



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE AMBIENTALMENTE
SUSTENTÁVEL**

Mestrando(a): Suelya da Silva Mendonça de Paiva

Orientador(a): Elisama Vieira dos Santos

Natal/RN

Fevereiro de 2022

Suelya da S. Mendonça de Paiva

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE AMBIENTALMENTE
SUSTENTÁVEL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos necessários à conclusão da disciplina de Proposta de Dissertação de Mestrado.

Natal/RN
Fevereiro de 2022

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Paiva, Suelya da Silva Mendonça de.

Produção de hidrogênio verde ambientalmente sustentável /
Suelya da Silva Mendonça de Paiva. - 2022.
111 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande
do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Natal, RN, 2022.

Orientadora: Profa. Dra. Elisama Vieira dos Santos.

1. Energia renovável - Dissertação. 2. Eletroquímica -
Dissertação. 3. Hidrogênio verde - Dissertação. I. Santos,
Elisama Vieira dos. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.91(043.3)

Suelya da Silva Mendonça de Paiva

Produção de hidrogênio verde ambientalmente sustentável

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 14/02/2022

Prof^a. Dr^a. Elisama Vieira dos Santos
Orientador – UFRN

Dr. Carlos Alberto Martínez-Huitle
Membro interno - UFRN

Prof^a Dra. Danyelle Medeiros de Araújo
Membro Externo – UERN

Prof^a Dra. Aline Maria Salles Solano
Membro Externo – IFRN

Paiva, Suelya da Silva Mendonça - PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE AMBIENTALMENTE SUSTENTÁVEL. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Elisama Vieira dos Santos

RESUMO Nos próximos anos, espera-se um crescimento mundial bastante significativo (aproximadamente 50% até 2050) no consumo de energia e água. A busca cada vez mais por fontes de energias renováveis é um dos pilares para se alcançar o processo de descarbonização. Diante desse cenário, o gás hidrogênio vem atraindo grandes interesses no meio industrial e acadêmico, por ser considerado um combustível limpo que possui a capacidade de desempenhar um papel importante na transição energética, alcançando um futuro com zero emissões de gases poluentes, devido a sua ampla aplicação industrial e por ser empregado como instrumento para armazenamento de energia. O gás hidrogênio pode ser produzido pela eletrólise da água (quebra da molécula de água sob uma corrente elétrica), formando produtos ($O_{2(g)}$) que não agridem ao meio ambiente, diferente dos processos que tem como base os combustíveis fósseis. A contaminação de corpos hídricos por acidentes de postos de gasolina e lançamentos inapropriados de efluentes da indústria petroquímica, é um problema amplamente conhecido. A presença dos hidrocarbonetos aromáticos como o benzeno, tolueno e xileno (BTXs) no meio ambiente, exige bastante atenção devido ao seu caráter tóxico e um potencial cancerígeno desses compostos. Visando solucionar esses problemas, inúmeros tratamentos de efluentes vem sendo realizados, pois um grande número de compostos aromáticos possui uma elevada estabilidade e resistência aos tratamentos convencionais. Dessa forma, os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE) vem sendo estudados a fim de que se tornem uma via alternativa de tratamento de águas residuárias, sendo caracterizado pela produção *in situ* de radicais hidroxilas ($\bullet OH$) como o principal oxidante, mas não o exclusivo. Dentre as vantagens dessa tecnologia, tem-se a possibilidade de recuperação de energia durante o processo através da captura de $H_{2(g)}$, que é produzido no cátodo durante a oxidação dos poluentes no ânodo. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo aplicar a tecnologia POAE, para degradação de compostos recalcitrantes como o BTX, com produção simultânea de $H_{2(g)}$ integrada a placas solares. Os experimentos foram realizados no reator em fluxo com um coeficiente de transferência de massa de $5,11 \cdot 10^{-5}$ (m/s), sob três densidades de corrente elétrica (15, 45 e 60 mA/cm²) durante 180min, para que fosse observado a degradação do poluente e simultaneamente a produção de $H_{2(g)}$. A degradação dos compostos aromáticos via oxidação eletroquímica, foi acompanhada por meio da análise de absorbância, cromatografia gasosa, DQO e COT. Os resultados mostraram que todos os compostos aromáticos atingiram uma concentração zero sob as três densidades de corrente elétrica. Em 60 mA/cm², foi alcançado a maior taxa de degradação, principalmente para o composto o – xileno (sendo removido completamente em menos de 60min) e em menor intensidade para o benzeno (em menos de 90min). Também foi observado que em elevadas densidade de corrente, maior é a produção de $H_{2(g)}$, com uma taxa de 6.45, 5.10 e 0.57 ml/min, para o benzeno sob a densidade de corrente de 60, 45 e 15mA/cm², respectivamente.

Palavras-chaves: Eletroquímica, Hidrogênio verde, Energia renovável.

Paiva, Suelya da Silva Mendonça - ENVIRONMENTALLY SUSTAINABLE GREEN HYDROGEN PRODUCTION. Master's Dissertation, UFRN, Graduate Program in Chemical Engineering. Line of Research: Environmental Engineering, Natal – RN, Brazil.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Elisama Vieira dos Santos

ABSTRACT In the coming years, a very significant worldwide growth (approximately 50% by 2050) in energy and water consumption is expected. The increasingly search for renewable energy sources is one of the pillars to achieve the decarbonization process. Given this scenario, hydrogen gas has been attracting great interest in the industrial and academic environment, as it is considered a clean fuel that has the ability to play an important role in the energy transition, achieving a future with zero emissions of polluting gases, due to its wide industrial application and for being used as an instrument for energy storage. Hydrogen gas can be produced by the electrolysis of water (breaking down of the water molecule under an electric current), forming products ($O_{2(g)}$) that do not harm the environment, unlike processes that are based on fossil fuels. Contamination of water bodies by gas station accidents and inappropriate releases of effluents from the petrochemical industry is a widely known problem. The presence of aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene and xylene (BTXs) in the environment requires close attention due to their toxic character and carcinogenic potential of these compounds. In order to solve these problems, numerous effluent treatments have been carried out, as a large number of aromatic compounds have high stability and resistance to conventional treatments. Thus, advanced electrochemical oxidative processes (POAE) have been studied in order to become an alternative way of treating wastewater, being characterized by the in situ production of hydroxyl radicals ($\bullet OH$) as the main oxidant, but not the main oxidant exclusive. Among the advantages of this technology, there is the possibility of recovering energy during the process by capturing $H_{2(g)}$, which is produced at the cathode during the oxidation of pollutants at the anode. Therefore, the present work aimed to apply the POAE technology, for the degradation of recalcitrant compounds such as BTX, with simultaneous production of $H_{2(g)}$ integrated into solar panels. The experiments were carried out in a flow reactor with a mass transfer coefficient of $5.11 \cdot 10^{-5}$ (m/s), under three electric current densities (15, 45 and 60 mA/cm²) for 180min, so that pollutant degradation and simultaneously the production of $H_{2(g)}$ were observed. The degradation of aromatic compounds via electrochemical oxidation was monitored by means of absorbance analysis, gas chromatography, COD and TOC. The results showed that all aromatic compounds reached zero concentration under the three electric current densities. At 60 mA/cm², the highest degradation rate was achieved, mainly for the o-xylene compound (being completely removed in less than 60min) and to a lesser extent for benzene (in less than 90min). It was also observed that at high current density, higher is the production of $H_{2(g)}$, with a rate of 6.45, 5.10 and 0.57 ml/min, for benzene under current density of 60, 45 and 15mA/cm², respectively.

Keywords: Electrochemistry, Green hydrogen, Renewable energy.

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a minha família pelo apoio e confiança, em seguida a minha orientadora Prof.^a Dr. Elisama Vieira dos Santos e a todos os pesquisadores do Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada (LEAA), os quais sempre me auxiliaram durante todo o desenvolvimento desse trabalho.

Lista de Figuras

Figura 1. Consumo global de energia primária por região (2010-2050).....	17
Figura 2. Custo de produção do hidrogênio (USD/kg H ₂): produção de hidrogênio a partir de energia solar (PV), eólica (Wind) e combustíveis fósseis com captura e armazenamento de carbono (Hydrogen from fossil fuels with CCS).....	24
Figura 3. Representação esquemática da eletrólise alcalina.....	29
Figura 4. Representação esquemática da eletrólise PEM.....	31
Figura 5. Representação esquemática do eletrolisador de óxido sólido.....	32
Figura 6. Aplicações do hidrogênio.....	36
Figura 7. Diferentes formas estruturais do benzeno.....	39
Figura 8. Estrutura molecular do tolueno.....	40
Figura 9. Estrutura molecular do xileno.....	41
Figura 10. Tratamento de oxidação eletroquímica direta (A) e indireta (B).....	45
Figure 11. Representação da oxidação indireta dos compostos orgânicos sobre ânodos ativos (reações a, c, f, d) e não-ativos (a, e, b). M (sítio ativo) (a) Descarga de H ₂ O; (c) Formação do superóxido; (e) e (f) Oxidação do composto orgânico; (b) e (d).....	47
Figura 12. Curvas de polarização para a caracterização da transferência de massa da célula eletroquímica, utilizando o par redox ferro/ferricianeto.....	55
Figura 13. a) Fluxograma dos experimentos; b) Representação esquemática para o tratamento eletroquímico com produção de H _{2(g)} ; c) representação do reator eletroquímico. .	58
Figura 14. Curva de calibração para a corrente limite em função da concentração de Ferri/Ferrocianeto.....	66
Figura 15. Produção de gás hidrogênio empregando uma malha de aço como eletrodo catódico em diferentes densidades de corrente elétrica: a) 15mA/cm ² , b) 45mA/cm ² e c)	

60mA/cm². Condições operacionais: eletrólito: H₂SO₄(0.25M); [composto]inicial: 20ppm; Temperatura:25°C. 68

Figura 16. Produção de gás hidrogênio empregando uma malha de aço como eletrodo catódico em diferentes densidades de corrente elétrica: a) Benzeno, b) Tolueno, c) Xileno e d) BTX. Condições operacionais: eletrólito: H₂SO₄(0.25M); [composto]inicial: 20ppm; Temperatura:25°C. 71

Figura 17. Produção de gás hidrogênio teórico versus produção de hidrogênio experimental empregando uma malha de aço como eletrodo catódico em diferentes densidades de corrente elétrica: a) 15mA/cm², b) 45 mA/cm² e c) 60 mA/cm². Condições operacionais: eletrólito:..... 74

Figura 18. Espectros de UV-vis das oxidações eletroquímicas do benzeno, empregando DDB como eletrodo anódico em diferentes tempos para três densidades de corrente elétrica: a) 15mA/cm², b) 45mA/cm² e c) 60mA/cm². Condições operacionais: eletrólito: H₂SO₄(0.25M); [composto]inicial: 20ppm; Temperatura:25°C..... 77

Figura 19. Espectros de UV-vis das oxidações eletroquímicas do Tolueno, empregando DDB como eletrodo anódico em diferentes tempos para três densidades de corrente elétrica: a) 15mA/cm², b) 45mA/cm² e c) 60mA/cm². Condições operacionais: eletrólito: H₂SO₄(0.25M); [composto]inicial: 20ppm; Temperatura:25°C..... 80

Figura 20. Espectros de UV-vis das oxidações eletroquímicas do Xileno, empregando DDB como eletrodo anódico em diferentes tempos para três densidades de corrente elétrica: a) 15mA/cm², b) 45mA/cm² e c) 60mA/cm². Condições operacionais: eletrólito: H₂SO₄(0.25M); [composto]inicial: 20ppm; Temperatura:25°C..... 81

Figura 21. Espectros de UV-vis das oxidações eletroquímicas do BTX, empregando DDB como eletrodo anódico em diferentes tempos para três densidades de corrente elétrica: a) 15mA/cm², b) 45mA/cm² e c) 60mA/cm². Condições operacionais: eletrólito: H₂SO₄(0.25M); [composto]inicial: 20ppm; Temperatura:25°C..... 83

Figura 22. Mecanismo de reação esquemática para oxidação do benzeno sobre eletrodo DDB em meio ácido. 85

Figura 23. Análise via Cromatografia gasosa da degradação dos contaminantes: a) Benzeno, b) e Tolueno. Condições operacionais: eletrólito: $\text{H}_2\text{SO}_4(0.25\text{M})$; [composto]inicial: 20ppm; Temperatura: 25°C 88

Figura 24. Análise via Cromatografia gasosa da degradação dos contaminantes: a) m,p-xileno; b) O-xileno e c) etilbenzeno. Condições operacionais: eletrólito: $\text{H}_2\text{SO}_4(0.25\text{M})$; [composto]inicial: 20ppm; Temperatura: 25°C 89

Figura 25. Análise via Cromatografia gasosa da degradação dos contaminantes: a) Benzeno; b) Tolueno, c.1) m,p xileno; c.2) O, xileno e c.3) etilbenzeno na mistura BTX. Condições operacionais: eletrólito: $\text{H}_2\text{SO}_4(0.25\text{M})$; [composto]inicial: 20ppm; Temperatura: 25°C 90

Figura 26. Análise da demanda química de oxigênio em diferentes tempos para três densidades de corrente elétrica: a) Benzeno, b) Tolueno, c) Xileno e d) BTX. Condições operacionais: eletrólito: $\text{H}_2\text{SO}_4(0.25\text{M})$; [composto]inicial: 20ppm; Temperatura: 25°C 93

Figura 27. Análise do carbono orgânico total em diferentes tempos (0min e 180min) para três densidades de corrente elétrica: a) Benzeno, b) Tolueno, c) Xileno e d) BTX. Condições operacionais: eletrólito: $\text{H}_2\text{SO}_4(0.25\text{M})$; [composto]inicial: 20ppm; Temperatura: 25°C 96

Figura 28. Análise da eficiência faradáica em diferentes tempos para três densidades de corrente elétrica: a) Benzeno, b) Tolueno, c) Xileno e d) BTX. Condições operacionais: eletrólito: $\text{H}_2\text{SO}_4(0.25\text{M})$; [composto]inicial: 20ppm; Temperatura: 25°C 97

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comparação dos sistemas eletrolíticos em termos de parâmetros operacionais.	33
Tabela 2. Solubilidade dos compostos da gasolina.....	42
Tabela 3. Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes.	44
Tabela 4. Poder de oxidação do material anódico em meio ácido.....	48
Tabela 5. Corrente limite de Ferri/Ferrocianeto em função da variação de potencial.	55
Tabela 6. Regime de escoamento de acordo com o número de Reynolds.....	56
Tabela 7. Propriedades físicas do eletrólito (20°C) e da célula eletroquímica.	57
Tabela 8. Taxa de produção de hidrogênio em função da densidade de corrente elétrica.	98
Tabela 9. Análise do consumo energético dos experimentos para cada densidade de corrente elétrica aplicada. Condições operacionais: volume tratado: 1L; tempo de eletrólise:3h.	98
Tabela 10. Análise do custo operacional dos experimentos para cada densidade de corrente elétrica aplicada. Condições operacionais: custo de energia elétrica 0,559 (R\$/kWh).	99

Lista de abreviaturas

DDB	Diamante dopado com boro
Pt	Platina
cm ²	Centímetro quadrado
F	Constante de Faraday
ml/min	Mililitro por minuto
ppm	Partes por milhão
h	Hora
H ₂ O	Molécula da água
I _{lim}	Corrente limite
K	Coeficiente de transferência de massa
K ₃ Fe(CN) ₆	Ferricianeto de potássio
Re	Reynolds
Sc	Schmidt
Sh	Sherwood
GC-EM	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa
L	Litro
m/s	Metro por segundo
m ²	Metro quadrado
mA/cm ²	Miliampere por centímetro quadrado
min	Minuto
mM	Milimolar
NaOH	Hidróxido de sódio
HO·	Radical hidroxila
V	Volt

Sumário

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	21
2.2 Objetivo geral	21
2.3 Objetivos específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 Hidrogênio: vetor energético	23
3.1.1 Produção de hidrogênio via Gaseificação	24
3.1.2 Produção de hidrogênio via Reforma a Vapor do Metano	25
3.1.3 Produção de hidrogênio via Biomassa	26
3.1.4 Produção de hidrogênio via Eletrólise.....	26
3.1.4.1 Termodinâmica da água	27
3.1.4.2 Tipos de eletrolisadores	28
3.1.4.2.1 Eletrolisador alcalino.....	29
3.1.4.2.2 Eletrolisador com membrana de troca de prótons (PEM)	30
3.1.4.2.3 Eletrolisador de óxido sólido.....	32
3.1.5 Tecnologias de armazenamento	33
3.1.6 Transporte de hidrogênio.....	34
3.1.7 Utilização.....	35
3.2 Energias renováveis: solar e eólica	37
3.3 Compostos hidrocarbonetos aromáticos	38
3.3.1 Benzeno	39
3.3.2 Tolueno.....	40
3.3.3 Xileno	40
3.4 Impacto Ambiental	41

3.5	Processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAEs).....	43
3.5.1	Oxidação eletroquímica Direta e Indireta	44
3.5.2.	Materiais eletrocatalíticos.....	47
3.5.2.1	Produção de hidrogênio via efluentes	51
4	METODOLOGIA	54
4.1	Caracterização do reator	54
4.1.1	Hidrodinâmica do reator eletroquímico	56
4.2	Sistema em fluxo	57
4.2.2	Placas fotovoltaicas	59
4.3	Materiais e Reagentes.....	59
4.3.1	Efluente sintético	59
4.3.2	Eletrodos	60
4.3.3	Membrana	60
4.4	Análises	60
4.4.1	Espectrofotometria de UV-vis.....	60
4.4.2	Cromatografia gasosa	60
4.4.3	Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	61
4.4.4	Carbono orgânico total (COT)	61
4.5	Produção de Hidrogênio	62
4.6	Eficiência Faradáica (EF)	63
4.7	Consumo Energético	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.2	Produção de Hidrogênio	67
5.2.1	Influência dos compostos orgânicos.....	67
5.2.2	Influência da densidade de corrente elétrica	70

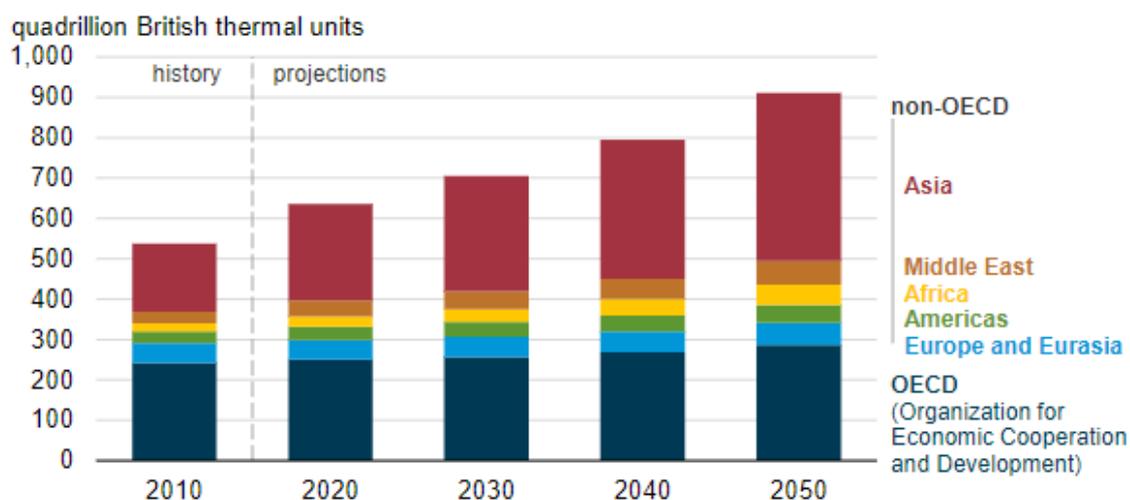
5.2.3 Produção teórica versus produção de hidrogênio experimental	73
5.3 Degradação do Benzeno, Tolueno, Xileno e BTXs.....	76
5.3.1 Espectrometria UV-vis	76
5.3.2 Cromatografia gasosa	86
5.3.3 Demanda Química de Oxigênio	92
5.3.4 Carbono Orgânico Total (COT)	95
5.4 Eficiência Faradáica	96
5.5 Consumo energético	98
6. CONCLUSÃO	101
REFERÊNCIAS.....	102

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Conforme as Perspectivas Energéticas Internacionais da AIE (Administração de Informações sobre Energia dos Estados Unidos, 2019), a projeção do consumo mundial de energia irá aumentar aproximadamente 50% no intervalo de 2018 até 2050, levando ao aumento dos níveis de gases do efeito estufa. O elevado crescimento na demanda de energia em regiões como Asia e dos países que compõem a OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico) (figura 1), é impulsionado pela grande expansão econômica nessas regiões. Nesse mesmo período, setores como o industrial (refino, manufatura, agricultura, mineração e construção) e de transporte, representarão um crescimento de 30 e 40%, respectivamente. Além disso, como consequência do rápido desenvolvimento econômico somado ao crescimento populacional, espera-se um aumento no consumo de água superior a 50% entre 2015 e 2050, servindo de alerta ao atual cenário de desperdício hídrico e de frequentes contaminações das águas subterrâneas (Ferroukhi, *et al*, 2015).

Figura 1. Consumo global de energia primária por região (2010-2050).



Fonte: AIE, 2019.

De acordo com a IRENA (Agência Internacional de Energia Renovável), o cenário mundial esperado para as próximas décadas é de um crescimento bastante significativo em relação a participação das energias renováveis no setor energético, com um aumento de 17% até 2030 e 25% até 2050. Diante da expansão de oferta de energia e da necessidade de descarbonização mundial, tema que vem sendo bastante debatido e firmado no Acordo de Paris, o hidrogênio vem atraindo grandes interesses no meio industrial e acadêmico, principalmente

quando integrado a fontes renováveis, atuando como peça-chave para a transição energética e o combate as mudanças climáticas.

O hidrogênio é considerado um combustível limpo e pode ser produzido pelos processos de gaseificação, reforma a vapor do metano, biomassa e pela eletrólise da água. O gás hidrogênio pode ser empregado em diversas cadeias industriais, como no refino do petróleo, na produção de aço e fertilizantes, processamento de alimentos e nos transportes (Capurso; *et al.*, 2020; Zuben, *et al.*, 2022). Além disso, o gás hidrogênio pode ser usado como um instrumento de armazenamento de energia elétrica renovável (eólica e solar), capaz de ser transportado (no estado sólido, líquido, gasoso e/ou via produtos químicos) em longas distancias, criando conexões entre oferta e demanda, e aumentando a flexibilidade do sistema energético. Dessa forma, esse composto tem a capacidade de atuar como um integrador entre a produção de energia elétrica e o seu uso industrial (Abdin, *et al.*, 2020).

A produção de hidrogênio através da eletrólise da água (onde ocorre quebra da molécula de água sob uma corrente elétrica), é uma rota ambientalmente atraente se comparada aos processos (gaseificação e a reforma a vapor do metano) que utilizam combustíveis fósseis como matéria prima, conseguindo reduzir a níveis satisfatórios a emissão de gases poluentes ao meio ambiente (como o dióxido de carbono), principalmente quando está integrada as energias renováveis. Entretanto, apesar de ser considerado uma via limpa de produção de hidrogênio, com alto grau de pureza, a eletrólise da água ainda exige um elevado consumo de energia, que espera ser reduzido ao longo dos anos com massivos investimentos em fontes renováveis e consequentemente alcançar baixos custos de produção. A geração eletroquímica de hidrogênio pode ser realizada a partir de água residuais, principalmente diante da frequente contaminação e grande escassez de água doce em algumas regiões. A produção de hidrogênio via compostos orgânicos como o metanol e glicerol em solução, vem sendo estudadas e demonstrando bons resultados, no caso do metanol foi observado uma redução na tensão de operação se comparada ao processo de eletrólise da água, um fator positivo diante do gasto energético exigido no processo (Sasikumar, *et al.*, 2008; Caravaca *et al.*, 2012).

A contaminação de corpos hídricos (águas subterrâneas, rios lagos e outros) por acidentes e lançamentos inapropriados de efluentes da indústria petroquímica é um problema mundialmente conhecido. Devido a sua grande influência econômica, atuando em diversas áreas (que variam desde combustíveis, plásticos, cosméticos até produtos farmacêuticos), a ocorrência de acidentes como derramamentos de combustível em postos de gasolina, liberam ao meio ambiente (ar, solo e lençol freático) compostos perigosos a saúde humana. Elevadas

quantidades dessas substâncias químicas podem ocasionar sérios problemas ambientais, devido ao seu alto grau de toxicidade associado a uma elevada resistência à degradação natural e facilidade em se propagar no meio, resultando na contaminação de grandes extensões de solos e corpos hídricos que por consequência tornam-se inviáveis ao consumo humano (Thomas, 2001; Villa; Trovó; Nogueira, 2010).

Os hidrocarbonetos moaromáticos (possui um anel aromático), presentes na gasolina como o benzeno (C_6H_6), tolueno (C_7H_8), e xileno (C_8H_{10}), são bastantes voláteis, relativamente solúveis em água e alguns resistentes à degradação microbiana (Ossai *et al.*, 2019). Frequentemente encontrados no meio ambiente, a presença dessas substâncias em meio aquático afeta de forma significativa os organismos ali presentes, devido as suas toxicidades agudas e crônicas (Tiburtius, Peralta-Zamora e Leal, 2005).

A remoção dos compostos aromáticos vem sendo bastante estudada, devido a sua elevada resistência a degradação em processos de tratamento convencionais. Dessa forma, a busca de tecnologias eficientes é necessária para decompor completamente os poluentes, sem formação de subprodutos tóxicos ao final do processo. Diante desse cenário, os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE) vem sendo empregados a fim de que se tornem uma via alternativa de tratamento de águas residuárias. Os POAE são considerados uma tecnologia limpa, pois tem como base a transferência de elétrons (na superfície do eletrodo anódico) para a alcançar a oxidação dos contaminantes presentes na água. Essa tecnologia é caracterizada pela produção *in situ* de radicais hidroxila ($\bullet OH$) como o principal agente oxidante, mas não o exclusivo. O radical hidroxila é um agente altamente reativo, não seletivo e pode atuar na degradação de compostos recalcitrantes. Dentre as vantagens dos processos eletroquímicos, tem-se a não necessidade de adicionar reagentes químicos no efluente, pois $\bullet OH$ é gerado diretamente pela oxidação da água. Além disso, é possível recuperar a energia consumida no processo pela captura do gás hidrogênio, que é produzido no cátodo durante a oxidação dos poluentes no ânodo (Brillas, E., 2014; Araújo, *et al.*, 2016).

Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo aplicar a tecnologia POAE, a fim de avaliar a degradação eletroquímica de compostos aromáticos (Benzeno, Tolueno e Xileno) com produção simultânea de $H_{2(g)}$ em diferentes densidades de corrente elétrica (15, 45 e $60 mA/cm^2$). Nesse estudo foi empregado um reator em fluxo alimentado por uma fonte de energia conectada a placas fotovoltaicas (energia solar), utilizando como eletrodos anódico e catódico do sistema eletroquímico, o Diamante Dopado com Boro (DDB) e a malha de aço, respectivamente.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.2 Objetivo geral

Investigar a produção de hidrogênio verde a partir da oxidação eletroquímica dos hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno e xileno) no sistema em fluxo ascendente integrado a energia solar. Compreender as influências dos parâmetros estudados na produção do gás hidrogênio e degradação dos contaminantes, assim como encontrar a eficiência e o consumo energético do sistema empregado.

2.3 Objetivos específicos

- Caracterização do reator em fluxo;
- Analisar a produção de $H_{2(g)}$ considerando diferentes parâmetros experimentais, como:
 - A variação da densidade de corrente elétrica;
 - Comparação com diferentes compostos orgânicos: Benzeno, Tolueno e Xileno;
- Analisar a degradação dos compostos orgânicos em diferentes densidades de corrente elétrica: 15, 45 e 60mA/cm²;
- Avaliar a eficiência de remoção dos compostos orgânicos via UV-visível, cromatografia gasosa, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT);
- Avaliar a eficiência faradáica do sistema.
- Avaliar o consumo energético e custo operacional.

CAPÍTULO 3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrogênio: vetor energético

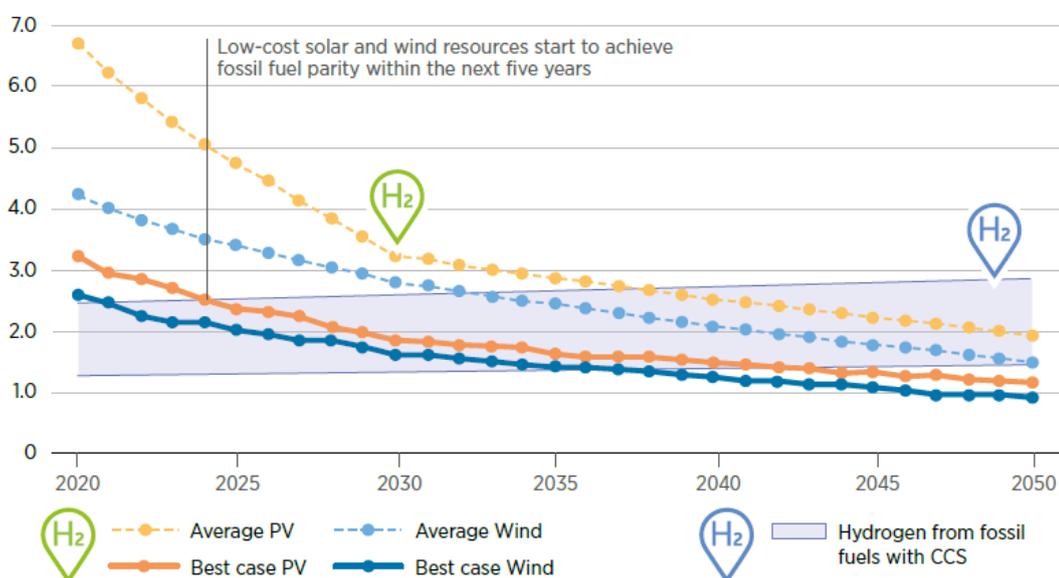
O hidrogênio (do grego hidro e genes, ‘gerador de água’) é o elemento mais abundante do universo, representando 90% da massa de toda matéria. Um gás incolor, inodoro, insípido e inflamável, sob condições normais. Presente majoritariamente na terra na sua forma molecular (como hidrocarbonetos, água e outros), é caracterizado por possuir a maior quantidade de energia por unidade de massa (120,7 KJ/g.) se comparado a outros combustíveis (cerca de 3x a energia da gasolina). O hidrogênio pode ser usado como matéria-prima em diversos processos industriais (química, alimentícia, refino e outros), em sistemas de células de combustível e espera-se nas próximas décadas o seu emprego na geração de eletricidade e transporte. Diante da dependência de fontes primárias de energia, oriundos dos combustíveis fósseis, como o carvão, petróleo e gás natural, a capacidade energética do hidrogênio vem atraindo bastante atenção na comunidade científica. O hidrogênio possui a possibilidade de desempenhar um papel importante na transição energética, alcançando um futuro com zero emissões de gases poluentes devido a sua ampla aplicação industrial e atuando como meio para armazenamento de energia (Miranda, 2019; Liu; Song; Subramani, 2009).

