



GERAÇÃO DE  $H_2O_2$  *IN SITU* PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS EM  
PLATAFORMAS *OFFSHORE* DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Meliza Jennifer da Costa Fonseca

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Prof. Cristiano Piacsek Borges

Prof<sup>a</sup> Fabiana Valéria da Fonseca

Rio de Janeiro

Janeiro de 2024

GERAÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *IN SITU* PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS EM  
PLATAFORMAS *OFFSHORE* DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Meliza Jennifer da Costa Fonseca

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Prof. Cristiano Piacsek Borges

Prof<sup>ª</sup>. Fabiana Valéria da Fonseca

Aprovada por: Prof. Cristiano Piacsek Borges

Prof<sup>ª</sup>. Fabiana Valéria da Fonseca

Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda

Prof. Luiz Alberto César Teixeira

Prof<sup>ª</sup>. Neuman Solange de Resende

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JANEIRO DE 2024

Fonseca, Meliza Jennifer da Costa

Geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ* para tratamento de águas em plataformas *offshore* de produção de petróleo/ Meliza Jennifer da Costa Fonseca. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

XXII, 172 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2024.

Referências Bibliográficas: p. 144-160.

1. Geração de peróxido de hidrogênio. 2. Geração de hidrogênio. 3. Água de injeção. I. Borges, Cristiano Piacsek *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

# AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, por conduzir meus passos e me permitir chegar até aqui.

Agradeço à minha família por ser meu suporte, de modo especial:

- Aos meus pais Ricardo e Sandra por todo amor, esforço e dedicação. Obrigada por acreditarem no poder transformador da educação; sem os sacrifícios de vocês nada disso seria possível!
- À minha irmã Priscilla, por quem tenho tanta admiração e orgulho, obrigada por ser essa amiga querida de todas as horas.
- Ao meu marido Junior, companheiro de tantos anos, obrigada por me incentivar desde a época em que ainda estava no ensino médio e não medir esforços para me fazer feliz.
- Às minhas tias Rose e Ana, por cuidarem de mim com tanto amor.
- Aos meus sobrinhos Samuel e Isis, meus grudes, por tornarem minha vida muito mais alegre.

Aos meus orientadores, Cristiano e Fabiana, pela confiança depositada em mim, por acreditarem que eu era capaz de superar os desafios que surgiram pelo caminho e pelos ensinamentos ao longo de grande parte da minha trajetória acadêmica.

Aos amigos do PAM e Labtare pelo convívio diário, principalmente:

- Ao Breno, aluno de iniciação científica, por contribuir com a condução de parte dos experimentos desta tese.
- Ao Bob, por toda paciência e por estar sempre disponível para ajudar no que eu precisasse.
- Aos amigos da eterna sala 26: Aline, Bruno, Gisele, Amanda, Larissa e Vivi por tantas experiências trocadas, sempre acompanhadas de um bom café.

Aos meus amigos da UFF pelas conversas, risadas e bons momentos.

Aos laboratórios: Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) pelas análises de FTIR; Núcleo de Catálise (NUCAT) pelas análises de TPD e TG; Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise (LIPCAT) pelas análises de BET; Centro Nacional de Biologia Estrutural e Bioimagem (CENABIO) e Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelas análises de MEV.

À CAPES e FAPERJ pelo auxílio financeiro.

A todos aqueles que contribuíram com a minha formação pessoal e profissional.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

GERAÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *IN SITU* PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS EM  
PLATAFORMAS *OFFSHORE* DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Meliza Jennifer da Costa Fonseca

Janeiro/2024

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges  
Fabiana Valéria da Fonseca

Programa: Engenharia Química

A geração eletroquímica do peróxido de hidrogênio *in situ* elimina os riscos associados ao transporte, manuseio e armazenamento das soluções concentradas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, possibilitando o seu uso seguro e eficiente na oxidação dos contaminantes em correntes de processo. O principal objetivo desta tese foi realizar uma avaliação técnica de processo integrado para a produção do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ* visando à aplicação no pré-tratamento de unidades de dessulfatação de água de injeção em plataformas *offshore* de produção de petróleo. A eletrodialise da água do mar foi utilizada para a obtenção do gás hidrogênio (H<sub>2</sub>), um dos reagentes para a produção do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via eletroquímica. Dois tipos de células eletroquímicas foram avaliados, fluxo convencional e tipo H, com o cátodo formado por funcionalização de material carbonáceo comercial, que também atuava como eletrodo de difusão gasosa (GDE) na geração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ* via reação de redução do oxigênio. Na célula tipo H, a aplicação de densidade de corrente de 20 mA/cm<sup>2</sup> gerou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em concentrações de até 350 mg/L, com 15% de eficiência de corrente e consumo energético de 171,9 kWh/kg de hidrogênio produzido. Uma avaliação econômica preliminar mostrou que a adaptação das unidades de remoção de sulfato já em operação com o sistema proposto neste estudo seria economicamente viável e teria altas taxas de retorno do investimento.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

IN SITU H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> GENERATION FOR WATER TREATMENT IN OFFSHORE OIL  
PRODUCTION PLATFORMS

Meliza Jennifer da Costa Fonseca

January/2024

Advisors: Cristiano Piacsek Borges  
Fabiana Valéria da Fonseca

Department: Chemical Engineering

The electrochemical generation of hydrogen peroxide *in situ* eliminates the risks associated with the transport, handling, and storage of concentrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions and enables its use in the oxidation of contaminants in process streams. The main objective of this thesis was to conduct a technical evaluation of an integrated process for the *in situ* production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for application in the pretreatment of injection water desulfation units in offshore oil production platforms. Seawater electro dialysis was used to obtain hydrogen gas (H<sub>2</sub>), which is a reagent used to produce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via electrochemistry. Two types of electrochemical cells were evaluated: conventional flow and type H, with the cathode formed by the functionalization of a commercial carbonaceous material, which also acted as a gas diffusion electrode (GDE) in the generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ* via an oxygen reduction reaction. In the type H cell, the application of a current density of 20 mA/cm<sup>2</sup> generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in concentrations of up to 350 mg/L, with 15% current efficiency and energy consumption of 171.9 kWh/kg of hydrogen produced. A preliminary economic assessment showed that the adaptation of sulfate removal units already in operation with the system proposed in this study would be economically viable and would have high rates of return on investment.

# SUMÁRIO

<b>1. CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO DA TESE .....</b>	<b>17</b>
1.1 Introdução.....	18
1.2 Objetivos.....	21
1.3 Relevância e justificativa.....	22
1.4 Inovação e contribuição à ciência.....	22
1.5 Estrutura do trabalho .....	24
1.6 Produção científica .....	25
<b>2. CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>26</b>
2.1 Peróxido de hidrogênio.....	27
2.1.1 Processo industrial de produção .....	27
2.1.2 Métodos alternativos de produção .....	29
2.1.3 Reação de Redução do Oxigênio.....	31
2.1.3.1 Eletrocatalisador .....	33
2.1.3.2 Eletrodo de Difusão Gasosa .....	37
2.1.4 Configuração da célula eletroquímica .....	38
2.1.5 Parâmetros de Avaliação na Geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	42
2.2 Processos Oxidativos Avançados .....	44
2.2.1 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	46
2.2.2 Aplicação dos POA no tratamento da água de injeção e da água produzida..	48
2.3 Geração de Hidrogênio.....	50
2.3.1 Eletrólise da Água .....	53
2.3.2 Eletrodialise .....	54
2.3.2.1 Membranas Trocadoras de Íons.....	56
2.3.2.2 Eletrodos.....	58
2.3.3 Geração de H <sub>2</sub> pelos processos de eletrólise e eletrodialise .....	59
<b>3. CAPÍTULO 3 – GERAÇÃO DE H<sub>2</sub>.....</b>	<b>62</b>
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
3.1.1 Reagentes.....	63
3.1.2 Amostras sintéticas .....	63
3.1.3 Unidade de Eletrodialise.....	63
3.1.4 Célula de eletrodialise .....	65
3.1.5 Procedimento Experimental .....	66

3.1.6	Avaliação do desempenho do processo e consumo de energia .....	68
3.1.6.1	Fluxo de sal.....	68
3.1.6.2	Eficiência coulômbica .....	68
3.1.6.3	Geração de H <sub>2</sub> .....	69
3.1.6.4	Consumo de energia .....	69
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	71
3.2.1	Influência da concentração da alimentação .....	71
3.2.2	Influência da concentração do eletrólito.....	74
3.2.3	Influência da membrana .....	76
3.2.4	Influência da corrente .....	78
3.2.5	Consumo energético .....	81
3.2.6	Reações eletroquímicas .....	83
3.3	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	86
<b>4.</b>	<b>CAPÍTULO 4 – ELETROSSÍNTESE DO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> .....</b>	<b>87</b>
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	88
4.1.1	Materiais e Reagentes.....	88
4.1.2	Funcionalização do material de carbono .....	88
4.1.3	Preparo e aplicação da tinta eletrocatalítica no cátodo.....	88
4.1.4	Caracterização físico-química .....	89
4.1.5	Sistemas de geração do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	91
4.1.5.1	Célula eletroquímica de fluxo convencional .....	91
4.1.5.2	Célula eletroquímica de dois compartimentos (tipo H).....	95
4.1.6	Quantificação do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	97
4.1.7	Avaliação da eficiência do processo e consumo de energia.....	97
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	99
4.2.1	Caracterização físico-química .....	99
4.2.2	Geração do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na célula eletroquímica de fluxo convencional.....	108
4.2.3	Geração do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na célula eletroquímica de dois compartimentos (tipo H).....	111
4.3	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	115
<b>5.</b>	<b>CAPÍTULO 5 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO INTEGRADO .....</b>	<b>116</b>
5.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	117
5.1.1	Considerações Gerais .....	117
5.1.2	Análise Econômica Preliminar .....	119
5.1.2.1	Custo de capital (CAPEX).....	120

5.1.2.2	Custo operacional (OPEX) .....	121
5.1.2.3	Custo total (CT) .....	123
5.1.3	Estimativa da perda de produção de óleo .....	124
5.1.4	Taxa interna de retorno (TIR) .....	124
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	126
5.2.1	Dimensionamento do sistema integrado .....	126
5.2.2	Análise Econômica .....	129
5.2.3	Perda da produção de óleo .....	134
5.2.4	Taxa interna de retorno .....	138
5.3	CONCLUSÕES PARCIAIS .....	140
<b>6.</b>	<b>CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>141</b>
6.1	Sugestões para trabalhos futuros .....	142
<b>7.</b>	<b>CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>143</b>
	<b>APÊNDICES</b> .....	<b>162</b>
	<i>Apêndice A: Artigo “Electrodialysis feasibility for simultaneous generation of desalinated water and hydrogen as by-product”</i> .....	<b>163</b>
	<i>Apêndice B: Curva de calibração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	<b>171</b>
	<i>Apêndice C: Problemas durante a operação do reator de fluxo convencional.</i> .....	<b>172</b>

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática para a configuração proposta com geração de $H_2O_2$ .....	23
Figura 2 – Representação esquemática do processo de síntese do $H_2O_2$ via auto-oxidação da antraquinona. ....	28
Figura 3 – Evolução das publicações científicas sobre a geração de peróxido de hidrogênio in situ no período de 1993-2024.....	30
Figura 4 – Representação esquemática dos possíveis mecanismos da reação de redução do oxigênio. ....	31
Figura 5 – Esquema simplificado das modificações no cátodo de carbono visando o aumento da produção de peróxido de hidrogênio.....	35
Figura 6 – Esquema de um eletrodo de difusão gasosa. ....	38
Figura 7 – Diferentes configurações da célula eletroquímica para produção do peróxido de hidrogênio. (A) Processo Huron-Dow. (B) Produção eletrolítica de $H_2O_2$ usando uma membrana de troca iônica Nafion. (C) Célula eletroquímica de fluxo usando membrana de troca iônica Nafion. (D) Esquema, (E) imagem e (F) ilustração esquemática 3D da produção eletrolítica de $H_2O_2$ usando uma célula de eletrólito sólido. ....	41
Figura 8 – Principais tipos de Processos Oxidativos Avançados. ....	45
Figura 9 – Principais métodos de geração de hidrogênio.....	52
Figura 10 – Esquema representativo de um sistema de eletrodiálise. ....	55
Figura 11 – Representação esquemática de uma membrana catiônica com grupos de ácido carboxílico fixos, sendo permeável a cátions como o sódio, mas impermeável aos ânions como o cloreto.....	57
Figura 12 – Imagem da unidade de eletrodiálise.....	64
Figura 13 – Representação esquemática da unidade de eletrodiálise.....	64
Figura 14 – (a) Vista interna da célula e (b) imagem da célula montada.....	66
Figura 15 – Representação esquemática da montagem da célula.....	66
Figura 16 – Representação esquemática do sistema de coleta de $H_2$ . ....	67
Figura 17 – Efeito da concentração de NaCl na solução de alimentação na geração de $H_2$ e $O_2$ .....	72
Figura 18 – Efeito da concentração de NaCl na solução de alimentação no fluxo de sal normalizado. ....	73
Figura 19 – Efeito da concentração de eletrólito na geração de $H_2$ e $O_2$ .....	75
Figura 20 – Efeito da concentração de eletrólito no fluxo de sal normalizado. ....	76
Figura 21– Efeito da membrana na geração de $H_2$ e $O_2$ . ....	77
Figura 22 – Diferença de potencial elétrico com o tempo.....	77

Figura 23 – Efeito da densidade de corrente elétrica na geração de H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> . .....	79
Figura 24 – Efeito da densidade de corrente elétrica no fluxo de sal normalizado. ....	80
Figura 25 – Produção específica de H <sub>2</sub> em função do consumo de energia. ....	82
Figura 26 – Influência da concentração de NaCl no consumo de energia para geração de H <sub>2</sub> . ....	83
Figura 27 – Representação esquemática do stack de eletrodialise. ....	84
Figura 28 – Preparo e aplicação da tinta eletrocatalítica para geração do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	89
Figura 29 – Imagens da célula eletroquímica de fluxo convencional para geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	92
Figura 30 – Representação esquemática da montagem da célula eletroquímica de fluxo convencional para geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	93
Figura 31 – Sistema usado nos experimentos de geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com a célula eletroquímica de fluxo convencional. ....	94
Figura 32 – Célula eletroquímica do tipo H para geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	95
Figura 33 – Sistema usado nos experimentos de geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com a célula tipo H. ....	96
Figura 34 – Espectro de FTIR para o negro de fumo antes e após a oxidação. ....	99
Figura 35 – Evolução de CO em experimentos de TPD das amostras de Vulcan XC-75R antes e após a oxidação. ....	100
Figura 36 – Evolução de CO <sub>2</sub> em experimentos de TPD das amostras de Vulcan XC-72R antes e após a oxidação. ....	101
Figura 37 – Isotermas BET das amostras de Vulcan XC-72R antes e após oxidação. ....	103
Figura 38 – Fotomicrografias das amostras de negro de fumo e do cátodo (GDE) usado na produção do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	105
Figura 39 – Curvas de perda de massa (TG) e da derivada (DTG) para o (a) Vulcan XC-72 R e (b) Vulcan XC-72R oxidado. ....	107
Figura 40 – Eletrogeração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na célula eletroquímica de fluxo convencional. ...	109
Figura 41 – Eletrogeração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na célula tipo H em diferentes densidades de corrente. ....	111
Figura 42 – Eficiência de Faraday para diferentes densidades de corrente em função do tempo de operação. ....	112
Figura 43 – Consumo de energia para diferentes densidades de corrente. ....	114
Figura 44 – Representação esquemática do (a) sistema de tratamento convencional da água de injeção (b) sistema de tratamento proposto nesta tese. ....	117
Figura 45 – Percentual relativo dos custos que compõem o OPEX do sistema convencional e do proposto neste estudo. ....	133
Figura 46 – Perda da produção de óleo para diferentes razões água/óleo devido à CIP na URS. ....	135
Figura 47 – Custo anual com a perda da produção de óleo para diferentes razões água/óleo devido à CIP na URS. ....	136

Figura 48 – Custo cumulativo com a perda de produção de óleo devido à CIP na URS. ....	137
Figura 49 – Curva de calibração para o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	171
Figura 50 – Limitações encontradas durante a operação do reator de fluxo convencional. ....	172

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Desempenho de eletrocatalisadores à base de carbono na geração do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> via redução catódica do oxigênio. ....	36
Tabela 2 – Agentes oxidantes e seus respectivos potenciais de oxidação.....	44
Tabela 3 – Vantagens e desvantagens do processo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	46
Tabela 4 – Parâmetros que influenciam na aplicação potencial do processo oxidativo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	48
Tabela 5 – Propriedades do hidrogênio. ....	51
Tabela 6 – Propriedades das membranas de troca iônica. ....	65
Tabela 7 – Análise quantitativa da dessorção das espécies de CO e CO <sub>2</sub> obtidas para as amostras de Vulcan XC-72R e Vulcan XC-72R oxidado. ....	102
Tabela 8 – Parâmetros texturais das amostras de negro de fumo antes e após funcionalização. ....	103
Tabela 9 – Parâmetros adotados como input para análise técnica e econômica do sistema de geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	119
Tabela 10 – Condições de operação e dimensionamento simplificado do sistema de geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e da unidade de eletrodíálise para o sistema proposto. ....	127
Tabela 11 – Influência da dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para o tratamento da água de injeção e da taxa de geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na área de cátodo necessária para a geração do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in situ. ....	129
Tabela 12 – Considerações construtivas e econômicas adotadas na avaliação preliminar dos custos do processo.....	130
Tabela 13 – Custo de investimento para as configurações avaliadas. ....	131
Tabela 14 – Custo de operação, Rcapex e custo total para as configurações avaliadas. ....	132
Tabela 15 – Custo cumulativo com a perda da produção de óleo no período de 20 anos de operação da unidade.....	137
Tabela 16 – Efeito do intervalo entre CIP na URS e do preço do barril de óleo na taxa interna de retorno (TIR) para o sistema proposto.....	138
Tabela 17 – Efeito do intervalo entre CIP na URS e da razão água/óleo na taxa interna de retorno (TIR) para o sistema proposto.....	138

# LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

TG	Análise Termogravimétrica
$A_m$	Área Efetiva de Membrana
$S_{BET}$	Área Específica
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
GDL	Camada de Difusão de Gás
COT	Carbono Orgânico Total
CIP	<i>Cleaning in Place</i>
NaCl	Cloreto de Sódio
PAHs	Compostos aromáticos policíclicos
$C_s$	Concentração de NaCl na alimentação da eletrodialise
$C_{St}$	Concentração de NaCl no tempo t
$C_b$	Concentração do concentrado da eletrodialise
$C_E$	Concentração de $Na_2SO_4$ nos compartimentos dos eletrodos
$C_p$	Concentração de Peróxido de Hidrogênio
C	Condutividade do diluído no tempo t
$C_0$	Condutividade inicial do diluído
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CE	Consumo de Energia
$SEC^{ED}$	Consumo de Energia para o Sistema de Eletrodialise
F	Constante de Faraday
R	Constante Universal dos Gases
I	Corrente
$I_R$	Corrente no Anel
$I_D$	Corrente no Disco
CAPEX	Custo de Capital
OPEX	Custo Operacional
CT	Custo Total
j	Densidade de corrente
$\Delta V$	Diferença de potencial
$\Delta C$	Diferença de concentração entre alimentação e produto na eletrodialise

$\xi$	Eficiência Coulômbica
N	Eficiência de Coleta do Eletrodo no Anel
EF	Eficiência de Faraday
ED	Eletrodiálise
EDR	Eletrodiálise Reversa
GDE	Eletrodo de Difusão Gasosa
RRDE	Eletrodo de Disco-Anel Rotativo
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
J	Fluxo de Sal
$J_s$	Fluxo de Sal Normalizado
$I_R$	Irradiância
LL	Lucro Líquido
MM	Massa Molar
AEM	Membrana Aniônica
CEM	Membrana Catiônica
PEM	Membrana Trocadora de Prótons
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NF	Nanofiltração
$N_p$	Número de pares de membrana na célula de eletrodiálise
$H_2O_2$	Peróxido de Hidrogênio
PTFE	Politetrafluoretileno
$P_{elétrica}$	Potência Elétrica
POA	Processo Oxidativo Avançado
UV	Radiação Ultravioleta
$\cdot OH$	Radical Hidroxila
HER	Reação de Evolução de Hidrogênio
OER	Reação de Evolução do Oxigênio
RRO	Reação de Redução do Oxigênio
$R_{ec}$	Recuperação na eletrodiálise
R	Redução de sal (dessalinização)
$R_{CAPEX}$	Remuneração sobre o capital investido
$\sum i$	Somatório de juros em termos de fração
$Na_2SO_4$	Sulfato de Sódio

$D_p$	Tamanho Médio de Poros
TIR	Taxa Interna de Retorno
x	Taxa de Desconto ou Taxa de Atratividade
$T_j$	Taxa de Juros Anual
T	Temperatura
TPD	Temperatura Programada de Dessorção
t	Tempo
$t_{ir}$	Tempo de aplicação da irradiância
N	Tempo de vida útil do projeto
z	Valência do sal
VPL	Valor Presente Líquido
V	Volume
$V_T$	Volume total de efluente tratado em um ano
$V_P$	Volume total de poros
Q	Vazão

# 1. CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO DA TESE

*Neste capítulo apresenta-se a introdução do assunto abordado nesta tese de doutorado. Os principais aspectos relacionados à eletrossíntese do peróxido de hidrogênio e ao gerenciamento de águas em plataformas offshore de produção de petróleo são discutidos. Também são abordados os objetivos, a relevância e os elementos de inovação deste estudo. Por fim, a estrutura em que a tese está organizada e as publicações obtidas durante o período relativo ao doutorado são mostradas.*

## 1.1 Introdução

O gerenciamento de águas em plataformas *offshore* de produção de petróleo se dá pelo tratamento da água do mar e da água produzida. A água do mar é tratada para ser utilizada como água de injeção, de forma a manter a pressão do reservatório e aumentar a recuperação de petróleo. O processo de tratamento – que visa à eliminação de microrganismos, remoção de material particulado, oxigênio e sulfato – tem início com a captação de água do mar, seguindo com as etapas de pré-tratamento com filtros, filtração por membranas poliméricas de microfiltração ou ultrafiltração (opcional), filtração por membranas poliméricas de nanofiltração e desaeração em torre. Por fim, a água do mar tratada é injetada por meio de bombas (NICOLINI, 2017).

A água produzida, por sua vez, é o maior resíduo gerado durante a produção de petróleo, e consiste basicamente em uma mistura da água de formação – água contida juntamente com o petróleo nos reservatórios produtores – e da água de injeção. O tratamento da água produzida ainda hoje é um desafio tecnológico devido à alta concentração de contaminantes e complexidade dessa matriz. Geralmente, na sua composição estão presentes minerais dissolvidos, gases dissolvidos, produtos químicos, sólidos suspensos e óleos e graxas, presentes na forma de óleo disperso e orgânicos dissolvidos (WESCHENFELDER, 2015). Os compostos orgânicos dissolvidos – frequentemente definidos na literatura como a fração natural da matéria orgânica que passa por um filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  – incluem ácidos naftênicos, BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e PAHs (compostos aromáticos policíclicos). Dentre todos os componentes, os compostos orgânicos costumam apresentar restrições mais exigentes de acordo com a legislação, pois do ponto de vista ambiental são os que conferem maior preocupação em relação ao seu descarte e, dessa forma, constituem o foco principal do tratamento.

O tratamento convencional inclui hidrociclones e flotores para remoção da fração oleosa e em suspensão, mas estes equipamentos não fornecem um tratamento adequado para o descarte no mar, pois não são eficientes para a remoção dos compostos orgânicos dispersos e, principalmente, dissolvidos. Considerando os grandes volumes gerados e que o tratamento inadequado da água produzida pode resultar em grandes quantidades de compostos orgânicos lançados no oceano, altamente nocivos à biota

aquática, a opção de descarte no mar deve atender legislações cada vez mais restritivas. No Brasil, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) revisou em 2018 a metodologia usada para calcular o teor de óleo residual na água produzida a ser lançada no mar, estabelecendo que as análises descritas na resolução CONAMA nº 393/2007 devem ser feitas de acordo com o método SM5520B. De acordo com essa nova metodologia, os óleos e graxas dispersos e solúveis devem ser removidos, sendo necessária uma atualização dos sistemas de tratamento presentes nas plataformas marítimas brasileiras.

Além disso, outra opção para o gerenciamento da água produzida é a reinjeção em reservatórios com alta permeabilidade, mas nesse caso os requisitos são ainda mais restritivos, de modo a evitar o tamponamento das rochas-reservatório (WESCHENFELDER *et al.*, 2015). Para esta finalidade, têm sido estudados os processos com membranas cerâmicas de microfiltração, mas estas ainda apresentam limitações em função das incrustações, causadas por óleos e graxas e aditivos químicos usados para aumentar a recuperação do petróleo, como por exemplo polímeros (WESCHENFELDER; FONSECA; BORGES, 2021) e surfactantes (WESCHENFELDER *et al.*, 2019).

Diante deste contexto, os processos oxidativos avançados (POA) – que se baseiam na geração de radicais não-seletivos e com elevado poder reativo, especialmente radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), para oxidação dos poluentes – são uma alternativa promissora para complementar o tratamento da água produzida, bem como para reduzir a incrustação em membranas de nanofiltração, usadas para geração da água de injeção, ou em membranas de microfiltração, usadas visando à reinjeção da água produzida (FERREIRA *et al.*, 2021; HUPSEL, 2018; JIMÉNEZ *et al.*, 2019; OLAJIRE, 2020). Estudos mostraram que os processos oxidativos avançados quando aplicados combinados com outros processos, seja como uma etapa de pré-tratamento ou como pós-tratamento, podem trazer diversos benefícios: potencial aumento de fluxo nos processos de separação com membranas, resultando em sistemas mais compactos; maior tempo de vida útil das membranas; redução nos custos operacionais, em virtude da redução no consumo de produtos químicos necessários para a manutenção da qualidade e produtividade da água tratada; estabilidade operacional; redução na contaminação biológica, resultando em menor risco de *biofouling*; melhor qualidade da água tratada, em decorrência da degradação dos compostos orgânicos e solúveis (FERREIRA *et al.*, 2021; HUPSEL, 2018; JIMÉNEZ *et al.*, 2019).

Dentre os processos oxidativos avançados, a combinação do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) com radiação ultravioleta (UV) pode ser uma boa alternativa para aplicabilidade em ambientes marítimos, tendo em vista a ausência de resíduos ou subprodutos sólidos gerados no processo de degradação, bem como as limitações de peso e espaço das plataformas, que são fatores preponderantes na seleção das tecnologias a serem integradas em ambiente *offshore*. No entanto, o peróxido de hidrogênio é fornecido comercialmente em soluções muito concentradas (35, 50 e 70% em massa) – as quais são explosivas e corrosivas – pelo processo de auto-oxidação da antraquinona, um processo de produção centralizada, que requer uma infraestrutura complexa, gera grandes quantidades de resíduos orgânicos e consome muita energia, tornando o peróxido de hidrogênio um reagente com custo elevado (CAMPOS-MARTIN; BLANCO-BRIEVA; FIERRO, 2006; MENEGAZZO *et al.*, 2019). Além disso, os riscos associados ao transporte, manuseio e armazenamento das soluções concentradas de peróxido de hidrogênio limitam a aplicação de processos oxidativos avançados que empregam  $H_2O_2$  em alguns casos (YANG *et al.*, 2018), como no tratamento de águas em plataformas *offshore*.

A eletrossíntese é uma abordagem sustentável para produzir  $H_2O_2$  *in situ* a partir da reação de redução do oxigênio (RRO) via 2 elétrons em soluções aquosas, permitindo uma síntese sob demanda, escalonável e descentralizada de  $H_2O_2$  em condições brandas de reação (temperatura e pressão ambiente) e sem a necessidade de quaisquer aditivos orgânicos. A produção do peróxido de hidrogênio *in situ* evita o transporte e armazenamento das soluções concentradas e pode aumentar consideravelmente a segurança e flexibilidade dos POA que empregam  $H_2O_2$ , possibilitando futuras aplicações. Outra vantagem desta abordagem é que a geração de  $H_2O_2$  *in situ* ocorre de forma concomitante ao tratamento de efluentes e/ou a oxidação de compostos orgânicos, reduzindo o peso e o espaço necessário nas plataformas.

## 1.2 Objetivos

Objetivo principal:

Avaliação técnica de processo integrado para a produção do peróxido de hidrogênio *in situ* para aplicação no pré-tratamento de unidades de dessulfatação de água de injeção em plataformas *offshore* de produção de petróleo.

Objetivos específicos:

- Investigar a geração de hidrogênio a partir da água do mar pelo processo de eletrodialise, analisando a influência das variáveis do processo – concentração de sais dissolvidos na alimentação, concentração de eletrólito, tipo de membrana e corrente –, bem como o consumo de energia;
- Preparar o catalisador para geração do  $H_2O_2$  *in situ* a partir da funcionalização de suporte de carbono segundo metodologia estabelecida em trabalhos anteriores da literatura;
- Avaliar o desempenho de duas células eletroquímicas – célula de fluxo convencional e tipo H – na eletrossíntese do  $H_2O_2$  pela reação de redução do oxigênio e obter dados que comprovem a viabilidade para integração com o processo de geração de hidrogênio por eletrodialise;
- Utilizar os dados obtidos e da literatura na geração de peróxido de hidrogênio para determinar a viabilidade de sua integração com a geração hidrogênio por eletrodialise, possibilitando realizar uma avaliação técnica e econômica preliminar do processo integrado de geração de  $H_2O_2$  *in situ* para o pré-tratamento da unidade de dessulfatação da água de injeção e comparar com o sistema convencional de tratamento.

## 1.3 Relevância e justificativa

A produção descentralizada de peróxido de hidrogênio para uso em processos de tratamento de água possibilita utilizar novas fontes de água para processos industriais e, conseqüentemente, melhorar o uso de recursos hídricos, o que é uma necessidade em um contexto de escassez de água em muitos lugares do mundo. Por estes motivos, muitos estudos passaram a investigar processos alternativos ao processo de produção industrial da antraquinona, que contém uma série de desvantagens e riscos associados. A síntese eletroquímica do  $H_2O_2$  via reação de redução do oxigênio (RRO) com 2 elétrons é um tema emergente com diversas possibilidades de investigação, de forma a permitir uma produção em larga escala. Além disso, pesquisas sobre o tratamento de efluentes utilizando processos oxidativos avançados tendem a crescer cada vez mais em virtude da sua comprovada eficiência na remoção de compostos orgânicos solúveis. A tendência destes estudos é focar nas limitações do processo, sendo a principal delas o custo do peróxido de hidrogênio. Por isso, formas de gerar peróxido de hidrogênio com um custo reduzido são muito promissoras.

A geração de  $H_2O_2$  *in situ* tem um grande potencial para aplicações em plataformas *offshore* de produção de petróleo, que possuem uma grande demanda por tecnologias mais eficientes e que atendam aos critérios de compactidade. Assim, a eletrossíntese do  $H_2O_2$  pode tornar os processos oxidativos avançados ainda mais interessantes para uma futura implementação, pois eliminaria os riscos associados às soluções concentradas de  $H_2O_2$  (transporte, manuseio e armazenamento) e diminuiria o peso e espaço necessário para a instalação das unidades de tratamento. Além disso, métodos alternativos ao processo de produção do peróxido de hidrogênio via antraquinona são promissores do ponto de vista ambiental.

## 1.4 Inovação e contribuição à ciência

A configuração proposta para este sistema experimental, mostrada na Figura 1, é uma solução inovadora para o gerenciamento de águas em plataformas *offshore* de produção de petróleo. Até o momento, ainda não foi proposto na literatura um sistema integrado de geração de  $H_2$  e dessalinização parcial por eletrodialise, combinado com a

geração de  $H_2O_2$  *in situ* para tratamento de efluentes. A corrente de água com salinidade reduzida da eletrodialise pode ser usada para geração da água de injeção, principalmente em campos maduros de produção de petróleo que aplicam os métodos de recuperação avançada (*Enhanced Oil Recovery – EOR*) pela injeção de produtos químicos; enquanto que o  $H_2$  gerado *in situ* é utilizado como reagente na síntese do  $H_2O_2$ . A configuração proposta possibilita ainda a integração com o processo oxidativo avançado, utilizando o  $H_2O_2$  gerado *in situ* para degradação de compostos orgânicos solúveis presentes na alimentação das unidades de produção de água de injeção ou após o tratamento convencional da água produzida. Neste estudo, será feita uma avaliação técnica do processo acoplado como pré-tratamento da água de injeção.

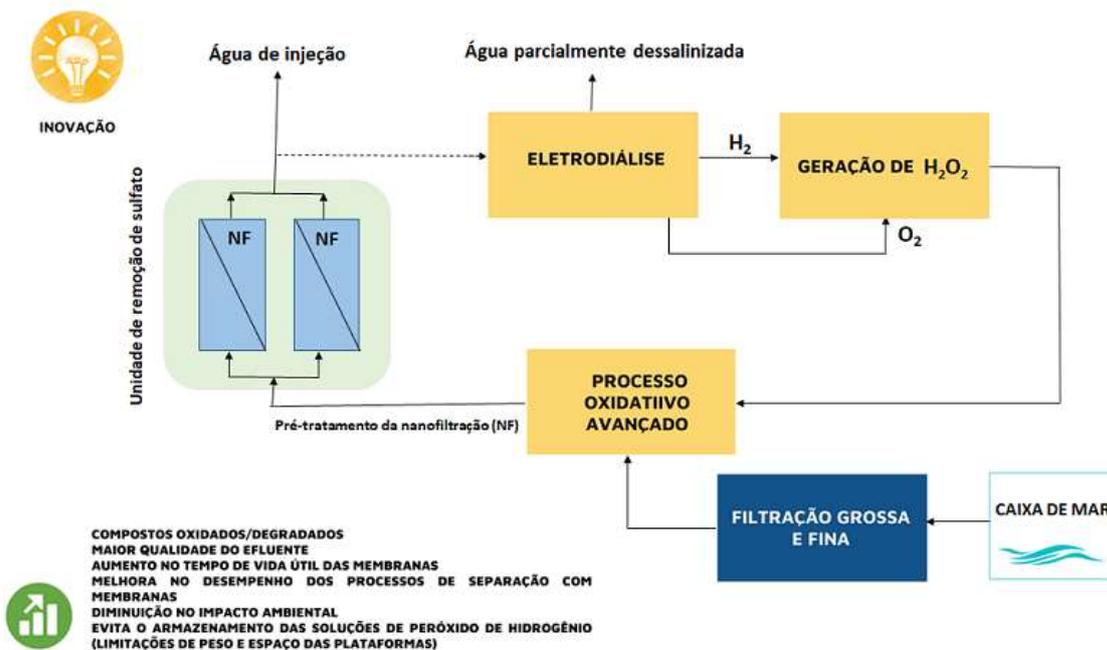


Figura 1 – Representação esquemática para a configuração proposta com geração de  $H_2O_2$ .

Adicionalmente, é interessante mencionar que a síntese do  $H_2O_2$  *in situ* só começou a ganhar destaque da comunidade científica recentemente, e que ainda há muitas lacunas a serem exploradas, principalmente no que concerne a reação de redução do oxigênio via 2 elétrons. Pesquisas que abrangem o desenvolvimento das células eletroquímicas, a obtenção de peróxido de hidrogênio em soluções aquosas neutras e o atendimento a requisitos desejáveis que possibilitem uma aplicação em grande escala

(como por exemplo, alta densidade de corrente, alta seletividade e estabilidade a longo prazo) ainda são limitados. Somente os estudos de LI *et al.* (2021) e XIA *et al.* (2019) apresentaram resultados promissores visando uma aplicação em larga escala.

Assim, esta tese irá avançar no estudo e na compreensão da geração de  $H_2O_2$ , com os reagentes gerados a partir do processo de eletrodialise, de forma a possibilitar sua combinação com o processo de oxidação de compostos orgânicos *in situ*. Esta configuração tem possibilidade de utilização não somente em plataformas *offshore* de produção de petróleo, mas também em outras aplicações descentralizadas de tratamento de águas em que se faz necessária a dessalinização, geração de  $H_2O_2$  e a remoção dos compostos orgânicos por processos oxidativos avançados. É importante destacar a ausência de estudos sobre uma avaliação técnica de um processo integrado de geração de peróxido de hidrogênio *in situ* pela reação de redução do oxigênio e oxidação anódica do hidrogênio visando aplicação no tratamento de águas de plataformas *offshore*.

## 1.5 Estrutura do trabalho

Este trabalho, além da introdução, está estruturado em seis capítulos. No capítulo 2 são apresentadas as fundamentações teóricas acerca da geração de peróxido de hidrogênio, dos processos oxidativos avançados e do processo de eletrodialise. O capítulo 3 se destina a mostrar a metodologia experimental, os resultados e as conclusões parciais da geração simultânea de  $H_2$  e água parcialmente dessalinizada pelo processo de eletrodialise. No capítulo 4 encontra-se a eletrossíntese do peróxido de hidrogênio, a qual aborda o preparo e a caracterização do eletrocatalisador, bem como o desempenho de duas células eletroquímicas – fluxo contínuo e tipo H – na geração do  $H_2O_2$  *in situ*. Com base nos resultados obtidos nos capítulos 3 e 4, assim como de dados obtidos da literatura, o capítulo 5 apresenta uma avaliação técnica e econômica do processo integrado proposto neste estudo para geração de  $H_2O_2$  *in situ* como uma etapa de pré-tratamento de unidades de dessulfatação de água de injeção em plataformas *offshore* de produção de petróleo. As considerações finais e as sugestões para trabalhos futuros são expostas no Capítulo 6 e, por fim, as referências bibliográficas no Capítulo 7.

## 1.6 Produção científica

As publicações resultantes deste trabalho, obtidas até o momento, estão listadas a seguir:

**FONSECA, M. J. DA C., FONSECA, F. V. DA, & BORGES, C. P. (2024).** Electrodialysis feasibility for simultaneous generation of desalinated water and hydrogen as by-product. *International Journal of Hydrogen Energy*, 53, 1396-1403. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.058> (IF = 7,2)

FONSECA, M. J. C., BORGES, C. P. & FONSECA, F. V. (2021) Avaliação da Eletrodiálise na Geração Simultânea de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Água Dessalinizada. 2º Congresso Brasileiro do Hidrogênio, Formato Virtual.

Além dos trabalhos citados, outros artigos com temas associados ao contexto desta tese foram publicados em paralelo durante o período referente ao programa de doutorado:

**FONSECA, M. J. C., SILVA, J. R. P., BORGES, C. P., & FONSECA, F. V. (2021).** Ethinylestradiol removal of membrane bioreactor effluent by reverse osmosis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: A technical and economic assessment. *Journal of Environmental Management*, 282, 111948. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111948> (IF = 8,7)

WESCHENFELDER, S. E., **FONSECA, M. J. C., & BORGES, C. P. (2021).** Treatment of produced water from polymer flooding in oil production by ceramic membranes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 108021. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108021> (IF = 5,168)

WESCHENFELDER, S. E., **FONSECA, M. J. C., COSTA, B. R. S., & BORGES, C. P. (2019).** Influence of the use of surfactants in the treatment of produced water by ceramic membranes. *Journal of Water Process Engineering*, 32, 100955. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100955> (IF = 7,0)

## 2. CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

*A fundamentação teórica foi dividida em tópicos relacionados à produção do peróxido de hidrogênio, à sua aplicação em processos oxidativos avançados e à geração de hidrogênio por eletrodiálise. As limitações do método industrial de produção do  $H_2O_2$ , bem como dos métodos alternativos serão apresentados neste capítulo. Dentre os métodos alternativos, será dado destaque ao processo eletroquímico de reação de redução do oxigênio via 2 elétrons para geração do  $H_2O_2$ . Por fim, os principais aspectos da geração de  $H_2$  e dos fundamentos da eletrodiálise serão abordados.*

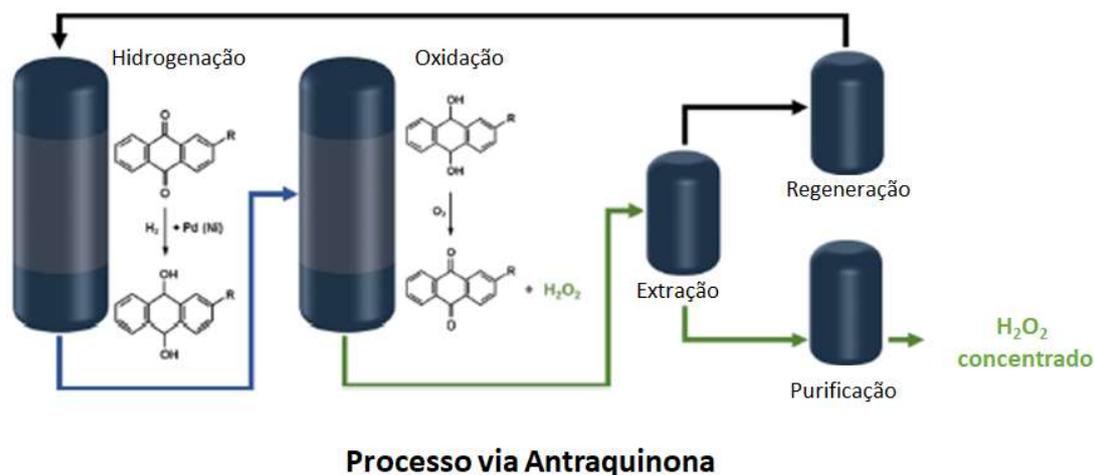
## 2.1 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) foi descoberto pela primeira vez pelo químico francês Louis-Jaques Thenard em 1818, através da reação do peróxido de bário com ácido nítrico. Trata-se de um oxidante ativo e seletivo para muitas reações de oxidação, apresentando alto potencial de oxidação em toda a faixa de pH ( $E^\circ=1.763$  V em pH 0,  $E^\circ=0.878$  V em pH 14) e alto teor de oxigênio ativo (47 % em massa) (CAMPOS-MARTIN; BLANCO-BRIEVA; FIERRO, 2006). Ao contrário de outros oxidantes que geram resíduos e subprodutos tóxicos, o peróxido de hidrogênio gera apenas água e oxigênio molecular na sua decomposição.

