



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARIA LUIZA MADEIRO BARROS LEAL

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE UTILIZANDO
ÁGUA RESIDUAL DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL**

FORTALEZA

2024

MARIA LUIZA MADEIRO BARROS LEAL

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE UTILIZANDO
ÁGUA RESIDUAL DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. F. Murilo Tavares de Luna.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B279e Barros Leal, Maria Luiza Madeiro.

Estudo da obtenção de hidrogênio por eletrólise utilizando água residual da indústria do biodiesel / Maria Luiza Madeiro Barros Leal. – 2024.

70 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2024.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

1. Eletrólise alcalina. 2. Glicerol. 3. Produção de hidrogênio. I. Título.

CDD 660

MARIA LUIZA MADEIRO BARROS LEAL

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE UTILIZANDO
ÁGUA RESIDUAL DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em 20/03/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Adriana Nunes Correia
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à Deus e aos meus pais e meu irmão que me apoiaram incondicionalmente em todas as decisões que tomei, sempre me dando motivação para seguir em frente e me aconselhando para superar os obstáculos.

Ao meu noivo Vinicius, meu par desde 2015 e que me apoiou durante toda essa jornada e me ajudou a conseguir finalizar mais essa etapa ao lado dele. Obrigada por sempre estar comigo e estimular a dar o meu melhor em todas as situações, sou mais feliz e mais capaz com teu suporte.

Aos meus amigos do NPL, especialmente Vitória, Dani, Marli, Sílvia, Gaby, Philipe, Jane, Jamilly e todos que conviveram comigo e me ajudaram sempre que possível. Sem vocês eu não teria metade do conhecimento que adquiri nesses dois anos de mestrado e da força para conseguir terminar.

Ao GELCORR, especialmente Natalia e Raíssa e ao professor Naftali que me ajudaram a entender mais sobre eletroquímica e me ajudaram muito nos experimentos que realizei no laboratório.

Ao LTPA, especialmente Mayara e Emanuel, que me auxiliaram nas várias idas ao Maracanaú para conseguir realizar os testes mais importantes do trabalho.

Aos meus amigos que fiz na graduação e que me fizeram passar vários anos na UFC, obrigada por todo o percurso que nos tornaram engenheiros químicos e pelo companheirismo nos anos de aprendizagem que me fizeram chegar até aqui.

Aos meus amigos fora da graduação, mas que já fazem parte da minha vida a muitos anos num espaço aberto e no 7 de setembro, que mesmo de longe sempre me auxiliaram a evoluir.

Ao meu orientador professor Murilo por me dar a oportunidade de avançar profissionalmente e a professora Adriana e o professor Bruno por tornarem esse trabalho possível e darem suporte experimental e educacional para conseguir finalizar a dissertação.

*“I counted days, I counted miles [...]
It’s been a long time coming.”*

Taylor Swift

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar a produção de hidrogênio por meio da eletrólise alcalina com adição de glicerol como forma de avaliar o uso de resíduos industriais no aumento da formação do gás de interesse. Com isso, por meio de um eletrolisador alcalino foram realizados testes com duas concentrações do eletrólito hidróxido de potássio (1 e 2 mol L⁻¹) com adição de água residual de biodiesel (glicerol + água + KOH) em duas concentrações de glicerol (3,5 e 5%). Foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), voltametria cíclica e cronoamperometria para avaliar as condições do eletrodo que mostraram pouco desgaste do material. Além disso, calculou-se a eficiência do eletrolisador e rendimento do hidrogênio para avaliar qual a melhor concentração de glicerol com eletrólito. Através dos resultados, obteve-se uma melhor performance para a solução eletrolítica contendo 1 mol L⁻¹ de KOH e 5% de glicerol, produzindo 87,26 mL de hidrogênio em 30 minutos de reação, com eficiência do processo de 72,8% e rendimento de 71,8%.

Palavras-chave: *eletrólise alcalina, glicerol, produção de hidrogênio.*

ABSTRACT

This study aims to investigate hydrogen production through alkaline electrolysis with addition of glycerol to examine the utilization of industrial residues in enhancing the generation of the targeted gas. Thus, experiments were conducted using an alkaline electrolyzer with two different concentrations of the electrolyte potassium hydroxide (1 and 2 mol L⁻¹), along with the addition of residual biodiesel water (glycerol + water + KOH) at variable glycerol concentrations (3.5 and 5%). Scanning Electron Microscopy (SEM), cyclic voltammetry, and chronoamperometry techniques were employed to evaluate the suitable concentration of glycerol with electrolyte. Furthermore, the efficiency of the electrolyzer and the yield of hydrogen were calculated to identify the most satisfactory conditions. The results revealed superior performance in the electrolytic solution containing 1 mol L⁻¹ of KOH and 5% glycerol, generating 87.26 mL of hydrogen in 30 minutes of reaction, with a process efficiency of 72.8% and a yield of 71.8%.

Keywords: *alkaline electrolysis, glycerol, hydrogen production.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Oferta de energia interna de energia pela matriz energética no Brasil em 2022	14
Figura 2 – Repartição da matriz elétrica no Brasil em 2022	15
Figura 3 – Participação das energias renováveis na oferta interna de energia no Brasil e no Mundo.....	15
Figura 4 – Consumo de biodiesel no Brasil	17
Figura 5 – Reação de transesterificação do biodiesel	17
Figura 6 – Glicerol gerado na produção do biodiesel no Brasil ao longo dos anos ..	18
Figura 7 – Métodos de produção de hidrogênio	24
Figura 8 – Representação de uma célula eletrolítica com dois compartimentos	27
Figura 9 – Estudo comparativo bibliográfico dos diferentes tipos de eletrolisadores utilizando Scopus	29
Figura 10 – Desenho esquemático de um eletrolisador alcalino	31
Figura 11 – Produção científica anual de eletrólise alcalina no Brasil	32
Figura 12 – Sistema do eletrolisador alcalino	36
Figura 13 – MEV das superfícies dos eletrodos de folha de níquel.....	43
Figura 14 – Curva da corrente experimental obtida com 1 mol L ⁻¹ de KOH e com adição de água residual a -2,6 V.....	45
Figura 15 – Curva da corrente experimental obtida com 2 mol L ⁻¹ de KOH e com adição de água residual a -2,6 V.....	46
Figura 16 – Densidade de corrente experimental obtida com 1 mol L ⁻¹ de KOH e com adição de água residual a -2,6 V	47
Figura 17 – Densidade de corrente experimental obtida com 2 mol L ⁻¹ de KOH e com adição de água residual a -2,6 V	47
Figura 18 – Medição da vazão de gás experimental obtida com 1 mol L ⁻¹ de KOH e com adição de água residual a -2,6 V.	48
Figura 19 – Medição da vazão de gás experimental obtida com 2 mol L ⁻¹ de KOH e com adição de água residual a -2,6 V.	49
Figura 20 – Curva de calibração para gás hidrogênio com barra de erros	50
Figura 21 – Cromatograma para gás hidrogênio com solução 2 mol L ⁻¹ de KOH com 5,0% de glicerol	51

Figura 22 – Volume de hidrogênio experimental obtido com 1 mol L ⁻¹ de KOH e com adição de água residual a -2,6 V	52
Figura 23 – Volume de hidrogênio experimental obtido com 2 mol L ⁻¹ de KOH e com adição de água residual a -2,6 V	52
Figura 24 – Experimentos de cronoamperometria de 2,0; 2,2; 2,4 e 2,6 V com soluções eletrolíticas de 1 mol L ⁻¹ KOH e 1 mol L ⁻¹ de KOH + 3,5% de glicerol	53
Figura 25 – Médias das densidades de corrente e erros dos experimentos da Figura 24	54
Figura 26 – Cronoamperometria dos experimentos da Figura 24 a 2,6 V	55
Figura 27 – Voltamograma para eletrodo com solução 1 mol L ⁻¹ KOH.....	56
Figura 28 – Voltamograma para eletrodo com solução 1 mol L ⁻¹ KOH e 3,5% glicerol	57
Figura 29 – Cromatograma para gás hidrogênio com solução 1 mol L ⁻¹ de KOH	68
Figura 30 – Cromatograma para gás hidrogênio com solução 1 mol L ⁻¹ de KOH com 3,5% de glicerol	68
Figura 31 – Cromatograma para gás hidrogênio com solução 1 mol L ⁻¹ de KOH com 5,0% de glicerol	68
Figura 32 – Cromatograma para gás hidrogênio com solução 2 mol L ⁻¹ de KOH	69
Figura 33 – Cromatograma para gás hidrogênio com solução 2 mol L ⁻¹ de KOH com 3,5% de glicerol	69
Figura 34 – Cromatograma para gás hidrogênio com solução 2 mol L ⁻¹ de KOH com 5,0% de glicerol	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais componentes do glicerol bruto	19
Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas do glicerol.....	20
Tabela 3 – Poder calorífico de determinados combustíveis	22
Tabela 4 – Cores na produção de hidrogênio.....	23
Tabela 5 – Vantagens e desvantagens dos eletrolisadores	30
Tabela 6 – Tipos de materiais de eletrodo	33
Tabela 7 – Especificações dos materiais utilizados.....	34
Tabela 8 – Condutividade térmica dos gases.....	40
Tabela 9 – Especificações para análise de cromatografia a gás.....	40
Tabela 10 – Eficiência do eletrolisador para solução com 1 mol L ⁻¹ de KOH e com adição de água residual a 2,6 V	58
Tabela 11 – Eficiência do eletrolisador para solução com 2 mol L ⁻¹ de KOH e com adição de água residual a 2,6 V	58
Tabela 12 – Rendimento de H ₂ para solução com 1 mol L ⁻¹ de KOH e com adição de água residual a 2,6 V.....	59
Tabela 13 – Rendimento de H ₂ para solução com 2 mol L ⁻¹ de KOH e com adição de água residual a 2,6 V.....	60
Tabela 14 – Resumo dos resultados experimentais.....	60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1	Matriz Energética	13
2.2	Biodiesel e Glicerol	16
2.3	Obtenção de Hidrogênio	21
2.3.1	<i>Cores do Hidrogênio</i>	22
2.3.2	<i>Formas de produção de hidrogênio</i>	23
2.3.2.1	<i>Reforma a Vapor</i>	25
2.3.2.2	<i>Gaseificação e Oxidação Parcial</i>	25
2.3.2.3	<i>Separação da Água</i>	26
2.3.3	<i>Tipos de Eletrolisadores</i>	29
2.3.3.1	<i>Eletrolisador Alcalino</i>	31
2.3.4	<i>Material dos Eletrodos</i>	32
3	METODOLOGIA	34
3.1	Materiais	34
3.2	Preparação da Água Residual de Biodiesel Sintética	34
3.3	Eletrolisador Alcalino	35
3.3.1	<i>Solução Eletrolítica</i>	36
3.3.2	<i>Material dos Eletrodos</i>	37
3.4	Caracterização dos Eletrodos	37
3.4.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	38
3.4.2	<i>Voltametria Cíclica</i>	38
3.4.3	<i>Cronoamperometria</i>	39
3.5	Quantificação do Hidrogênio	40
3.6	Eficiência do Eletrolisador	41
3.7	Rendimento de hidrogênio	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	43
4.2	Experimentos de cronoamperometria	44
4.3	Efeito da Densidade de Corrente	46
4.4	Medição da Vazão de Gás	48
4.5	Análise por Cromatografia a Gás	50
4.6	Cronoamperometria	53

4.7	Voltametria Cíclica	55
4.8	Cálculo da Eficiência Aparente do Eletrolisador	57
4.9	Cálculo do Rendimento da HER.....	58
5	CONCLUSÕES	61
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
	APÊNDICE	68

1 INTRODUÇÃO

A principal fonte de energia elétrica para abastecimento industrial e residencial atual baseia-se majoritariamente na utilização de combustíveis fósseis, responsáveis pela emissão de gases do efeito estufa (dióxido de carbono – CO₂ e metano – CH₄) e pelo aquecimento global. As consequências são evidentes quando comparadas à temperatura média do planeta ao longo dos anos em relação ao início da utilização dessa matriz energética. Outro fator importante atrelado aos combustíveis derivados de petróleo é que não são renováveis e estão esgotando as reservas fósseis presentes no mundo, ocasionando o aumento no preço do barril de petróleo e na demanda de energia mundialmente. Desse modo, surge a necessidade de substituição por fontes renováveis de energia, capazes de suprir a alta demanda e contribuir de forma positiva para o meio ambiente (EPE, 2023).

Um dos principais substitutos de combustíveis fósseis atualmente empregados no Brasil é o biodiesel, altamente utilizado juntamente com o diesel em postos de combustíveis para reduzir a quantidade de poluente. Um dos problemas encontrados na produção do biocombustível é o coproduto gerado, o glicerol, que, apesar de poder ser utilizado na produção de diversas indústrias como de cosméticos (produção de xampu e sabonetes), apresenta um baixo valor agregado, devido às impurezas presentes após a produção de biodiesel. Uma das aplicações recentes encontradas está relacionada com a adição do glicerol para favorecer outras produções de combustíveis limpos (BEN, 2023).

Dentre as opções de fonte de energia renováveis existentes, o hidrogênio (H₂) é considerado um dos principais meios de contornar os altos impactos ambientais causados pelo consumo de combustíveis não renováveis, já que se trata de um vetor energético que pode ser produzido por meio de biocombustíveis (etanol, biodiesel) ou pela eletrólise a partir do fornecimento de energia elétrica proveniente de fontes renováveis (hidráulica, eólica, solar). Além disso, forma um produto de combustão limpo (água) e possui um alto poder calorífico de 141,86 kJ/g (Boudellal, 2018).

Apesar das vantagens, um dos motivos para o hidrogênio ainda ser pouco difundido e utilizado comercialmente como combustível é devido à dificuldade de obtenção do gás, já que ele dificilmente é encontrado em sua forma livre no meio ambiente. O outro ponto limitante é o elevado custo relacionado a produção de energia por técnicas autossustentáveis se comparado com as formas de obtenção não

renováveis que estão mais disseminadas mundialmente. Apesar disso, observa-se um aumento de investimento de modo exponencial em novas tecnologias renováveis, como uma forma de reduzir o impacto da ação humana no meio ambiente, onde se observa cenários de degradação com queimadas, desflorestamento, enchentes entre outros ocasionados pela exploração ambiental indevida (NEEF, 2023).

Um dos principais métodos empregados para sua obtenção é a produção do hidrogênio pela eletrólise da água, que pode ser realizada a partir do fornecimento de energia elétrica a uma célula eletrolítica adequada. Nesse ponto de vista, a tecnologia está sendo amplamente estudada e aprimorada para sair de bancadas de laboratório para ser implementada industrialmente (CGEE, 2022).

A eletrólise da água (ou aquosa) trata-se de um processo já bastante difundido de decomposição química que apresenta resultados satisfatórios para a conversão de água nos gases hidrogênio e oxigênio por meio da dissociação molecular, um processo não espontâneo termodinamicamente e endotérmico que, em razão disso, necessita de fornecimento de energia. Apesar de demandar poucos materiais e de ser considerado um processo simples, a pureza de hidrogênio é bem elevada dependendo da rota escolhida. Para que ocorra a concretização do uso de hidrogênio como vetor energético, é preciso alterar a cadeia energética atual e mudar as tecnologias usadas nas etapas de produção, transporte, armazenamento e consumo (CGEE, 2022). Para realizar a reação de eletrólise, também deve-se considerar qual será o eletrodo utilizado. Com base na literatura, um dos principais materiais utilizados é o níquel, podendo ser utilizado na forma de espuma (*nickel foam*), de folha (*nickel foil*), filmes ou óxido que pode ser adsorvido em outros materiais (Kumar; Himabindu, 2019; He *et al.*, 2023).

A partir dos motivos supracitados, o trabalho realizado tem como principal objetivo estudar a obtenção de hidrogênio por meio da eletrólise alcalina aquosa com a adição de água residual da indústria biodiesel para validar uso do resíduo industrial em eletrolisadores. Com isso, serão realizados ensaios preliminares para acompanhar a evolução do hidrogênio durante o processo de eletrólise, além de quantificar a vazão de produção do gás hidrogênio, calcular a eficiência do processo, analisar as condições dos eletrodos de níquel antes e depois das reações de eletrólise e, por fim, comparar a obtenção de hidrogênio com e sem a adição da água residual e avaliar sua influência na produção do H₂.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Matriz Energética

De acordo com dados de 2017 da Agência Europeia do Ambiente (*European Environment Agency*), a maior fonte de emissão de gases do efeito estufa é proveniente de atividades humanas, sendo cerca de dois terços obtidas pela queima de combustíveis fósseis para a utilização nos setores de aquecimento, eletricidade, transporte e indústria. A necessidade da mudança da matriz energética nacional e mundial está relacionada principalmente aos 17 objetivos de desenvolvimento sustentável propostos pelas Nações Unidas com cumprimento até 2030, como forma de proteger o meio ambiente e o clima, além de proporcionar mudanças em outras áreas (Nações Unidas, 2023). Os principais objetivos em foco, relacionados à alteração da fonte de energia, são:

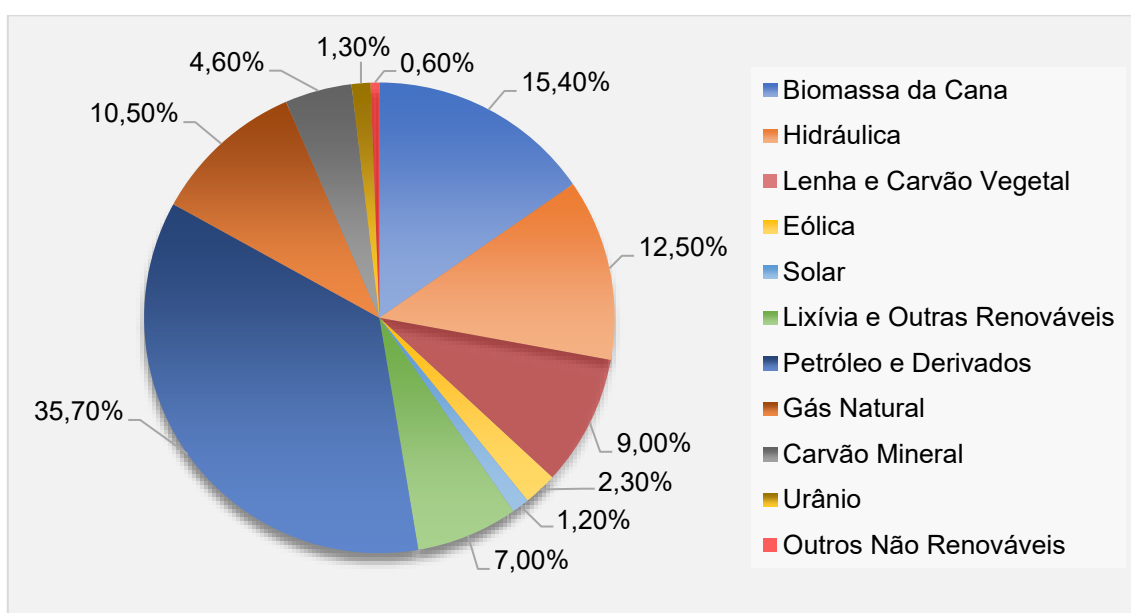
- Objetivo 7: Energia limpa e acessível;
- Objetivo 9: Indústria, inovação e infraestrutura;
- Objetivo 13: Ação contra a mudança global do clima.

Conforme as informações fornecidas pela Agência Internacional de Energia em 2021 (*International Energy Agency – IEA*), apesar da principal fonte de energia mundial ser de combustíveis fósseis, que representam mais de 81% da produção de energia, entre os anos de 1971 e 2010 a oferta mundial total de energia de petróleo caiu de 44% para 31% e está estabilizado desde 2010 até o ano de 2019. Entretanto, a produção de combustíveis fósseis diminuiu consideravelmente em 2020 em comparação a 2019 (-5%), sendo a maior redução referente ao petróleo (-7%), seguido pela produção de carvão (-4%) e de gás natural (-3%) e teve como principal fator a crise sanitária mundial relativa à pandemia da Covid-19. Apesar disso, a produção de carvão decresceu a partir de 2015 à medida que ocorreu o aumento das energias renováveis, que superou a fabricação de gás natural em 2013.

No Brasil, as principais fontes de obtenção de energia utilizadas em 2022 estão representadas na Figura 1. Os valores evidenciam que 47,4% das ofertas de energia interna em relação à matriz energética são renováveis ao passo que 52,6% são não renováveis. A principal fonte apresentada é proveniente de petróleo e seus derivados,

correspondendo a 35,7% do total evidenciando a grande dependência nacional principalmente pela sua elevada versatilidade e por ser possível obter inúmeros produtos de alto valor agregado a partir do refino (BEN, 2023). Conforme observado na Figura 1, tem-se diversas matrizes energéticas, onde percebe-se pelo menos 11 fontes diferentes de obtenção de energia, entretanto, esse cenário ainda apresenta uma predominância de fontes não-renováveis.