De acordo com o documento “Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio” (2021), atualmente, o hidrogênio já se destaca no mercado mundial, correspondendo no ano de 2019 à monta de USD 118 bilhões a USD 136 bilhões. Um dos principais motivos desse crescimento se deve a necessidade dos países aderirem ao processo de descarbonização, necessária para a realização das metas do Acordo de Paris (tratado mundial que tem como objetivo a redução do aquecimento global), visto que a depender da rota de produção, o gás hidrogênio pode ser empregado como fonte de energia de baixo ou zero carbono. O hidrogênio pode ser produzido por diferentes rotas, através de combustíveis fósseis (carvão e gás natural) sem ou com captura de carbono, e pelo processo de eletrólise (integrado a energias renováveis como solar e/ou eólica), sendo classificado como hidrogênio cinza, azul e verde, respectivamente.

Nos dias atuais, cerca de 120Mt de hidrogênio proveniente de combustíveis fósseis são gerados e consumidos, correspondendo a 96% de todo o hidrogênio produzido. Apesar de ser bastante atrativo, o hidrogênio verde é ainda mais caro do que o produzido a partir do carvão

e gás natural. De acordo com o estudo IRENA (2020), nas próximas décadas espera ser observado uma queda no custo do hidrogênio verde, associado a produção de equipamentos (eletrolisadores) acessíveis e energias renováveis cada vez mais baratas (figura 2). Neste cenário, é alcançado uma maior competitividade do hidrogênio produzido a partir de fontes renováveis. Em relação aos valores médios mundiais, a competitividade do hidrogênio verde seria alcançada entre os anos 2030 e 2040, tornando uma peça chave na diminuição dos impactos ambientais.

Figura 2. Custo de produção do hidrogênio (USD/kg H₂): produção de hidrogênio a partir de energia solar (PV), eólica (Wind) e combustíveis fósseis com captura e armazenamento de carbono (Hydrogen from fossil fuels with CCS).



Fonte: IRENA (2020).

3.1.1 Produção de hidrogênio via Gaseificação

A gaseificação é um processo de conversão (eq.1) em elevadas temperaturas do carvão na presença de ar, vapor d'água ou gás oxigênio, produzindo gás hidrogênio, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e outros.

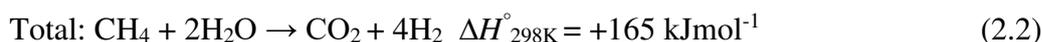
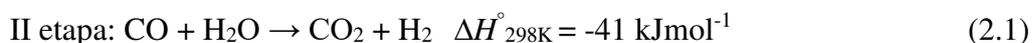


Dentre os tipos de carvão geralmente empregados temos a linhita, o carvão betuminoso e a antracite que são gaseificados em temperaturas superiores a 900°C. Devido a formação de diversos produtos, para obter o composto desejado e evitar a diminuição do seu poder calorífico

por contaminantes (como partículas e alcatrão), faz necessário uma etapa de purificação, onde ocorre a separação dos gases úteis (CO, H₂ e CH₄) das partículas presentes no meio (Midilli *et al.*, 2021; Singla *et al.*, 2022). Apesar do baixo custo unitário de matéria-prima, o carvão possui um elevado teor de carbono, resultando em uma maior produção de dióxido de carbono em comparação a outras fontes de hidrogênio (Dincer; Acar; 2014).

3.1.2 Produção de hidrogênio via Reforma a Vapor do Metano

A produção de hidrogênio via reforma a vapor (eq. 2.0-2.2) é caracterizada como uma reação endotérmica, necessitando de uma elevada quantidade de energia, por isso geralmente é aplicada a temperaturas entre 800 e 1000 °C, sob uma faixa de pressão de 3-25 bar. Essa reação possui como reagentes uma mistura de vapor e hidrocarbonetos como o gás natural, sendo também empregado a nafta e o gás liquefeito de petróleo. Na primeira etapa da reação é formado o monóxido de carbono (CO) e o gás hidrogênio, em seguida o CO_(g) é convertido em dióxido de carbono (CO_{2(g)}) na presença de água, apresentado nas equações abaixo.



Dentre algumas desvantagens da reforma a vapor, temos o uso de elevadas temperaturas para a realização do processo, o que torna necessário o emprego de materiais resistentes a essas condições operacionais, gerando um maior custo para a produção do gás hidrogênio. Ao final do processo, é aplicada uma etapa de purificação para evitar a contaminação do gás hidrogênio com o metano e o dióxido de carbono que não reagiram, essa etapa é importante para obter o gás hidrogênio puro, entretanto, é um custo adicional. Além disso, deve-se considerar a formação de coque como outra desvantagem desse processo, o que pode resultar no entupimento do leito catalítico presente no reator (Megía, *et al.*, 2021; Martino, *et al.*, 2021).

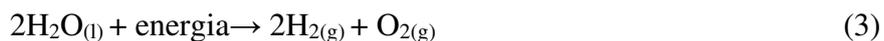
3.1.3 Produção de hidrogênio via Biomassa

A produção de hidrogênio a partir da biomassa, que inclui resíduos de culturas agrícolas e florestais, além de outros resíduos sólidos e de animais, pode ser empregada de forma termoquímica e biológica. A rota termoquímica engloba os processos conhecidos como pirólise, gaseificação, reforma a vapor, ciclo termoquímico e oxidação parcial. Enquanto isso, a rota biológica é subdividida em fermentação, microbiana, biofotólise e eletrólise enzimática.

A biomassa (biomassa lignocelulósica) é descrita como um material com elementos bastante complexos, sendo formada principalmente por celulose, lignina e hemicelulose, outros constituintes como minerais e diversos extrativos também estão presentes, o que levam a uma diminuição do rendimento. Inicialmente, a biomassa bruta precisa passar por uma etapa de redução da umidade, devido ao seu alto teor que pode alcançar 70% em peso em base úmida, dessa forma, após esse pré-tratamento são reduzidos os problemas relacionados aos processos de conversão. Dentre suas desvantagens, está o elevado custo no tratamento, dependência da disponibilidade sazonal e a geração de subprodutos como o alcatrão e carvão (Aziz; Darmawan; Juangsa, 2021).

3.1.4 Produção de hidrogênio via Eletrólise

O primeiro experimento de eletrólise da água com coleta do gás oxigênio e hidrogênio, ocorreu no século XVIII pelo pesquisador alemão Johann Wilhelm Ritter. Com o desenvolvimento de separadores (separação dos produtos catódicos e anódicos), foi possível iniciar a produção em escala industrial, obtendo como principal aplicação a síntese de amônio na indústria de fertilizantes (Grigorie; Fateev, 2017). Essa técnica de produção de hidrogênio remete ao processo mais antigo da produção do gás, que tem como base a quebra da molécula de água, que está inserida em um sistema contendo dois eletrodos conectados a uma fonte de energia elétrica DC. A eficiência desse processo pode ser aumentada com a adição de eletrólitos na solução, como um ácido, base ou sal. Dessa forma, a eletrólise da água consegue produzir gás hidrogênio com elevada pureza e por uma rota ecologicamente correta, sem liberação de gases do efeito estufa (dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e outros), pois é obtido como subproduto o gás oxigênio, apresentado na equação 3 (Vidas; Castro, 2021).



Apesar do seu crescente uso em escala industrial ao longo dos anos, esse método corresponde aproximadamente a 4% do gás hidrogênio que é consumido no mundo, sendo necessário cerca de 3.600 THWh para produzir 2,4 milhões de toneladas do gás. Á vista disso, entende-se que o processo de eletrólise não é economicamente competitivo, pela baixa taxa de rendimento e elevados custos de energia. A fim de tornar esta técnica mais eficiente e viável, grandes investimentos em P&D ao longo dos anos desenvolveram e vem desenvolvendo novos meios de obter o gás hidrogênio, empregando materiais com um menor consumo energético e de baixo custo, além disso conectando a fontes de energia solar e/ou eólica (Renssen, 2020; Vidas; Castro, 2021).

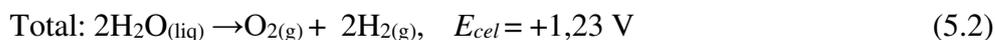
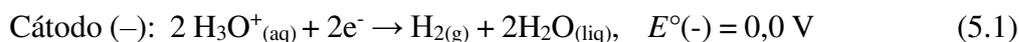
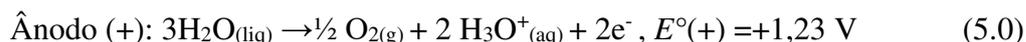
3.1.4.1 Termodinâmica da água

O conceito básico da eletrólise da água, é definida pela quebra da molécula de água, na presença de dois eletrodos (ânodo e cátodo), onde ocorre a produção do gás hidrogênio no compartimento catódico e gás oxigênio no anódico. Em condições padrão de temperatura e pressão (1 bar e 298 K), essa reação ocorre sob um potencial de 1,23 V. Entretanto, na prática é necessário um potencial maior devido a cinética lenta das reações de evolução de hidrogênio e reação de evolução de oxigênio, dessa forma o consumo de energia nesse processo é em torno de 1,5 a 2,5 vezes maior do que o esperado. A quantidade mínima de potencial para a eletrólise da água pode ser definida pela energia livre de Gibbs. Onde, ΔG (eq. 4) representa a energia livre de formação de água; n é o número de mols de elétrons transferidos, F representa a constante de Faraday e E_{eq} é a tensão de equilíbrio (em condições padrões tem-se $E_{eq} = 1.23 \text{ V}$) (Anwar, *et al*, 2021)

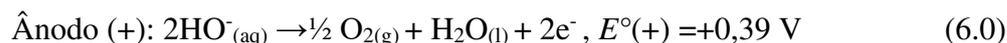
$$\Delta G = -nFE_{eq} \quad (4)$$

A eletrólise da água geralmente ocorre em meio ácido ou alcalino, como apresentado nas reações (eq. 5.0 – 6.2). A principal diferença entre as reações no meio ácido e alcalino, são os valores dos potenciais dos eletrodos. Sendo assim, quando os eletrodos (anódico e catódico), estão imersos no mesmo eletrólito, o potencial da célula de equilíbrio é +1,23 V e a tensão necessária para separar a molécula da água independe do pH (Grigorie; Fateev, 2017).

Em um meio ácido:



Em um meio básico:



A eficiência da eletrólise da água está conectada aos tipos de eletrocatalisadores (eletrodos) empregados, eletrólitos (ácido, neutro e alcalino) e temperatura do sistema. Os eletrodos conseguem aumentar a eficiência, através da redução dos sobrepotenciais da reação de evolução de hidrogênio e reação de evolução de oxigênio, principalmente quando em contato com eletrólitos fortemente ácidos ou alcalinos. A redução de H^+ é mais fácil que uma espécie neutra (H_2O), por isso os eletrocatalisadores em meio ácido exibem um sobrepotencial muito mais baixo do que em um meio neutro, facilitando a reação do sistema. Estes eletrólitos fortes são eficientes, pois possuem elevada condutividade e permitem a transferência de íons (prótons ou íons hidróxido, dependendo do eletrolisador) ao longo do reator eletroquímico. Em relação a temperatura, ocorre o favorecimento da quebra da água com o aumento da temperatura, visto que a tensão diminui à medida que mais calor é fornecido ao sistema (como por exemplo em 1,23 V a 298 K para 0,91 V a 1300 K) (Xiang; *et al*, 2016).

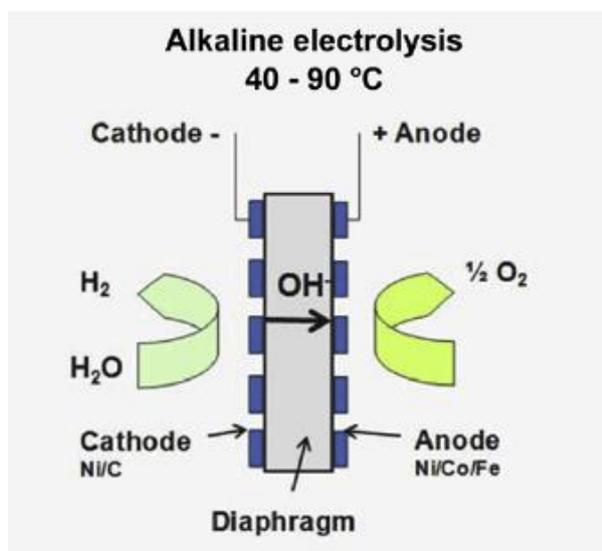
3.1.4.2 Tipos de eletrolisadores

O processo de eletrólise pode ser empregado em três tipos principais de sistemas, distinguindo em relação a alguns parâmetros como o eletrólito utilizado, condições de operações e o agente iônico presente (OH^- , H^+ , O^{2-}). Dessa forma, temos a eletrólise alcalina, eletrólise de membrana de troca de prótons (Proton Exchange Membrane - PEM, em inglês) e a eletrólise de óxido sólido.

3.1.4.2.1 Eletrolisador alcalino

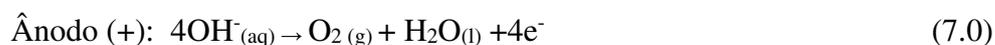
Considerada a tecnologia eletrolítica mais empregada mundialmente no âmbito comercial, com sistemas que variam de 1.8 a 5300 kW, a eletrólise alcalina é constituída por dois eletrodos (anódico e catódico) imersos em uma solução alcalina. Com o intuito de aumentar a condutividade iônica no sistema, é utilizado uma solução de hidróxido de potássio (KOH) de 20-40% em peso. A fim de evitar a mistura dos gases produzidos ao longo da reação, os eletrodos são separados por um diafragma (figura 3), que por sua vez é permeável aos íons hidróxido e às moléculas de água (Carmo, *et al.*, 2013)

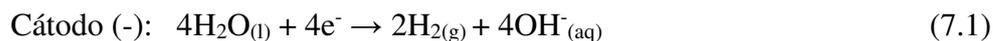
Figura 3. Representação esquemática da eletrólise alcalina.



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

Geralmente para esse tipo de sistema são empregados eletrodos feitos de níquel ou aço, um dos motivos é a presença do eletrólito hidróxido de potássio pelo seu caráter corrosivo, e em baixas temperaturas em torno de 30-80°C. Na água, o eletrólito KOH se divide em íons que geram um fluxo de eletricidade de um eletrodo para outro, como é observado nas equações 7.0 e 7.1. (Koponen, 2015; Kelly, 2014).





Na equação 7.0, é representado a etapa de oxidação que ocorre na interface sólido-eletrólito no ânodo, onde o íon OH^- é oxidado pela água, formando quatro elétrons e gás oxigênio (reação de evolução de oxigênio) como produto. Na equação 7.1, temos o processo de redução da água em íons e gás hidrogênio (reação de evolução de hidrogênio). Neste caso, os íons potássio atuam apenas como íons condutores na solução aquosa. Dentre alguns problemas associados aos eletrolisadores alcalinos, temos a presença de uma densidade de corrente limitada (causada pelas perdas ôhmicas) e a baixa pressão de operação, devido ao eletrólito ser incapaz de trabalhar em elevados valores de pressão (Carmo, *et al.*, 2013; Koponen, 2015; Kelly, 2014).

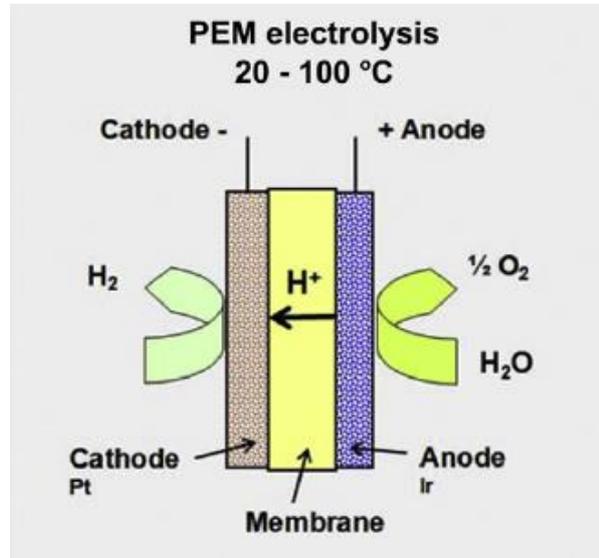
3.1.4.2.2 Eletrolisador com membrana de troca de prótons (PEM)

Na década de 60, a General Electric desenvolveu um eletrolisador de água empregando um eletrólito de polímero sólido em vez de eletrólitos líquidos, comumente empregados no eletrolisador alcalino. Nesse caso, temos uma membrana de troca de prótons (Proton Exchange Membrane - PEM, em inglês), um conceito onde o eletrólito é representado por uma membrana sólida de poliestireno sulfonado. As membranas são mecanicamente fortes, possuem alta condutividade de H^+ , atuam em condições de elevadas pressões e conferem uma menor mistura dos gases, com uma espessura de aproximadamente de 20-300 μm . Uma membrana de Nafion é formada por um polímero de ácido perfluorosulfônico, comumente empregada nos eletrolisadores PEM, possui elevada estabilidade química e térmica, e excelente condutividade de prótons, que por sua vez está relacionada ao teor de água e temperatura. Uma das características do ácido sulfônico é a atração pela água, sendo assim quanto menos hidratada a membrana estiver, menor será a sua condutividade (Siracusano, *et al.*, 2012; Itosirqa, *et al.*, 2011).

A eletrólise de membrana de troca de prótons (figura 4), de modo geral possui algumas vantagens em relação ao eletrolisador alcalino, como um maior grau de pureza (devido a baixa permeabilidade gasosa da membrana), atua em condições de elevadas densidades de corrente (em torno de 0.6-2.0 mA/cm^2) e possui a possibilidade de integrar os modos de eletrolisador e célula de combustível. Apesar das suas vantagens diante do eletrolisador alcalino, um pequeno número de empresas trabalha com eletrolisadores de água PEM, o primeiro motivo é devido ao

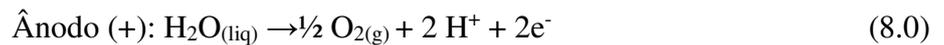
seu maior custo, que está associado a um elevado investimento em materiais (como a platina, irídio e o rutênio), que atuam nas condições de baixo pH da membrana eletrolítica, e o segundo motivo é a sua vida útil (10 – 20 anos), que é menor se comparado ao eletrolisador alcalino (20-30 anos) (Carmo, *et al.*, 2013).

Figura 4. Representação esquemática da eletrólise PEM



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

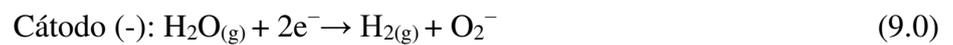
Considerando um eletrolisador PEM, as reações presentes no processo estão representadas nas equações abaixo.



Nesse processo, temos o fluxo de prótons do ânodo (8.0), passando pela membrana em direção ao cátodo. Na região catódica (8.1), os prótons se unem aos elétrons formando o gás hidrogênio na superfície do eletrodo catódico. O gás formado, pode ser coletado no reservatório catódico e armazenado (Carmo, *et al.*, 2013).

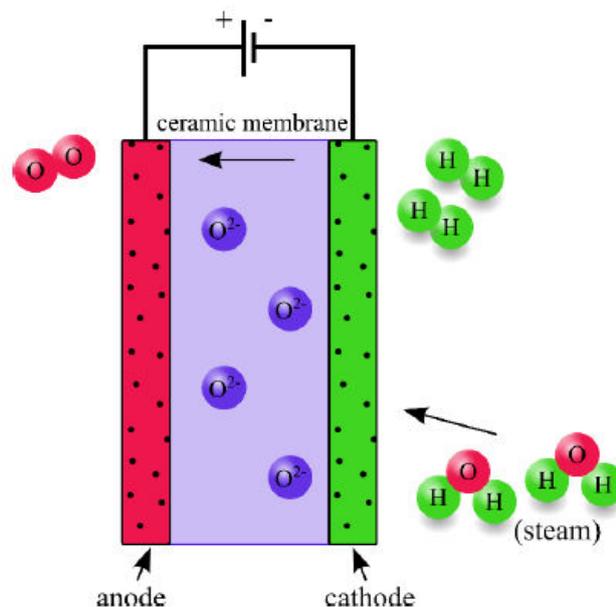
3.1.4.2.3 Eletrolisador de óxido sólido

O eletrolisador de óxido sólido é uma das principais tecnologias eletrolíticas, junto com as alcalinas e PEM. Essa tecnologia é caracterizada pelas suas condições de operação atuarem em elevadas temperaturas, em torno de 700–1000 °C, adquirindo ao sistema uma elevada eficiência na difusão dos íons. Neste caso, é utilizado um eletrólito de óxido de metal não poroso, que tem a finalidade de permitir a passagem dos íons hidrogênio do ânodo para o cátodo. Apesar da elevada eficiência, esse eletrolisador possui um elevado custo associado aos eletrólitos que precisam ser resistentes a altas temperaturas (como a zircônia estabilizada com ítria). Outro ponto estaria relacionado a baixa eficiência no período de aquecimento do eletrolisador (Nieminen; Dincer; Naterer, 2010). As reações químicas que ocorrem nesse sistema, são as seguintes.



No cátodo, a água forma gás hidrogênio e íons. Esses íons migram para a região anódica onde se unem para forma gás oxigênio (figura 5).

Figura 5. Representação esquemática do eletrolisador de óxido sólido.



Fonte: Koponen, (2015).

Um dos parâmetros utilizados para caracterizar o desempenho dos eletrolisadores são a eficiência e a demanda de energia (tabela 1). A eficiência do sistema ($\eta_{\text{eletrólise}}$) está dependente da vazão mássica de hidrogênio produzido (\dot{m} [kg/s]) no processo, do poder calorífico (LHV_{H_2} [J/kg]) e da energia elétrica fornecida ao sistema (P_{in} [W]), como apresentado na equação 10. No caso da demanda de energia (kWh/kgH₂), é avaliado a quantidade de energia para produzir 1 kg de gás hidrogênio (Capurso, *et al.*, 2022). Sendo assim, pode-se observar uma boa eficiência do eletrolizador óxido sólido.

$$\eta_{\text{eletrólise}} = \frac{\dot{m}\text{LHV}_{\text{H}_2}}{P_{\text{in}}} \quad (10)$$

Tabela 1. Comparação dos sistemas eletrolíticos em termos de parâmetros operacionais.

Parâmetros técnicos	Alcalino	PEM	Óxido sólido
Temperatura (°C)	60-80	50-80	650-1000
Pressão (bar)	< 30	< 70	< 25
Pureza de H _{2(g)} (%)	> 99.5	99.99	99.99
Demanda de energia do sistema (kWh/kgH ₂)	50-78	50-83	45-55
$\eta_{\text{eletrólise}}$	42-66	40-66	60-74

Fonte: Capurso, *et al.*, (2022).

3.1.5 Tecnologias de armazenamento

O desenvolvimento de tecnologias para armazenamento de hidrogênio é fundamental para evitar as variações entre a produção e o consumo. A busca por rotas mais viáveis economicamente e acessíveis são bastante atraentes para o estabelecimento desse crescente mercado, que com o passar dos anos aumenta a diversidade de aplicação do gás hidrogênio. Existem diversas formas de armazenar o gás, entretanto, as tecnologias não deixam de ser desafiadoras, em busca de uma maior eficiência, menor custo e uma segurança adequada (Hassan, *et al.*, 2021). Dessa forma, o hidrogênio pode ser armazenado no estado gasoso, (gás comprimido em elevada pressão), líquido (em condições criogênicas) ou no estado sólido (adsorvidos em superfície).

No estado gasoso, o gás hidrogênio é armazenado a elevadas pressões em torno de 35–70 Mpa, podendo ser acondicionado em reservatórios de aço ou alumínio, que por sua vez

devem estar em ótimas condições de uso para evitar possíveis vazamentos. Outros materiais vêm sendo estudados, como os plásticos reforçados com fibra de carbono e o uso de cavernas de sais, que são formações geológicas que possuem como vantagem a prevenção de vazamentos. A necessidade de trabalhar em elevadas pressões se deve a baixa densidade do gás hidrogênio ($0,089 \text{ kg/m}^3$), onde um determinado volume de hidrogênio contém menos energia que o mesmo volume de outro combustível. Diante das condições operacionais, para o processo de pressurização do gás é requerida uma potência que equivale a 10% de energia do gás hidrogênio. Diante disso, o armazenamento via gás comprimido ainda possui alguns obstáculos a serem superados, a fim de diminuir o seu custo em materiais adequados para as condições exigidas e a perda de energia (Hassan, *et al.*, 2021; Singla, *et al.*, 2022).

O armazenamento de hidrogênio líquido é realizado a uma temperatura de 20K (abaixo do seu ponto de ebulição), nessa condição criogênica ocorre o aumento da densidade de energia de 2.5MJ/L para 8MJ/L, armazenando mais energia por unidade de volume (Gómez-Gualdrón *et al.*, 2016). O hidrogênio no estado líquido é estocado em vasos criogênicos que podem possuir uma região interna revestida de um forro metálico reforçado com fibra de carbono. A estocagem no estado líquido é um tipo de tecnologia mais indicado para curtos períodos, a fim de evitar o risco de ebulição contínua do hidrogênio, e se em contato com meio externo, por alguma fratura do material isolante (em baixas temperaturas o carbono torna-se quebradiço) pode resultar em uma faísca ou em algum acidente ao reagir com combustíveis (Aceves, *et al.*, 2015; Tarhan; Çil, 2021).

A tecnologia de armazenamento em estado sólido é realizada através da adsorção do gás hidrogênio na superfície de materiais como zeólitas, nanotubos de carbono, estruturas orgânicas metálicas e outros. Este é um processo reversível, onde o gás pode ser absorvido e liberado nas condições adequadas de operação. Uma das desvantagens desse processo é a baixa eficiência de armazenamento em condições ambientais (Singla, *et al.*, 2022).

3.1.6 Transporte de hidrogênio

Além do custo associado a etapa de produção, é fundamental a busca de novas ferramentas a fim de minimizar os gastos vinculados ao transporte do hidrogênio. Grandes complexos industriais com produção de fertilizantes e refino do petróleo, já possuem ou se aproximam de uma infraestrutura adequada que facilite o transporte do hidrogênio via dutos para outros locais, reduzindo a necessidade de grandes investimentos iniciais. Entretanto,

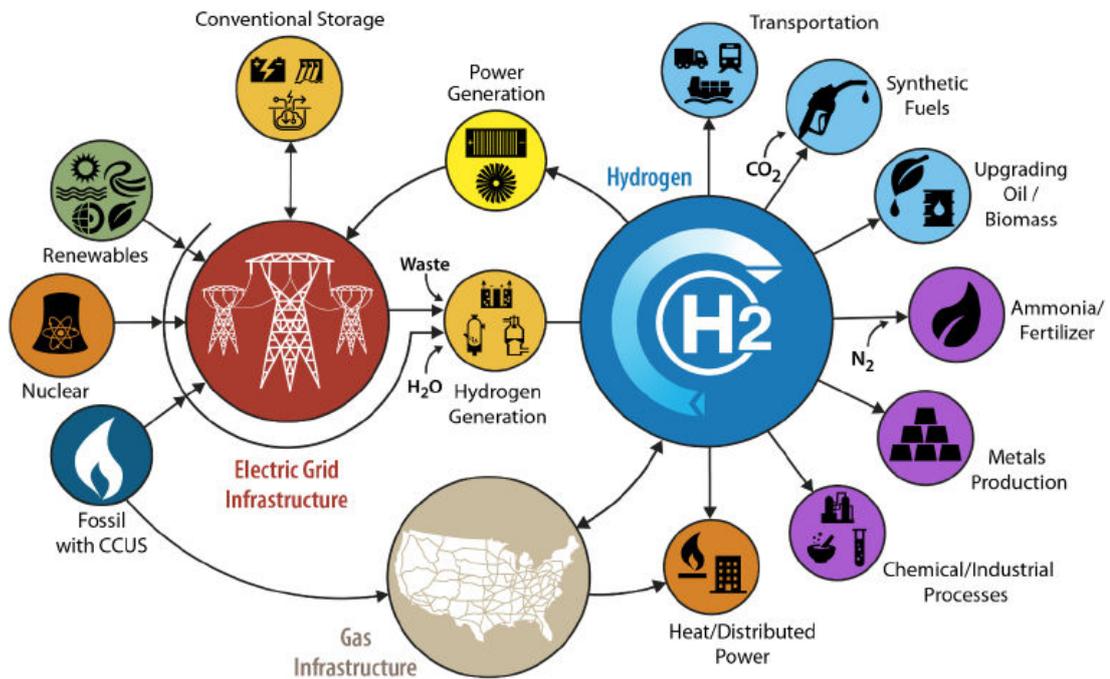
regiões descentralizadas, precisam de um maior investimento e novas alternativas de transporte, que se ajustem a necessidade de cada região.