Por causa das suas propriedades, que o tornam adequado para diversas aplicações – como por exemplo, na indústria do papel e celulose como agente de branqueamento, na indústria têxtil, no tratamento de águas residuais, na síntese química, na remediação de solos contaminados, na desinfecção, na indústria cosmética – o peróxido de hidrogênio é considerado um dos 100 produtos químicos mais importantes (PESTERFIELD, 2009). Devido à essa demanda industrial, projeta-se que a produção de peróxido de hidrogênio atingirá US\$ 2,20 bilhões até 2028 (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2020).

### 2.1.1 Processo industrial de produção

Atualmente, mais de 95% do peróxido de hidrogênio é produzido industrialmente pelo processo de auto-oxidação da antraquinona, que consiste na hidrogenação da antraquinona sobre a superfície de um catalisador metálico, geralmente Ni ou Pd, e subsequente oxidação pelo oxigênio gasoso (YI *et al.*, 2016). Além de ser um processo intensivo em energia, requer uma estrutura complexa e envolve várias etapas, conforme mostra a Figura 2.



**Figura 2 – Representação esquemática do processo de síntese do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via auto-oxidação da antraquinona.**

Fonte: Adaptado de YANG *et al.*, 2018.

Neste método, hidrogênio, oxigênio atmosférico e um derivado da antraquinona (geralmente 2-etilantraquinona) são utilizados como reagentes para a síntese do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O produto obtido é purificado e concentrado para ser comercializado como soluções aquosas em concentrações de 35, 50 e 70% em massa (CAMPOS-MARTIN; BLANCO-BRIEVA; FIERRO, 2006). Apesar de apresentar alto rendimento de peróxido de hidrogênio por ciclo, este processo tem uma série de desvantagens, como a existência de reações colaterais, a grande quantidade de resíduos orgânicos gerados, a necessidade de separação do peróxido de hidrogênio da fase orgânica e de regeneração do catalisador de hidrogenação, bem como envolve diversos riscos associados ao transporte, manuseio e armazenamento das soluções concentradas de peróxido de hidrogênio (CAMPOS-MARTIN; BLANCO-BRIEVA; FIERRO, 2006; MENEGAZZO *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2018). Os principais riscos resultam do poder oxidante do peróxido de hidrogênio e de sua reação de decomposição exotérmica que libera gás oxigênio e 100,4 kJ/mol de energia (CAMPOS-MARTIN; BLANCO-BRIEVA; FIERRO, 2006). A complexidade no processo de produção industrial e o custo significativo com o transporte – cerca de dez vezes maior do que o custo de produção (U. S. PEROXIDE, 2012) – torna o peróxido de hidrogênio um reagente com custo elevado (CAMPOS-MARTIN; BLANCO-BRIEVA; FIERRO, 2006).

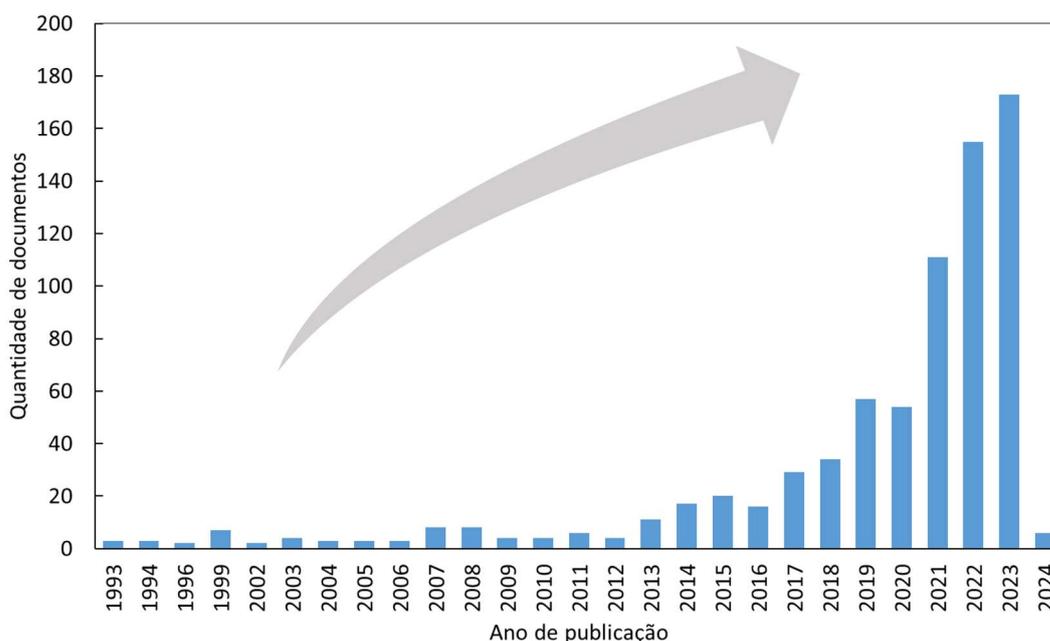
Além disso, existem várias aplicações em que o emprego de soluções diluídas de peróxido de hidrogênio é suficiente, o que torna outros métodos de síntese promissores

como substitutos ao processo via antraquinona. Por exemplo, para aplicações como no branqueamento do papel, em sínteses químicas, na desinfecção médica e na indústria cosmética, soluções com concentrações menores que 9% em massa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podem ser utilizadas (EDWARDS *et al.*, 2015; RUSSO *et al.*, 2013), enquanto que no tratamento de águas residuais são necessárias soluções com concentrações menores que 0,1% em massa (YOUNG *et al.*, 2016).

## 2.1.2 Métodos alternativos de produção

A produção do peróxido de hidrogênio *in situ* têm sido interesse de muitos estudos nos últimos anos como uma alternativa para minimizar os riscos associados ao transporte, manuseio e armazenamento das soluções concentradas. A produção descentralizada elimina estes riscos, uma vez que sua produção ocorre de forma concomitante à aplicação, tais como no tratamento de efluentes e/ou a oxidação de compostos orgânicos. Além disso, oferece potencial economia de custos, benefícios ambientais e flexibilidade em relação a exclusividade atual que o processo de oxidação de antraquinona detém na indústria.

Em um levantamento feito na base de dados *Web of Science* sobre a geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ*, com o objetivo de obter o perfil de produção científica, fica claro a relevância do tema nos últimos anos (Figura 3). Na pesquisa realizada, observa-se um aumento significativo no número de publicações a partir de 2014, com ênfase nos anos de 2021, 2022 e 2023.



**Figura 3 – Evolução das publicações científicas sobre a geração de peróxido de hidrogênio *in situ* no período de 1993-2024.**

As palavras-chaves para pesquisa são ("hydrogen peroxide generation" OR "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation" OR "hydrogen peroxide production" OR "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production") AND "in situ".

Fonte: Elaboração gráfica própria.

A análise destes estudos indica que a principal rota de síntese descentralizada é a síntese eletroquímica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A síntese direta via H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> moleculares, a oxidação eletroquímica da H<sub>2</sub>O e a redução eletroquímica do O<sub>2</sub> predominam na literatura científica como alternativas ao processo da antraquinona.

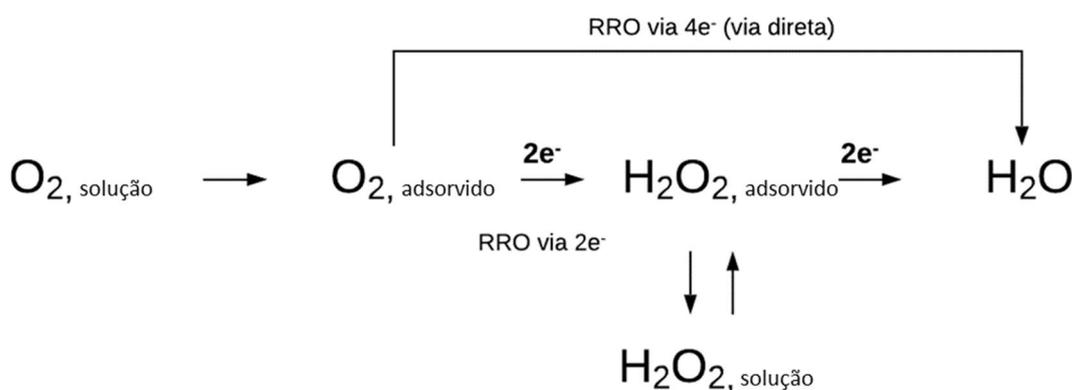
A síntese direta do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por meio de misturas de hidrogênio-oxigênio é um método que gera apenas água como subproduto. No entanto, uma das principais limitações na aplicação do processo em escala industrial é a ocorrência de misturas explosivas entre o hidrogênio e o oxigênio em uma ampla faixa de concentrações. Deste modo, por questões de segurança, os gases hidrogênio e oxigênio são diluídos em N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>, o que limita a eficiência do processo. Além disso, os eletrocatalisadores empregados no processo – metais nobres, geralmente paládio – também são eficazes para outras reações colaterais, como a geração de água a partir do hidrogênio e a decomposição do peróxido de hidrogênio, o que reduz a eficiência do processo (CAMPOS-MARTIN; BLANCO-BRIEVA; FIERRO, 2006; LINDSAY, 2020; PANG *et al.*, 2020).

Pelo contrário, a síntese eletroquímica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por meio da oxidação da H<sub>2</sub>O ou da redução do O<sub>2</sub> não apresenta riscos de segurança e opera sob temperatura e pressão

ambiente. A oxidação da água de 2 elétrons produz simultaneamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ , mas utiliza como eletrocatalisadores óxidos metálicos de alto custo, como o  $\text{BiVO}_4$ , que apresentam baixas atividades e tem uma perspectiva limitada no momento (LINDSAY, 2020). No entanto, a reação seletiva de redução do oxigênio via 2 elétrons tem sido interesse de estudo em muitas pesquisas atuais, especialmente por possibilitar o uso de eletrocatalisadores não metálicos amplamente disponíveis e acessíveis (por exemplo, carbono). Neste estudo, será investigada a geração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pela reação de redução do oxigênio (RRO) via 2 elétrons.

### 2.1.3 Reação de Redução do Oxigênio

A reação de redução do oxigênio (RRO) via 2 elétrons é uma abordagem utilizada para produção do peróxido de hidrogênio *in situ* a partir da conversão eletroquímica do oxigênio molecular, com os prótons e elétrons necessários fornecidos pela oxidação do hidrogênio ou da água no ânodo. É um processo que envolve diversas etapas elementares e que pode resultar na formação do peróxido de hidrogênio ou da água, conforme mostra o esquema da Figura 4 (YEAGER, 1984).



**Figura 4 – Representação esquemática dos possíveis mecanismos da reação de redução do oxigênio.**  
 Fonte: Adaptado de YEAGER, 1984.

Após a adsorção no cátodo, a redução do oxigênio para geração do peróxido de hidrogênio pode ocorrer via 2 elétrons, produzindo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ou via 4 elétrons (via direta), formando água como produto final. As reações gerais e os potenciais termodinâmicos em

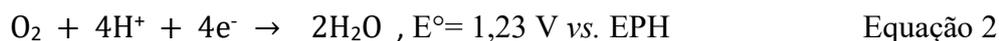
relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH) são mostrados a seguir (PANG *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2018) :

**Em pH < 11,6:**

RRO via 2 e<sup>-</sup>:



RRO via 4 e<sup>-</sup> (reação competitiva):



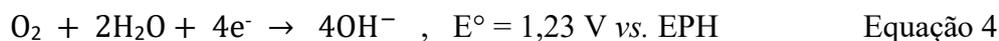
No entanto, acima do pKa do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que é 11,6, a maior parte do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> encontra-se no seu estado desprotonado, isto é, na forma do ânion hidroperóxido (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e as reações envolvidas são:

**Em pH > 11,6:**

RRO via 2 e<sup>-</sup>:

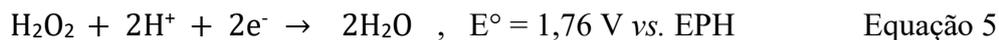


RRO via 4 e<sup>-</sup> (reação competitiva):



O peróxido de hidrogênio adsorvido pode desorver ou ser apenas um intermediário da RRO, quando reduzido com a transferência de mais dois elétrons para a formação de água (Equação 5) ou íons OH<sup>-</sup> (Equação 7). O peróxido de hidrogênio formado também pode sofrer decomposição, conforme as reações apresentadas nas Equações 6 e 8.

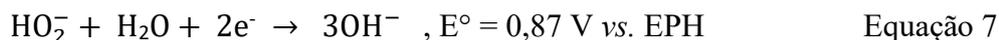
**Em pH < 11,6:**



Reação de decomposição:



**Em pH > 11,6:**



Reação de decomposição:



A ocorrência dessas reações vai depender do sobrepotencial aplicado e da superfície do eletrodo. Duas reações colaterais, isto é, a reação de redução do peróxido de hidrogênio via 2 elétrons e a reação de redução do oxigênio via 4 elétrons, bem como as reações de decomposição podem impedir a síntese eletroquímica eficiente do peróxido de hidrogênio. Para favorecer a reação de transferência de dois elétrons, aumentar a seletividade e a taxa de produção de peróxido de hidrogênio, diversos estudos têm investigado o desenvolvimento de eletrodos com alta seletividade e alta atividade catalítica.

### 2.1.3.1 Eletrocatalisador

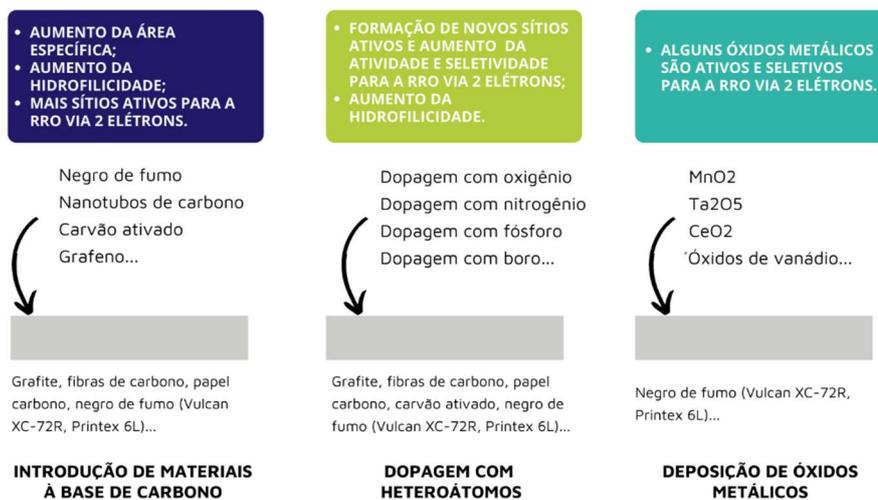
Os eletrocatalisadores para RRO foram intensivamente investigados nos últimos anos (ZHANG *et al.*, 2020). No entanto, muitas destas pesquisas visavam a RRO de 4 elétrons para formação de água em células a combustível, geralmente usando membrana trocadora de prótons (PEM), para otimizar a produção de energia; a síntese do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que não é reduzido à água representa uma ineficiência nesta configuração e catalisadores que suprimam sua produção eram desejáveis. Todavia, a RRO de 2 elétrons não está sendo mais negligenciada devido ao aumento na demanda por uma produção descentralizada de peróxido de hidrogênio (PANG *et al.*, 2020; XIA; KIM; WANG, 2020).

Um eletrocatalisador apropriado para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deve apresentar as seguintes características: (a) alta atividade, operando em baixo potencial com alta densidade de corrente; (b) alta seletividade, inibindo o processo de redução do oxigênio via 4e<sup>-</sup> (ou seja, evitando a formação de H<sub>2</sub>O) e garantindo altos rendimentos de produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por meio da RRO via 2e<sup>-</sup>; e (c) alta estabilidade, permitindo bom desempenho e durabilidade a longo prazo (ZHANG *et al.*, 2020).

Os eletrocatalisadores para a geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  podem ser classificados em: materiais à base de metais nobres, materiais à base de carbono e catalisadores de átomo único (*single atom catalysts* – SACs) (PANG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020). Os catalisadores à base de metais nobres (por exemplo, Au, Ag e Hg) e suas ligas (por exemplo, Au-Pd, Pt-Hg e Pd-Hg) apresentam atualmente um melhor desempenho na geração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  através da RRO via  $2e^-$  (PANG *et al.*, 2020), isto é, exigem pequenos sobrepotenciais para redução do oxigênio e apresentam uma alta seletividade para a formação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (até ~ 98%) (LU *et al.*, 2018). No entanto, a escassez e os altos custos dos metais nobres limitam sua aplicação em larga escala.

Alternativamente, materiais de carbono têm manifestado grande potencial de substituição aos metais nobres para a eletrossíntese do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em virtude da sua disponibilidade, alta condutividade, estabilidade em reações eletroquímicas, robustez, baixa reatividade para decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e possibilidade de ajustar sua estrutura química para aumentar as propriedades catalíticas e atingir alta seletividade (PANG *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2021). Materiais à base de carbono como grafite, nanotubos de carbono, fibras de carbono, negro de fumo e carvão ativado, possuem estrutura altamente porosa e grande área específica, favorecendo a RRO via 2 elétrons (DAN *et al.*, 2022; WU *et al.*, 2020).

As principais modificações no material do cátodo de carbono consistem na introdução de outros materiais ativos de carbono, na dopagem de heteroátomos (como N, O, P, B, etc.) e na introdução de óxidos metálicos no suporte de carbono, como por exemplo  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ , entre outros (ZHOU *et al.*, 2019). A Figura 5 exhibe um esquema simplificado dessas metodologias, enquanto a Tabela 1 apresenta o desempenho de eletrocatalisadores à base de carbono usados na síntese do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 5 – Esquema simplificado das modificações no cátodo de carbono visando o aumento da produção de peróxido de hidrogênio.**  
 Fonte: Adaptado de ZHOU *et al.*, 2019.

**Tabela 1 – Desempenho de eletrocatalisadores à base de carbono na geração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via redução catódica do oxigênio.**

Eletrocatalisador	Eletrólito	pH	Seletividade para geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Potencial (V <sub>EPH</sub> )	Referência
Nanotubo de carbono dopado com N	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	~ 98	0,7	0,4 V	(IGLESIAS <i>et al.</i> , 2018)
	0,1 M PBS	7,4	~ 98	1,25	0,53 V	
	0,1 M NaOH	13	~63	0,7	0,71 V	
Óxido de grafeno reduzido (rGO)	0,1M KOH	13	~100	-	0,78 V	(KIM <i>et al.</i> , 2018)
Carbono dopado com B, N	0,1 M KOH	13	~ 90	2 <sup>R</sup>	0,79 V	(CHEN <i>et al.</i> , 2018)
Carbono dopado com B	0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7	80	-	0,5 V	(XIA <i>et al.</i> , 2021)
Carbono poroso dopado com F	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	~ 97,5 – 83	1 – 2,5 <sup>R</sup>	0,425 V	(ZHAO <i>et al.</i> , 2018)
Carbono mesoporoso dopado com N	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,3	~ 95 – 98	0,3 – 1 <sup>R</sup>	-	(SUN <i>et al.</i> , 2018)
	0,1 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7	~ 75	-	-	
	0,1 M KOH	13	~ 82	-	-	
Nanotubos de carbono (CNTs) oxidado	0,1 M KOH	13	~ 95	40	~ 0,8 V	(LU <i>et al.</i> , 2018)
Óxido de grafeno reduzido (rGO)	0,1 M KOH	13	~100	0,3 <sup>R</sup>	-	(ZHU <i>et al.</i> , 2019)
Negro de fumo oxidado	0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7	~ 98	1 <sup>R</sup>	~0,438 V	(XIA <i>et al.</i> , 2019)
Carbono oxidado modificado CTAB	0,1 M KOH	13	~ 96	2,5 <sup>R</sup>	-	(WU <i>et al.</i> , 2020)
Grafeno	0,1 M KOH	13	94	-	0,75 V	(WANG <i>et al.</i> , 2022)

\*R em seletividade indica que o teste foi realizado em um RRDE. As densidades de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) em RRDEs geralmente representam as densidades de corrente do disco, que são estimativas feitas a partir das curvas de potencial de corrente.

A deposição de materiais à base de carbono em suporte também de carbono fornece um aumento da área específica, da hidrofiliabilidade e do número de sítios ativos para a RRO via 2 elétrons (ZHOU *et al.*, 2019). A dopagem dos catalisadores à base de carbono com heteroátomos modifica a estrutura eletrônica do material porque átomos ricos em elétrons (como N, O, etc.) podem induzir uma carga positiva nos átomos de

carbono adjacentes e, assim, reduzir o O<sub>2</sub> adsorvido e facilitar a reação de redução do oxigênio (SUN *et al.*, 2018).

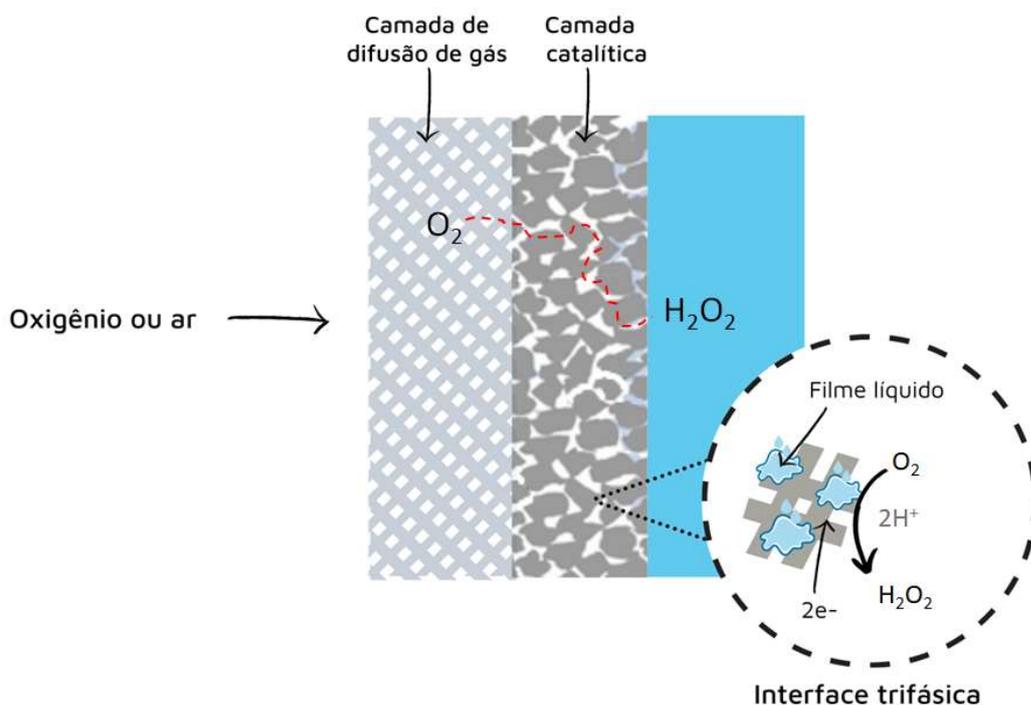
A dopagem com o heteroátomo oxigênio, que forma vários grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do material carbonáceo, é a abordagem mais fácil e de baixo custo para atingir maior condutividade elétrica e atividade eletrocatalítica (LU *et al.*, 2018; PAN *et al.*, 2018). Os métodos que introduzem grupos oxigenados na superfície do carbono podem ser geralmente divididos em 3 tipos, isto é, oxidação por oxidantes fortes concentrados (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), radicais hidroxila e métodos eletroquímicos. Neste estudo, material à base de carbono funcionalizado mediante oxidação com HNO<sub>3</sub> foi escolhido como material eletrocatalítico para a síntese do peróxido de hidrogênio via RRO por 2 elétrons.

### 2.1.3.2 Eletrodo de Difusão Gasosa

O Eletrodo de Difusão Gasosa (GDE) é um material no qual o catalisador sólido está simultaneamente em contato com uma fase líquida e uma fase gasosa, possibilitando uma interface trifásica. Devido à sua estrutura altamente porosa e grande área ativa, que facilita a difusão dos reagentes gasosos até os sítios catalíticos, os GDE têm sido empregados em células a combustíveis e na eletrogeração do peróxido de hidrogênio para melhorar o transporte de gás para a interface eletroquímica. No caso da eletrossíntese do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a reação de redução do oxigênio é limitada pela baixa solubilidade deste gás em solução, que é de apenas 1,0 mM a 1 atm (ZHOU *et al.*, 2019); no entanto, o uso de GDEs elimina a necessidade de aeração para saturar o eletrólito, possibilitando o fornecimento contínuo de O<sub>2</sub>.

Em um GDE típico, existem duas camadas distintas fabricadas em um material à base de carbono: uma camada de difusão de gás (GDL) e uma camada contendo o catalisador (Figura 6). O GDL é feito principalmente de fibras de carbono, tecido de carbono, papel carbono ou malhas de metal, com uma espessura de 100-300 μm, e é tratado com politetrafluoretileno (PTFE) para criar uma camada hidrofóbica que impede a passagem de água no estado líquido. Além de permitir a difusão do O<sub>2</sub> para o eletrocatalisador, o GDL também serve como coletor de corrente que transporta elétrons (PARK *et al.*, 2015). A camada contendo o catalisador normalmente consiste em

materiais à base de carbono e polímeros hidrofóbicos, PTFE ou Nafion são aplicados em concentrações menores como aglutinante para a deposição do eletrocatalisador, normalmente aplicado em solução líquida (LINDSAY, 2020; WANG *et al.*, 2021).



**Figura 6 – Esquema de um eletrodo de difusão gasosa.**  
Fonte: Elaboração gráfica própria.

Durante a produção do  $H_2O_2$ , oxigênio ou ar é fornecido do lado da camada de difusão de gás, enquanto a camada catalítica está voltada para a solução eletrolítica. O gás se difunde através dos microporos da camada de difusão de gás e reage com os íons  $H^+$  do eletrólito e com os elétrons da camada catalítica para formar moléculas de  $H_2O_2$ , que então são transportadas para a solução (ZHOU *et al.*, 2019). A estrutura porosa dos GDE permite o contato do catalisador com a solução eletrolítica na parte hidrofílica, enquanto a parte hidrofóbica impede que a solução escape para a fase gasosa.

## 2.1.4 Configuração da célula eletroquímica

Os componentes essenciais de uma célula eletroquímica são um ânodo, onde ocorre uma reação de oxidação para fornecer elétrons, um circuito externo, que pode

adicionar ou remover energia do sistema, e um cátodo, onde ocorre uma reação de redução, neste caso a reação de redução do oxigênio (RRO) de 2 elétrons. Os sistemas podem usar um eletrólito líquido ou sólido e um separador.

O design da célula desempenha um papel importante na expansão das células eletroquímicas da escala laboratorial para a escala industrial. Em escala de bancada, as células eletroquímicas como o eletrodo de disco-anel rotativo (RRDE) e células do tipo H têm sido amplamente utilizadas; todavia esse *design* de célula não é representativo para aplicações em larga escala, pois não possibilita uma produção eletroquímica econômica e estável (HUANG *et al.*, 2023).

Segundo ZHANG *et al.* (2020), para possibilitar uma produção de peróxido de hidrogênio em larga escala, o reator deve:

- 1- Operar em condições amenas para reduzir os custos de fabricação e consumo de energia, assim como tornar o processo mais seguro;
- 2- Minimizar a decomposição do peróxido de hidrogênio conforme produzido;
- 3- Atingir uma corrente significativamente alta por um tempo suficientemente longo com alta eficiência de corrente, de modo a possibilitar um aumento de escala com altas taxas de produção;
- 4- Evitar a passagem do produto produzido para o lado do ânodo;
- 5- Minimizar os custos de produção à jusante, isto é, produzir soluções de peróxido de hidrogênio com alta pureza.

Apesar de diversos estudos investigarem o desenvolvimento de novos catalisadores para a RRO via 2 elétrons nos últimos anos, a configuração do reator para produção eletroquímica do peróxido de hidrogênio ainda não foi tão explorada, com a maioria das inovações baseadas no aprimoramento do *design* de reatores já existentes, seguindo a tendência de aumentar o rendimento da produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, maximizar a eficiência energética e minimizar os custos.

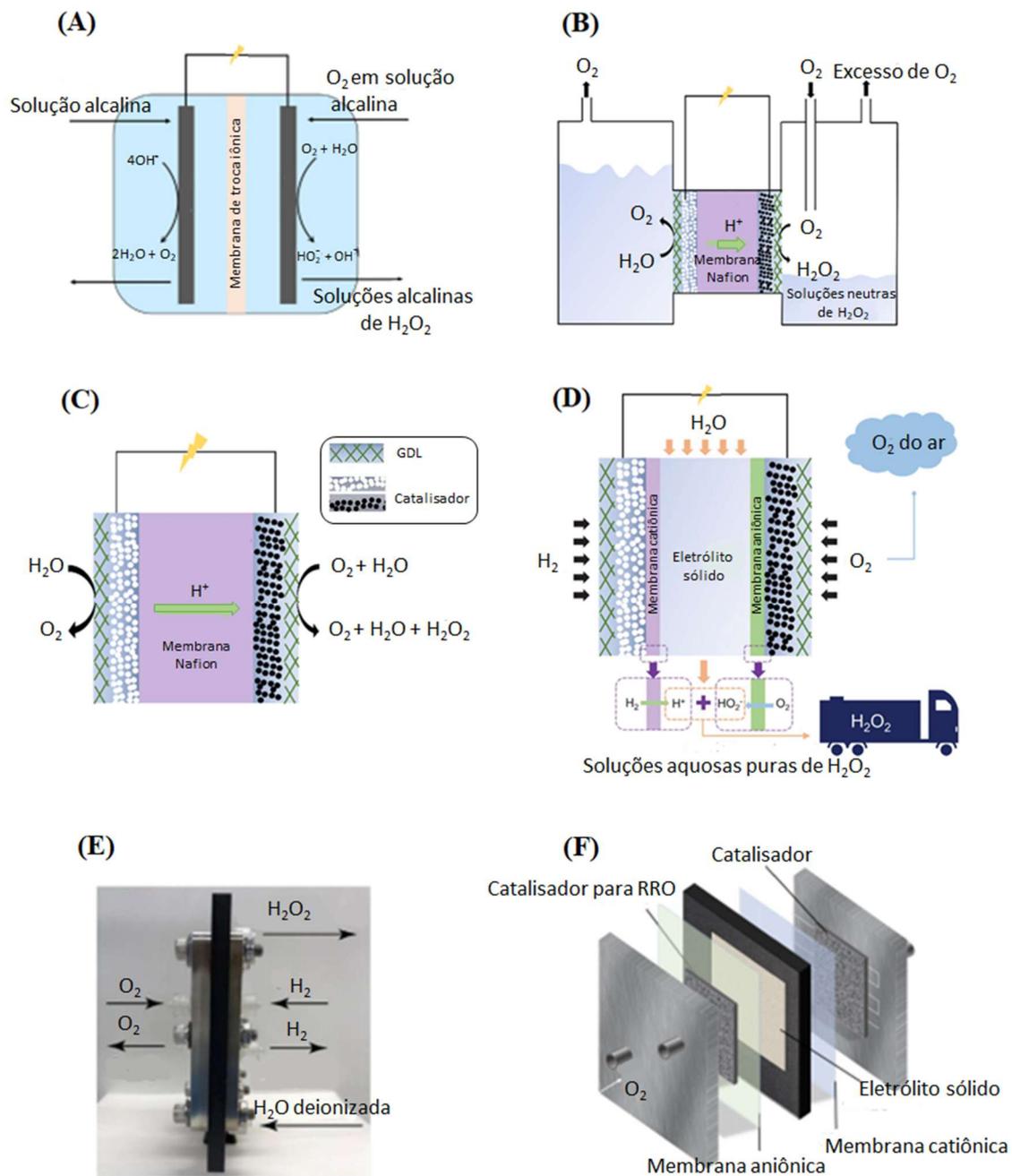
O primeiro reator eletroquímico para a produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi baseado no processo Huron-Dow (Figura 7a), que utiliza a reação de redução catódica do oxigênio empregando como eletrólito uma solução alcalina. Assim, o íon OH<sup>-</sup> é oxidado a O<sub>2</sub> no ânodo, enquanto o O<sub>2</sub> alimentado externamente é reduzido a HO<sub>2</sub><sup>-</sup> no cátodo (GOOR, 1992).

Dessa maneira, uma vez que o produto é obtido em meio fortemente alcalino, o processo apresenta desvantagens como a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , possibilidade de corrosão e grande resistência ôhmica.

Por sua vez, a produção eletroquímica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em condições neutras e ácidas geralmente requer sobrepotenciais mais altos. Para aplicações no tratamento de águas e efluentes, a obtenção do peróxido de hidrogênio em soluções neutras é altamente desejável, uma vez que não é necessário o emprego de etapas adicionais de purificação. Devido a essa vantagem, alguns trabalhos foram publicados na literatura investigando a síntese do peróxido de hidrogênio nessas condições.

O processo de produção eletroquímica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  usando membrana trocadora de prótons (PEM) foi reportado pela primeira vez na década de 1990 (OTSUKA; YAMANAKA, 1990). Na configuração da célula tipo H, o cátodo e o ânodo estão em dois compartimentos separados por uma membrana polimérica trocadora de prótons (Nafion). Os prótons gerados no ânodo são transferidos através da membrana para conduzir a reação de redução do oxigênio no cátodo (Figura 7b). O  $\text{H}_2\text{O}_2$  formado pela RRO é acumulado na água deionizada no lado do cátodo, enquanto no compartimento do ânodo, a água é decomposta em  $\text{O}_2$  (YAMANAKA; MURAYAMA, 2008). Neste sistema, a produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  atingiu um máximo de  $9,83 \text{ mg/h.cm}^2$  ( $0,289 \text{ mmol/h.cm}^2$ ) no início do processo. No entanto, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerado *in situ* deteriorou-se rapidamente, levando a baixas taxas de reação e baixa eficiência de Faraday (26,5%).

LI *et al.* (2013, 2018) usaram a configuração de um reator de fluxo direto empregando membrana Nafion para produzir continuamente soluções neutras de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 7c). A concentração máxima de peróxido de hidrogênio produzida foi de  $1.400 \text{ mg/L}$  com uma eficiência de Faraday de  $\sim 30\%$ .



**Figura 7 – Diferentes configurações da célula eletroquímica para produção do peróxido de hidrogênio.** (A) Processo Huron-Dow. (B) Produção eletrolítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  usando uma membrana de troca iônica Nafion. (C) Célula eletroquímica de fluxo usando membrana de troca iônica Nafion. (D) Esquema, (E) imagem e (F) ilustração esquemática 3D da produção eletrolítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  usando uma célula de eletrólito sólido.

Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.* (2020) e XIA *et al.* (2019).

Um estudo recente desenvolvido por XIA *et al.* (2019) apresentou um progresso relevante na configuração da célula eletroquímica para geração de peróxido de hidrogênio

em soluções aquosas neutras e livres de eletrólitos (Figura 7d-f). Fluxos independentes de H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O) e O<sub>2</sub> foram alimentados, respectivamente, ao ânodo e cátodo, para oxidação anódica do hidrogênio combinada com a redução catódica do oxigênio. O ânodo, o cátodo e as membranas associadas foram separados por um eletrólito de estado sólido, consistindo em microesferas do copolímero estireno-divinilbenzeno funcionalizado ou C<sub>S<sub>x</sub></sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. O cátodo consistia em um eletrocatalisador de negro de fumo oxidado, enquanto o ânodo empregava um catalisador de Pt/C ou IrO<sub>2</sub> para a oxidação do hidrogênio ou da água, respectivamente. A passagem de água através do eletrólito sólido permitiu a produção de soluções aquosas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com uma ampla gama de concentrações, por meio da combinação dos íons H<sup>+</sup> e HO<sub>2</sub><sup>-</sup> gerados no ânodo e cátodo, respectivamente. Usando este dispositivo, foram obtidas soluções de 20% em massa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e mais de 90% de eficiência de Faraday, com uma estabilidade maior que 100 horas. Para a densidade de corrente de 200 mA/cm<sup>2</sup>, a produtividade foi 115,6 mg/h.cm<sup>2</sup> (3,4 mmol/h.cm<sup>2</sup>).

## 2.1.5 Parâmetros de Avaliação na Geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Os sistemas de eletrogeração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o desempenho de diferentes catalisadores podem ser comparados com base em alguns critérios. Um deles é a concentração máxima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que o sistema é capaz de produzir.

Outro critério é a seletividade, que pode ser reportada de duas maneiras: uma delas é relatada em termos das medições realizadas no eletrodo de disco-anel rotativo (RRDE), em que o peróxido de hidrogênio produzido é detectado pelo disco do anel, e o outro é relatado como eficiência de Faraday (EF), em que a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> normalmente é obtida através de métodos de titulação ou quantificação espectroscópica (XIA; KIM; WANG, 2020). As medições no RRDE normalmente são feitas para avaliar o desempenho do catalisador, ao passo que a EF é utilizada para avaliar os sistemas de eletrogeração do peróxido de hidrogênio. Apesar desses dois tipos de seletividade terem definições diferentes, às vezes eles são usados indistintamente, gerando confusão na literatura científica.

A determinação da seletividade por medição em eletrodo de disco-anel rotativo é baseada na medição e relação entre as correntes no disco e no anel por meio da equação 9.

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2}(\%) = \frac{2 \cdot \frac{I_R}{N}}{I_D + \frac{I_R}{N}} \cdot 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde,

- $I_R$  = corrente no anel;
- $I_D$  = corrente no disco;
- $N$  = eficiência de coleta do eletrodo no anel, que geralmente é informado pelo fabricante do RRDE.

A eficiência de Faraday em que o sistema gera  $\text{H}_2\text{O}_2$  é definida como a proporção de elétrons que são transferidos pelo circuito externo e são usadas na produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 10).

$$\text{EF}(\%) = \frac{2 \cdot C_p \cdot V \cdot F}{I \cdot t} \cdot 100 \quad \text{Equação 10}$$

Onde,

- $C_p$  = concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (mol/L);
- $V$  = volume do eletrólito (L);
- $F$  = constante de Faraday (96.485 C/mol);
- $I$  = corrente aplicada durante a reação (A);
- $t$  = tempo de reação (s).

A velocidade da reação pode ser caracterizada por meio da taxa de formação aparente do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (em concentração por tempo, mg/(L.h)) ou por meio da densidade de corrente, normalizada em relação à área do cátodo ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

A atividade do eletrocatalisador é determinada pelo sobrepotencial aplicado, que é definido como a diferença entre o potencial do eletrodo registrado experimentalmente ( $E_{\text{aplicado}}$ ) - em um determinado valor aplicado de densidade de corrente normalizada pela área do eletrodo ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - e o potencial padrão termodinâmico ( $E^0_{\text{equilíbrio}}$ ) (MAVRIKIS *et al.*, 2021). O sobrepotencial, expresso em mV, é calculado por meio da Equação 11.

$$SB = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilíbrio}}^0$$

Equação 11

## 2.2 Processos Oxidativos Avançados

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  é empregado no tratamento de água e efluentes como um agente oxidante e desinfetante para inativação de patógenos e também para degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, quando usado em processos de oxidação avançada (POAs). Os POAs são caracterizados pela geração de radicais reativos não-seletivos, especialmente os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que podem ser obtidos a partir da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (GLAZE, 1987; GLAZE; KANG; CHAPIN, 1987). Tais radicais são espécies oxidantes que apresentam elevado poder de oxidação (Tabela 2) e mineralizam a maioria dos poluentes orgânicos e organometálicos, transformando-os preferencialmente em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos. Como nem todos compostos orgânicos são mineralizados de forma completa, o interesse pode ser gerar subprodutos menos tóxicos que os compostos iniciais ou até mesmo, biodegradáveis para posterior degradação biológica.

**Tabela 2 – Agentes oxidantes e seus respectivos potenciais de oxidação.**

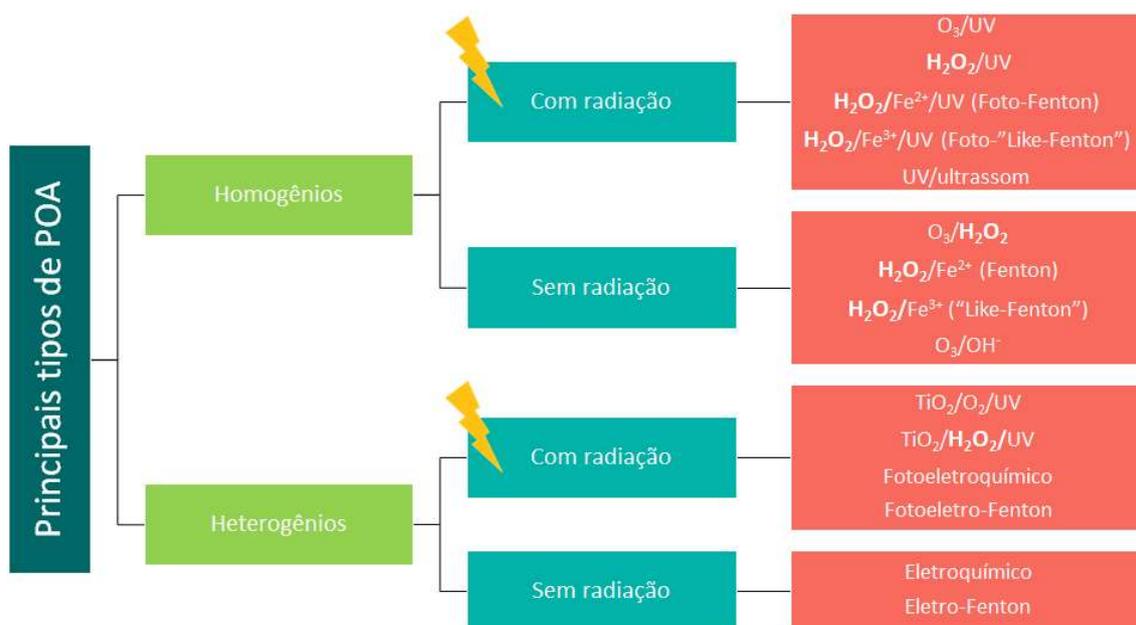
Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical peridroxila	1,70
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de cloro	1,27
Oxigênio (molecular)	1,23

Fonte: Adaptado de METCALF e EDDY, (2003).

Conforme METCALF e EDDY (2003), o emprego de POAs são mais efetivos do que o uso dos agentes individuais (como por exemplo, ozônio,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou UV). Pela Tabela 2 é possível observar que o próprio peróxido de hidrogênio é um oxidante muito reativo, mas seu poder de oxidação pode ser aumentado significativamente pela geração dos radicais hidroxila. Além disso, apesar das reações envolvendo agentes oxidantes serem termodinamicamente espontâneas, elas são cineticamente lentas. Por sua vez, na presença

de radicais hidroxila podem ser obtidas taxas muito mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos.