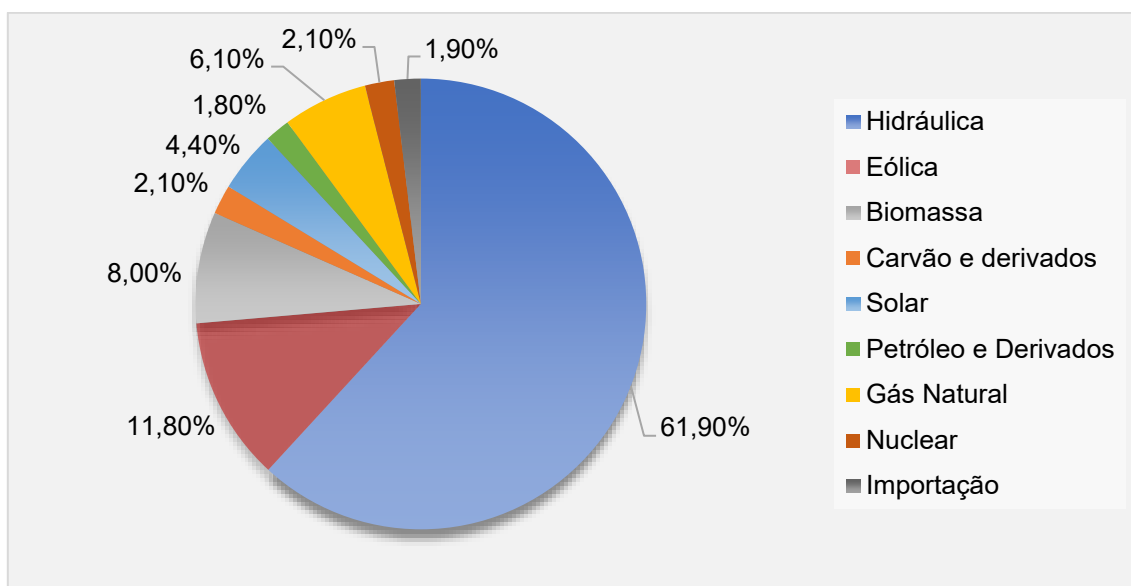
Figura 1 – Oferta de energia interna de energia pela matriz energética no Brasil em 2022



Fonte: Adaptado de BEN, 2023.

Além disso, em termos de disponibilidade de matriz elétrica, é importante salientar a grande participação das renováveis que foi equivalente a 87,9% em 2022, sendo a energia hidráulica mais predominante com 61,9% conforme evidenciado na Figura 2. Apesar do aspecto positivo do fornecimento de energia mais limpa, a grande dependência em hidrelétricas pode ser negativa, pois alterações climáticas impactam diretamente no abastecimento de água e podem prejudicar o funcionamento da usina (BEN, 2023).

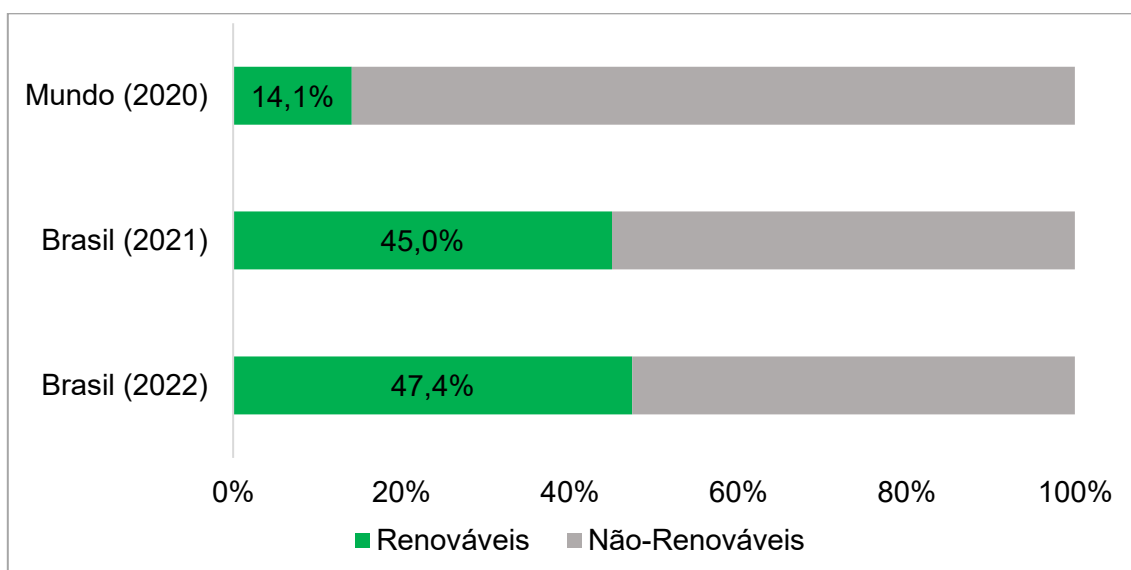
Figura 2 – Repartição da matriz elétrica no Brasil em 2022



Fonte: Adaptado de BEN, 2023.

A oferta de energia interna por matriz energética a partir de energias limpas no Brasil é bem superior se comparado com valores mundiais, e aumentou de 45,0% para 47,4% do ano de 2021 para 2022, conforme mostrado na Figura 3. Fatores como condições climáticas são um dos principais motivos para a maior adesão nacional sustentável em comparação com países estrangeiros (BEN, 2023).

Figura 3 – Participação das energias renováveis na oferta interna de energia no Brasil e no Mundo



Fonte: Adaptado de BEN, 2023.

Assim, como forma de executar uma transição energética, a alternativa encontrada é a escolha de uma fonte de energia capaz de suprir a demanda nacional e mundial, tendo em vista que a energia é essencial para manutenção de atividades cotidianas e básicas, desde iluminação e transporte até funcionamento de equipamentos. Dentre as opções existentes, os biocombustíveis se apresentam como fontes renováveis, gerando baixas ou nenhuma emissão de CO₂, além de ser obtido por uma fonte renovável, biodegradável e não tóxico. Os principais representantes dessa categoria no Brasil são o biodiesel, produzido a partir de óleo vegetal ou gordura animal, e o etanol, adquirido através da cana-de-açúcar (CBIE, 2023).

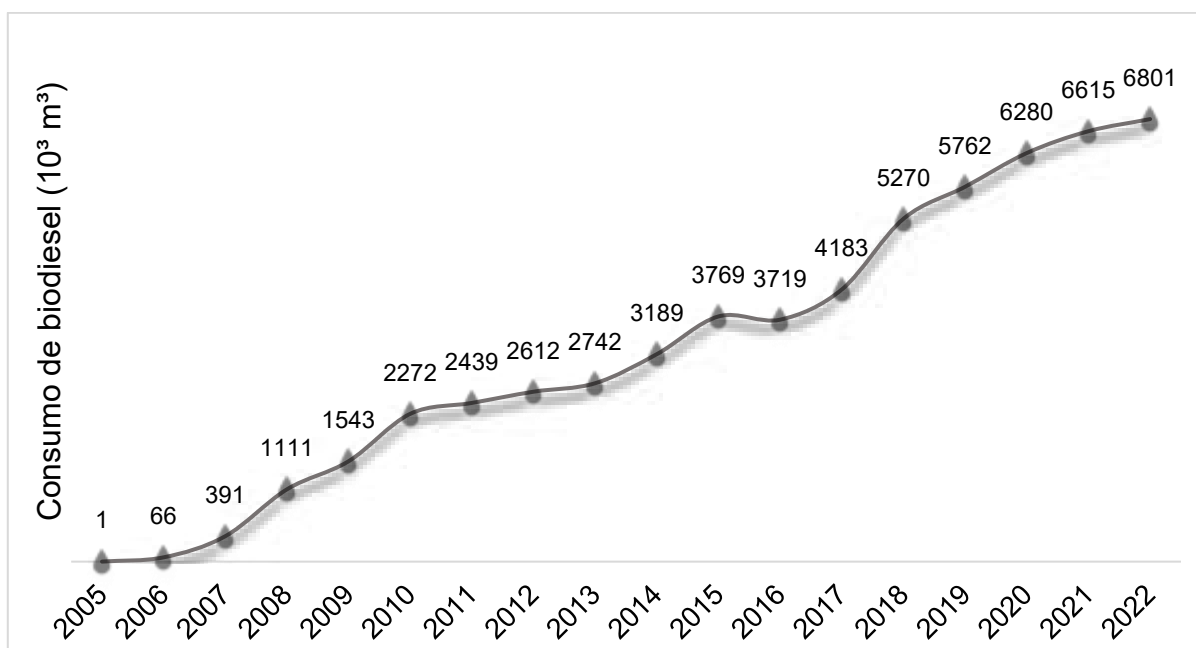
2.2 Biodiesel e Glicerol

O biodiesel é um dos principais representantes da categoria de biocombustíveis. Ele se apresenta como uma alternativa ao diesel convencional, possuindo balanço neutro de CO₂. O Brasil em 2021 ocupou a terceira posição como maior produtor de biodiesel do mundo com 5,9 milhões de toneladas (Mt), ficando atrás da União Europeia com 9,9 Mt e da Indonésia com 8,2 Mt (Braun *et al.*, 2023).

No Brasil, esse crescimento se deu devido ao incentivo do governo federal por meio da implementação de uma política pública em 2004 que tornou obrigatória a adição de fração de biodiesel ao diesel fóssil. De acordo com o anuário de 2023 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), em 2022 esse valor percentual da mistura obrigatória correspondeu a 10% em volume. Além disso, em 19 de dezembro de 2023, foi aprovado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) o aumento desse percentual para 14% (B14) com possibilidade de redução de cerca de cinco milhões de toneladas de emissão de CO₂ na atmosfera e de R\$ 7,2 bilhões gastos em importação de diesel (Brasil, 2023).

É possível observar que a Figura 4 apresenta o Balanço Energético Nacional para o biodiesel, no qual nota-se que o consumo cresceu continuamente desde 2005 e aumentou aproximadamente 83% de 2016 para 2022 devido ao aumento de uso de fontes renováveis. Além disso, o consumo final referente ao ano de 2022 no Brasil decresceu 5,7% em relação ao ano de 2021, equivalente a 5,3 Mtep – milhões de toneladas de petróleo, mas ainda apresenta um percentual significativo (BEN, 2023).

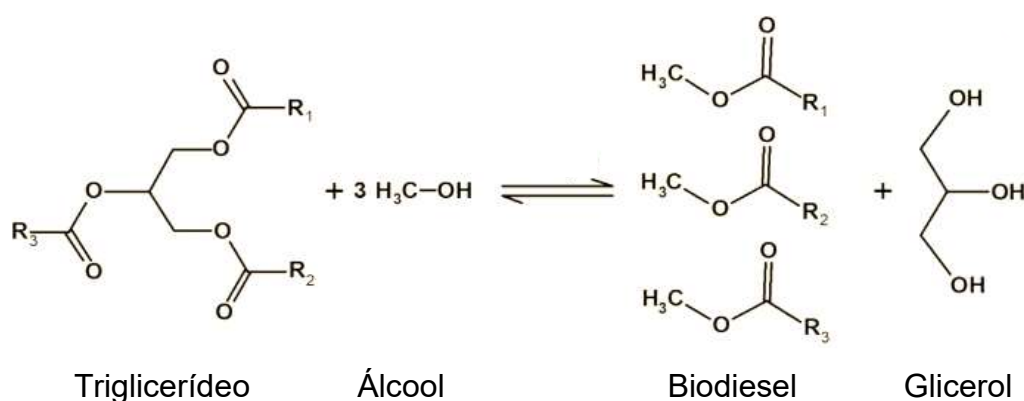
Figura 4 – Consumo de biodiesel no Brasil



Fonte: Adaptado de BEN, 2023.

O biodiesel pode ser obtido por meio da reação de transesterificação que transforma a combinação de triglicerídeos (ácidos graxos, geralmente óleo de soja) com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) em glicerol e um éster (o biodiesel), que só pode ser comercializado após processos de purificação (ANP, 2023). A reação de produção pode ser representada conforme mostrado na Figura 5:

Figura 5 – Reação de transesterificação do biodiesel

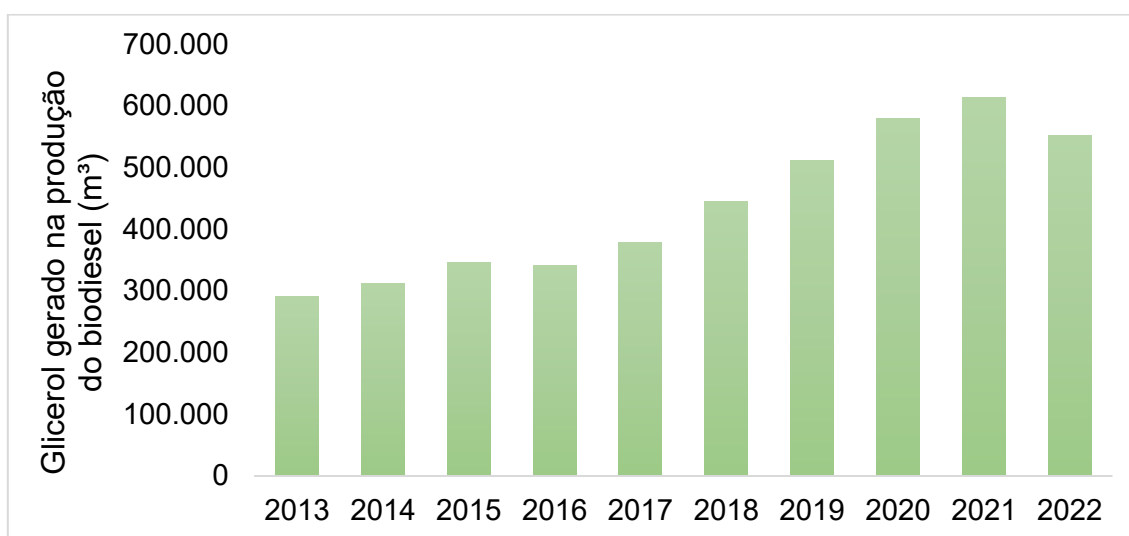


Fonte: Adaptado de Braun *et al.*, 2023.

Desse modo, se for considerada uma conversão de 100% da fonte de triglicerídeo, a formação de biodiesel vai produzir também um subproduto, o glicerol.

Observa-se de acordo com a Figura 5 que para cada mol de triglicerídeo são formados 3 mols de biodiesel e 1 mol de glicerol, que representa 10% em peso de glicerol na mistura do produto (Braun *et al.*, 2023). De acordo com a ANP, em 2022, 65,8% da matéria prima de produção de biodiesel corresponde a óleo de soja. Além disso, o volume produzido de glicerol no Brasil está diretamente relacionado com o volume de biodiesel. Sendo assim, quanto maior a produção do combustível renovável, maior será a geração do seu subproduto (glicerol), como mostra a Figura 6 (ANP, 2023).

Figura 6 – Glicerol gerado na produção do biodiesel no Brasil ao longo dos anos



Fonte: Adaptado de ANP, 2023.

O glicerol bruto produzido apresenta um baixo valor agregado devido as impurezas presentes no mesmo. O estudo realizado por Oliveira *et al.* (2013) combinou 41 amostras de glicerina obtida em 16 usinas de produção de biodiesel, como mostra a Tabela 1, na qual é possível observar a presença de diferentes compostos no glicerol bruto. Esse fator atrelado ao elevado excedente produzido vem inviabilizando sua purificação e se tornando um efluente, descartado juntamente com água residual da indústria do biodiesel. Portanto, estudos buscam uma forma de tornar esse glicerol bruto atualmente descartado em uma fonte de matéria-prima para outros processos industriais.

É importante salientar que, além do processo de produção de biodiesel gerar o glicerol, ainda é necessário realizar pelo menos 3 etapas de lavagem para conseguir remover impurezas e quaisquer resíduos que podem ter ficado após a reação de

transesterificação (Boni *et al.*, 2007). De acordo com a pesquisa realizada por De Freitas *et al.* (2023), para cada litro de biodiesel produzido, são necessários três litros de água para realizar a limpeza adequada, quando a água sair límpida e com pH neutro.

Tabela 1 – Principais componentes do glicerol bruto

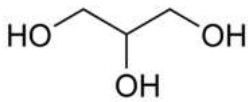
Parâmetros	Valores Médios
Glicerol (%)	74,4
Umidade (%)	9,7
Lipídios Totais (%)	7,8
Cinzas (%)	5,3
Sódio (g/kg)	20,8
Fósforo (mg/kg)	541
Cálcio (mg/kg)	36,2
pH	7,2

Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.*, 2013.

A composição do glicerol bruto proveniente da reação varia de acordo com as condições de produção, desde os tipos de óleo e álcool utilizados, os catalisadores da reação e variáveis externas, como temperatura e pressão de operação. Os valores médios contêm entre 65 e 85% de glicerol, entre 23 e 38% de metanol, e outros componentes como sabão, cinza, água e produtos orgânicos não glicerol (ésteres metílicos, ácidos graxos livres, glicerídeos que não reagiram) (Braun *et al.*, 2023).

O glicerol apresenta uma molécula com três grupos hidroxila, tornando-a bastante versátil e podendo ser utilizada nas indústrias farmacêutica, alimentícia ou automotiva (derivados), mas ainda sim seria necessário passar por etapas de purificação para que possa ser empregado, aumentando seu custo (Ayoub; Abdullah, 2012). Algumas das características principais da glicerina estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas do glicerol

Propriedades	Valores
Nome da molécula	Glicerol ou propanotriol
Estrutura Química	
Fórmula Química	C ₃ H ₈ O ₃
Solubilidade	Miscível em água, solúvel
Estado	Líquido viscoso
Cor	Incolor
Densidade (25 °C)	1,262 g/cm ³
Ponto de Fusão	17,9 °C
Ponto de Ebulição	290 °C

Fonte: Perry; Green, 1997.

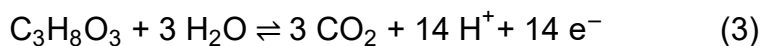
Além dos métodos mais diretos, o glicerol também pode ser aplicado em processos indiretos que envolvem a produção de outros químicos que possuem maior valor comercial e que o utilizam como insumo, como na produção de aditivos para outros combustíveis como o biodiesel, hidrogênio ou *syngas* (mistura dos gases H₂, CO₂, CO e CH₄) (Yang *et al.*, 2012). Segundo Badia-Fabregat *et al.* (2019), como a demanda do glicerol é inferior à oferta, é necessário buscar outras formas de utilizar o glicerol de forma a reduzir o desperdício de um material valioso comercialmente. Assim, uma das aplicações mais promissoras é a adição ao processo de eletrólise da água, por meio da adição de glicerol (reforma eletroquímica).

De acordo com Marshall e Haverkamp (2008), a reação global da reforma em fase aquosa do glicerol está descrita na Equação 1:



Em que as reações do cátodo e do ânodo estão mostradas respectivamente nas equações 2 e 3:





Para chegar na equação 1, devem ser consideradas a reação de decomposição do glicerol e a reação de deslocamento do equilíbrio água-gás, mostradas nas equações 4 e 5, respectivamente. É importante salientar que a formação de CO₂ é favorecida em temperaturas mais baixas, já que a molécula de CO é mais instável e, em presença de água, contribui para a adição do oxigênio na molécula, como mostrado na Equação 5 (Wen, 2008).



Desse modo, por meio da adição das equações 4 e 5, encontra-se a reação geral da Equação 1.

2.3 Obtenção de Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais simples e com menor massa e tamanho entre os elementos presentes na tabela periódica. Apesar de ser encontrado de modo abundante no universo e comumente combinado com outras matérias de formas mais complexas, é dificilmente encontrado de forma isolada, sendo necessária a realização de algum processo de separação para conseguir obtê-lo e utilizá-lo. Trata-se de um gás sem cor, odor ou toxicidade e de uma fonte intermediária de energia devido a sua inflamabilidade e poder calorífico, mas que, por ser um vetor energético, precisa de fontes primárias para a geração de energia (Boudellal, 2018; Dawood *et al.*, 2020).

O poder calorífico superior e inferior de 141,9 kJ g⁻¹ e 119,9 kJ g⁻¹ respectivamente contribui para a sua utilização no setor energético, tendo em vista que é capaz de liberar muita energia apesar de ser uma molécula pequena (Santos; Santos, 2005; Boudellal, 2018). O H₂ apresenta um elevado poder calorífico em base mássica (tanto superior quanto inferior) quando comparado aos principais combustíveis utilizados atualmente e outro fator importante está relacionado a

emissão zero de carbono, um dos principais focos a ser alcançado atualmente, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 – Poder calorífico de determinados combustíveis

Combustível	Poder Calorífico Superior (KJ/g) *	Poder Calorífico Inferior (KJ/g) *	Emissão de Carbono (kg C/kg Combustível)
Hidrogênio	141,86	119,93	0,00
Gás Natural	50,00	-	0,46
Gasolina	47,50	44,50	0,86
Diesel	44,80	42,50	-
Biodiesel	37,00	-	0,50
Etanol	29,90	-	0,50
Metanol	19,96	18,05	0,50

*Valores calculados a 25 °C e 1 atm.