Atualmente, existem algumas rotas de transportar o hidrogênio, na forma gasosa (comprimido), líquida e de metais hidretos, por rotas rodoviárias, marítimas e dutos. Considerando pequenas distancias, o uso do hidrogênio gasoso comprimido é uma via mais vantajosa economicamente, enquanto que para longas distancias (300 a 400 km) é mais viável o transporte (rodoviário) de líquidos. Além disso, pode se utilizar os gasodutos de gás natural já existentes, em vez de construir do zero uma malha de dutos, que por sua vez torna-se um investimento econômico a longo prazo na produção de grandes volumes de hidrogênio. Uma das vantagens do emprego de gasodutos disponíveis está relacionada a ampla extensão geográfica, elevada capacidade de transporte, a presença de uma equipe de manutenção, segurança e controle qualificado. Uma das formas de transportar o hidrogênio via dutos é através da amônia (NH_3), que atua como um transportador de energia, por ser mais fácil e mais barato de armazenar do que o hidrogênio puro (armazenamento de amônia custaria 0,54 USD/kgH₂ em comparação com 14,95 USD/kgH₂ o hidrogênio puro). A longo prazo, estudos sugerem uma diminuição significativa no custo do transporte do hidrogênio (rodoviário-gasoso, rodoviário-líquido e por dutos). Neste caso, pode ser alcançado uma redução de mais de 50% para as três formas de transmissão do hidrogênio (Hydrogen Council, 2020; Abohamzeh, *et al*, 2021; Capurso, *et al.*, 2022).

3.1.7 Utilização

O hidrogênio é um vetor energético com um amplo conjunto de aplicações que pode beneficiar diferentes setores. Atualmente, o hidrogênio está presente no refino do petróleo, indústria química (produção de amônia, produção de metanol e produção de nafta sintética), de alimentos (hidrogenação de óleo vegetal), siderúrgica (redução direta de minério de ferro), no setor de transportes para geração de energia como células a combustível, armazenamento de energia e outros (figura 6).

Figura 6. Aplicações do hidrogênio.



Fonte: U.S. Department of Energy, 2020.

Vale destacar, que a maioria do hidrogênio empregado é proveniente de processos que utilizam como matéria prima os combustíveis fósseis. De qualquer forma, o mercado do hidrogênio verde cada vez mais vem se destacando, como por exemplo com a produção do aço verde. O aço é um dos metais mais empregados na economia industrial, possuindo uma grande importância na transição energética, visto que a siderurgia é o setor industrial que mais libera dióxido de carbono (9% do total global de emissões diretas de combustíveis fósseis). Ao longo da produção do aço ocorre a redução do minério de ferro (etapa com grande impacto nas emissões do dióxido de carbono) pelo coque de carvão mineral (agente redutor). Nesse caso, uma das aplicações promissoras para redução das emissões é o uso do hidrogênio verde como agente redutor, a fim de remover o oxigênio do minério de ferro por meio de um processo limpo e sustentável (Hydrogen Europe, 2020; Heinrich Boll Stiftung, 2021).

Outro exemplo de aplicação do hidrogênio está presente na célula a combustível, onde ocorre uma reação entre os gases hidrogênio e oxigênio, produzindo água e energia elétrica. Esse tipo de sistema é formado geralmente pela célula de combustível, circuito de refrigeração, compressor de ar e um conversor. Diferentemente das baterias que armazenam energia, as células a combustível são dispositivos que geram energia, através de uma reação eletroquímica. A célula a combustível pode se tornar uma tecnologia com nenhuma emissão dos gases estufas,

tornando um dispositivo atrativo diante do cenário global atual. Entretanto, para alcançar o patamar de uma tecnologia completamente limpa faz necessário o emprego do hidrogênio verde, tornado um meio de produção de energia sem a dependência dos combustíveis convencionais, como o petróleo e gás natural (Acar; Beskese; Temur, 2022; Dhimish; Vieira; Badran, 2021). As células a combustível possuem uma elevada densidade de energia, uma grande vantagem para ser aplicada em veículos de longo alcance. Dentre os diferentes tipos, tem-se a célula de combustível de membrana de eletrólito de polímero, composta por dois eletrodos (por onde passam os gases hidrogênio e oxigênio) e uma membrana que fornece a condução iônica (Luo, *et al*, 2021).

3.2 Energias renováveis: solar e eólica

Na busca de alcançar a descarbonização na produção de hidrogênio e fornecer soluções para a crise energética e as alterações climáticas, alternativas promissoras vem ganhando destaque, como a energia solar e a eólica. A energia solar é uma fonte abundante e renovável, captada da radiação solar possui a capacidade de funcionar sem a necessidade de uma supervisão constante, apresenta longa vida útil, elevada confiabilidade, baixo custo de manutenção e é definida como energia descentralizada, que acaba eliminando a dificuldade da distribuição de energia por fios (Singh, 2013). A energia eólica é produzida pelo deslocamento do fluxo de ar nas turbinas, sendo considerada uma fonte de energia limpa e inesgotável. Estas alternativas por sua vez, são caracterizadas como fontes de energia intermitentes por produzirem energia significativa em determinados períodos, sendo diretamente dependentes das condições climáticas. A dependência da energia solar pela intensidade da irradiação solar ao longo do dia, resulta na necessidade de armazenar energia com a finalidade de tornar a fonte de eletricidade eficiente e estável, sendo assim, o uso de baterias convencionais e baterias fluxo redox vem sendo estudadas a fim de solucionar essa inconstância. Fato este, que também é observado na energia eólica devido a instabilidade inerente à velocidade do vento, dessa forma o uso de dispositivos de armazenamento é importante no cenário em que a produção de energia é superior à demanda. Entretanto, vale destacar que as baterias possuem uma vida útil curta e precisam ser trocadas, resultando em custos significativos. Assim sendo, uma estratégia possível para esse cenário é o armazenamento por meio da produção de hidrogênio, pois este é capaz de reter grandes quantidades de energia por longos períodos (Ganiyua; Martínez-Huitlea; Rodrigo, 2020; Almutairi *et al*, 2021).

Atualmente as energias renováveis (solar e eólica) representam cerca de 6% da eletricidade global, e devido ao crescente uso espera-se alcançar até 2040 o equivalente a 42% da eletricidade mundial (Egeland-Eriksen; Hajizadeh; Sartori, 2020). De acordo com IRENA (2020), os custos associados a fontes de energia solar e eólica continuam caindo ao longo dos anos. Projetos eólicos onshore e offshore possuem um custo médio global dentro da faixa dos custos dos combustíveis fósseis. Além disso, o custo da energia eólica onshore e solar fotovoltaica vem decrescendo de forma acelerada, onde pode ser observado entre os anos 2012 e 2018 uma redução de 35% e 77%, respectivamente. Esse declínio, é resultado de um maior direcionamento do mercado energético e fortes subsídios as fontes renováveis, em decorrência disso é produzido materiais altamente eficientes e cada vez mais avançados. Diante desse cenário, a busca por uma produção de hidrogênio verde de baixo custo torna-se cada vez mais próxima, visto que com essa trajetória decrescente dos gastos junto com a queda nos preços dos eletrolisadores, espera-se uma redução do custo do hidrogênio verde de US\$ 6 por kg para US\$ 2 por kg nos próximos 10 anos (IRENA, 2020).

3.3 Compostos hidrocarbonetos aromáticos

A indústria Petroquímica possui uma grande influência econômica no mundo, atuando em diversas áreas como na formação de compostos que variam desde seus derivados (combustíveis), plásticos, tintas, produtos farmacêuticos, cosméticos e dentre outros. O petróleo é um combustível de origem fóssil, sendo constituído por aproximadamente 90% de uma mistura de hidrocarbonetos, formados basicamente de átomos de carbono e hidrogênio. Os outros 10% são representados por compostos orgânicos nitrogenados, sulfurados, oxigenados e organometálicos. A partir do processo de destilação do óleo bruto é produzido uma variedade de combustíveis como o diesel, gasolina e o querosene (Thomas, 2001; Finotti, 2009).

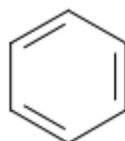
A gasolina, é formada além de outros constituintes voláteis também por compostos aromáticos, que são moléculas formadas por hidrogênio e carbono com um ou mais anel benzênico e representam cerca de 10 a 59% (massa/massa) do combustível. Esses compostos possuem um caráter tóxico e mutagênico, resultando em sérios riscos à saúde humana e ambiental. Dentre eles temos o benzeno, tolueno e xileno (BTX), compostos formados por um anel aromático, que estão presentes em diversos produtos originados do petróleo. Além disso, são empregados como solventes em diversas cadeias de produção, em produtos domésticos como tintas e inseticidas (Fayemiwo; Daramola; Moothi, 2017). Apesar do seu efeito nocivo

ao meio ambiente, são frequentemente encontrados em corpos hídricos, como águas subterrâneas, devido ao descarte impróprio, vazamentos em tanques de combustíveis e tubulações subterrâneas. A poluição dos lençóis freáticos por compostos aromáticos é uma preocupação ambiental, pois são geralmente mais tóxicos e possuem uma elevada mobilidade na água se comparado aos hidrocarbonetos alifáticos presente na gasolina (Shim;Yang, 1999; Tiburtius, Peralta-Zamora; Leal, 2004; Li *et al*, 2022)

3.3.1 Benzeno

O benzeno é um hidrocarboneto aromático, formado por um anel de benzeno (C₆H₆) (figura 7), sendo caracterizado como um líquido bastante volátil, incolor e inflamável. Esse composto é amplamente empregado na indústria química/petroquímica, utilizado na síntese de compostos aromáticos como o fenol e presente em diversos produtos como gasolina, tinta, cola e outros. Ocorrendo de forma natural a partir do petróleo, é emitido na natureza através dos motores automotivos, postos de combustíveis e fumaça de cigarro. A sua duração no meio ambiente depende do clima e da concentração de outros elementos, podendo durar algumas horas ou dias (CETESB, 2021).

Figura 7. Diferentes formas estruturais do benzeno.



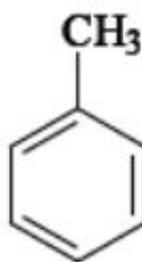
Fonte: Costa e Menezes (2015).

O benzeno é um dos compostos aromáticos que possuem uma grande resistência a degradação, em função da sua estrutura molecular. Os riscos da exposição a esse composto são bastante relatados na literatura e de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA), o benzeno é considerado um composto carcinogênico humano. Uma das principais consequências decorrentes da sua metabolização no organismo é a hematotoxicidade, que está relacionada a diminuição das células sanguíneas, podendo levar a um possível quadro de leucemia mieloide aguda e síndrome mielodisplásica (Tiburtius, Peralta-Zamora; Leal, 2004; Costa, Goldbaum, 2017).

3.3.2 Tolueno

O tolueno também conhecido como metilbenzeno (C_7H_8) (figura 8), é um hidrocarboneto aromático formado por um anel benzênico, volátil, de odor característico, incolor e inflamável. Uma das suas principais aplicações está na gasolina junto com outros compostos aromáticos como benzeno e xileno. Além disso, pode ser encontrado em agentes de limpeza, solventes, cosméticos, adesivos, na síntese de borracha e entre outros. A principal via de exposição é por meio da inalação, sendo também absorvido pelo corpo em contato com a pele, onde é capaz de produzir efeitos similares aos sedativos-hipnóticos como os benzodiazepínicos e o álcool (CETESB, 2021; Win-Shwe; Fujimaki, 2010).

Figura 8. Estrutura molecular do tolueno.



Fonte: Costa e Menezes (2015).

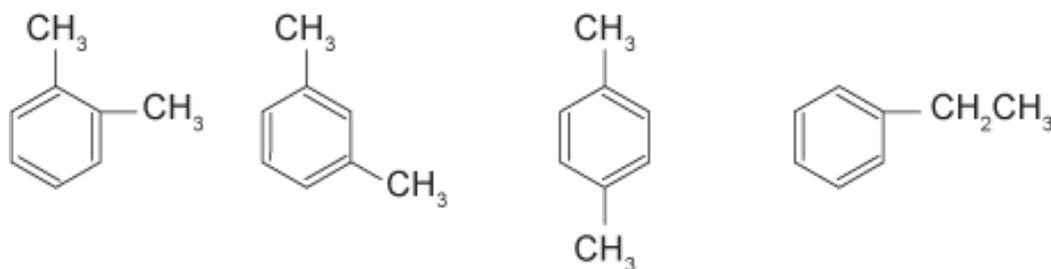
De acordo com os estudos sobre os riscos do tolueno a saúde humana, foi observado a atuação desse composto principalmente no sistema nervoso central, obtendo como consequências, dores de cabeça com frequência e irritação nos olhos, assim como atrofia cerebral para aqueles com elevado tempo de exposição (Win-Shwe; Fujimaki, 2010).

3.3.3 Xileno

O xileno (C_8H_{10}) é constituído por um conjunto de compostos dimetil benzeno formados por três isômeros, orto-xileno, meta-xileno e para-xileno, que distinguem em função da posição relativa dos grupos metilas (CH_3 -). O reagente comercial é encontrado geralmente com 20% do orto-xileno, 40% do meta-xileno e 20% do para-xileno, além de possuir aproximadamente 15% de etilbenzeno e outros tipos de compostos aromáticos (figura 9). O xileno comercial é encontrado nas indústrias de tintas, solventes e produtos de limpeza

(CETESB, 2021; Saillenfait, *et al.*, 2020). A presença de xileno no meio pode gerar efeitos adversos na saúde humana, por ser caracterizado como neurotóxico pode levar ao surgimento de distúrbios neurológicos como a fadiga, perda de apetite e náusea (Mokammel, *et al.*; 2022).

Figura 9. Estrutura molecular do xileno.



1 – orto-xileno; 2 – meta-xileno; 3 – para-xileno; 4 - etilbenzeno

Fonte: Merck (1996).

Sintomas como irritação nas zonas nasais e queda da função pulmonar estão presentes em indivíduos que estão em constante contato com o composto aromático. Ambientes com grande exposição a compostos como o xileno devem ser evitados, pois é um risco a saúde humana o contato durante várias horas, como foi observado através da autópsia de um trabalhador com congestão pulmonar grave, em consequência do contato direto a vapores de xileno (100 ppm) durante a pintura (Rajan; Malathi, 2014).

3.4 Impacto Ambiental

O crescimento populacional mundial é um fator que influencia diretamente na demanda por fontes de energia. Dessa forma, dentre as fontes energéticas disponíveis e amplamente empregadas em diversos setores, tem-se o petróleo e seus derivados. Apesar da busca de novas fontes alternativas, de acordo com o relatório da Agência Internacional de Energia (IEA), os combustíveis fósseis ainda continuarão a ser uma grande fonte de energia mundial (Pereira, *et al.*; 2022).

A gasolina, um dos derivados do petróleo, contém quantidades significativas de hidrocarbonetos, dentre eles os compostos aromáticos como o benzeno, tolueno e xileno (BTX), que são considerados um dos elementos mais tóxicos desse combustível e possuem uma

considerável mobilidade na água em relação aos outros constituintes (tabela 2). A presença desses compostos no meio ambiente, tem sua origem na etapa de produção, distribuição e uso do combustível, além dos vazamentos em postos de combustíveis que resultam na contaminação do solo e das águas subterrâneas. Diante da dificuldade de detectar contaminações em regiões próximas aos postos, o monitoramento de áreas contaminadas é necessário para evitar riscos a população e ao meio ambiente, visto que muitas vezes o problema é encontrado em níveis mais avançados de poluição. Frequentemente presente no ar principalmente nas áreas urbanizadas, os compostos aromáticos tenderão a permanecer no meio ambiente durante anos, devido as diversas aplicações e relevância econômica (Davidson; Hannigan; Bowen, 2021; Silva, 2007).

Tabela 2. Solubilidade em água dos compostos da gasolina.

Composto	Fórmula molecular	Solubilidade em água (mg/L)
Benzeno	C ₆ H ₆	1760
Tolueno	C ₇ H ₈	532
Xileno	C ₈ H ₁₀	163 - 185
Nonano	C ₉ H ₂₀	0,122
Decano	C ₁₀ H ₂₂	0,021
Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	0,005

Fonte: Adaptada de Tiburtius, Peralta-Zamora e Leal (2004).

De acordo com Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), os compostos aromáticos BTX são considerados poluentes prioritários, por oferecem riscos significativos a saúde humana e ao meio ambiente, possuindo limites de concentrações reconhecidos pela legislação. Por meio da resolução do CONAMA n° 396 e n° 357 do Ministério do Meio Ambiente, as concentrações máximas de benzeno, tolueno e xileno para consumo humano são de 5 µg/L, 170 µg/L e 300 µg/L na água subterrânea e 0,005 mg/L, 2 µg/L e 300 µg/L, em água doce (CETESB, 2021). Ainda que as concentrações de BTX na água possam aparentar baixos valores, deve-se atentar aos possíveis efeitos de bioacumulação e as implicações consequentes da exposição a esses poluentes (Fayemiwo; Daramola; Moothi, 2017).

Os compostos aromáticos quando inalados podem danificar o tecido pulmonar, pesquisas mostraram uma relação entre o surgimento de eventos asmáticos agudos com a presença de BTX presente no ar. Trabalhos detalhados mostraram os efeitos hepáticos (afeta o fígado) em funcionários de postos de gasolina, neste cenário foi observado pequenas alterações na função hepática e renal dos indivíduos expostos aos compostos BTX. Em ambientes aquáticos, a presença desses compostos pode comprometer a vida de animais sensíveis, levando a alterações morfológicas, diminuição da clorofila das algas e bloqueio do crescimento celular (Davidson; Hannigan; Bowen, 2021; Nascimento; *et al.*, 2020).

3.5 Processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAEs)

Diante dos grandes impactos ambientais advindos de diversas fontes como, descarte inadequado de efluentes industriais, vazamentos de combustíveis em postos de gasolina, acidentes durante o transporte de derivados do petróleo, o aumento da preocupação e conscientização da população vem crescendo de forma bastante significativa, impulsionando a criação e aplicação de legislações ambientais cada vez mais rigorosas. Dessa forma, ao longo dos anos trabalhos vêm sendo desenvolvidos, a fim de alcançar tecnologias de tratamento de água mais eficientes e atingir níveis cada vez mais baixos do poluente. Entretanto, em função das características dos contaminantes, principalmente quando se trata de sistemas complexos, ainda não existe uma tecnologia universal de tratamento, sendo esta dependente de fatores como natureza e concentração do poluente, além do baixo custo operacional a fim de tornar viável a sua aplicação em larga escala (Sirés, *et al.*, 2014; Panizza e Cerisola, 2009).

Diversos métodos de tratamentos são amplamente conhecidos, como a degradação biológica, que se destaca pelo seu baixo custo, mas torna-se ineficaz na degradação de moléculas biorrefratárias. Além disso, tem-se os métodos físicos (adsorção, evaporação e precipitação), químicos (oxidação química e precipitação química) e os processos de oxidação avançada (POAs). Este último é baseado na geração de agentes oxidantes através de reações químicas, sonoquímicas, fotoquímicas ou eletroquímicas. Todos os POAs possuem em comum a produção de agentes oxidantes, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que atua na degradação da matéria orgânica. A produção desse radical pode ocorrer de várias maneiras, empregando agentes como o O_3 , aplicando radiação UV no sistema, via ultrassom ou pela oxidação eletroquímica, que se dá pela eletrólise da água na superfície do eletrodo (Santos; *et al.*, 2014; Araújo; *et al.*, 2016).

Os processos de oxidação avançada, baseados na eletroquímica, denominados processos de oxidação avançada eletroquímicos (POAE), foram principalmente desenvolvidos durante a última década. Esses processos atuam na degradação de compostos resistentes e tóxicos presentes na água, através da aplicação de uma corrente elétrica que por sua vez auxilia na eletrogeração *in situ* dos radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), um agente altamente oxidante com elevado potencial padrão de redução (tabela 3) e não seletivo. Essa tecnologia surge como uma alternativa ambientalmente amigável, possuindo vantagens pelo emprego de um reagente limpo como o elétron, de fácil manuseio em relação aos equipamentos utilizados, seguro por operar em condições brandas (temperatura e pressão ambiente) e com alta eficiência energética. Uma das desvantagens associada a esse processo, está relacionada ao consumo de energia e a baixa condutividade de alguns efluentes, sendo necessário a adição de eletrólitos na água. (Martínez-Huitle e Ferro, 2006; Sirés, *et al.*, 2014; Oturan e Aaron, 2014).

Tabela 3. Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes.

Espécie	E° (V)
Radical Hidroxila, $\text{HO}\bullet$	+2,80
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Radical Peridroxil, $\text{HO}_2\bullet$	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio, O_2	+1,23

Fonte: Araújo, *et al* (2016).

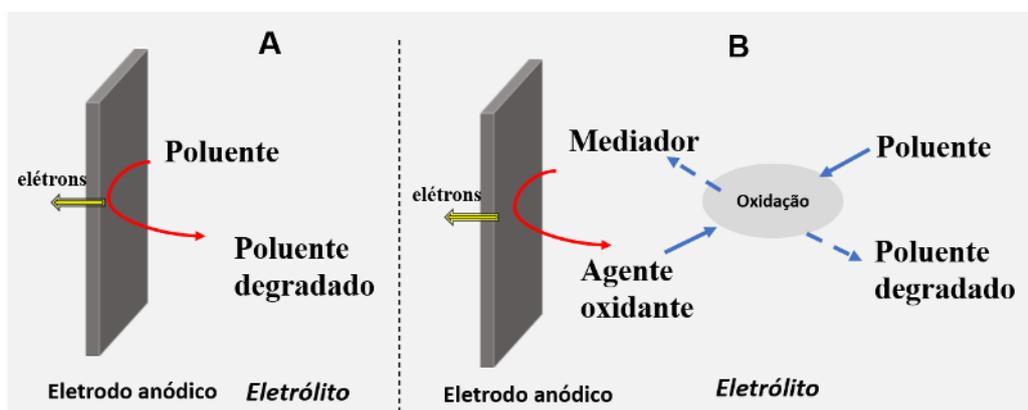
3.5.1 Oxidação eletroquímica Direta e Indireta

Os POAEs utilizam dois tipos de mecanismos de transferência de elétrons, a oxidação eletroquímica direta e indireta. Na oxidação direta, a degradação do poluente ocorre diretamente na superfície do eletrodo anódico, onde o contaminante é adsorvido no eletrodo sofrendo transferência de carga do ânodo, resultando na quebra das moléculas do poluente. Essa reação, por sua vez sofre interferência das limitações de difusão, pois a matéria orgânica é transportada da solução eletrolítica para a superfície do eletrodo. A atividade catalítica do eletrodo também

influencia na taxa de oxidação direta, geralmente o processo de interação eletrodo-polvente ocorre em baixos potenciais, favorecendo a degradação do polvente (Radjenovic e Sedlak, 2015; Qiao e Xiong, 2021).

Na oxidação indireta, a degradação dos contaminantes ocorrem pela mediação de agentes oxidantes (como por exemplo, os radicais $\bullet\text{OH}$), que são produzidos eletroquimicamente na superfície do eletrodo anódico e reagem com a matéria orgânica presente no efluente (figura 10). Ânions existentes no efluente também interagem com a superfície anódica, gerando espécies reativas oxigênio. Dessa forma, diante desses mecanismos é alcançado uma maior eficiência, visto que a atuação dos mediadores não está limitada apenas a superfície do eletrodo, sendo capaz de atuar em toda a extensão do efluente. O alcance e o tipo de agentes oxidantes formados são influenciados diretamente pelo material empregado, assim como pelos reagentes presentes na solução. Dentre os vários tipos de POAes, a oxidação anódica é amplamente estudada, atuando na produção eletroquímica de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) na superfície anódica, sem a necessidade de adicionar reagentes na água. Além disso, é capaz de atingir a completa mineralização do contaminantes, convertendo em água e dióxido de carbono (Sirés; *et al.*, 2014; Zhang; *et al.*, 2021).

Figura 10. Tratamento de oxidação eletroquímica direta (A) e indireta (B).



Fonte: Adaptado de Rocha e Martínez-Huitle (2010).

Materiais anódicos são um dos parâmetros que influenciam significativamente a seletividade e eficiência dos PEOAs na remoção de poluentes. De acordo com Marselli, *et al.* (2003), existem dois tipos de eletrodos: o eletrodo anódico ativo e não-ativo. Na oxidação indireta (figura 11), com eletrogeração de espécies ativas no ânodo, comum aos eletrodos ativos e não-ativos, ocorre a descarga de moléculas de água na superfície anódica, formando radicais

hidroxilas adsorvidos no eletrodo, como é mostrado na reação 11, onde M representa um sítio ativo na superfície do eletrodo anódico.



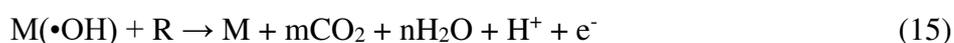
Nos eletrodos classificados como ativos, existem uma forte interação (adsorção química) dos radicais hidroxilas com a superfície do eletrodo. Dessa forma, os radicais hidroxilas tem a capacidade de interagir com o ânodo, produzindo o óxido superior (MO), devido o deslocamento do oxigênio do $\bullet OH$ para a superfície anódica (reação 12).



O par redox formado por MO/M pode ter a capacidade de atuar na conversão dos poluentes (reação 13), sendo esta reação competitiva a reação de evolução do oxigênio, representada pela decomposição química do óxido superior (reação 14).

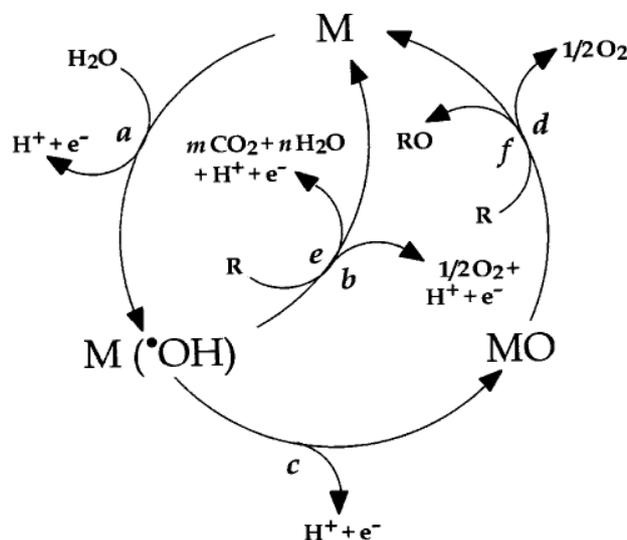


Em relação ao eletrodo não-ativo, existe uma fraca interação (adsorção física) dos radicais hidroxilas com a superfície do eletrodo. Nestes eletrodos, a oxidação eletroquímica dos compostos orgânicos (R) é mediada pelos radicais hidroxilas ($\bullet OH$), mineralizando completamente a matéria orgânica, com formação de água e CO_2 (reação 15). A decomposição da matéria orgânica compete com a reação de evolução do oxigênio (reação 16).



Dessa forma, pode-se perceber que a eficiência de degradação da matéria orgânica via $\bullet OH$, depende das propriedades da superfície anódica empregada. Sendo assim, materiais anódicos com elevados potenciais para evolução de oxigênio diminuem a interferência dessa reação no processo, impulsionando a oxidação anódica da matéria orgânica.

Figura 11. Representação da oxidação indireta dos compostos orgânicos sobre ânodos ativos (reações a, c, f, d) e não-ativos (a, e, b). M (sítio ativo) (a) Descarga de H_2O ; (c) Formação do superóxido; (e) e (f) Oxidação do composto orgânico; (b) e (d).



Fonte: Marselli, *et al.* (2003).

Além dos radicais hidroxilas, outros agentes oxidantes podem ser eletrogerados, dependendo da composição química do efluente. Em um meio contendo sulfato, empregando eletrodos como Diamante Dopado com Boro (DDB) e óxidos de Pb (em uma densidade de corrente elétrica apropriada), espécies de sulfato são eletrogeradas ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e $\text{SO}_4^{\cdot-}$) por meio da oxidação do SO_4^{2-} no ânodo e recombinação do $\text{SO}_4^{\cdot-}$, produzindo o ânio $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Enquanto isso, no meio de cloreto são eletrogeradas espécies reativas de cloro, que independem das características do ânodo para sua formação (Ganiyu; Martínez-Huitle; Oturan, 2021).

3.5.2. Materiais eletrocatalíticos

Nas tecnologias de POAEs, a natureza do material anódico é um dos fatores mais importantes, pois está intimamente ligado a eficiência de degradação dos poluentes e ao custo operacional do processo eletroquímico. Os materiais anódicos são classificados em função do seu comportamento catalítico, como eletrodos ativos e não ativos. Os eletrodos ativos (como por exemplo $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ e $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$), possuem baixo sobrepotencial para a reação de evolução do oxigênio, contribuindo para essa reação e a conversão da matéria orgânica (com baixo poder de oxidação). Enquanto isso, nos eletrodos não ativos (como por exemplo SnO_2 , PbO_2 e Diamante dopado com boro (DDB), existe um elevado sobrepotencial para a reação de

evolução do oxigênio (menor atividade eletroquímica em direção à evolução de oxigênio), proporcionando uma maior atividade electrocatalítica, ou seja, quanto maior o sobrepotencial para a reação de evolução do oxigênio, maior será sua atividade de oxidação (tabela 4), a fim de alcançar uma completa mineralização do poluente (Salazar-Banda *et al*, 2021; Comninellis e Chen, 2010).

Tabela 4. Poder de oxidação do material anódico em meio ácido.

Eletrodo	Potencial de oxidação (V)	Sobrepotencial de evolução do O ₂ (V)	Poder de oxidação do ânodo	Entalpia de adsorção de M-OH
RuO ₂ - TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1.4-1.7	0.18		Quimissorção  Fisiossorção
Ti/Pt	1.7-1.9	0.3		
Ti/ PbO ₂	1.8-2.0	0.5		
Ti/ SnO ₂ - Sb ₂ O ₅	1.9-2.2	0.7		
p-Si/DDB	2.2-2.6	1.3		

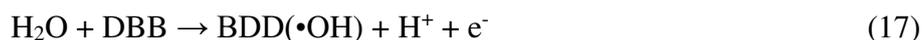
Fonte: Adaptada de Comninellis e Chen (2010).

Dentre os eletrodos ativos, destaca-se o óxido de rutênio (RuO₂), devido a sua boa atividade electrocatalítica. Apesar do seu excelente poder oxidativo, o ânodo possui uma baixa estabilidade química, visto que sofre o processo de corrosão na presença de ácidos, durante um longo período de exposição. Uma das formas de aumentar a estabilidade do óxido de rutênio é adicionar outros compostos como TiO₂. O eletrodo não ativo SnO₂ é geralmente encontrado dopados com outros elementos como, Argônio, Boro, Flúor e principalmente com Antimônio (considerada uma substancia tóxica, com limite de 6 mg/L em água potável). Dessa forma, SnO₂ dopado tende a aumentar sua baixa condutividade, alcançando 1.9V (Salazar-Banda; *et al*, 2021; Chaplin, 2014).