A produção de radicais hidroxila pode ocorrer em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme mostrado na Figura 8. Em sistemas homogêneos, catalisador e substrato ou apenas substrato formam uma única fase e geralmente são utilizados peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), ozônio ( $O_3$ ) e/ou radiação ultravioleta (UV); enquanto que nos sistemas heterogêneos são empregados catalisadores sólidos metálicos, irradiados ou não (HUANG; DONG; TANG, 1993). É interessante observar que a maioria dos POAs emprega o peróxido de hidrogênio como reagente principal para a geração dos radicais hidroxila.



**Figura 8 – Principais tipos de Processos Oxidativos Avançados.**  
Fonte: Adaptado de HUANG *et al.* (1993).

Nos POAs que empregam peróxido de hidrogênio, a concentração desse substrato é uma variável importante que afeta o desempenho do processo. A adição de altas concentrações no meio reacional pode favorecer a ocorrência de reações secundárias pela capturação de  $\cdot OH$  pelo próprio  $H_2O_2$ , gerando radicais hidroperoxila ( $HO_2\cdot$ ) de menor poder oxidante, diminuindo a eficiência do processo (LOPEZ *et al.*, 2000). Dessa maneira, a geração do  $H_2O_2$  *in situ* torna-se interessante por possibilitar a adição do

oxidante no meio reacional de modo concomitante à sua geração promovendo reações de interesse *in situ* e reduzindo à ocorrência de reações paralelas.



## 2.2.1 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O processo oxidativo avançado usando radiação UV e peróxido de hidrogênio baseia-se na produção do radical hidroxila (<sup>•</sup>OH), conforme Equação 13 (USEPA, 1998).



Trata-se de uma tecnologia bastante estabelecida para o tratamento de águas e efluentes, devido às suas diversas vantagens, mostradas na Tabela 3. De acordo com ZAKWAN *et al.* (2018), dentre os processos oxidativos avançados, o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é o mais adequado para aplicação em ambientes *offshore*, tendo em vista a ausência de resíduos ou subprodutos sólidos gerados no processo de degradação, bem como as limitações de peso e espaço das plataformas, que são fatores preponderantes na seleção das tecnologias a serem integradas em ambiente *offshore*. As desvantagens, também exibidas na Tabela 3, podem ser minimizadas quando o peróxido de hidrogênio é gerado no meio reacional, como é proposto nesta tese.

**Tabela 3 – Vantagens e desvantagens do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Vantagens	Desvantagens
Solubilidade do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em água	Custo do processo
Geração de 2 radicais hidroxila por molécula de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> fotolisada	Taxa de oxidação química é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila
Estabilidade térmica	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> podendo funcionar como capturador de hidroxilas
Simplicidade de operação	-
Ausência de resíduos ou subprodutos sólidos gerados no processo	-

Com relação ao mecanismo, a decomposição fotoinduzida do peróxido de hidrogênio em água pode ocorrer por uma sequência de reações iniciadas pelos radicais hidroxilas, originados a partir da clivagem homolítica da ligação O – O. O mecanismo é

caracterizado pela etapa de iniciação, mostrada na Equação 14, seguido de etapas de propagação, conforme as Equações 15 e 16, que incluem a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio molecular (GLAZE; KANG; CHAPIN, 1987).

Etapas de Iniciação:



Etapas de propagação:



No término do processo, ocorrem diferentes reações de terminação envolvendo a recombinação radicalar.

Etapas de terminação:



A eficiência da geração dos radicais hidroxila é dependente das características das lâmpadas UV (como por exemplo, potência e espectro de emissão), assim como das características físicas e químicas do efluente (MIERZWA; RODRIGUES; TEIXEIRA, 2018).

A escolha do tipo de lâmpada (baixa, média ou alta pressão) influencia na dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  necessária para atingir uma eficiência elevada. Assim, lâmpadas de baixa pressão (emissão de comprimento de onda em 254 nm) requerem concentrações maiores de peróxido de hidrogênio para gerar o mesmo efeito que as lâmpadas de média e alta pressão (USEPA, 1998).

Outro parâmetro importante no processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  é a dosagem de radiação ultravioleta, que pode ser definida como a medida da energia elétrica total da lâmpada por área de incidência, aplicada a um volume fixo de água. A dose de UV, geralmente expressa em  $\text{J}/\text{m}^2$  ou  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , é calculada a partir da irradiância e do tempo de aplicação.

$$\text{Dose UV} = I_r \times t_{ir} \quad \text{Equação 20}$$

Onde,

- $I_r$  = Irradiância ( $W/m^2$ );
- $t_{ir}$  = tempo de aplicação da irradiância (s).

Com relação ao efluente a ser tratado, algumas das suas características físicas e químicas devem ser previamente analisadas de modo a avaliar a potencial aplicação do UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como processo de tratamento de efluentes (Tabela 4).

**Tabela 4 – Parâmetros que influenciam na aplicação potencial do processo oxidativo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

<b>Parâmetro</b>	<b>Relevância</b>
Turbidez	Avaliação da presença de sólidos em suspensão, responsáveis pela atenuação da radiação UV. Indicam a necessidade de um pré-tratamento do efluente.
Carbono Orgânico Dissolvido ou Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Podem diminuir a eficiência do processo por meio da competição entre os orgânicos pelo radical •OH. Além disso, a presença de matéria orgânica também será responsável pelo consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .
Carbonato, Bicarbonato e Hidróxidos (Alcalinidade)	A presença desses compostos favorece o consumo do radical •OH, afetando negativamente o desempenho do processo de oxidação.
Ferro solúvel e manganês	Esses metais podem ser oxidados pelo peróxido de hidrogênio, precipitando no meio e reduzindo a penetração da radiação UV. Eles indicam a necessidade de pré-tratamento.
Transmitância da luz UV	Efluentes com transmitância pequena exigirão uma intensidade de radiação UV mais alta, ou o processo de oxidação UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> não será uma opção efetiva para o tratamento.
Contaminantes orgânicos específicos	A presença de contaminantes orgânicos específicos podem ser utilizados para avaliar a eficiência do processo de oxidação UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .

Fonte: Adaptado de MIERZWA; RODRIGUES; TEIXEIRA (2018).

## **2.2.2 Aplicação dos POA no tratamento da água de injeção e da água produzida**

A aplicação dos processos oxidativos avançados tem sido investigada para várias finalidades nos sistemas de tratamento de água de injeção e de água produzida, seja como um pré-tratamento ou como uma etapa de polimento dentro de um trem. Sua eficiência aumenta significativamente quando combinados com outros processos, como por exemplo, precedidos por sistemas de remoção que minimizam o efeito prejudicial de

sequestrante ou outros agentes que interferem na oxidação – íons cloreto, carbonato e bicarbonato são suscetíveis a reagirem com o radical hidroxila (ANDREOZZI, 1999).

JIMÉNEZ *et al.* (2019) avaliaram o desempenho de diferentes processos oxidativos avançados (Fenton, foto-Fenton, fotocatalise e ozonização) como uma etapa de pós-tratamento da água produzida, visando a remoção de compostos orgânicos dissolvidos. Para isso, os autores utilizaram uma água sintética preparada com tolueno, xileno, naftaleno, fenol, ácidos acético e malônico. Os melhores resultados foram obtidos pela ozonização combinada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em que todos os componentes orgânicos foram removidos. A condição ótima obtida no estudo foi de 4 g/h de O<sub>3</sub> e 1.500 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH = 10, em que após 2 horas foram obtidos 74% de remoção de carbono orgânico total (COT) e 78% de remoção de ácido acético.

A associação de uma etapa de pré-tratamento por processos oxidativos avançados com a microfiltração por membranas cerâmicas para tratamento da água produzida foi investigada por FERREIRA *et al.* (2021). Os autores avaliaram o desempenho dos processos UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ozonização na redução da incrustação em membranas de microfiltração. Para isso, os autores utilizaram uma água produzida sintética contendo sal, óleo e aditivos – viscosificante e surfactante, comumente empregados em processos de recuperação avançada. O processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou um melhor desempenho em termos de remoção de óleo e redução da incrustação, resultando em um aumento de mais de 100% no fluxo de permeado (de 84 para 182 L/m<sup>2</sup>.h) após 3 h de exposição à radiação UV e um permeado com menos de 10 mg/L de óleo.

HUPSEL (2018) avaliou o processo UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pré-tratamento da nanofiltração para a dessulfatação da água do mar, visando a sua injeção em reservatórios de petróleo. Na condição ótima (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 20 mg/L e dose de UV = 8,55 KJ/m<sup>2</sup>) foi observada uma leve queda na taxa de decaimento no fluxo de permeado em relação ao fluxo inicial (20%), após 15 horas da nanofiltração. Este desempenho foi superior ao processo em que não foi aplicado pré-tratamento com POA, devido à degradação da matéria orgânica natural solúvel, que também é responsável pelas incrustações e não é removida pelos processos de filtração convencionais.

A análise desses estudos indica que a aplicação dos POA, especialmente àqueles que empregam H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como pré-tratamento possibilita operar os processos com

membranas com permeabilidade elevada, o que reduz o tamanho dos equipamentos e o espaço necessário em plataformas *offshore*. Além disso, a combinação dos POAs com processos de separação com membranas possui benefícios econômicos relacionados a estabilidade operacional, que reduz a intervenção e paradas de operação para manutenção do sistema, bem como reduz o consumo de produtos químicos necessários para a manutenção da qualidade e produtividade da água tratada. Quando utilizados como pós-tratamento da água produzida, é possível obter um efluente com alta qualidade, devido à maior capacidade dos processos oxidativos avançados em decompor compostos orgânicos dispersos e dissolvidos, que contribuem significativamente para a toxicidade da água produzida e que não são removidos de forma eficiente pelos processos usualmente empregados (hidrociclones e flotores).

Apesar dessas vantagens, a implementação de POAs em escala industrial para esta finalidade ainda é limitada pelo alto custo operacional, uma vez que o peróxido de hidrogênio, na maioria das vezes, é adicionado no meio reacional a partir de soluções concentradas, obtidas comercialmente.

## 2.3 Geração de Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais simples e mais abundante na natureza, constituindo 75% da massa do universo e presente em 70% da superfície terrestre, sendo encontrado combinado com outras substâncias químicas, como a água e compostos orgânicos. O hidrogênio molecular é um gás incolor, inodoro, não-tóxico e não-poluente.

Quanto às suas propriedades, o hidrogênio tem uma densidade de 0,0899 kg/Nm<sup>3</sup>, sendo cerca de 15 vezes mais leve do que o ar. Possui uma ampla faixa de inflamabilidade tanto no ar, de 4 a 75% em volume, como no oxigênio, de 4 a 95% em volume (URSUA; GANDIA; SANCHIS, 2012). É também o combustível com o maior quantidade de energia por unidade de massa, com poder calorífico superior a 3,54 kWh/Nm<sup>3</sup> (39,42 kWh/kg), sendo cerca de 2-3 vezes mais energético do que a gasolina e outros combustíveis alternativos, como biodiesel, metanol, etanol, gás natural e gás liquefeito de petróleo (SULEMAN; DINCER; AGELIN-CHAAB, 2015). A Tabela 5 resume algumas destas propriedades do hidrogênio.

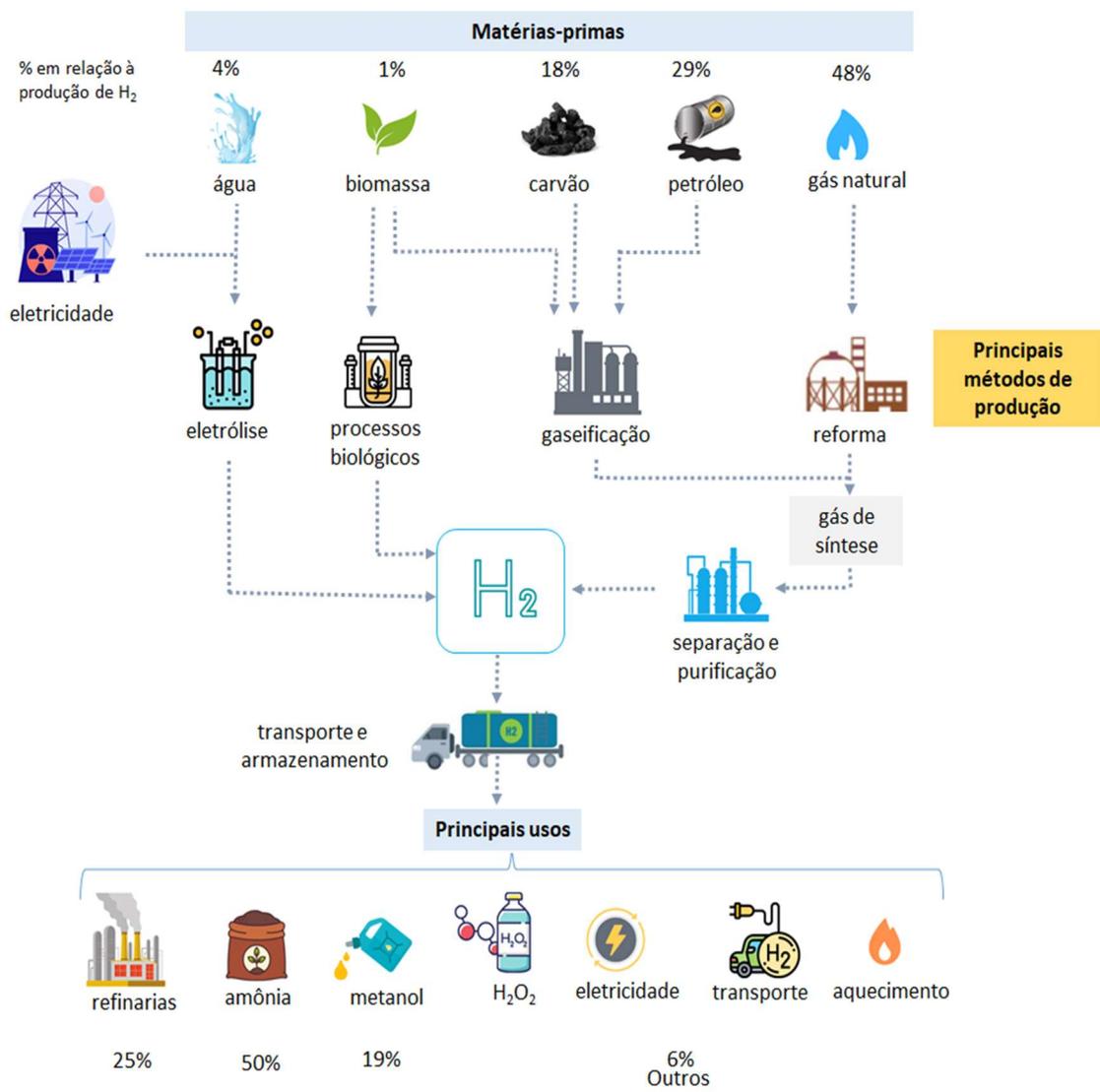
**Tabela 5 – Propriedades do hidrogênio.**

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
Massa Molar	2,0158 g/mol
Quantidade de energia por unidade de massa	Superior: 142 MJ/kg (39,4 kWh/kg) Inferior: 120 MJ/kg (33,3 kWh/kg)
Ponto de ebulição	- 252,88 °C
Ponto de fusão	- 259,20 °C
Densidade	0,08967 kg/m <sup>3</sup>
Limite superior e inferior de inflamabilidade	4-75% em vol. no ar 4-95% em vol. no oxigênio

Fonte: Adaptado de GODULA-JOPEK (2015).

As propriedades do hidrogênio o tornam adequado para diversas aplicações: no refino do petróleo, na produção de amônia, na síntese do metanol, no transporte, como vetor de energia, na produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, entre outros. Nos processos de síntese do peróxido de hidrogênio, o hidrogênio é empregado na etapa de hidrogenação da antraquinona, no método de síntese direta e pode ser usado também no método eletroquímico via RRO, como reagente para reação de oxidação anódica, visando fornecer os prótons para reação de redução do oxigênio.

Apesar de ser o elemento químico mais abundante na natureza, o hidrogênio na forma molecular (H<sub>2</sub>) é altamente inflamável e reage facilmente com outras substâncias, sendo encontrado apenas em quantidades muito pequenas (traços) na atmosfera (URSUA; GANDIA; SANCHIS, 2012; YUZER *et al.*, 2020). Para aplicação industrial ou como combustível, o hidrogênio é obtido a partir de combustíveis fósseis – reforma a vapor do metano, reforma de petróleo/nafta, gaseificação do carvão – da biomassa e da eletrólise de água (SHIVA KUMAR; HIMABINDU, 2019). Os principais métodos de produção do hidrogênio são mostrados na Figura 9.



**Figura 9 – Principais métodos de geração de hidrogênio.**  
 Fonte: Elaboração gráfica própria.

Atualmente, cerca de 96% da produção mundial de hidrogênio é obtida a partir de combustíveis fósseis, especialmente a partir da reforma a vapor do metano (que corresponde à 48% da produção), enquanto que a eletrólise da água contribui com apenas 4% (SHIVA KUMAR; HIMABINDU, 2019). Este cenário está diretamente relacionado aos custos de produção do hidrogênio (YUKESH KANNAH *et al.*, 2021). No entanto, apesar de terem menor custo, as rotas que utilizam combustíveis fósseis têm como desvantagens a produção de hidrogênio com menor pureza e alta concentração de gases de efeito estufa. Estes fatores associados ao aumento da demanda energética mundial e a crescente pressão pelo controle de emissões de poluentes, tem intensificado o interesse em fontes de produção alternativas.

Além disso, o processo de reforma a vapor – em que metano ( $\text{CH}_4$ ) e excesso de vapor ( $\text{H}_2\text{O}$ ) reagem formando gás de síntese ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) – é altamente endotérmico, requer altas temperaturas ( $700\text{--}800^\circ\text{C}$ ) e altas pressões ( $3\text{--}25$  bar), e o excesso de vapor é normalmente utilizado para redução da formação de coque sobre o catalisador e aumento da conversão do metano, provocando um aumento no tamanho dos equipamentos (YUKESH KANNAH *et al.*, 2021). Por sua vez, o processo de eletrólise da água se destaca para aplicações em plataformas de produção de petróleo em virtude da sua simplicidade, das condições mais amenas de operação, da segurança, bem como do peso e espaço necessário para as unidades.

### 2.3.1 Eletrólise da Água

A eletrólise da água é o método mais simples, versátil e eficiente para produzir hidrogênio, pois podem ser construídos equipamentos para geração de gás com alta pureza (99,999%) em uma faixa de  $0,5$  L/min até  $100.000$   $\text{m}^3/\text{h}$ , utilizando apenas a molécula de água como reagente (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010; SHIVA KUMAR; HIMABINDU, 2019).

O processo pode ser resumido como a conversão de energia elétrica em energia química na forma de hidrogênio, tendo o oxigênio como subproduto. A separação das moléculas de água se dá através da passagem de corrente elétrica contínua, que pode ser obtida a partir de diversas fontes, inclusive as renováveis (solar, eólica e biomassa). A corrente flui entre dois eletrodos isolados e imersos em um eletrólito. O separador evita a mistura dos gases gerados no ânodo (oxigênio) e cátodo (hidrogênio), enquanto o eletrólito tem a função de aumentar a condutividade iônica do meio. Os eletrodos devem ser resistentes à corrosão, ter boa condutividade elétrica, boas propriedades catalíticas e boa resistência química e mecânica (URSUA; GANDIA; SANCHIS, 2012).

Nos eletrodos ocorrem duas reações complementares: a reação de evolução de hidrogênio (HER) no cátodo e a reação de evolução do oxigênio (OER) no ânodo. A HER é um processo de transferência de dois elétrons-prótons, enquanto a OER é um processo de transferência de vários elétrons, combinando vários intermediários e a remoção de quatro prótons por molécula de oxigênio evoluída. As complexas interações óxido-metal no mecanismo da OER significam que a superfície do eletrodo precisa ser altamente ativa,

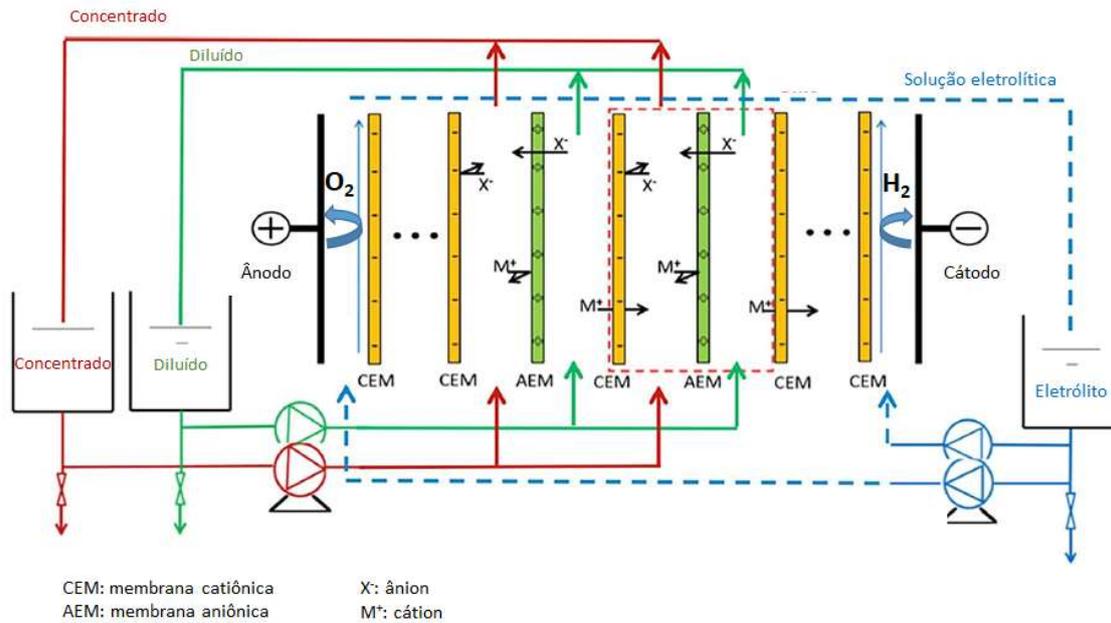
embora seja capaz de resistir às condições altamente oxidativas. De acordo com os eletrólitos, o *splitting* da água segue diferentes reações redox (LIU *et al.*, 2020) e pode ser classificada em quatro tipos: eletrólise alcalina da água (BRAUNS; TUREK, 2020; YU *et al.*, 2021), eletrólise de óxido sólido (PANDIYAN *et al.*, 2019; WOLF *et al.*, 2023), células de eletrólise microbiana (JAFARY *et al.*, 2019; SAVLA *et al.*, 2022), e eletrólise da água com membrana de troca de prótons (PEM) (BARBIR, 2005; SHIVA KUMAR; HIMABINDU, 2019). A reação geral da eletrólise da água é mostrada a seguir:



Na condição padrão, a mudança na energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a eletrólise da água é 237,2 kJ/mol, correspondendo a um potencial de equilíbrio de 1,23 V. No entanto, na prática, a eletrólise da água requer uma tensão maior que 1,23 V devido a existência de barreiras cinéticas e baixa eficiência energética em ambos os lados catódico e anódico (LIU *et al.*, 2020; SULTAN *et al.*, 2019; URSUA; GANDIA; SANCHIS, 2012).

### 2.3.2 Eletrodialise

A eletrodialise (ED) é um processo de separação eletroquímica que se baseia no transporte seletivo de cátions e ânions através de membranas de troca iônica, utilizando a diferença de potencial como força motriz sob um campo elétrico de corrente contínua (BAKER, 2004; STRATHMANN, 2010). Um diagrama esquemático que ilustra o princípio da eletrodialise é apresentado na Figura 10.



**Figura 10 – Esquema representativo de um sistema de eletrodialise.**

Fonte: Adaptado de AL-AMSHAWEE *et al.* (2020).

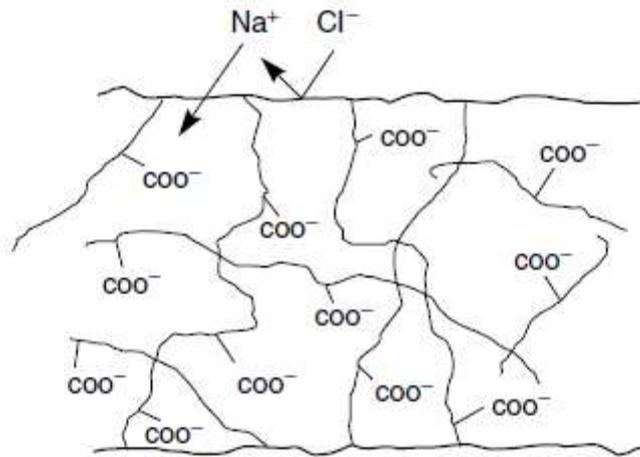
O sistema de ED é formado por uma série de membranas catiônicas (CEMs) e aniônicas (AEMs), dispostas alternadamente entre um cátodo e ânodo, em uma configuração do tipo placa-e-quadro (BAKER, 2004). Cada conjunto de membrana catiônica e aniônica forma um par. Para separar as membranas e criar compartimentos para as correntes de alimentação (diluído) e concentrado, são utilizados espaçadores, geralmente feitos de material polimérico (AL-AMSHAWEE *et al.*, 2020).

Idealmente, cada membrana de troca iônica permite apenas a passagem de contra-íons, ou seja, íons com um sinal oposto ao da carga fixa nas membranas (cátions para CEMs e ânions para AEMs), enquanto os co-íons são rejeitados. Assim, quando uma corrente elétrica é aplicada entre dois eletrodos e uma solução de sal é bombeada através da célula, os cátions passam pelas membranas catiônicas e são retidos pelas aniônicas, enquanto os ânions passam pelas membranas aniônicas, mas são retidos pelas catiônicas. Desta forma, um dos pares de célula perde os íons enquanto o par adjacente se torna concentrado (BAKER, 2004). Nos eletrodos é recirculada uma solução eletrolítica, onde, na interface eletrodo-solução ocorrem reações eletroquímicas. Ao conjunto de membranas, espaçadores e eletrodos dá-se o nome de *stack*.

### 2.3.2.1 Membranas Trocadoras de Íons

As membranas de troca iônica são um dos componentes mais importantes da ED, sendo utilizada para geração direta de energia a partir do gradiente de salinidade, produção de hidrogênio (eletrólise da água), síntese de produtos químicos (reação eletroquímica) e dessalinização de águas (AL-AMSHAWEE *et al.*, 2020).

As membranas de troca iônica contêm grupos carregados que são fixados à estrutura do polímero do material da membrana. Esses grupos de carga fixa excluem parcial ou completamente íons com a mesma carga da membrana. Assim, as membranas de troca aniônica contêm grupos catiônicos (por exemplo, amina quaternária ( $-NR_3^+$ ), amina terciária ( $-NR_2H^+$ ), amina secundária ( $-NRH_2^+$ ), amônio ( $-NH_3^+$ ),  $SR_2^+$ ,  $PR_3^+$ ) fixados à matriz de resina. Esses cátions fixos estão em equilíbrio elétrico com os ânions móveis nos interstícios da resina. Quando tal membrana é imersa em uma solução de eletrólito, os ânions presentes na solução podem substituir os ânions inicialmente presentes, enquanto os cátions são impedidos de entrar na matriz pela repulsão dos cátions fixados à resina. Similarmente, as membranas catiônicas contêm grupos aniônicos fixos (por exemplo, ácido fosfônico ( $-PO_3H^-$ ), fosforil ( $-PO_3^{2-}$ ), ácido carboxílico ( $-COO^-$ ), ácido sulfônico ( $-SO_3^-$ ),  $C_6H_4O^-$ ), que excluem íons negativos, mas são livremente permeáveis a íons carregados positivamente (AL-AMSHAWEE *et al.*, 2020; BAKER, 2004; STRATHMANN, 1986). Este tipo de exclusão é geralmente chamado de exclusão de Donnan em homenagem ao trabalho pioneiro de F. G. Donnan (STRATHMANN, 1986). A Figura 11 demonstra uma representação esquemática de uma membrana catiônica.



**Figura 11 – Representação esquemática de uma membrana catiônica com grupos de ácido carboxílico fixos, sendo permeável a cátions como o sódio, mas impermeável aos ânions como o cloreto.**

Fonte: BAKER, 2004.

O método de fabricação e as propriedades físicas (por exemplo, hidrofiliabilidade, distribuição de carga superficial, resistência elétrica, rugosidade da superfície) classificam as membranas de troca iônica em homogêneas ou heterogêneas. Nas membranas homogêneas, os grupos carregados são distribuídos uniformemente na matriz da membrana. Essas membranas incham de maneira relativamente uniforme quando expostas à água, o que reduz a seletividade. Tal inchamento pode ser controlado pelas reações de reticulação do polímero; todavia, uma alta densidade de reticulação pode tornar o polímero frágil e quebradiço. Dessa maneira, para manter a plastificação das membranas homogêneas, elas devem ser armazenadas e manuseadas molhadas (BAKER, 2004). Nas membranas heterogêneas, os grupos de troca iônica estão presentes em suportes dispersos na matriz polimérica da membrana, o que resulta em maior resistência mecânica, mas aumenta a resistência ao transporte (BAKER, 2004).

As características mais desejáveis para uma membrana de troca iônica são baixa resistência elétrica, alta capacidade de troca iônica, alta resistência mecânica e química e alta seletividade. Estas propriedades têm uma influência importante no desempenho da eletrodialise e, ao mesmo tempo, podem ser afetadas pelas condições operacionais.

## 2.3.2.2 Eletrodos

Na eletrodialise, as reações eletroquímicas que ocorrem sobre os eletrodos são responsáveis para que o processo de separação ocorra, pois viabilizam a transferência de elétrons do circuito externo para os íons na solução por meio dos eletrodos. A corrente que flui externamente é consequência do fluxo de elétrons nos fios condutores, enquanto no interior dos compartimentos a corrente é eletrolítica, isto é, devido à migração dos íons na solução (LEVINE, 2003).

As reações eletroquímicas ocorrem quando uma diferença de potencial é aplicada no sistema de eletrodialise, devido ao fluxo de elétrons estabelecido. As reações de redução no cátodo resultam na produção de gás hidrogênio, íons  $\text{OH}^-$  e na eletrodeposição, quando houver íons metálicos dissolvidos em solução, como representado nas reações a seguir (PORTER, 1990):



A alcalinização da solução no lado do cátodo pode levar à precipitação indesejada de sais ou hidróxidos como  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , se substâncias desta natureza estiverem presentes. Assim, caso as incrustações dos eletrodos não sejam removidas, diminuindo a área de contato do eletrodo com a solução, a eficiência do processo será afetada devido ao aumento da resistência elétrica do processo. Logo, limpezas periódicas nos eletrodos e medidas que minimizem reações indesejáveis na interface dos mesmos são fundamentais (AMORIM, 2018).

As reações de oxidação no ânodo podem dar origem a geração de cloro, quando há íons cloreto em solução, ou oxigênio e íons  $\text{H}^+$ . Também pode ocorrer a corrosão do metal do eletrodo, caso este não seja adequado ao processo (PORTER, 1990).





No cátodo, normalmente são utilizados eletrodos de aço inoxidável ou grafite, pois não estão sujeitos à corrosão severa. No entanto, as reações que ocorrem no ânodo podem resultar em ataques corrosivos na maioria dos materiais ou oxidativos nas membranas em contato com a solução eletrolítica. Por estes motivos, geralmente são utilizados metais resistentes às condições oxidativas, como a platina e o titânio (MACHADO, 2008).

A geração de gases pode levar a formação de bolhas nos eletrodos, aumentando a resistência da célula de eletrodiálise. Para permitir a saída dos gases gerados são utilizados compartimentos separados para os eletrodos e a solução eletrolítica é bombeada a altas velocidades (MACHADO, 2008).

### 2.3.3 Geração de H<sub>2</sub> pelos processos de eletrólise e eletrodiálise

O processo de eletrodiálise é utilizado principalmente para dessalinização de águas; entretanto, durante a separação dos íons, ocorrem reações de oxi-redução nos eletrodos, gerando fluxos gasosos. Dependendo das condições de operação, pode ocorrer o *splitting* da água, produzindo hidrogênio como subproduto. Apesar da menor eficiência de Faraday em comparação com outros processos eletrolíticos para produção de hidrogênio, a dessalinização simultânea da água e a produção de hidrogênio apresentam algumas oportunidades de aplicação em escala industrial.

Além disso, considerando que o hidrogênio é inflamável e explosivo, os elevados riscos associados ao hidrogênio constituem um desafio na sua produção em ambientes *offshore*, que requerem grandes infraestruturas de transporte e armazenamento (KUMAR *et al.*, 2023a, 2023b). A geração *in situ* de hidrogênio para utilização como reagente intermediário reduz o risco operacional em ambientes classificados, evitando assim o seu

transporte e armazenamento. Por sua vez, a eletrodialise permite a síntese segura, sob demanda e descentralizada de hidrogênio.

Recentemente, o uso da eletrodialise para outros fins, incluindo arranjos diversos e não convencionais e acoplamento com outras técnicas de separação, tem sido intensamente avaliado. Em particular, diversas investigações relataram o uso de eletrodialise reversa (EDR) para geração de hidrogênio (CHEN *et al.*, 2019; TUFA *et al.*, 2016, 2018; ZHANG *et al.*, 2022). Nesta abordagem, a energia do gradiente de salinidade gerada pelo transporte de íons através de membranas de troca iônica é usada para alimentar eletrolisadores de água destinados à produção sustentável de hidrogênio.

TUFA *et al.* (2018) investigaram a integração do processo EDR para gerar energia a partir do gradiente de salinidade e da eletrólise da água com eletrólito de polímero alcalino para produzir gás hidrogênio. O sistema integrado funcionou a 1,85 V/célula (110 mA/cm<sup>2</sup>), 2,5 M KOH e 48 °C, e exibiu uma taxa máxima de produção de hidrogênio de 50 mL/h.cm<sup>2</sup> de eletrodo. Outra possibilidade é a geração de hidrogênio dentro da pilha EDR, sem instalações externas de eletrólise de água (CHEN *et al.*, 2019; HAN *et al.*, 2019). HAN *et al.* (2019) avaliaram a produção simultânea de hidrogênio durante a operação de um sistema EDR de grande escala com 100 células, água com pH neutro como eletrólito e solução de NaCl como água de alimentação; obteve-se uma taxa de produção de hidrogênio de 2,5 mL/h.cm<sup>2</sup> de eletrodo. CHEN *et al.* (2019) relataram que a introdução de uma membrana bipolar no sistema EDR para produção simultânea de H<sub>2</sub> indicou que a tensão termodinâmica de divisão da água foi deslocada de 1,23 para 0,4 V, produzindo H<sub>2</sub> a 0,56 mL/h.cm<sup>2</sup> de eletrodo. Alguns estudos anteriores também se concentraram na produção de hidrogênio usando células EDR microbianas, conforme relatado por outros autores (KIM; LOGAN, 2011; RANADE *et al.*, 2022; SALEHMIN *et al.*, 2023).

Na eletrodialise convencional, o gás hidrogênio também pode ser gerado no cátodo de uma célula ED durante a dessalinização da água salina. No entanto, na maioria dos estudos de dessalinização utilizando o processo ED, a solução eletrolítica que recircula no cátodo e no ânodo é a mesma, impossibilitando a coleta do gás hidrogênio. Apenas um estudo avaliou a geração simultânea de hidrogênio e dessalinização pelo processo de eletrodialise convencional. ALSHEBLI; YUZER; BICER (2023) separaram as soluções de ânodo e cátodo em um sistema ED convencional para investigar o potencial

de geração de gás hidrogênio simultaneamente com a dessalinização de uma solução de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). A taxa máxima de produção de hidrogênio alcançada foi de 5,78 mL  $\text{H}_2$ /h.cm<sup>2</sup> de eletrodo a uma densidade de corrente de 14,06 mA/cm<sup>2</sup>. Segundo os autores, a coprodução de  $\text{H}_2$  além da dessalinização tem potencial para reduzir o custo do tratamento de água salina e salobra com a tecnologia de ED.

### 3. CAPÍTULO 3 – GERAÇÃO DE H<sub>2</sub>

*Neste capítulo, a viabilidade da eletrodialise para dessalinização e geração simultânea de hidrogênio é investigada, visando aplicação como reagente no processo de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em plataformas offshore de produção de petróleo. Embora a eletrodialise seja um processo consolidado de dessalinização, seu uso para geração de hidrogênio é incomum e seu desempenho e condições de operação não tinham sido totalmente relatados na literatura. Por isso, os efeitos das variáveis do processo como concentração da alimentação, concentração do eletrólito, tipo de membrana e densidade de corrente foram investigados. Por fim, os resultados obtidos foram utilizados para avaliar o consumo de energia.*

*A metodologia e os resultados apresentados neste capítulo foram publicados na revista *International Journal of Hydrogen Energy* com o artigo intitulado “*Electrodialysis feasibility for simultaneous generation of desalinated water and hydrogen as by-product*” (Apêndice A).*

## **3.1 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1.1 Reagentes**

Os sais cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), adquiridos da Sigma Aldrich®, foram empregados para preparar as soluções de alimentação e de recirculação nos eletrodos, respectivamente. Para o preparo de todas as soluções foi utilizada água ultrapura.

### **3.1.2 Amostras sintéticas**

As soluções sintéticas foram usadas na alimentação da eletrodialise e na recirculação dos eletrodos. As soluções da alimentação da eletrodialise foram preparadas visando reproduzir as concentrações típicas de NaCl encontradas no permeado e na alimentação da unidade da nanofiltração nos sistemas de tratamento da água de injeção. Assim, para este estudo, foi escolhido avaliar concentrações na faixa de 10-35 g/L. Para as soluções de circulação nos eletrodos, foram utilizadas soluções de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em concentrações de 10 a 30 g/L (MENG *et al.*, 2021; SEVERIN; HAYES, 2021).

### **3.1.3 Unidade de Eletrodialise**

A unidade de eletrodialise em escala de bancada é constituída por quatro tanques, sendo um para solução cujos íons serão removidos (diluído) (TQ-01), um para solução cujos íons do diluído serão transportados (concentrado) (TQ-02), para a solução eletrolítica do lado do ânodo (TQ-03) e do cátodo (TQ-04); quatro bombas (B-01, B-02, B-03 e B-04), sendo cada bomba conectada a um tanque; um sistema de coleta de O<sub>2</sub>; um sistema de coleta de H<sub>2</sub>; uma fonte e uma célula de eletrodialise. A Figura 12 apresenta uma imagem da unidade de eletrodialise, enquanto a Figura 13 oferece uma representação esquemática da unidade.



Figura 12 – Imagem da unidade de eletrodialise.

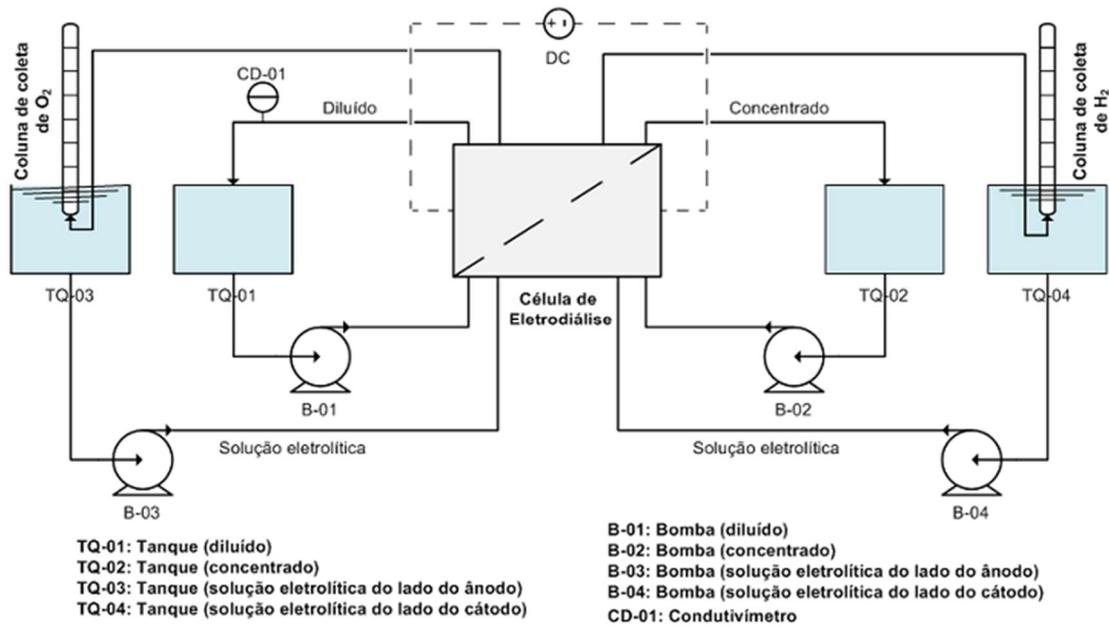


Figura 13 – Representação esquemática da unidade de eletrodialise.

### 3.1.4 Célula de eletrodialise

Os experimentos foram realizados em uma célula de eletrodialise contendo cinco pares de membranas (5 membranas aniônicas e 6 membranas catiônicas). As membranas, cujas características são mostradas na Tabela 6, foram adquiridas da General Eletric<sup>®</sup> e da Hidrodex<sup>®</sup>, e possuem uma área ativa total de 320 cm<sup>2</sup> para cada membrana.

**Tabela 6 – Propriedades das membranas de troca iônica.**

Características	Unidade	Membranas de eletrodialise da General Eletric <sup>®</sup> (GE)		Membranas de Eletrodialise da Hidrodex <sup>®</sup>	
		AR204SZRA (Âniônica)	CR67HMR (Catiônica)	HDX 200 (Âniônica)	HDX 100 (Catiônica)
Espessura	mm	0,5	0,6	0,45	0,45
Pressão de ruptura	psi	150	280	≥ 0,6	≥ 0,6
Absorção de água	%	46	46	30 - 45	35 - 50
Capacidade de troca iônica	mol/kg (memb. seca)	2,4	2,1	≥ 1,8	≥ 2,0
Resistência elétrica em NaCl 0,01N	Ω.cm <sup>2</sup>	7	10	≤ 20	≤ 20
Permeabilidade de água	ml/h.cm <sup>2</sup>	-	-	≤ 0,2	≤ 0,2

Espaçadores de silicone e polietileno foram usados para fixar a distância entre as membranas e para criar canais de fluxos alternados para o diluído e o concentrado. Em cada lado da pilha foram utilizados eletrodos com área de 56,3 cm<sup>2</sup>, sendo o ânodo de titânio revestido de Pt/Ir e o cátodo de aço inoxidável 316 (Figura 14a). O eletrodo de aço inoxidável foi escolhido em virtude do seu baixo custo, estabilidade a longo prazo, baixa manutenção e alto desempenho na geração de hidrogênio (KOVENDHAN *et al.*, 2019). A pilha foi fechada com placas de polipropileno e 8 parafusos (Figura 14b). A Figura 15 mostra uma representação esquemática do processo de montagem da célula.