Fonte: Adaptado de Santos; Santos, 2005; Nikolaidis; Poullikkas, 2017.

2.3.1 Cores do Hidrogênio

As diferentes formas de obtenção de hidrogênio são divididas por meio da designação de cores para cada tipo, desde o uso de combustíveis fósseis até fontes renováveis, sendo algumas delas representadas na Tabela 4. A concepção do termo hidrogênio verde, forma de obtenção mais investida atualmente, está relacionada à obtenção do gás a partir de energia elétrica renovável (hidrelétrica, solar ou eólica) e com emissão de carbono zero. A Tabela 4 consegue representar que, a partir da mesma forma de produção, é possível obter diferentes resultados a depender de outros parâmetros utilizados. Apesar de ser representada em diversas cores, a produção do hidrogênio é considerada essencial para o consumo de combustíveis fósseis para redução de CO₂, entretanto demanda altos investimentos em tecnologias que ainda estão em desenvolvimento.

Tabela 4 – Cores na produção de hidrogênio

Hidrogênio Cinza	Produzido por combustíveis fósseis, gás natural e carvão, causando emissão de CO ₂ no processo
Hidrogênio Azul	Produzido por combustíveis fósseis combinado com captura de CO ₂ e reduzindo a emissão no processo
Hidrogênio Verde	Produzido pela eletrólise usando energia gerada por fontes renováveis
Hidrogênio Rosa	Produzido por eletrólise usando energia gerada por fontes nucleares
Hidrogênio Dourado	Produzido por eletrólise usando como fonte eletricidade da rede

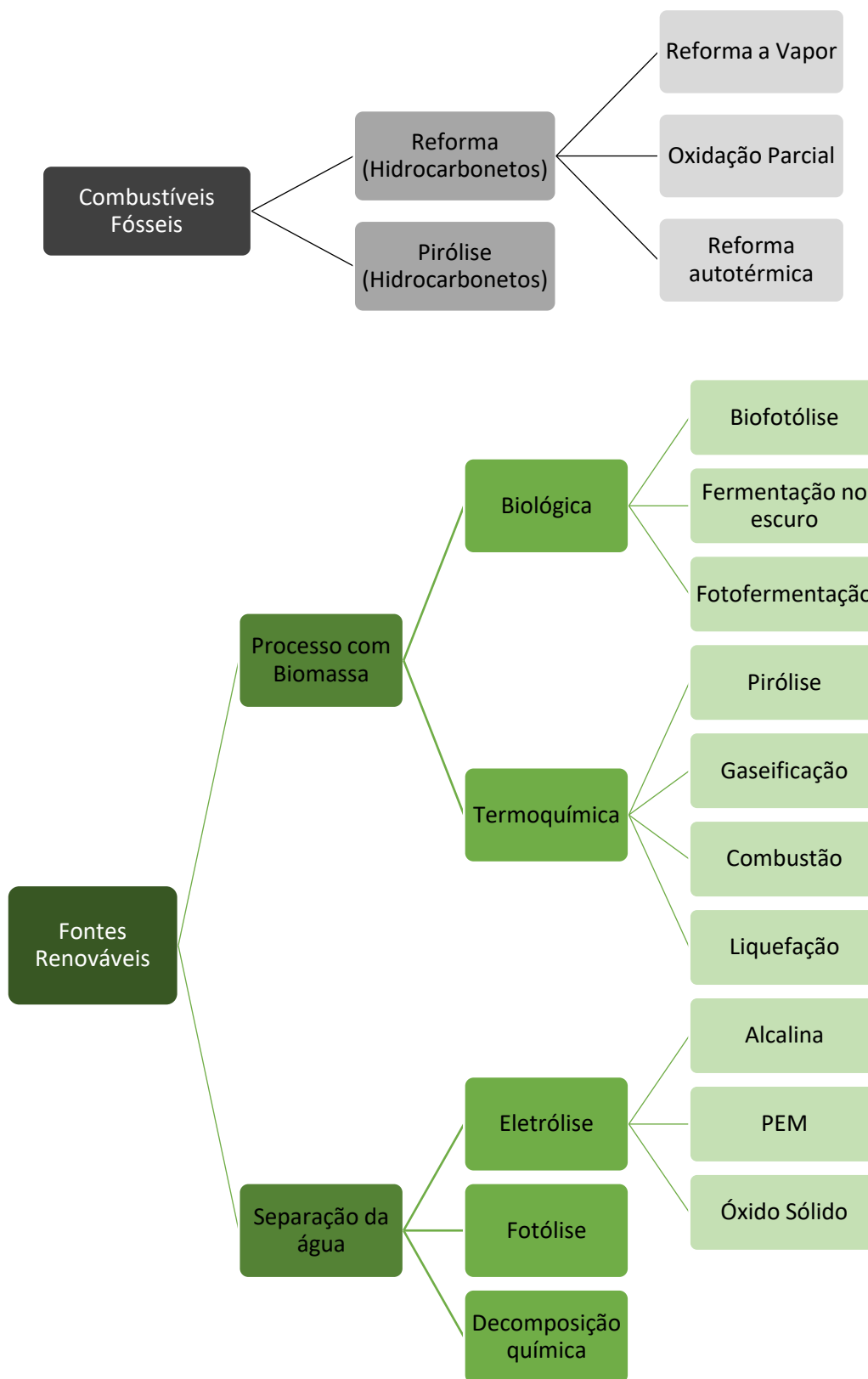
Fonte: Adaptado de Ajanovic *et al.*, 2022.

Ademais, um novo conceito que integra a geração de energia elétrica com aplicações químicas e energéticas é chamado de *Power-to-X*, por exemplo a produção de querosene de aeronaves e de células a combustível para veículos, que possui baixo impacto no meio ambiente. O termo “Power” faz referência ao excedente de energia elétrica e “X” a forma ou uso de energia. Mundialmente foram desenvolvidos mais de 200 projetos relacionados a produção de hidrogênio verde em 2021 em mais de 30 países e criado o *Hydrogen Council* (Conselho do Hidrogênio), composto por 109 empresas e com capital de cerca de 6,8 trilhões de dólares. Já no cenário nacional, há investimento de países como Alemanha, Coreia do Sul, França, Estados Unidos e Reino Unido (PHV, 2021).

2.3.2 Formas de produção de hidrogênio

As formas de produção de hidrogênio podem se dividir em duas principais matrizes energéticas: combustíveis fósseis e fontes renováveis. Um resumo das principais rotas tecnológicas usadas para a obtenção está na Figura 7 (Nikolaidis; Poullikkas, 2017; Kumar; Himabindu, 2019).

Figura 7 – Métodos de produção de hidrogênio



Fonte: Adaptado de Nikolaidis; Poullikkas, 2017; Kumar; Himabindu, 2019.

A divisão da produção de hidrogênio pela forma de obtenção é representada da seguinte forma: 48% pelo gás natural, 30% pela indústria petrolífera, 18% pela gasificação do carvão, 3,9% pela eletrólise e 0,1% pelos demais processos (Suleman *et al.*, 2015; Nikolaidis; Poullikkas, 2017), mostrando a prevalência de 96% de fontes não renováveis. A predominância de combustíveis fósseis no suprimento mundial de hidrogênio é principalmente devido aos custos de produção do gás que estão altamente correlacionados com o preço dos combustíveis, que atualmente apresentam valores em níveis aceitáveis (CNI, 2022). Algumas das formas principais de produção são discutidas a seguir:

2.3.2.1 Reforma a Vapor

A produção de hidrogênio a partir de gás natural é o mais empregado mundialmente e é realizado por meio da *Steam Reforming* (reforma a vapor), processo endotérmico que converte metano com adição de vapor de água em monóxido de carbono (CO) e hidrogênio. Um segundo processo chamado de *Water Gas Shift reaction* (Reação de mudança do vapor de água) pode ser realizado a fim de converter a formação de monóxido para dióxido de carbono (CO₂). A reforma a vapor também pode ser realizada substituindo o gás natural por etanol, tornando o processo mais eficaz por não precisar de uma etapa adicional para remoção de CO, entretanto continua formando CO₂ que não é desejado na produção sustentável de combustíveis. Dentre as principais vantagens deve-se considerar que é uma tecnologia bastante desenvolvida e com boa infraestrutura, não precisa de oxigênio para produzir e opera a baixa temperatura. Como desvantagens tem-se a formação de monóxido e dióxido de carbono e um abastecimento instável (Abdalla *et al.*, 2018; Kumar; Himabindu, 2019; CNI, 2022).

2.3.2.2 Gaseificação e Oxidação Parcial

A gaseificação representa um processo que utiliza de conversão termoquímica na degradação de um combustível em estado sólido, usando calor e agentes oxidantes. O produto encontrado a partir da utilização de carvão como reagente é hidrogênio gasoso, monóxido de carbono e outros hidrocarbonetos pesados devido ao baixo grau de pureza. Além da gaseificação, outra forma de se utilizar o carvão é

por oxidação parcial, com formação dos mesmos produtos. Essa rota não é considerada sustentável, e geralmente a biomassa é utilizada com o intuito de reduzir os impactos ambientais, já que ainda ocorre a emissão de CO₂. O processo de decomposição do combustível ocorre em 3 etapas (secagem, pirólise e gasificação) e normalmente realizado em um reator de leito fixo (Aziz *et al.*, 2021).

A vantagem acerca da gasificação está relacionada a abundância de matéria-prima barata e as desvantagens estão correlacionadas com a imprecisão no rendimento fixo de hidrogênio, em virtude da alta concentração de impurezas e devido a matéria-prima ser sazonal. Já a oxidação parcial é uma tecnologia já bem estabelecida, que não precisa de catalisador e tem baixa emissão de metano não queimado, mas opera a altas temperatura e produz derivados de óleos pesados e coque de petróleo durante o processo (Abdalla *et al.*, 2018; Kumar; Himabindu, 2019; Aziz *et al.*, 2021).

2.3.2.3 Separação da Água

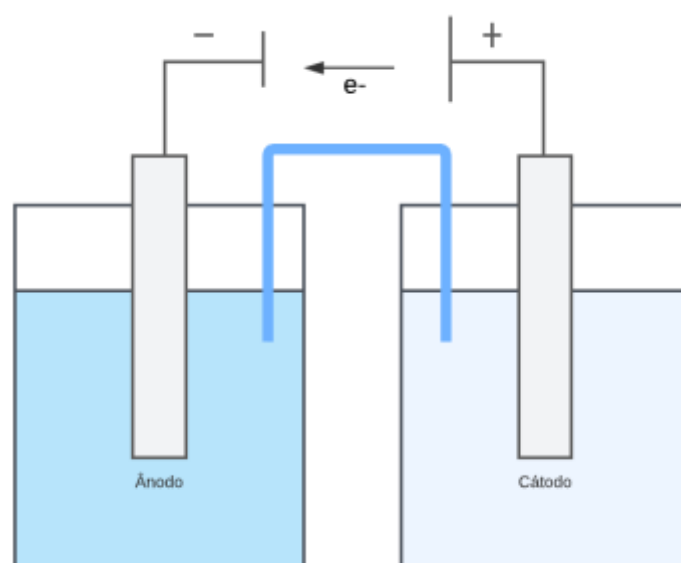
A aplicação da água como reagente na produção de hidrogênio é o mais almejado, já que é um processo limpo que não possui consumo ou emissão de carbono no decorrer da reação. Essa rota pode ocorrer a temperatura ambiente ou elevadas, a depender da forma como se deseja realizar a quebra da estrutura da água. Os principais métodos que utilizam separação aquosa são decomposição térmica da água, fotoeletrolise, eletrolise, entre outros. Atualmente, os estudos veem sendo mais desenvolvidos utilizando o processo de eletrolise da água (CNI, 2022).

A eletrolise da água apresenta elevadas vantagens, pois é uma tecnologia estabelecida que gera zero emissão de gases do efeito estufa e que possui como coproduto o oxigênio. O principal desafio acerca da sua produção está relacionado a problemas de armazenamento e transporte do gás (Abdalla *et al.*, 2018; Kumar; Himabindu, 2019). Também é conhecida por ser um processo químico não espontâneo no qual ocorre a decomposição eletroquímica de um composto devido a existência de uma corrente elétrica que irá converter energia elétrica em energia química (Hamann, 2007). A célula eletrolítica representa a célula eletroquímica onde acontece a eletrolise e a condução de eletricidade. Em geral, o arranjo do sistema é composto por dois condutores eletrônicos (eletrodos) localizados em um mesmo compartimento com um condutor eletrolítico (eletrólito líquido ou sólido), onde uma

corrente elétrica irá passar pelo eletrólito com a presença dos íons (Ticianelli; Gonzalez, 2013; Atkins *et al.*, 2018; Bard *et al.*, 2022).

Um desenho esquemático de uma célula eletroquímica simplificada está representado na Figura 8, que mostra o sentido da corrente de elétrons, os dois eletrodos (ânodo e cátodo), uma ponte salina interligando a solução em cada recipiente.

Figura 8 – Representação de uma célula eletrolítica com dois compartimentos



Fonte: Autora (2023).

A eletrólise da água (ou aquosa) baseia-se no uso de energia elétrica para que ocorra a dissociação da água em hidrogênio e oxigênio, apresentando rendimento global de cerca de 95%. Sua descoberta por Nicholson e Carlisle (1800) envolve a liberação dos dois gases por meio do mecanismo de Grotthuss (1805) por salto protônico que conduz eletricidade em soluções ácidas (Ticianelli; Gonzalez, 2013).

Para separar a água de forma a obter energia – transformar a energia elétrica em química – ocorrem duas semirreações, sendo elas a evolução do hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction – HER*) no cátodo e a evolução de oxigênio (*Oxygen Evolution Reaction – OER*) no ânodo (Santos; Santos, 2005; Patil; Jagadale, 2020). Trata-se de uma reação não espontânea que precisa de uma fonte externa para conseguir gerar uma diferença de potencial maior que a que seria produzida pela

reação inversa (Atkins *et al.*, 2018). A Equação 6 representa a reação global da eletrólise da água:



Para que a reação aconteça, é necessário um adicional de potência para conseguir realizar a inversão da reação espontânea, chamada de sobrepotencial, que vai variar de acordo com o material do eletrodo. Por exemplo, uma folha de níquel apresenta um sobrepotencial de 350 mV e, portanto, é necessária uma diferença de potencial de 1,58 V para que a reação ocorra (Tang *et al.*, 2015).

A reação de dissociação da água em eletrólise pode ser descrita da seguinte forma: inicialmente, coloca-se água pura, ou uma solução aquosa, em uma cuba que será a célula eletrolítica; em seguida devem ser escolhidos os dois materiais para os eletrodos (ânodo e cátodo) que ficarão imersos; depois fecha-se o sistema e verifica-se se existem vazamentos ou não; por fim, aplica-se uma diferença de potencial suficiente para que possa ser observada a formação de bolhas nas superfícies dos eletrodos. Alguns parâmetros podem mudar, a depender do tipo de eletrolisador utilizado para realizar a reação, como o eletrólito, a temperatura e a pressão de operação (CNI, 2022).

Para calcular a quantidade em mols de produto formado, deve-se ter conhecimento da Lei de Faraday da eletrólise, que diz: “A quantidade de produto formado ou reagente consumido por uma corrente elétrica é estequiometricamente equivalente à quantidade de elétrons fornecidos.” Assim, deve ser levado em conta a quantidade de produto formada por uma dada quantidade de elétrons. Desse modo, a Equação 7 descreve a produção de um determinado produto eletrolítico (Atkins *et al.*, 2018):

$$Q = i \times t \quad ; \quad n = \frac{Q}{F} \quad (7)$$

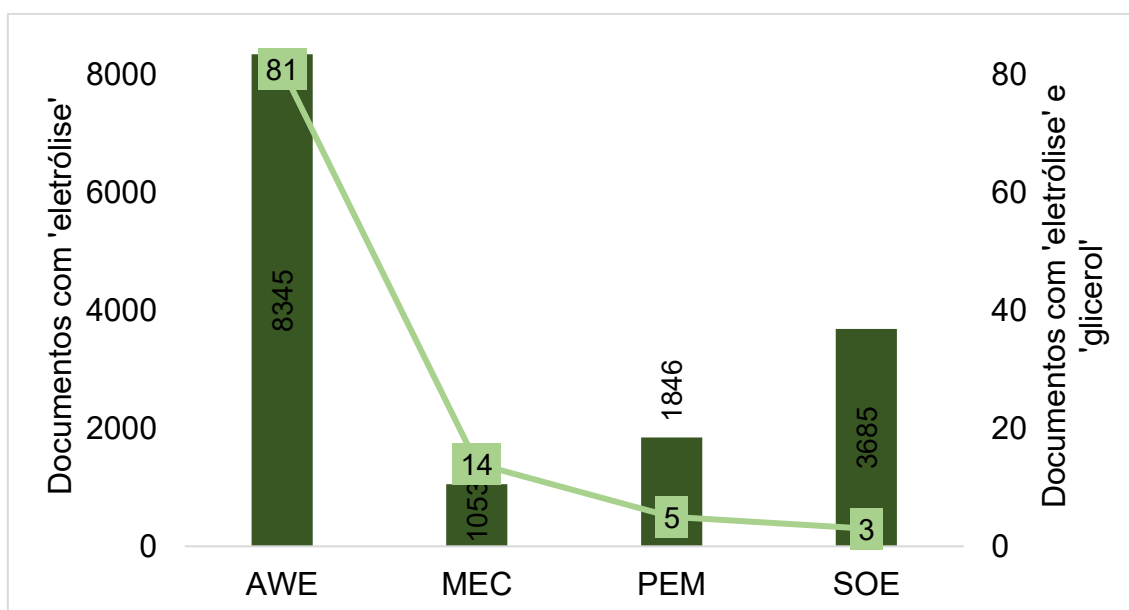
Em que a quantidade de eletricidade que passa pela célula eletrolítica (Q) é medida em Coulomb (C), a corrente (I) é medida em Ampère (A) e o tempo (t) é medido em segundos (s). Além disso, o número de mols (n) é encontrado dividindo Q pela constante de Faraday (F), no qual $F \approx 96485 \text{ s A mol}^{-1}$.

2.3.3 Tipos de Eletrolisadores

Para realizar a eletrólise da água, é necessário escolher primeiramente o tipo de eletrolisador que será utilizado. Existem quatro tipos, que são: alcalino (*Alkaline Water Electrolysis – AWE*), membrana de troca de prótons (*Proton Exchange Membrane – PEM*) e de óxido sólido (*Solid Oxide Electrolysis – SOE*). Todos podem ser utilizados para a obtenção dos gases hidrogênio e oxigênio a partir da água, mas a seletividade vai depender das condições operacionais. Além disso, recentemente surgiu um quarto tipo, que é a célula eletrolítica microbiana (*Microbial Electrolysis Cell – MEC*), entretanto ainda se encontra em avaliação dos seus parâmetros.

Um estudo bibliométrico de produção científica foi realizado neste trabalho para avaliar a diversidade do uso de glicerol no processo de eletrólise para os quatro tipos de eletrolisadores. Inicialmente, com uma pesquisa mais geral dos eletrolisadores comentados, de 14.929 trabalhos encontrados, 55,9% correspondem a trabalhos que contêm eletrolisadores alcalinos e evidencia seu protagonismo nos estudos. Posteriormente foi realizada uma pesquisa avaliando a presença do termo 'glicerol' em conjunto com 'eletrólise', gerando um resultado bastante inferior de pesquisa e evidenciando a relevância de se realizar mais trabalhos contendo esse tópico, ainda mais considerando a diminuição de resíduos industriais. Desse modo, a Figura 9 resume os principais trabalhos encontrados.

Figura 9 – Estudo comparativo bibliográfico dos diferentes tipos de eletrolisadores utilizando Scopus



Fonte: Scopus, 24/10/2023.

De forma a avaliar qualitativamente os diferentes tipos de eletrolisadores, algumas características experimentais devem ser consideradas para determinar a possibilidade de uso laboratorial ou industrial de acordo com as condições de operação exigidas. Por exemplo, para a realização da eletrólise de água a baixas temperaturas são usados normalmente os eletrolisadores alcalinos e PEM (Bessarabov *et al.*, 2016; CNI, 2022) e, devido ao maior número de pesquisas que possui essa conformação e as vantagens supracitadas, para esse trabalho foi definido que o eletrolisador alcalino seria o objeto de estudo, conseqüentemente será realizado um maior detalhamento e uso experimental. A Tabela 5 apresenta um resumo das principais vantagens e desvantagens para cada tipo de eletrolisador.