O eletrodo de platina, caracterizado como ânodo ativo, foi empregado em estudos na oxidação de compostos orgânicos biorrefratários, alcançando a degradação desses compostos durante o processo electroquímico, entretanto a completa mineralização não foi atingida. Além disso, a presença de incrustações no eletrodo e o custo torna-se um obstáculo para sua aplicação em larga escala (He; *et al*, 2018).

O eletrodo à base de diamante dopado com boro (DDB) é um ânodo típico de alto poder de oxidação e vem sendo amplamente estudado em processos electroquímicos de oxidação

avançada, alcançando a mineralização de compostos orgânicos e inorgânicos, através da produção de radicais hidroxilas na superfície do eletrodo apresentados nas reações 17 e 18 (Kapałka; Fóti; Comninellis, 2009). O eletrodo de DDB, pode ser depositado em vários substratos via deposição de vapor químico assistida por energia, dentre os substratos amplamente utilizados temos o titânio, nióbio, carbono vítreo e silício. O ânodo DDB, apresenta uma superfície inerte e com baixa capacidade de adsorção, fator que dificulta a contaminação do eletrodo. Dentre suas vantagens, destaca-se pela elevada condutividade térmica, alta dureza e estabilidade química, fazendo com que seja resistente a corrosão e obtenha uma elevada vida útil. Além disso, apresenta alto sobrepotencial de evolução de oxigênio e elevada capacidade de produzir grandes quantidades de agentes oxidantes se comparada a outros eletrodos como os ânodos dimensionalmente estáveis (Panizza e Cerisola, 2005; Salazar-Banda; *et al*, 2021; Qiao e Xiong, 2021; Cornejo, *et al*, 2020).



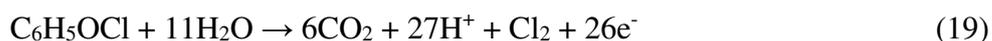
A oxidação eletroquímica de um composto, é dependente da reação eletrodo-solução, que influencia na eficiência de degradação e consumo energético do sistema. Sendo assim, Li *et al.* (2021) analisaram a influência dos ânodos Ru, IrO₂, PbO₂ e diamante dopado com boro, na oxidação eletroquímica do corante laranja ácido 74 em meio Na₂SO₄. Nesse estudo foi observado as eficiências de remoção do corante em diferentes eletrodos: Ru (65,7%), IrO₂ (73,8%), PbO₂ (85,1%) e DDB (100%) após 2h de eletrólise. Da mesma forma, foi observado um comportamento semelhante em relação a eficiência de remoção de DQO: com Ru (28,2%), IrO₂ (43,5%), PbO₂ (68,2%) e DDB (84,3%). Na presença do DDB, o pico de absorção característico do corante desapareceu após 2h de eletrólise, diferentemente dos outros eletrodos que foi necessário mais tempo de degradação. Além disso, após 1h de experimento com o DDB foi notado o pico de absorção do Cr⁶⁺, resultado da oxidação do Cr³⁺. Isto demonstra o elevado potencial de oxidação do DDB, visto que o pico do Cr⁶⁺ não foi observado na presença dos outros ânodos.

Diante da grande variedade de produtos petroquímicos presentes na natureza, e dos processos complexos necessários para sua remoção, Melo *et al.* (2020) investigaram a aplicação do processo eletroquímico em um efluente real da indústria petroquímica empregando Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ e DDB como ânodos, em diferentes densidades de corrente elétrica (15 – 45 mA/cm²).

Devido a importância dos eletrodos na degradação dos contaminantes, neste estudo foi comparado a eficiência de remoção dos eletrodos. Neste caso foi observado para o Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ via valores de DQO uma baixa remoção ao final do processo eletroquímico. Enquanto isso, na presença do DDB foi alcançada uma completa remoção (DQO_{inicial} = 262ppm) ao final do tratamento independente da densidade de corrente aplicada. Isto se deve ao favorecimento do DDB em eletrogerar grandes quantidades de espécies ativas, como o persulfato e o cloro ativo, devido a presença de sulfato e Cl no efluente.

Li *et al.* (2020), analisaram a eficiência do tratamento eletroquímico de um efluente petroquímico real biotratado (DQO_{inicial} = 120 mg/L), na presença do DDB e grafite como eletrodos anódicos. Com o DDB, a remoção da DQO aumentou (70.6% - 82.6%) com o aumento da densidade de corrente aplicada (5 – 15 mA/cm²) após 3h de eletrólise. De modo geral, o DDB obteve uma melhor performance de degradação em relação ao grafite, sob a densidade de corrente de 10 mA/cm² a DQO de remoção do DDB alcançou 74,9%, enquanto que nas mesmas condições o grafite não ultrapassou 50% de remoção.

Rodrigo *et al.* (2001), estudaram a oxidação do composto aromático 4-clorofenol para tratamento de águas residuais, empregando como ânodo o eletrodo de diamante dopado com boro em meio ácido (H₂SO₄). O estudo foi realizado em diferentes densidades de corrente elétrica (15 – 60 mA/cm²) e concentrações do composto aromático (3.9-15.6 mM). Neste caso, foi observado a diminuição da Demanda Química de Oxigênio (DQO) ao longo do processo, onde foi alcançado DQO nula em todas as condições trabalhadas, demonstrando a capacidade de degradação (reação 19) do eletrodo em relação ao 4-clorofenol. Durante a oxidação do 4-clorofenol (nas condições de 15,6 mM, na densidade de corrente de 30 mAcm⁻² a 25°C), é notado (via cromatografia líquida de alta eficiência) uma rápida degradação e formação de intermediários como 1,4-benzoquinona, os ácidos maleico, fórmico e oxálico, entretanto, após um período de 24h de eletrólise, todos os compostos produzidos foram degradados ao longo do processo eletroquímico.



Um estudo piloto foi realizado por Tawabini *et al.* (2019) a fim de remover os compostos BTEX (nas concentrações iniciais de 0.5 - 2.5 mg/L) de água salina através do processo eletroquímico, sob diferentes vazões e densidades de corrente (50 – 100 mA/cm²). Neste estudo, foi empregado um reator em batelada utilizando o DBB e carbono-Politetrafluoretileno, como eletrodos anódico e catódico, respectivamente. De acordo com os

experimentos a taxa de degradação dos compostos sob uma vazão de 0,2 m³/h, foi maior no etilbenzeno>xileno>tolueno>benzeno. Uma oxidação bastante efetiva é observada para todos os componentes nos primeiros minutos da eletrólise, sendo o xileno o composto que alcançou uma remoção mais rápida. Nas condições de operação aplicadas ([BTEX] = 2.5 mg/L, j = 100 mA/cm², vazão = 0.4 m³/h), o xileno foi completamente removido em 30min de experimento, enquanto que o tolueno e etilbenzeno alcançaram 90% de remoção após 90min e o benzeno com 70-80% de remoção em 120 minutos de eletrólise. Além disso, foi observado a influência da densidade de corrente elétrica, visto que, o aumento da densidade de corrente elétrica contribui para a eletrogeração de agentes oxidantes na superfície do eletrodo. Dessa forma, foi alcançado a remoção dos compostos BTEX, principalmente para os compostos benzeno, tolueno e xileno.

Mascia *et al.* (2001) empregaram um tratamento eletroquímico para remover éter metil terc-butílico e BTEX em águas subterrâneas na presença do ânodo DDB. Em um sistema descontínuo foi realizado a eletrólise sob densidades de corrente de 1.25–5 mA/cm² com concentração inicial de 20ppm do composto. Diante das condições avaliadas foi alcançado uma remoção acima de 90% para todos os contaminantes. Conseguindo reduzir a concentração do éter metil terc-butílico para 10 µg dm⁻³.

3.5.2.1 Produção de hidrogênio via efluentes

O processo de produção de hidrogênio via eletrólise da água, é amplamente conhecido, apesar do seu baixo emprego se comparado a outras fontes de hidrogênio, como a reforma a vapor do gás natural. Ambientalmente amigável e uma grande alternativa dos processos baseados em combustíveis fósseis, a eletrólise da água possui como principal desvantagem o elevado consumo de eletricidade. Uma das formas de tornar essa tecnologia mais viável é a integração da produção de hidrogênio ao tratamento de efluentes sem altos custos, como presente na eletrólise da água. Além disso, evita o uso da água doce que é um bem bastante importante, principalmente para regiões com elevada escassez (Jiang; Chang; Pan, 2008). O emprego de soluções com álcoois, amina, aldeído e uréia vem chamando atenção na produção de hidrogênio, por exigir um menor potencial, alcançando uma redução no consumo energético de aproximadamente 30% se comparado a eletrólise da água (Sun e Ding, 2020).

Santos *et al.* (2020) parte I, estudaram a oxidação dos compostos, vermelho de metila e 2,4-diclorofenoxiacetato simultaneamente a produção de hidrogênio, empregando Pb/PbO₂,

SnO₂ dopado com Ti/Sb e Si/DDB, como ânodos, sob a densidade de corrente de 30 mA/cm², em uma célula de eletrólise de membrana de troca de prótons. Ao final dos experimentos foi alcançado a degradação eletroquímica dos compostos orgânicos para os três eletrodos não ativos utilizados. Através da taxa de reação calculada para cada eletrodo, foi notado uma maior atividade electrocatalítica do Si/DDB, seguido pelo Pb/PbO₂ e Ti/Sb SnO₂ dopado. Na parte II do estudo realizado, Santos *et al.* (2020) analisaram a produção de hidrogênio empregando PbO₂, SnO₂ dopado com Sb e Si/DDB como ânodos na remoção de vermelho de metila e 2,4-diclorofenoxiacetato. Os resultados mostraram que a taxa de produção de gás hidrogênio independe da natureza do eletrodo utilizado. Por mais que, tenham sido observados pequenas diferenças no emprego de diferentes cátodos, este comportamento está associado a energia de adsorção do hidrogênio.

A produção de hidrogênio via eletrólise, na presença de eletrodos catódicos como platina, ligas de platina e aço inoxidável vem sendo bastante empregados. No estudo de Guenot *et al.* (2015), foi analisado a produção de hidrogênio através da oxidação do metanol em uma célula com membrana de troca de prótons. Nesse estudo, foi utilizado Pt–Ru/C e Pt/C, como ânodo e cátodo, respectivamente. A taxa de produção do gás hidrogênio foi quantificada em função do tempo, em diferentes densidades de corrente elétrica e concentrações do metanol. Através dos resultados, foi observado a dependência linear da produção de hidrogênio em função da corrente elétrica (à medida que aumenta a sua densidade de corrente, aumenta a produção de H_{2(g)}) e a sua independência em relação a concentração do composto utilizado. Vale destacar, a redução do consumo energético na decomposição eletroquímica do metanol se comparado a eletrólise da água ($U^{\circ}_{\text{Metanol}} = 0.016\text{V}$ e $U^{\circ}_{\text{água}} = 1.23\text{V}$), na presença de eletrodos adequados que diminuem a sobretensão no sistema.

Jiang *et al.* (2008), observaram a produção de hidrogênio na oxidação eletroquímica do 4-nitrofenol, na presença do diamante dopado com boro e aço inoxidável, como ânodo e cátodo. O eletrodo DDB apresenta um elevado potencial eletroquímico (janela de potencial do DDB = 3V e da platina = 1.7V), que favorece o surgimento de reações complexas ocorrerem em condições normais. De acordo com o estudo, o emprego do DDB apresentou resultados eficientes na produção de gás hidrogênio e degradação do composto, caracterizado pela sua inércia química e anticorrosivo.

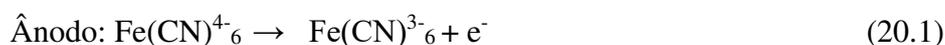
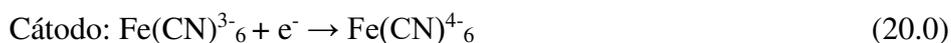
CAPÍTULO 4
MATERIAIS E MÉTODOS

4 METODOLOGIA

4.1 Caracterização do reator

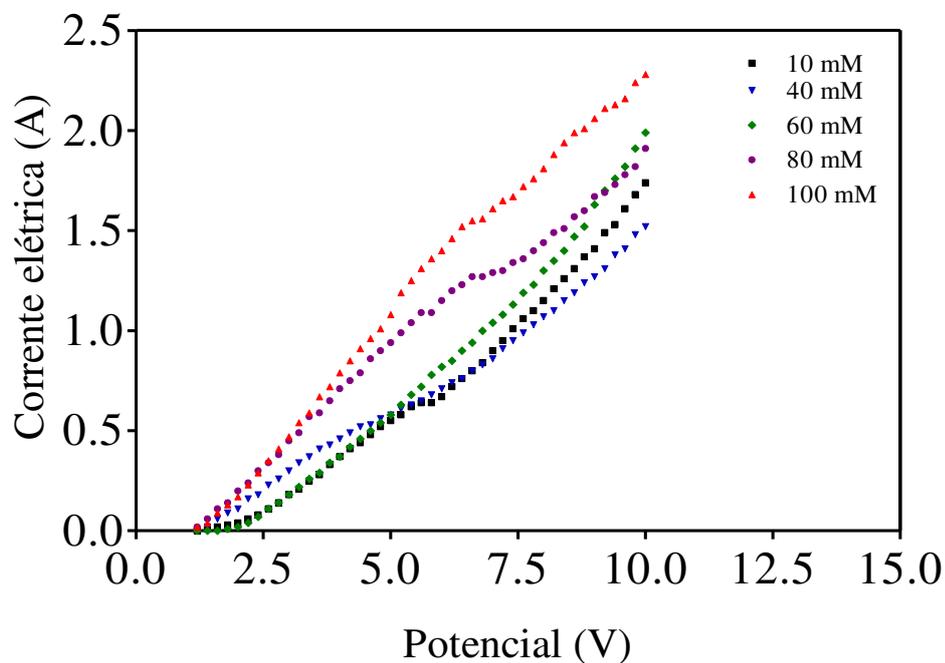
Na caracterização do reator em fluxo ascendente, foi calculado o coeficiente de transferência de massa experimental do sistema, baseado na técnica de Corrente Limite de Difusão. A partir desta técnica pode-se observar a difusão controlada de íons no eletrodo. Isto se deve a aplicação de uma tensão no sistema, composto por eletrodos (ânodo e cátodo) que estão imersos em um eletrólito. Como consequência disso, é produzido uma corrente elétrica proporcional a quantidade de íons que reagem com o eletrodo (Wilk, 2014).

Dessa forma, foi realizado um estudo eletroquímico da solução aquosa de Ferri/Ferrocianeto de Potássio ($K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6/NaOH-H_2O$) em 0,5 mol L⁻¹ de NaOH. Com o objetivo de manter uma taxa de reação limitante no cátodo, a concentração de ferrocianeto foi duas vezes maior que a concentração do ferricianeto, de acordo com a equação abaixo (Quiroz, Martínez-Huitle U., Martínez-Huitle C., 2005).



Os experimentos foram realizados em diferentes concentrações da solução (10, 40, 60, 80 e 100 mM), variando o potencial a cada 0.2 V (no intervalo de 1.2V até 10V) e observando o comportamento da corrente elétrica. Foram plotadas as curvas de polarização para cada concentração estudada (figura 12) a fim de encontrar a corrente limite de difusão (tabela 5).

Figura 12. Curvas de polarização para a caracterização da transferência de massa da célula eletroquímica, utilizando o par redox ferro/ferricianeto.



Fonte: Autora.

Tabela 5. Corrente limite de Ferri/Ferrocianeto em função da variação de potencial.

Potencial (V)	Corrente elétrica (A)					
	Ferri/ferricianeto	10 mM	40 mM	60 mM	80 mM	100 mM
4,0		0,37	0,46	0,37	0,71	0,79
5,0		0,55	0,58	0,58	0,94	1,08
6,0		0,67	0,71	0,82	1,15	1,40
7,0		0,90	0,86	1,04	1,29	1,61
7,4		1,01	0,95	1,13	1,34	1,67
7,6		1,06	0,99	1,19	1,36	1,36
8,0		1,15	1,07	1,30	1,44	1,81
8,6		1,31	1,19	1,47	1,57	1,99
9,0		1,41	1,27	1,63	1,67	2,06
9,6		1,61	1,41	1,82	1,78	2,16
10		1,74	1,52	1,99	1,91	2,28

Fonte: Autora.

Através das correntes encontradas foi calculado o coeficiente de transferência de massa para o reator eletroquímico, de acordo com a equação 21.

$$K = \frac{i_L}{zFaC_\infty} \quad (21)$$

Onde, K corresponde ao coeficiente de transferência de massa (m s⁻¹), i_L é a corrente limite (A), z representa a transferência de elétrons na reação redox (para essa reação é 1), F é a constante de Faraday (96487 C mol⁻¹), 'a' é a área de superfície do eletrodo (m²) e C_∞ a concentração de espécies em massa (mol dm⁻³).

4.1.1 Hidrodinâmica do reator eletroquímico

No estudo da hidrodinâmica de um reator, o transporte de massa pode ser analisado em função dos números de Reynolds (Re), Sherwood (Sh) e Schmidt (Sc). O número de Reynolds é um parâmetro adimensional empregado na análise do regime de escoamento de um determinado fluido. A partir dele compreendemos a estabilidade de um fluido dentro de um reator, caracterizando como um fluxo laminar, turbulento ou transitório (tabela 6) (Oscar *et al.*, 2020).

Tabela 6. Regime de escoamento de acordo com o número de Reynolds.

Número de Reynolds	Tipo de escoamento
Re < 2000	Laminar
2000 < Re < 4000	Transição
Re > 4000	Turbulento

Fonte: Autora.

O número de Reynolds pode ser calculado através da equação abaixo:

$$Re = \frac{ud_e}{\nu} \quad (22)$$

$$d_e = \frac{4AB}{2A+B} \quad (23)$$

Onde, (u) representa a velocidade média de escoamento, (d_e) a configuração do reator em função das dimensões (A e B) e (ν) a viscosidade cinemática do fluido. Por outro lado, o número de Schmidt que descreve as propriedades de transporte de um determinado fluido (tabela 7), depende da viscosidade cinemática e da constante de difusão (D), descrito na equação 24.

Tabela 7. Propriedades físicas do eletrólito (20°C) e da célula eletroquímica.

Parâmetros	Valor	Unidades
Densidade	1020,5	kg m ⁻³
Viscosidade dinâmica	1,105 x 10 ⁻³	kg m ⁻¹ s ⁻¹
Viscosidade cinemática	1,083 x 10 ⁻⁶	m ² s ⁻¹
Difusividade do íon Ferricianeto	6,631 x 10 ⁻¹⁰	m ² s ⁻¹
Distância entre os eletrodos	3,4	cm
Comprimento	3,8	cm
Área	8,84 x 10 ⁻⁴	m ²
Velocidade do fluido	1,70 x 10 ⁻³	m/s

Fonte: Autora.

$$Sc = \frac{v}{D} \quad (24)$$

A fim de melhor avaliar o transporte de massa, foi empregado uma análise que engloba fatores como a geometria do eletrodo, da célula eletroquímica e o tipo de fluxo realizado no sistema em estudo. Dessa forma, foi calculado o número de Sherwood de acordo com a equação abaixo (Nava; Núñez; González, 2007).

$$Sh = 0,023Re^{0,8}Sc^{0,4} \quad (25)$$

Além disso, foi calculado o coeficiente de transferência de massa teórico, de acordo com a equação 26.

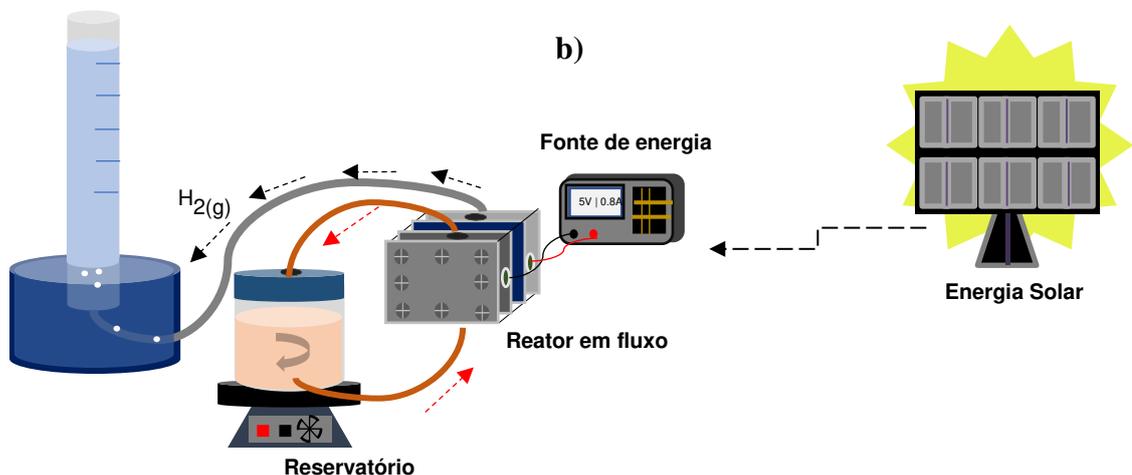
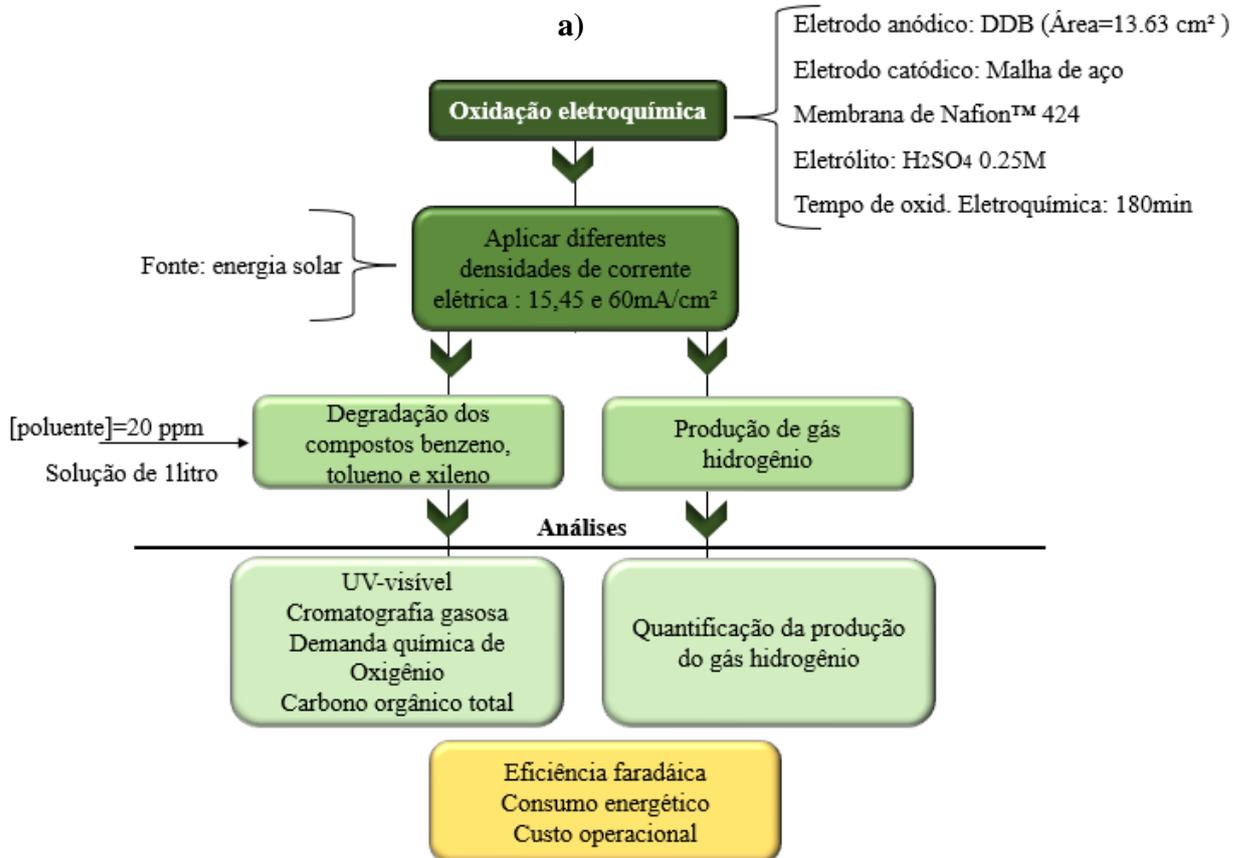
$$K = \frac{DSh}{d_e} \quad (26)$$

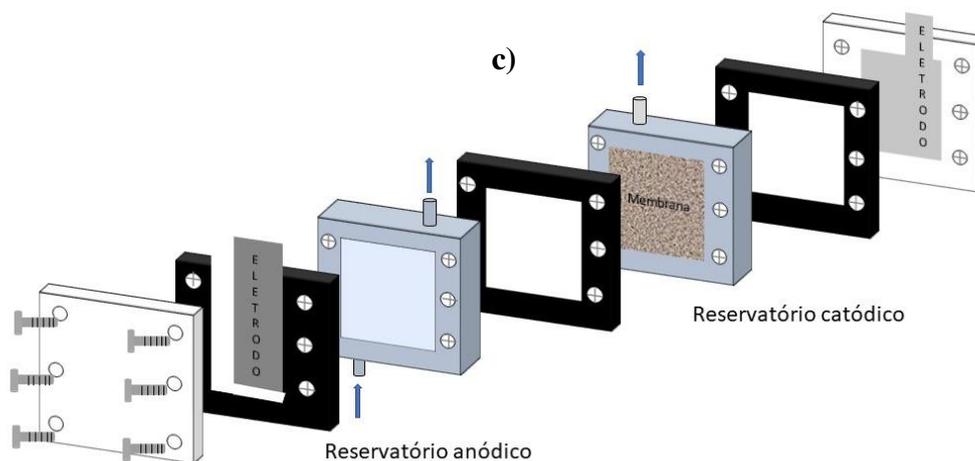
4.2 Sistema em fluxo

Neste estudo, foi avaliado a produção de gás hidrogênio e a degradação dos compostos aromáticos de acordo com o fluxograma (figura 13.a). Para isso foi empregado um reator eletroquímico em fluxo deacrílico, conectado a um reservatório fechado (figura 13b), para evitar a volatilização dos hidrocarbonetos aromáticos. O reator em fluxo é formado pelos compartimentos anódico e catódico (figura 13c), separados por uma membrana Nafion™ 424. Através de uma mangueira conectada a bomba, a solução é transportada do reservatório (com agitação) para o compartimento anódico, retornando ao reservatório por uma mangueira conectada na parte superior do reator. No compartimento catódico foi inserido uma solução de ácido sulfúrico (0.25M) que é mantida no compartimento (sem fluxo). Conectado ao

compartimento catódico, uma mangueira capta e transporta o $H_{2(g)}$ produzido para uma bureta invertida, onde foi quantificando a produção do gás em tempos definidos. O processo eletroquímico teve duração de 180min, de modo que foram coletadas amostras para analisar a degradação dos compostos aromáticos.

Figura 13. a) Fluxograma dos experimentos; b) Representação esquemática para o tratamento eletroquímico com produção de $H_{2(g)}$; c) representação do reator eletroquímico.





Fonte: Autora.

4.2.2 Placas fotovoltaicas

Os experimentos eletroquímicos para produção de hidrogênio foram desenvolvidos acoplando dois módulos fotovoltaicos (FV) de silício policristalino (canadense CS6U-325p), conectados em série com uma potência de pico total de 640Wp. Conforme descrito em trabalhos anteriores (Henrique, *et al.*, 2019), os módulos fotovoltaicos foram colocados no telhado do prédio NUPER, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte Natal, Brasil (W 350 12', S 050 54') inclinado em 5 ° e orientação sul (20 ° W).

4.3 Materiais e Reagentes

4.3.1 Efluente sintético

As soluções sintéticas foram preparadas em uma solução de 0.25M de ácido sulfúrico (Neon) (realizada previamente com água destilada), contendo 20 ppm de cada composto. Os produtos químicos empregados nos experimentos foram o Benzeno P.A (Neon), Tolueno P.A (Vetec – Química Fina) e o Xileno P.A (Vetec – Química Fina).

4.3.2 Eletrodos

O diamante dopado com boro com uma área superficial ativa de 13.63 cm² e uma malha de aço com a mesma área ativa, foram empregados para todos os experimentos como eletrodos anódico e catódico, respectivamente.

4.3.3 Membrana

A membrana empregada em todos os experimentos foi a Nafion™ 424 da Sigma-Aldrich, reforçada com fibra de poli(tetrafluoretileno) e com 0,013 polegadas de espessura.

4.4 Análises

4.4.1 Espectrofotometria de UV-vis

A espectrofotometria de UV-visível é uma técnica analítica que se destaca devido as suas inúmeras aplicações e ao seu relativo baixo custo. Empregada em diversas utilidades, desde quantificação de espécies (compostos orgânicos e inorgânicos) que absorvem radiação ao seu uso integrado com outras técnicas como a cromatografia, pode ser utilizada como um instrumento para encontrar determinados parâmetros, como velocidades de reações e constantes de equilíbrio (Rocha e Teixeira; 2004). Para observar a degradação das amostras (Benzeno, Tolueno e Xileno) neste trabalho, foram realizadas análises dos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dentro do intervalo 190-400nm, por meio do equipamento espectrofotômetro UV-1800.

4.4.2 Cromatografia gasosa

A cromatografia é um método físico-químico empregado largamente na identificação e quantificação das espécies separadas. Nesta técnica de separação, os componentes são distribuídos em duas fases: uma fase estacionária e uma fase móvel, para a cromatografia gasosa a fase móvel é um gás e a fase estacionária é um sólido (cromatografia gás-sólido) ou um líquido (cromatografia gás-líquido) (Nascimento, *et al*, 2018). Neste estudo uma Cromatografia Gasosa

com Espectrometria de Massa (GC-EM) foi realizada para analisar a presença dos compostos orgânicos benzeno, tolueno e xileno na solução estudada.

4.4.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio é um método que quantifica o oxigênio (mg/L) equivalente para oxidar a matéria orgânica presente numa amostra, utilizando para isso agentes oxidantes. Essa técnica é empregada tomando como base, o fato de que a maioria dos compostos orgânicos são oxidados sob a ação de agentes oxidantes fortes em meio ácido, como por exemplo o agente oxidante dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) (Norma Técnica Interna SABESP NTS 004; 1997).