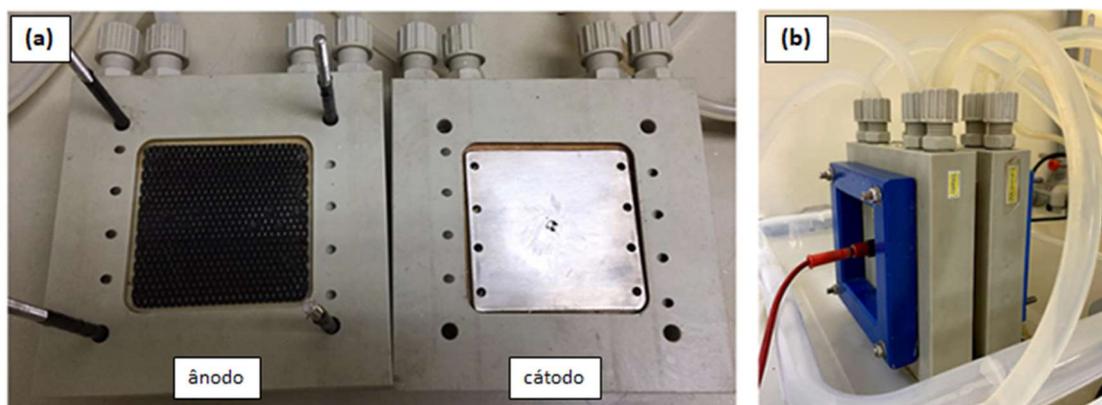


Figura 14 – (a) Vista interna da célula e (b) imagem da célula montada.

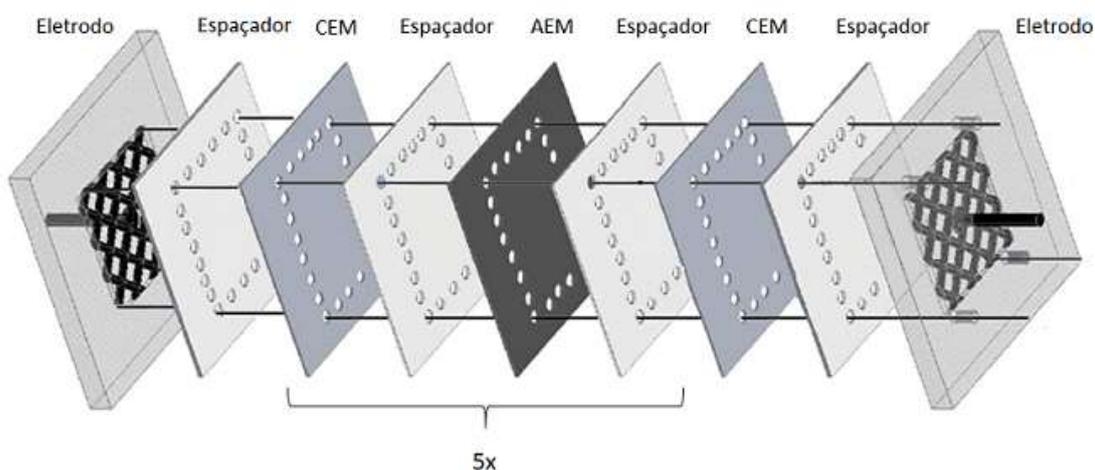
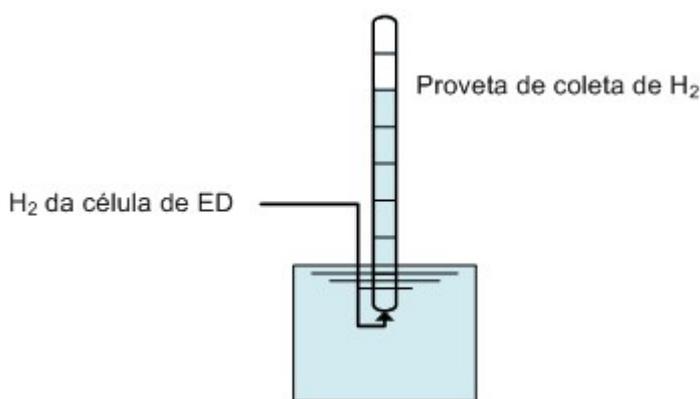


Figura 15 – Representação esquemática da montagem da célula.  
(célula = 203 cm<sup>2</sup>, espaçador = 121 cm<sup>2</sup>)

### 3.1.5 Procedimento Experimental

Todos os experimentos na eletrodialise foram realizados em modo batelada por 40 minutos mediante temperatura de 25°C e pressão de 1 atm. Inicialmente, cada recipiente da eletrodialise foi preenchido com 2L das suas respectivas soluções (concentrado, diluído e solução eletrolítica). Antes de iniciar os experimentos, as soluções foram recirculadas em seus circuitos durante alguns minutos para retirar o ar da linha e aumentar a pureza dos gases coletados. O concentrado e o diluído foram recirculados a uma vazão constante de 0,4 L/min; em contrapartida, a solução do eletrodo foi recirculada a uma vazão de 3,6 L/min.

O sistema foi operado no modo de corrente constante e a voltagem foi medida ao longo do processo, a fim de quantificar o consumo de energia. A densidade de corrente na eletrodialise foi expressa como a corrente por área de um par de membrana ( $A/m^2$ ). O pH das soluções eletrolíticas, do concentrado e do diluído foi medido no final dos experimentos (pHmetro Q400AS, Quimis); enquanto a condutividade da solução do diluído (condutivímetro Edge® Hanna), bem como as vazões de hidrogênio e oxigênio produzidas no lado do cátodo e ânodo, respectivamente, foram monitorados durante todo o experimento. Os gases produzidos (oxigênio e hidrogênio) foram coletados em colunas – inicialmente preenchidas com a solução eletrolítica -, e o volume de cada gás ao longo do tempo foi medido pelo método do deslocamento de água (Figura 16). À medida em que as reações ocorriam, os gases deslocavam a solução eletrolítica da coluna para os tanques. Por sua vez, no tanque havia um orifício para transbordo do líquido, de forma a manter o volume da solução constante.



**Figura 16 – Representação esquemática do sistema de coleta de H<sub>2</sub>.**

Amostras das soluções eletrolíticas no ânodo foram coletadas no final dos experimentos para análises de cloro livre e cloro total pelo método colorimétrico. Para isso foram utilizados o kit da marca Hach® (modelo CN-66) e os reagentes em pó da Permachem®.

Os experimentos foram realizados avaliando os efeitos dos seguintes parâmetros:

- concentração de NaCl na alimentação ( $C_s$ ), sendo avaliada a faixa de 10 a 35 g/L;
- concentração de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na solução eletrolítica ( $C_E$ ), 10 a 30 g/L;
- corrente aplicada (I), 1 a 3 A (156 a 469  $A/m^2$ );

- tipo de membrana , GE<sup>®</sup> e Hidrodex<sup>®</sup>.

Os resultados obtidos foram utilizados para avaliar o consumo de energia para geração do H<sub>2</sub>.

## 3.1.6 Avaliação do desempenho do processo e consumo de energia

### 3.1.6.1 Fluxo de sal

O fluxo de sal (J) transferido durante a dessalinização foi avaliado para verificar a eficiência da remoção de sal no experimento de eletrodialise. Este fluxo relaciona a quantidade de sal transferida em um período de tempo com uma determinada área de membrana e pode ser determinado usando a Equação 31.

$$J \text{ (g/h.m}^2\text{)} = \frac{(C_S - C_{St}) \cdot V}{t \cdot A_m} \quad \text{Equação 31}$$

Onde,

- J = fluxo de sal (g/h.m<sup>2</sup>);
- C<sub>S</sub> = concentração inicial de NaCl (g/L);
- C<sub>St</sub> = concentração de NaCl no tempo t (g/L);
- V = volume da alimentação (L);
- t = tempo (h);
- A<sub>m</sub> = área efetiva da membrana (m<sup>2</sup>).

### 3.1.6.2 Eficiência coulômbica

A eficiência coulômbica (ξ) representa a razão entre a quantidade real de corrente para promover o fluxo de íons através da membrana e a quantidade de corrente aplicada no experimento. Para cada experimento, a eficiência foi determinada utilizando a Equação 32 e, para fins de comparação, o fluxo de sal foi normalizado por esta eficiência (J<sub>s</sub>).

$$\xi = \frac{(C_{St} - C_S) \cdot V \cdot F}{MM \cdot I \cdot N_p \cdot t} \quad \text{Equação 32}$$

Onde,

- $F$  = constante de Faraday (96.485 C/mol);
- $MM$  = massa molar do NaCl (58,44 g/mol);
- $I$  = corrente (A);
- $N_p$  = número de pares de membrana na célula de eletrodialise.

$$J_s \text{ (g/h.m}^2\text{)} = \frac{I}{\xi} \quad \text{Equação 33}$$

### 3.1.6.3 Geração de H<sub>2</sub>

A vazão de H<sub>2</sub> produzido em cada teste foi obtida a partir do coeficiente angular da reta que relacionava o volume de hidrogênio acumulado em função do tempo de operação. A produção específica de H<sub>2</sub> corresponde à vazão de hidrogênio produzida por unidade de área do eletrodo.

### 3.1.6.4 Consumo de energia

O consumo total de energia elétrica na eletrodialise compreende o consumo energético da célula de eletrodialise e do bombeamento das soluções. O consumo de energia devido aos instrumentos de medição e controle de processo é geralmente negligenciado ou considerado fixo entre 1 e 3% da energia de transferência iônica e bombeamento. O consumo da célula de eletrodialise depende da salinidade da solução de entrada e a quantidade de sal removida é geralmente a contribuição mais significativa. Para fins de comparação, neste estudo foi considerada apenas a energia envolvida na aplicação de corrente contínua para dessalinização.

A potência elétrica da célula foi calculada multiplicando a diferença de potencial e a corrente elétrica aplicada à pilha na eletrodialise, conforme a expressão:

$$P_{\text{elétrica}} = \Delta V \cdot I \quad \text{Equação 34}$$

Onde,

- $P_{\text{elétrica}}$  = potência elétrica (W);
- $I$  = corrente (A);
- $\Delta V$  = diferença de potencial (V).

O consumo de energia do processo (CE) depende da potência e do período experimental, sendo expresso pela Equação 35:

$$CE \text{ (kWh)} = \frac{P_{\text{elétrica}} \cdot t}{1000} \quad \text{Equação 35}$$

Onde,

- CE = consumo de energia (kWh);
- t = tempo (h).

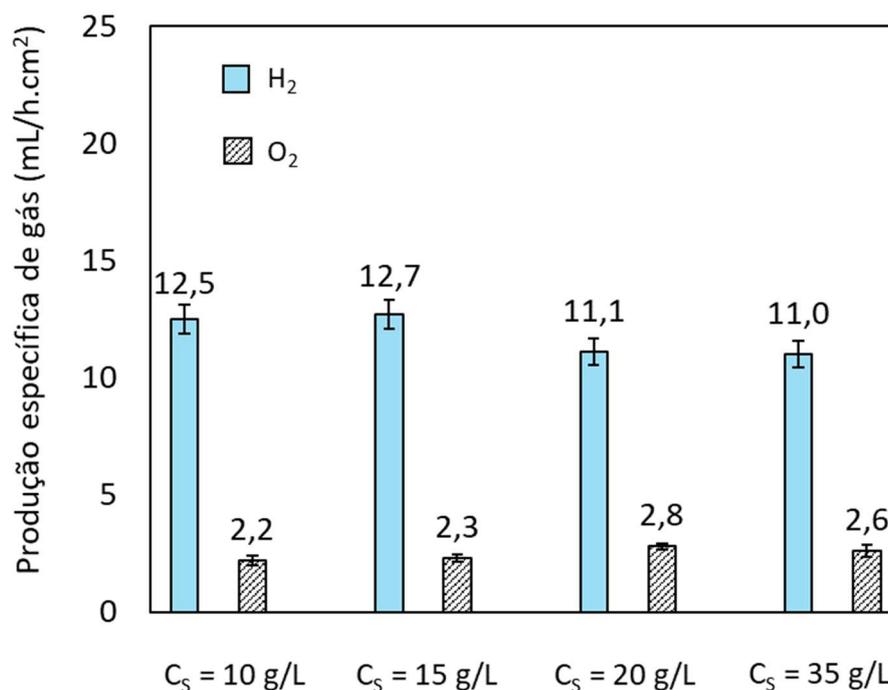
O consumo específico de energia para geração de H<sub>2</sub> envolve a energia consumida na eletrodialise para produzir um determinado volume de gás, em kWh/m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>.

## **3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O desempenho do processo de eletrodialise foi avaliado na geração de hidrogênio e oxigênio medindo a evolução dos gases ao longo do tempo nos lados do cátodo e do ânodo, respectivamente. As condutividades das amostras diluídas foram monitoradas para produzir simultaneamente água dessalinizada. Os efeitos das variáveis do processo, como concentração de alimentação, concentração de eletrólito, tipo de membrana e densidade de corrente, foram investigados. Os resultados desses testes serão apresentados e discutidos a seguir.

### **3.2.1 Influência da concentração da alimentação**

Na dessalinização de água pelo processo de ED, a concentração da alimentação muda da entrada para a saída do equipamento devido à remoção de sal; para simular este efeito no experimento em batelada, a concentração de alimentação variou de 10 a 35 g/L de NaCl. A geração de hidrogênio e oxigênio também foi avaliada para diferentes concentrações de sal de alimentação a uma densidade de corrente constante de 313 A/m<sup>2</sup>. A Figura 17 mostra a produção específica de gás (mL/h.cm<sup>2</sup>) em diferentes concentrações iniciais de NaCl.



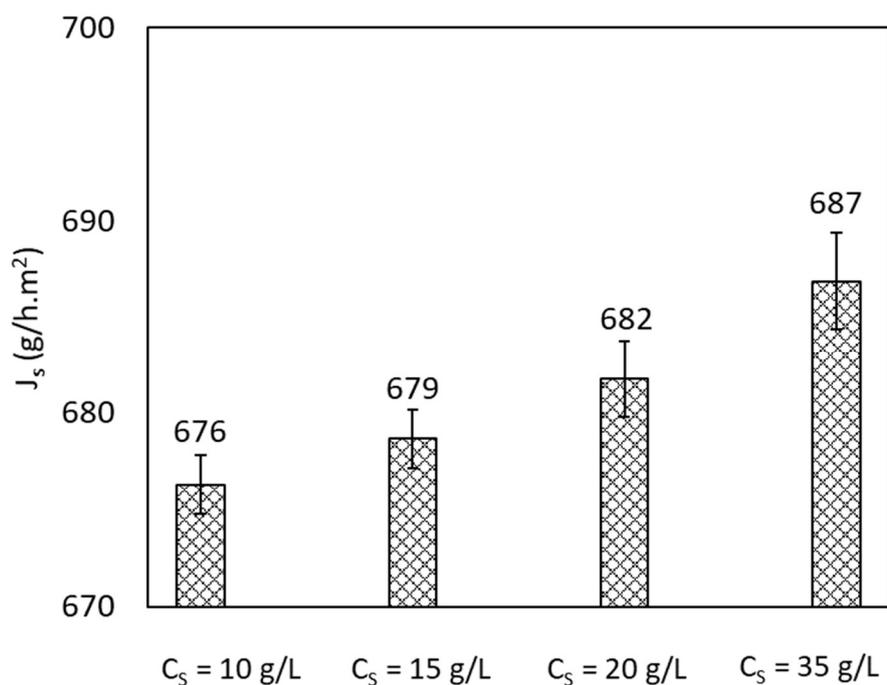
**Figura 17 – Efeito da concentração de NaCl na solução de alimentação na geração de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.**  
(313 A/m<sup>2</sup>, C<sub>E</sub> = 10 g/L, membranas GE®)

Como se pode observar na Figura 17, a salinidade da alimentação teve pouco efeito na produção de gás. No entanto, deve ser considerada uma redução na eficiência coulômbica com soluções de alta concentração de sal devido a perdas por corrente externa na pilha de membranas, o que é particularmente relevante em configurações de ED de pequena escala. Este efeito tem influência direta na corrente efetiva que promove os fluxos de íons através das membranas e, conseqüentemente, nas reações de produção de gás. Além disso, a própria dinâmica do sistema de coleta de gases deve ser considerada, pois durante os experimentos, os volumes de gases gerados foram medidos com o auxílio de provetas, e parte dos gases ficou retida no interior do tanque de solução eletrolítica.

Espera-se uma proporção de hidrogênio para oxigênio de 2:1 com base na reação geral de eletrólise da água. Porém, o volume de hidrogênio gerado em todos os casos foi aproximadamente cinco vezes o volume de oxigênio, indicando que o oxigênio gerado pode estar envolvido em outras reações que ocorrem no ânodo, como a formação de óxido. É importante notar que a utilização de uma membrana catiônica adjacente ao ânodo e sulfato de sódio como eletrólito evitou a formação indesejável de cloro livre por oxidação anódica e hipoclorito. Este resultado foi confirmado pela análise do cloro livre

e total, que apresentou concentrações de 0 mg/L e 0,6 mg/L respectivamente. As purezas dos gases hidrogênio e oxigênio são muito altas devido à especificidade da reação nos eletrodos. Segundo a literatura (BARBIR, 2005; SHIVA KUMAR; HIMABINDU, 2019), o hidrogênio de alta pureza (99,999%) pode ser obtido a partir da eletrólise da água PEM.

Além da geração dos gases, o efeito da salinidade da alimentação na dessalinização foi avaliado através da determinação do fluxo de sal através das membranas. O fluxo de sal foi obtido acompanhando a variação da condutividade elétrica da solução diluída com o tempo experimental. A eficiência coulômbica foi aplicada para normalizar o fluxo de sal em diferentes concentrações iniciais de alimentação. A Figura 18 representa o fluxo de sal em função da concentração inicial de alimentação, podendo-se notar um aumento no fluxo com o aumento da concentração de alimentação, o que é esperado devido à menor resistência elétrica nos compartimentos da solução. Este efeito da salinidade também foi relatado anteriormente (SIK ALI *et al.*, 2010).

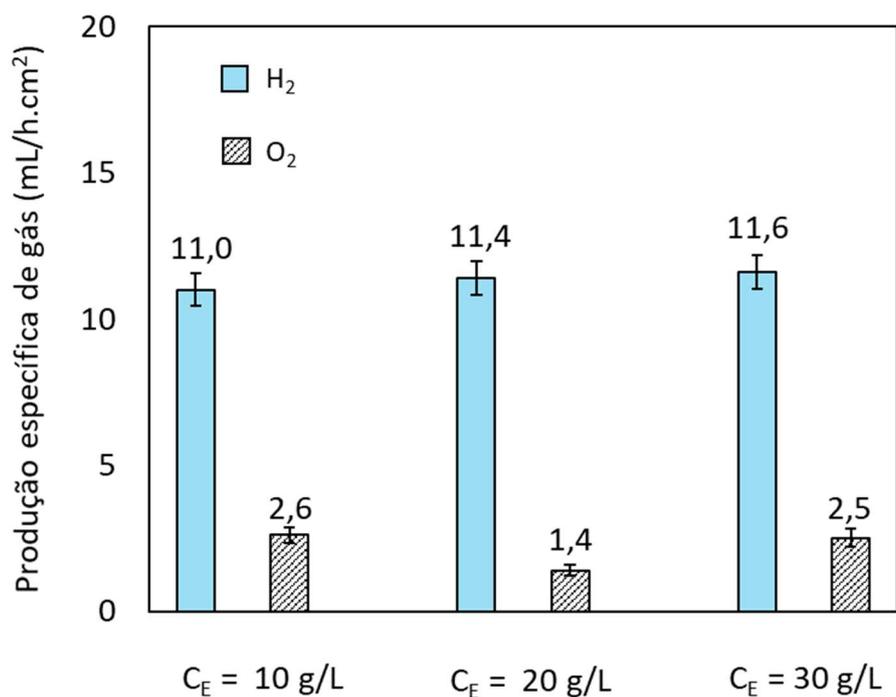


**Figura 18 – Efeito da concentração de NaCl na solução de alimentação no fluxo de sal normalizado.**  
(313 A/m<sup>2</sup>,  $C_E = 10$  g/L, membranas GE®)

Os resultados das Figura 17 e Figura 18 indicam a viabilidade de aplicação de ED no processo de dessalinização de água e simultaneamente geração de hidrogênio como subproduto. A redução da salinidade da água de alimentação tem diversas aplicações industriais, como por exemplo, na geração da água de injeção para reservatórios de petróleo. Neste caso, a diminuição na quantidade de sal é desejável por razões técnicas, econômicas e ambientais. Isto se deve porque para aumentar a recuperação de hidrocarbonetos em reservatórios é comum o emprego de soluções altamente viscosas obtidas pela adição de polieletrólitos de alta massa molar, como a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) e seus derivados, cujo efeito de aumento da viscosidade é extremamente sensível à salinidade da água na qual estão dissolvidos (SOSA-FERNANDEZ *et al.*, 2018). Assim, quando água de baixa salinidade é empregada, menos polímero é necessário para atingir a viscosidade de projeto, reduzindo tanto os custos operacionais quanto o impacto ambiental dos fluxos produzidos (SOSA-FERNANDEZ *et al.*, 2018; WESCHENFELDER; FONSECA; BORGES, 2021). Outro efeito da redução da salinidade é maior molhamento das rochas reservatório, deslocando o óleo aderido e facilitando sua extração (NICOLINI, 2017).

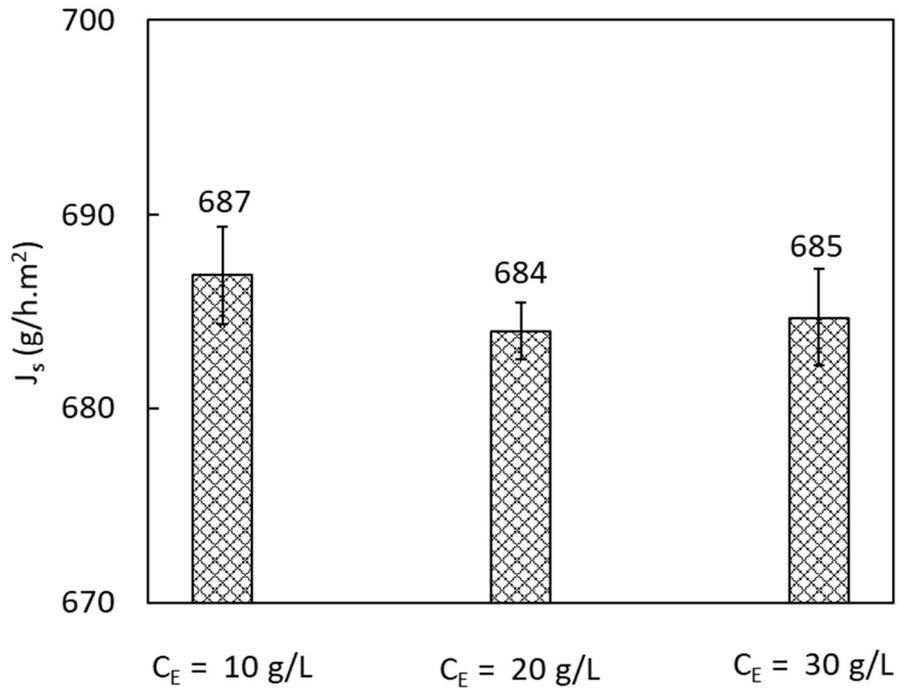
### **3.2.2 Influência da concentração do eletrólito**

O efeito da concentração de eletrólito no compartimento do eletrodo (10 – 30 g/L) foi investigado para a geração de hidrogênio e oxigênio em um experimento com concentração inicial de NaCl de 35 g/L, sob densidade de corrente de 313 A/m<sup>2</sup>, usando uma membrana GE<sup>®</sup>. A Figura 19 mostra a produção específica de cada gás em função da concentração de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (C<sub>E</sub>).



**Figura 19 – Efeito da concentração de eletrólito na geração de  $H_2$  e  $O_2$ .**  
(313 A/m<sup>2</sup>,  $C_S = 35$  g/L, membranas GE®)

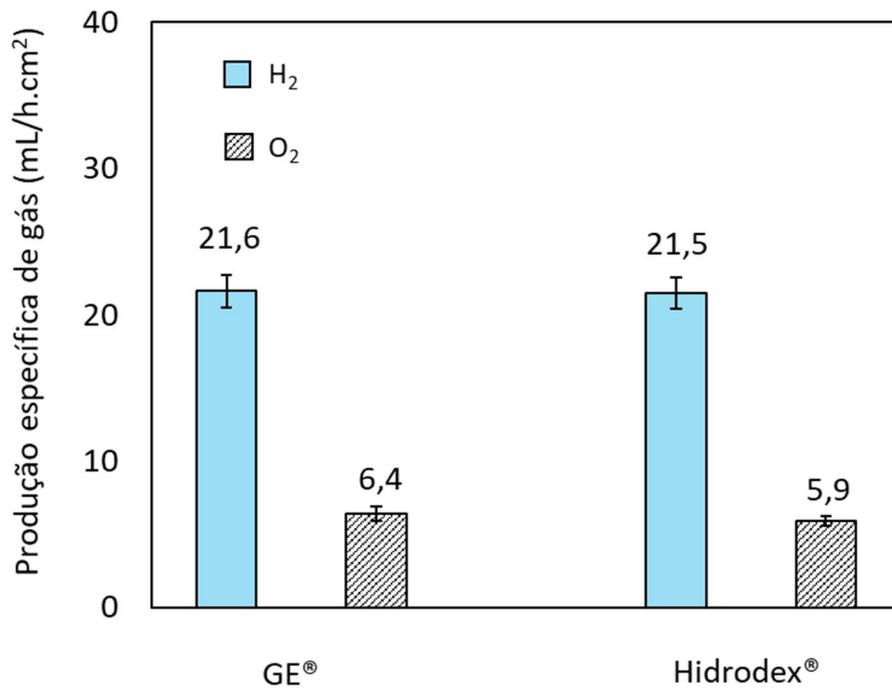
Segundo MÜLLER (2013), a composição e a concentração dos eletrólitos influenciam na resistência da solução, sendo inversamente proporcional à concentração da solução. Em relação ao efeito da concentração de  $Na_2SO_4$ , espera-se que soluções mais concentradas levem a maior produção de hidrogênio e maior fluxo de sal. Porém, este efeito não foi observado na faixa de concentração avaliada (10 – 30 g/L), o que pode estar relacionado à elevada concentração de  $NaCl$  nos compartimentos de dessalinização, eliminando o efeito da concentração do eletrodo (Figura 20).



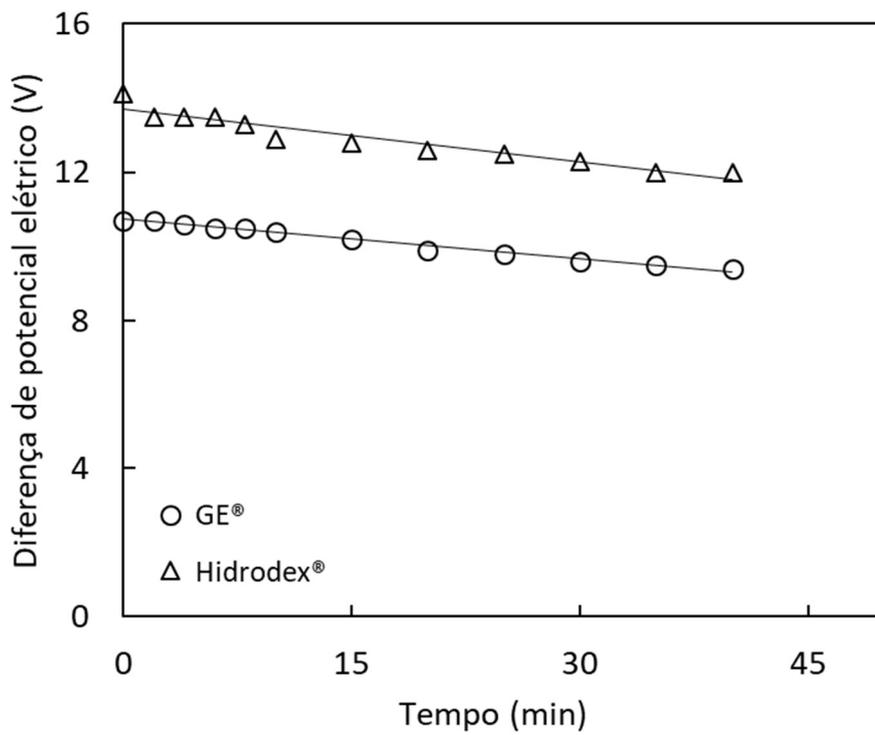
**Figura 20 – Efeito da concentração de eletrólito no fluxo de sal normalizado.**  
(313 A/m<sup>2</sup>,  $C_s$  = 35 g/L, membranas GE<sup>®</sup>)

### 3.2.3 Influência da membrana

Para analisar a influência da membrana no processo de eletrodialise, foram comparados os desempenhos das membranas comerciais GE<sup>®</sup> e Hidrodex<sup>®</sup> (Figura 21 e Figura 22). Para estes testes, as variáveis  $C_s$ ,  $C_E$  e a densidade de corrente foram fixadas em 35 g/L, 10 g/L e 469 A/m<sup>2</sup>, respectivamente.



**Figura 21– Efeito da membrana na geração de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.**  
 (469 A/m<sup>2</sup>, C<sub>S</sub> = 35 g/L, C<sub>E</sub> = 10 g/L)

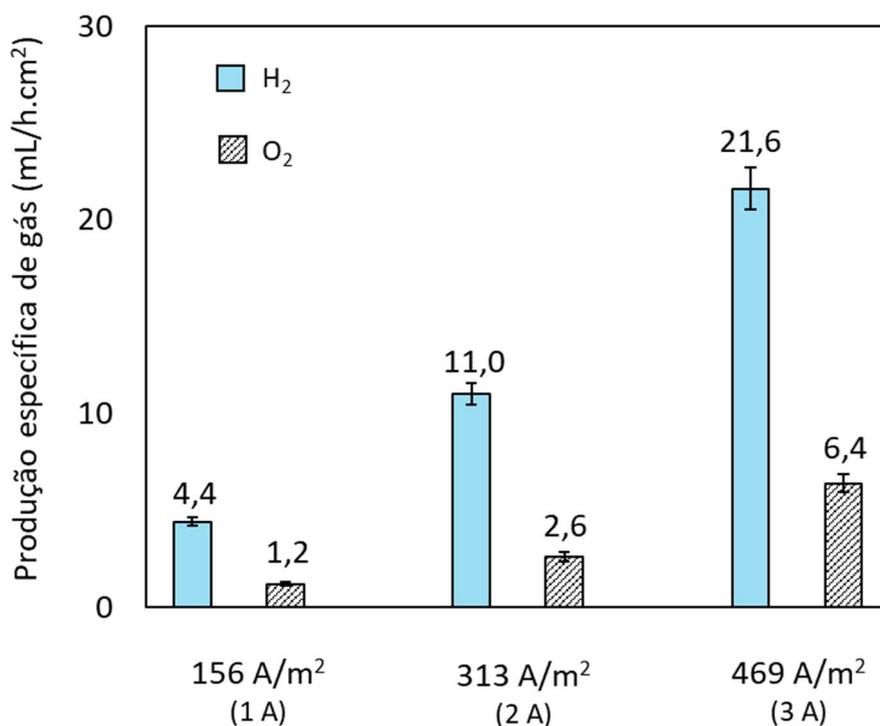


**Figura 22 – Diferença de potencial elétrico com o tempo.**  
 (469 A/m<sup>2</sup>, C<sub>S</sub> = 35 g/L, C<sub>E</sub> = 10 g/L)

A comparação dos resultados apresentados na Figura 21 mostra claramente que, ao manter a densidade de corrente constante, o tipo de membrana não influencia na produção de hidrogênio e oxigênio na eletrodialise. A geração específica de H<sub>2</sub> foi de aproximadamente 22 mL/h.cm<sup>2</sup> do eletrodo, enquanto a de O<sub>2</sub> variou entre 5,9 e 6,4 mL/h.cm<sup>2</sup> dependendo da membrana. Apesar das membranas possuírem propriedades diferentes, o fluxo de sal normalizado também foi semelhante para ambas, 1.022 g/h.m<sup>2</sup> para Hidrodex<sup>®</sup> e 1.027 g/h.m<sup>2</sup> para GE<sup>®</sup>. Porém, pode-se observar na Figura 22 uma menor diferença de potencial elétrico para a membrana GE<sup>®</sup> em relação à membrana Hidrodex<sup>®</sup>, o que significa menor resistência ao transporte de íons através da membrana e, conseqüentemente, menor demanda de energia.

### **3.2.4 Influência da corrente**

A geração dos gases depende do transporte de íons através da membrana, que é controlado pela densidade da corrente elétrica aplicada durante o processo de eletrodialise. Para avaliar este efeito, foram realizados testes aplicando densidades de corrente na faixa de 156 – 469 A/m<sup>2</sup>. A produção específica dos gases hidrogênio e oxigênio e o fluxo de sal para diferentes densidades de corrente são demonstrados no gráfico mostrado na Figura 23 para membranas GE<sup>®</sup>.

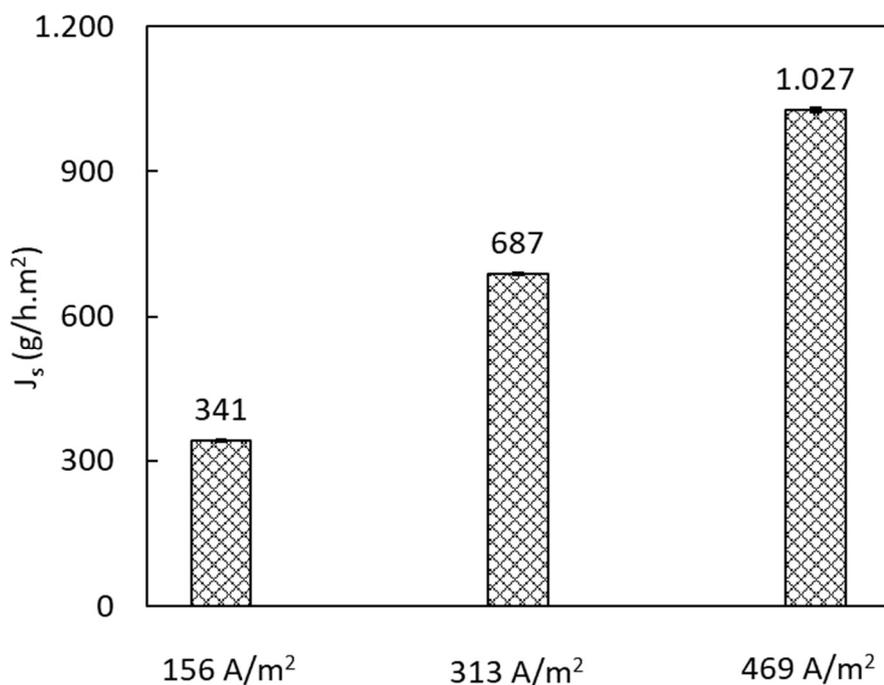


**Figura 23 – Efeito da densidade de corrente elétrica na geração de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.**  
(C<sub>S</sub> = 35 g/L, C<sub>E</sub> = 10 g/L, membranas GE<sup>®</sup>)

A geração dos gases no processo de eletrodialise é resultado de reações que ocorrem nas superfícies dos eletrodos. Como a reação eletroquímica é proporcional à taxa de transferência de elétrons na superfície do eletrodo, a aplicação de maiores valores de corrente produziu efeitos positivos na geração dos gases hidrogênio e oxigênio, pois quanto maior a corrente elétrica, maior a disponibilidade de carga elétrica para a reação. Após 40 min de operação, as produções específicas de H<sub>2</sub> nas densidades de corrente de 156, 313 e 469 A/m<sup>2</sup> foram de aproximadamente 4, 11 e 22 mL/h.cm<sup>2</sup>, e para a produção de O<sub>2</sub>, aproximadamente 1, 3 e 6 mL/h.cm<sup>2</sup> foram obtidos, respectivamente.

Os resultados sugerem que para as condições de eletrodialise, a produção de gases no ânodo e no cátodo pode ser considerada dependente principalmente da intensidade da corrente. É importante ressaltar que a corrente na eletrodialise tem um máximo limitado pelas propriedades das membranas utilizadas, que suportam densidades de corrente de até 1.000 A/m<sup>2</sup> de membrana, conforme informações do fabricante. Se a densidade de corrente exceder este valor, a membrana poderá ser danificada.

A Figura 24 apresenta a influência da densidade de corrente no fluxo de sal.



**Figura 24 – Efeito da densidade de corrente elétrica no fluxo de sal normalizado.**  
( $C_S = 35$  g/L,  $C_E = 10$  g/L, membranas GE<sup>®</sup>)

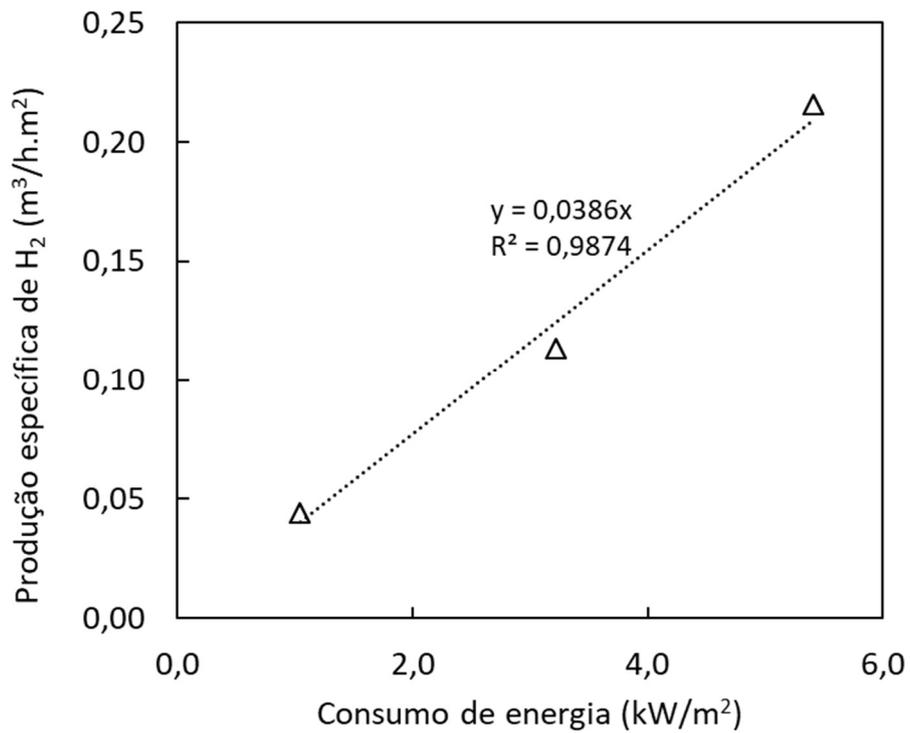
Outro efeito que o aumento na densidade da corrente elétrica acarreta é a intensificação no transporte de íons através da membrana, acelerando a dessalinização da água do fluxo diluído, devido à maior força motriz aplicada. Conforme descrito pela equação de Nernst-Planck, os mecanismos dominantes de transporte de íons no processo de eletrodialise são a difusão, que ocorre devido ao gradiente de concentração, e a eletromigração, que ocorre devido ao gradiente de potencial elétrico. Além disso, a corrente elétrica está relacionada à permeação de íons através da membrana. Portanto, um aumento na diferença de potencial elétrico leva a uma alta densidade de corrente e, conseqüentemente, um maior fluxo de sal é esperado. Este efeito foi relatado em vários estudos publicados (KUNRATH *et al.*, 2020; SADRZADEH; MOHAMMADI, 2008; SIK ALI *et al.*, 2010). É importante ressaltar que o aumento concomitante na produção de gás e no fluxo de sal contribui para a viabilidade da aplicação da ED como uma etapa adicional no processo de dessalinização da água e simultaneamente gerando hidrogênio como subproduto. Contudo, a densidade de corrente na eletrodialise é limitada pelo efeito da polarização da concentração; se a corrente aplicada for maior que a corrente limite, a

corrente extra gera outros processos indesejáveis, diminui a eficiência do processo e aumenta o consumo de energia.

### **3.2.5 Consumo energético**

O consumo de energia no processo de eletrodialise compreende a energia do bombeamento e a energia associada à dessalinização da água. Como a energia necessária para o bombeamento e as reações que ocorrem nos eletrodos representam apenas aproximadamente 1-3% do consumo total de energia (AHMED; HASHAIKEH; HILAL, 2020), apenas a energia envolvida na aplicação da corrente contínua à célula de eletrodialise foi considerada.

Para avaliar o consumo de energia, foram investigados os efeitos dos principais parâmetros operacionais da eletrodialise. Um consumo energético estimado de 12,8 kWh/m<sup>3</sup> de água dessalinizada pode ser obtido considerando uma corrente elétrica constante de 3 A, uma tensão média de 12,9 V durante 40 minutos de operação, 2 litros de água salgada processada e uma redução de 24% na concentração de sal. Por outro lado, constatou-se uma taxa específica de produção de hidrogênio de 0,0386 m<sup>3</sup>/kWh (Figura 25), o que significa uma produção simultânea de 0,49 m<sup>3</sup> de hidrogênio e 1,0 m<sup>3</sup> de água do mar com salinidade reduzida, indicando a viabilidade da proposta de acoplar o processo de dessalinização e geração de gás.



**Figura 25 – Produção específica de H<sub>2</sub> em função do consumo de energia.**  
(C<sub>S</sub> = 35 g/L, C<sub>E</sub> = 10 g/L, membranas GE<sup>®</sup>)

A Figura 26 mostra o consumo de energia por m<sup>3</sup> de hidrogênio produzido em função da concentração da solução de alimentação de eletrodialise.