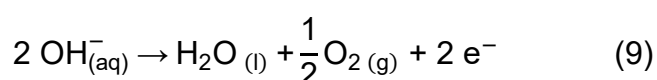
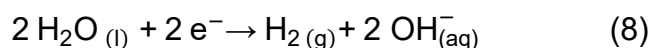
Tabela 5 – Vantagens e desvantagens dos eletrolisadores

	AWE	PEM	MEC	SOE
Vantagens	Tecnologia bem estabelecida	Altas densidades de corrente e pureza de gás	Requer pequena quantidade de tensão externa	Eficiência até 100%; termoneutro
	Catalisadores não nobres	Eficiência de alta tensão	Uso de águas residuais orgânicas	Eficiência > 100% (com vapor quente)
	Estabilidade a longo prazo	Boa faixa de carga parcial	pH neutro	Catalisadores não nobres
	Custo baixo relativo	Resposta rápida do sistema	Requer baixa entrada de tensão (0,2 – 0,8 V)	Operação em alta pressão
	Opera na faixa de megawatt (MW)	Design de sistema compacto	Alta pureza de H ₂ (com membrana separadora)	-
	Custo-benefício	Operação Dinâmica	-	-
Desvantagens	Baixas densidades de corrente	Alto custo de componentes	Em fase de desenvolvimento	Fase laboratorial
	Mistura de gases (grau de pureza)	Ambiente corrosivo ácido	Baixa taxa de produção de hidrogênio	Projeto de sistema volumoso
	Baixa faixa de carga parcial	Possível baixa durabilidade	Design complicado	Durabilidade (cerâmica frágil)
	Baixas pressões operacionais	Abaixo da faixa de megawatt (MW)	Alta resistência interna	Nenhuma informação de custo confiável
	Líquido corrosivo do eletrólito	-	Produção de CO ₂	-

Fonte: Adaptado de Carmo *et al.*, 2013; Kadier *et al.*, 2016; Kumar; Himabindu, 2019.

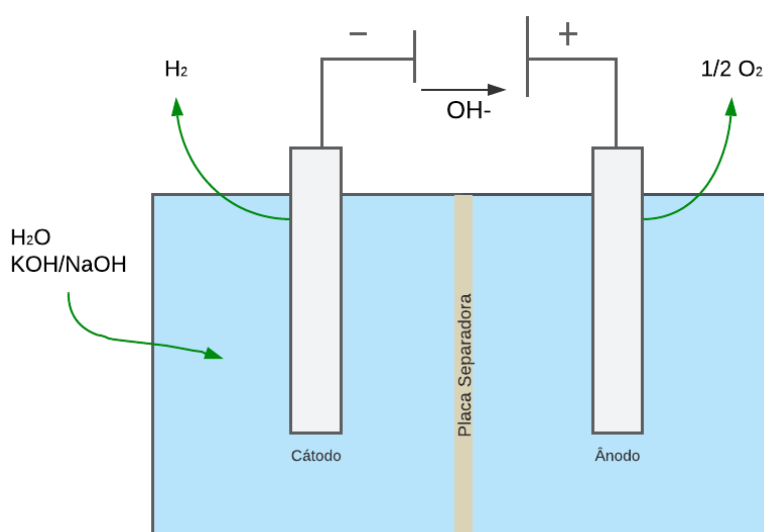
2.3.3.1 Eletrolisador Alcalino

Os eletrolisadores alcalinos contêm dois eletrodos imersos em uma solução básica, geralmente de hidróxido de potássio ou de sódio (Bessarabov *et al.*, 2016; Kumar; Himabindu, 2019). Constitui a tecnologia eletrolítica mais difundida em nível comercial mundialmente (Carmo *et al.*, 2013; Kumar; Himabindu, 2019). Os íons transportados durante a eletrólise são hidroxilas (OH^-) provenientes da base adicionada, que agem na dissociação da água conforme as equações 8 e 9:



A Figura 10 representa esquematicamente como funciona a célula eletrolítica para um eletrolisador alcalino. O hidrogênio será formado na superfície do cátodo, enquanto o oxigênio é formado no ânodo. É desejável o emprego de um diafragma ou placa separadora para garantir que os gases produzidos não se misturem; entretanto, a adição dessa peça costuma interferir na eficiência do processo, já que fornece uma barreira física para que possa ocorrer o fluxo de elétrons ao ser aplicada a tensão de operação.

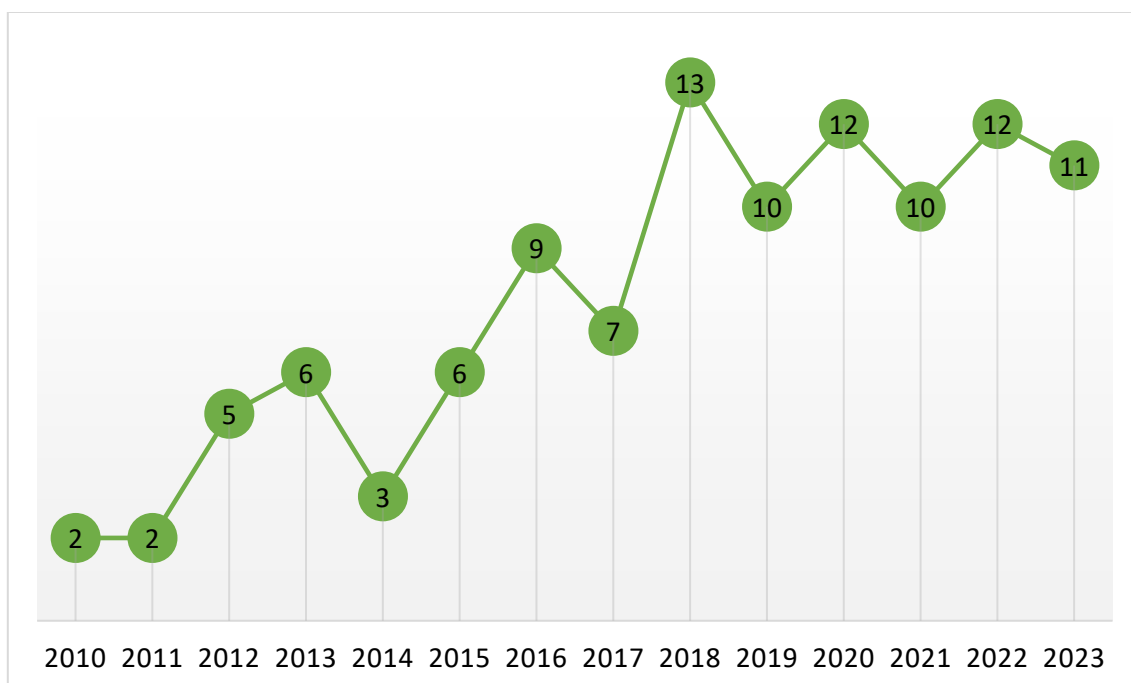
Figura 10 – Desenho esquemático de um eletrolisador alcalino



Fonte: Autora (2023).

Embora a principal função do eletrolisador alcalino seja para produção de hidrogênio, alguns trabalhos também estudam a parte da aplicação desse gás em processos. Por exemplo, Kim *et al.* (2023) estudou a produção de hidrogênio para aplicação na sintetização de amônia por meio de simulação, enquanto Rodríguez e Amores (2020) simularam e compararam experimentalmente uma célula alcalina para validação do modelo. Apesar de muitas pesquisas nessa área serem feitas fora do Brasil, em uma pesquisa bibliográfica realizada em outubro de 2023 utilizando a plataforma Bibliometrix foram encontrados 146 documentos que abordam uma eletrólise alcalina, com crescimento de publicação conforme mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Produção científica anual de eletrólise alcalina no Brasil



Fonte: Scopus, 24/10/2023.

2.3.4 Material dos Eletrodos

Na eletrólise da água, um dos principais componentes da célula além do eletrólito é o eletrodo, material comumente composto por um metal no cátodo e no ânodo, onde irão ocorrer a redução e oxidação dos compostos presentes na solução, sendo nesse caso de hidrogênio e oxigênio majoritariamente. Os materiais mais comumente usados são aço inoxidável e níquel para os eletrolisadores alcalino, sendo

alguns outros materiais também empregados por deposição nesses metais. Alguns exemplos de outros trabalhos estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Tipos de materiais de eletrodo

Autores	Material dos Eletrodos
<i>Kumar; Himabindu, 2019</i>	Materiais de Níquel
<i>Shi et al., 2021</i>	Titânio revestido com TaOx/IrOx
<i>Lyu et al., 2022</i>	Níquel / Aço Inoxidável
<i>Chauhan; Ahn, 2023</i>	Aço Inoxidável 316L / Grafite
<i>He et al., 2023</i>	Níquel

Fonte: Autora (2023).

O aço inoxidável 316L faz parte da subcategoria de aços inoxidáveis austeníticos e é uma liga composta principalmente por ferro e cromo e pode conter níquel (Ettfagh; Guo, 2018). Por ter altas concentrações de cromo e níquel e baixas concentrações de carbono, é uma liga que possui alta resistência à corrosão e ductilidade (Silva; Fonseca; Santos, 2020). Apesar das vantagens em comparação a outros tipos de aço com maiores teor de carbono e ferro, a presença de outros compostos ocasiona em uma maior degradação do aço se comparado a outros eletrodos, como o de níquel e, portanto, busca-se utilizá-lo em vez de uma liga metálica.

Além disso, por possuir maior pureza quando adquirido comercialmente, o níquel é idealmente mais utilizado em comparação ao aço principalmente devido à ausência de carbono em sua estrutura, garantindo que não ocorram reações secundárias que possam gerar CO, CO₂ ou outros gases em decorrência do uso de um eletrodo com carbono presente em sua liga. A principal desvantagem quando comparado os dois está relacionada ao valor mais elevado para uma folha de níquel puro, porém possui um melhor custo-benefício se for necessário ser empregado em um sistema sustentável para evitar emissão de gases poluentes, sendo mais barato que outros metais como platina.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Os materiais necessários para realização da eletrólise são divididos em: Eletrodo: folha de níquel; Eletrólito de suporte: hidróxido de potássio (KOH) e glicerina; Coletor de gás: bolsa de coleta de folha multilaminada inerte Supelco™. As especificações dos materiais estão descritas na Tabela 7.

Tabela 7 – Especificações dos materiais utilizados

Material	Fornecedor	Informações Adicionais
Folha multilaminada inerte Supelco™	Sigma-Aldrich	Volume: 600 mL; Material: folha de alumínio (metalizado), polietileno, nylon
Folha de níquel	Sigma-Aldrich	CAS: 7440-02-0; Espessura: 0,125 mm; Densidade: 8,9 g/mL; Pureza ≥ 99,9%
Hidróxido de Potássio	NEON	CAS: 1310-58-3; Pureza: 85,5%
Glicerina P.A.	NEON	CAS: 56-81-5; Pureza: 99,9%

Fonte: Autora (2023).

3.2 Preparação da Água Residual de Biodiesel Sintética

A água residual do biodiesel apresenta uma série de substâncias em sua composição, dentre elas, KOH, ácidos graxos livres, sabões, glicerol etc. Desse modo, para realizar os experimentos laboratoriais com maior controle de variáveis, foi estimada e fabricada uma água residual sintética utilizando água, glicerina pura comercial e hidróxido de potássio como catalisador básico de modo a simular a água que seria obtida pela produção do combustível com as principais substâncias encontradas.

Para encontrar a concentração adequada para cada um, utiliza-se a relação estequiométrica para a produção de biodiesel, na qual a razão molar é 1:1 (triglicerídeo : glicerol), como mostrado na Figura 5. Considerando a massa molar média de um triglicerídeo como sendo $873,32 \text{ g mol}^{-1}$ e a massa molar de glicerol 92 g mol^{-1} , foi considerado a massa inicial de 100 g de triglicerídeo como base, gerando 10,53 g de glicerol.

Após encontrar o teor de glicerol, foi realizado o cálculo para quantidade de catalisador. A porcentagem de catalisador foi de 1% m/m em relação a massa de óleo, adaptada de Figueredo (2019), utilizando a Equação 10:

$$m_{\text{cat}} = \frac{\%_{\text{cat}} \times m_{\text{óleo}}}{\text{pureza}_{\text{cat}} \times 100} \quad (10)$$

Usando os valores de entrada já descritos, foi encontrado um valor em massa de 1,18 g de hidróxido de potássio (KOH), equivalente a aproximadamente 0,07 mol L⁻¹.

Por fim, para encontrar a quantidade de água necessária, foi utilizada a relação para cada litro de biodiesel são necessários 3 litros de água para lavagem do mesmo (Boni *et al.*, 2007). Considerando que o óleo de soja foi o triglicerídeo utilizado, na reação de produção de biodiesel com rendimento de 100% são formados 10,53 g de glicerol e, conseqüentemente, 89,47 g de biodiesel, que equivale aproximadamente a 100 mL, considerando que a densidade do biodiesel de soja é aproximadamente 0,872 g mL⁻¹. Pela estequiometria final, são demandados aproximadamente 300 mL de água.

Resumidamente, a água residual sintética irá conter proporcionalmente 1,18 g de KOH, 300 mL de água e 10,53 g de glicerol (equivalente a um teor de 3,5% de glicerol).

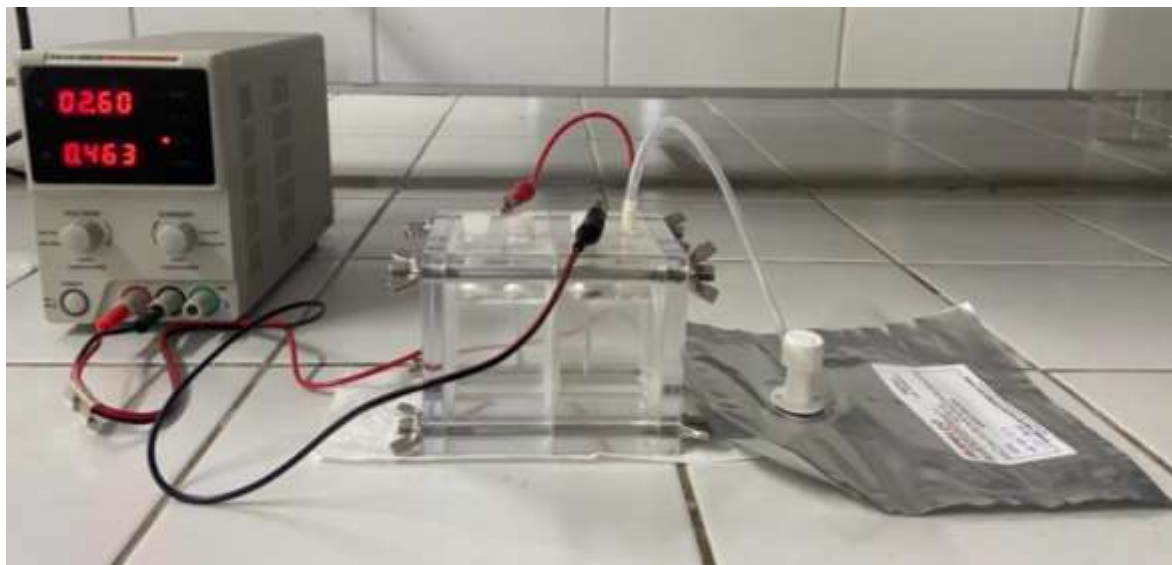
3.3 Eletrolisador Alcalino

Para a montagem da célula eletrolítica onde serão realizados os experimentos, foi utilizada uma célula de material acrílico, de dimensões 9 x 9 x 11,5 cm e com volume útil de 250 mL para adição dos eletrólitos e eletrodos. O fornecimento de energia foi proveniente de uma fonte de alimentação regulável DC (marca HIKARI, modelo HF-3205S), monitorando-se a tensão (V) e a corrente (A) da reação.

Na Figura 12 está apresentada a célula montada com a fonte utilizada. O gás de saída foi acoplado ao coletor de gás para posterior análise, sendo inicialmente colocado em um medidor de fluxo para medição da vazão. O polo negativo (em preto) da fonte foi ligado no cátodo, onde é produzido o hidrogênio, e o polo positivo (em vermelho) foi ligado no ânodo, produzindo oxigênio. Inicialmente os gases não foram

separados, mas podem ser posteriormente por uma divisória de acrílico com abertura inferior para garantir contato entre a solução.

Figura 12 – Sistema do eletrolisador alcalino



Fonte: Autora (2023).

A fim de padronizar as demais condições variáveis (solução eletrolítica), a tensão aplicada foi fixada em todos os experimentos para 2,6 V. Esse valor foi baseado a partir de referências da literatura (Zeng; Zhang, 2010; Palhares *et al.*, 2018) e costuma depender de fatores como o tipo de reação e o material escolhido para o eletrodo, que determina o sobrepotencial necessário a ultrapassar, sendo nesse caso equivalente a uma diferença de potencial final de 1,58 V, considerando o níquel como eletrodo e a reação de separação da água por eletrólise.

3.3.1 Solução Eletrolítica

Inicialmente, as soluções eletrolíticas foram divididas em seis tipos para realização de experimentos com diferentes condições. A solução eletrolítica tem como base o eletrolisador escolhido, o alcalino. A partir da primeira escolha de eletrólito os outros foram definidos com variações para tentar aumentar a eficiência do processo.

Com a definição do hidróxido de potássio dissolvido em água destilada como eletrólito principal e de acordo com o sistema de trabalho e com alguns artigos encontrados na literatura (Wang *et al.*, 2022; Attia *et al.*, 2023), foi utilizada uma

concentração base inicial de 1 mol L^{-1} e 2 mol L^{-1} como forma de avaliar a melhora do processo. Além disso, com a concentração de glicerol encontrada na água residual calculada anteriormente, foi tomado como base os 3,5% e, a fim de avaliar seu comportamento na eletrólise em conjunto com o eletrólito previamente definido, foram realizados também testes com a concentração de glicerol a 5,0%, para avaliar se o acréscimo na quantidade já presente na água residual contribui para a formação de hidrogênio. Em resumo, as soluções foram definidas pela seguinte forma:

- $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + água residual com glicerol a 3,5%
- $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + água residual com glicerol a 5,0%
- $\text{KOH } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{KOH } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ + água residual com glicerol a 3,5%
- $\text{KOH } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ + água residual com glicerol a 5,0%

O pH encontrado para as amostras foi igual a 14, devido ao alto caráter básico do hidróxido. Os testes de caracterização do gás de saída foram feitos de acordo com os melhores resultados obtidos nos seis experimentos, como forma de avaliar a produção com maiores e menores quantidades de glicerol e hidróxido de potássio.

3.3.2 Material dos Eletrodos

O material escolhido para os eletrodos foi a folha de níquel puro adquirido pela Sigma-Aldrich®. Os eletrodos de níquel usados foram recortados de modo a encaixarem de acordo com o tamanho da célula eletrolítica, no formato retangular para ter uma área útil de 8 cm^2 ($4 \times 2 \text{ cm}$) equivalente a superfície que estará em contato com a solução e na qual efetivamente irá ocorrer a reação. Para a realização de todos os experimentos não foi realizado um pré-tratamento, sendo utilizado a folha pura.

3.4 Caracterização dos Eletrodos

Os eletrodos foram caracterizados físico-quimicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por cronoamperometria e por voltametria cíclica para

determinar possíveis alterações ao se realizar a eletrólise com pH elevado e adição de glicerol.

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos eletrodos antes e depois de ensaios de eletrólise foi feita através do microscópio eletrônico de varredura (MEV), que é um equipamento utilizado para captar imagens com alta resolução e ampliação para observar possíveis alterações na superfície. Ao todo foram feitas imagens para 6 amostras do eletrodo:

- Folha de níquel antes da reação;
- Folha de níquel após eletrólise alcalina com 1 mol L^{-1} de KOH;
- Folha de níquel após eletrólise com a água residual (glicerol a 3,5% p/p);
- Folha de níquel após eletrólise alcalina com 1 mol L^{-1} de KOH e água residual (glicerol a 3,5% p/p);
- Folha de níquel após eletrólise alcalina com 2 mol L^{-1} de KOH e água residual (glicerol a 3,5% p/p);
- Folha de níquel após eletrólise alcalina com 1 mol L^{-1} de KOH e água residual com acréscimo de glicerina (total de 5% p/p).

Os testes foram realizados e comparados para um recorte do eletrodo de 1×1 cm e com as seguintes condições experimentais: ampliação: $50 \mu\text{m}$; magnificação: 1.500x; tensão: 20 kV.