Dessa forma, foi observado ao longo dos experimentos a degradação dos compostos via DQO. A metodologia empregada consistiu na adição de 2ml de amostra (nos tempos escolhidos de 0, 15, 45, 90 e 180min) em tubos comerciais da Hanna instruments, contendo agentes oxidantes (ácido sulfúrico, sulfato de mercúrio (II) e dicromato de potássio) em baixa concentração (0-150mg/L). Após a adição, a mistura foi agitada e aquecida a 150°C durante 2h em um termo-reator HI839800 da HANNA instruments. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura para que fosse possível as análises no fotômetro multi-parâmetros modelo HI 83099 da HANNA instruments, projetado para amostras que possuem uma faixa esperada de 0 a 1500 mg/L (ppm) de O_2 .

4.4.4 Carbono orgânico total (COT)

A determinação de carbono orgânico total, é uma medida indireta do carbono, utilizada para monitorar a matéria orgânica presente na água/solo. Dessa forma, o COT torna-se um instrumento de avaliação da eficiência dos métodos de degradação de substâncias tóxicas. As análises envolvem a oxidação de orgânicos e quantificação do dióxido de carbono produzido (Fonseca, J. C. L., *et al.*, 2006). Nesse estudo a mineralização dos compostos foram observadas via COT, analisado no MULTIN/C 3100 da Analytik Jena de acordo com a metodologia padrão ASTM D 7573-18.

4.5 Produção de Hidrogênio

De acordo com Grigorie, *et al* (2017), a quantidade de gás hidrogênio produzido dependerá do tempo de eletrólise e da corrente aplicada, como mostrado na equação 27.0. Dessa forma, para cada densidade de corrente elétrica foi calculado o volume de hidrogênio teórico, com o objetivo de comparar com o volume do gás experimental produzido nos experimentos eletroquímicos.

$$V_{\text{teórico}} = \frac{K_e \cdot i \cdot t}{\rho} \quad (27.0)$$

Onde,

K_e = constante;

i = corrente aplicada (A);

t = tempo de eletrólise (s);

ρ = densidade do gás H_2 (kg/m^3)

$$K_e = \frac{M}{n \cdot F} \quad (27.1)$$

M = massa molar do H_2 (Kg/mol);

n = n° de elétrons;

F = constante de Faraday = 96.487 C/mol;

O gás hidrogênio experimental foi quantificado ao longo do processo eletroquímico. Devido a presença de umidade no sistema, foi necessário realizar o cálculo do volume de hidrogênio produzido sem o vapor d'água. Por meio das equações 28.0-28.2, foi calculado o volume de $H_{2(g)}$ seco sem a interferência da umidade (Santos *et al.*, 2020).

$$PV = nRT \quad (28.0)$$

$$n(H_2) \text{ úmido} - n(H_2O) = n(H_2) \text{ seco} \quad (28.1)$$

$$V_{\text{seco}} = n(H_2) \text{ seco} \cdot V_{298,15K} \quad (28.2)$$

Onde,

P = pressão (atm);

V = volume medido (L);

V = é o volume molar de um gás a 298,15 K a 1 atm (L);

n = número de mol;

R= constante dos gases (0.082 L·atm/K·mol);

T = temperatura (K);

4.6 Eficiência Faradáica (EF)

A eficiência faradáica foi empregada para observar a eficiência com que a carga consegue ser transferida no meio, que por sua vez está associada a facilidade com que uma reação eletroquímica venha ocorrer. Dessa forma, é possível encontrar as melhores condições de operação a partir desse parâmetro. Para isso, foi empregado a equação abaixo para o cálculo da eficiência faradáica (Santos *et al.*, 2020).

$$EF = \frac{V_{H_2} \cdot \alpha \cdot F}{V \cdot i \cdot t} \quad (29)$$

Onde, temos:

V_{H_2} = volume de hidrogênio produzido (L);

α = número de elétrons transferido;

F= constante de Faraday (96487 C mol⁻¹);

V = volume molar do gás (298.15 K e 1 atm);

i = intensidade de corrente (A);

t = tempo de eletrólise (s)

4.7 Consumo Energético

O consumo energético está relacionado ao potencial e a corrente elétrica aplicada no processo eletroquímico para um determinado volume a ser tratado durante um intervalo de tempo. Dessa forma, é medido a quantidade de energia necessária para degradar uma unidade de massa do composto orgânico. Sendo assim, o consumo energético é calculado através da equação abaixo (Martínez-Huitle; Brillas, 2009).

$$W = \frac{\Delta E \cdot I \cdot t}{1000 \cdot V \cdot t} \quad (30)$$

Onde, temos:

W = consumo energético (kWh/m³);

ΔE = potencial médio de célula (V);

I = corrente elétrica aplicada (A);

t = tempo de eletrólise (h);

V_t = volume de efluente tratado (m^3).

A fim de compreender a viabilidade do processo eletroquímico, é realizado o cálculo do custo operacional ($R\$/m^3$) (eq. 31), onde foi considerado o custo de energia elétrica de 0,559 ($R\$/kWh$) no estado do RN, fornecido pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL).

$$\text{Custo operacional (R\$/m}^3\text{)} = \text{consumo energético} * 0,559 \text{ (R\$/kWh)} \quad (31)$$

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÕES

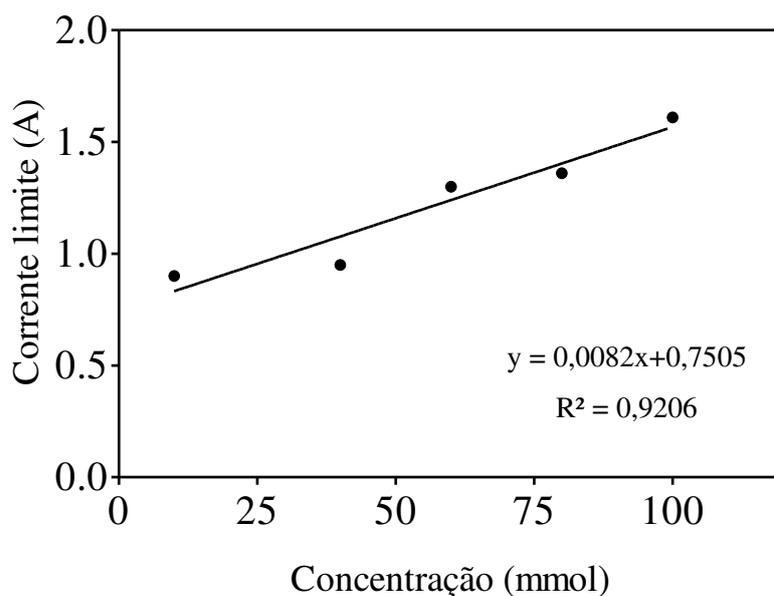
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do reator eletroquímico

De acordo com o número de Reynolds calculado experimentalmente ($Re = 7.638,84$), em função da sua velocidade (0.00232 m/s) e da configuração do reator, o tipo de escoamento encontrado foi turbulento, definido pela classificação de Reynolds ($Re > 4000$ – fluxo turbulento). Em relação ao número de Schmidt e Sherwood, foram encontrados os valores de 1633,24 e 566,72, respectivamente.

O coeficiente de transferência de massa experimental para o reator eletroquímico em fluxo, foi calculado a partir da técnica de Corrente Limite de Difusão, empregando uma solução de Ferri/Ferrocianeto de Potássio em 0,5 mol L⁻¹ de NaOH, em diferentes concentrações (10, 40, 60, 80 e 100 mM). Essa análise é de fundamental importância, visto que auxilia na compreensão dos fenômenos difusivos presentes no sistema. Através disso, pode-se amenizar as resistências físicas e conseqüentemente alcançar uma elevada eficiência de difusão, pois o transporte de massa está diretamente relacionado a taxa de conversão do reagente em produto. Na figura 14 pode-se observar uma dependência linear ($R^2 = 0,9206$) entre as concentrações estudadas e a corrente limite correspondente.

Figura 14. Curva de calibração para a corrente limite em função da concentração de Ferri/Ferrocianeto.



Fonte: Autora.

Por meio do coeficiente angular da reta formada (corrente limite versus concentração), foi calculado o coeficiente de transferência de massa experimental obtendo o valor experimental de $5,11 \cdot 10^{-5}$ (m/s), maior que o valor teórico calculado com $7,71 \cdot 10^{-8}$ (m/s).

5.2 Produção de Hidrogênio

De acordo com o que foi proposto neste trabalho, a produção do gás hidrogênio foi quantificada durante a oxidação eletroquímica dos compostos benzeno (C_6H_6), tolueno (C_7H_8), xileno (C_8H_{10}) e BTX (mistura dos compostos benzeno, tolueno e xileno com a mesma concentração de 20ppm), em diferentes densidades de corrente elétrica (15, 45 e 60mA/cm²) durante 180min de experimento. O reator empregado no estudo do tipo PEM com coeficiente de transferência de massa de $5,11 \cdot 10^{-5}$ (m/s), era formado por dois compartimentos (anódico e catódico) separados por uma membrana Nafion™ 424 da Sigma-Aldrich, reforçada com fibra de poli(tetrafluoretileno). Esta por sua vez, bloqueava a passagem de compostos (como contaminantes, gases produzidos *in situ* e outros) do ânodo para o cátodo, e conseqüentemente impedia a mistura dos gases formados (como o gás hidrogênio e oxigênio), garantindo um elevado grau de purificação do gás hidrogênio coletado, exceto pela presença da umidade que foi levado em conta nos cálculos de produção do $H_{2(g)seco}$.

O princípio da decomposição eletroquímica dos compostos aromáticos em uma célula PEM se baseia em sua oxidação eletrocatalítica. Neste caso, os contaminantes são oxidados no compartimento anódico (através da eletrogeração *in situ* de radicais hidroxilas), gerando produtos como dióxido de carbono e prótons. Esses íons, conseguem atravessar a membrana e são transportados até o compartimento catódico, sendo reduzidos a hidrogênio molecular na superfície da malha de aço empregada nos experimentos.

5.2.1 Influência dos compostos orgânicos

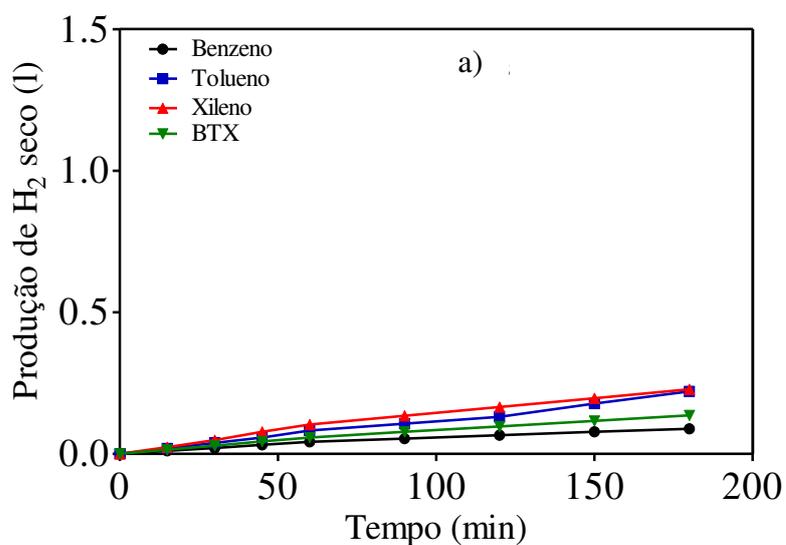
A fim de avaliar a influência dos compostos na produção do hidrogênio, foram realizados experimentos comparando a produção do gás hidrogênio através da oxidação eletroquímica dos contaminantes benzeno, tolueno, xileno e BTX em diferentes densidades de

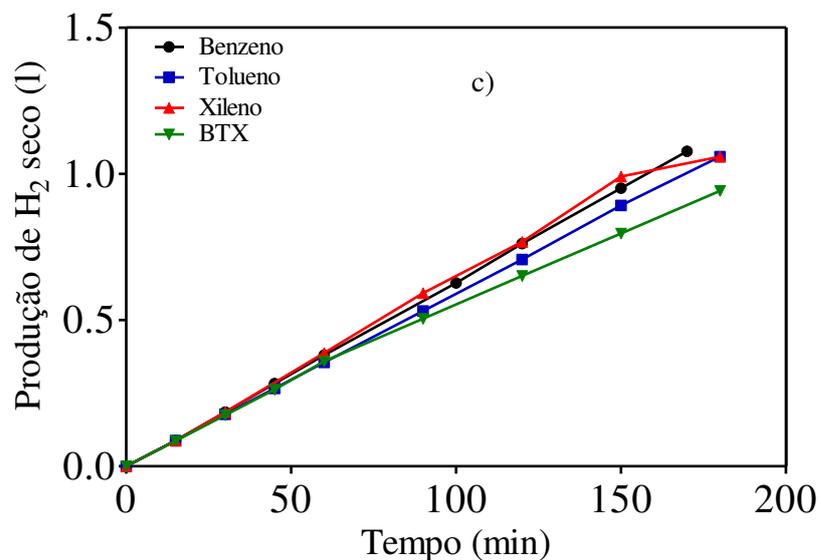
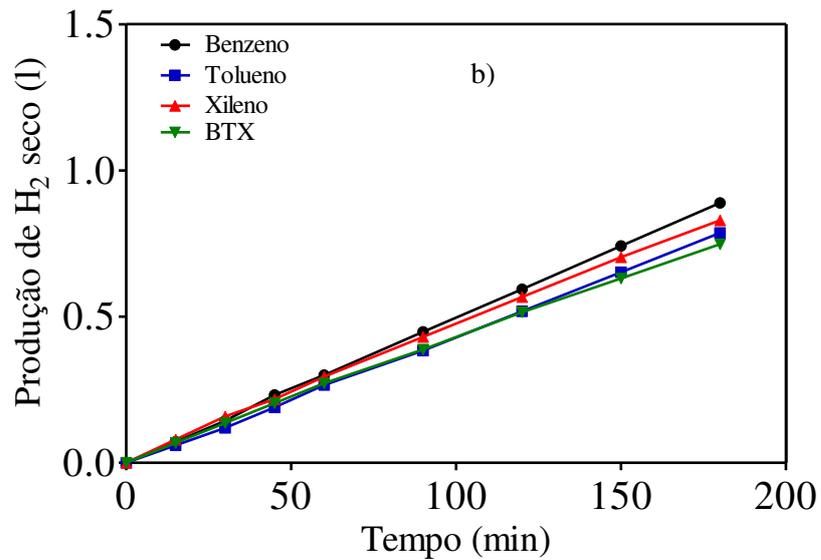
corrente elétrica (15mA/cm², 45mA/cm² e 60mA/cm²), no reator eletroquímico em fluxo (figura 15a, b, c e d).

Na figura 15, observa-se uma pequena diferença na produção de hidrogênio entre os experimentos realizados, com a mesma concentração inicial de poluente (20ppm). De acordo com os resultados na densidade de corrente de 15mA/cm² (figura 15.a), considerando 180min de experimento, nota-se uma maior produção de gás hidrogênio para o xileno de 0.228 litro, seguido pelo tolueno (0.221 litro), a mistura de BTX (0.136 litro) e por último o benzeno (0.089 litro). Na densidade de corrente de 45mA/cm² (figura 15.b), é observado uma maior produção de hidrogênio para o benzeno com 0.889 litro, seguido pelo xileno com 0.829 litro, tolueno (0.786 litro) e a mistura de BTX (0.748 litro). Aplicando uma maior densidade (figura 15.c) de 60 mA/cm², é observado uma maior produção do gás hidrogênio para o benzeno (1.077 litros) e xileno (1.059 litros), e uma menor produção para a mistura BTX com 0.942 litro.

Conforme os estudos da literatura de produção de hidrogênio, através de processos eletroquímicos de compostos orgânicos (Guenot; Cretin; Lamy, 2015; Anwar; *et al.*, 2021), os resultados apresentados neste trabalho, corroboraram com a viabilidade de produzir experimentalmente o hidrogênio através da oxidação eletroquímica dos compostos aromáticos, como o benzeno, tolueno e xileno.

Figura 15. Produção de gás hidrogênio empregando uma malha de aço como eletrodo catódico em diferentes densidades de corrente elétrica: a) 15mA/cm², b) 45mA/cm² e c) 60mA/cm². Condições operacionais: eletrólito: H₂SO₄(0.25M); [composto]inicial: 20ppm; Temperatura:25°C.





Fonte: Autora.

De acordo com os dados observados nas três densidades de corrente elétrica, a pequena diferença na produção de hidrogênio entre os compostos estudados, pode estar associada a algum erro experimental no momento da medição manual do gás ao invés de efeitos do processo eletroquímico com diferentes compostos. Outro fator constatado, foi a baixa produção de gás hidrogênio da mistura BTX em todas as densidades de corrente aplicada, se comparada aos outros compostos. Um dos motivos pode estar relacionado a erros experimentais como dito anteriormente, ou até mesmo a desativação do eletrodo anódico DDB, devido ao uso prolongado nos experimentos de oxidação.

Dessa forma, diante dos resultados expostos, a pequena diferença na produção de gás hidrogênio associado a possíveis erros experimentais, reforça a dependência exclusiva da produção do gás a intensidade de corrente aplicada no processo eletroquímico (Santos; *et al.*, 2020).

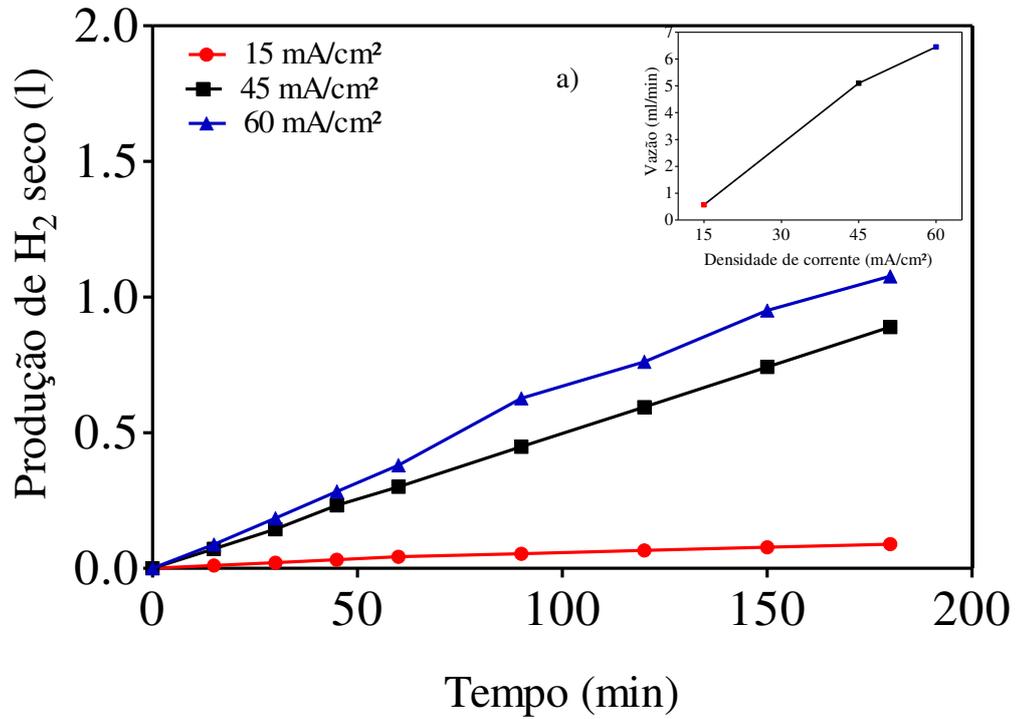
5.2.2 Influência da densidade de corrente elétrica

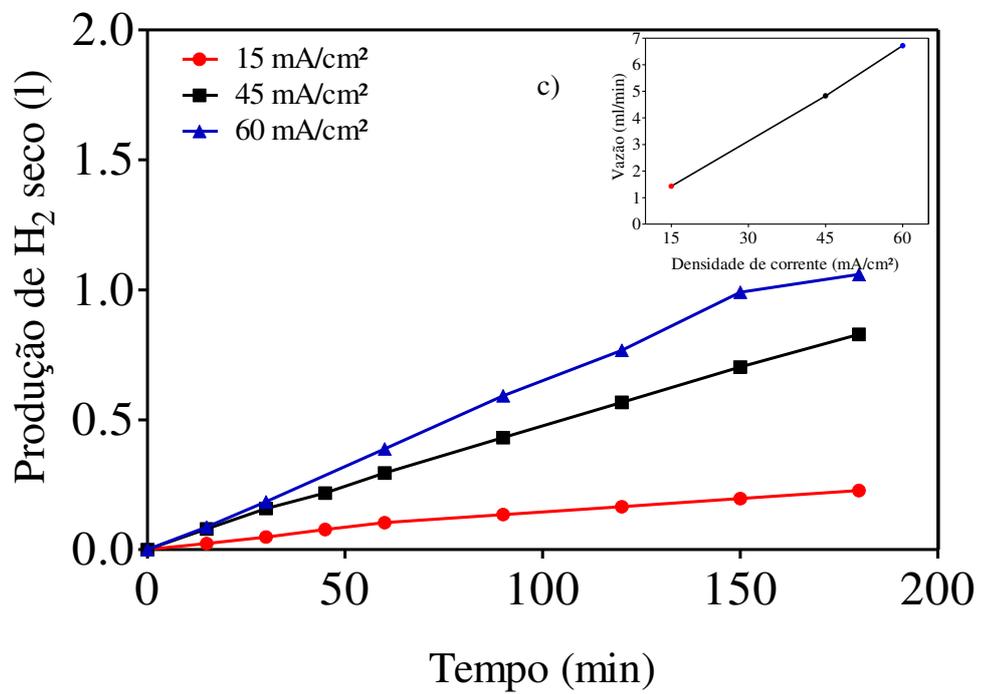
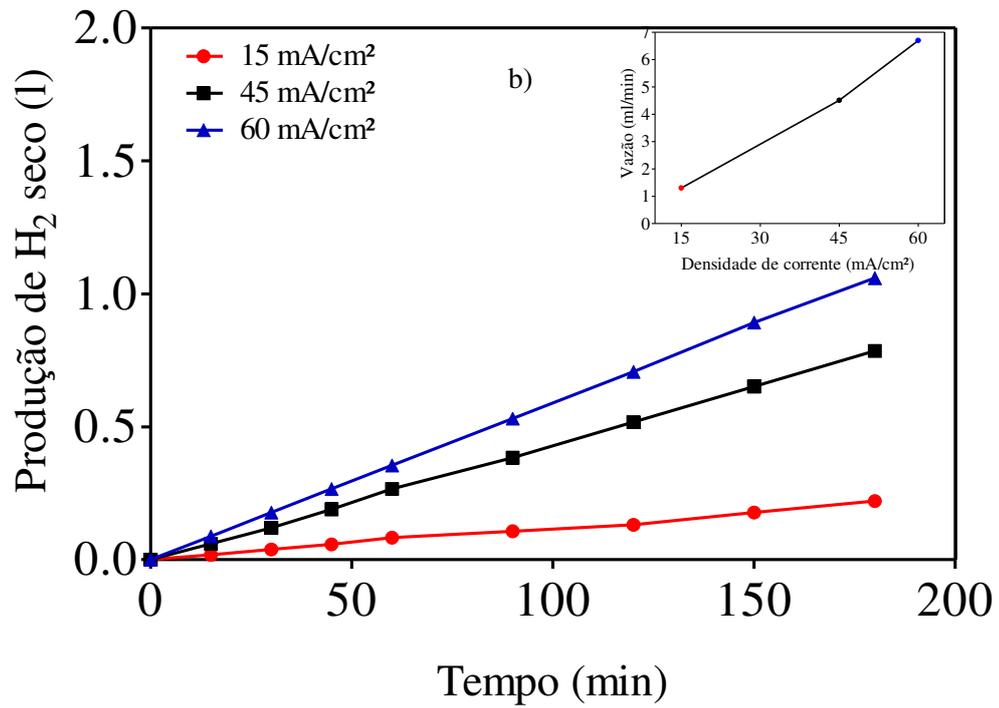
De acordo com Guenot *et al.* (2015), a taxa de produção do gás hidrogênio está diretamente ligada a intensidade de corrente, sendo independente da concentração, natureza do composto e do tipo de eletrodo. Entretanto, o consumo energético depende do potencial exigido, por isso é de fundamental importância o uso de eletrocatalisadores apropriados, a fim de diminuir o potencial trabalhado.

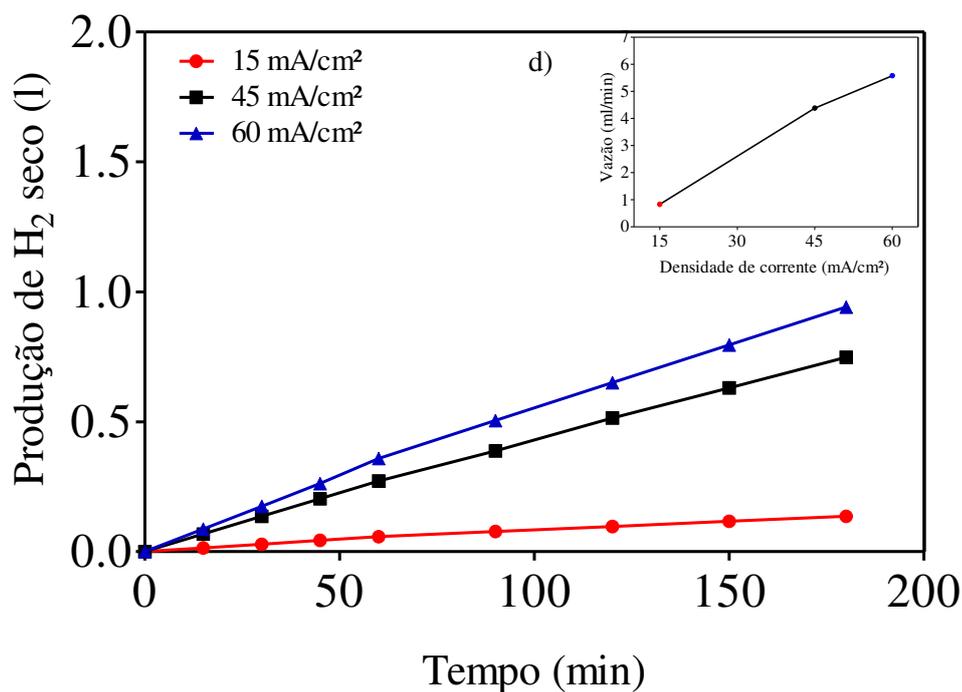
Para avaliar a produção de hidrogênio em função da densidade de corrente elétrica aplicada, os experimentos de oxidação eletroquímica foram realizados em diferentes densidades de corrente: 15, 45 e 60 mA/cm². Em todos os experimentos, a produção de hidrogênio é representada por uma função linear nas três densidades de corrente (figura 16), demonstrando claramente a dependência na intensidade de corrente aplicada. Dessa forma, aplicando uma maior densidade de corrente no sistema, é alcançada uma maior produção de gás hidrogênio, independente do composto degradado.

Através da figura 16.a podemos observar o comportamento linear da produção de hidrogênio via oxidação eletroquímica do benzeno nas três densidades. Após 180min de experimento sob a densidade de 15, 45 e 60 mA/cm², são produzidos 0.089 litro, 0.889 litro e 1.077 litros de H_{2(g)} respectivamente, obtendo um aumento de mais de 10x na produção de hidrogênio na densidade de corrente de 60mA/cm² em relação a 15mA/cm². Esses resultados podem ser explicados pelo aumento da taxa média de produção (vazão) de hidrogênio, onde é observado na densidade de corrente de 15mA/cm² uma vazão de 0.57 ml/min, subindo para 5.10 ml/min em 45mA/cm² e alcançando 6.45 ml/min em 60mA/cm². No caso do BTX (figura 16.d), na densidade de corrente de 15mA/cm² é observado uma vazão de 0.83 ml/min, subindo para 4.38 ml/min em 45mA/cm² e alcançando 5.58 ml/min em 60mA/cm². Resultados semelhantes são verificados na presença do xileno e tolueno (figura 16.b e c).

Figura 16. Produção de gás hidrogênio empregando uma malha de aço como eletrodo catódico em diferentes densidades de corrente elétrica: a) Benzeno, b) Tolueno, c) Xileno e d) BTX. Condições operacionais: eletrólito: $\text{H}_2\text{SO}_4(0.25\text{M})$; [composto]inicial: 20ppm; Temperatura: 25°C .







Fonte: Autora.

5.2.3 Produção teórica versus produção de hidrogênio experimental

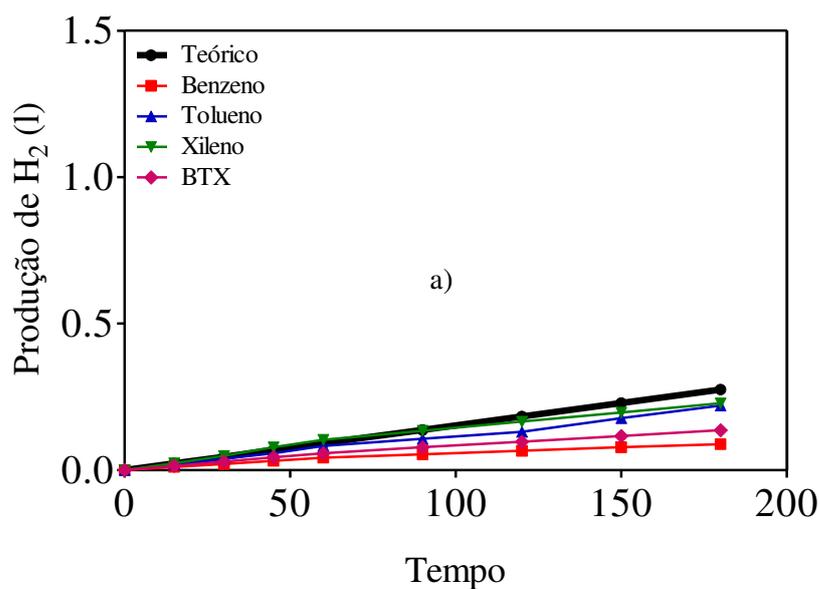
De acordo com Grigorie, *et al* (2017), o volume teórico de hidrogênio foi calculado e comparado com os volumes experimentais de cada poluente, nas mesmas densidades de corrente elétrica.