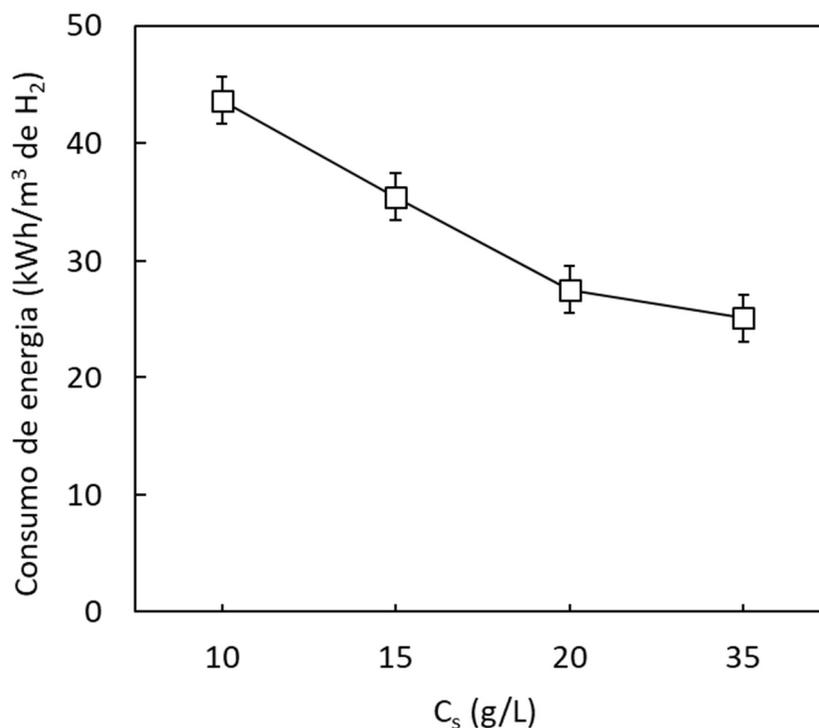


Figura 26 – Influência da concentração de NaCl no consumo de energia para geração de H<sub>2</sub>.  
(313 A/m<sup>2</sup>, C<sub>E</sub> = 10 g/L, membranas GE<sup>®</sup>)

De modo geral, o consumo de energia do processo de eletrodialise depende significativamente da concentração de sal da solução de alimentação e da redução de sal na corrente de diluído. O consumo de energia por m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> produzido diminuiu aproximadamente 43% quando a concentração de NaCl aumentou de 10 para 35 g/L, indicando uma menor resistência elétrica na pilha de ED.

Como esperado, os valores de potência elétrica obtidos para geração de hidrogênio por eletrodialise foram superiores aos relatados na literatura para eletrólise devido à resistência extra criada pelas membranas de ED utilizadas para separação de sal. No entanto, a eletrodialise tem a vantagem de produzir simultaneamente água com salinidade reduzida e gerar hidrogênio *in situ*, possibilitando a utilização do hidrogênio como reagente em áreas industriais classificadas.

### 3.2.6 Reações eletroquímicas

Ao longo dos experimentos foram observadas mudanças de pH nos compartimentos catódicos e anódicos; após 40 min, o pH da solução eletrolítica variou

de 6 para 11 no cátodo e de 6 para 2 no ânodo. A formação de ácido e base é explicada com base no esquema representativo do sistema de eletrodialise (Figura 27) e nas possíveis reações químicas que ocorrem em cada eletrodo.

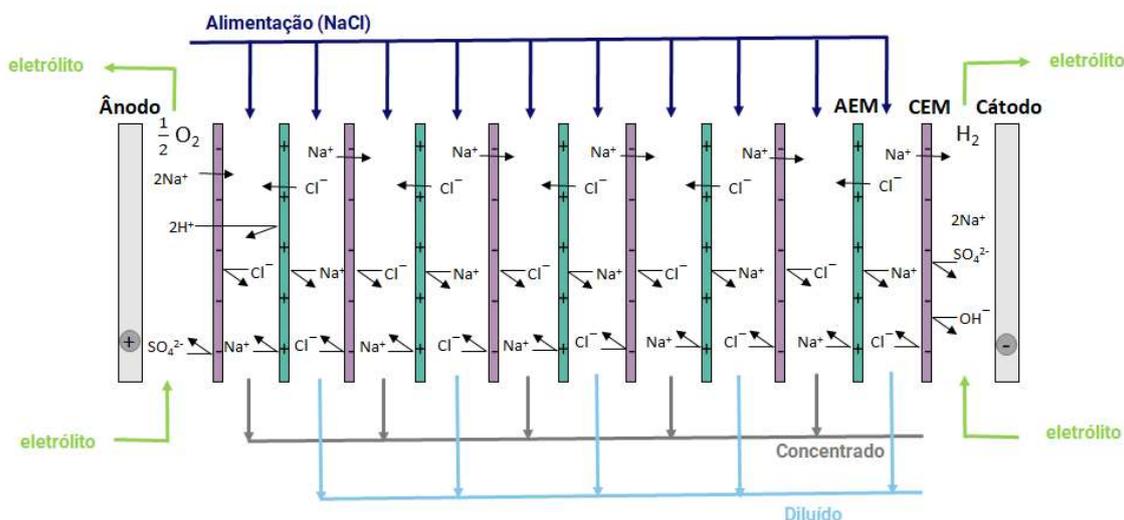


Figura 27 – Representação esquemática do *stack* de eletrodialise.

No cátodo, a água é decomposta pela corrente elétrica produzindo íons hidroxila e gás hidrogênio, conforme indicado na seguinte equação:



Os íons de sódio do compartimento de cloreto de sódio são permeáveis ao cátodo através da membrana de troca catiônica formando hidróxido de sódio junto com os íons de hidroxila, conforme indicado na equação:



O pH neste compartimento aumenta com o tempo devido à formação de íons hidroxila, íons de sódio e ao aumento da concentração de hidróxido de sódio ao longo do experimento.

No compartimento anódico, a água se decompõe em íons hidrônio e gás oxigênio devido à ação da corrente elétrica conforme indicado na equação:



No ânodo também ocorre a formação de ácido sulfúrico.



A utilização da membrana catiônica adjacente ao ânodo e sulfato de sódio como eletrólito evita a formação indesejável de cloro livre por oxidação anódica e hipoclorito. Este resultado foi confirmado pela análise de cloro livre e cloro total que mostraram concentrações de 0 mg/L e 0,6 mg/L, respectivamente.

Os íons hidrônio produzidos no ânodo são permeáveis pela membrana catiônica e combinados com os íons cloreto que permeiam pela membrana aniônica podem formar ácido clorídrico de acordo com a seguinte reação:



As reações que ocorrem durante a eletrodialise tendem a acidificar ou alcalinizar as soluções eletrolíticas devido à formação de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ , conforme visto anteriormente. No entanto, para minimizar o efeito da variação do pH, as soluções podem ser continuamente misturadas e recicladas, neutralizando o pH e regenerando o sulfato de sódio.

### 3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

O processo convencional de eletrodialise permite a produção de hidrogênio como subproduto enquanto remove sais da água. O desempenho do processo foi investigado sob diferentes condições operacionais a fim de avaliar o consumo de energia e o fluxo de remoção de sal. A partir dos resultados obtidos no capítulo 3, pode-se concluir que:

- As concentrações de eletrólitos não afetaram a geração de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, o que foi atribuído à faixa de concentração utilizada para as soluções.
- As quantidades de gases produzidos por unidade de tempo podem ser consideradas dependentes principalmente da corrente que passa pela célula eletroquímica e o tipo de membrana influencia a diferença de potencial elétrico em função de sua resistência ao transporte de íons.
- A análise do consumo de energia mostrou que a produção de hidrogênio foi diretamente proporcional à corrente aplicada e inversamente proporcional à concentração de sal na alimentação da eletrodialise. Para a produção de H<sub>2</sub> de cerca de 0,04 a 0,22 m<sup>3</sup>/h.m<sup>2</sup> de eletrodo, o consumo de energia correspondeu a 1,04 a 5,41 kWh/m<sup>2</sup>, respectivamente. Observou-se que a concentração de NaCl de 35 g/L levou ao menor consumo de energia para geração de H<sub>2</sub>, o que foi relacionado à redução da resistência ao transporte de íons.

De modo geral, a utilização da eletrodialise para a produção de hidrogênio *in situ* pode ser integrada em centrais de dessalinização existentes quando existe demanda do H<sub>2</sub> como reagente, particularmente em áreas industriais classificadas, como observado em plataformas *offshore* de produção de petróleo.

## 4. CAPÍTULO 4 – ELETROSSÍNTESE DO $H_2O_2$

*Este capítulo irá apresentar os procedimentos que utilizam metodologia estabelecida para o preparo e caracterização do eletrodo de difusão gasosa (GDE), que será usado como cátodo para a geração do  $H_2O_2$  in situ pela reação de redução do oxigênio via 2 elétrons. Com base em estudos da literatura foi escolhido um material à base de carbono (negro de fumo) em função da sua disponibilidade, baixo custo e bom desempenho na geração de  $H_2O_2$ . A funcionalização do eletrocatalisador ocorreu por meio da dopagem com o heteroátomo oxigênio, utilizando  $HNO_3$  como oxidante.*

*O negro de fumo oxidado foi caracterizado pelas seguintes técnicas e análises:*

- *Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);*
- *Temperatura Programada de Dessorção (TPD);*
- *Caracterização textural – área específica e tamanho médio de poro (método BET), volume de poro;*
- *Microscopia eletrônica de varredura (MEV);*
- *Análise Termogravimétrica (TG).*

*O cátodo, preparado conforme procedimentos já descritos na literatura científica, foi avaliado na geração do  $H_2O_2$  in situ em dois tipos de células eletroquímicas: a célula de fluxo convencional e a célula de dois compartimentos (tipo H), o que possibilitou avaliar a viabilidade técnica para integração com a geração de hidrogênio por eletrodiálise.*

## 4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1.1 Materiais e Reagentes

O negro de fumo (Vulcan XC-72R), o tecido de carbono (ELAT1400W), o eletrodo de Pt/C (0,46 mg Pt/cm<sup>2</sup>) e a membrana de troca catiônica (Nafion<sup>®</sup> NR212) foram adquiridos da empresa NovoCell<sup>®</sup>. Os seguintes reagentes foram usados para realizar os experimentos: ácido nítrico concentrado (Vetec<sup>®</sup>), ácido sulfúrico concentrado (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) isopropanol (Tedia Brasil<sup>®</sup>), sulfato de sódio (Synth<sup>®</sup>) e dispersão de Nafion D-520 5% (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>). A membrana de troca aniônica (HDX 200) foi obtida da Hidrodex<sup>®</sup>. As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura.

### 4.1.2 Funcionalização do material de carbono

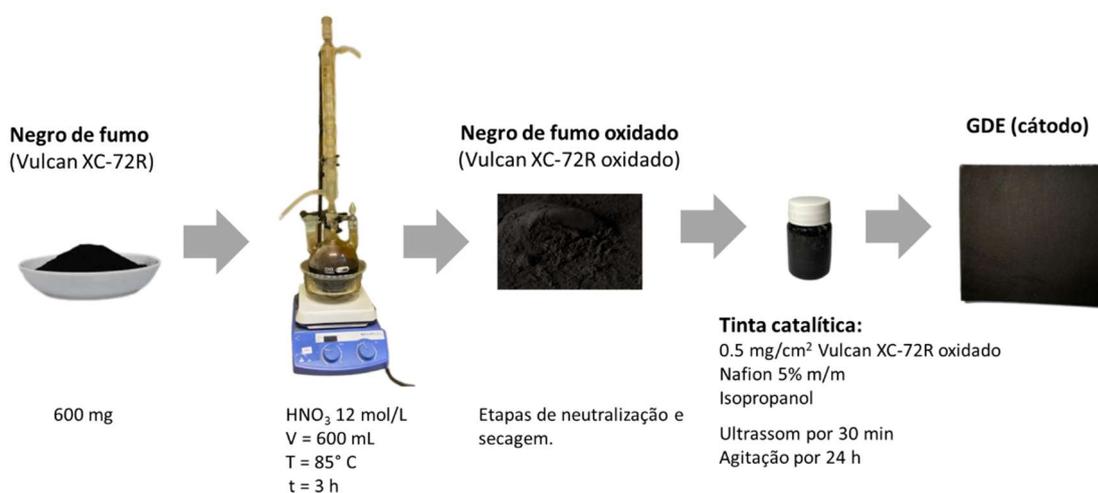
A metodologia de funcionalização do material de carbono baseou-se nos trabalhos de LI *et al.* (2022) e XIA *et al.* (2019). Como material de partida para inserção de grupos oxigenados foi escolhido um material à base de carbono (negro de fumo) em função da sua disponibilidade, baixo custo e bom desempenho na geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A funcionalização do eletrocatalisador ocorreu pela dopagem com o heteroátomo oxigênio, utilizando HNO<sub>3</sub> como oxidante. Assim, 600 mg do negro de fumo comercial (Vulcan XC-72R, NovoCell<sup>®</sup>) foram submetidos a um tratamento oxidativo com 600 mL de HNO<sub>3</sub> 12 M em um balão de fundo redondo com 3 bocas, a 85°C por 3 horas. O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento com refluxo em banho de silicone. Após a oxidação por 3 horas, o material foi diluído e centrifugado, realizando-se sucessivas lavagens com água deionizada e etanol até pH neutro. Por fim, o negro de fumo oxidado foi seco em estufa na temperatura de 100° C por 24 horas.

### 4.1.3 Preparo e aplicação da tinta eletrocatalítica no cátodo

A tinta eletrocatalítica foi preparada usando o negro de fumo oxidado, dispersão de Nafion 5% (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) e isopropanol (Tedia Brasil<sup>®</sup>). O Vulcan XC-72R

funcionalizado ( $0,5 \text{ mg C/cm}^2$ ) foi sonicado com a solução de Nafion 5% ( $0,233 \text{ mg Nafion/mg C}$ , densidade =  $0,93 \text{ g/cm}^3$ ) e 1 mL de isopropanol por 30 min. Em seguida, a tinta foi deixada em agitação por 24 horas para ser aplicada com um pincel no lado hidrofílico do GDL. Dependendo do tipo do reator, foram utilizados GDLs com áreas diferentes;  $56 \text{ cm}^2$  para o reator de fluxo convencional e  $9 \text{ cm}^2$  para o reator do tipo H. O tecido de carbono revestido (GDE) foi seco à vácuo em estufa a  $60^\circ\text{C}$  e sinterizado a  $350^\circ\text{C}$  por 40 min.

A Figura 28 apresenta uma representação esquemática do preparo e aplicação da tinta eletrocatalítica no cátodo para geração do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 28 – Preparo e aplicação da tinta eletrocatalítica para geração do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .**

## 4.1.4 Caracterização físico-química

A caracterização do negro de fumo antes e após a funcionalização com  $\text{HNO}_3$  foi realizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), dessorção a temperatura programada (TPD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise BET e termogravimetria (TG). O MEV também foi empregado para caracterizar o cátodo, antes e após a aplicação da tinta eletrocatalítica.

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, Frontier FTIR Perkin Elmer<sup>®</sup>), executada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), foi realizada para identificar os principais grupos presentes na superfície do negro de fumo e do negro de fumo oxidado. Previamente, o material foi

seco à 100°C por 24 horas para remoção da umidade residual. Para o preparo da pastilha, uma proporção padrão de cerca de 5 mg de amostra para 95 mg de KBr em grau analítico foi misturada e macerada em um cadinho inerte de água. A mistura foi prensada em preparador de pastilhas e foram realizadas 20 varreduras, em comprimentos de onda entre 4.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Por se tratar de uma amostra escura, que absorve muita radiação, a proporção de amostra foi ajustada a partir da proporção padrão até que se obtivesse um bom espectro.

A avaliação da inserção dos grupos oxigenados na amostra de negro de fumo foi avaliada pela técnica de Dessorção a Temperatura Programada (TPD), no Núcleo de Catálise (NUCAT – PEQ/COPPE/UFRJ). As análises foram conduzidas em uma unidade multiuso equipada com um detector quadrupolo em linha, modelo QUADSTAR 422 (QMS 200, BALZERS). Inicialmente, cerca de 40 mg do material foi submetido a um tratamento sob um fluxo de He (30 mL/min) a 200°C (taxa de aquecimento de 10°C/min) durante 30 min. Em seguida, a amostra foi resfriada até à temperatura ambiente mantendo a mesma vazão de He. Por fim, as amostras foram aquecidas com He (60mL/min) até 1.000°C (taxa de 10°C/min). As quantidades de CO e CO<sub>2</sub> foram monitoradas por um espectrômetro de massas acoplado a um computador para aquisição de dados. Os fragmentos de CO e CO<sub>2</sub> permitem avaliar inserção dos grupos oxigenados na amostra de negro de fumo após a funcionalização.

A análise da área específica BET foi determinada utilizando um analisador Micromeritics® TriStar II 3020 pela isoterma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>.

A análise morfológica do material de carbono e do cátodo foi realizada em microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV), modelos EVO MA10 e AURIGA 40 da ZEISS.

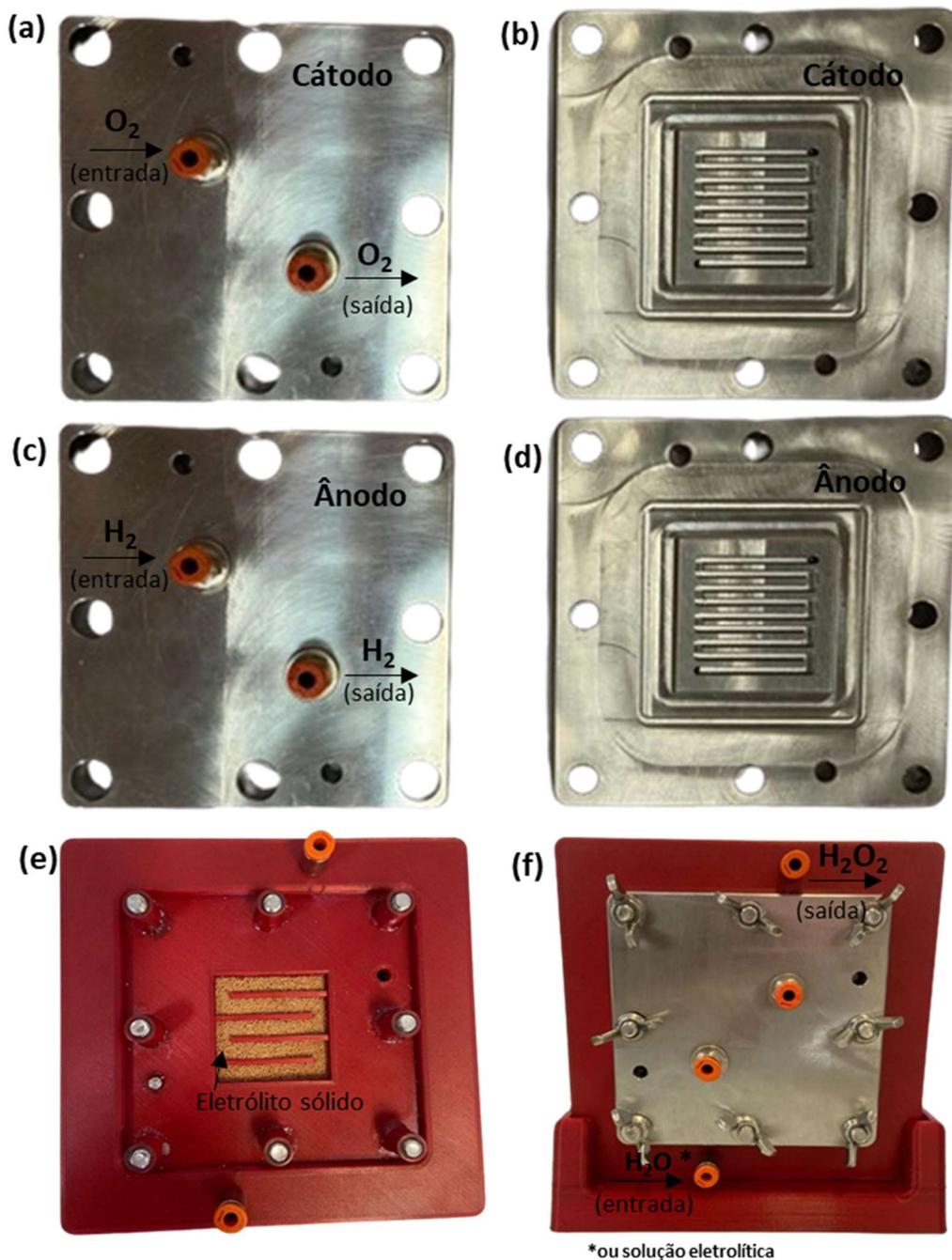
A estabilidade térmica do material antes e após a oxidação foi avaliada por análise termogravimétrica (TG), no Núcleo de Catálise (NUCAT – PEQ/COPPE/UFRJ). A análise foi feita no equipamento Hitachi STA7300 com aproximadamente 5 mg de amostra, na faixa de temperatura de 25 a 1.000°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão de N<sub>2</sub> de 40 mL/min.

## **4.1.5 Sistemas de geração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Os experimentos de eletrossíntese do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram conduzidos no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM), localizado no Centro de Excelência em Gás Natural (CEGN). Duas células eletroquímicas foram utilizadas: a célula de fluxo convencional e a célula de dois compartimentos (tipo H).

### **4.1.5.1 Célula eletroquímica de fluxo convencional**

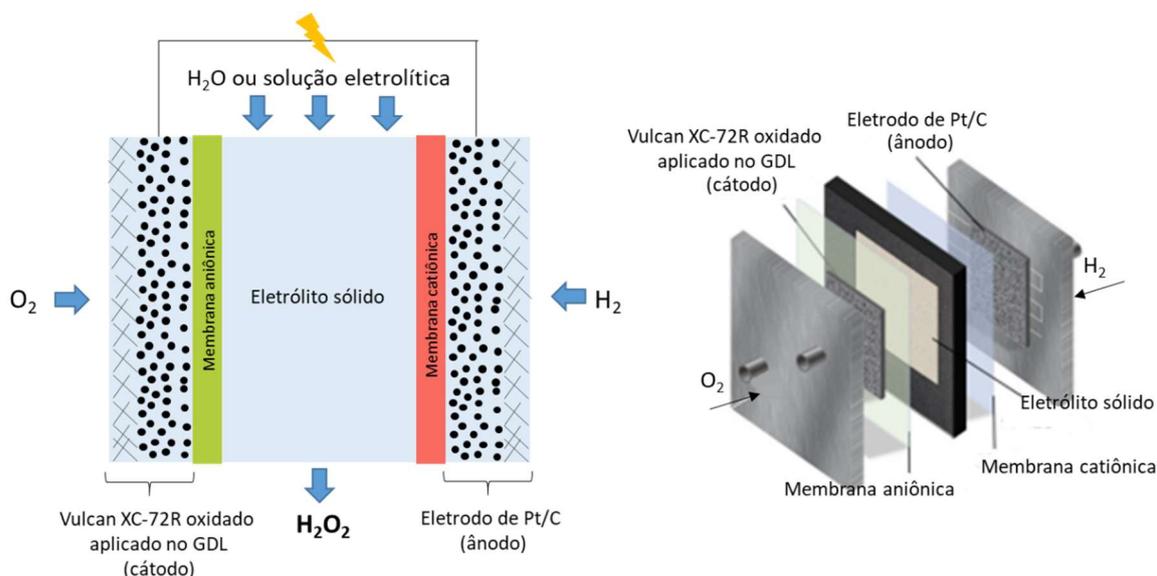
Uma célula eletroquímica de fluxo convencional foi construída para avaliar a geração contínua do peróxido de hidrogênio utilizando como referência o trabalho de XIA *et al.* (2019), conforme mostra a Figura 29.



**Figura 29 –** Imagens da célula eletroquímica de fluxo convencional para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (a,b) Vista frontal e traseira do cátodo; (c,d) Vista frontal e traseira do ânodo; (d) Compartimento central da célula preenchido com o eletrólito sólido; (e) Vista frontal da célula montada.

Os dois lados da célula continham placas de aço inoxidável de  $100 \text{ cm}^2$  como coletor de corrente com um recorte quadrado de  $9 \text{ cm}^2$  no centro para difusão dos gases  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ , respectivamente (Figura 29a-d). O cátodo era um GDE composto de um tecido de carbono ELAT 1400W de  $56 \text{ cm}^2$  com a tinta eletrocatalítica de negro de fumo funcionalizado aplicada, conforme metodologia descrita previamente na seção 4.1.3. Um

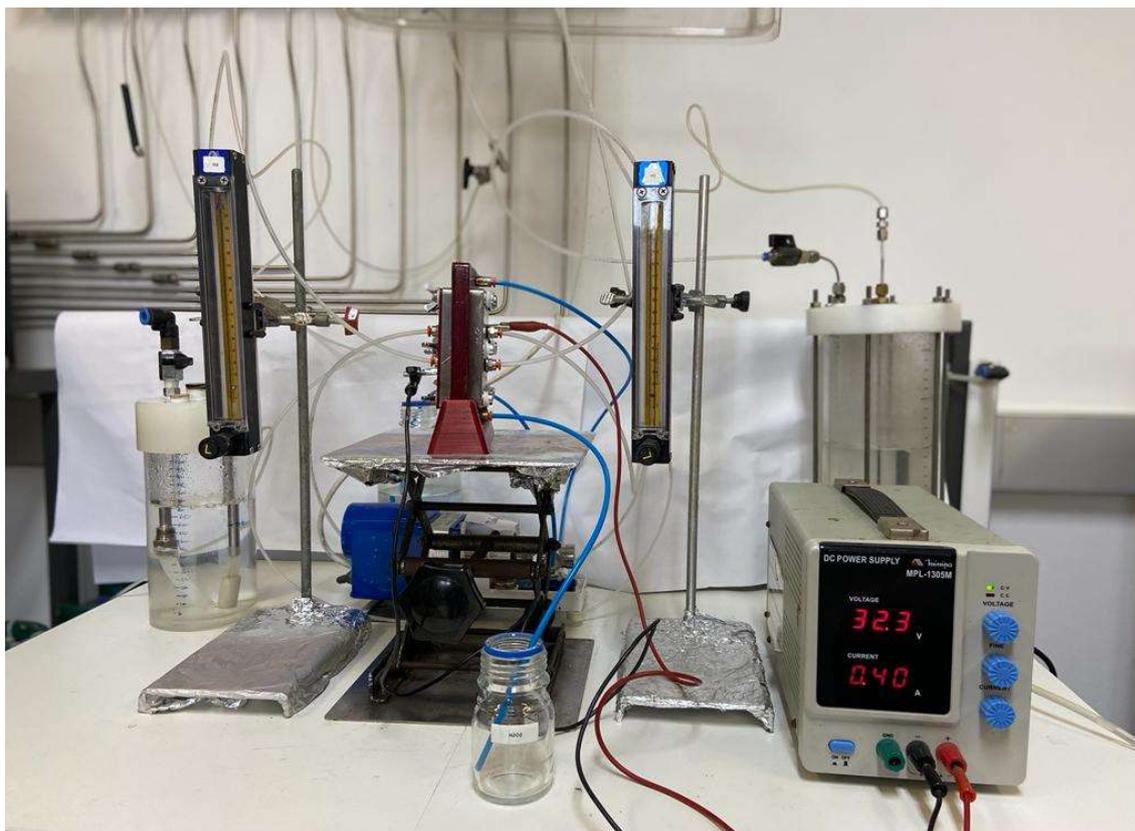
eletrodo comercial de Pt/C ( $0,46 \text{ mg Pt/cm}^2$ ) foi utilizado como ânodo ( $56 \text{ cm}^2$  de área de eletrodo). Uma membrana de troca aniônica (HDX 200, Hidrodex<sup>®</sup>) e uma membrana catiônica (Nafion<sup>®</sup> NR212) foram empregadas para troca aniônica e catiônica, respectivamente. A resina catiônica Purolite<sup>®</sup> C100 foi utilizada no compartimento central da célula como eletrólito sólido (Figura 29e). A célula foi montada de acordo com a representação esquemática mostrada na Figura 30. Por fim, a célula foi fechada com fechada com 8 parafusos de aço inoxidável (Figura 29f).



**Figura 30 – Representação esquemática da montagem da célula eletroquímica de fluxo convencional para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .**

Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.* (2020) e XIA *et al.* (2019).

O sistema contendo a célula eletroquímica de fluxo convencional está ilustrada na Figura 31. O aparato experimental é constituído por dois cilindros de gases ( $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ ), dois recipientes para umidificação de gases, dois rotômetros, uma bomba de alimentação, uma fonte, uma célula eletroquímica e um recipiente para coleta do  $\text{H}_2\text{O}_2$  formado.



**Figura 31**– Sistema usado nos experimentos de geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com a célula eletroquímica de fluxo convencional.

Para a realização dos experimentos de eletrossíntese do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , os gases  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  foram previamente umidificados e fornecidos continuamente à célula em uma vazão de 50 mL/min. A célula de fluxo contínuo foi inicialmente estabilizada por 20 minutos antes da coleta do produto líquido. Para coletar o  $\text{H}_2\text{O}_2$  formado, água deionizada na vazão de 27 mL/h foi alimentada no compartimento central da célula com auxílio de uma bomba. Além da água deionizada, também foram conduzidos testes com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  20 g/L (pH = 7) como eletrólito aquoso no compartimento central (vazão de 27 mL/h), a fim de aumentar a condutividade do meio. As eletrólises foram realizadas com auxílio de uma fonte de alimentação digital (Minipa® MPL-1305M) em densidades de corrente constantes ( $11 \text{ mA/cm}^2$ ) por 120 minutos. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  produzido ao longo do tempo foi quantificado, conforme a metodologia descrita na seção 4.1.6.

### 4.1.5.2 Célula eletroquímica de dois compartimentos (tipo H)

Os experimentos de geração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  também foram conduzidos em um reator de vidro de dois compartimentos (tipo H), conforme mostra a Figura 32. O sistema usado nestes testes é mostrado na Figura 33 e conta com: dois cilindros de gases ( $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ ), dois rotômetros, um medidor de pH, uma fonte, uma célula eletroquímica e um recipiente para amostragem do  $\text{H}_2\text{O}_2$  formado.

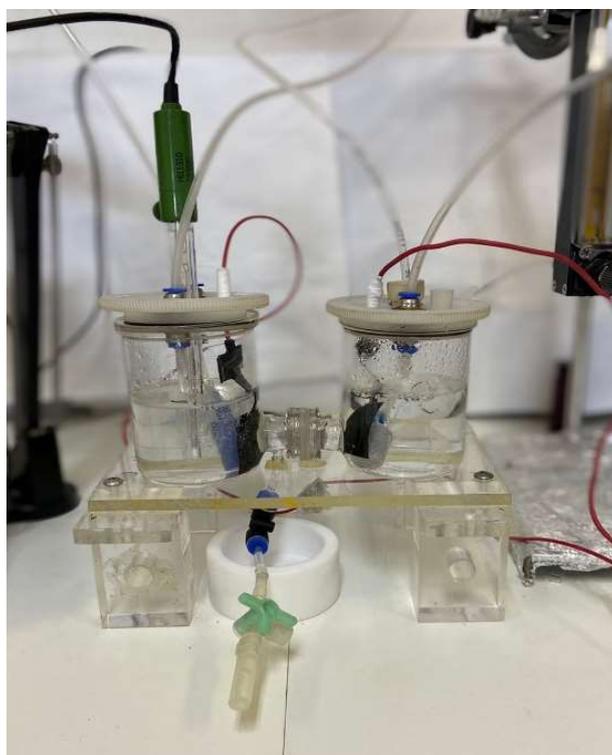


Figura 32 – Célula eletroquímica do tipo H para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 33 – Sistema usado nos experimentos de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a célula tipo H.**

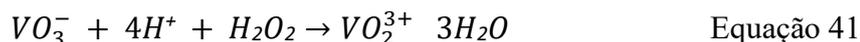
O GDE de carbono modificado (Vulcan XC-72R oxidado) e o GDE de Pt/C 0,46 mg/cm<sup>2</sup> foram utilizados como cátodo e ânodo, respectivamente. A distância entre os eletrodos foi de 5,0 cm e cada eletrodo ocupou uma área de 9,0 cm<sup>2</sup>. Dois compartimentos do reator foram separados por uma membrana trocadora de prótons (Nafion<sup>®</sup> NR212), com uma capacidade de troca iônica > 0,95 meq/g. Ambos os compartimentos foram preenchidos com 100 mL de eletrólito, sendo a solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M usada no lado catódico e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M no anódico.

Antes de realizar os experimentos, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> foram borbulhados no sistema por 20 minutos a uma vazão de 50 mL/min. A vazão dos gases foi mantida em 50 mL/min com o auxílio de rotâmetros e pH foi monitorado com o medidor multiparâmetro (Edge<sup>®</sup> Hanna, modelo HI2020-02). Para todos os ensaios, foi utilizada uma fonte de alimentação digital da Minipa<sup>®</sup> (MPL-1305M). As eletrólises foram conduzidas com densidades de corrente constantes (10, 20 e 30 mA/cm<sup>2</sup>) por 120 minutos e amostras do compartimento catódico foram coletadas ao longo do tempo para quantificação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formado.

## 4.1.6 Quantificação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Amostras do cátodo foram analisadas quanto à concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo de operação da eletrólise, tanto para a célula de fluxo convencional como para a célula de dois compartimentos (tipo H). Para medições qualitativas rápidas, as tiras de teste de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Quantofix Peroxide 100, Macherey-Nagel®) forneceram avaliações iniciais de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na faixa entre 0 e 100 mg/L.

Adicionalmente, a concentração do peróxido de hidrogênio foi analisada quantitativamente pelo método espectrofotométrico a 446 nm (OLIVEIRA *et al.*, 2001). Neste método, que tem sido amplamente utilizado pelo nosso grupo de pesquisa, a reação entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido resulta na formação do cátion peroxovanádio (Equação 41), que possui uma coloração vermelha. A absorvância máxima para a leitura do produto formado é lida em 446 nm, e é linearmente proporcional à concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Assim, foi preparada previamente uma curva de calibração relacionando concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> às absorvâncias correspondentes, medidas no espectrofotômetro Hach® DR 2000. A partir da curva de calibração, foi possível medir a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gerado nos testes realizados. Os procedimentos para este método estão descritos com mais detalhes no Apêndice B.



## 4.1.7 Avaliação da eficiência do processo e consumo de energia

Além da quantificação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gerado nos experimentos, para avaliar o desempenho do processo foi feita uma avaliação da eficiência de Faraday e do consumo energético.

A eficiência de Faraday em que o sistema gera H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, também conhecida como eficiência de corrente, é definida como a proporção de elétrons que são transferidos pelo circuito externo e são usadas na produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 42).

$$EF (\%) = \frac{2.C_p.V.F}{I.t} . 100$$

Equação 42

Onde,

- $C_p$  = concentração de  $H_2O_2$  (mol/L);
- $V$  = volume do eletrólito (L);
- $F$  = constante de Faraday (96.485 C/mol);
- $I$  = corrente aplicada durante a reação (A);
- $t$  = tempo de reação (s).

O consumo energético (CE) da geração de  $H_2O_2$  foi calculado usando a Equação 43.

$$CE (\text{kWh/kg}) = 1000 . \frac{E.I.t}{V.C_p}$$

Equação 43

Onde,

- $E$  = potencial da célula (V);
- $I$  = corrente aplicada durante a reação (A);
- $t$  = tempo (h);
- $V$  = volume do eletrólito (L);
- $C_p$  = concentração de  $H_2O_2$  (mg/L).

## 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.2.1 Caracterização físico-química

A influência do processo de oxidação no negro de fumo Vulcan XC-72R foi avaliada quanto às diferentes propriedades. A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para identificar os principais grupos presentes na superfície do negro de fumo antes e após o tratamento com  $\text{HNO}_3$  (Figura 34).

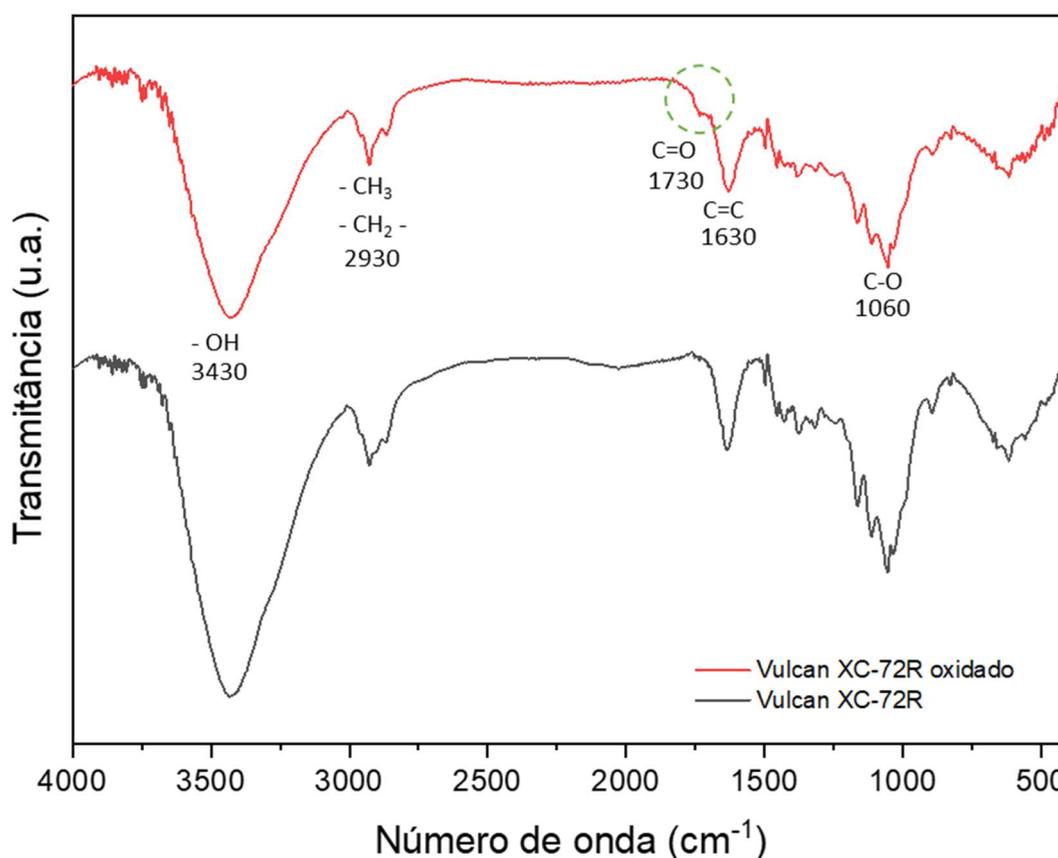
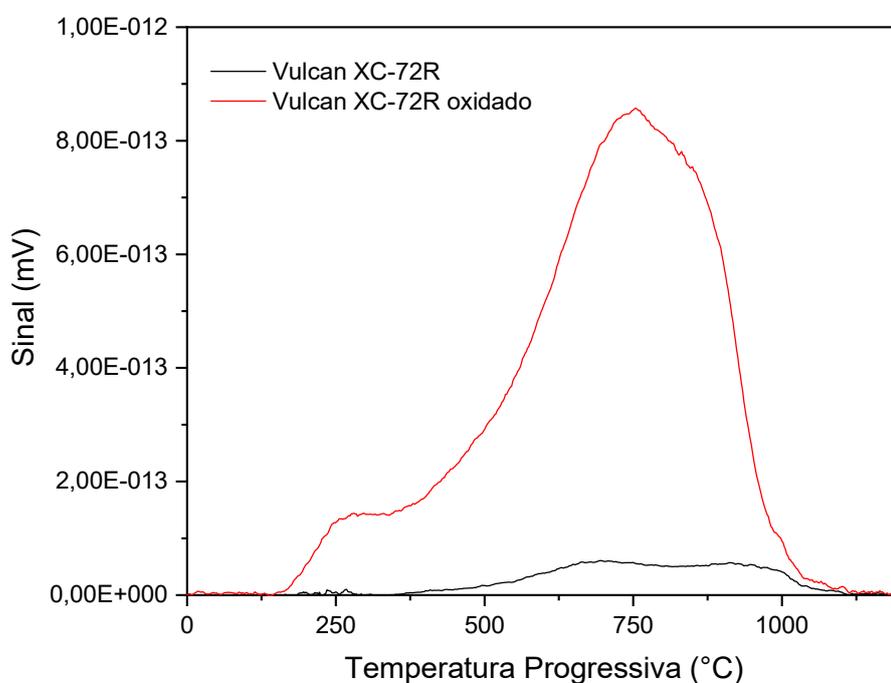


Figura 34 – Espectro de FTIR para o negro de fumo antes e após a oxidação.

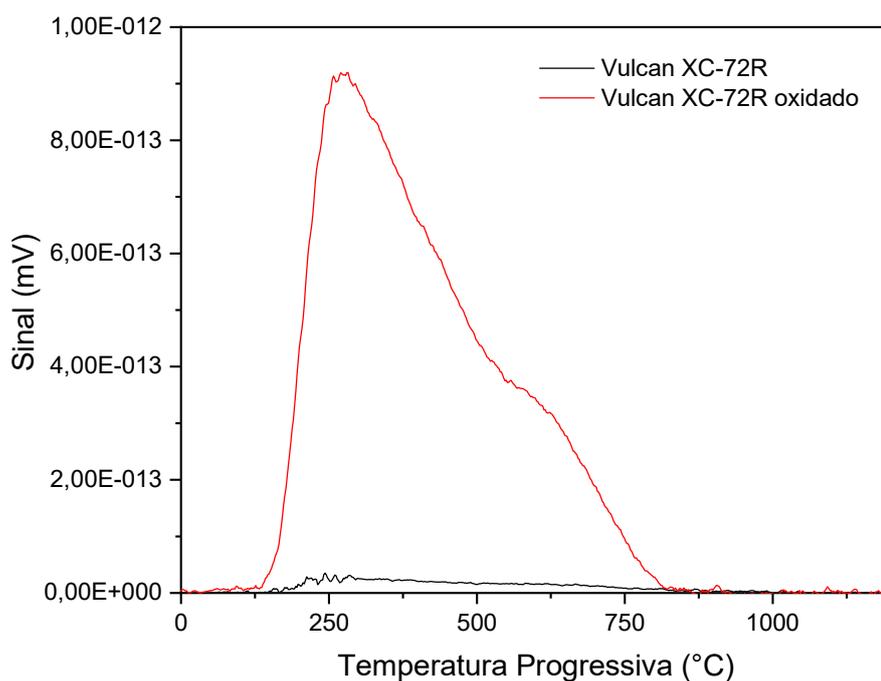
Não foram observadas diferenças significativas nos espectros de FTIR antes e após a oxidação, pois o material original já apresentava grupamentos superficiais contendo oxigênio (Figura 34). Em ambas as amostras, as bandas de absorção características são: grupos hidroxílicos (OH) em cerca de 3.430  $\text{cm}^{-1}$ , metileno (CH) em aproximadamente 2.930  $\text{cm}^{-1}$ , vibrações típicas das ligações duplas (C=C) em 1.630  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup> e estiramento de C-O em  $1.060\text{ cm}^{-1}$ . Após a oxidação, o espectro do negro de fumo oxidado exibiu uma nova banda em  $1.730\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento de grupos carbonílicos e carboxílicos (C=O).