3.4.2 Voltametria Cíclica

A configuração utilizada para os ensaios de voltametria cíclica foi a de uma célula eletroquímica com três eletrodos, sendo eles:

- Eletrodo de trabalho: Folha de Níquel
- Eletrodo de referência: Hg/HgO/OH⁻ (KOH 1 mol L^{-1})
- Eletrodo auxiliar (contra-eletrodo): Platina

O principal objetivo do contra eletrodo é permitir a passagem da corrente elétrica de modo a completar o circuito elétrico, pois ele fornece uma superfície onde ocorrem reações secundárias que não interferem na análise eletroquímica do eletrodo de trabalho. Para conseguir informações qualitativas relacionada ao processo eletroquímico, a técnica utilizada foi da voltametria cíclica, capaz de indicar informações sobre a cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e da termodinâmica de processos redox (Bard *et al.*, 2022).

Os experimentos foram realizados como forma de avaliar possível desgaste do eletrodo após realizar série de reações e conduzidos utilizando um Autolab potenciostato/galvanostato (modelo PGSTAT302N). Assim, os voltamogramas se procederam em solução de KOH 1 mol L⁻¹ sem agitação e obtidos utilizando uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, variando uma faixa de potencial de 0 a -2,6 V.

3.4.3 Cronoamperometria

A cronoamperometria trata-se de um experimento semelhante aos experimentos feitos em bancada, fixando um valor de tensão. Com isso, foram realizados testes comparando o comportamento da corrente utilizando um Autolab potenciostato/galvanostato (modelo PGSTAT302N). Os gráficos obtidos dos testes de cronoamperometria foram feitos para quatro intervalos de tensão aplicada:

- Intervalo 1: 0 – 2,0 V
- Intervalo 2: 0 – 2,2 V
- Intervalo 3: 0 – 2,4 V
- Intervalo 4: 0 – 2,6 V

Os experimentos foram realizados para duas condições de solução sem agitação: KOH 1 mol L⁻¹ e KOH 1 mol L⁻¹ com adição da água residual com glicerol a 3,5% para avaliar o efeito da glicerina na reação. A área do eletrodo utilizada foi de aproximadamente 0,38 cm².

Em comparação com a célula eletrolítica dos experimentos de bancada, o sistema utilizado na cronoamperometria foi montado na mesma configuração com três eletrodos descrita na Voltametria Cíclica.

3.5 Quantificação do Hidrogênio

A quantificação do gás hidrogênio formado a partir da eletrólise da água foi por meio da análise de cromatografia a gás (490 Micro GC, *Agilent Technologies*) com Detector de Condutividade Térmica (TCD), que compara a condutividade térmica dos gases em questão com um gás de arraste injetado no equipamento, sendo nesse caso o nitrogênio. Pela Tabela 8 é possível analisar que a condutividade do hidrogênio é mais de 7 vezes superior à do nitrogênio, sendo então observado um pico de gás ao fazer a injeção do gás produzido no cátodo da eletrólise.

Tabela 8 – Condutividade térmica dos gases

Gás	Condutividade Térmica (mW m ⁻¹ K ⁻¹)
Ar	26,4
Hidrogênio	186,6
Nitrogênio	25,9
Oxigênio	26,5

Fonte: Adaptado de Huber, 2011.

Para aplicação dos gases no cromatógrafo foi realizada a diluição de todas as amostras coletadas em 30 minutos de experimento em 20 mL de nitrogênio puro. As condições de análise para realizar a cromatografia a gás (CG) no equipamento estão especificadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Especificações para análise de cromatografia a gás

Parâmetro	Condição
Temperatura do injetor	70 °C
Temperatura da coluna	50 °C
Temperatura da linha de amostra	30 °C
Pressão da coluna	10 psi
Tempo de injeção	10 ms
Gás portador	N ₂

Fonte: Autora (2023).

3.6 Eficiência do Eletrolisador

Para determinar se o processo eletrolítico está ocorrendo conforme esperado, calcula-se a eficiência do eletrolisador. Realizando adaptações para o sistema deste trabalho na equação encontrada por Ahmad e Shenawy (2006), a eficiência aparente pode ser encontrada pela aplicação da Equação 11:

$$\eta_{\text{eletrolisador}} = \frac{v \times E}{V \times i} \quad (11)$$

Em que v é a vazão de gases em mL s^{-1} , E é o valor calorífico do hidrogênio em J mL^{-1} , V é a tensão elétrica em volts e i é a corrente elétrica em ampère.

Sabendo que tensão aplicada é de 2,6 V, pode-se calcular E com o poder calorífico de $141,9 \text{ MJ kg}^{-1}$ e a massa específica do hidrogênio de $0,0899 \text{ kg m}^{-3}$, mostrado na Equação 12:

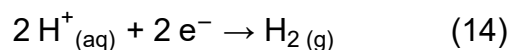
$$E = 141,9 \times 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \times 0,0899 \times 10^6 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^3} = 12,76 \frac{\text{J}}{\text{mL}} \quad (12)$$

Assim, a eficiência pode ser calculada juntando os resultados das equação 11 e 12, gerando a Equação 13:

$$\eta_{\text{eletrolisador}} = \frac{v \times 12,76}{2,6 \times i} = \frac{4,91 \times v}{i} \quad (13)$$

3.7 Rendimento de hidrogênio

Para realizar o cálculo do rendimento de gás hidrogênio formado e obter uma comparação do valor obtido experimentalmente com o teórico, utiliza-se um trabalho como base (Silva, 2017). Inicialmente, no processo de formação de hidrogênio pode ser representado de acordo com a Equação 14:



A 1ª Lei de Faraday diz que a quantidade de um elemento depositado durante a eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade que passa pela célula eletrolítica. Assim, pode ser representada pela Equação 7 já mostrada:

$$Q = i \times t \quad (7)$$

Além da 1ª Lei, a constante de Faraday (F) informa a quantidade de carga elétrica presente para cada mol de elétrons e tem valor igual a 96.485 C mol⁻¹ e pela Equação 14 sabe-se que são formados 2 mol de elétrons.

Por último, para calcular o volume molar de gás nas condições de temperatura e pressão ambientes (25 °C e 1 atm) utiliza-se a lei dos gases ideais e a constante dos gases (R = 0,082 atm L K⁻¹ mol⁻¹), mostrada na Equação 15:

$$P \times V = n \times R \times T \rightarrow V_N = \frac{R \times T}{P} = \frac{0,082 \times 298}{1} = 24,436 \text{ L mol}^{-1} \quad (15)$$

Pelas equações 12 a 14 é possível calcular o volume teórico de H₂ de acordo com a corrente gerada para cada processo, pela relação descrita na Equação 16:

$$V_{\text{H}_2 \text{ teórico}} = \frac{Q \left(\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right) \times V_N \left(\frac{\text{mL}}{\text{mol}} \right)}{F \text{ (C)}} = \frac{Q \times 24.436}{192.970} \text{ mL} \quad (16)$$

Com isso, para calcular o rendimento de hidrogênio (γ), utiliza-se a Equação 16 para cálculo do volume teórico e a análise da cromatografia para o volume real obtido. Por fim, aplica-se os dois valores na Equação 17:

$$\gamma = \frac{V_{\text{H}_2 \text{ real}}}{V_{\text{H}_2 \text{ teórico}}} \quad (17)$$

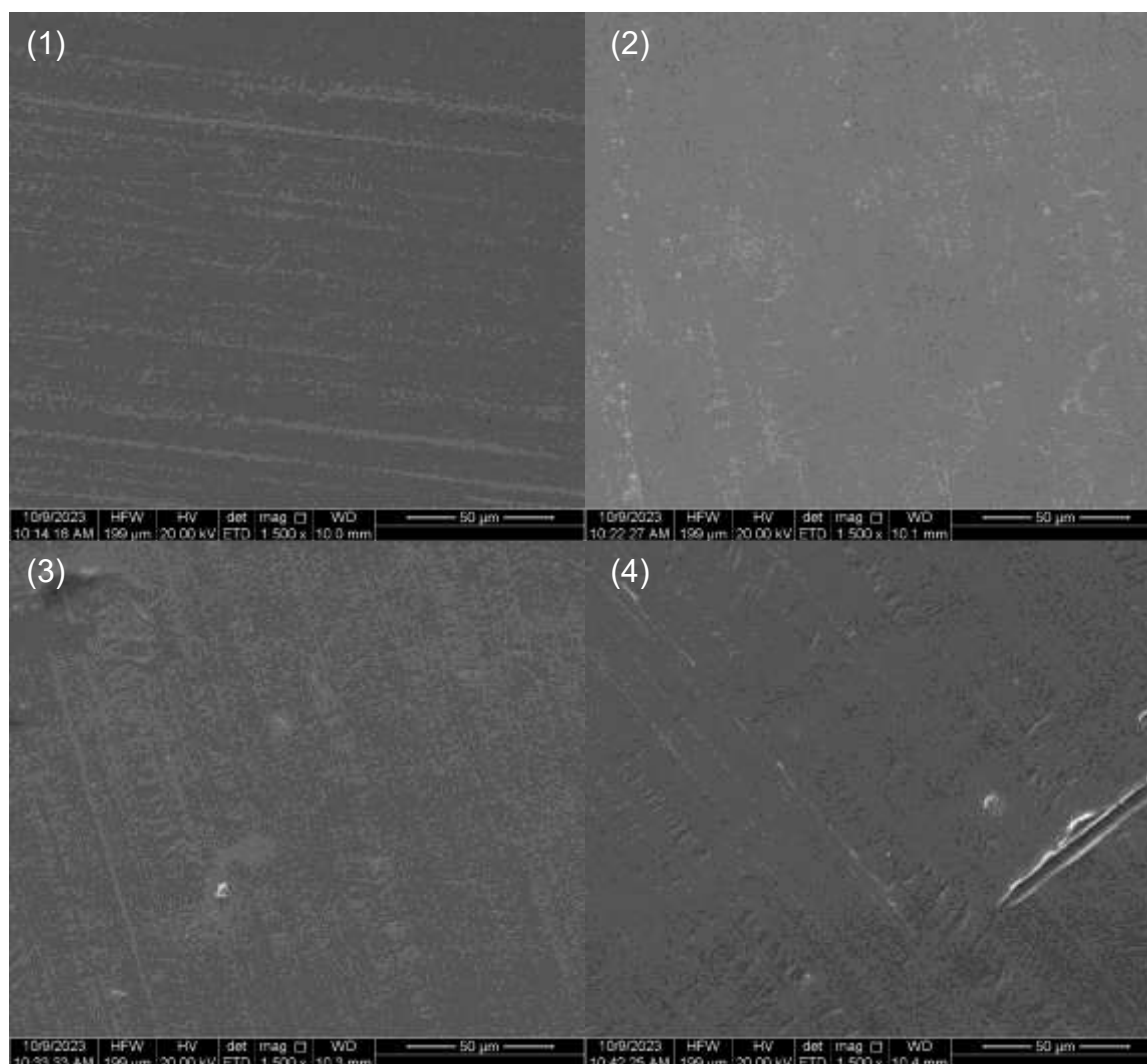
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

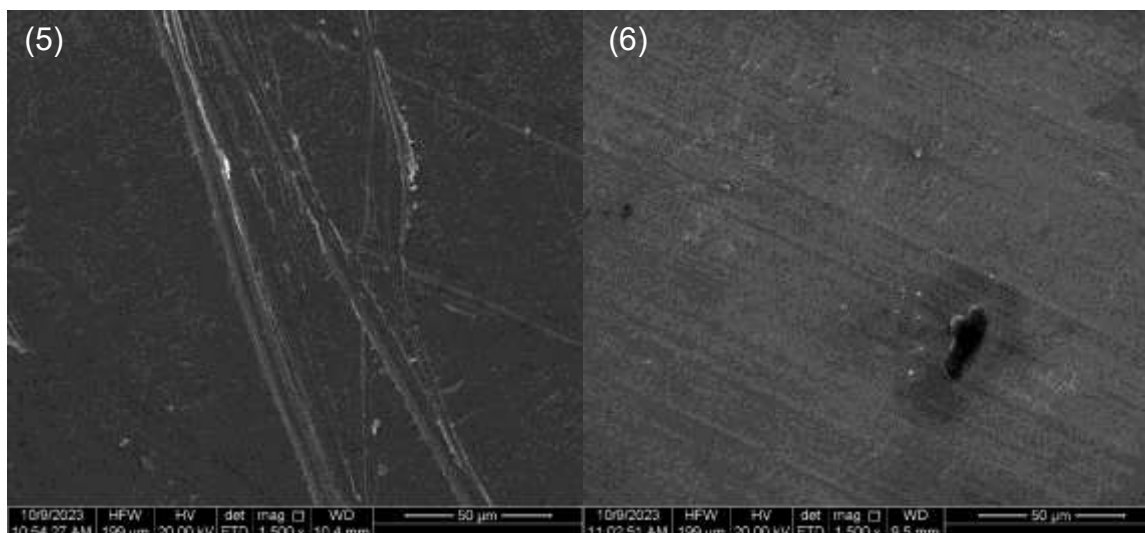
4.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível avaliar os desgastes ocasionados pela realização de 3 ciclos reacionais dos experimentos de acordo com as condições da solução eletrolítica, conforme mostrado na Figura 13.

Comparando as imagens (2) a (6) da Figura 13 em com a primeira foto obtida pode-se observar que ocorreu desgaste na superfície do eletrodo proveniente das reações de eletrólise, sendo mais evidente quanto maior for a concentração de catalisador e glicerol. Um dos motivos para isso acontecer é a formação de coprodutos na superfície do eletrodo durante a reação, podendo ser formados pela oxidação do níquel ou por compostos ácidos provenientes da decomposição do glicerol.

Figura 13 – MEV das superfícies dos eletrodos de folha de níquel





Legenda: (1) Níquel virgem; (2) Níquel após eletrólise com solução KOH 1 mol L⁻¹; (3) Níquel após eletrólise com solução de água residual (glicerol 3,5%); (4) Níquel após eletrólise com solução KOH 1 mol L⁻¹ + glicerol 3,5%; (5) Níquel após eletrólise com solução KOH 2 mol L⁻¹ + glicerol 3,5%; (6) Níquel após eletrólise com solução KOH 1 mol L⁻¹ + glicerol 5%.

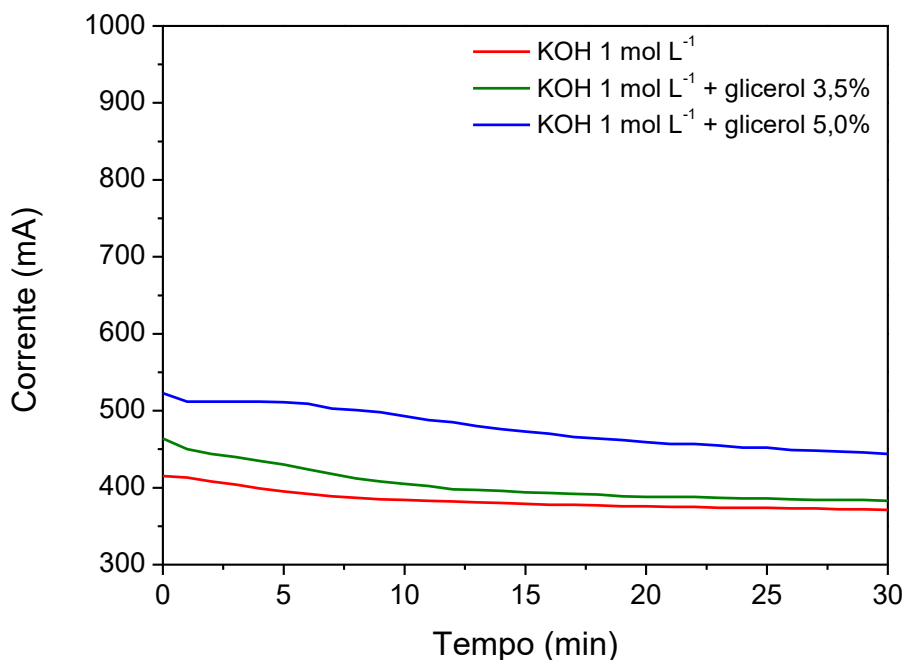
Fonte: Autora (2023).

4.2 Experimentos de cronoamperometria

Todos os experimentos foram executados nas mesmas condições laboratoriais de pressão e temperatura ambientes (1 atm e 25 °C) e tensão aplicada fixa de 2,6 V, transcorridos em um tempo de 30 minutos (1800 s) e com duas replicadas. Para medição desses testes, deve-se considerar que a área do eletrodo é de 8 cm².

O primeiro experimento na célula eletrolítica foi realizado, com a tensão fixa, para avaliar a curva da corrente ao longo do tempo. Na Figura 14 os ensaios foram feitos com a solução eletrolítica para uma concentração 1 mol L⁻¹ de KOH e posteriormente adicionado a água residual, com concentrações de 3,5% e 5,0% de glicerol. À medida que é adicionada a água residual e aumentada a concentração de glicerol, nota-se que há um aumento da corrente, sendo os maiores valores encontrados na solução eletrolítica de 1 mol L⁻¹ de KOH + 5% de glicerol. É possível observar que nos três testes o comportamento da curva é semelhante, no qual o valor é mais alto no início e decai até ficar mais estável. Os testes foram realizados no período de 30 minutos e foi possível observar que foi alcançado um patamar pela constância dos valores no final da medição e que à medida que a concentração de glicerol é aumentada, tem-se um maior valor de corrente.

Figura 14 – Curva da corrente experimental obtida com 1 mol L⁻¹ de KOH e com adição de água residual a -2,6 V

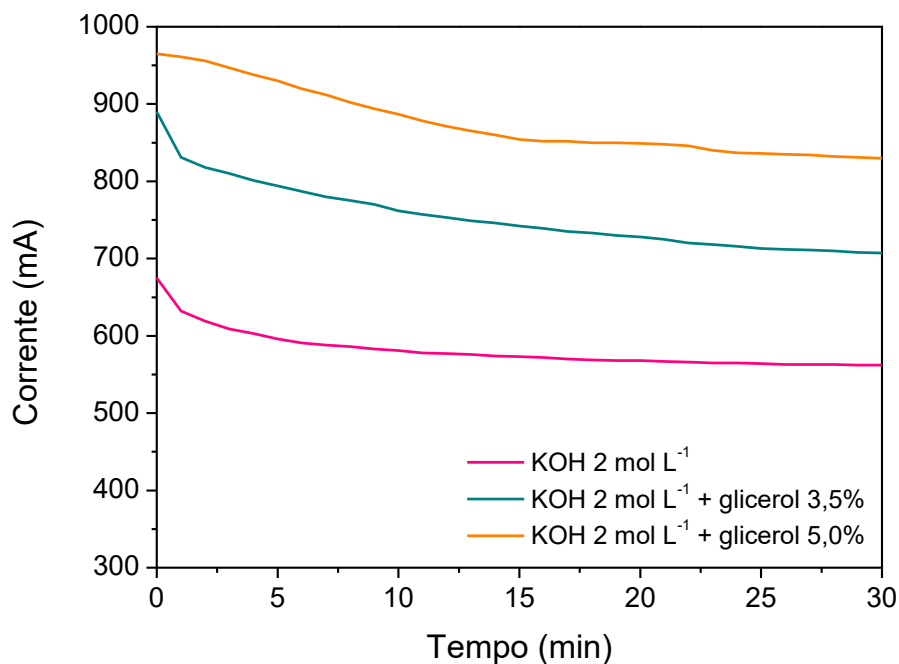


Fonte: Autora (2023).

Na Figura 15 foram feitos experimentos com a solução eletrolítica com uma concentração 2 mol L⁻¹ de KOH e adicionado a água residual, com concentrações de 3,5% e 5,0% de glicerol, semelhante ao realizado anteriormente, com acréscimo de eletrólito. Analisando o gráfico é possível comparar o mesmo comportamento da Figura 14 de que a corrente irá aumentar junto com a adição de glicerol, com um salto considerável de aumento da solução apenas com 2 mol L⁻¹ de KOH para as demais. Assim, observou-se que, para a solução com maior quantidade de glicerol (5,0%) obteve-se uma corrente mais elevada que as demais, com valores iniciais próximos a 1 A.

Comparando os dois gráficos das Figuras 14 e 15, conclui-se que, com base nesse parâmetro, o resultado mais satisfatório foi encontrado para a solução com concentração 2 mol L⁻¹ de KOH e glicerol a 5,0%.