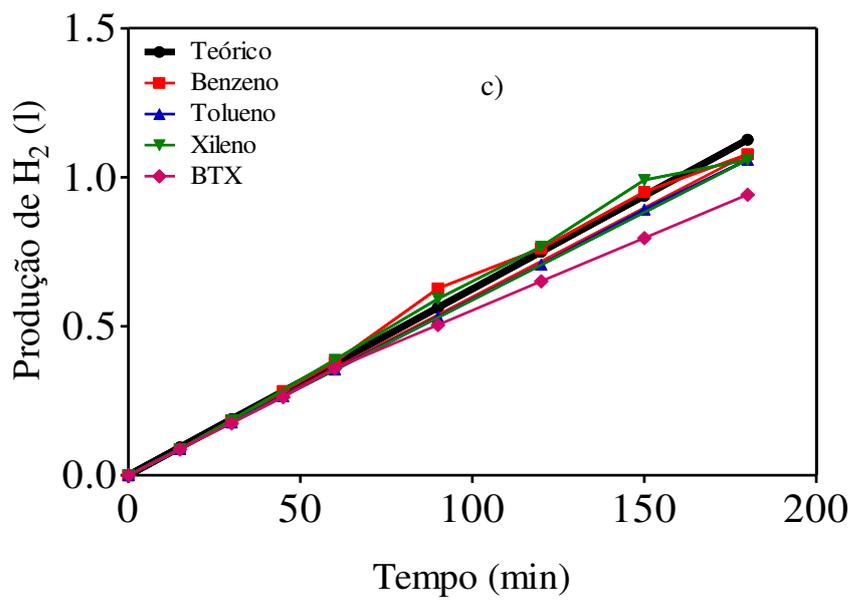
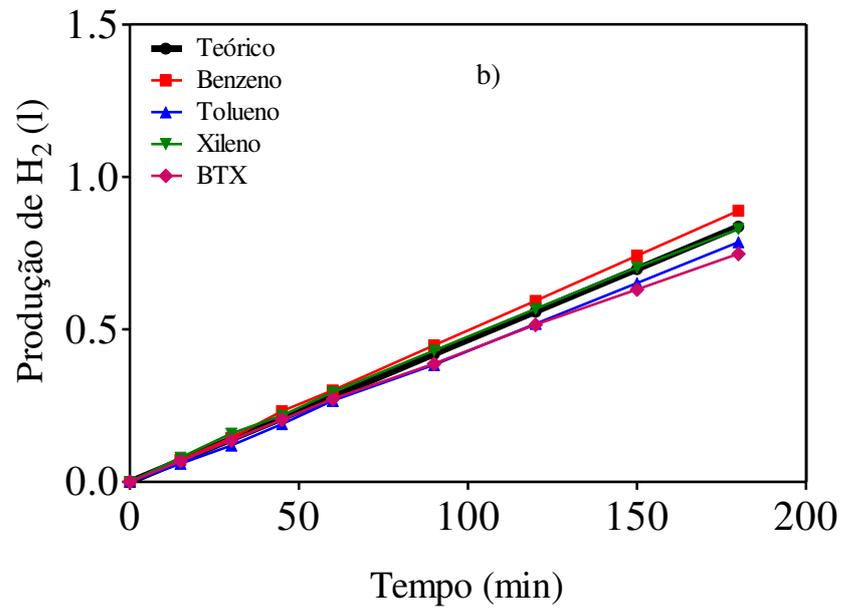
Observa-se na figura 17.a, a produção de hidrogênio experimental para os quatro sistemas avaliados (benzeno, tolueno, xileno e BTX) sob a densidade de corrente de 15mA/cm². Através dos resultados é possível inferir um comportamento linear crescente da produção de hidrogênio, ao longo da degradação dos compostos aromáticos. Além disso, os compostos tolueno e xileno alcançaram valores mais próximos do volume teórico calculado. Neste caso, sob a densidade de corrente de 15 mA/cm² em 180min de experimentos, espera-se um volume teórico de 0.275 litro, sendo obtido 0.228 litro para o xileno e 0.221litro do tolueno. Essa diferença pode ser consequência de possíveis erros durante a medição manual do gás hidrogênio ou perdas durante deslocamento das bolhas de gás de hidrogênio da superfície catódica para o coletor.

Durante a produção de hidrogênio sob a densidade de corrente de 45 e 60mA/cm² (figura 17.b e c), é observado o mesmo comportamento linear, que cresce ao longo do experimento. Na densidade de corrente de 45 mA/cm², é observado valores próximos do xileno (t=180min é produzido 0.829 litro) em relação a curva do volume teórico (t=180min é produzido 0.837 litro). Vale destacar, a produção de hidrogênio através do experimento com BTX, pois nas três densidades de correntes pode-se notar uma maior distância em relação a curva do volume teórico. Isto pode está relacionado a possíveis erros durante a medição manual do gás hidrogênio. De modo geral, a concordância é muito boa em todos os experimentos, apesar de alguns valores experimentais estarem ligeiramente diferentes dos calculados.

Figura 17. Produção de gás hidrogênio teórico versus produção de hidrogênio experimental empregando uma malha de aço como eletrodo catódico em diferentes densidades de corrente elétrica:

a) 15mA/cm², b) 45 mA/cm² e c) 60 mA/cm². Condições operacionais: eletrólito:





Fonte: Autora.

5.3 Degradação do Benzeno, Tolueno, Xileno e BTXs

5.3.1 Espectrometria UV-vis

Ao longo dos experimentos foram coletadas amostras para observar a degradação dos contaminantes através dos espectros de absorção no UV-visível, e por sua vez compreender o comportamento dos compostos aromáticos sob ação do processo de oxidação eletroquímica em diferentes densidades de corrente elétrica (15,45 e 60mA/cm²). As análises foram realizadas no intervalo de comprimento de onda de 190-400nm, em que contempla um pico mais intenso próximo a 205nm e outro mais fraco na faixa de 255 a 275nm, indicando a presença dos compostos aromáticos.

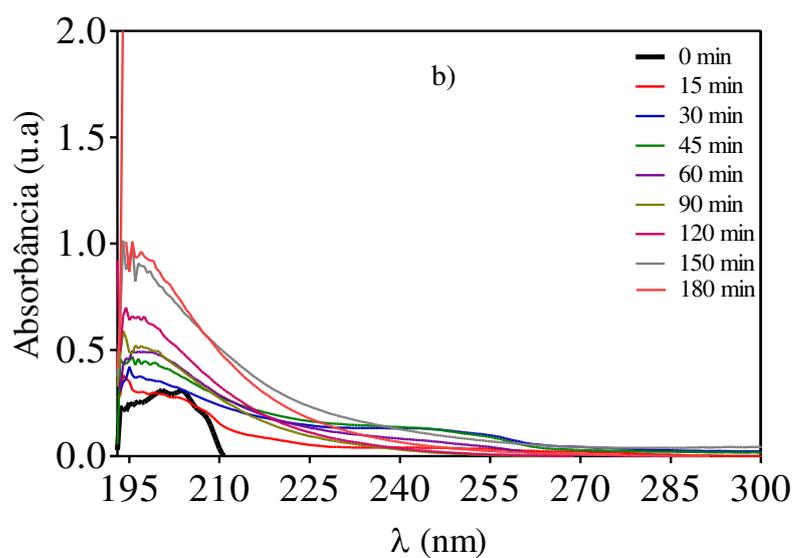
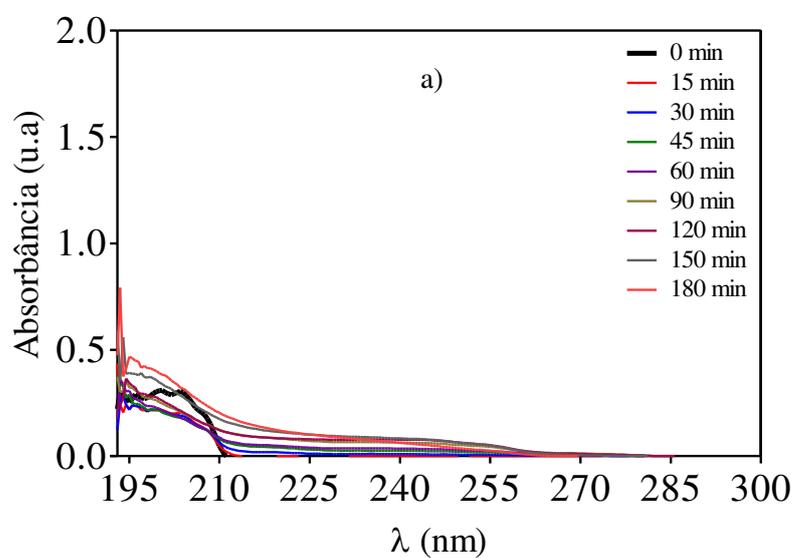
De acordo com a análise de absorbância para o benzeno, localizado em uma faixa de comprimento de onda entre 190-210nm, foi possível observar (figura 18a, b e c) a ausência do pico após os 90 min de oxidação eletroquímica, o que nos leva a inferir uma degradação do composto nas três densidades de corrente elétrica. Além disso, ao longo do processo eletroquímico ocorre a formação de intermediários no intervalo de 190-225nm, que cresce ao durante a reação. Outro pico é observado no intervalo 240-255nm, onde nota-se um aumento da absorbância seguido pelo decaimento do mesmo ao final do experimento, dessa forma pode-se compreender a formação de compostos que são eliminados pela própria oxidação eletroquímica.

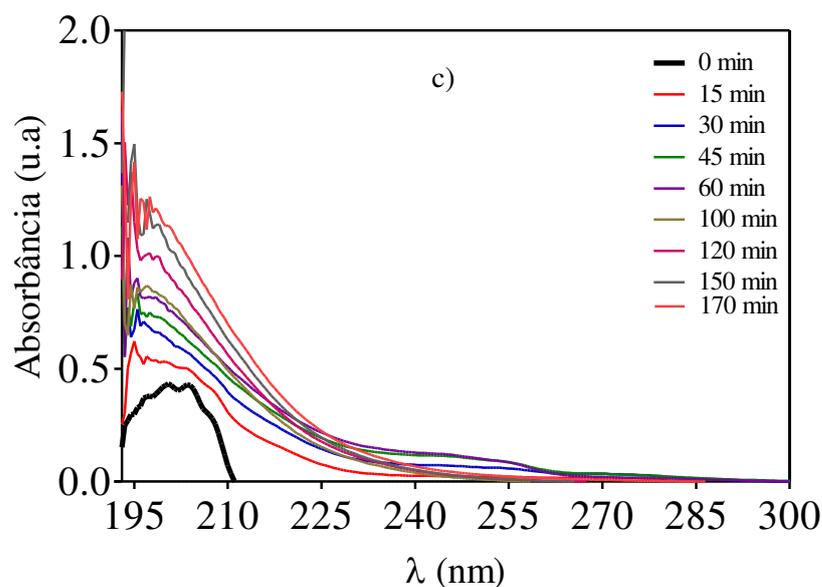
Na densidade de 15mA/cm² (Figura 18a) nota-se um decrescimento no pico de absorbância correspondente ao benzeno, que desaparece após 90min de experimento. Durante o intervalo de 90-180min é observado um aumento da absorbância na região próxima (190nm – 210nm) do composto aromático, devido a produção de subprodutos durante a reação. No intervalo de 240-255 nm é visto um pequeno aumento da absorbância que decai ao final do experimento.

Para a densidade de corrente 45mA/cm² (Figura 18b) já se nota nos primeiros 30min a ausência do composto aromático, além disso é observado um aumento da absorbância na região próxima do benzeno, que tende a crescer de forma mais intensa a partir dos 30min de experimento. Neste caso, é observado uma maior e rápida formação de compostos intermediários na densidade de 45mA/cm² do que na densidade de 15 mA/cm². No intervalo de 240-255nm foi observado nos primeiros 15 minutos da reação, um aumento de absorbância

(indicando a produção de intermediários), seguido pela diminuição da mesma a partir dos 60min e desaparecendo ao final do experimento.

Figura 18. Espectros de UV-vis das oxidações eletroquímicas do benzeno, empregando DDB como eletrodo anódico em diferentes tempos para três densidades de corrente elétrica: a) 15mA/cm², b) 45mA/cm² e c) 60mA/cm². Condições operacionais: eletrólito: H₂SO₄(0.25M); [composto]inicial: 20ppm; Temperatura:25°C.





Fonte: Autora.

Na densidade de corrente de 60mA/cm^2 para o benzeno (Figura 18c) é observado o mesmo comportamento explicado anteriormente para as densidades de corrente de 15 e 45mA/cm^2 , entretanto, na densidade de 60mA/cm^2 ocorre uma maior formação de subprodutos na região próxima ($190\text{nm} - 210\text{nm}$) do composto aromático e no intervalo $240-255\text{nm}$. A ausência do pico associado ao benzeno é observada nos 30min iniciais da oxidação eletroquímica. Apesar de maior formação de intermediários, nota-se uma diminuição mais rápida da absorvância ($240-255\text{nm}$) após 90min de experimento, alcançando uma remoção completa em menos de 180min de oxidação eletroquímica.

Em relação aos compostos tolueno, xileno e a mistura BTX, foram constatados comportamentos semelhantes ao do benzeno, em função da influência da densidade de corrente elétrica na degradação desses compostos aromáticos (figura 19, 20 e 21). Dessa forma, foi possível observar a ausência do tolueno nos primeiros 90min, 30min e 30min de oxidação eletroquímica para as densidades de corrente de 15mA/cm^2 , 45 e 60mA/cm^2 , respectivamente.

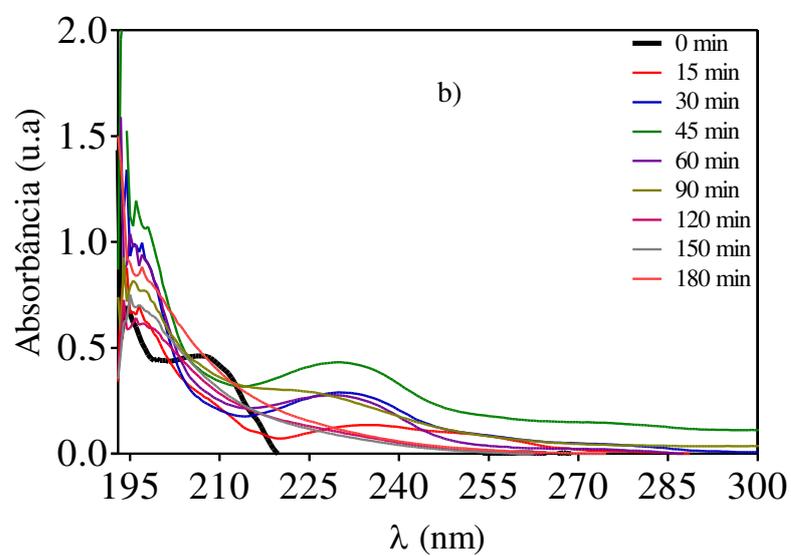
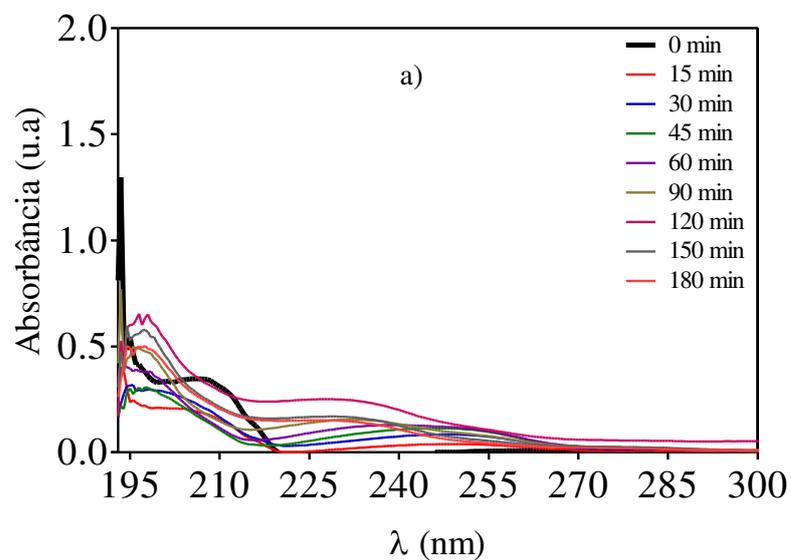
Diferentemente da formação de intermediários no benzeno, para o tolueno foi observado uma possível remoção dos compostos formados tanto no intervalo de $190\text{nm} - 210\text{nm}$ quanto no intervalo $240-255\text{nm}$ sob as densidades de corrente de 15 e 45mA/cm^2 . De qualquer forma, foi alcançado uma maior remoção do contaminante e intermediários ($240-255\text{nm}$) sob a densidade de corrente de 60mA/cm^2 .

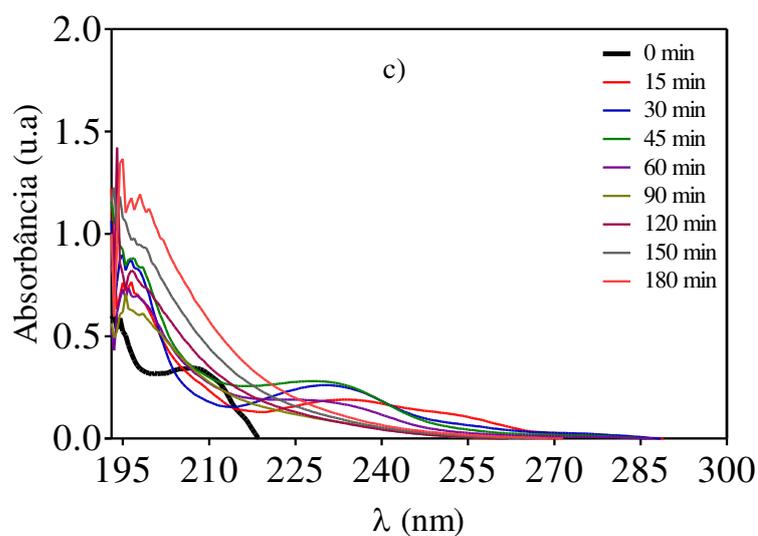
Para o xileno (figura 20), a ausência do pico de absorbância é observada nos 60min iniciais de reação sob a densidade de corrente de 15mA/cm², onde apresentou uma menor formação de intermediários se comparado ao tolueno e benzeno na mesma densidade de corrente elétrica. Sob a densidade de corrente de 45 e 60 mA/cm² ocorreu uma rápida degradação do xileno e maior formação de subprodutos que foram degradados (localizados entre 240-255nm) em um menor tempo.

Na análise de absorbância da mistura BTX (figura 21), é notado de forma mais nítida a absorbância no comprimento de onda de 240-270nm. Ao longo da oxidação eletroquímica dos compostos (benzeno, tolueno e xileno) pode-se verificar a produção de subprodutos no intervalo de 190-210nm e 225-250nm. Apesar de maior formação de intermediário em maiores densidades de correntes, a diminuição da absorbância no intervalo 225-250nm só ocorre sob as densidades de corrente de 45 e 60mA/cm².

Diante dos dados apresentados, pode-se observar uma grande influência entre as diferentes densidades de corrente elétrica aplicadas nos sistemas e a degradação dos compostos aromáticos. Elevadas densidades de corrente elétrica corroboraram com uma maior formação de intermediários (nos intervalos de 190-210nm e 225-250nm) durante a reação eletroquímica. Apesar disso, sob elevadas densidades de corrente (45 e 60 mA/cm²) foi alcançado uma remoção mais rápida e eficiente dos compostos estudados (benzeno, tolueno e xileno) e dos intermediários eletrogerados (sendo degradado principalmente os subprodutos observados na faixa de 225-250nm).

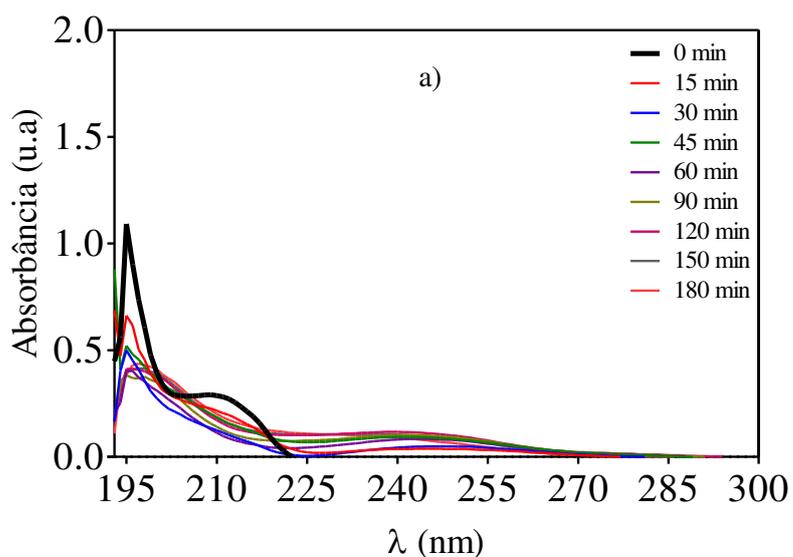
Figura 19. Espectros de UV-vis das oxidações eletroquímicas do Tolueno, empregando DDB como eletrodo anódico em diferentes tempos para três densidades de corrente elétrica: a) 15mA/cm², b) 45mA/cm² e c) 60mA/cm². Condições operacionais: eletrólito: H₂SO₄(0.25M); [composto]inicial: 20ppm; Temperatura:25°C.

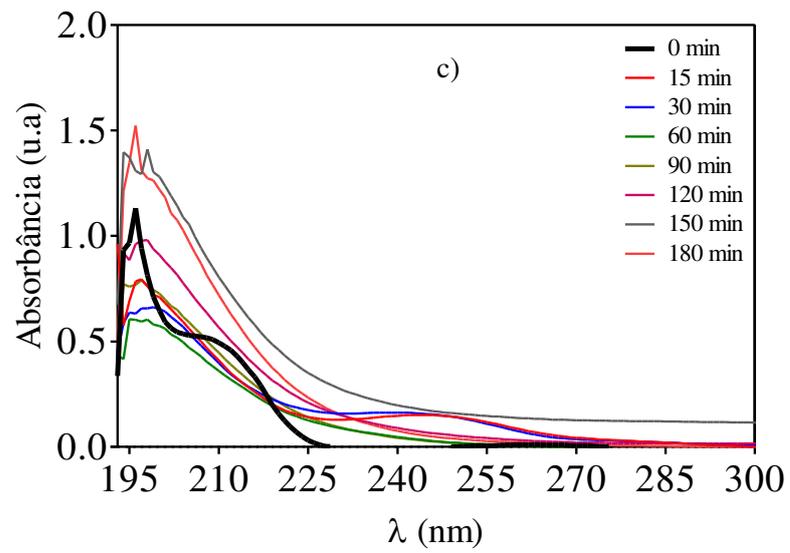
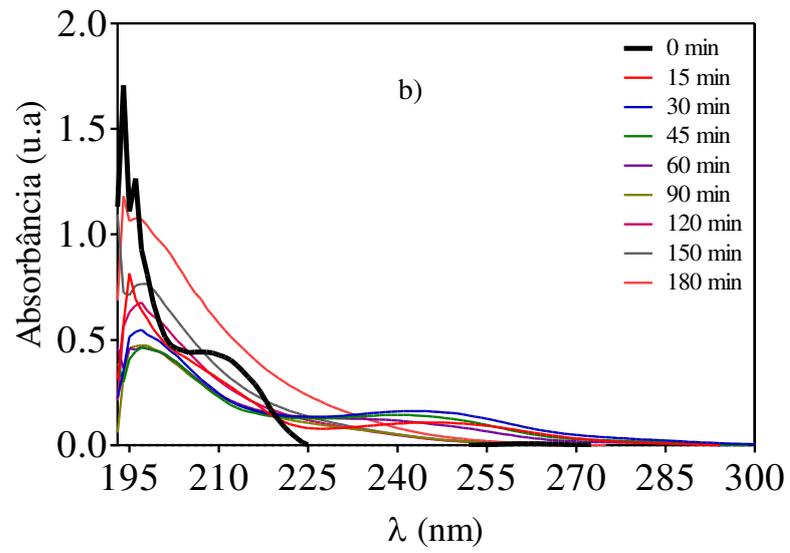




Fonte: Autora.

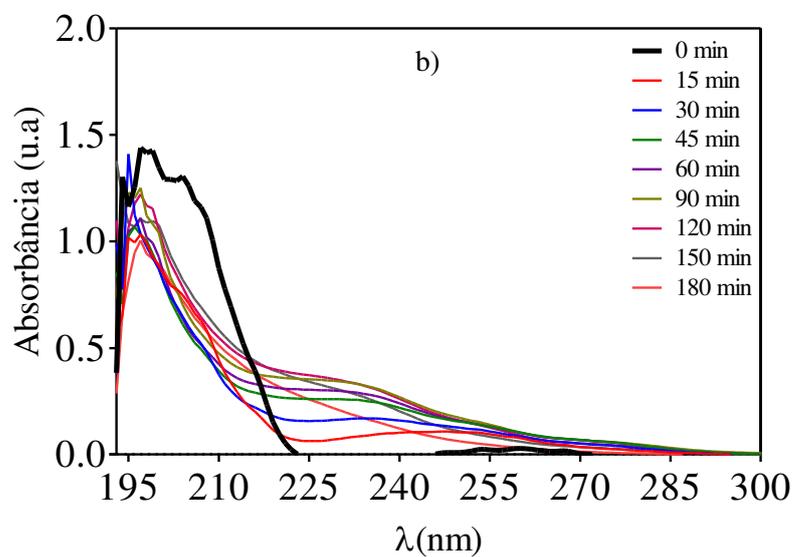
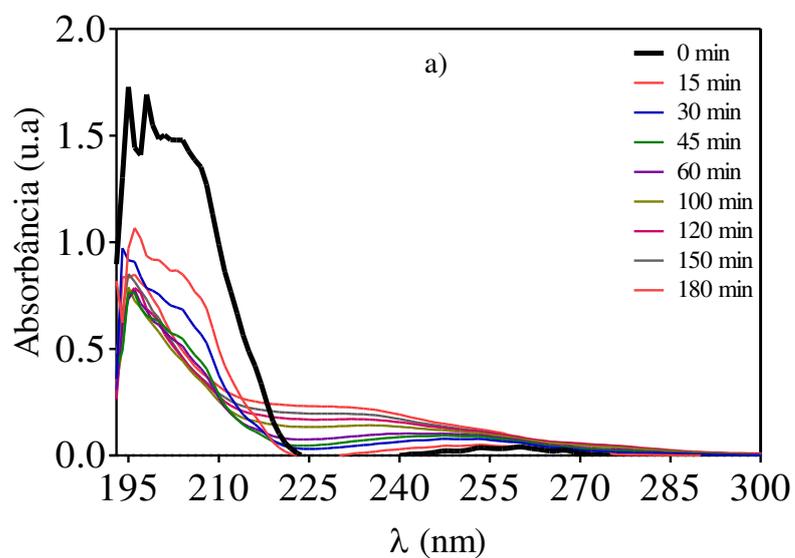
Figura 20. Espectros de UV-vis das oxidações eletroquímicas do Xileno, empregando DDB como eletrodo anódico em diferentes tempos para três densidades de corrente elétrica: a) 15mA/cm², b) 45mA/cm² e c) 60mA/cm². Condições operacionais: eletrólito: H₂SO₄(0.25M); [composto]inicial: 20ppm; Temperatura:25°C.

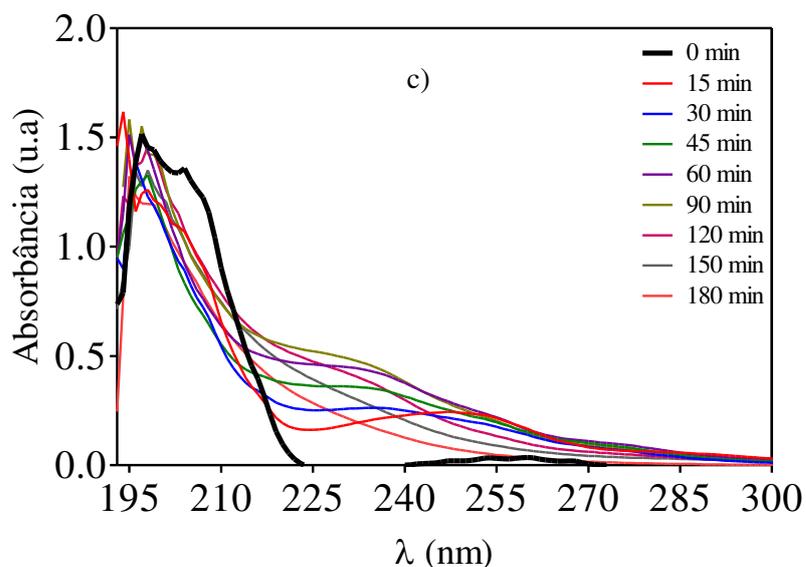




Fonte: Autora.

Figura 21. Espectros de UV-vis das oxidações eletroquímicas do BTX, empregando DDB como eletrodo anódico em diferentes tempos para três densidades de corrente elétrica: a) 15mA/cm², b) 45mA/cm² e c) 60mA/cm². Condições operacionais: eletrólito: H₂SO₄(0.25M); [composto]inicial: 20ppm; Temperatura:25°C.