Análises de TPD também foram realizadas para avaliar a inserção de espécies oxigenadas na superfície do Vulcan XC-72R originadas durante os tratamentos de oxidação. Esta análise se baseia no fato de que os grupamentos contendo oxigênio, quando submetidos a temperaturas elevadas, se decompõem, liberando CO e CO<sub>2</sub>. As Figura 35 e Figura 36 apresentam, respectivamente, a evolução das massas de CO e CO<sub>2</sub>, em atmosfera inerte, até 1.250°C.



**Figura 35 – Evolução de CO em experimentos de TPD das amostras de Vulcan XC-75R antes e após a oxidação. (Atmosfera inerte).**



**Figura 36 – Evolução de CO<sub>2</sub> em experimentos de TPD das amostras de Vulcan XC-72R antes e após a oxidação.**  
(Atmosfera inerte).

Conforme observado anteriormente nos resultados da análise de FTIR, o material original (Vulcan XC-72R) já contém uma quantidade de grupos oxigenados, que são derivados principalmente do contato com a atmosfera. Pelos experimentos de TPD em atmosfera inerte, percebe-se um aumento significativo da área sob a curva de evolução das massas de CO e CO<sub>2</sub> após o tratamento com HNO<sub>3</sub>, devido à intensificação dos grupos oxigenados na superfície do material.

Na curva de evolução do CO (Figura 35), a decomposição ocorre em temperaturas mais elevadas, o que pode ser atribuído aos grupos oxigenados que possuem maior estabilidade, estando mais fortemente ligados à superfície, e que geralmente possuem uma natureza neutra ou básica (MOREIRA, 2004; PÉREZ-RODRÍGUEZ; PASTOR; LÁZARO, 2018). Por sua vez, a liberação de CO<sub>2</sub> ocorre em temperaturas mais baixas (Figura 36), indicando que os grupos ácidos estão mais fracamente ligados à superfície (MOREIRA, 2004; PÉREZ-RODRÍGUEZ; PASTOR; LÁZARO, 2018).

A Tabela 7 apresenta as quantidades totais de CO e CO<sub>2</sub> desorvidos, em  $\mu\text{mol}$  por massa de amostra, obtidas a partir da integração dos perfis TPD versus tempo. Como o sinal do CO<sub>2</sub> contribui em 10% na intensidade do CO, o sinal relativo ao CO<sub>2</sub> foi descontado na quantificação do CO, para obtenção de um valor mais preciso.

**Tabela 7 – Análise quantitativa da dessorção das espécies de CO e CO<sub>2</sub> obtidas para as amostras de Vulcan XC-72R e Vulcan XC-72R oxidado.**

Amostra	CO ( $\mu\text{mol/g}$ )	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )
Vulcan XC-72R	11.071	90
Vulcan XC-72R oxidado	140.441	2.402

A análise quantitativa da liberação das espécies de CO e CO<sub>2</sub> confirmou o grande aumento de grupos oxigenados na superfície do negro de fumo após a oxidação, mostrando que a funcionalização com HNO<sub>3</sub> foi eficaz. O tratamento químico oxida a estrutura aromática do carbono, aumentando assim o teor de grupos oxigenados e favorecendo a formação de uma superfície mais hidrofílica (MORAES *et al.*, 2016). Esta modificação na superfície pode resultar em altas atividades catalíticas para a reação de redução do oxigênio (RRO) via 2 elétrons, favorecendo a formação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como já relatado na literatura (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011; XIA *et al.*, 2019).

A influência da oxidação nas propriedades texturais do Vulcan XC-72R foi investigada pela isoterma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>. A Figura 37 apresenta a isoterma BET do material antes e após a modificação, enquanto a Tabela 8 mostra os valores para área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume total de poros ( $V_{\text{T}}$ ) e tamanho médio de poros ( $D_{\text{p}}$ ).

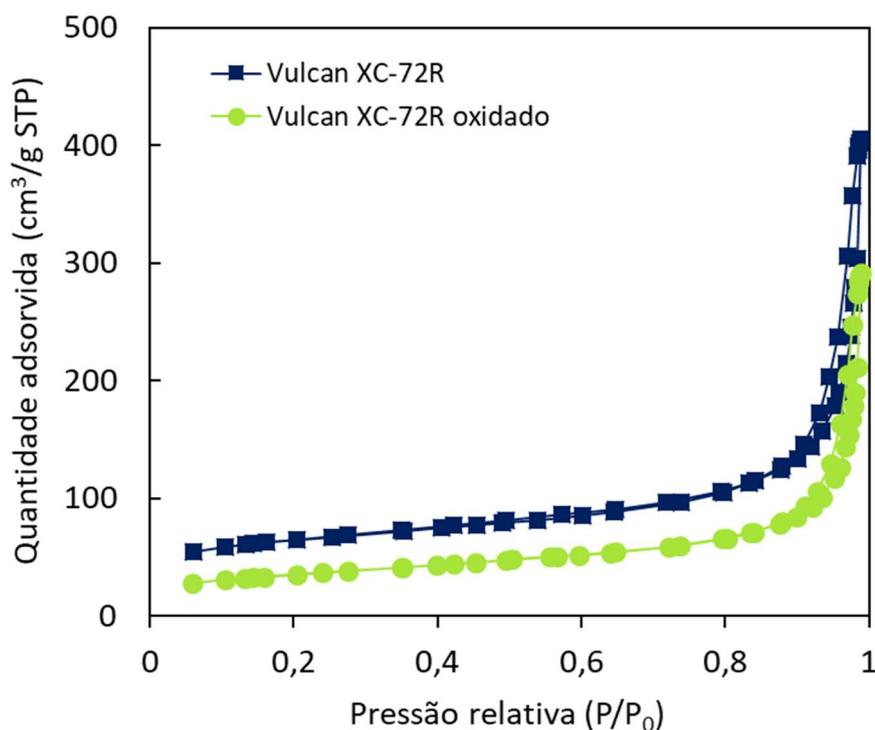


Figura 37 – Isothermas BET das amostras de Vulcan XC-72R antes e após oxidação.

Tabela 8 – Parâmetros texturais das amostras de negro de fumo antes e após funcionalização.

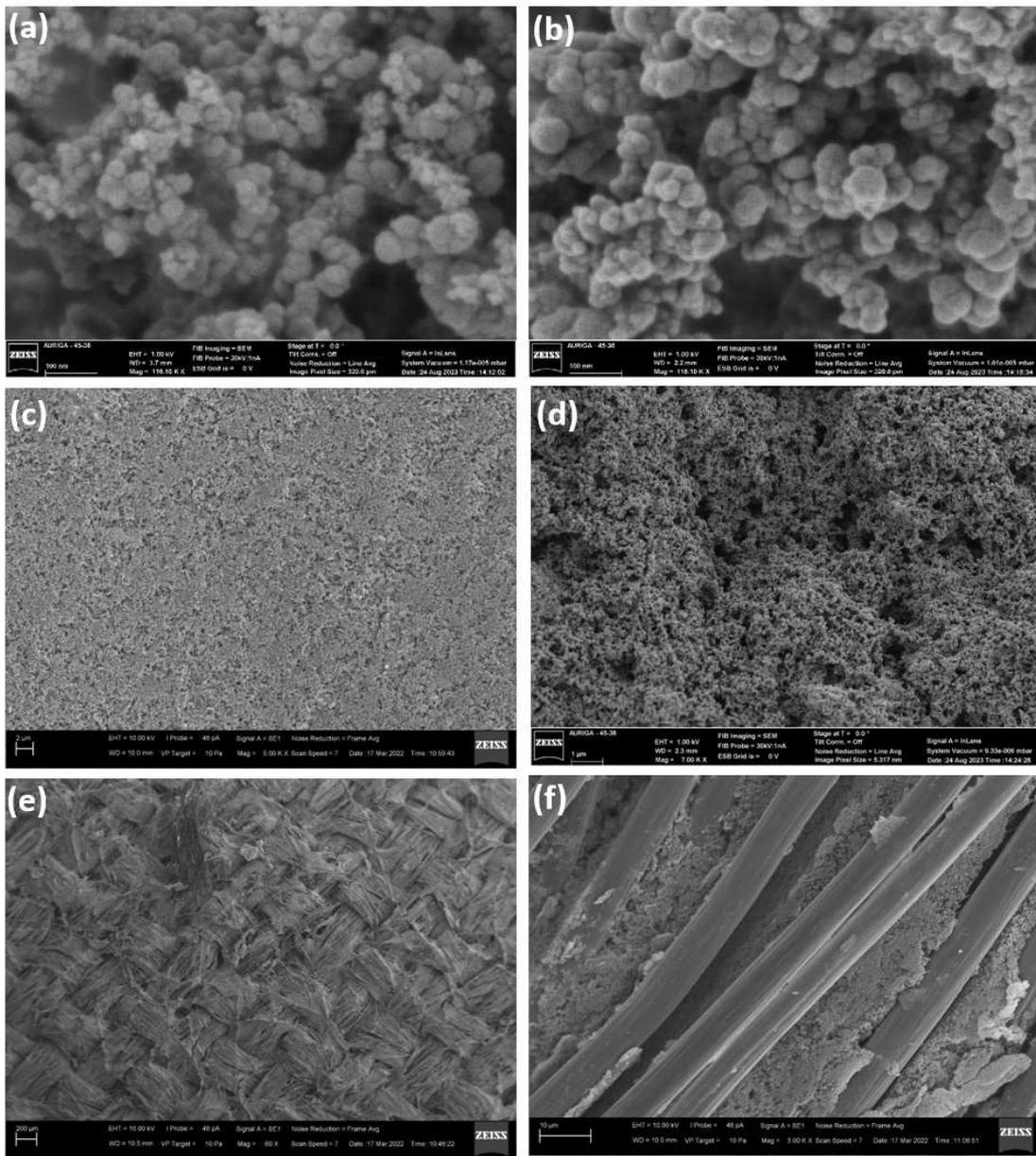
Amostra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_T$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ (nm)
Vulcan XC-72R	225,34	0,29	5,22
Vulcan XC-72R oxidado	124,59	0,19	6,29

$S_{BET}$  = área específica (calculada pelo método BET),  $V_T$  = Volume total de poros em  $P/P_0 = 0,96$ ,  $D_p$  = diâmetro médio de poros (método BET).

O material escolhido para funcionalização (Vulcan XC-72R) apresenta uma estrutura altamente porosa ( $S_{BET} = 225,34 m^2/g$ ,  $V_T = 0,29 cm^3/g$ ). Após a funcionalização química, foi evidenciada uma diminuição da área específica ( $S_{BET} = 124,59 m^2/g$ ,  $V_T = 0,19 cm^3/g$ ), indicando uma alteração na estrutura do carbono e a inserção de grupos funcionais contendo oxigênio. De acordo com a literatura (PÉREZ-RODRÍGUEZ; PASTOR; LÁZARO, 2018; SENTHIL KUMAR *et al.*, 2010; XIA *et al.*, 2019), a introdução de defeitos pelo processo de oxidação pode levar a um colapso na estrutura dos poros do material original, diminuindo a área específica BET. No entanto, já foi observado que a área específica não desempenha um fator crítico no aumento da atividade catalítica para geração do  $H_2O_2$ , uma vez que esta deve-se principalmente ao aumento da densidade de sítios catalíticos ativos (XIA *et al.*, 2019). Além disso, também pode ser

observado pela Tabela 8 que o tamanho médio de poros aumentou de 5,22 nm para o Vulcan XC-72R para 6,29 nm para a amostra oxidada.

A Figura 38 mostra as fotomicrografias das amostras de negro de fumo e do cátodo (GDE) usado na produção do  $H_2O_2$ . O GDE é constituído por tecido de carbono, uma camada superior microporosa de nanopartículas de carbono e polímero PTFE (Teflon<sup>®</sup>). O PTFE torna o GDE hidrofóbico para impedir a passagem de água ou eletrólito para o lado da difusão de gás. Sobre esta camada, é depositada a tinta de eletrocatalisador, com o negro de fumo oxidado.



**Figura 38 – Fotomicrografias das amostras de fumo e do cátodo (GDE) usado na produção do  $H_2O_2$ .**

(a) Vulcan XC-72R na magnificação de 116.000x, (b) Vulcan XC-72R oxidado na magnificação de 116.000x, (c) Superfície hidrofílica do GDL puro (tecido de carbono ELAT1400W) com magnificação de 5.000x, (d) Superfície hidrofílica do GDL (tecido de carbono ELAT1400W) com tinta eletrocatalítica, magnificação de 5.000x, (e) e (f) Superfície hidrofóbica do GDL com magnificações de 60x e 3.000x, respectivamente.

A Figura 38a-b apresenta, respectivamente, a caracterização morfológica do Vulcan XC-72R antes e após a oxidação. Os resultados mostram que não há diferenças significativas na morfologia do material após a funcionalização, sendo observados em ambas as amostras partículas esféricas agregadas. É possível verificar também a alta porosidade do material.

Imagens de MEV foram obtidas com o GDE, tecido de carbono ELAT1400W com a tinta de eletrocatalisador depositada, para expressar o contraste na estrutura e porosidade entre os diferentes lados do eletrodo (Figura 38d-f). A superfície hidrofílica do tecido de carbono puro e com a tinta aplicada exibe uma estrutura diferente do lado oposto do material, que é hidrofóbico. A Figura 38c mostra a camada superior microporosa do GDL, sobre a qual a tinta eletrocatalítica é aplicada. A camada catalítica do GDE (Figura 38d), que é altamente porosa, favorece a rápida difusão do  $O_2$  e leva a um aumento na densidade de corrente catalítica. A Figura 38e-f apresenta a camada inferior do GDE com ampliações de 60x e 3.000x, onde é possível visualizar os fios do tecido de carbono revestidos com PTFE (Figura 38f).

O efeito da funcionalização com  $HNO_3$  na estabilidade térmica do material foi avaliado pelas curvas de gravimetria (TG) e pelas curvas de derivada (DTG), conforme mostrado na Figura 39.

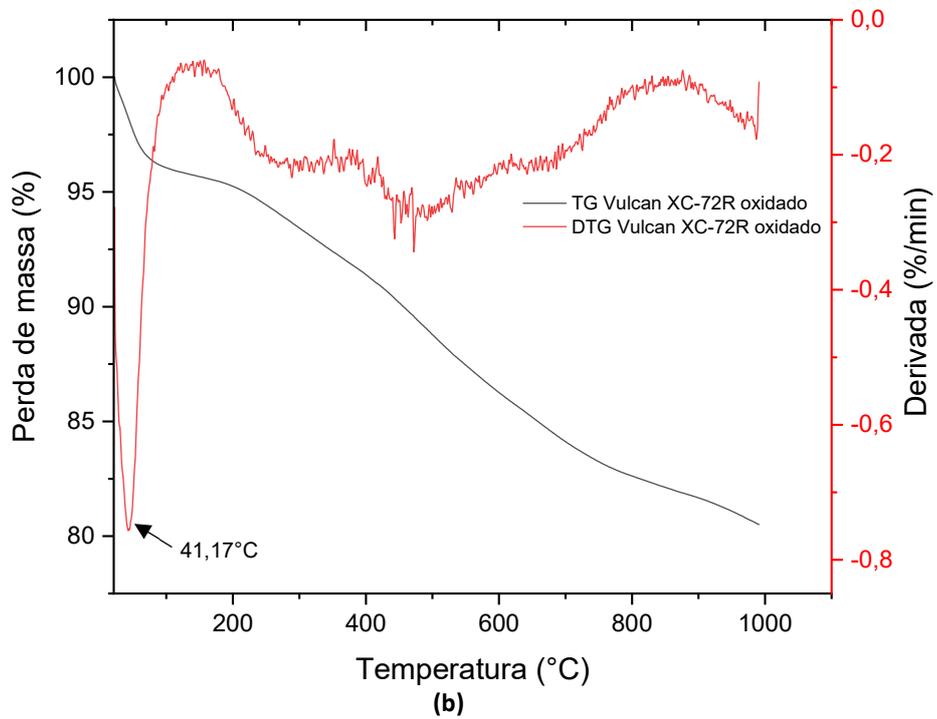
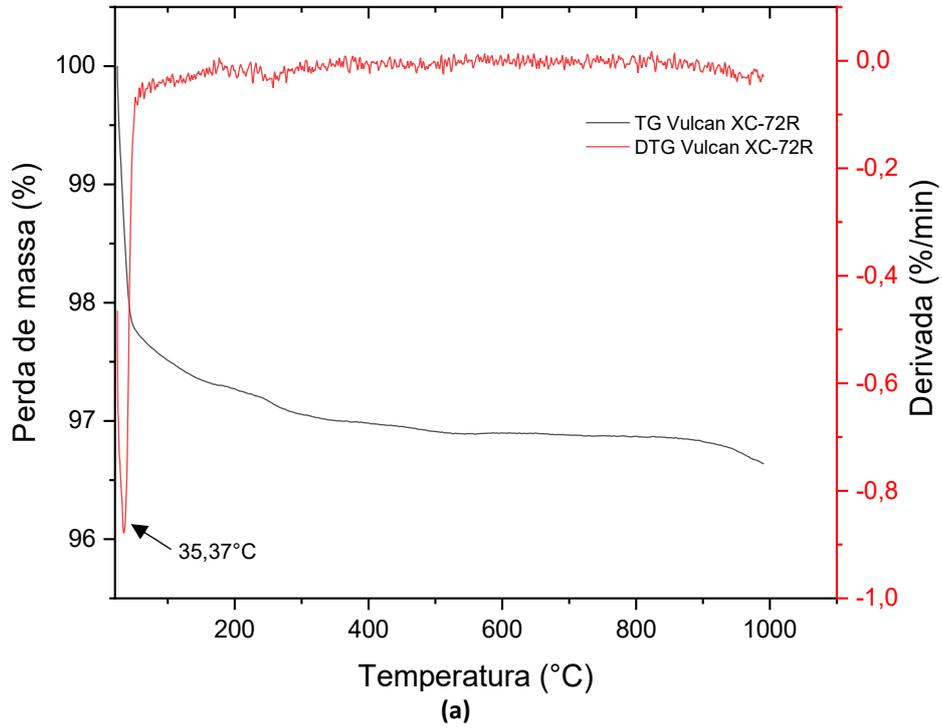
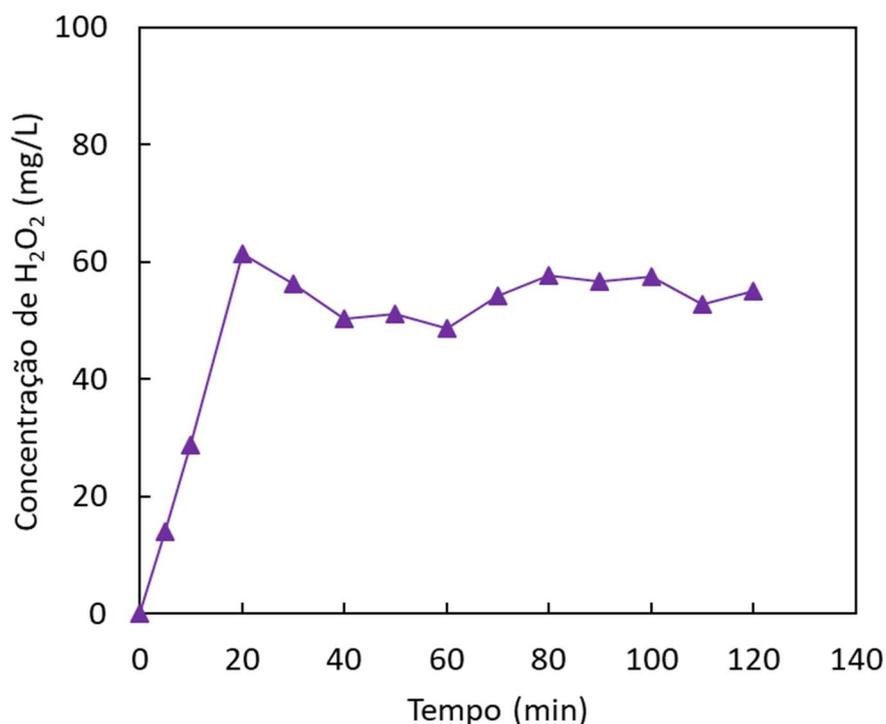


Figura 39 – Curvas de perda de massa (TG) e da derivada (DTG) para o (a) Vulcan XC-72 R e (b) Vulcan XC-72R oxidado.

Pode ser observado que o Vulcan XC-72R apresenta maior estabilidade térmica, com 2,5% de perda de massa até os 100°C (pico de DTG em 35,37°C), correspondendo à volatilização das moléculas de água adsorvidas na superfície do material. A análise termogravimétrica do Vulcan XC-72R oxidado demonstrou que houve uma modificação do material com diminuição da sua estabilidade térmica após a funcionalização, sendo verificada uma perda total de massa de cerca 19,5%, enquanto o Vulcan XC-72R apresentou uma perda total de 3,4%. Este resultado indica que a funcionalização deixou o negro de fumo mais suscetível à queima, o que já era esperado devido a maior quantidade de oxigênio no material após a oxidação. Assim, além da perda de massa relacionada à perda de água (4%), na Figura 39b também foi observada uma perda de massa que deve estar relacionada à decomposição dos grupamentos oxigenados formados na superfície do carbono, instáveis em altas temperaturas.

## **4.2.2 Geração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na célula eletroquímica de fluxo convencional**

As eletrólises na célula eletroquímica de fluxo foram conduzidas com o objetivo de avaliar a geração contínua do peróxido de hidrogênio e sua possível integração com a geração de hidrogênio por eletrodiálise. Nesse caso, água deionizada foi alimentada ao compartimento central da célula, contendo a resina catiônica, para coletar o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formado. A Figura 40 apresenta a evolução na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o tempo sob as seguintes condições de operação: densidade de corrente constante de 11 mA/cm<sup>2</sup>, vazões de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> de 50 mL/min e vazão de água deionizada de 27mL/h.



**Figura 40 – Eletrogeração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na célula eletroquímica de fluxo convencional.**  
(Densidade de corrente = 11 mA/cm<sup>2</sup>, vazões de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> = 50 mL/min; vazão de água deionizada = 27 mL/h).

Em relação aos resultados expressos na Figura 40, pode-se observar que há um aumento linear na concentração de peróxido de hidrogênio gerada nos 20 minutos iniciais. Após aproximadamente 40 minutos, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parece estabilizar em aproximadamente 54 ± 3 mg/L. Esta estabilização está relacionada à ocorrência de reações paralelas, como a auto decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no seio da solução (Equação 44) e a redução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para H<sub>2</sub>O no cátodo (Equação 45) (CORDEIRO-JUNIOR *et al.*, 2022).



XIA *et al.* (2019), usando a mesma configuração da célula e condições de operação similares, relataram atingir 200 mA/cm<sup>2</sup> de densidade de corrente, produzindo soluções de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em concentrações de até 200.000 mg/L com alta eficiência (90%). O desempenho foi bem superior ao obtido no presente estudo, que apresentou baixas concentrações de produto e baixa eficiência.

Apesar de ser possível observar a geração de  $H_2O_2$ , ao longo dos experimentos foram encontradas limitações no projeto da célula de fluxo convencional, as quais impossibilitaram a variação das condições experimentais pela realização de novos testes. Tais entraves são mostrados nas imagens do Apêndice C e relatados a seguir:

- O material em que a placa do compartimento central da célula foi confeccionada por impressão 3D consistia no PETG (Polietileno Tereftalato Glicol), que possuía uma estrutura porosa, resultando em vazamentos de água pelos espaços vazios da própria placa. Assim, foi feita uma tentativa de impermeabilização da placa com um tipo de verniz (goma laca indiana). No entanto, no decorrer dos experimentos, esse verniz foi solubilizando e sendo coletado junto com o  $H_2O_2$  formado, o que impedia a quantificação do  $H_2O_2$  pelo método colorimétrico.
- No *design* em que a célula foi construída, os parafusos de metal ficavam em contato com as placas de aço inoxidável energizadas (lado do cátodo e do ânodo), causando curto-circuito e danificando os eletrodos e as membranas. Para tentar resolver essa limitação, os parafusos foram recobertos com material isolante.
- Com os parafusos recobertos, não foi possível atingir valores de densidade de corrente superiores a  $11 \text{ mA/cm}^2$  usando água deionizada na alimentação da célula, apesar dessa configuração ter sido relatada na literatura (XIA *et al.*, 2019). Isto pode ser atribuído à alta resistência elétrica apresentada pela célula, dificultando a passagem de corrente pelo circuito elétrico.

Tendo em vista as barreiras encontradas na condução dos experimentos neste tipo de célula, que requerem melhorias no seu *design* para possibilitar a operação do sistema, optou-se por conduzir os testes de geração de  $H_2O_2$  *in situ* em uma célula eletroquímica com outra configuração (tipo H). Cabe destacar que diferente da célula eletroquímica de fluxo convencional, que possibilita a geração contínua de  $H_2O_2$  e configuração compacta, a célula do tipo H opera com maior espaçamento entre os eletrodos e necessita de recirculação para o tanque de alimentação, aumentando o tamanho do equipamento. Entretanto, os resultados obtidos servem para avaliar a viabilidade técnica da geração de peróxido *in situ*, assim como a sua integração com a geração de hidrogênio por

eletrodiálise. Os resultados dos testes conduzidos nesta célula são discutidos na seção 4.2.3.

### 4.2.3 Geração do $\text{H}_2\text{O}_2$ na célula eletroquímica de dois compartimentos (tipo H)

Os experimentos de eletrossíntese do peróxido de hidrogênio *in situ* foram realizados no modo corrente constante. Foram aplicadas densidades de correntes constantes de 10, 20 e 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$  durante 120 minutos e a geração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi avaliada retirando alíquotas do lado do cátodo, conforme já descrito na seção experimental 4.1.6. Os testes foram conduzidos com vazões iguais de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  (50 mL/h), usando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M como soluções eletrolíticas nos compartimentos catódico e anódico, respectivamente. A Figura 41 demonstra a evolução da concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o tempo, para diferentes densidades de corrente.

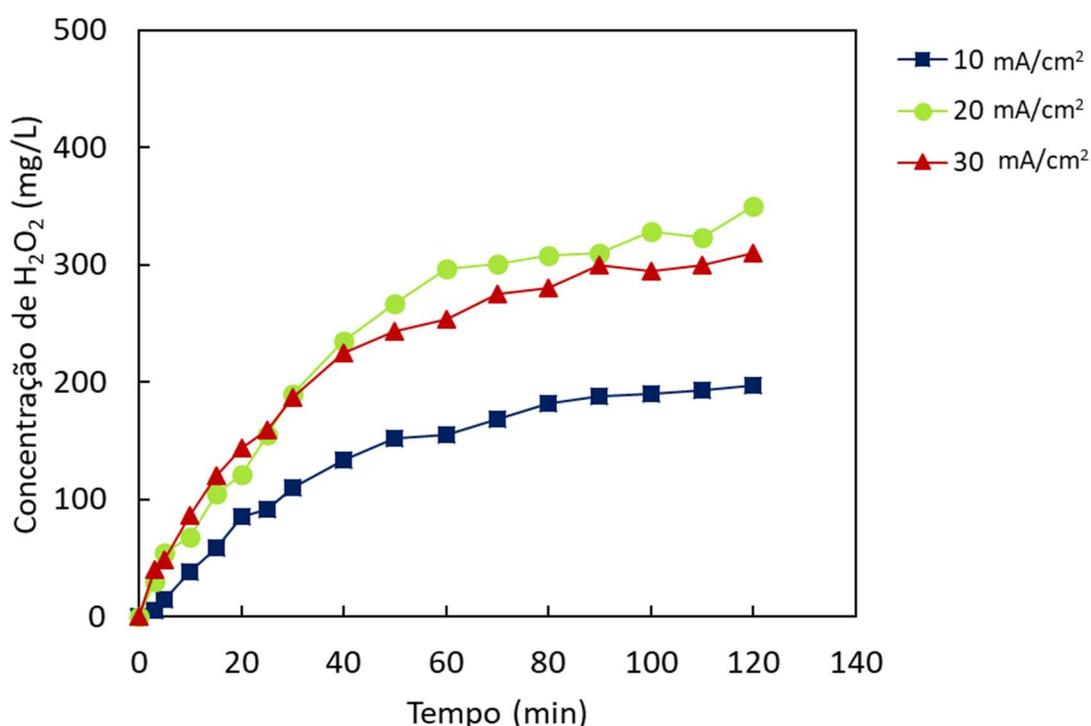
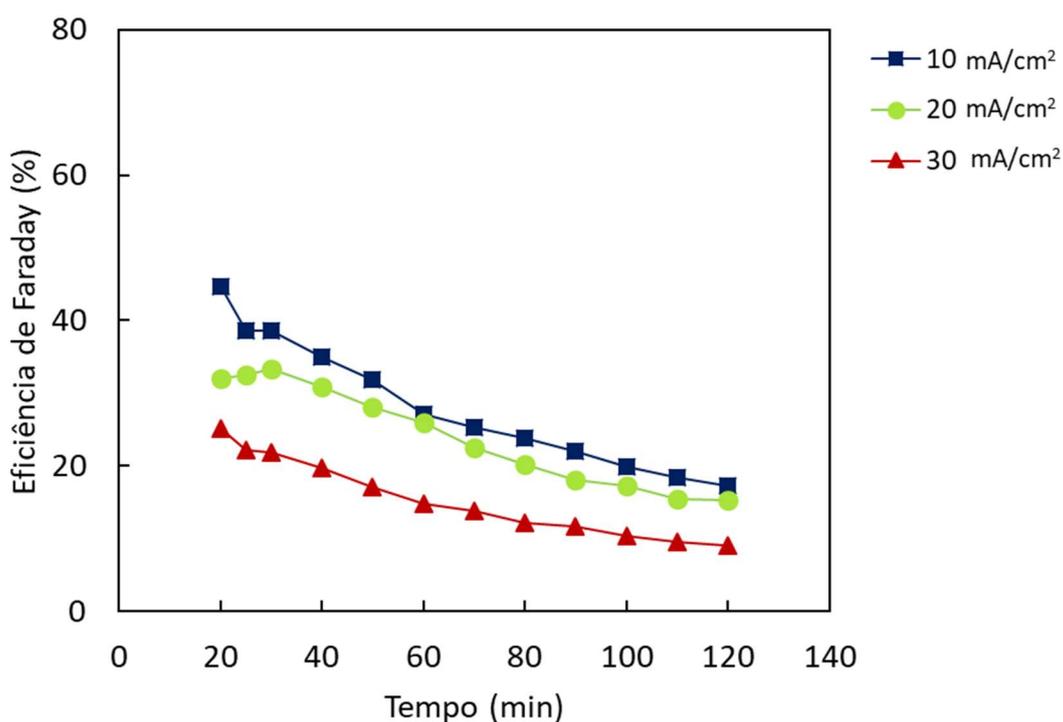


Figura 41 – Eletrogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na célula tipo H em diferentes densidades de corrente. (Vazões de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  = 50 mL/min; eletrólito no lado do cátodo =  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M; eletrólito no lado do ânodo =  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M; área do cátodo = 9  $\text{cm}^2$ ).

Decorridos aproximadamente 60 minutos desde o início do experimento, foi possível perceber o início da estabilização da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo de operação devido à ocorrência de reações paralelas, conforme já relatado nas seções 2.1.3 e 4.2.2. Ademais, como esperado, o aumento na densidade de corrente aplicada durante a eletrólise acarreta um aumento na produção de  $H_2O_2$ . No entanto, na densidade de corrente de  $30\text{ mA/cm}^2$  observou-se um decréscimo na geração de  $H_2O_2$ , indicando que o número de elétrons injetados no sistema possa ter promovido a reação de redução do oxigênio via 4 elétrons, levando à produção de  $H_2O$ , ou a ocorrência de reações competitivas mais intensas. A aplicação da densidade de corrente de  $20\text{ mA/cm}^2$  levou à maior concentração de peróxido de hidrogênio, sendo obtida a concentração máxima de  $350\text{ mg/L}$  em 120 minutos.

Além da concentração de  $H_2O_2$ , outro importante parâmetro avaliado é a eficiência de Faraday (EF), cujos resultados são expressos na Figura 42.



**Figura 42 – Eficiência de Faraday para diferentes densidades de corrente em função do tempo de operação.**  
 (Vazões de  $O_2$  e  $H_2$  =  $50\text{ mL/min}$ ; eletrólito no lado do cátodo =  $Na_2SO_4\ 0,5\text{ M}$ ; eletrólito no lado do ânodo =  $H_2SO_4\ 0,1\text{ M}$ ; área do cátodo =  $9\text{ cm}^2$ ).

A análise dos resultados apresentados na Figura 42 mostra que à medida que a densidade de corrente aplicada aumenta, a eficiência em que os elétrons que são transferidos pelo circuito externo e são usados na produção do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diminui. Os valores de EF obtidos após 120 min de experimento para as densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA/cm<sup>2</sup> foram de, respectivamente, 17, 15 e 9%. Este resultado corrobora com o fato das concentrações máximas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> geradas com as aplicações de densidades de corrente de 20 e 30 mA/cm<sup>2</sup> terem sido similares, com uma diferença de apenas 11% entre os valores, apesar da corrente ter aumentado consideravelmente.

Esta diminuição na eficiência com o aumento da densidade de corrente é ocasionada porque parte da corrente estava sendo usada para promover reações colaterais ou levando à decomposição do próprio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formado no seio da solução. A eletrólise no lado catódico na presença de gás oxigênio está relacionada à reação de redução de O<sub>2</sub> via 2 elétrons com a formação de peróxido de hidrogênio, mas a reação de redução do O<sub>2</sub> para H<sub>2</sub>O (via 4 elétrons) e a reação de evolução de H<sub>2</sub> também podem ocorrer (BARROS *et al.*, 2015; YAMANAKA; MURAYAMA, 2008). A evolução significativa de gás no compartimento catódico com o aumento da densidade de corrente foi visível durante a realização dos experimentos.

Reação de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no seio da solução:



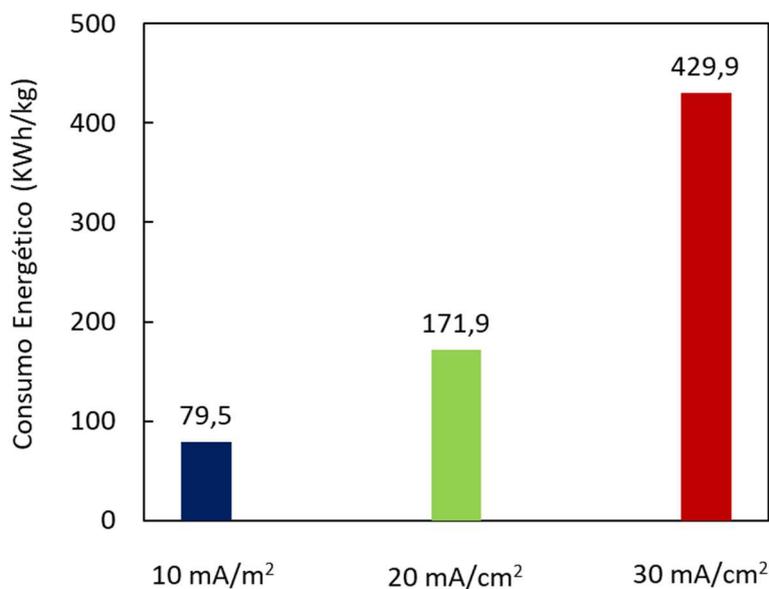
Redução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no cátodo:



Reação de formação de H<sub>2</sub>:



Além da eficiência de corrente, outro parâmetro importante a ser avaliado na geração do peróxido de hidrogênio *in situ* é o consumo de energia. A Figura 43 compara o consumo energético obtido para cada densidade de corrente (10, 20 e 30 mA/cm<sup>2</sup>).



**Figura 43 – Consumo de energia para diferentes densidades de corrente.**  
 (Vazões de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> = 50 mL/min; eletrólito no lado do cátodo = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M; eletrólito no lado do ânodo = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M; área do cátodo = 9 cm<sup>2</sup>).

Com o exame da Figura 43, constata-se que, invariavelmente, observou-se o aumento do consumo energético com o aumento da densidade de corrente. Portanto, as melhores densidades de corrente avaliadas neste estudo seriam a de 10 e 20 mA/cm<sup>2</sup>, uma vez que as concentrações finais obtidas nos 120 minutos de eletrólise foram de 196,7 e 350,0 mg/L, eficiência de corrente de 17 e 15%, bem como consumo energético de 79,5 e 171,9 kWh/kg, respectivamente.

Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura para células com a mesma configuração. Usando uma célula tipo H, YAMANAKA; MURAYAMA (2008) produziram soluções de peróxido de hidrogênio em concentrações de 678 mg/L em densidade de corrente de 21,1 mA/cm<sup>2</sup>, com eficiência de 15,9%. A baixa eficiência para este tipo de célula está relacionada ao acúmulo do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formado pela reação de redução do oxigênio no lado do cátodo, o que acaba favorecendo sua decomposição. Conforme já relatado na fundamentação teórica desta tese, o design da célula tipo H não é representativo para aplicações em larga escala, pois não possibilita uma produção eletroquímica econômica e estável. Entretanto, os experimentos realizados nessa célula possibilitam avaliar, de forma conservadora, a eficiência de produção de peróxido de hidrogênio e a demanda de energia associada, possibilitando uma análise preliminar da viabilidade econômica e técnica do processo integrado proposto.

## 4.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

O capítulo 4 contemplou a avaliação da geração de peróxido de hidrogênio *in situ* a partir da reação de redução do oxigênio via 2 elétrons. Assim, foram realizadas a funcionalização e a caracterização do eletrocatalisador, bem como sua deposição no eletrodo de difusão gasosa (GDE), usado como cátodo na eletrossíntese do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O desempenho do material foi avaliado em dois tipos de células eletroquímicas: a célula de fluxo convencional e a célula de dois compartimentos (tipo H). A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O tratamento do Vulcan XC-72R com HNO<sub>3</sub> foi eficaz, uma vez que as caracterizações físico-químicas indicaram uma intensificação dos grupos oxigenados na superfície do material. As principais vantagens dessa funcionalização estão relacionadas ao aumento da condutividade elétrica e da atividade eletrocatalítica para a reação de redução do oxigênio via 2 elétrons, favorecendo a formação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Tanto a célula de fluxo convencional como a célula tipo H foram capazes de gerar o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ*. Todavia, foram encontradas algumas limitações no projeto da célula de fluxo, o que requer melhorias no seu *design* para possibilitar a execução de novos experimentos em condições operacionais diversificadas.
- Na célula eletroquímica de dois compartimentos (tipo H) foi possível avaliar a eletrossíntese do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA/cm<sup>2</sup>. Dentre as densidades de corrente avaliadas, as que apresentaram melhor desempenho foram as de 10 e 20 mA/cm<sup>2</sup>, uma vez que as concentrações finais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obtidas nos 120 minutos de eletrólise foram de 196,7 e 350,0 mg/L, eficiência de corrente de 17 e 15%, bem como consumo energético de 79,5 e 171,9 kWh/kg, respectivamente.

## **5. CAPÍTULO 5 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO INTEGRADO**

*Neste capítulo é apresentada uma avaliação técnica e econômica do processo integrado de produção do peróxido de hidrogênio in situ para aplicação no pré-tratamento de unidades de dessulfatação de água de injeção em plataformas offshore de produção de petróleo. O processo integrado consiste na adição do sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como uma etapa adicional de pré-tratamento da nanofiltração, com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sendo gerado a partir da reação de redução do oxigênio e com os reagentes necessários para o processo (gases hidrogênio e oxigênio) sendo obtidos simultaneamente pelo processo de eletrodialise da água do mar. O processo proposto foi comparado em termos de custos com o processo convencional de tratamento da água de injeção, usando tanto os dados obtidos nesta tese como em avaliações disponíveis na literatura. Para avaliar a atratividade do investimento, calculou-se a taxa interna de retorno para diferentes cenários.*

## 5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1.1 Considerações Gerais

A análise técnica e econômica foi realizada com o objetivo de comparar o processo convencional de tratamento da água de injeção com o processo integrado proposto neste estudo (Figura 44). O processo de tratamento convencional é constituído de captação da água do mar, pré-filtração (filtros bag), filtração com filtros cartucho, membranas de nanofiltração (URS), torre desaeradora e bombas para injeção nos poços (Figura 44a). Na configuração proposta (Figura 44b) foi considerada a adição de uma etapa UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pré-tratamento da nanofiltração, com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sendo gerado *in situ* a partir da reação de redução do oxigênio e com os reagentes necessários para o processo (gases hidrogênio e oxigênio) sendo obtidos simultaneamente pelo processo de eletrodialise da água do mar. Como base de cálculo, foi considerado o valor típico de 1.800 m<sup>3</sup>/h de água de injeção.