Figura 15 – Curva da corrente experimental obtida com 2 mol L^{-1} de KOH e com adição de água residual a $-2,6 \text{ V}$

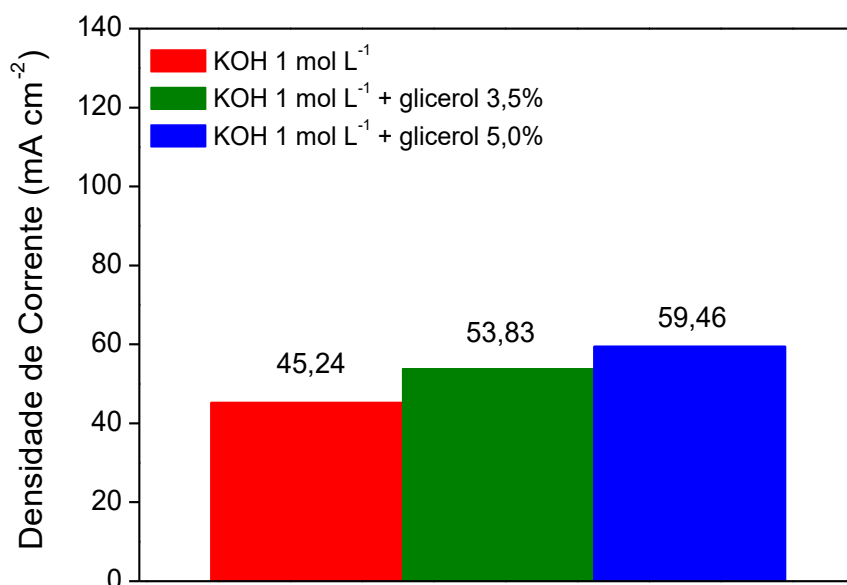


Fonte: Autora (2023).

4.3 Efeito da Densidade de Corrente

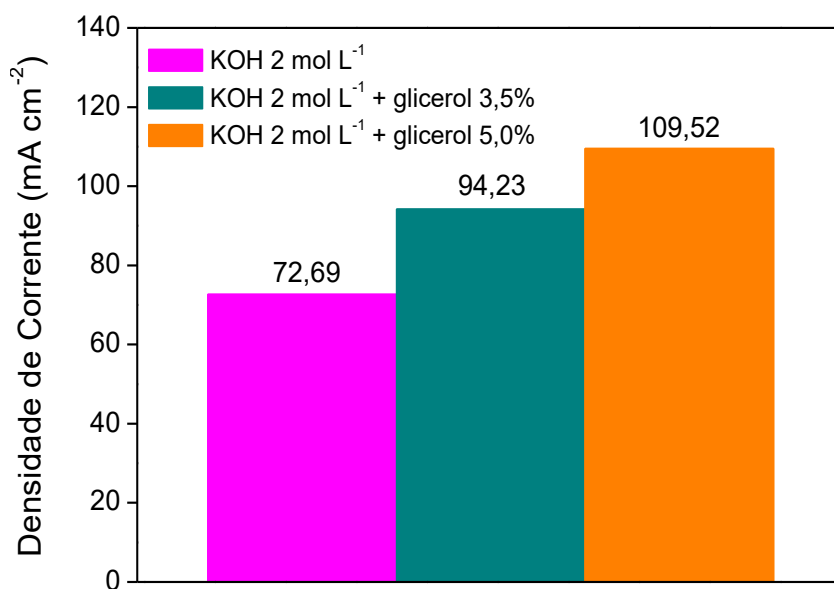
Com base nos gráficos gerados de corrente por tempo, foram calculadas as médias de corrente para cada experimento e, dividindo pela área do eletrodo, encontrada a média dos valores de densidade de corrente equivalente. Para os valores de densidade de corrente (j) nos testes com 1 mol L^{-1} de KOH e com acréscimo da água residual na Figura 16 pode-se notar mais concretamente o aumento da densidade à medida que a concentração de glicerol é aumentada, como também é possível observar na Figura 17, para os experimentos com 2 mol L^{-1} de KOH. Esse comportamento deve-se ao fato de aumento de disponibilidade de hidrogênio presente na molécula de glicerina, que contribui para a formação das moléculas gasosas formadas no processo de eletrólise. Assim, o experimento que mais corrobora com a formação do gás de interesse é o com solução eletrolítica de 2 mol L^{-1} de KOH com 5,0% de glicerol, com valores de densidade de corrente igual a $109,52 \text{ mA cm}^{-2}$.

Figura 16 – Densidade de corrente experimental obtida com 1 mol L⁻¹ de KOH e com adição de água residual a -2,6 V



Fonte: Autora (2023).

Figura 17 – Densidade de corrente experimental obtida com 2 mol L⁻¹ de KOH e com adição de água residual a -2,6 V



Fonte: Autora (2023).

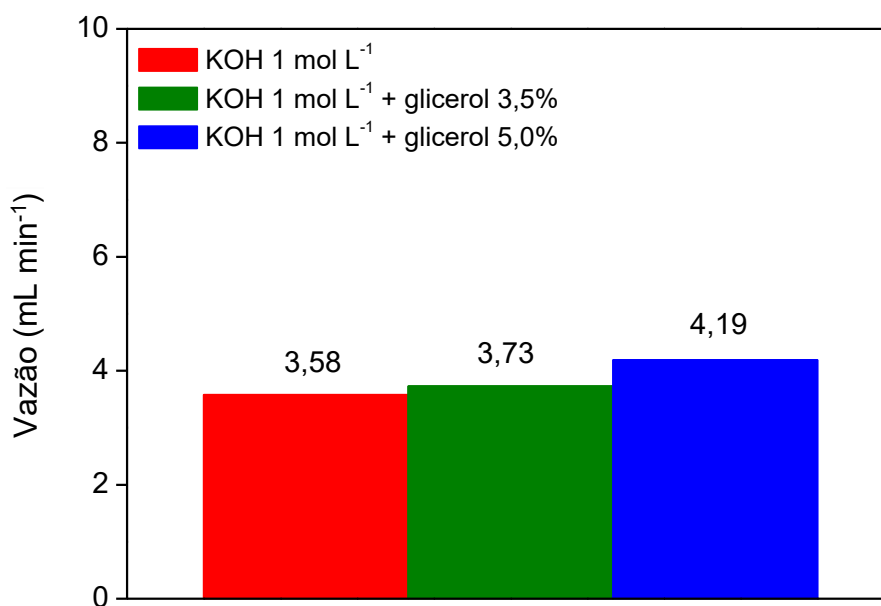
Em resumo, pelos resultados encontrados com as Figuras 14 a 17 é possível evidenciar que tanto o aumento de glicerol como o de eletrólito (KOH) são responsáveis pelo aumento da corrente gerada e consequentemente da densidade de

corrente. A adição do subproduto de biodiesel irá contribuir para a formação de outros gases, como gás carbônico, e deve ser considerado para validar o aumento de eficiência do processo considerando a produção de gás hidrogênio, que será feita através das análises de cromatografia posteriormente.

4.4 Medição da Vazão de Gás

A primeira resposta analisada foi relacionada ao valor da vazão de gás de saída, nesse caso uma mistura de todos os gases produzidos e coletados na bolsa para análise posterior no cromatógrafo a gás (CG). Os resultados foram encontrados através de uma média de experimentos realizados. Na Figura 18 foram analisadas as soluções com 1 mol L^{-1} de KOH e água residual com glicerol a 3,5% e 5,0%. Percebe-se pelo gráfico que a adição de glicerol não foi tão significativa para o aumento da vazão, com valores próximos.

Figura 18 – Medição da vazão de gás experimental obtida com 1 mol L^{-1} de KOH e com adição de água residual a -2,6 V.



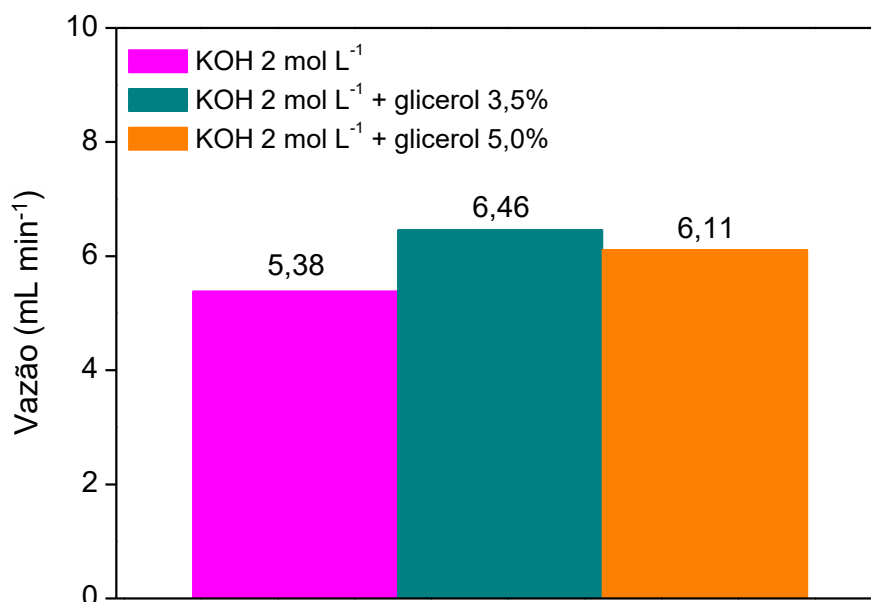
Fonte: Autora (2023).

A temperatura ambiente do processo e a utilização de níquel puro como eletrodo contribuem no processo de formação de hidrogênio por reforma eletroquímica do glicerol, já que outros subprodutos além do CO₂ dificilmente são formados sem a

elevação da temperatura da reação e a característica do eletrodo de níquel não favorece a formação de outros gases.

Na Figura 19 para as reações com 2 mol L^{-1} de KOH e água residual com 3,5% e 5,0% de glicerol observa-se que o aumento da quantidade de glicerol foi positivo para a concentração intermediária, mas não para a de 5,0%. Tal fato pode ter decorrência de que a estrutura do eletrolisador pode ser um impeditivo para as situações com maiores concentrações, já que quanto mais eletrólito e glicerol presente na solução, maior o desgaste dos componentes da eletrólise, podendo ser observado num maior decaimento das curvas experimentais apresentadas nas Figuras 14 e 15 com concentração de 5,0% de glicerol.

Figura 19 – Medição da vazão de gás experimental obtida com 2 mol L^{-1} de KOH e com adição de água residual a $-2,6 \text{ V}$.



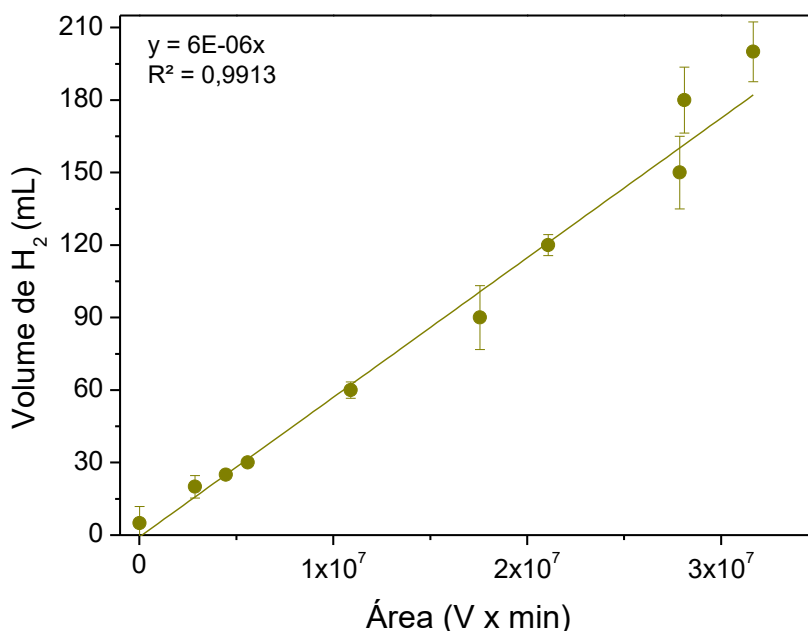
Fonte: Autora (2023).

Com isso, deve-se atentar a um valor limite de glicerol e KOH presentes na solução para que o processo possua um rendimento satisfatório dentre os resultados mostrados. Comparando as Figuras 20 e 21, conclui-se que o resultado mais adequado encontrado, onde tem-se uma maior vazão de gases, é para a solução de 2 mol L^{-1} de KOH com 3,5% de glicerol, com um valor de $6,46 \text{ mL min}^{-1}$.

4.5 Análise por Cromatografia a Gás

Para realização da análise cromatográfica, inicialmente foi realizada uma curva de calibração para leitura do hidrogênio das amostras, com diluições de diferentes volumes do gás puro, descrito na Figura 20. Depois de plotado os pontos, uma linha de tendência linear foi traçada para encontrar a equação da reta. Os volumes diluídos de gás para formação da curva foram 5, 20, 25, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 200 mL. Após a montagem do gráfico, foram realizadas as leituras das amostras de gases coletados da análise experimental. Pode-se observar pelas barras de erros que a curva está mais bem adaptada para volumes inferiores a 150 mL.

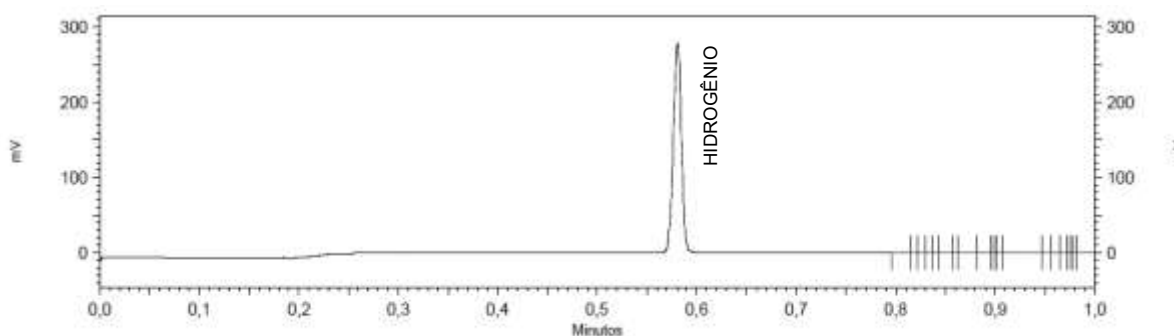
Figura 20 – Curva de calibração para gás hidrogênio com barra de erros



Fonte: Autora (2023).

A Figura 21 ilustra um dos cromatogramas obtidos para a solução eletrolítica de 2 mol L⁻¹ de KOH com 5,0% de glicerol, onde foi possível obter o volume de H₂ produzido que foi encontrado pela integração da área do pico observado e posteriormente calculado pela equação da reta encontrada na Figura 20. O tempo de retenção do gás na coluna cromatográfica foi de aproximadamente 0,58 min para todos os testes. Os demais cromatogramas estão anexados no Apêndice.

Figura 21 – Cromatograma para gás hidrogênio com solução 2 mol L⁻¹ de KOH com 5,0% de glicerol

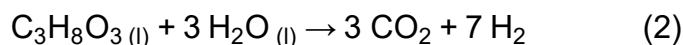


Fonte: Autora (2023).

Além do hidrogênio, foi realizado também a cromatografia para tentar detectar CO₂, entretanto não foi identificada a presença de outro pico pelos métodos utilizados.

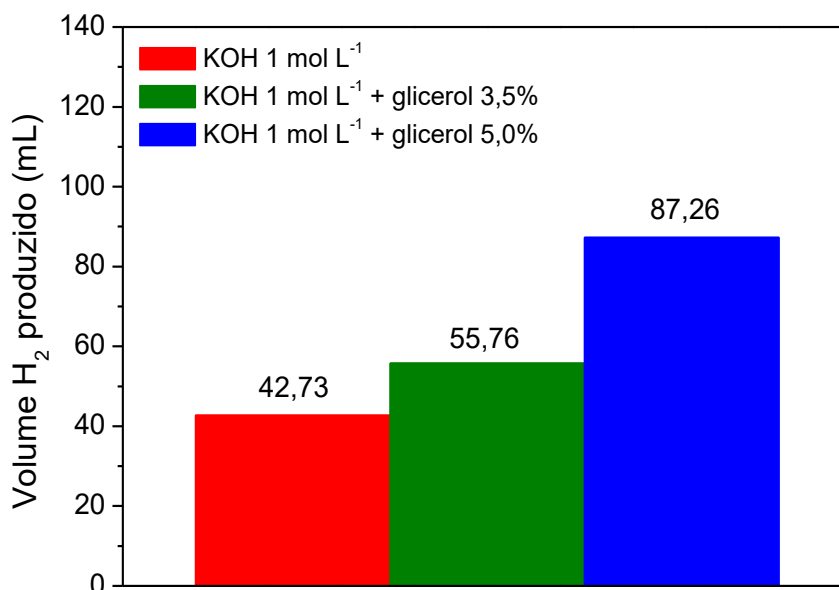
As Figuras 22 e 23 ilustram os volumes obtidos para as reações obtidas com concentrações de KOH de 1 mol L⁻¹ e 2 mol L⁻¹, respectivamente, com adição da água residual com glicerol a 3,5% e 5,0%. Os resultados de volume de hidrogênio produzidos são importantes para validar os outros dados coletados, já que um dado de vazão de gases geral e de densidade de corrente altos não são indicativos necessariamente de uma alta formação de hidrogênio.

Na Figura 22 é possível notar que, apesar do glicerol contribuir para a formação de outros gases já citados, como CO₂ e CO, esta adição contribui diretamente para a formação do gás de interesse. Este gráfico segue a tendência mostrada nos outros testes e comprova os resultados. Uma das principais justificativas pode estar relacionada ao fato de que o rendimento pela estequiometria favorece a formação de hidrogênio, já que 1 mol de glicerol forma 7 mol de H₂, conforme já mostrado na Equação 2.



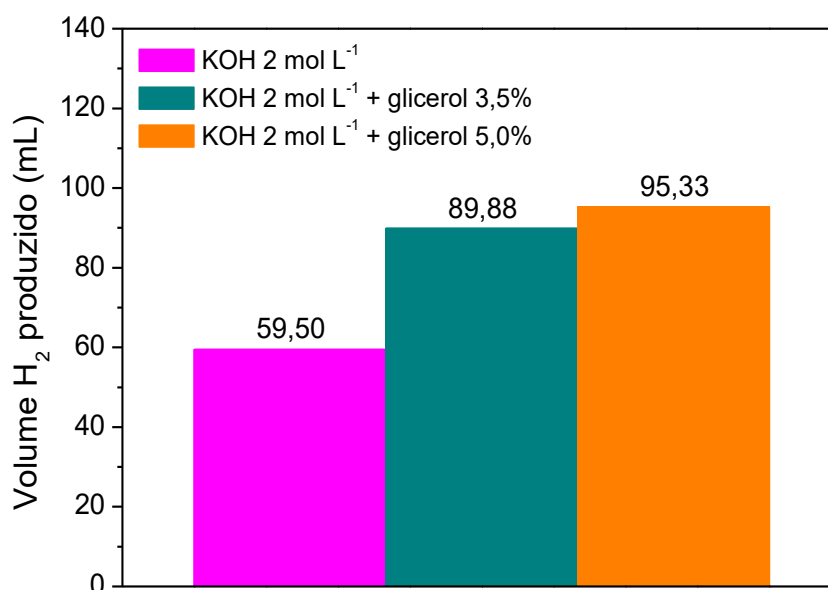
Na Figura 23, para valor fixo de KOH de 2 mol L⁻¹, a adição de glicerol também desempenha um papel significativo no aumento do volume de gás gerado, embora seja mais evidente na condição sem glicerol para a concentração de 3,5%. Assim, apesar de a solução de KOH 2 mol L⁻¹ e glicerol 5,0% apresentar maior valor de hidrogênio produzido, a diferença para a condição intermediária de 3,5% é pequena.

Figura 22 – Volume de hidrogênio experimental obtido com 1 mol L⁻¹ de KOH e com adição de água residual a -2,6 V



Fonte: Autora (2023).

Figura 23 – Volume de hidrogênio experimental obtido com 2 mol L⁻¹ de KOH e com adição de água residual a -2,6 V



Fonte: Autora (2023).

Assim, conclui-se que o melhor cenário pela observação de produção de gás será para uma solução eletrolítica contendo 2 mol L⁻¹ de KOH e 5,0% de glicerol presente na água residual, com cenário também favorável para a condição de 3,5% de glicerol para a mesma concentração de eletrólito.