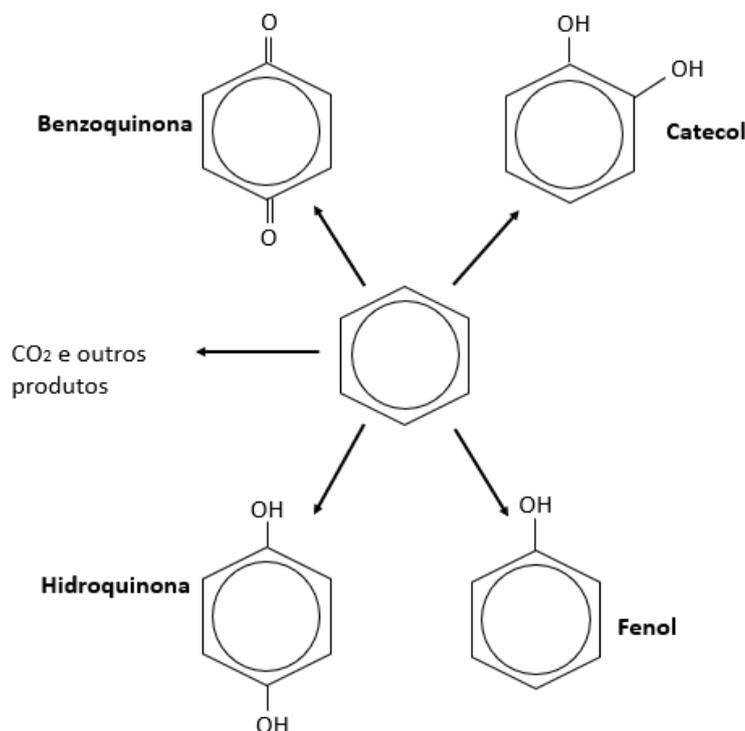




Fonte: Autora.

De acordo com estudos da literatura, a oxidação eletroquímica dos compostos aromáticos como o benzeno, tolueno e xileno pode eletrogerar intermediários (figura 22) ao longo da reação, como ácidos (maléico, oxálico e fumárico) e compostos aromáticos do tipo catecol, fenol, benzoquinona e a hidroquinona. Além disso, a hidroquinona, amplamente empregada na fabricação de borracha, pode ser formada a partir da redução da benzoquinona. Em baixas quantidades de radicais hidroxilas na superfície do eletrodo anódico, os compostos catecol, benzoquinona e a hidroquinona podem ser eletrogerados a partir do fenol. (Tiburtius *et al.*, 2009; Oliveira *et al.*, 2007).

Figura 22. Mecanismo de reação esquemática para oxidação do benzeno sobre eletrodo DDB em meio ácido.



Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.*, (2007).

Embora ocorra a formação de subprodutos ao longo dos experimentos, a oxidação eletroquímica desses intermediários empregando o diamante dopado com boro pode ser alcançada, dependendo das condições trabalhadas, como o tempo de degradação, pH, densidade de corrente elétrica aplicada e os eletrólitos utilizados (Cañizares, *et al.* 2003; Chen, *et al.*, 2003; Carey; Christ; Lowery, 1993; Gandini, *et al.*, 2000).

No trabalho de Nars *et al.* (2005), foi analisado a degradação dos compostos hidroquinona e catecol, na presença do diamante dopado com boro. Os resultados indicaram uma completa mineralização dos resíduos orgânicos, sem formação de compostos aromáticos. Isto se deve, a degradação dos contaminantes na superfície do eletrodo diamante dopado com boro e/ou pelos radicais hidroxilas não-seletivos que são eletrogerados durante a oxidação eletroquímica. Em Morão *et al.* (2004), foi proposto um modelo para a oxidação eletroquímica de misturas de compostos orgânicos (fenol, fenil-metanol, 1-fenil-etanol e m-cresol), usando eletrodos de diamante dopados com boro para tratamento de águas residuais. Nesse estudo foi observado a degradação dos compostos em diferentes sistemas (único, binário e ternário),

constatando a degradação simultânea dos mesmos. No sistema ternário com fenil-metanol, fenil-etanol e m-cresol, os resultados demonstraram que as maiores taxas de degradação estavam associadas aos compostos mais concentrados, independente da molécula, confirmando o modelo apresentado.

5.3.2 Cromatografia gasosa

A fim de observar a degradação dos contaminantes em diferentes densidades de corrente elétrica ao longo dos experimentos, foi realizada a análise de GC-EM (figura 23, 24 e 25). De acordo com os resultados obtidos, independente do composto volátil (benzeno, tolueno e xileno) tratado e da densidade de corrente elétrica aplicada, pode-se observar um decaimento na concentração dos poluentes durante a oxidação eletroquímica, promovendo a completa degradação dos contaminantes aromáticos na presença do diamante dopado com boro.

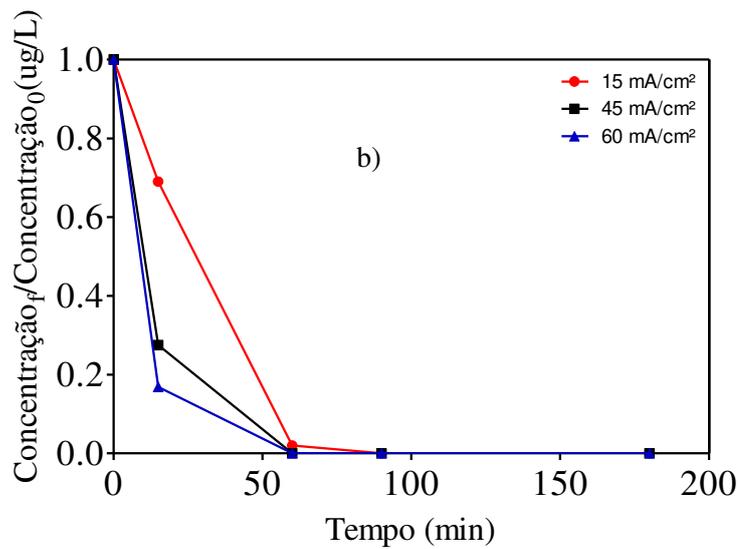
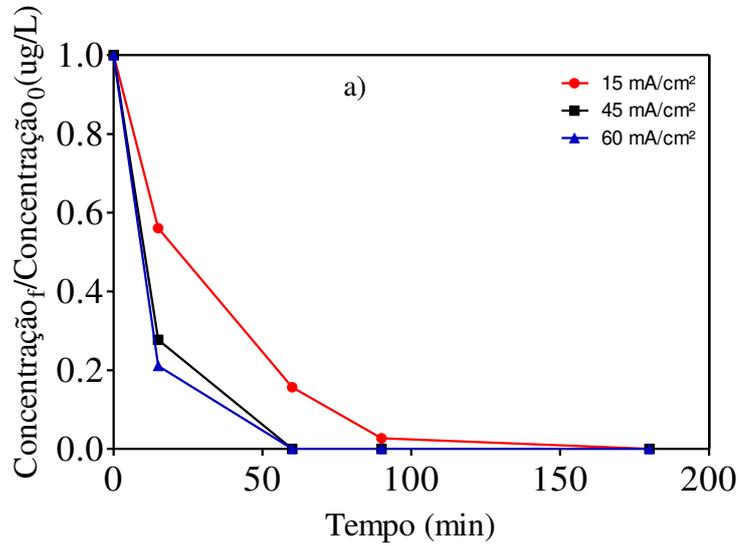
Na figura 23 é apresentado a degradação do benzeno e tolueno nas densidades de corrente elétrica de 15, 45 e 60 mA/cm². De acordo com os resultados, é demonstrado a influência da densidade de corrente elétrica na degradação dos compostos aromáticos, visto que uma maior taxa de remoção ocorreu em maiores densidades de corrente, principalmente sob 60mA/cm². Na degradação eletroquímica do benzeno (figura 23.a), a mineralização do composto foi alcançada em menos de 180min de experimento sob a densidade de corrente 15mA/cm², sendo necessário um maior tempo de oxidação eletroquímica do que sob a densidade de corrente de 60 mA/cm², onde foi necessário aproximadamente 15min para zerar a concentração do composto. No caso do tolueno (figura 23.b), os resultados apresentaram uma degradação mais rápida do que no benzeno, conseguindo alcançar a completa remoção sob a densidade de corrente de 15 e 60 mA/cm², em menos de 90min e 15 min, respectivamente.

De acordo com os dados apresentados na figura 24, pode-se observar a decomposição do xileno, representado pelos seus isômeros (m, p - xileno e o - xileno) e o etilbenzeno (presente no reagente comercial). Sob as três densidades de corrente elétrica, foi atingido uma degradação eficaz ao longo do procedimento eletroquímico, ocorrendo uma rápida remoção do contaminante na densidade de corrente de 60mA/m² e 45 mA/cm². Dentre as três moléculas, o composto o - xileno foi o que apresentou uma maior remoção em menos tempo nas três densidades de corrente, seguido pelo m, p - xileno e etilbenzeno. Na densidade de corrente de 15mA/cm² coletado após 15min de experimento, foram encontrados os valores de

(concentração_f/concentração₀) 0.381, 0.422 e 0.505 para o – xileno, m, p – xileno e etilbenzeno, respectivamente.

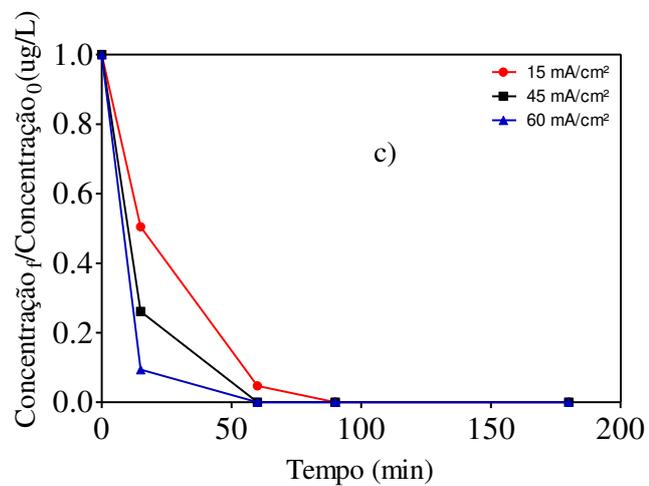
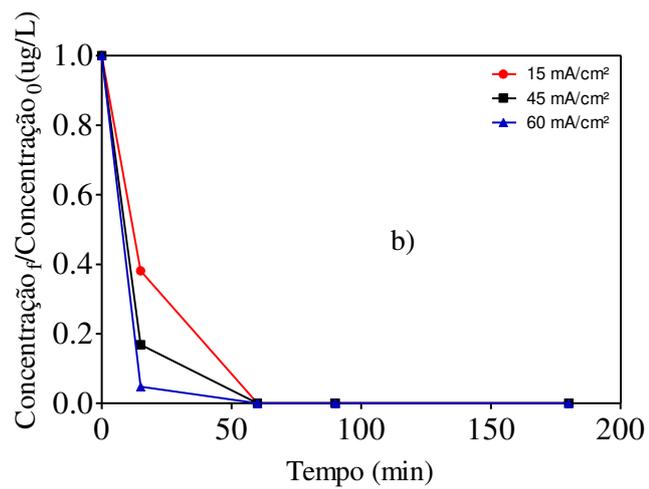
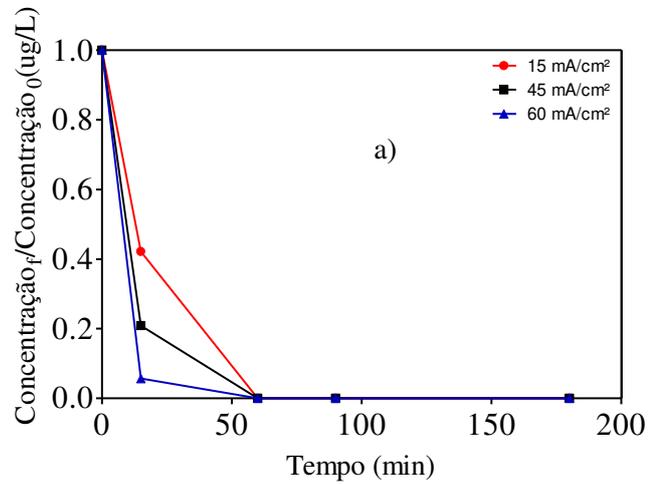
Na mistura de BTX (figura 25), os resultados mostraram a completa remoção dos compostos (benzeno, tolueno, m,p - xileno, o - xileno e etilbenzeno) do efluente durante 180min de tratamento, para as três densidades de corrente. De acordo com os dados, o benzeno apresentou uma maior resistência a degradação se comparado com os outros contaminantes presentes na solução. Na densidade de 15mA/cm² foram necessários aproximadamente 180min para a remoção do benzeno, enquanto que para o tolueno, m,p - xileno, o - xileno e etilbenzeno foram necessários menos de 90min de oxidação eletroquímica. Sob a densidade de corrente de 60 mA/cm² durante 15min de tratamento foram encontrados os valores de (concentração_f/concentração₀) 0.431, 0.315, 0.336, 0.237 e 0.220 para o benzeno, tolueno, etilbenzeno, m, p – xileno e o – xileno, respectivamente. Vale destacar, que para todas as densidades de corrente elétrica o – xileno alcançou melhores resultados de remoção.

Figura 23. Análise via Cromatografia gasosa da degradação dos contaminantes: a) Benzeno, b) e Tolueno. Condições operacionais: eletrólito: $\text{H}_2\text{SO}_4(0.25\text{M})$; [composto]inicial: 20ppm; Temperatura: 25°C .



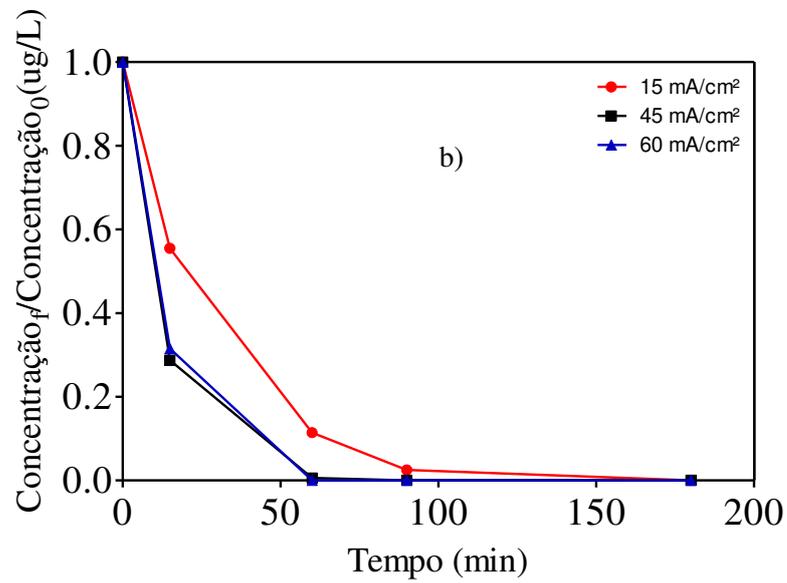
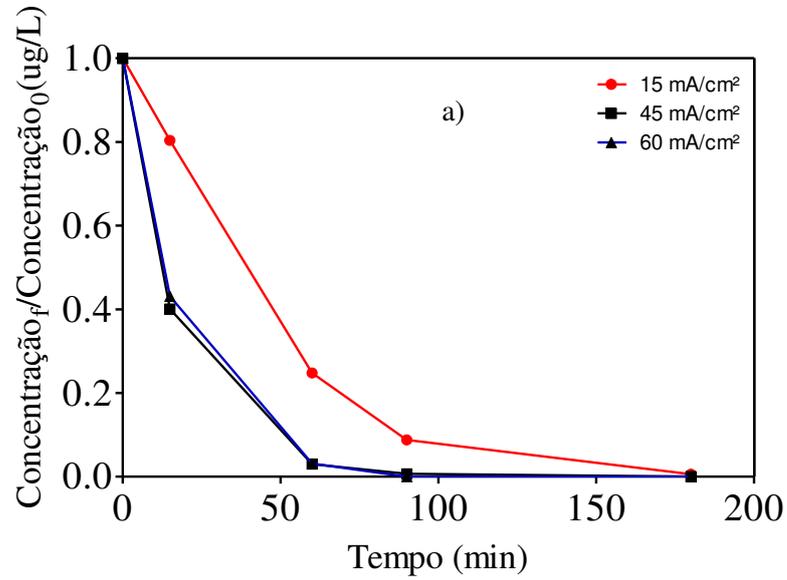
Fonte: Autora.

Figura 24. Análise via Cromatografia gasosa da degradação dos contaminantes: a) m,p-xileno; b) O-xileno e c) etilbenzeno. Condições operacionais: eletrólito: $\text{H}_2\text{SO}_4(0.25\text{M})$; [composto]inicial: 20ppm; Temperatura: 25°C .

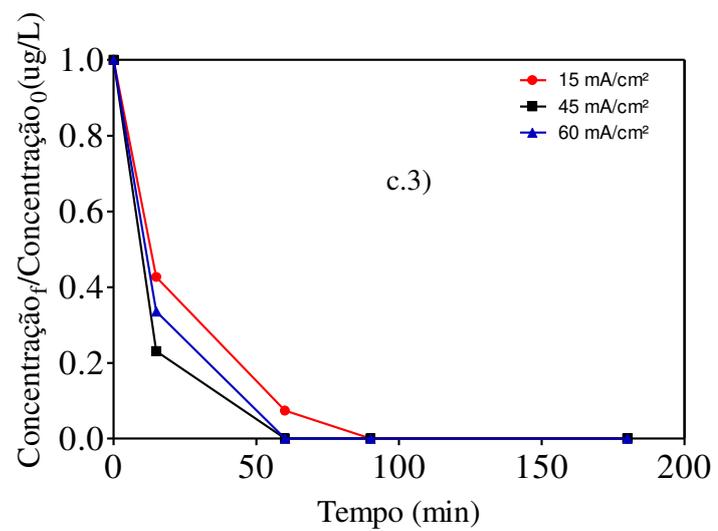
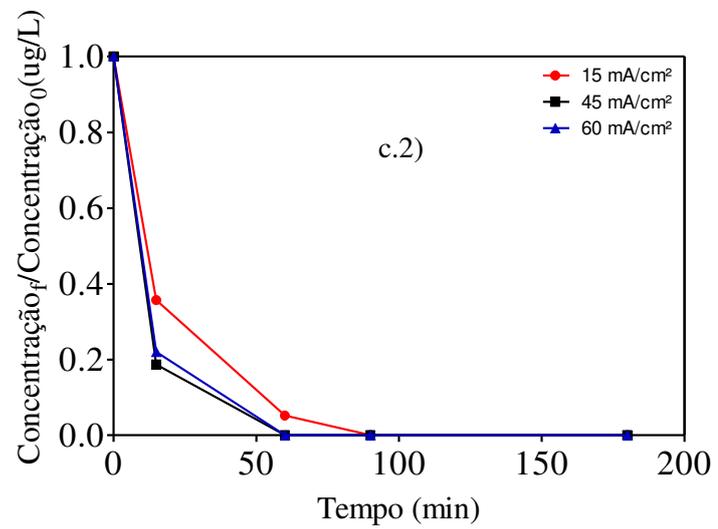
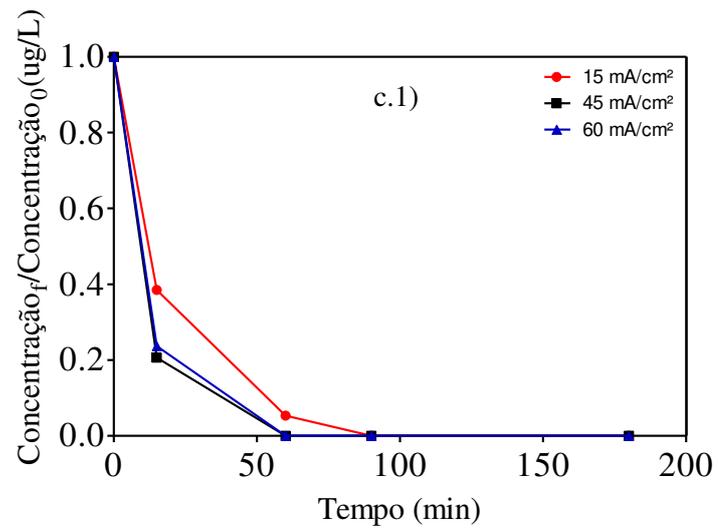


Fonte: Autora.

Figura 25. Análise via Cromatografia gasosa da degradação dos contaminantes: a) Benzeno; b) Tolueno, c.1) m,p xileno; c.2) O, xileno e c.3) etilbenzeno na mistura BTX. Condições operacionais: eletrólito: $\text{H}_2\text{SO}_4(0.25\text{M})$; [composto]inicial: 20ppm; Temperatura: 25°C .



Fonte: Autora.



Fonte: Autora.

Diante desses resultados, pode-se inferir que o uso do eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) na oxidação eletroquímica, tem a capacidade de ser bastante promissor para o tratamento de efluentes contaminados com compostos aromáticos. O DDB possui excelentes propriedades tais como uma ótima estabilidade anódica, resistência à corrosão e uma eficiente produção de radicais hidroxilas a partir da eletrólise da água (reação 32), que por sua vez ficam fisicamente adsorvidos na superfície do eletrodo. O radical hidroxila eletrogerado, é um agente não-seletivo com alto poder de oxidação, capaz de degradar contaminantes até sua completa mineralização (Oliveira *et al.*,2007; Karim; Nidheesh; Oturan, 2021).



O monitoramento da influência da densidade de corrente elétrica na degradação dos compostos aromáticos, demonstrou a viabilidade do uso de eletrodo diamante dopado com boro para a degradação eletroquímica do benzeno, tolueno e xileno. Além disso, foi observado que em maiores densidades de corrente elétrica é alcançado uma elevada taxa de remoção dos contaminantes estudados, corroborando com os resultados apresentados pela análise da absorvância. Isto pode está associado a uma maior passagem de carga em elevadas densidades de corrente elétrica, que favorece a formação de radicais hidroxilas na superfície do eletrodo DDB.

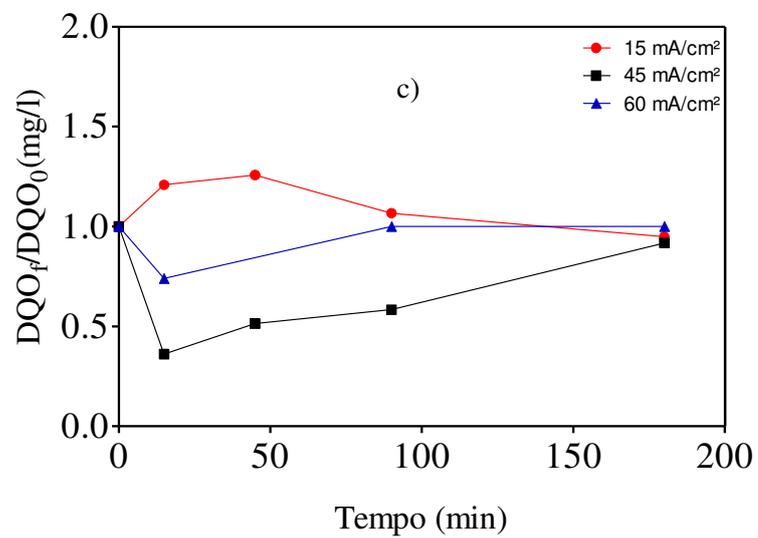
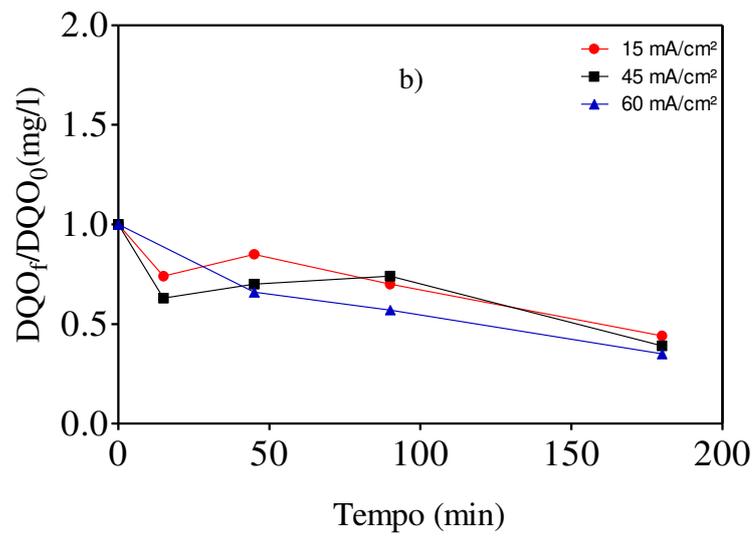
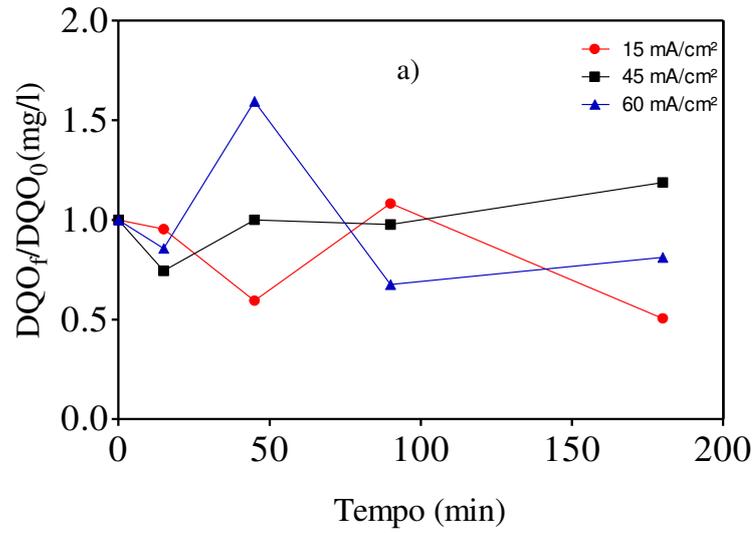
5.3.3 Demanda Química de Oxigênio

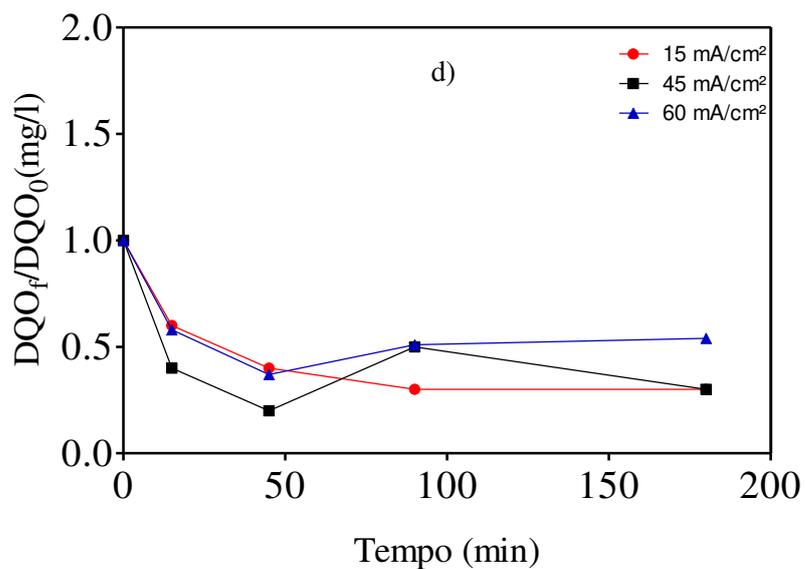
A demanda química de oxigênio (DQO), é um importante parâmetro para avaliar o potencial de poluição de uma determinada amostra. Neste caso, foi realizada a DQO das amostras contendo os compostos aromáticos, sob diferentes densidades de corrente (15, 45 e 60mA/cm²) e em tempos específicos (0, 15, 45, 90 e 180min). De acordo com os gráficos (figura 26a, b, c e d) nota-se para todos os compostos estudados (benzeno, tolueno, xileno e BTX) uma variação (crescente e decrescente) nas curvas plotadas, durante os 180min de experimentos. Este comportamento está associado a formação e degradação de compostos intermediários ao longo da oxidação eletroquímica. A demanda química de oxigênio está relacionada a quantidade de oxigênio empregado na oxidação de substancias (orgânicas e minerais) presentes nas amostras. Dessa forma, a partir dos resultados obtidos pode-se inferir que na maior parte

dos experimentos, a DQO tende a diminuir ao longo do tempo, ou seja, menor é a quantidade de oxigênio necessário para a oxidação da matéria orgânica.

Em relação a influência da densidade de corrente elétrica na DQO, observa-se principalmente para os experimentos com tolueno, xileno e a mistura BTX, que foi alcançado valores similares de DQO_{final} , mesmo em diferentes densidades de corrente elétrica. Isto pode estar associado a uma maior capacidade de degradação em maiores densidades de corrente (45 e 60 mA/cm²) somado a uma maior formação de intermediários se comparado a sistemas em que foi empregado uma menor densidade de corrente (15mA/cm²), fato este apresentado anteriormente via espectros de absorção no UV-vis.

Figura 26. Análise da demanda química de oxigênio em diferentes tempos para três densidades de corrente elétrica: a) Benzeno, b) Tolueno, c) Xileno e d) BTX. Condições operacionais: eletrólito: H₂SO₄(0.25M); [composto]inicial: 20ppm; Temperatura:25°C.