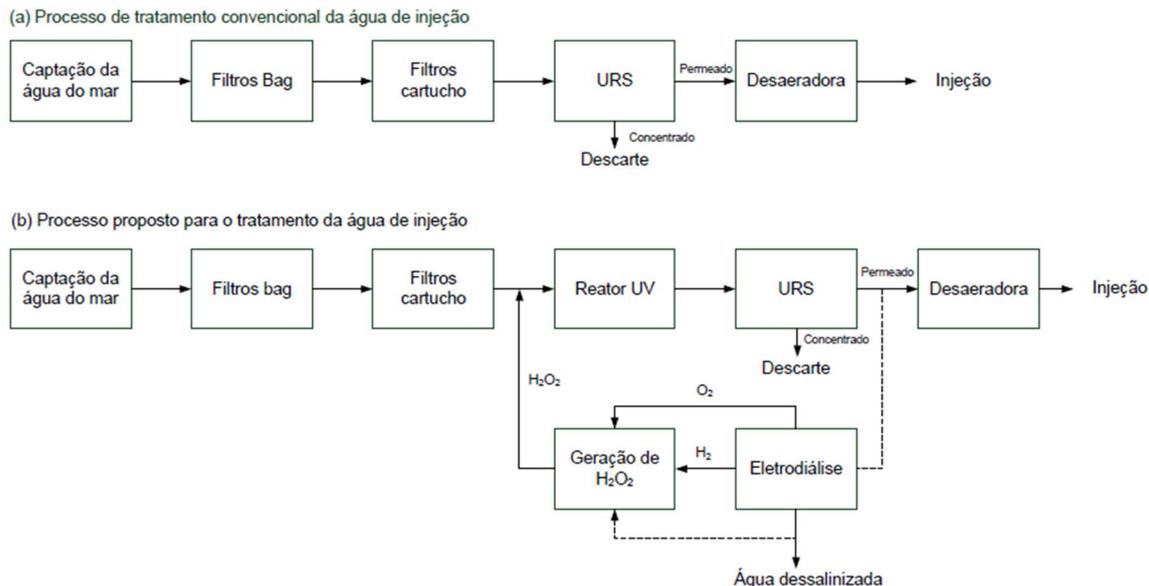


Figura 44 – Representação esquemática do (a) sistema de tratamento convencional da água de injeção (b) sistema de tratamento proposto nesta tese.

Os parâmetros necessários para o dimensionamento da unidade e para a estimativa de custos foram baseados em dados reportados na literatura e nos resultados obtidos

experimentalmente neste estudo. Para o tratamento convencional da água de injeção e para o processo oxidativo avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizou-se como referência os trabalhos de NICOLINI (2017) e HUPSEL (2018), respectivamente. Para a geração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ*, optou-se por utilizar resultados da literatura de sistemas operando continuamente (LI *et al.*, 2021; XIA *et al.*, 2019), conforme detalhado no item a seguir.

### *Geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

Tal como ocorre em outras áreas da eletrossíntese, poucos estudos investigaram o a geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ* em células de fluxo contínuo e avaliaram o desempenho do sistema a longo prazo. Dentre esses estudos, dois foram selecionados como referência para obtenção dos parâmetros operacionais da geração contínua do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

LI *et al.* (2021) avaliaram a produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir da redução do oxigênio usando um cátodo a base de carbono em uma célula eletroquímica de fluxo contínuo. Os resultados mostraram que o eletrodo manteve eficiências maiores que 80% em uma ampla faixa de densidades de corrente (5-400 mA/cm<sup>2</sup>), sendo obtidas taxas de produção de peróxido de hidrogênio de até ~ 202 mg/h.cm<sup>2</sup> (5,94 mmol/h.cm<sup>2</sup>). O eletrodo se manteve estável por por 42 d (~ 1.000h).

XIA *et al.* (2019) investigaram a geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usando uma célula eletroquímica de fluxo contínuo com eletrólito sólido. Fluxos independentes de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> foram alimentados, respectivamente, ao ânodo e cátodo, para oxidação anódica do hidrogênio combinada com a redução catódica do oxigênio. O ânodo, o cátodo e as membranas associadas foram separados por um eletrólito de estado sólido, consistindo em microesferas do copolímero estireno-divinilbenzeno funcionalizado ou Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. O cátodo consistia em um eletrocatalisador de negro de fumo oxidado, enquanto que o ânodo empregava um catalisador de Pt/C. A passagem de água através do eletrólito sólido permitiu a produção de soluções aquosas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com uma ampla gama de concentrações, por meio da combinação dos íons H<sup>+</sup> e HO<sub>2</sub><sup>-</sup> gerados no ânodo e cátodo, respectivamente. Usando este dispositivo, foram obtidas soluções de 20% em massa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e mais de 90% de eficiência de Faraday, com uma estabilidade maior que 100 horas. Para a densidade de corrente de 200 mA/cm<sup>2</sup>, a produtividade foi 115,6 mg/h.cm<sup>2</sup> (3,4 mmol/h.cm<sup>2</sup>).

Baseado nestes resultados reportados na literatura (LI *et al.*, 2021; XIA *et al.*, 2019), as condições operacionais da síntese eletroquímica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via RRO e a taxa de produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adotados para o presente estudo (Tabela 9). O design da célula eletroquímica de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada por XIA *et al.* (2019), em que os gases O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> são alimentados respectivamente no cátodo e ânodo, foi selecionada para a análise econômica da configuração proposta. Assim, testes experimentais em uma unidade de eletrodiálise em escala de bancada foram conduzidos neste estudo para obter dados de produção específica de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, necessários para obter as dimensões básicas da unidade. Os resultados obtidos foram então extrapolados para uma planta de eletrodiálise em escala real.

**Tabela 9 – Parâmetros adotados como input para análise técnica e econômica do sistema de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Parâmetros			Referência
Taxa de produção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	mmol/h.cm <sup>2</sup>	3,4	XIA <i>et al.</i> (2019)
Densidade de corrente	mA/cm <sup>2</sup>	200	XIA <i>et al.</i> (2019)
Material do eletrodo (cátodo)		Negro de fumo	
Tempo de vida do eletrodo	h	1000	LI <i>et al.</i> (2021)
Consumo de energia por quantidade de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	kWh/kg	1,06	XIA <i>et al.</i> (2019)
Eficiência	%	90	XIA <i>et al.</i> (2019)

## 5.1.2 Análise Econômica Preliminar

A avaliação econômica neste estudo foi representada pelo custo de capital (CAPEX), pelo custo operacional (OPEX) e pelo custo total (CT). Os valores obtidos foram normalizados por unidade de volume de efluente tratado pelas membranas de nanofiltração por ano (custo por volume gerado de água de injeção, US\$/m<sup>3</sup>).

### 5.1.2.1 Custo de capital (CAPEX)

O custo de capital inclui todas as despesas relacionadas à aquisição e instalação dos equipamentos, válvulas, tubulações e instrumentos que constituem o sistema convencional de tratamento da água do mar, bem como do sistema integrado com geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ* proposto neste estudo.

O custo de capital da unidade de tratamento convencional da água do mar foi obtida a partir de dados da literatura (NICOLINI, 2017). Nesse caso, foram considerados os custos relacionados ao conjunto de filtros, *skid* das membranas de nanofiltração, bombas, sistema de limpeza, *skid* de injeção de produtos químicos, painel elétrico/instrumentação, membranas de nanofiltração, assistência técnica e desaeradora.

Para a adição do sistema de pré-tratamento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sendo gerado *in situ*, foram considerados também os custos relacionados ao sistema de eletrodialise, a célula eletroquímica de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ao reator UV. A estimativa de custo do sistema de eletrodialise e do reator ultravioleta foi feita diretamente a partir das cotações dos fornecedores, utilizando os valores médios entre as cotações fornecidas pelos diversos fabricantes. O custo do m<sup>2</sup> para membrana de eletrodialise foi então fixado em US\$ 105,00 e a área de membrana necessária para remoção dos íons foi calculada pela Equação 48. Os custos com a membrana foram correspondentes a cerca de 12,7% do custo do equipamento de ED.

$$A = \frac{n z F Q \Delta C}{j \xi} \quad \text{Equação 48}$$

Onde,

- A = área de membrana na eletrodialise (m<sup>2</sup>);
- n = número de células;
- z = valência do sal;
- F = constante de Faraday (96.485 C/mol);
- Q = vazão volumétrica de produto (L/s);
- ΔC = diferença de concentração entre alimentação e produto (mol/L);
- ξ = eficiência de utilização da corrente (%);
- j = densidade de corrente (A/m<sup>2</sup>).

Para a célula eletroquímica de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o custo do eletrodo, das membranas de troca iônica (aniônica e catiônica) e do eletrólito sólido foram considerados. De acordo com fornecedores, o custo do copolímero de estireno-divinilbenzeno é de apenas US\$ 2/kg, sendo necessária uma quantidade de cerca de 1,9 kg/m<sup>2</sup> (XIA *et al.*, 2019). Com relação às membranas, o valor de US\$ 105,00/m<sup>2</sup> foi considerado a partir de cotações com fabricantes. De acordo com a literatura, o custo do eletrodo para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (negro de fumo/PTFE) pode ser estimado como sendo da ordem de US\$ 67,00/m<sup>2</sup> (LI *et al.*, 2021). O custo do reator UV para uma vazão de 2.400 m<sup>3</sup>/h (que corresponde à alimentação da NF) foi de MUS\$ 1.2.

### 5.1.2.2 Custo operacional (OPEX)

A estimativa de custos de operação (OPEX) considerou os custos do consumo energético, depreciação do investimento, manutenção e mão de obra, regeneração das membranas, produtos químicos, assim como troca de membranas, filtros, eletrodos e lâmpadas UV. Os custos operacionais para o tratamento convencional da água do mar foram obtidos do trabalho de HUPSEL (2018), já os para o sistema proposto são detalhados a seguir:

#### i. Consumo Energético

A energia requerida para operar o sistema de eletrodiálise (SEC<sup>ED</sup>) foi calculada a partir da Equação 49 (WANG *et al.*, 2020; WANG; PATEL; ELIMELECH, 2021).

$$SEC^{ED} = 2RT \left[ \frac{C_f}{R_{ec}} \ln \left( \frac{C_b}{C_f} \right) - C_p \ln \left( \frac{C_b}{C_{prod}} \right) \right] \quad \text{Equação 49}$$

Onde,

- SEC<sup>ED</sup> = consumo de energia para o sistema de ED (J/m<sup>3</sup>);
- R = constante universal dos gases (8,31 J/K.mol);
- T = temperatura (K);
- R<sub>ec</sub> = recuperação na eletrodiálise (%);
- C<sub>f</sub> = concentração da alimentação na ED (mol/m<sup>3</sup>);

- $C_b$  = concentração do concentrado ( $\text{mol/m}^3$ );
- $C_{\text{prod}}$  = concentração do produto na ED ( $\text{mol/m}^3$ ).

O consumo de energia para geração de peróxido de hidrogênio foi estimado em 1,06 kWh/kg, de acordo com informações da literatura (XIA *et al.*, 2019). O consumo de energia para o sistema UV foi estimado a partir da dose ótima de 8,55 KJ/m<sup>2</sup> (HUPSEL, 2018), sendo cerca de 0,014 kWh/m<sup>3</sup>. O custo com energia foi então estimado multiplicando-se o consumo energético pelo valor da energia nas unidades marítimas de produção de petróleo, que é cerca de US\$ 0,008 por kWh gerado (BRASIL, 2003).

#### *ii. Depreciação*

A depreciação foi baseada no método de depreciação linear de 15 anos com taxa de juros anual de 12,75%, valor da taxa SELIC. Os custos relacionados às membranas, eletrodos, filtros, assim como troca de lâmpadas e balastros do sistema UV não estão incluídos nessa estimativa, sendo considerados uma despesa operacional independente. A depreciação é então calculada dividindo-se o custo de investimento fixo (excluindo-se os custos citados) pelo período estabelecido.

#### *iii. Manutenção e mão de obra*

O custo relacionado à mão de obra e manutenção corresponde a aproximadamente 10% do custo de capital, este valor foi adotado nesta avaliação.

#### *iv. Produtos químicos e regeneração das membranas*

Para o sistema proposto neste estudo, foi considerado uma redução de 50% no uso de produtos químicos e dos ciclos de limpeza para regeneração das membranas.

#### *v. Troca de membranas*

O custo com a substituição da membrana depende do tipo da membrana e do seu tempo de vida útil. Tipicamente as membranas de nanofiltração são substituídas a cada 3 anos de operação nas unidades de remoção de sulfato brasileiras, sendo este tempo de vida adotado no presente estudo para a análise econômica do sistema convencional. No entanto, a inclusão de uma etapa adicional de pré-tratamento com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permite que as membranas de nanofiltração operem por períodos maiores, resultando em uma diminuição na frequência de limpezas e, conseqüentemente, em um aumento no seu tempo de vida útil. Assim, para a configuração proposta adotou-se um tempo de vida de

7 anos para as membranas de NF, compatível com valores reportados para sistemas de NF operando com alimentação com baixa tendência de formação de incrustações (OATLEY-RADCLIFFE *et al.*, 2017). Com relação às membranas de troca iônica, usados nos sistemas de eletrodialise e geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, estipulou-se em 10 anos o seu tempo de vida útil, de acordo com informações fornecidas pelo fabricante.

vi. *Troca de eletrodos*

O tempo de vida útil dos eletrodos da eletrodialise foi estimado em 10 anos. Já o tempo de vida do cátodo usado na geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (GDE de negro de fumo/PTFE) foi considerado como sendo cerca de 46 dias (~1.000 horas), conforme relatado pela literatura (LI *et al.*, 2021).

vii. *Troca de lâmpadas UV*

A vida útil das lâmpadas UV foi fixada em 12 meses, o que corresponde a 8.760 horas, conforme informações do fabricante. O custo com a troca de lâmpadas e dos balastos estão em torno de 45% do custo energético do sistema UV (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010).

### 5.1.2.3 Custo total (CT)

O custo total (CT) por unidade de volume de água de injeção tratada anualmente foi determinado pelas seguintes equações:

$$CT = R_{CAPEX} + OPEX \quad \text{Equação 50}$$

$$R_{CAPEX} = \frac{CAPEX \cdot \sum i}{V_T \cdot N} \quad \text{Equação 51}$$

$$\sum i = \sum \left(1 + \frac{T_j}{100}\right)^N \quad \text{Equação 52}$$

Onde,

- R<sub>CAPEX</sub> = remuneração sobre o capital investido;
- $\sum i$  = somatório de juros em termos de fração;

- $T_j$  = taxa de juros anual (%);
- $N$  = período considerado (anos);
- $V_T$  = volume total de efluente tratado em um ano ( $m^3$ /ano).

### 5.1.3 Estimativa da perda de produção de óleo

O impacto financeiro das paradas de operação para realização de limpezas químicas (*Cleaning In Place: CIP*) na URS no sistema convencional e no sistema proposto também foi investigado. Para isso, foram realizadas estimativas da perda na produção de óleo, considerando o valor do barril de óleo cru sendo cerca de U\$\$ 75, para diferentes razões de água injetada/óleo produzido (4:1, 7:1, 10:1, 15:1 e 20:1). Essas diferentes razões ilustram a variação espacial e temporal que podem ocorrer em um campo de produção petróleo. Em campos novos, menos água precisa ser injetada; em contrapartida, em campos maduros, a razão água/óleo pode chegar a uma proporção de 20:1.

Como premissas, o intervalo entre limpezas químicas na URS foi considerado a cada 21 dias para o sistema convencional e 3 meses para o sistema proposto. A CIP é necessária para uma limpeza mais intensa, podendo utilizar produtos químicos ácidos, alcalinos e oxidantes.

### 5.1.4 Taxa interna de retorno (TIR)

A taxa interna de retorno (TIR) é um método que pressupõe a estimativa de fluxo de caixa do projeto, sendo muito utilizada para analisar sua viabilidade econômica. A TIR calcula a taxa de desconto que um fluxo de caixa deve ter para que seu valor presente líquido (VPL) se iguale a zero. O VPL é a diferença entre o somatório do valor presente das entradas de caixa a cada período, descontadas a uma taxa “x” e o investimento total (Equação 53). Isto significa que o VPL será nulo, quando “x” for igual a TIR.

$$VPL = \sum_{a=1}^N \frac{LL}{(1+x)^a} - CAPEX \quad \text{Equação 53}$$

Onde,

- VPL = valor presente líquido do projeto;
- $x$  = taxa de desconto ou taxa de atratividade;
- LL = lucro líquido;
- N = tempo de vida útil do projeto.

O lucro líquido foi obtido a partir do cálculo da economia na perda de produção de óleo para uma razão água/óleo de 4:1 e custo do barril do óleo cru sendo US\$ 75, caso se utilize o sistema proposto. Além desse cenário, também foram feitas análises de sensibilidade na TIR variando os seguintes parâmetros: intervalo entre a CIP na URS com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pré-tratamento, razão água/óleo e preço do barril de petróleo.

Para avaliar a viabilidade de projetos na indústria química, geralmente a taxa mínima de atratividade deve estar entre 8 e 18% (RUDD; WATSON, 1968). A atratividade também depende do risco percebido do país e das taxas de juros do mercado financeiro local. Considerando o valor da taxa de juros SELIC (12,75%) como taxa mínima de atratividade esperada, se a TIR estiver acima desse valor, o projeto é viável economicamente.

## 5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.2.1 Dimensionamento do sistema integrado

A análise técnica preliminar visa obter uma estimativa de espaço para a instalação da configuração proposta, que considera a adição de uma etapa UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pré-tratamento da nanofiltração, com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sendo gerado *in situ* e com os reagentes necessários para o processo (gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) sendo gerados simultaneamente pelo processo de eletrodialise da água do mar. Apesar de algumas simplificações terem sido realizadas, as estimativas possibilitam avaliar o potencial de utilização do processo integrado, uma vez que o espaço requerido pelas unidades é um fator preponderante na seleção de equipamentos a serem incorporados em ambiente *offshore*. Na Tabela 10 são apresentados os resultados dessa avaliação, bem como algumas considerações adotadas.

**Tabela 10 – Condições de operação e dimensionamento simplificado do sistema de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e da unidade de eletrodialise para o sistema proposto.**

<b>Sistema de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>		
<b>Condições de Operação</b>		
Taxa de produção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	mg/h.cm <sup>2</sup>	115,6
Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para tratar a alimentação da NF	mg/L	20
Vazão de O <sub>2</sub>	m <sup>3</sup> /h	5,0
Vazão de H <sub>2</sub>	m <sup>3</sup> /h	5,0
Vazão de água desmineralizada	m <sup>3</sup> /h	0,24
<b>Dimensionamento do sistema</b>		
Área de eletrodo (cátodo)	m <sup>2</sup>	41,52
Número de eletrodos	unidades	84
<b>Eletrodialise</b>		
<b>Condições de Operação</b>		
Concentração de sal na alimentação	g/L	20
Concentração de sal no produto	g/L	0,1
Recuperação	%	50
Vazão de alimentação	m <sup>3</sup> /h	40
Densidade de corrente	A/m <sup>2</sup>	469
Eficiência	%	80
Produção de H <sub>2</sub>	mL/h.cm <sup>2</sup> eletrodo	21,6
Produção de O <sub>2</sub>	mL/h.cm <sup>2</sup> eletrodo	10,8
<b>Dimensionamento simplificado do sistema</b>		
Área de eletrodos	m <sup>2</sup>	47
Número de eletrodos	unidades	94
Vazão de gás por eletrodo	m <sup>3</sup> /h	0,053
Área de membrana	m <sup>2</sup>	495
Número de pares de membrana	unidades	990
Número de pares entre eletrodos	unidades	11

\*Dimensionamento para o pré-tratamento de 2.400 m<sup>3</sup>/h de água do mar e considerando uma dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 20 mg/L.

Para a operação do sistema proposto neste estudo, considerando o pré-tratamento de 2.400 m<sup>3</sup>/h de água do mar e uma dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 20 mg/L (HUPSEL, 2018), é necessária uma produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 48 kg/h. Considerando uma taxa de produtividade de 115,6 mg/h.cm<sup>2</sup> (3,4 mmol/h.cm<sup>2</sup>) para uma célula operando continuamente (XIA *et al.*, 2019), o sistema de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requer uma área de 41,52 m<sup>2</sup> de cátodo, que podem ser dispostos em 84 unidades de eletrodos com 0,5 m<sup>2</sup>.

O sistema de eletrodialise foi dimensionado com a finalidade de produzir simultaneamente água dessalinizada, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. A área de membrana de troca iônica

requerida para a dessalinização é de 495 m<sup>2</sup>, que pode ser disposta em 990 pares com 0,5 m<sup>2</sup>. A área de eletrodo necessária para a geração dos gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> foi calculada a partir do consumo dos gases na produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e na produção específica de cada gás obtida nos resultados experimentais do sistema de eletrodiálise (Capítulo 3). Considerando um excesso dos gases, estimou-se a área dos eletrodos em 47 m<sup>2</sup>, que resulta em uma vazão de gás de 0,053 m<sup>3</sup>/h por eletrodo. Uma vez que a eletrodiálise vai produzir 20 m<sup>3</sup>/h de água dessalinizada e o sistema de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requer uma vazão de apenas 0,24 m<sup>3</sup>/h, o restante da água pode ser reaproveitado para compor a água de injeção ou em outros processos existentes na plataforma.

A partir das características obtidas para o sistema proposto e das dimensões do sistema convencional, resultantes de informações técnicas corporativas de uma plataforma (WESCHENFELDER, 2015), constata-se que os sistemas de eletrodiálise e geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocupariam uma pequena parte do módulo de tratamento da água do mar. É importante mencionar também que a área requerida pela configuração proposta possa estar superestimada, tendo em vista que as considerações adotadas são conservadoras e a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necessária para tratar a água do mar usada na injeção deva ser bem menor que 20 mg/L. A concentração de 20 mg/L foi testada para água do mar coletada da praia da Baía de Guanabara, em um ponto próximo da orla (HUPSEL, 2018); possuindo, portanto, maior quantidade de matéria orgânica.

Com o objetivo de avaliar este efeito, a Tabela 11 mostra como a dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necessária para o tratamento da água de injeção e a taxa de produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ* afetam a área de cátodo necessária para a reação de redução do oxigênio. Considerando uma mesma taxa de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a redução da dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 20 mg/L para 5 mg/L, diminui a área do cátodo necessária para a eletrossíntese do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 75%. Além disso, a diminuição na taxa de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> significa a necessidade de uma maior área de eletrodo para conseguir atingir a mesma dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para o tratamento da água. A exigência de uma grande superfície do cátodo aumenta não apenas o custo de capital do eletrodo, mas também a dificuldade na construção de um reator eletroquímico compacto. Assim, dependendo da dosagem necessária, baixas taxas de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podem inviabilizar tecnicamente a aplicação do sistema em plataformas *offshore* de produção de petróleo em decorrência das limitações de peso e espaço.

**Tabela 11 – Influência da dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para o tratamento da água de injeção e da taxa de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na área de cátodo necessária para a geração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ*.**

Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Taxa de geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol/h.cm <sup>2</sup> )				
	0,06	0,4	1,4	2,4	3,4
5	588,24 m <sup>2</sup>	88,24 m <sup>2</sup>	25,21 m <sup>2</sup>	14,71 m <sup>2</sup>	10,38 m <sup>2</sup>
10	1.176,47 m <sup>2</sup>	176,47 m <sup>2</sup>	50,42 m <sup>2</sup>	29,41 m <sup>2</sup>	20,76 m <sup>2</sup>
15	1.764,71 m <sup>2</sup>	264,71 m <sup>2</sup>	75,63 m <sup>2</sup>	44,12 m <sup>2</sup>	31,14 m <sup>2</sup>
20	2.352,94 m <sup>2</sup>	352,94 m <sup>2</sup>	100,84 m <sup>2</sup>	58,82 m <sup>2</sup>	41,52 m <sup>2</sup>
25	2.941,18 m <sup>2</sup>	441,18 m <sup>2</sup>	126,05 m <sup>2</sup>	73,53 m <sup>2</sup>	51,90 m <sup>2</sup>

## 5.2.2 Análise Econômica

Além da avaliação técnica do sistema integrado proposto neste estudo, também foi feita uma estimativa preliminar dos custos para uma unidade de tratamento com capacidade de geração de 1.800 m<sup>3</sup>/h de água de injeção. As considerações construtivas e econômicas adotadas, além das já apresentadas na seção 5.2.1, estão resumidas na Tabela 12.

**Tabela 12 – Considerações construtivas e econômicas adotadas na avaliação preliminar dos custos do processo.**

<b>Parâmetros</b>		
Capacidade de geração de água de injeção	m <sup>3</sup> /h	1.800
Recuperação de água na NF (URS)	%	75
Período de operação da unidade	anos	20
Taxa de juros anual	%	12,75
Depreciação: método linear	anos	15
Custo de energia	US\$/kWh	0,008
Valor do barril de óleo cru	US\$	75
Taxa de geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	mg/h.cm <sup>2</sup>	115,6
Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para tratar a alimentação da NF	mg/L	20
Dose UV para tratar a alimentação da NF	kJ/m <sup>2</sup>	8,55
Tempo de vida das lâmpadas UV	meses	12
Custo das membranas de troca iônica (ED)	US\$/m <sup>2</sup>	105,00
Vida útil das membranas de troca iônica	anos	10
Custo dos eletrodos (Negro de fumo/PTFE) para geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	US\$/m <sup>2</sup>	67,00
Vida útil dos eletrodos	horas	1.000
Custo do eletrólito sólido (copolímero de estireno-divinilbenzeno)	US\$/kg	2
Intervalo entre CIP na URS (sistema convencional)	dias	21
Intervalo entre CIP na URS (sistema proposto)	meses	3
Vida útil das membranas de NF (sistema convencional)	anos	3
Vida útil das membranas de NF (sistema proposto)	anos	7

A Tabela 13 apresenta os resultados do custo de investimento (CAPEX) por unidade de volume de água de injeção para o sistema convencional (NICOLINI, 2017) e para o sistema proposto neste estudo.

**Tabela 13 – Custo de investimento para as configurações avaliadas.**

CAPEX		Sistema convencional	Sistema proposto
<i>Sistema de tratamento de água de injeção</i>			
Conjunto de filtros	US\$	5.085.948,68	5.085.948,68
Skid das membranas de NF	US\$	8.024.376,65	8.024.376,65
Conjunto de bombas	US\$	3.691.397,35	3.691.397,35
Sistema de limpeza	US\$	813.165,78	813.165,78
Skid de injeção de produtos químicos	US\$	630.509,33	630.509,33
Painel elétrico/instrumentação	US\$	530.795,98	530.795,98
Conjunto de membranas de NF	US\$	3.754.404,23	3.754.404,23
Assistência técnica	US\$	542.280,00	542.280,00
Desaeradora	US\$	4.500.000,00	4.500.000,00
<i>Sistema de eletrodialise</i>			
	US\$	-	408.240,00
<i>Sistema de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>			
	US\$	-	11.659,52
<i>Reator UV</i>			
	US\$	-	1.200.000,00
<b>TOTAL CAPEX</b>	<b>US\$</b>	<b>27.572.878,00</b>	<b>29.192.777,52</b>

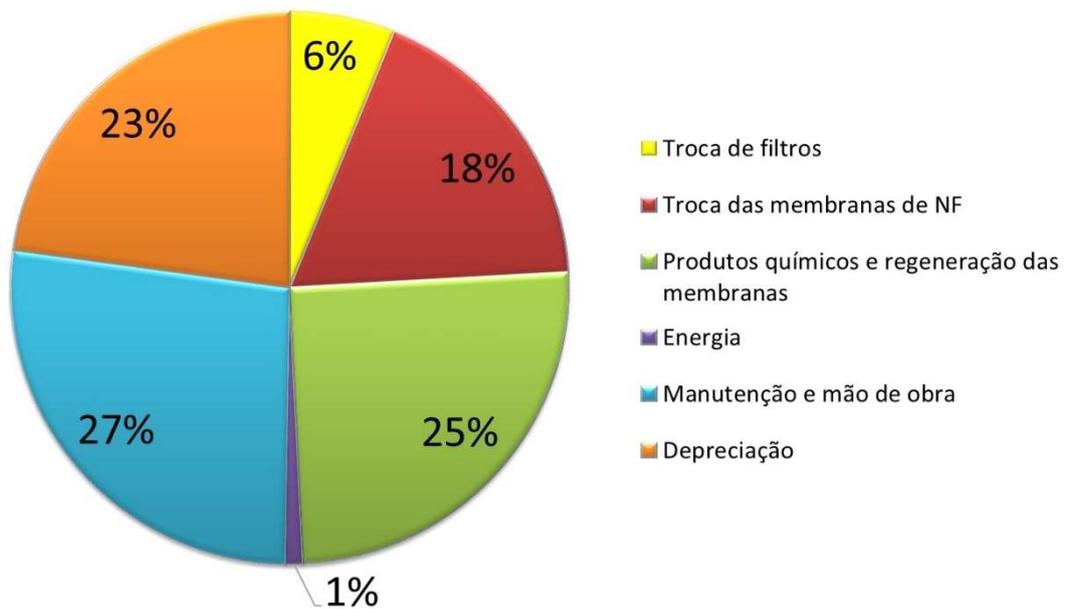
Segundo NICOLINI (2017), os custos de investimento para uma unidade de tratamento convencional da água do mar para geração de 1.800 m<sup>3</sup>/h de água de injeção são da ordem de MUS\$ 27,6. A adição de uma etapa de pré-tratamento com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o sistema de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in situ proposto neste estudo elevou o CAPEX em MUS\$ 1,6, sendo 74% desse valor relativo ao reator UV. Os valores estimados para o sistema de eletrodialise e de geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não tiveram forte influência no CAPEX por se tratar de unidades pequenas, representando juntas apenas 1,4% do CAPEX. Considerando a composição relativa dos custos de investimento, os maiores custos para o sistema convencional e para o sistema proposto estão relacionados à aquisição do *skid* das membranas de nanofiltração da URS (29 e 27%, respectivamente).

Além do CAPEX, também foram avaliados os custos operacionais (OPEX) da unidade de tratamento convencional e da proposta (Tabela 14). A Figura 45 ilustra a composição relativa do OPEX mostrada na Tabela 14.

**Tabela 14 – Custo de operação, Rcapex e custo total para as configurações avaliadas.**

OPEX		Sistema convencional	Sistema proposto
Regeneração química das membranas de NF	US\$/m <sup>3</sup>	0,0130	0,0065
Troca de filtros	US\$/m <sup>3</sup>	0,0270	0,0270
Troca de membranas de NF	US\$/m <sup>3</sup>	0,0794	0,0340
Troca de membranas de ED	US\$/m <sup>3</sup>	-	0,0003
Troca de eletrodos	US\$/m <sup>3</sup>	-	0,0029
Troca de lâmpadas UV	US\$/m <sup>3</sup>	-	0,0001
Manutenção e mão de obra	US\$/m <sup>3</sup>	0,1188	0,1196
Produtos químicos	US\$/m <sup>3</sup>	0,0980	0,0490
Energia	US\$/m <sup>3</sup>	0,0010	0,0015
Depreciação	US\$/m <sup>3</sup>	0,1007	0,1181
<b>Total OPEX</b>	<b>US\$/m<sup>3</sup></b>	<b>0,4379</b>	<b>0,3590</b>
<b>RCAPEX</b>	<b>US\$/m<sup>3</sup></b>	<b>0,9638</b>	<b>1,0205</b>
<b>CUSTO TOTAL (OPEX + RCAPEX)</b>	<b>US\$/m<sup>3</sup></b>	<b>1,4017</b>	<b>1,3795</b>

## OPEX - Sistema convencional



## OPEX - Sistema proposto

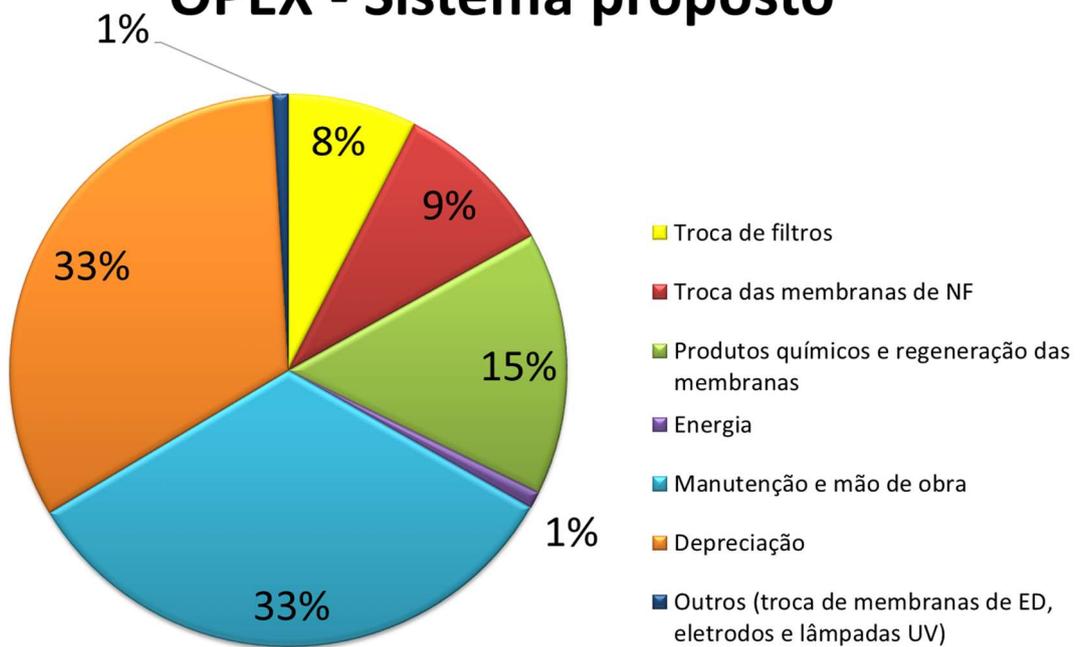


Figura 45 – Percentual relativo dos custos que compõem o OPEX do sistema convencional e do proposto neste estudo.

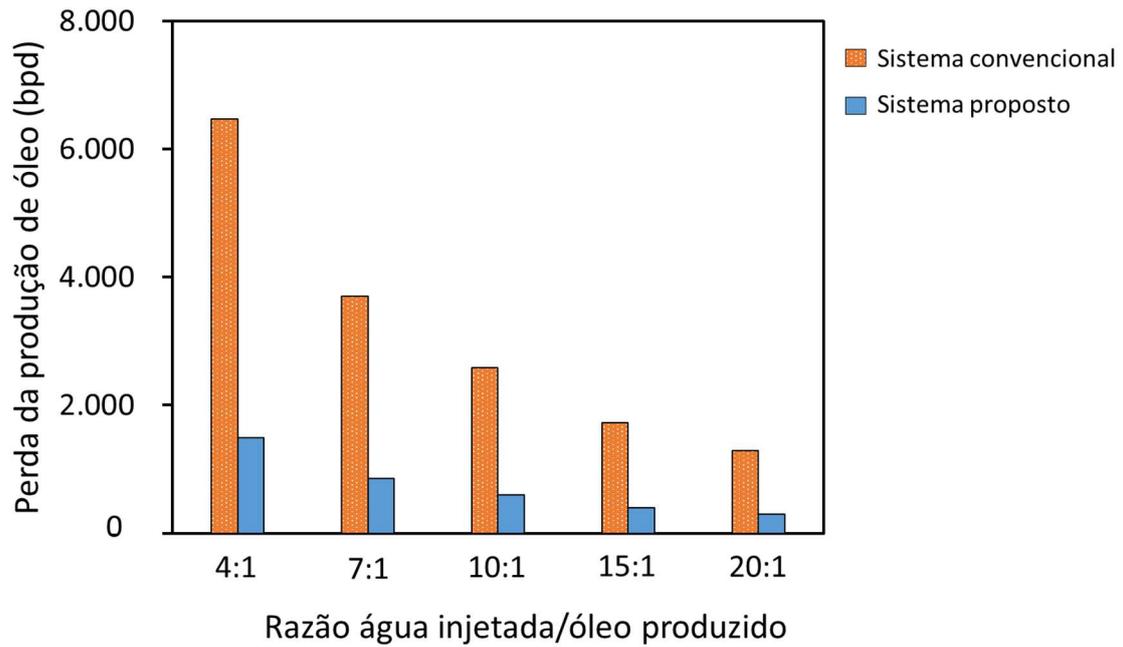
No tratamento convencional da água do mar, os custos observados para as membranas de NF (reposição e limpeza), manutenção e mão de obra, depreciação, energia para operação e substituição de filtros são, respectivamente: US\$ 0,0924; US\$ 0,1188; US\$ 0,1007; US\$ 0,0010 e US\$ 0,0270 por m<sup>3</sup>. Na configuração proposta, apesar da necessidade da troca das membranas de ED, dos eletrodos e das lâmpadas UV, estes representam uma pequena parcela do OPEX (cerca de 1%). No tratamento convencional da água do mar, o valor total do OPEX por m<sup>3</sup> foi estimado em US\$ 0,438, enquanto no sistema proposto foi de cerca de US\$ 0,359.

Baseado nos resultados apresentados, o processo oxidativo avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pré-tratamento da URS pode reduzir o OPEX em pelo menos 18%. O custo total do tratamento proposto neste estudo (estimado em US\$ 1,379/m<sup>3</sup>) também foi consideravelmente inferior ao custo total do tratamento convencional.

Esta redução se deve à melhora na qualidade da alimentação da URS na etapa de nanofiltração, reduzindo assim a frequência de limpeza (CIP) e o consumo de produtos químicos. A menor frequência de limpeza nas membranas de NF está diretamente relacionada ao aumento da sua vida útil total. A diminuição das paradas para limpezas e trocas de membranas aumenta a disponibilidade da planta e mais água pode ser injetada. Conseqüentemente, há um ganho na quantidade de óleo recuperado, que é o maior ganho financeiro.

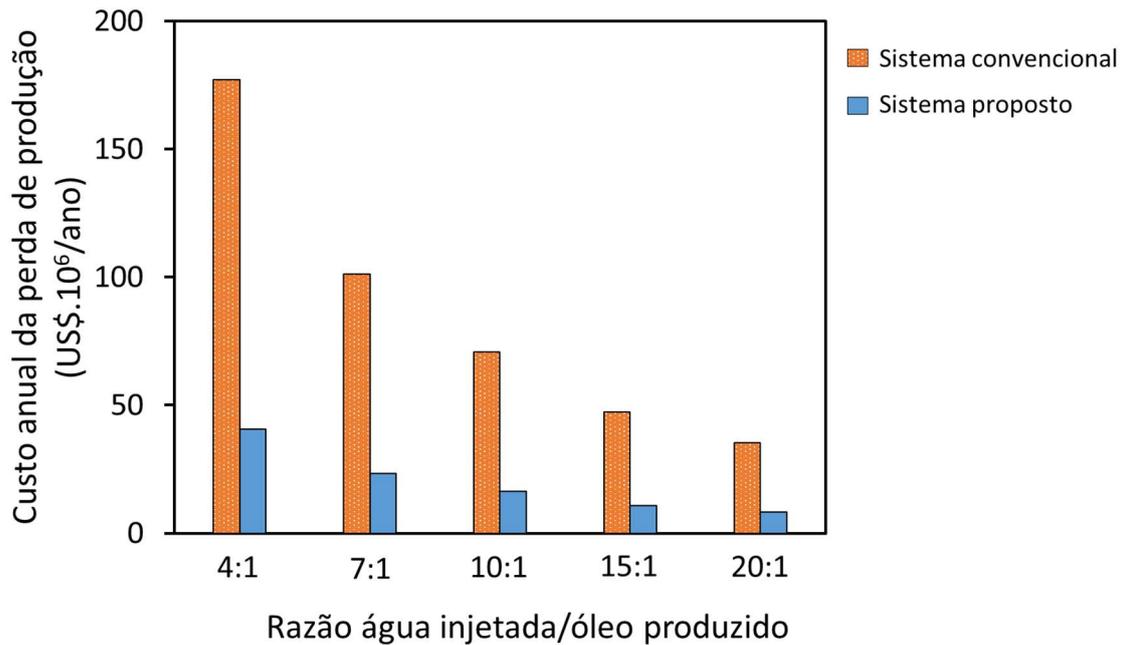
### **5.2.3 Perda da produção de óleo**

A fim de quantificar o impacto financeiro das paradas de operação para realização de limpezas químicas (CIP) na URS, foram realizadas estimativas da perda na produção de óleo para diferentes razões água/óleo. É interessante destacar que as diferentes razões de água injetada / óleo produzido ilustram a variação temporal da produção de petróleo para um mesmo campo produtor, pois à medida que o campo se torna maduro mais água precisa ser injetada. A Figura 46 apresenta os resultados dessa análise expressa em termos da quantidade de barris de petróleo por dia (bpd) para o sistema convencional e proposto.



**Figura 46 – Perda da produção de óleo para diferentes razões água/óleo devido à CIP na URS.**  
 (Intervalo entre CIP na URS de 17 dias para o sistema convencional e 3 meses para o sistema proposto)

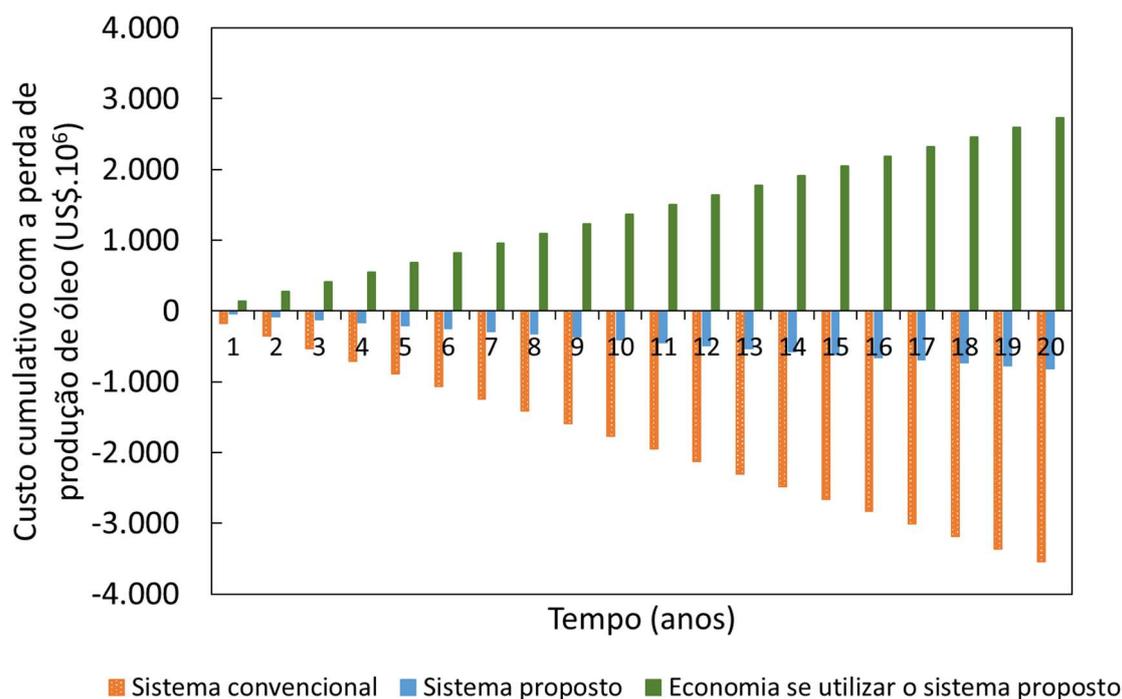
Considerando o impacto do tempo fora de operação devido às limpezas da URS na recuperação de óleo, o sistema com pré-tratamento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode promover aumento de 77% na disponibilidade de água para injeção e, portanto, aumento desta quantidade em recuperação de óleo. A Figura 47 expressa as estimativas em termos do custo anual da perda de produção de óleo em milhões de dólares por ano.



