019.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993.

POURBAIX, M., **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. Bruxelas, Ce-Belcor, 1966.

PNGWING. **Ácido hexafluorossilícico Fluorossilicato de sódio Composto químico Fluoreto, estrutura molecular, diversos, ângulo, branco png**. Disponível em: https://www.pngwing.com/pt/free-png-nxsza#google_vignette. Acesso em: 04 de março de 2022.

RAMÍREZ, A. H. **Influência dos íons brometo e cloreto sobre a resistência à corrosão por pite de diferentes aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos**. 2011. 170 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Usp, São Paulo, 2011.

REUB, M. et al. **Hydrogen Road Transport Analysis in the Energy System : A Case Study for Germany through 2050**. p. 1–17, 2021.

RIBEIRO, D. V.. **Corrosão em estruturas de concreto armado: teoria, controle e métodos de análises**. São Paulo: Elsevier Ltd, 2013.

RODRIGUES, T.. **Avaliação da produção de biohidrogênio a partir de microalga Chlamydomonas reinhardtii**. 2016. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Bioenergia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2016.

SÁ, C. F. de. **EXTRATOS DE MATE VERDE E CARQUEJA COMO INIBIDORES DE CORROSÃO DO AÇO-CARBONO 1020 EM MEIO DE ÁCIDO CLORÍDRICO**. 2011. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Ufrj, Rio de Janeiro, 2011.

SAGUÉS, A. A. **Technical note: equivalent circuits representing the impedance of corroding interface**. Corrosion science 44, 555-557, 1987.

SALES, H. B. E.. Produção de hidrogênio a partir da reforma seca do metano, usando catalisadores a base de perovskitas LaNiO₃ suportadas em Al₂O₃ e CeSiO₂. In: COBEQ, Não use números Romanos ou letras, use somente números Arábicos., 2014, Florianópolis. **Produção de hidrogênio a partir da reforma seca do metano, usando catalisadores a base de perovskitas LaNiO₃ suportadas em Al₂O₃ e CeSiO₂**. Florianópolis: Blucher Chemical Engineering Proceedings, 2014. p. 1-8. Disponível em:

<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/produo-de-hidrogênio-a-partir-da-reforma-seca-do-metano-usando-catalisadores-a-base-de-perovskitas-lanio3-suportadas-em-al2o3-e-cesio2-17963>. Acesso em: 22 maio 2020.

SANTANA, R. A C.; OLIVEIRA, A L. M.; PRASAD, A R. N. C. S. Otimização das condições operacionais para eletrodeposição da liga Co-Mo , utilizando planejamento experimental. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 1, p. 1–9, 2007.

SANTOS, P. V. M. DOS. **Modelagem e simulação de um reator a membrana para produção de hidrogênio**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

SANTOS, R. L. B. **ANÁLISE DE DADOS E SUPERFÍCIE DE RESPOSTA: UM ESTUDO DE CASO PARA MELHORAR O DESEMPENHO DE UM SERVIÇO**. TCC (graduação)-Departamento de Engenharia de Produção, UFF, Niterói, 2017.

SHAGDAR, E. et al. **RSC Advances methane for producing low-carbon hydrogen**. p. 12582–12597, 2020.

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

SOARES, J. F. **Produção de Hidrogênio a partir da fermentação anaeróbia de hidrolisados de resíduos agroindustriais**. 2019. 96 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Agroquímica, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2019. Disponível em: https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/16492/TES_PPGEA_2019_SOARES_JULIAN_A.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 09 maio 2020.

SOUZA, E. D. de. **Análise de corrosão por meio de perda de massa e espessura em aços pela ação da água produzida de poços petrolíferos**. 2010. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.

SOUZA, F. S. D. **Ação do Ácido Cafeico como Inibidor de Corrosão para o Aço Carbono**. 2008. 42 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Ufsc, Florianópolis, 2008.

STATISTA. **Projected electricity generation worldwide from 2018 to 2050, by energy source (in trillion kilowatt hours)**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/238610/projected-world-electricity-generation-by-energy-source/>. Acesso em: 01 de agosto de 2021.

SUBRAMANI, V. **Compendium of Hydrogen Energy: hydrogen production and purification**. Cambridge: Elsevier Ltd, 2015.

TAMAGNINI, P.; LEITÃO, E.; OLIVEIRA, P.. **Biohidrogênio: produção de H₂ utilizando cianobactérias**. produção de H₂ utilizando cianobactérias. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/bio3_000g7gq9ghm02wx5ok0wtedt3n4jl b3w.pdf. Acesso em: 15 maio 2020.

TONHELA, M. A. **DEGRADAÇÃO DA CICLOFOSFAMIDA EM MEIO À URINA ARTIFICIAL POR PROCESSOS ELETROQUÍMICOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**. 105f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, UFTM. Uberaba, 2019.

TORRES, J. N. M. **Produção de Hidrogênio a partir do bagaço de cana-de-açúcar por via fermentativa anaeróbia**. [s.l.] Universidade Federal de Alagoas, 2018.

UAN, J. Y. et al. Evolution of hydrogen from magnesium alloy scraps in citric acid-added seawater without catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 15, p. 6137–6142, ago. 2009.

URSÚA, A.; GANDÍA, L. M.; SANCHIS, P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, v. 100, n. 2, p. 410-426, 2012.

USP. **Sinalização de risco em laboratório**. Disponível em: https://www.biot.fm.usp.br/pdf/POPCIBIOHCFMUSP_0028_v03.pdf. Acesso em: 05 de março de 2022.

VAZ, E. L. S.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A. **Artigo Uma Experiência de Corrosão Metálica em Meio Ácido**. v. 5, n. 4, p. 724–733, 2013.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003.

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.

YUEHONG, L., KHAN, Z., ALVAREZ-ALVARADO, M., ZHANG, Y., HUANG, Z. & IMRAN, M. A Critical Review of Sustainable Energy Policies for the Promotion of Renewable Energy Sources. **Sustainability**. v.12 (n.12), p. 5078; 2020.

ZOHURI, B. **Hydrogen Energy: challenges and solutions for a cleaner future**. Albuquerque: Springer, 2019.