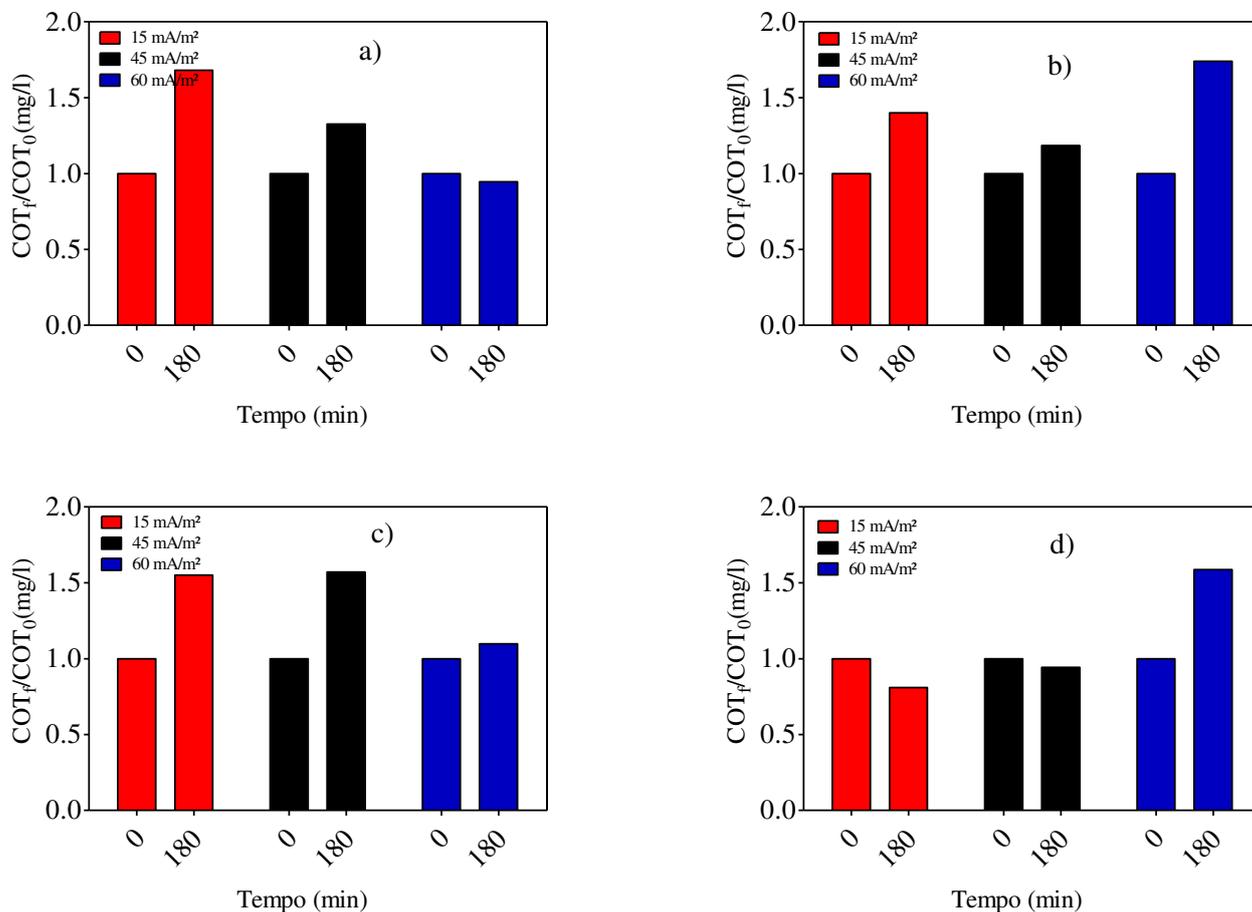
Fonte: Autora.

5.3.4 Carbono Orgânico Total (COT)

Na figura 27 o carbono orgânico total foi avaliado para os experimentos em diferentes densidades de corrente elétrica. Como pode ser observado, em alguns experimentos o COT_{final} foi maior que o $COT_{inicial}$, demonstrando concordância com os resultados do Uv-visível e DQO, visto que ao longo da oxidação eletroquímica são eletrogerados intermediários, que por sua vez não foram completamente degradados durante 180min de oxidação eletroquímica.

Dentre os experimentos realizados, o menor valor do COT foi alcançado na oxidação eletroquímica do BTX, sob a densidade de corrente elétrica de 15mA/cm² (figura 27d). Enquanto isso, na oxidação eletroquímica do tolueno em todas as densidades de corrente o $COT_{final} > COT_{inicial}$.

Figura 27. Análise do carbono orgânico total em diferentes tempos (0min e 180min) para três densidades de corrente elétrica: a) Benzeno, b) Tolueno, c) Xileno e d) BTX. Condições operacionais: eletrólito: $\text{H}_2\text{SO}_4(0.25\text{M})$; [composto]inicial: 20ppm; Temperatura: 25°C .

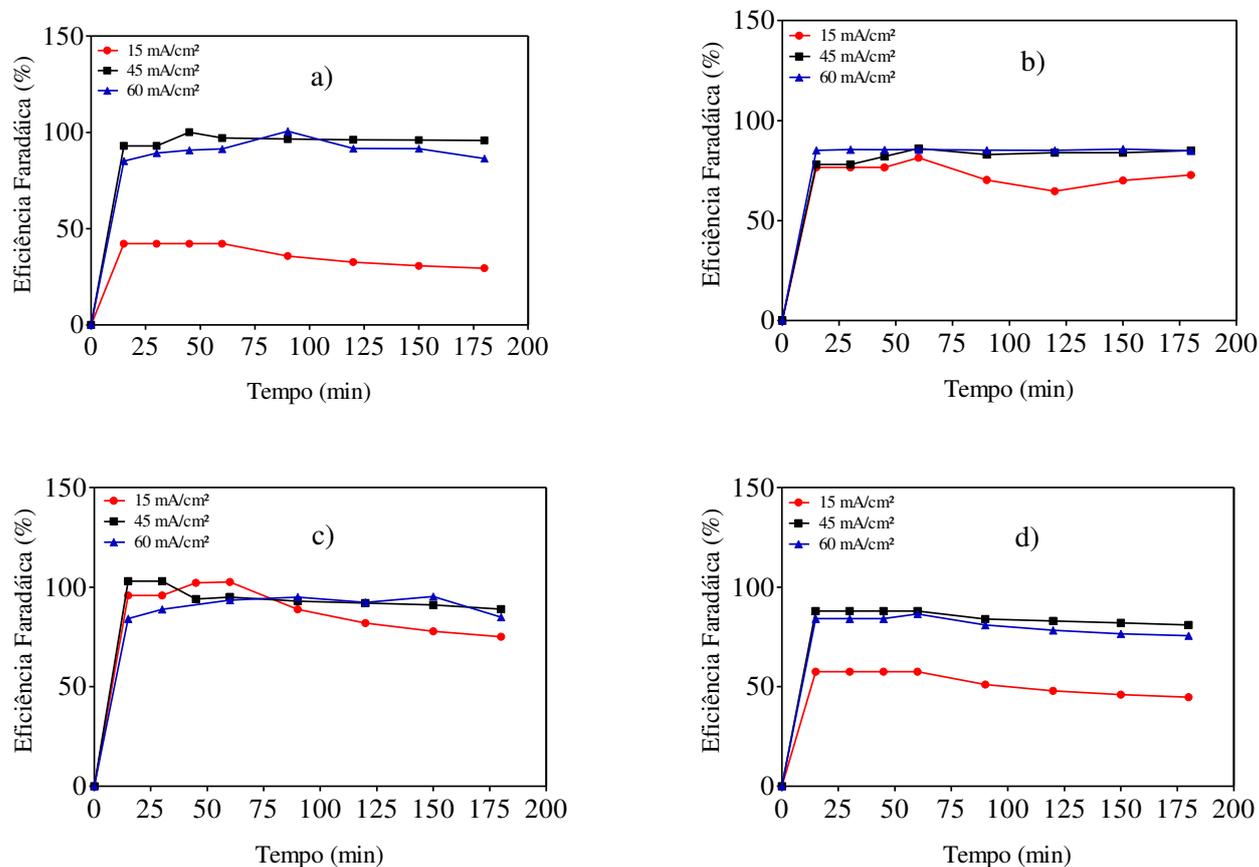


Fonte: Autora.

5.4 Eficiência Faradáica

De acordo com os experimentos empregados foi observado um aumento da eficiência faradáica nos primeiros 20min de reação, elevando para valores próximos de 100% para as densidades de corrente de 45 e 60 mA/cm², e um menor valor na densidade de corrente de 15mA/cm² (figura 28) para todos os compostos aromáticos. Após os 15min iniciais a eficiência tornou-se constante até o final da oxidação eletroquímica.

Figura 28. Análise da eficiência faradáica em diferentes tempos para três densidades de corrente elétrica: a) Benzeno, b) Tolueno, c) Xileno e d) BTX. Condições operacionais: eletrólito: $\text{H}_2\text{SO}_4(0.25\text{M})$; [composto]inicial: 20ppm; Temperatura: 25°C .



Fonte: Autora.

Diante disso, a eficiência do processo em relação a produção do gás hidrogênio foi analisada, dessa forma quanto maior a densidade de corrente aplicada no processo de eletrólise, maior é a taxa de produção do gás (tabela 8), o que pode ser interpretado que grande parte da carga aplicada no processo está sendo destinada à reação de evolução de hidrogênio a qual ocorre simultaneamente com a reação de oxidação dos compostos aromáticos.

Tabela 8. Taxa de produção de hidrogênio em função da densidade de corrente elétrica (J).

Taxa de produção do gás hidrogênio (ml/min)				
J (mA/cm ²)	Benzeno	Tolueno	Xileno	BTX
15	0.57	1.30	1.43	0.83
45	5.10	4.51	4.83	4.38
60	6.45	6.07	6.72	5.58

Fonte: Autora

5.5 Consumo energético

A tabela 9 representa uma estimativa do consumo energético necessário para a degradação dos compostos em diferentes densidades de corrente elétrica. Como é observado, os compostos se comportaram de forma similar, aumentando o consumo energético no emprego de maiores densidade de corrente elétrica. Esse comportamento pode está associado ao consumo de radicais hidroxilas em reações não-oxidantes dos contaminantes, como a evolução do gás oxigênio. Outro ponto observado, foram os valores similares do consumo energético do xileno e da mistura BTX nas três densidades de corrente elétrica.

Tabela 9. Análise do consumo energético dos experimentos para cada densidade de corrente elétrica aplicada. Condições operacionais: volume tratado: 1L; tempo de eletrólise:3h.

Consumo energético (kWh/m ³)			
Compostos	15mA/cm ²	45mA/cm ²	60mA/cm ²
Benzeno	2,14	8,97	12,65
Tolueno	2,52	9,56	13,61
Xileno	2,28	9,52	13,82
BTX	2,27	9,35	14,51

Fonte: Autora

Na tabela 10, é observado o custo operacional levando em consideração a energia elétrica convencional, fato este que não foi empregado nos experimentos, mas sim a energia solar. De qualquer forma, podemos observar o custo empregado nesses experimentos considerando a energia elétrica da rede, o que evidencia a importância do emprego de energia renováveis como a energia solar e a eólica para a diminuição dos custos operacionais.

Tabela 10. Análise do custo operacional dos experimentos para cada densidade de corrente elétrica aplicada. Condições operacionais: custo de energia elétrica 0,559 (R\$/kWh).

Custo operacional (R\$/m³)			
Compostos	15mA/cm²	45mA/cm²	60mA/cm²
Benzeno	1,19	5,01	7,07
Tolueno	1,41	5,35	7,61
Xileno	1,27	5,32	7,73
BTX	1,27	5,23	8,11

Fonte: Autora

CAPÍTULO 6
CONCLUSÃO

6. CONCLUSÃO

Através dos resultados discutidos neste trabalho, foi observado via cromatografia gasosa e UV-visível a degradação dos compostos benzeno, tolueno e xileno, ao longo do tratamento eletroquímico sob as três densidades de corrente elétrica (15, 45 e 60 mA/cm²), alcançando uma elevada taxa de remoção em maiores densidades de corrente. Em decorrência da degradação eletroquímica dos contaminantes, foi constatado a formação de compostos intermediários durante o processo. Neste caso, parte dos subprodutos não alcançaram a degradação completa, de acordo com os resultados de DQO e COT.

Em relação a produção de hidrogênio, sob as densidades de corrente elétrica de 45 e 60mA/cm² para todos os compostos, foi observado uma maior taxa de produção do gás, sendo maior principalmente na densidade de 60mA/cm². Além disso, na presença do xileno e tolueno foi notado um significativo aumento no volume do gás se comparado aos outros compostos.

Diante disso, a tecnologia eletroquímica aplicada neste trabalho foi capaz de produzir gás hidrogênio por uma via menos poluente e atuar simultaneamente na degradação de compostos aromáticos. No entanto, se faz necessário para futuros trabalhos um maior estudo nas condições operacionais, afim de otimizar e alcançar a completa mineralização dos intermediários formados durante o processo.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). Disponível em: <https://www.aneel.gov.br/relatorio-ranking-tarifas>. Acesso em: 15 jan. 2022.
- Acar, C., Dincer, I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. **International journal of hydrogen energy**, 39, 1 -12, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.060>
- Aceves, S., M. Comparison of Cu, Ti and Ta interlayer explosively fabricated aluminum to stainless steel transition joints for cryogenic pressurized hydrogen storage. **Int. J. Hydrogen Energy** 40, 1490–1503, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.038>
- Acar, C., Beskese, A., Temur, G., T. Comparative fuel cell sustainability assessment with a novel approach. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, p. 575-594, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.034>
- Almutairi, K., *et al.* Technical, economic, carbon footprint assessment, and prioritizing stations for hydrogen production using wind energy: A case study. **Energy Strategy Reviews**, 36, 100684, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2021.100684>
- Anwar, S., *et al.* Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v 46, p. 32284-32317, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.191>
- Abdin, Z., *et al.* Hydrogen as an energy vector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 120, 109620, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>
- Araújo, K., S., *et al.* Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters. **Rev. Ambient. Água**, 11 (2), 2016. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>
- Aziza, M., Darmawan, A., Juangsa, F., B. Hydrogen production from biomasses and wastes: A technological review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.46, p. 33756-33781, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.189>
- Abohamzeh, E., *et al.* Review of hydrogen safety during storage, transmission, and applications processes. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, 72, 104569, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2021.104569>
- Brillas, E. A Review on the Degradation of Organic Pollutants in Waters by UV Photoelectro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 25, p. 393-417, 2014. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130257>

Capurso, T., *et al.* Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition. **Energy Conversion and Management**, v. 251, p. 114898, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114898>

Caravaca, A., *et al.* Electrochemical reforming of ethanol/water solutions for pure H₂ production in a PEM electrolysis cell. **International journal of hydrogen energy**, 37, 9504-9513, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.062>

Carey, J., J.; Christ, J., C., S., Lowery, S., N. Method of electrolysis employing a doped Diamond anode to oxidize solutes in wastewater, US Patent 5,399,247, 1995.

Carmo, M., *et al.* A comprehensive review on PEM water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 4901-4934, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>

Cañizares, P., *et al.* Electrochemical Oxidation of Aqueous Carboxylic Acid Wastes Using Diamond Thin-Film Electrodes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 42, 5, 956-962, 2003. <https://doi.org/10.1021/ie020594>

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Qualidade das águas subterrâneas no estado de São Paulo. São Paulo, 2021. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2021/05/Benzeno.pdf>>. Acesso em 5 jan. 2022.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Qualidade das águas subterrâneas no estado de São Paulo. São Paulo, 2021. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Xileno.pdf>>. Acesso em 5 jan. 2022.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Qualidade das águas subterrâneas no estado de São Paulo. São Paulo, 2021. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Tolueno.pdf>>. Acesso em 5 jan. 2022.

Costa, S., M., L., Menezes, J., S., L., A. **Química inorgânica** - 2. ed. - Fortaleza: EdUECE, p.167, 2015.

Costa, D., F., Goldbaum, M. Contaminação química, precarização, adoecimento e morte no trabalho: benzeno no Brasil. **Ciênc. saúde colet.**, 22 (8), 2017. <https://doi.org/10.1590/1413-81232017228.31042016>

Comninellis, C., Chen, G. Electrochemistry for the Environment. In: Comninellis, C. Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants. Local de publicação: Springer, New York, NY, 2010. p. (25-54).

Cornejo, O., M., *et al.* Characterization of the reaction environment in flow reactors fitted with BDD electrodes for use in electrochemical advanced oxidation processes: A critical review. **Electrochimica Acta**, v. 331, 135373, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135373>

Chen, X., *et al.* High-performance Ti/BDD electrodes for pollutant oxidation. **Environ. Sci. Technol.**, 37, 5021, 2003. <https://doi.org/10.1021/es026443f>

Davidson, C., J., Hannigan, J., H., Bowen, S., E. Effects of inhaled combined Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX): Toward an environmental exposure model. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 81, 103518, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103518>

Dhimish, M.,Vieira, R., G., Badran, G. Investigating the stability and degradation of hydrogen PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, p. 37017-37028, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.183>

Egeland-Eriksen T *et al.*, Hydrogen-based systems for integration of renewable energy in power systems: Achievements and perspectives, **International Journal of Hydrogen Energy**, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.218>

Empresa de Pesquisa Energética. Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio [on line]. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/nota-tecnica-bases-para-a-consolidacao-da-estrategia-brasileira-do-hidrogenio>. Acesso em: 10 jan. 2022.

Fayemiwo, O., M., Daramola, M., O., Moothi, K. BTEX compounds in water – future trends and directions for water treatment. **Water AS**, v.43, p. 602-613, 2017. <http://dx.doi.org/10.4314/wsa.v43i4.08>

Ferroukhi, R., *et al.* Renewable energy in the water, energy & food nexus, **IRENA**, Abu Dhabi, 2015.

Finotti, A., R., *et al.* Evaluation of the ethanol influence over the volatilization grade of BTEX in soil impacted by gasoline/ethanol spills. **Eng Sanit Ambient**, v.14, p.443-448, 2009. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000400003>

Fonseca, J. C. L., *et al.* Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). **Eclética Química**, Vol. 31, número 3, 2006.

Gandini, D., *et al.* Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 1345–1350, 2000. <https://doi.org/10.1023/A:1026526729357>

Ganiyua, S., O, Martínez-Huitlea, C., A., Rodrigo, M., A. Renewable energies driven electrochemical wastewater/soil decontamination technologies: A critical review of fundamental concepts and applications. **Applied Catalysis B: Environmental** 270, 118857, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118857>

Ganiyu, S., O., Martínez-Huitle, C., A., Oturan, M., A. Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. **Current Opinion in Electrochemistry**, 27:100678, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100678>

Guenot, B., Cretin, M., Lamy, C. Clean hydrogen generation from the electrocatalytic oxidation of methanol inside a proton exchange membrane electrolysis cell (PEMEC): effect of methanol concentration and Working temperature. **J. Appl. Electrochem.**, 45:973–981, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0867-3>

Grigoriev, S., A., Fateev, V., N. Hydrogen Production by Water Electrolysis. In: Sankir, M., Sankir, N., D. Hydrogen Production Technologies. Scrivener Publishing LLC, 2017. p. (231–276).

Gómez-Gualdrón, *et al.* Evaluating topologically diverse metal-organic frameworks for cryo-adsorbed hydrogen storage. **Energy Environ. Sci.** 9, 3279–3289, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6ee02104b>.

Hassan, *et al.* Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 149, 111311, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111311>

Heinrich Boll Stiftung. Desafios e oportunidades para o brasil com o hidrogênio verde. 2021. Disponível em: <https://br.boell.org/pt-br/2021/05/21/desafios-e-oportunidades-para-o-brasil-com-o-hidrogenio-verde?dimension1=suche>. Acesso em: 10 jan. 2022.

Henrique, *et al.*, Solar-powered BDD-electrolysis remediation of soil washing fluid spiked with diesel. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 94, p. 2999-3006, 2019. <https://doi.org/10.1002/jctb.6110>

He, Y., *et al.* Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 802-821, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.056>

Hydrogen Council. Path to hydrogen competitiveness - A cost perspective. 2020. Disponível em: https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2020/01/Path-to-Hydrogen-Competitiveness_Full-Study-1.pdf. Acesso em: 11 jan. 2022.

Hydrogen Europe. Hydrogen Europe Vision on the Role of Hydrogen and Gas Infrastructure on the Road Toward a Climate Neutral Economy. A Contribution to the Transition of the Gas Market. Bélgica: Hydrogen Europe, 2019.

IRENA, Global Renewables Outlook: Energy transformation 2050, IRENA, 2020.

Ito, H., *et al.* Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions. **International journal of hydrogen energy**, 36, 10527 - 10540, 2011. <https://doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.127>

Jiang, P., Chang, M.,; Pan, P. Simultaneous Hydrogen Production and Electrochemical Oxidation of Organics Using Boron-Doped Diamond Electrodes. **Environ. Sci. Technol.**, 42, 3059–3063, 2008. <https://doi.org/10.1021/es702466k>

Karim, A., V., Nidheesh, P., V., Oturan, M., A. Boron-doped diamond electrodes for the mineralization of organic pollutants in the real wastewater. **Current Opinion in Electrochemistry**, 30:100855, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100855>

Kapalka, A., Fóti, G., Comninellis, C. The importance of electrode material in environmental electrochemistry Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2018–2023, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.045>

Kelly, N., A. Hydrogen Production by Water Electrolysis. In: Basile, A., Lulianelle, A. Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution. Woodhead Publishing: Adv Hydrog Prod, Storage Distrib , 2014. p. (159-185).

Koponen, J. Review of water electrolysis technologies and design of renewable hydrogen production systems, LUT School of Energy Systems, Lappeenranta University of Technology, p. 87, 2015.

Li, A., *et al.* Electrochemical oxidation of acid orange 74 using Ru, IrO₂, PbO₂, and boron doped diamond anodes: Direct and indirect oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 898, p. 115622, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115622>

Li, A., *et al.* Advanced electrochemical treatment of real biotreated petrochemical wastewater by boron doped Diamond anode: performance, kinetics, and degradation mechanism. **Water Sci Technol**, v. 82 (4), p. 773–786, 2020. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.387>

Liu, K., Song, C., Subramani, V. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies, Eds., 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470561256>

Li, S., *et al.* Succession of diversity, functions, and interactions of the fungal Community in activated sludge under aromatic hydrocarbon stress. *Environmental Research*, v. 204, Part B, p. 112143, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112143>

Luo, Y., *et al.* Development and application of fuel cells in the automobile industry. **Journal of Energy Storage**, v. 42, p. 103124, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103124>

Marselli, B., *et al.* Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, 150 (3), p. 79-83, 2003. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1149/1.1553790>

Martínez-Huitle, C., A., Brillas, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p. 105-145, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017>

Martínez-Huitle, C., A., Ferro, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chem. Soc. Rev.**, 35, 1324–1340, 2006. <https://doi.org/10.1039/b517632h>

Martino, M., *et al.* Main Hydrogen Production Processes: An Overview. **Catalysts**, 11, 547, 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11050547>.

Melo, J., F., *et al.* Electrochemical treatment of real petrochemical effluent: current density effect and toxicological tests. **J. Int. Assoc. Water Pollut Res.**, 82:2304–2315, 2020. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.471>.

Megía, P., J., *et al.* Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review. **Energy Fuels**, 35, 16403–16415, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02501>.

Merck & Co. The Merck Index: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. New Jersey: Whitehouse Station, p. 1722-1723, 1996.

Midilli, A., *et al.* A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities. **International journal of hydrogen energy**, 46, 25385-25412, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.088>.

Miranda, P. E. V., Editor, "Science and Engineering of Hydrogen Based Energy Technologies", 1st Edition, ELSEVIER, Academic Press, 438 p, 2019.

Mokammel, A., *et al.* BTEX levels in rural households: Heating system, building characteristic impacts and lifetime excess cancer risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 298, p. 118845, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118845>

Morão, A., *et al.* Degradation of mixtures of phenols using boron doped Diamond electrodes for wastewater treatment. **Electrochimica Acta**, 49, 1587–1595, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.11.020>

Nascimento, M., K., S., *et al.* Toxicity of a mixture of monoaromatic hydrocarbons (BTX) to a tropical marine microcrustacean. **Marine Pollution Bulletin**, v. 156, p. 111272, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111272>

Nascimento, R., F., *et al.* Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018. 334 p. (Estudos da Pós-Graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/39260>. Acesso em: 5 de nov. 2021.

Nars, B., *et al.* Electrochemical Oxidation of Hydroquinone, Resorcinol, and Catechol on Boron-Doped Diamond Anodes. **Environ. Sci. Technol.**, 39, 7234-7239, 2005. <https://doi.org/10.1021/es0500660>

Nieminen, J., Dincer, I., Naterer, G. Comparative performance analysis of PEM and solid oxide steam electrolyzers. **International journal of hydrogen energy**, 35, 1084 2-10850, 2010. <https://doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.005>

Oliveira, R., T., S., *et al.* Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrode. **Chemosphere** 66, 2152–2158, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.024>

Qiao, J., Xiong, Y. Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistente organic pollutants. **Journal of Water Process Engineering**, 44, 102308, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102308>

Ossai, I. C. *et al.* Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review. **Environmental Technology and Innovation**, 17, 100526, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100526>

Oturan, M., A., Aaron, J-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, **Critical Review in Environmental Science and Technology**, 44:23, 2577-2641, 2014. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>

Panizza, M., Cerisola, G. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. **Chem. Rev.**, 109, 6541–6569, 2009. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>

Pereira, L., B., *et al.* Environmental impacts related to drilling fluid waste and treatment methods: A critical review. **Fuel**, v. 310, 122301, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122301>

Quiroz, M., A., Martínez-Huitle, U., A., Martínez-Huitle, C., A. Mass Transfer Measurements in a Parallel Disk Cell Using the Limiting Current Technique. **J. Mex. Chem. Soc.**, 49(3), p. 279-283, 2005.

Rajan, S. T.; Malathi, N. Hazards of xylene: a literature review. **Journal of Clinical and Diagnostic Research**, v. 8, n. 2, p. 271-274, 2014. <https://doi.org/10.7860/JCDR/2014/7544.4079>

Radjenovic, J., Sedlak, D., L. Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water. **Environ. Sci. Technol.**, v. 49, 19, 11292–11302, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02414>

Rocha, F., R., P.; Teixeira, L., S. G. Strategies to increase sensitivity in UV-VIS spectrophotometry. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 5, 807-812, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500021>

Rodrigo, M., A., *et al.* Oxidation of 4-Chlorophenol at Boron-Doped Diamond Electrode for Wastewater Treatment. **Journal of The Electrochemical Society**, 148 (5), p. 60-64, 2001. <https://doi.org/10.1149/1.1362545>

SABESP; Norma Técnica Interna NTS 004, DQO – Demanda química de oxigênio, Método de ensaio. São Paulo, Maio, 1997.

Salazar-Banda, G., R., *et al.*, 2021. Developments in electrode materials for wastewater treatment. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 26, p. 100663, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100663>.

Santos, E., V., *et al.* Decontamination of produced water containing petroleum hydrocarbons by electrochemical methods: a minireview. **Environ Sci Pollut Res**, 21:8432–8441, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2780-4>

Santos, J., E., L., *et al.* Cathodic hydrogen production by simultaneous oxidation of methyl red and 2,4- dichlorophenoxyacetate aqueous solutions using Pb/PbO₂, Ti/Sb-doped SnO₂ and Si/BDD anodes. Part 1: electrochemical oxidation. **RSC Adv.**, v. 10, p. 37695, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0ra03955a>

Santos, J., E., L., *et al.* Cathodic hydrogen production by simultaneous oxidation of methyl red and 2,4- dichlorophenoxyacetate in aqueous solutions using PbO₂, Sb-doped SnO₂

and Si/BDD anodes. Part 2: hydrogen production. **RSC Adv.**, 10, 37947, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0ra03954c>

Sasikumar, G., *et al.* Aqueous methanol eletrolysis using proton conducting membrane for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*,33, 5905 – 5910. <https://doi.org/110.1016/j.ijhydene.2008.07.013>

Silva, F. G. Gestão de áreas contaminadas e conflitos ambientais: o caso da cidade dos Meninos. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Singla, S., *et al.* Hydrogen production technologies - Membrane based separation, storage and challenges. **Journal of Environmental Management**, 302, 113963, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113963>.

Singh, G., K. Solar power generation by PV (photovoltaic) technology: A review. **Energy**, v.53, p. 1-13, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.02.057>

Siracusano, S., *et al.* An electrochemical study of a PEM stack for water electrolysis. **International journal of hydrogen energy**, 37,1939 - 1946, 2012. <https://doi:10.1016/j.ijhydene.2011.06.019>

Sirés, I., *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environ Sci Pollut Res**, v. 21, p. 8336–8367, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>

Shim, H., Yang, S-T. Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene by a coculture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* immobilized in a fibrous-bed bioreactor. **Journal of Biotechnology** 67, 99–112, 1999. [https://doi.org/10.1016/s0168-1656\(98\)00166-7](https://doi.org/10.1016/s0168-1656(98)00166-7)

Sun, X., Ding, R. Recent progress with electrocatalysts for urea electrolysis in alkaline media for energy-saving hydrogen production. **Catal. Sci. Technol.**,10, 1567–1581, 2020. <https://doi.org/10.1039/c9cy02618e>

Tarhan, C., Çil, M., A. A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. **Journal of Energy Storage**, v. 40, 102676, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102676>

Tawabini, B., S., *et al.* A pilot study of BTEX removal from highly saline water by an advanced electrochemical process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101427, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101427>

Tiburtius, E., R., L., Peralta-Zamora, P., Emmel, A. Degradation of benzene, toluene and xilenes in gasoline-contaminated waters by photo-Fenton processes. **Quím. Nova**, v. 32 (8), 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800014>

Tiburtius, E., R., L., Peralta-Zamora, P., Emmel, A. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quím. Nova**, v. 27, No. 3, 441-446, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000300014>

Tiburtius, E., R., L., Peralta-Zamora, P., Emmel, A. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, B126, 86–90, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.003>

Thomas, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office. “H2@Scale,” 2020. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/h2-scale>. Acesso em: 13 jan. 2022.

U.S. Department of Energy Hydrogen Program Plan, 2020. Disponível em: <https://www.energy.gov/articles/energy-department-releases-its-hydrogen-program-plan>. Acesso em: 10 jan. 2022.

U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook 2019. Disponível em: < <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/> Acesso em 10 jan. 2022.

Van Renssen, S. The hydrogen solution?. **Nat. Clim. Chang.** 10, 799–801, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0891-0>

Vidas, L.; Castro, R. Recent Developments on Hydrogen Production Technologies: State-of-the-Art Review with Focus on Green-Electrolysis. **Appl. Sci.**, v. 11, p. 11363, 2021. <https://doi.org/10.3390/app112311363>

Villa, R., D., Trovó, A., G., Nogueira, R., F., P. Diesel degradation in soil by fenton process. **J. Braz. Chem. Soc.** 21 (6), 2010. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000600019>

Wilk, J. A review of measurements of the mass transfer in minichannels using the limiting current technique. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 57, p. 242–249, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2014.04.019>

Win-Shwe, T-T., Fujimaki, H. Neurotoxicity of toluene. **Toxicology Letters**, v. 198, p. 93-99, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2010.06.022>

Xiang, C., Papadantonakisab, K., M., Lewis, N., S. Principles and implementations of electrolysis systems for water splitting. **Mater. Horiz.** v. 3, p. 169, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6mh00016a>

Zhang, Y., *et al.* Treatment of Textile Wastewater Using Advanced Oxidation Processes—A Critical Review. **Water**, v. 13, p. 3515, 2021. <https://doi.org/10.3390/w13243515>

Zuben, T., W., V., *et al.* Is Hydrogen Indispensable for a Sustainable World? A Review of H₂ Applications and Perspectives for the Next Years. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 0, p. 1-20, 2022. <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20220026>

Salazar-Banda, G., R., *et al.*, 2021. Developments in electrode materials for wastewater treatment. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 26, p. 100663, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100663>.