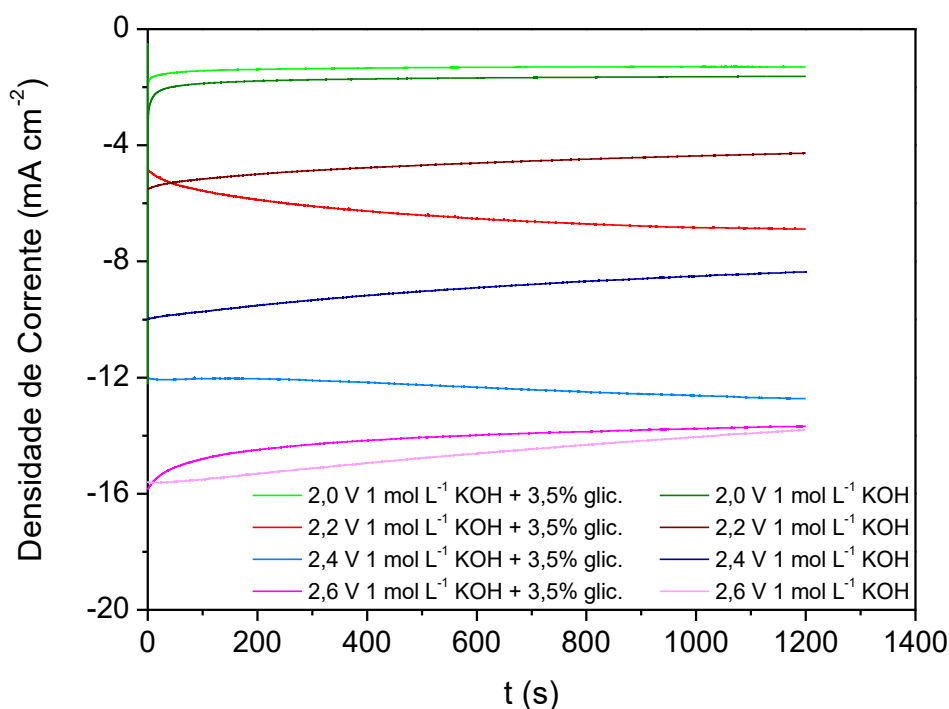
Além da análise de presença de hidrogênio, foram realizados testes no CG para verificar a formação de CO_2 , porém em nenhum dos seis tipos de condições realizados foram encontrados valores significativos de produção desse gás.

4.6 Cronoamperometria

Inicialmente foram feitos experimentos de cronoamperometria com diferentes valores de tensão para observar o aumento da densidade de corrente à medida que a tensão aplicada é elevada, realizados no software NOVA. Essa análise teve como intuito de observar a estabilidade da corrente ao longo do experimento e os ensaios foram feitos fazendo uma leitura da corrente para cada rampa de 20 minutos (1200 s) das tensões aplicadas (2,0; 2,2; 2,4 e 2,6 V).

A Figura 24 representa dois casos com solução eletrolítica de 1 mol L^{-1} KOH e de 1 mol L^{-1} KOH + 3,5% glicerol e é possível observar que a densidade de corrente encontrada na tensão de 2,6 V é superior às anteriores devido ao maior fornecimento de energia ao experimento.

Figura 24 – Experimentos de cronoamperometria de 2,0; 2,2; 2,4 e 2,6 V com soluções eletrolíticas de 1 mol L^{-1} KOH e 1 mol L^{-1} de KOH + 3,5% de glicerol

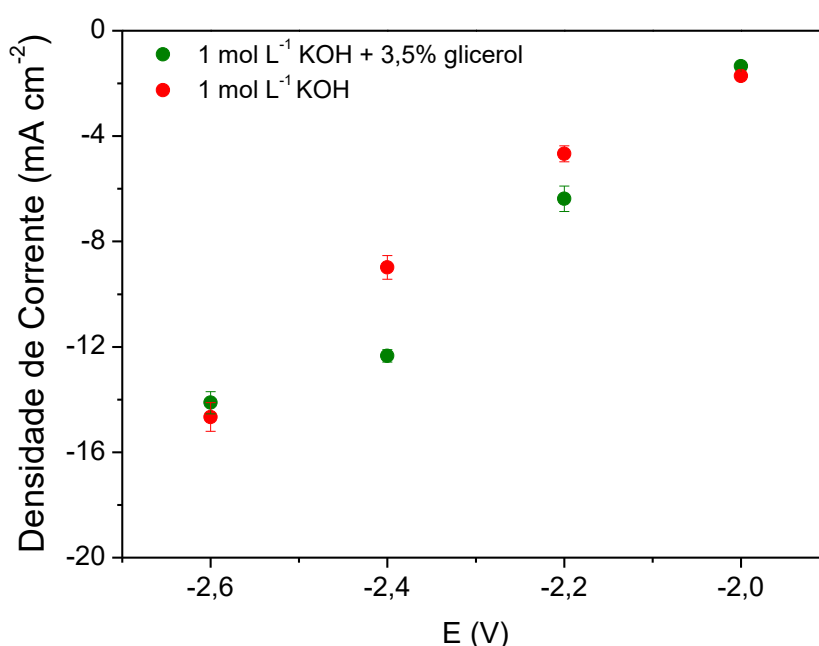


Fonte: Autora (2023).

Quanto maior for a tensão empregada, maior será a corrente e consequentemente também será maior a produção de gás. Além disso, conforme observado nos gráficos da curva de corrente experimentais, o valor de densidade é maior no começo e decai ao longo do tempo, mas de modo mais discreto que observado nas Figuras 14 e 15, já que a área utilizada é bem inferior ($0,38 \text{ cm}^2$ para 8 cm^2) e ela interfere diretamente na corrente gerada.

Como forma de comparação, foram calculadas as médias dos valores obtidos nos experimentos para cada conjunto de pontos na Figura 25.

Figura 25 – Médias das densidades de corrente e erros dos experimentos da Figura 24



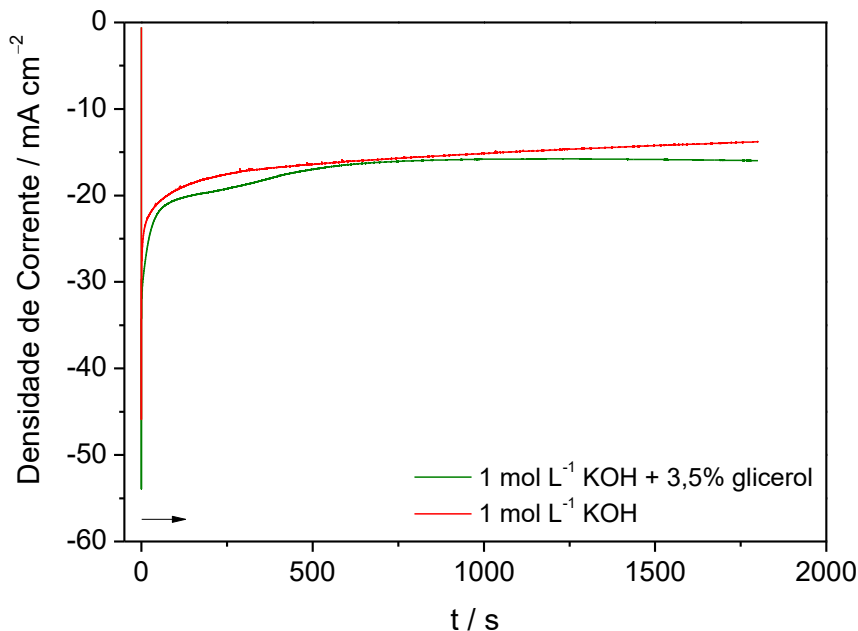
Fonte: Autora (2023).

É possível observar que os conjuntos de dados mais parecidos são para as condições de tensão de 2,0 e 2,6 V, que estão dentro da margem de erro. Assim, por possuir maior densidade de corrente e comportamento semelhante aos dois testes, foi comprovada como ideal a condição de 2,6 V para trabalho experimental, o que corrobora com os resultados da literatura.

Após os experimentos a diferentes tensões, foi realizada uma cronoamperometria de 30 minutos (1800 s) com a tensão de 2,6 V para avaliar a diferença do comportamento com e sem o adicional de glicerol na solução de forma isolada, mostrada na Figura 26. Pelo gráfico constata-se que não há diferença significativa nos dois testes e que ficam estáveis no tempo de reação aplicado,

evidenciando que não tem muito desgaste na superfície do eletrodo se for utilizado uma vez por 30 minutos nas soluções empregadas.

Figura 26 – Cronoamperometria dos experimentos da Figura 24 a 2,6 V

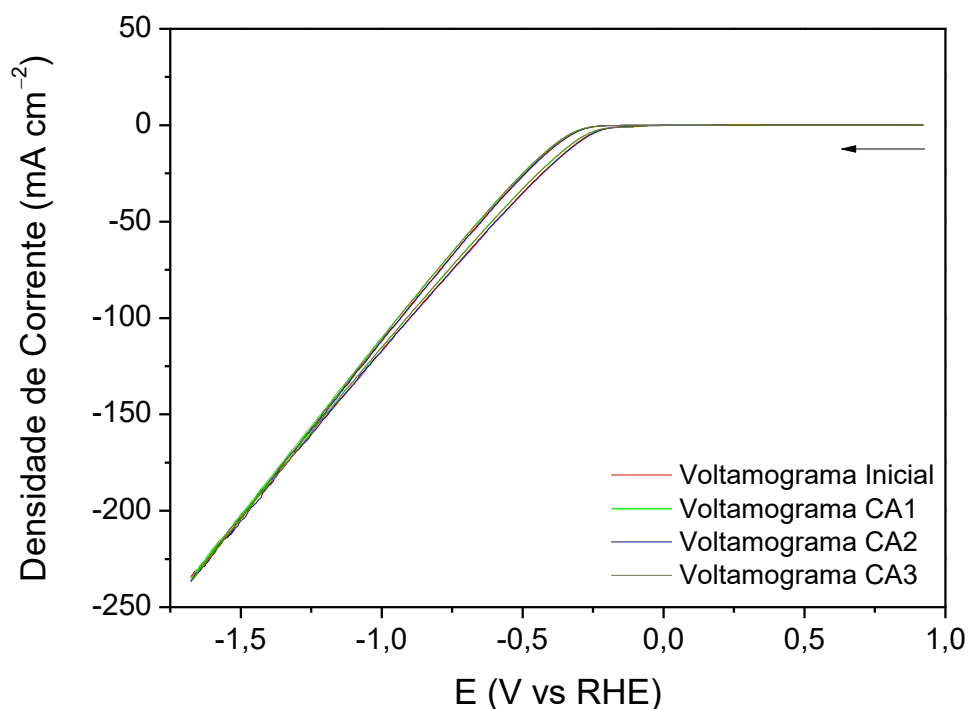


Fonte: Autora (2023).

4.7 Voltametria Cíclica

Com o intuito de avaliar o desgaste do eletrodo, foram realizados dois testes na superfície do metal: um com a solução eletrolítica contendo apenas o KOH e outro com adição da água residual, na concentração de glicerol de 3,5%.

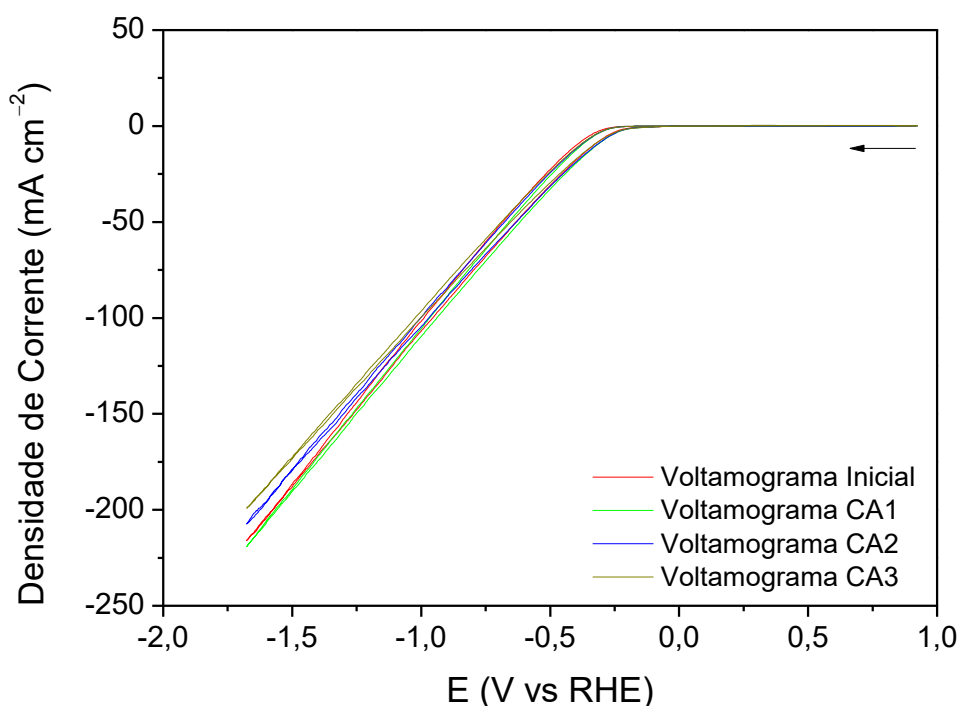
A Figura 27 representa o voltamograma para as quatro condições do experimento feito no software NOVA: eletrodo antes da reação (Inicial), após a primeira reação de cronoamperometria (CA1), após a CA1 com uma nova solução eletrolítica (CA2) e após realizar os saltos de cronoamperometria (CA3). A solução adicionada foi 1 mol L⁻¹ de KOH.

Figura 27 – Voltamograma para eletrodo com solução 1 mol L⁻¹ KOH

Nota-se que os voltamogramas estão praticamente sobrepostos, mostrando que não ocorreu desgaste significativo no eletrodo durante os testes executados se comparado com os testes antes de serem realizadas as cronoamperometrias.

Já na Figura 28 foi feito com a solução 1 mol L⁻¹ KOH e 3,5% glicerol, com as mesmas condições dos 4 voltamogramas anteriores. É possível observar que, o ponto mínimo (maior densidade de corrente) é um pouco diferente se comparado os 4 testes, mas não é considerada uma diferença significativa. Esse possível desgaste pode estar relacionado à presença de glicerol, já que no experimento da Figura 27 não foi observado. Além disso, a condição da primeira reação é praticamente a mesma observada para o eletrodo do voltamograma inicial e o decréscimo da corrente nas outras reações não possui valores significativos, sendo todos os valores máximos próximos a -200 mA cm⁻².

Figura 28 – Voltamograma para eletrodo com solução 1 mol L⁻¹ KOH e 3,5% glicerol



Fonte: Autora (2023).

4.8 Cálculo da Eficiência Aparente do Eletrolisador

A eficiência aparente é utilizada como forma de avaliar a capacidade do eletrolisador de produzir o que está sendo esperado. Como parâmetro para comparar os resultados, serão considerados os melhores resultados com eficiência superior a 70%. Usando o valor da vazão de gás total e da média da corrente obtidos anteriormente para cada experimento e aplicando na Equação 13, foi possível calcular a eficiência aparente para cada processo com soluções eletrolíticas diferentes, resumidos na Tabela 10 para as soluções com 1 mol L⁻¹ de KOH e na Tabela 11 para 2 mol L⁻¹.

$$\eta_{\text{eletrolisador}} = \frac{4,91 \times v}{i} \quad (13)$$

Pela Tabela 10 pode-se ver que a reação é mais eficiente para a situação com 1 mol L⁻¹ de KOH com teor de 5,0% de glicerol, com eficiência de 72,1%. Esse valor indica que a adição da água residual está contribuindo para a melhoria da eficiência do processo nesse sistema.

Tabela 10 – Eficiência do eletrolisador para solução com 1 mol L⁻¹ de KOH e com adição de água residual a 2,6 V

Solução Eletrolítica	Eficiência
KOH 1 mol L ⁻¹	60,2%
KOH 1 mol L ⁻¹ + 3,5% Glicerol	70,9%
KOH 1 mol L ⁻¹ + 5,0% Glicerol	72,1%

Fonte: Autora (2023).

Na Tabela 11 os resultados mostram que a melhor configuração é para o sistema com concentração de 2 mol L⁻¹ hidróxido de potássio. Apesar do experimento com 3,5% de glicerol apresentar resultado satisfatório (> 70%), o caso superior de 5,0% apresentou resultado bastante inferior aos demais, fato que pode estar aliado ao maior desgaste observado nesse sistema, onde foi possível notar maior amarelamento da solução eletrolítica devido a provável degradação do glicerol no decorrer da eletrólise.

Tabela 11 – Eficiência do eletrolisador para solução com 2 mol L⁻¹ de KOH e com adição de água residual a 2,6 V

Solução Eletrolítica	Eficiência
KOH 2 mol L ⁻¹	75,7%
KOH 2 mol L ⁻¹ + 3,5% Glicerol	70,1%
KOH 2 mol L ⁻¹ + 5,0% Glicerol	57,1%

Fonte: Autora (2023).

Em conclusão, os sistemas que apresentaram melhores valores de eficiência aparente foram as soluções de 1 mol L⁻¹ de KOH + 5,0% de glicerol e 2 mol L⁻¹ de KOH, com valores superiores a 70%.

4.9 Cálculo do Rendimento da HER

Além da eficiência do sistema, outro parâmetro analisado é o rendimento, sendo o quanto de H₂ está sendo produzido em função das energias aplicadas. Para

calcular o rendimento de hidrogênio primeiramente deve-se calcular o volume teórico que deve ser produzido de acordo com os dados da reação, conforme descrito pela Equação 16:

$$V_{\text{H}_2 \text{ teórico}} = \frac{Q \left(\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right) \times V_{\text{N}} \left(\frac{\text{mL}}{\text{mol}} \right)}{F (C)} = \frac{Q \times 24.436}{192.970} \text{ mL} \quad (16)$$

Com o volume teórico calculado, são usados os valores já obtidos de gás na cromatografia como volume real produzido para calcular o rendimento, de acordo com a Equação 17 prevista anteriormente:

$$\gamma = \frac{V_{\text{H}_2 \text{ real}}}{V_{\text{H}_2 \text{ teórico}}} \quad (17)$$

De acordo com os resultados encontrados, foram montadas as tabelas 12 e 13. Na Tabela 12 o maior rendimento foi obtido para o sistema com 1 mol L⁻¹ de hidróxido de potássio e 5,0% de glicerol e corrobora com os resultados obtidos de eficiência.

Tabela 12 – Rendimento de H₂ para solução com 1 mol L⁻¹ de KOH e com adição de água residual a 2,6 V

Solução Eletrolítica	Volume Teórico (mL)	Volume Exp. (mL)	Rendimento H ₂
KOH 1 mol L ⁻¹	82,49	42,73	51,8%
KOH 1 mol L ⁻¹ + Glicerol 3,5%	98,16	55,76	56,8%
KOH 1 mol L ⁻¹ + Glicerol 5,0%	108,42	87,26	80,5%

Fonte: Autora (2023).

Já na Tabela 13 comprova-se que o sistema com maior produtividade é com a solução 2 mol L⁻¹ KOH e 3,5% glicerol, evidenciando que a adição da água residual contribui para o aumento da produção de H₂, mas as altas concentrações de eletrólito e glicerol, apesar de produzir altos valores de hidrogênio mostrado anteriormente, poderia ser mais bem aproveitada. Assim, possivelmente o desgaste da solução após certo tempo de reação contribui para um menor rendimento.

Tabela 13 – Rendimento de H₂ para solução com 2 mol L⁻¹ de KOH e com adição de água residual a 2,6 V

Solução Eletrolítica	Volume Teórico (mL)	Volume Exp. (mL)	Rendimento H ₂
KOH 2 mol L ⁻¹	132,56	59,50	44,9%
KOH 2 mol L ⁻¹ + Glicerol 3,5%	171,83	89,88	52,3%
KOH 2 mol L ⁻¹ + Glicerol 5,0%	199,72	95,33	47,7%

Fonte: Autora (2023).

Ante o exposto, a Tabela 14 mostra resumidamente os valores obtidos para os experimentos de vazão, densidade de corrente, volume de hidrogênio encontrado na cromatografia, eficiência e rendimento para comparação final dos resultados. É possível concluir, de acordo com os tipos de testes e a informação que ele passa, que a melhor solução a ser utilizada é de 1 mol L⁻¹ KOH + 5,0% glicerol, por possuir um rendimento bem superior as demais e eficiência aparente do eletrolisador elevada, sendo a segunda maior e bem próxima da mais elevada.

Tabela 14 – Resumo dos resultados experimentais

Solução Eletrolítica	Vazão (mL min ⁻¹)	Dens. corrente (mA cm ⁻²)	Volume H ₂ (mL)	Eficiência Eletrolisador	Rendimento H ₂
KOH 1 mol L ⁻¹	3,58	45,24	42,73	60,2%	51,8%
KOH 1 mol L ⁻¹ + Glicerol 3,5%	3,73	53,83	55,76	70,9%	56,8%
KOH 1 mol L ⁻¹ + Glicerol 5,0%	4,19	59,46	71,37	72,1%	80,5%
KOH 2 mol L ⁻¹	5,38	72,69	59,50	75,7%	44,9%
KOH 2 mol L ⁻¹ + Glicerol 3,5%	6,46	94,23	89,88	70,1%	52,3%
KOH 2 mol L ⁻¹ + Glicerol 5,0%	6,11	109,52	95,33	57,1%	47,7%

Fonte: Autora (2023).

5 CONCLUSÕES

Para análise do material do eletrodo foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foi constatado que após a realização das reações é possível observar alterações na superfície, com provável deposição de alguma substância não especificada. Com isso, pode-se deduzir que ocorrem algumas alterações na superfície do metal depois dos experimentos, mas que não foram relevantes de acordo com os testes de voltametria e cronoamperometria. Para as reações de corrente por tempo conclui-se que o mesmo comportamento para todas as reações, no qual inicia-se com valores maiores até atingir um patamar constante.

Através da cromatografia a gás, foi possível identificar e quantificar a produção de hidrogênio, mas não se obteve resultados quantitativos de produção de CO₂, possivelmente devido à baixa produção dessa molécula e indica alto índice de pureza.

Pelas análises de vazão de gás (v), densidade de corrente (j), eficiência ($\eta_{\text{eletrolisador}}$) e rendimento (γ) foi constatado que o melhor resultado foi encontrado para a solução com 1 mol L⁻¹ de hidróxido de potássio e água residual com 5,0% de glicerol, com valores de $v = 4,19 \text{ mL min}^{-1}$, $j = 59,46 \text{ mA cm}^{-2}$, $\eta_{\text{eletrolisador}} = 72,1\%$ e $\gamma = 80,5\%$. A adição de glicerol contribui para o aumento da produção de hidrogênio em relação às reações só com KOH.

Por fim, ao final do estudo foi alcançado o objetivo desejado, com relação a analisar e tornar mais efetiva a produção de H₂ a partir da eletrólise alcalina e com adição da água residual.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos, são feitas algumas sugestões de análises para serem realizadas em trabalhos futuros:

- Análise em EDS dos eletrodos para observar possíveis materiais depositados na superfície observados no MEV;
- Avaliação da formação de outros gases como CO e O₂ nos testes realizados;
- Análise da solução eletrolítica no HPLC para comprovar formação de compostos ácidos e comparar com resultados obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, Abdalla M. *et al.* Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. **Energy conversion and management**, v. 165, p. 602-627, 2018. DOI <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>.

AHMAD, G. E.; EL SHENAWY, E. T. Optimized photovoltaic system for hydrogen production. **Renewable Energy**, v. 31, n. 7, p. 1043-1054, 2006. DOI <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.05.018>

AJANOVIC, Amela; SAYER, M.; HAAS, Reinhard. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 57, p. 24136-24154, 2022. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.094>.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2023.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 7ª ed. Bookman Editora, 2018.

ATTIA, Mohammed El Hadi *et al.* Use of Electrolysis to Produce H₂ from Natural and Modified Water. **Energy Technology**, p. 2300918, 2023. DOI <https://doi.org/10.1002/ente.202300918>.

AYOUB, Muhammad; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671-2686, 2012. DOI <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.054>.

AZIZ, Muhammad; DARMAWAN, Arif; JUANGSA, Firman Bagja. Hydrogen production from biomasses and wastes: A technological review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 68, p. 33756-33781, 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.189>.

BADIA-FABREGAT, Marina *et al.* Hydrogen production from crude glycerol in an alkaline microbial electrolysis cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 32, p. 17204-17213, 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.193>.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.; WHITE, Henry S. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2022.

BESSARABOV, Dmitri *et al.* (Ed.). **PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications**. CRC press, 2016.

BEN – Balanço Energético Nacional. Relatório Síntese, 2023. Empresa de Pesquisa Energética.

BONI, Ld *et al.* Tratamento físico-químico da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. **Tche-química**, v. 7, p. 41-50, 2007.

BOUDELLAL, Méziane. **Power-to-gas: Renewable hydrogen economy for the energy transition**. 2nd ed. Berlin, Boston: De Gruyter, 2018.

BRASIL, Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços. **Sustentabilidade: Conselho antecipa maior percentual de biodiesel no diesel e incentiva transição energética**. [Brasília]: Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços, 19 dez. 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/mdic/pt-br/assuntos/noticias/2023/dezembro/cnpe-aprova-antecipacao-do-b14-para-marco-de-2024-e-b15-para-marco-de-2025-incentivando-a-producao-de-biocombustiveis-e-a-transicao-energetica>. Acesso em 03/01/2024.

BRAUN, Michael *et al.* From waste to value—glycerol electrooxidation for energy conversion and chemical production. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, p. 100829, 2023. DOI <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100829>.

CARMO, Marcelo *et al.* A comprehensive review on PEM water electrolysis. **International journal of hydrogen energy**, v. 38, n. 12, p. 4901-4934, 2013. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.

CBIE – Centro Brasileiro de Infraestrutura. O que são biocombustíveis. 2023. Disponível em: <https://cbie.com.br/biocombustiveis/>. Acesso em 21/12/2023.

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Informe Inovação em Soluções Energéticas Sustentáveis – Informe ISES. Primeira edição – Hidrogênio renovável. Brasília, 2022.

CNI – Confederação Nacional da Indústria. Hidrogênio Sustentável: perspectivas e potencial para a indústria brasileira / Confederação Nacional da Indústria. – Brasília : CNI, 2022.

CHAUHAN, Deepak; AHN, Young-Ho. Alkaline electrolysis of wastewater and low-quality water. **Journal of Cleaner Production**, v. 397, p. 136613, 2023. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136613>.

DAWOOD, Furat; ANDA, Martin; SHAFIULLAH, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 7, p. 3847-3869, 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.

DE FREITAS, S. G. D., Florindo, D. N. F., Rodrigues, M. M. da S., Oliveira, K. S. M., Neto, M. M., Ramos, R. A. V., Morais, F. J. de O., & dos Santos, P. S. B. (2023). **Produção de biodiesel com diversas matérias primas e diferenciação das fases biodiesel-glicerina e águas de lavagem com circuito divisor de tensão e arduino**. RECIMA21 - Revista Científica Multidisciplinar - ISSN 2675-6218, 4(5), e453124. DOI <https://doi.org/10.47820/recima21.v4i5.3124>.

EEA – European Environment Agency. Energy and Climate Change, 2017.

Empresa de Pesquisa Energética – EPE, 2023. **ABCDEnergia**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia>. Acesso em 20/12/2023.

ETTEFAGH, Ali Hemmasian; GUO, Shengmin. Electrochemical behavior of AISI316L stainless steel parts produced by laser-based powder bed fusion process and the

effect of post annealing process. **Additive Manufacturing**, v. 22, p. 153-156, 2018. DOI <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.014>.

FIGUEREDO, Igor de Mesquita. **Atividade antioxidante de compostos fenólicos e aminado no biodiesel de babaçu: avaliação por Rancimat e calorimetria exploratória diferencial**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. 2nd ed. Weinheim; New York: Wiley-VCH, 2007. 531 p.

HE, Tengting *et al.* Exploring the effect of ion concentrations on the electrode activity and stability for direct alkaline seawater electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2023. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.321>.

HUBER, Marcia L. *et al.* Thermal conductivity of gases. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, v. 92, p. 240-241, 2011. Disponível em: https://tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=926438. Acesso em 04/09/2023.

IEA (2021), **World Energy Balances: Overview**, IEA, Paris. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview>, License: CC BY 4.0.

KADIER, Abudukeremu *et al.* A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 1, p. 427-443, 2016. DOI <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.10.008>.

KIM, Heehyang *et al.* Application of green hydrogen with theoretical and empirical approaches of alkaline water electrolysis: Life cycle-based techno economic and environmental assessments of renewable urea synthesis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 43, p. 16148-16158, 2023. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.062>.

KUMAR, S. Shiva; HIMABINDU, V. Hydrogen production by PEM water electrolysis—A review. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 3, p. 442-454, 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>.

LYU, Xiang *et al.* Investigation of oxygen evolution reaction with Ni foam and stainless-steel mesh electrodes in alkaline seawater electrolysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108486, 2022. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108486>.

MARSHALL, A. T.; HAVERKAMP, R. G. Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol–water solutions in a PEM electrolysis cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 17, p. 4649-4654, 2008. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.029>.

NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, 2023. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em 29/08/2023.

NEEF – Environmental Literacy in the United States: An Agenda for Leadership in the 21st Century. 2023. Disponível em: <https://www.neefusa.org/resource/environmental-literacy-united-states-2015>. Acesso em 21/12/2023.

NIKOLAIDIS, Pavlos; POULLIKKAS, Andreas. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 67, p. 597-611, 2017. DOI <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.

OLIVEIRA, Jackson Silva *et al.* Composição química da glicerina produzida por usinas de biodiesel no Brasil e potencial de uso na alimentação animal. **Ciência rural**, v. 43, p. 509-512, 2013. DOI <https://doi.org/10.1590/S0103-84782013000300022>.

PALHARES, Dayana D.'Arc de Fátima; VIEIRA, Luiz Gustavo Martins; DAMASCENO, João Jorge Ribeiro. Hydrogen production by a low-cost electrolyzer developed through the combination of alkaline water electrolysis and solar energy use. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 9, p. 4265-4275, 2018. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.051>.

PATIL, Sarita P.; JAGADALE, Sandhya A. Ferrites for electrocatalytic water splitting applications. In: **Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices**. Elsevier, 2020. p. 123-145.

Perry, R.H.; GREEN, D.W. Perry's chemical engineers' handbook. **McGraw-Hill**, 1997.

PHV – PORTAL HIDROGÊNIO VERDE, 2021. O que é Hidrogênio Verde? Disponível em: <https://www.h2verdebrasil.com.br/o-que-e-hidrogenio-verde/>. Acesso em 04/12/2022.

RODRÍGUEZ, Jesús; AMORES, Ernesto. CFD modeling and experimental validation of an alkaline water electrolysis cell for hydrogen production. **Processes**, v. 8, n. 12, p. 1634, 2020. DOI <https://doi.org/10.3390/pr8121634>.

SANTOS, Fernando Miguel; SANTOS, Fernando António. Combustível "hidrogênio". *Millenium*, p. 252-270, 2005.

SCOPUS – Document Search. Disponível em: <https://www.scopus.com/>. Acesso em 24/10/2023.

SHI, Yuan *et al.* Electrolysis designed for clean production of selective iron products from coal fly ash leachate. **Hydrometallurgy**, v. 203, p. 105617, 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105617>.

SILVA, EMFS; FONSECA, G. S.; SANTOS, LRL. Análise Microestrutural Da Solda Similar Do Aço Inoxidável Austenítico 316L Com O Aumento Do Aporte Térmico. **ABM WEEK**, v. 1, p. 821-828, 2020. DOI <https://doi.org/10.5151/2594-5327-33294>.

SILVA, Maria Gabriela Pinto Larcher Martins da. **Produção de H₂ a partir de água, em pequena escala, utilizando elétrodos de Ni foam e com recurso a energia fotovoltaica**. 2017. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente) – Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2017.

SULEMAN, F. DINCER, I. AGELIN-CHAAB, M. Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 21, p. 6976-6987, 2015. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.123>.

TANG, Chun *et al.* Ni₃S₂ nanosheets array supported on Ni foam: A novel efficient three-dimensional hydrogen-evolving electrocatalyst in both neutral and basic solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 14, p. 4727-4732, 2015. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.038>.

TICIANELLI, Edson Antonio; GONZALEZ, Ernesto Rafael. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2^a ed. Edusp, 2013.

WANG, Minmin *et al.* A Nanoneedle Ni₁₂P₅ Array for Hydrogen Evolution Reaction with High Efficiency over a Wide pH Range. **ChemistrySelect**, v. 7, n. 37, p. e202202462, 2022.

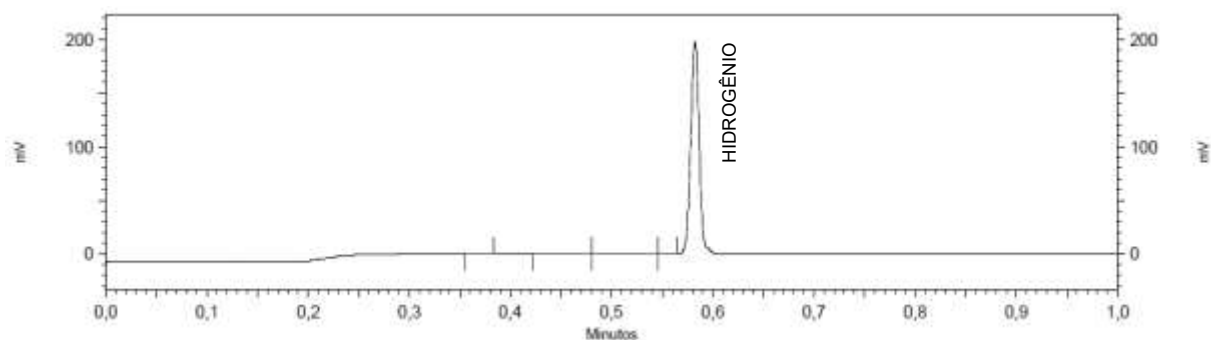
WEN, Guodong *et al.* Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 22, p. 6657-6666, 2008. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.072>.

YANG, Fangxia; HANNA, Milford A.; SUN, Runcang. Value-added uses for crude glycerol--a byproduct of biodiesel production. **Biotechnology for biofuels**, v. 5, n. 1, p. 1-10, 2012.

ZENG, Kai; ZHANG, Dongke. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. **Progress in energy and combustion science**, v. 36, n. 3, p. 307-326, 2010. DOI <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.

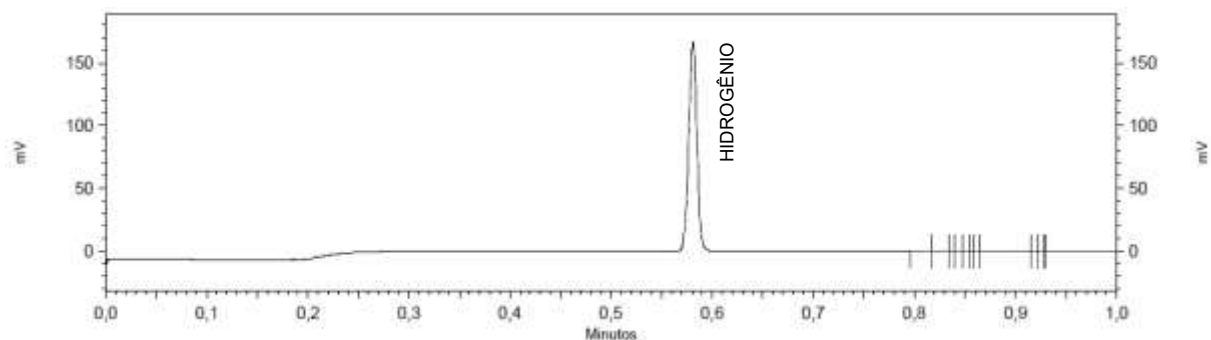
APÊNDICE

Figura 29 – Cromatograma para gás hidrogênio com solução 1 mol L⁻¹ de KOH



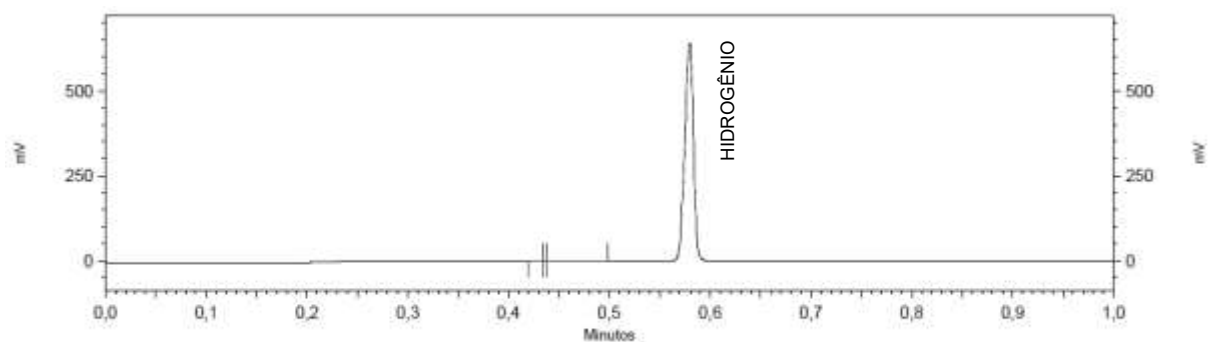
Fonte: Autora (2023).

Figura 30 – Cromatograma para gás hidrogênio com solução 1 mol L⁻¹ de KOH com 3,5% de glicerol

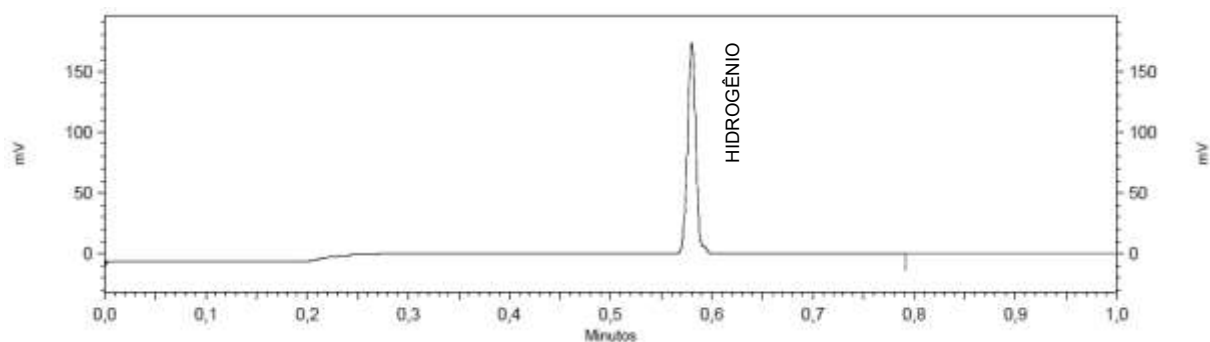


Fonte: Autora (2023).

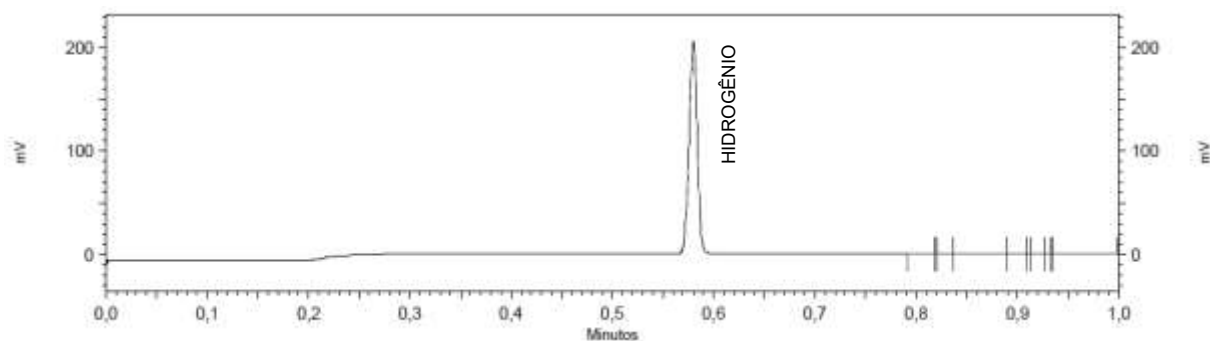
Figura 31 – Cromatograma para gás hidrogênio com solução 1 mol L⁻¹ de KOH com 5,0% de glicerol



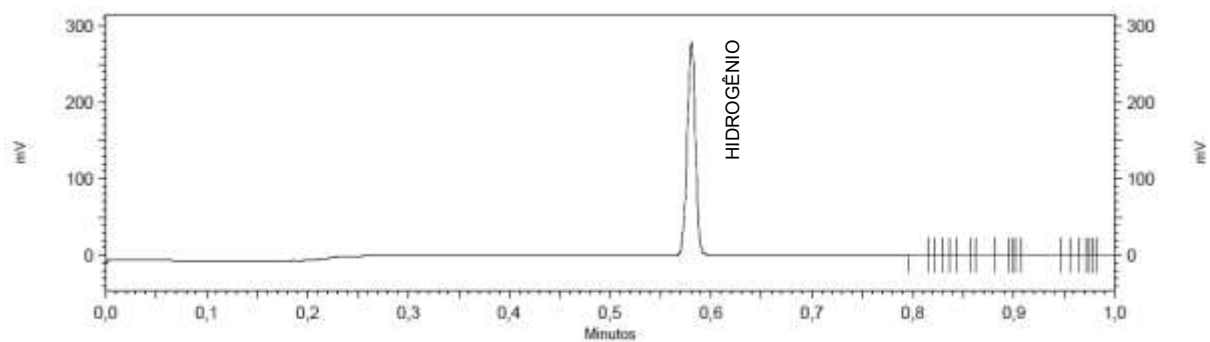
Fonte: Autora (2023).

Figura 32 – Cromatograma para gás hidrogênio com solução 2 mol L⁻¹ de KOH

Fonte: Autora (2023).

Figura 33 – Cromatograma para gás hidrogênio com solução 2 mol L⁻¹ de KOH com 3,5% de glicerol

Fonte: Autora (2023).

Figura 34 – Cromatograma para gás hidrogênio com solução 2 mol L⁻¹ de KOH com 5,0% de glicerol

Fonte: Autora (2023).