**Figura 47 – Custo anual com a perda da produção de óleo para diferentes razões água/óleo devido à CIP na URS.**

(Intervalo entre CIP na URS de 17 dias para o sistema convencional e 3 meses para o sistema proposto)

Para uma razão água injetada/ óleo produzido de 4:1, as paradas operacionais no sistema convencional afetam a produção de aproximadamente 2.361.445 barris de petróleo por ano, representando um custo anual de US\$ 177.108.429. Por sua vez, na configuração proposta, as perdas anuais são reduzidas significativamente com o aumento da disponibilidade de água, representando uma economia anual de cerca de MUS\$ 136. Assim, um pequeno aumento percentual na vazão de água injetada, ao longo de uma vida útil típica de 20 anos de uma plataforma de petróleo, pode representar um retorno de bilhões de dólares na receita, conforme mostra a Figura 48. A mesma avaliação também foi realizada considerando diferentes razões água/óleo e é demonstrada na Tabela 15.



**Figura 48 – Custo cumulativo com a perda de produção de óleo devido à CIP na URS.**  
(Razão água/óleo de 4:1, inflação não foi considerada)

**Tabela 15 – Custo cumulativo com a perda da produção de óleo no período de 20 anos de operação da unidade.**

Razão água/óleo	Custo cumulativo com a perda da produção de óleo (US\$.10 <sup>6</sup> )	
	Sistema convencional	Sistema proposto
4:1	3.542	815
7:1	2.024	466
10:1	1.417	326
15:1	945	217
20:1	708	163

Os resultados das estimativas demonstram que independente da razão água/óleo empregada, com a utilização do sistema proposto neste estudo há um incremento significativo nas receitas, dado o aumento na disponibilidade de água de injeção e, consequentemente, maior produção de óleo.

## 5.2.4 Taxa interna de retorno

A fim de avaliar a atratividade do investimento ao adicionar a etapa de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pré-tratamento da URS, calculou-se a taxa interna de retorno para diferentes cenários. A Tabela 16 mostra como o intervalo entre a CIP na URS para o sistema proposto neste estudo e o preço do barril de petróleo afetam a TIR. Por sua vez, a Tabela 17 exibe os resultados da análise de sensibilidade da rentabilidade do investimento relação ao custo do sistema proposto variando o intervalo entre a CIP na URS e a razão água injetada/óleo produzido.

**Tabela 16 – Efeito do intervalo entre CIP na URS e do preço do barril de óleo na taxa interna de retorno (TIR) para o sistema proposto.**

Intervalo entre CIP na URS (meses)	Preço do barril de óleo (US\$)				
	US\$ 55,00	US\$ 65,00	US\$ 75,00	US\$ 85,00	US\$ 95,00
1	2.482%	2.934%	3.385%	3.836%	4.287%
2	5.250%	6.205%	7.159%	8.114%	9.068%
3	6.173%	7.295%	8.417%	9.539%	10.662%
4	6.634%	7.840%	9.046%	10.252%	11.458%
5	6.911%	8.167%	9.424%	10.680%	11.937%
6	7.095%	8.385%	9.675%	10.965%	12.255%

\*valores calculados para a razão água/óleo de 4:1.

**Tabela 17 – Efeito do intervalo entre CIP na URS e da razão água/óleo na taxa interna de retorno (TIR) para o sistema proposto.**

Intervalo entre CIP na URS (meses)	Razão água/óleo				
	4:1	7:1	10:1	15:1	20:1
1	3.385%	1.934%	1.354%	903%	677%
2	7.159%	4.091%	2.864%	1.909%	1.432%
3	8.417%	4.810%	3.367%	2.245%	1.683%
4	9.046%	5.169%	3.618%	2.412%	1.809%
5	9.424%	5.385%	3.769%	2.513%	1.885%
6	9.675%	5.529%	3.870%	2.580%	1.935%

\*valores calculados para o preço do barril de petróleo de US\$ 75.

Os resultados das Tabela 16 e Tabela 17 mostram que em todos os cenários analisados, o sistema proposto foi economicamente viável, com valores de TIR acima de 677% e bem superiores a taxa mínima de atratividade. Considerando a cotação atual do barril de petróleo (US\$ 75), razão água/óleo de 4:1 e intervalo entre CIP na URS de 3

meses, a TIR é estimada em 8.417%. Ademais, é interessante notar que até mesmo um pequeno aumento no intervalo entre CIP na URS, por exemplo do valor típico de 17 dias para 1 mês, já indica a viabilidade econômica da adição do sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pré-tratamento.

## 5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

O capítulo 5 apresentou uma avaliação técnica e econômica do processo integrado de produção do peróxido de hidrogênio *in situ* para aplicação no pré-tratamento de unidades de dessulfatação de água de injeção em plataformas *offshore* de produção de petróleo. Para esta avaliação foram utilizados os resultados obtidos na geração de hidrogênio por eletrodiálise, assim como os resultados obtidos nesse trabalho e dados reportados em trabalhos da literatura na geração de peróxido de hidrogênio *in situ*. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O processo oxidativo avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pré-tratamento da URS pode reduzir o OPEX em pelo menos 18%. O custo total do tratamento proposto neste estudo (estimado em US\$ 1,379/m<sup>3</sup>) também foi consideravelmente inferior ao custo total do tratamento convencional (US\$ 1,402/m<sup>3</sup>). Esta redução se deve à melhora na qualidade da alimentação da URS na etapa de nanofiltração, reduzindo assim a frequência de limpeza (CIP) e o consumo de produtos químicos.
- Considerando o impacto do tempo fora de operação devido às limpezas da URS na recuperação de óleo, o sistema com pré-tratamento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode promover aumento de 77% na disponibilidade de água para injeção e, portanto, aumento desta quantidade em recuperação de óleo.
- Em todos os cenários analisados, o sistema proposto foi economicamente viável, com valores da TIR acima de 677% e bem superiores a taxa mínima de atratividade. Considerando a cotação atual do barril de petróleo (US\$ 75), razão água/óleo de 4:1 e intervalo entre CIP na URS de 3 meses, a TIR é estimada em 8.417%. Até mesmo um pequeno aumento no intervalo entre CIP na URS, por exemplo do valor típico de 17 dias para 1 mês, já indica a viabilidade econômica da adição do sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pré-tratamento.

## 6. CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho desenvolveu um processo integrado para a produção do peróxido de hidrogênio *in situ* para aplicação no pré-tratamento de unidades de dessulfatação de água de injeção em plataformas *offshore* de produção de petróleo.

O desempenho da eletrodialise para dessalinização e geração simultânea de hidrogênio foi investigado, visando aplicação como reagente no processo de geração de  $H_2O_2$ . Os efeitos das variáveis do processo como concentração da alimentação, concentração do eletrólito, tipo de membrana, densidade de corrente, bem como o consumo de energia foram investigados. Os resultados demonstraram que a eletrodialise para a produção de hidrogênio *in situ* pode ser integrada em centrais de dessalinização existentes quando existe demanda do  $H_2$  como reagente, particularmente em áreas industriais classificadas, como observado em plataformas *offshore* de produção de petróleo.

O eletrocatalisador para geração de  $H_2O_2$  *in situ* foi preparado a partir da funcionalização do Vulcan XC-72R com  $HNO_3$ . A caracterização físico-química do material indicou uma intensificação dos grupos oxigenados na superfície do material após o tratamento oxidativo, o que aumenta a condutividade elétrica e a atividade eletrocatalítica para a reação de redução do oxigênio via 2 elétrons, favorecendo a formação do  $H_2O_2$ . Ademais, o material também foi usado como cátodo na eletrossíntese do  $H_2O_2$  em dois tipos de células eletroquímicas: a célula de fluxo convencional e a célula de dois compartimentos (tipo H). Em ambos os reatores foi possível produzir o  $H_2O_2$  a partir da reação de redução do oxigênio, sendo obtidas concentrações de até 350 mg/L na célula tipo H.

Baseado nos resultados experimentais e em dados reportados na literatura, esta tese também inclui um estudo econômico preliminar que compara o processo convencional de tratamento da água de injeção com o processo proposto neste estudo. Os resultados obtidos sugerem que além de evitar os riscos ligados ao transporte e armazenamento das soluções de  $H_2O_2$ , a produção eletroquímica do  $H_2O_2$  pode ser uma alternativa economicamente viável para a adição da etapa UV/ $H_2O_2$  como pré-tratamento da nanofiltração em plataformas *offshore* de produção de petróleo. Em todos os cenários

analisados, o sistema proposto apresentou valores da taxa interna de retorno acima de 677% e bem superiores a taxa mínima de atratividade.

## 6.1 Sugestões para trabalhos futuros

É importante destacar que para possibilitar futuras aplicações da geração de  $H_2O_2$  *in situ* em escala industrial ainda são necessários estudos que avaliem o desempenho do processo em condições mais aproximadas às condições reais de operação.

Desta forma, são feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliação da geração do  $H_2O_2$  *in situ* em sistemas contínuos e em experimentos de longa duração;
- Estudo da estabilidade do eletrodo da geração de  $H_2O_2$  a longo prazo;
- Investigação da dosagem ótima de  $H_2O_2$  necessária para o tratamento da água de injeção;
- Desenvolvimento e melhoria das células eletroquímicas para geração de  $H_2O_2$ .

## 7. CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, F. E.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. Hybrid technologies: The future of energy efficient desalination – A review. **Desalination**, v. 495, p. 114659, dez. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916420313370>>.

AL-AMSHAWEE, S.; YUNUS, M. Y. B. M.; AZODDEIN, A. A. M.; HASSELL, D. G.; DAKHIL, I. H.; HASAN, H. A. Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, p. 122231, jan. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894719316250>>.

ALSHEBLI, R. F.; YUZER, B.; BICER, Y. Experimental investigation of simultaneous hydrogen production and desalination via electrodialysis process. **International Journal of Hydrogen Energy**, jan. 2023. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319922058207>>.

AMORIM, V. **Síntese e caracterização de membranas de troca iônica a partir de poli(álcool vinílico) e politiofeno para aplicação em eletrodiálise**. 2018. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 15 out. 1999. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199001029>>.

ASSUMPCÃO, M. H. M. T.; DE SOUZA, R. F. B.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; CALEGARO, M. L.; GAUBEUR, I.; PAIXÃO, T. R. L. C.; HAMMER, P.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports. **Carbon**, v. 49, n. 8, p. 2842–2851, jul. 2011. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311001904>>.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. [s.l: s.n.]

BARBIR, F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. **Solar Energy**, v. 78, n. 5, p. 661–669, maio 2005. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X04002464>>.

BARROS, W. R. P.; ERENO, T.; TAVARES, A. C.; LANZA, M. R. V. In Situ Electrochemical Generation of Hydrogen Peroxide in Alkaline Aqueous Solution by using an Unmodified Gas Diffusion Electrode. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 5, p. 714–719, 13 maio 2015. Disponível em: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celec.201402426>>.

BRASIL, N. P. **Impactos do Setor Elétrico e da Indústria de Gás Natural na Co-geração no Brasil**. 2003. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2003.

Disponível em:

<[https://www.ppe.ufrj.br/images/publicações/mestrado/Newton\\_Paterman\\_Brasil.pdf](https://www.ppe.ufrj.br/images/publicações/mestrado/Newton_Paterman_Brasil.pdf)>.

BRAUNS, J.; TUREK, T. Alkaline Water Electrolysis Powered by Renewable Energy: A Review. **Processes**, v. 8, n. 2, p. 248, 21 fev. 2020. Disponível em:

<<https://www.mdpi.com/2227-9717/8/2/248>>.

CAMPOS-MARTIN, J. M.; BLANCO-BRIEVA, G.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 42, p. 6962–6984, 2006.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Hidrogênio energético no Brasil. **Centro de gestão e estudos estratégicos**, p. 68, 2010.

CHEN, S.; CHEN, Z.; SIAHROSTAMI, S.; HIGGINS, D.; NORDLUND, D.; SOKARAS, D.; KIM, T. R.; LIU, Y.; YAN, X.; NILSSON, E.; SINCLAIR, R.; NØRSKOV, J. K.; JARAMILLO, T. F.; BAO, Z. Designing Boron Nitride Islands in Carbon Materials for Efficient Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 25, p. 7851–7859, 27 jun. 2018. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.8b02798>>.

CHEN, X.; JIANG, C.; SHEHZAD, M. A.; WANG, Y.; FENG, H.; YANG, Z.; XU, T. Water-Dissociation-Assisted Electrolysis for Hydrogen Production in a Salinity Power Cell. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 15, p. 13023–13030, 5 ago. 2019. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.9b02131>>.

CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; MARTINS, A. S.; PEREIRA, G. B. S.; ROCHA, F. V.; RODRIGO, M. A. R.; LANZA, M. R. de V. Bisphenol-S removal via photoelectro-fenton/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process using Co-porphyrin/Printex L6 gas diffusion electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 285, p. 120299, mar. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586621020037>>.

DAN, M.; ZHONG, R.; HU, S.; WU, H.; ZHOU, Y.; LIU, Z.-Q. Strategies and challenges on selective electrochemical hydrogen peroxide production: Catalyst and reaction medium design. **Chem Catalysis**, v. 2, n. 8, p. 1919–1960, ago. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2667109322002871>>.

EDWARDS, J. K.; FREAKLEY, S. J.; LEWIS, R. J.; PRITCHARD, J. C.; HUTCHINGS, G. J. Advances in the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. **Catalysis Today**, v. 248, p. 3–9, jun. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586114002387>>.

FERREIRA, A. D. da F.; COELHO, D. R. B.; DOS SANTOS, R. V. G.; NASCIMENTO, K. S.; PRESCILIANO, F. de A.; DA SILVA, F. P.; CAMPOS, J. C.; DA FONSECA, F. V.; BORGES, C. P.; WESCHENFELDER, S. E. Fouling mitigation

in produced water treatment by conjugation of advanced oxidation process and microfiltration. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 10, p. 12803–12816, 22 mar. 2021. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11356-020-11265-2>>.

FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. **Market Research Report**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.fortunebusinessinsights.com/press-release/global-hydrogen-peroxide-market-10249>>.

GLAZE, W. H. Drinking-water treatment with ozone. **Environmental Science & Technology**, v. 21, n. 3, p. 224–230, 1 mar. 1987. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00157a001>>.

GLAZE, W. H.; KANG, J.-W.; CHAPIN, D. H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 9, n. 4, p. 335–352, set. 1987. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919518708552148>>.

GODULA-JOPEK, A. **Hydrogen Production: by Electrolysis**. Berlin, Heidelberg: John Wiley & Sons, 2015. 424 p.

GOOR, G. Hydrogen Peroxide: Manufacture and Industrial Use for Production of Organic Chemicals. *In*: [s.l: s.n.]p. 13–43.

HAN, J.-H.; KIM, H.; HWANG, K.-S.; JEONG, N.; KIM, C.-S. Hydrogen Production from Water Electrolysis Driven by High Membrane Voltage of Reverse Electrodialysis. **Journal of Electrochemical Science and Technology**, v. 10, n. 3, p. 302–312, 30 set. 2019. Disponível em: <<http://jecst.org/journal/view.php?doi=10.33961/jecst.2019.03160>>.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role

and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5–7, p. 361–377, jan. 1993. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0956053X9390070D>>.

HUANG, X.; SONG, M.; ZHANG, J.; SHEN, T.; LUO, G.; WANG, D. Recent Advances of Electrocatalyst and Cell Design for Hydrogen Peroxide Production. **Nano-Micro Letters**, v. 15, n. 1, p. 86, 7 dez. 2023. Disponível em:

<<https://link.springer.com/10.1007/s40820-023-01044-2>>.

HUPSEL, A. L. Avaliação de Tecnologias para Pré-Tratamento do Processo de Dessulfatação de Água de Injeção Projeto de Final de Curso. 2018.

IGLESIAS, D.; GIULIANI, A.; MELCHIONNA, M.; MARCHESAN, S.; CRIADO, A.; NASI, L.; BEVILACQUA, M.; TAVAGNACCO, C.; VIZZA, F.; PRATO, M.; FORNASIERO, P. N-Doped Graphitized Carbon Nanohorns as a Forefront Electrocatalyst in Highly Selective O<sub>2</sub> Reduction to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Chem**, v. 4, n. 1, p. 106–123, jan. 2018. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2451929417304412>>.

JAFARY, T.; WAN DAUD, W. R.; GHASEMI, M.; ABU BAKAR, M. H.; SEDIGHI, M.; KIM, B. H.; CARMONA-MARTÍNEZ, A. A.; JAHIM, J. M.; ISMAIL, M. Clean hydrogen production in a full biological microbial electrolysis cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 58, p. 30524–30531, nov. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319918300454>>.

JIMÉNEZ, S.; ANDREOZZI, M.; MICÓ, M. M.; ÁLVAREZ, M. G.; CONTRERAS, S. Produced water treatment by advanced oxidation processes. **Science of The Total Environment**, v. 666, p. 12–21, maio 2019. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719306163>>.

KIM, H. W.; ROSS, M. B.; KORNIENKO, N.; ZHANG, L.; GUO, J.; YANG, P.;

MCCLOSKEY, B. D. Efficient hydrogen peroxide generation using reduced graphene oxide-based oxygen reduction electrocatalysts. **Nature Catalysis**, v. 1, n. 4, p. 282–290, 26 abr. 2018. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/s41929-018-0044-2>>.

KIM, Y.; LOGAN, B. E. Hydrogen production from inexhaustible supplies of fresh and salt water using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cells. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 108, n. 39, p. 16176–16181, 27 set. 2011. Disponível em: <<https://pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.1106335108>>.

KOVENDHAN, M.; KANG, H.; YOUN, J. S.; CHO, H.; JEON, K.-J. Alternative cost-effective electrodes for hydrogen production in saline water condition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 11, p. 5090–5098, fev. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319918325473>>.

KUMAR, S.; ARZAGHI, E.; BAALISAMPANG, T.; GARANIYA, V.; ABBASSI, R. Insights into decision-making for offshore green hydrogen infrastructure developments. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 174, p. 805–817, jun. 2023a. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582023003543>>.

KUMAR, S.; BAALISAMPANG, T.; ARZAGHI, E.; GARANIYA, V.; ABBASSI, R.; SALEHI, F. Synergy of green hydrogen sector with offshore industries: Opportunities and challenges for a safe and sustainable hydrogen economy. **Journal of Cleaner Production**, v. 384, p. 135545, jan. 2023b. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652622051198>>.

KUNRATH, C. C. N.; PATROCÍNIO, D. C.; SIQUEIRA RODRIGUES, M. A.; BENVENUTI, T.; AMADO, F. D. R. Electrodialysis reversal as an alternative treatment for producing drinking water from brackish river water: A case study in the dry season, northeastern Brazil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103719, abr. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343720300671>>.

LEVINE, I. **Physical Chemistry**. [s.l.] McGraw-hill Companies, 2003. 986 p.

LI, H.; QUISPE-CARDENAS, E.; YANG, S.; YIN, L.; YANG, Y. Electrosynthesis of  $>20$  g/L  $H_2O_2$  from Air. **ACS ES&T Engineering**, v. 2, n. 2, p. 242–250, 11 fev. 2022. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsestengg.1c00366>>.

LI, W.; BONAKDARPOUR, A.; GYENGE, E.; WILKINSON, D. P. Drinking Water Purification by Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide in a Power-Producing PEM Fuel Cell. **ChemSusChem**, v. 6, n. 11, p. 2137–2143, nov. 2013. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201300225>>.

LI, W.; BONAKDARPOUR, A.; GYENGE, E.; WILKINSON, D. P. Design of bifunctional electrodes for co-generation of electrical power and hydrogen peroxide. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 48, n. 9, p. 985–993, 10 set. 2018. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10800-018-1232-0>>.

LI, Y.; ZHANG, Y.; XIA, G.; ZHAN, J.; YU, G.; WANG, Y. Evaluation of the techno-economic feasibility of electrochemical hydrogen peroxide production for decentralized water treatment. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 15, n. 1, p. 1–15, 2021.

LINDSAY, S. Effect of Electrolyte pH on the Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide on Carbon Black-based Gas Diffusion Electrodes. n. August, 2020.

LIU, G.; XU, Y.; YANG, T.; JIANG, L. Recent advances in electrocatalysts for seawater splitting. **Nano Materials Science**, dez. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589965120300659>>.

LOPEZ, J. L.; EINSCHLAG, F. S. G.; GONZÁLEZ, M. C.; CAPPARELLI, A. L.; OLIVEROS, E.; HASHEM, T. M.; BRAUN, A. M. Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution. **Journal of**

**Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 137, n. 2–3, p. 177–184, dez. 2000. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603000003579>>.

LU, Z.; CHEN, G.; SIAHROSTAMI, S.; CHEN, Z.; LIU, K.; XIE, J.; LIAO, L.; WU, T.; LIN, D.; LIU, Y.; JARAMILLO, T. F.; NØRSKOV, J. K.; CUI, Y. High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials. **Nature Catalysis**, v. 1, n. 2, p. 156–162, 15 fev. 2018. Disponível em:

<<http://www.nature.com/articles/s41929-017-0017-x>>.

MACHADO, M. de B. **Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo**. 2008. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2008.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 6, p. 990–1003, ago. 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417709001576>>.

MAVRIKIS, S.; GÖLTZ, M.; PERRY, S. C.; BOGDAN, F.; LEUNG, P. K.; ROSIWAL, S.; WANG, L.; PONCE DE LEÓN, C. Effective Hydrogen Peroxide Production from Electrochemical Water Oxidation. **ACS Energy Letters**, v. 6, n. 7, p. 2369–2377, 9 jul. 2021. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.1c00904>>.

MENEGAZZO, F.; SIGNORETTO, M.; GHEDINI, E.; STRUKUL, G. Looking for the “Dream Catalyst” for Hydrogen Peroxide Production from Hydrogen and Oxygen. **Catalysts**, v. 9, n. 3, p. 251, 11 mar. 2019. Disponível em:

<<https://www.mdpi.com/2073-4344/9/3/251>>.

MENG, W.; WANG, G.; ZHANG, M.; WANG, D.; SONG, N.; LEI, Y.; CHENG, J.;

QU, W.; LEE, S. Generation of acid–base by bipolar membrane electro dialysis process during desalination of pesticide containing wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 217, p. 91–100, 2021.

METCALF & EDDY, I. **Wastewater engineering: Treatment and reuse**. [s.l.] McGraw - Hill, 2003. 1819 p.

MIERZWA, J. C.; RODRIGUES, R.; TEIXEIRA, A. C. S. C. **UV-Hydrogen Peroxide Processes**. [s.l: s.n.]13–48 p.

MORAES, A.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SIMÕES, F. C.; ANTONIN, V. S.; LANZA, M. R. V.; HAMMER, P.; SANTOS, M. C. Surface and Catalytical effects on Treated Carbon Materials for Hydrogen Peroxide Electrogeneration. **Electrocatalysis**, v. 7, n. 1, p. 60–69, 28 jan. 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12678-015-0279-5>>.

MOREIRA, G. F. **Catalisadores de platina suportados em membrana de carbono para a geração de hidrogênio**. 2004. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2004.

MÜLLER, F. **Membranas poliméricas íon-seletivas aniônicas e catiônicas para uso em eletrodiálise**. 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

NICOLINI, J. V. **Formulação de Água de Injeção por Nanofiltração para Recuperação Avançada do Petróleo**. 2017. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2017.

OATLEY-RADCLIFFE, D. L.; WALTERS, M.; AINSCOUGH, T. J.; WILLIAMS, P. M.; MOHAMMAD, A. W.; HILAL, N. Nanofiltration membranes and processes: A review of research trends over the past decade. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, p. 164–171, out. 2017. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714417302787>>.

OLAJIRE, A. A. Recent advances on the treatment technology of oil and gas produced water for sustainable energy industry-mechanistic aspects and process chemistry perspectives. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 4, p. 100049, dez. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666821120300491>>.

OLIVEIRA, M. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F.; GOMES NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Flow injection spectrophotometric system for hydrogen peroxide monitoring in photo-Fenton degradation processes. **Quimica Nova**, v. 24, n. 2, p. 188–190, 2001.

OTSUKA, K.; YAMANAKA, I. One step synthesis of hydrogen peroxide through fuel cell reaction. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 2, p. 319–322, fev. 1990. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001346869087004L>>.

PAN, Z.; WANG, K.; WANG, Y.; TSIKAKARAS, P.; SONG, S. In-situ electrosynthesis of hydrogen peroxide and wastewater treatment application: A novel strategy for graphite felt activation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, p. 392–400, dez. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337318305113>>.

PANDIYAN, A.; UTHAYAKUMAR, A.; SUBRAYAN, R.; CHA, S. W.; KRISHNA MOORTHY, S. B. Review of solid oxide electrolysis cells: a clean energy strategy for hydrogen generation. **Nanomaterials and Energy**, v. 8, n. 1, p. 2–22, 1 jun. 2019. Disponível em: <<https://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1680/jnaen.18.00009>>.

PANG, Y.; XIE, H.; SUN, Y.; TITIRICI, M. M.; CHAI, G. L. Electrochemical oxygen reduction for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production: Catalysts, pH effects and mechanisms. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 47, p. 24996–25016, 2020.

PARK, J.; OH, H.; HA, T.; LEE, Y. II; MIN, K. A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Durability and degradation. **Applied Energy**, v. 155, p. 866–880, out. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261915008260>>.

PÉREZ-RODRÍGUEZ, S.; PASTOR, E.; LÁZARO, M. J. Electrochemical behavior of the carbon black Vulcan XC-72R: Influence of the surface chemistry. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 16, p. 7911–7922, abr. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319918307742>>.

PESTERFIELD, L. The 100 Most Important Chemical Compounds: A Reference Guide (by Richard L. Myers). **Journal of Chemical Education**, v. 86, n. 10, p. 1182, 1 out. 2009. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed086p1182>>.

PORTER, M. Electrodialysis. *In*: **Handbook of Industrial Membrane Technology**. [s.l.] William Andrew Publishing/Noyes, 1990. p. 482–510.

RANADE, A.; SINGH, K.; TAMBURINI, A.; MICALÉ, G.; VERMAAS, D. A. Feasibility of Producing Electricity, Hydrogen, and Chlorine via Reverse Electrodialysis. **Environmental Science & Technology**, v. 56, n. 22, p. 16062–16072, 15 nov. 2022. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.2c03407>>.

RUDD, D.; WATSON, C. **Strategy of process engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1968. 466 p.

RUSSO, V.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E.; DI SERIO, M. Chemical and Technical Aspects of Propene Oxide Production via Hydrogen Peroxide (HPPO Process). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 3, p. 1168–1178, 23 jan. 2013. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie3023862>>.

SADRZADEH, M.; MOHAMMADI, T. Sea water desalination using electrodialysis.

**Desalination**, v. 221, n. 1–3, p. 440–447, mar. 2008.

SALEHMIN, M. N. I.; HIL ME, M. F.; DAUD, W. R. W.; MOHD YASIN, N. H.; ABU BAKAR, M. H.; SULONG, A. B.; LIM, S. S. Construction of microbial electro dialysis cells equipped with internal proton migration pathways: Enhancement of wastewater treatment, desalination, and hydrogen production. **Science of the Total Environment**, v. 855, n. September 2022, p. 158527, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158527>>.

SAVLA, N.; GUIN, M.; PANDIT, S.; MALIK, H.; KHILARI, S.; MATHURIYA, A. S.; GUPTA, P. K.; THAPA, B. Sen; BOBBA, R.; JUNG, S. P. Recent advancements in the cathodic catalyst for the hydrogen evolution reaction in microbial electrolytic cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 34, p. 15333–15356, abr. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319922010588>>.

SENTHIL KUMAR, S. M.; SOLER HERRERO, J.; IRUSTA, S.; SCOTT, K. The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 647, n. 2, p. 211–221, set. 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572665710002444>>.

SEVERIN, B. F.; HAYES, T. D. Effect of electrode rinse solutions on the electro dialysis of concentrated salts. **Separation and Purification Technology**, v. 274, n. June, p. 119048, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119048>>.

SHIVA KUMAR, S.; HIMABINDU, V. Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 3, p. 442–454, dez. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589299119300035>>.

SIK ALI, M. Ben; MNIF, A.; HAMROUNI, B.; DHAHBI, M. Electrodialytic desalination of brackish water: Effect of process parameters and water characteristics. **Ionics**, v. 16, n. 7, p. 621–629, 2010.

SOSA-FERNANDEZ, P. A.; POST, J. W.; BRUNING, H.; LEERMAKERS, F. A. M.; RIJNAARTS, H. H. M. Electrodialysis-based desalination and reuse of sea and brackish polymer-flooding produced water. **Desalination**, v. 447, p. 120–132, dez. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916418312049>>.

STRATHMANN, H. Electrodialysis. *In*: **Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1986. p. 197–223.

STRATHMANN, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. **Desalination**, v. 264, n. 3, p. 268–288, dez. 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916410002985>>.

SULEMAN, F.; DINCER, I.; AGELIN-CHAAB, M. Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 21, p. 6976–6987, jun. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915007697>>.

SULTAN, S.; TIWARI, J. N.; SINGH, A. N.; ZHUMAGALI, S.; HA, M.; MYUNG, C. W.; THANGAVEL, P.; KIM, K. S. Single Atoms and Clusters Based Nanomaterials for Hydrogen Evolution, Oxygen Evolution Reactions, and Full Water Splitting. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 22, p. 1900624, 2 jun. 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201900624>>.

SUN, Y.; SINEV, I.; JU, W.; BERGMANN, A.; DRESP, S.; KÜHL, S.; SPÖRI, C.; SCHMIES, H.; WANG, H.; BERNSMEIER, D.; PAUL, B.; SCHMACK, R.; KRAEHNERT, R.; ROLDAN CUENYA, B.; STRASSER, P. Efficient Electrochemical Hydrogen Peroxide Production from Molecular Oxygen on Nitrogen-Doped

Mesoporous Carbon Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 4, p. 2844–2856, 6 abr. 2018.  
Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.7b03464>>.

TUFA, R. A.; HNÁT, J.; NĚMEČEK, M.; KODÝM, R.; CURCIO, E.; BOUZEK, K.  
Hydrogen production from industrial wastewaters: An integrated reverse electro dialysis  
- Water electrolysis energy system. **Journal of Cleaner Production**, v. 203, p. 418–  
426, dez. 2018. Disponível em:  
<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652618326209>>.

TUFA, R. A.; RUGIERO, E.; CHANDA, D.; HNÁT, J.; VAN BAAK, W.;  
VEERMAN, J.; FONTANANOVA, E.; DI PROFIO, G.; DRIOLI, E.; BOUZEK, K.;  
CURCIO, E. Salinity gradient power-reverse electro dialysis and alkaline polymer  
electrolyte water electrolysis for hydrogen production. **Journal of Membrane Science**,  
v. 514, p. 155–164, set. 2016. Disponível em:  
<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738816303076>>.

U. S. PEROXIDE. **No Title**. Disponível em:  
<<http://www.h2o2.com/faqs/FaqDetail.aspx?fld=25>>.

URSUA, A.; GANDIA, L. M.; SANCHIS, P. Hydrogen Production From Water  
Electrolysis: Current Status and Future Trends. **Proceedings of the IEEE Ursua, A.,  
Gandia, L. M., & Sanchis, P. (2012). Hydrogen Production From Water  
Electrolysis: Current Status and Future Trends. Proceedings of the IEEE, 100(2),  
410–426. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750>**, v. 100, n. 2, p. 410–426, fev.  
2012. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/5898382/>>.

USEPA. **Advanced Photochemical Oxidation Process**. [s.l: s.n.].

WANG, J.; LI, C.; RAUF, M.; LUO, H.; SUN, X.; JIANG, Y. Gas diffusion electrodes  
for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production and their applications for electrochemical degradation of organic  
pollutants in water: A review. **Science of The Total Environment**, v. 759, p. 143459,

mar. 2021. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969720369904>>.

WANG, L.; PATEL, S. K.; ELIMELECH, M. Correlation equation for evaluating energy consumption and process performance of brackish water desalination by electrodialysis. **Desalination**, v. 510, n. April, p. 115089, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115089>>.

WANG, L.; VIOLET, C.; DUCHANOIS, R. M.; ELIMELECH, M. Derivation of the Theoretical Minimum Energy of Separation of Desalination Processes. **Journal of Chemical Education**, v. 97, n. 12, p. 4361–4369, 2020.

WANG, Y.; SHI, R.; SHANG, L.; PENG, L.; CHU, D.; HAN, Z.; WATERHOUSE, G. I. N.; ZHANG, R.; ZHANG, T. Vertical graphene array for efficient electrocatalytic reduction of oxygen to hydrogen peroxide. **Nano Energy**, v. 96, p. 107046, jun. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285522001306>>.

WESCHENFELDER, S. E. **Aplicação de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo**. 2015.

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2015. Disponível em:

<<http://epqb.eq.ufrj.br/download/membranas-ceramicas-para-o-tratamento-de-agua-produzida-em-unidades-maritimas.pdf>>.

WESCHENFELDER, S. E.; FONSECA, M. J. C.; BORGES, C. P. Treatment of produced water from polymer flooding in oil production by ceramic membranes.

**Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 196, p. 108021, jan. 2021.

Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920410520310767>>.

WESCHENFELDER, S. E.; FONSECA, M. J. C.; COSTA, B. R. S.; BORGES, C. P.

Influence of the use of surfactants in the treatment of produced water by ceramic

membranes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100955, dez. 2019.

Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221471441930741X>>.

WESCHENFELDER, S. E.; LOUVISSE, A. M. T.; BORGES, C. P.; MEABE, E.; IZQUIERDO, J.; CAMPOS, J. C. Evaluation of ceramic membranes for oilfield produced water treatment aiming reinjection in offshore units. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 131, p. 51–57, jul. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092041051500162X>>.

WOLF, S. E.; WINTERHALDER, F. E.; VIBHU, V.; DE HAART, L. G. J. (Bert); GUILLON, O.; EICHEL, R.-A.; MENZLER, N. H. Solid oxide electrolysis cells – current material development and industrial application. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 11, n. 34, p. 17977–18028, 2023. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=D3TA02161K>>.

WU, K.-H.; WANG, D.; LU, X.; ZHANG, X.; XIE, Z.; LIU, Y.; SU, B.-J.; CHEN, J.-M.; SU, D.-S.; QI, W.; GUO, S. Highly Selective Hydrogen Peroxide Electrosynthesis on Carbon: In Situ Interface Engineering with Surfactants. **Chem**, v. 6, n. 6, p. 1443–1458, jun. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2451929420301637>>.

XIA, C.; KIM, J. Y.; WANG, H. Recommended practice to report selectivity in electrochemical synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Nature Catalysis**, v. 3, n. 8, p. 605–607, 14 ago. 2020. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41929-020-0486-1>>.

XIA, C.; XIA, Y.; ZHU, P.; FAN, L.; WANG, H. Direct electrosynthesis of pure aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions up to 20% by weight using a solid electrolyte. **Science**, v. 366, n. 6462, p. 226–231, 2019.

XIA, Y.; ZHAO, X.; XIA, C.; WU, Z.-Y.; ZHU, P.; KIM, J. Y.; BAI, X.; GAO, G.; HU, Y.; ZHONG, J.; LIU, Y.; WANG, H. Highly active and selective oxygen reduction to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on boron-doped carbon for high production rates. **Nature Communications**,

v. 12, n. 1, p. 4225, 9 jul. 2021. Disponível em:  
<<https://www.nature.com/articles/s41467-021-24329-9>>.

YAMANAKA, I.; MURAYAMA, T. Neutral H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> synthesis by electrolysis of water and O<sub>2</sub>. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 10, p. 1900–1902, 2008.

YANG, S.; VERDAGUER-CASADEVALL, A.; ARNARSON, L.; SILVIOLI, L.; ČOLIĆ, V.; FRYDENDAL, R.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I.; STEPHENS, I. E. L. Toward the Decentralized Electrochemical Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: A Focus on the Catalysis. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 5, p. 4064–4081, 4 maio 2018. Disponível em:  
<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.8b00217>>.

YEAGER, E. Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 11, p. 1527–1537, 1984.

YI, Y.; WANG, L.; LI, G.; GUO, H. A review on research progress in the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: noble-metal catalytic method, fuel-cell method and plasma method. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 6, p. 1593–1610, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CY01567G>>.

YOUNG, M. N.; LINKS, M. J.; POPAT, S. C.; RITTMANN, B. E.; TORRES, C. I. Tailoring Microbial Electrochemical Cells for Production of Hydrogen Peroxide at High Concentrations and Efficiencies. **ChemSusChem**, v. 9, n. 23, p. 3345–3352, 8 dez. 2016. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201601182>>.

YU, Z.; DUAN, Y.; FENG, X.; YU, X.; GAO, M.; YU, S. Clean and Affordable Hydrogen Fuel from Alkaline Water Splitting: Past, Recent Progress, and Future Prospects. **Advanced Materials**, v. 33, n. 31, 12 ago. 2021. Disponível em:  
<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202007100>>.

YUKESH KANNAH, R.; KAVITHA, S.; PREETHI; PARTHIBA KARTHIKEYAN, O.; KUMAR, G.; DAI-VIET, N. V.; RAJESH BANU, J. Techno-economic assessment of various hydrogen production methods – A review. **Bioresource Technology**, v. 319, p. 124175, jan. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852420314498>>.

YUZER, B.; SELCUK, H.; CHEHADE, G.; DEMIR, M. E.; DINCER, I. Evaluation of hydrogen production via electrolysis with ion exchange membranes. **Energy**, v. 190, p. 116420, jan. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544219321152>>.

ZAKWAN, M.; SAHAK, M.; ARIS, M. S.; ARIFF, I. F. M.; SAADON, S.; MUHAMMAD, M. F.; RADI, N. M.; DAUD, N. M. Chemical treatment of toxic produced water from offshore chemical enhanced oil recovery applications for overboard discharge. **Offshore Technology Conference Asia 2018, OTCA 2018**, 2018.

ZHANG, X.; XIA, Y.; XIA, C.; WANG, H. Insights into Practical-Scale Electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Synthesis. **Trends in Chemistry**, v. 2, n. 10, p. 942–953, out. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589597420301775>>.

ZHANG, Y.; WU, X.; XU, S.; LENG, Q.; WANG, S. A serial system of multi-stage reverse electrodialysis stacks for hydrogen production. **Energy Conversion and Management**, v. 251, p. 114932, jan. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890421011080>>.

ZHAO, K.; SU, Y.; QUAN, X.; LIU, Y.; CHEN, S.; YU, H. Enhanced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production by selective electrochemical reduction of O<sub>2</sub> on fluorine-doped hierarchically porous carbon. **Journal of Catalysis**, v. 357, p. 118–126, jan. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951717303986>>.

ZHOU, W.; MENG, X.; GAO, J.; ALSHAWABKEH, A. N. Hydrogen peroxide generation from O<sub>2</sub> electroreduction for environmental remediation: A state-of-the-art review. **Chemosphere**, v. 225, p. 588–607, jun. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653519304783>>.

ZHU, J.; XIAO, X.; ZHENG, K.; LI, F.; MA, G.; YAO, H.-C.; WANG, X.; CHEN, Y. KOH-treated reduced graphene oxide: 100% selectivity for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electroproduction. **Carbon**, v. 153, p. 6–11, nov. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622319306967>>.

## **APÊNDICES**



## Electrodialysis feasibility for simultaneous generation of desalinated water and hydrogen as by-product

Meliza Jennifer da Costa Fonseca<sup>a,\*</sup>, Fabiana Valéria da Fonseca<sup>b</sup>, Cristiano Piacsek Borges<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> COPPE/Chemical Engineering Program, Federal University of Rio de Janeiro, Brazil

<sup>b</sup> School of Chemistry, Inorganic Processes Department, Federal University of Rio de Janeiro, Brazil

### ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr Z. Sun

**Keywords:**  
Hydrogen  
Electrodialysis  
Ion-exchange membrane  
Seawater  
Desalination

### ABSTRACT

Electrodialysis (ED) is an electrochemical separation process mainly applied for water desalination. Simultaneously, hydrogen can be generated at the electrodes by a water-splitting reaction, but with a higher energy demand than conventional electrolysis processes. In this study, the desalination and generation of H<sub>2</sub> are evaluated in a conventional bench-scale ED system for application in classified industrial areas where H<sub>2</sub> is needed as a reactant and desalting water is also required. The effects of process variables, such as the electrolyte concentration in the feed and electrode streams, membrane type, and electrical current density, are investigated. The maximum specific production of H<sub>2</sub> (21.6 mL/h.cm<sup>2</sup> electrode) is obtained at a current density of 469 A/m<sup>2</sup>, corresponding to a salt flux of 1,027 g/h.m<sup>2</sup>, thereby demonstrating the feasibility of coupling water desalination with H<sub>2</sub> generation. The lowest energy consumption per m<sup>3</sup> of hydrogen produced is achieved with a solution containing 35 g/L of NaCl.

### 1. Introduction

The electrodialysis process is mainly used for water desalination; however, during ions separation, oxidation-reduction reactions occur at the electrodes, generating gaseous streams. Depending on the operating conditions, a water-splitting reaction may occur, producing hydrogen as a by-product. Despite the lower Faradaic efficiency compared to other electrolytic processes for hydrogen production, simultaneous water desalination and hydrogen production have some opportunities to be applied on an industrial scale. Furthermore, considering that hydrogen is flammable (between 4 % and 75 % in air) and explosive [1], the high risks associated with hydrogen pose a challenge in its production in offshore environments, which require large storage and transmission infrastructures [2,3]. In situ hydrogen generation to be used as an intermediate reactant reduces the operational risk in classified environments, thereby avoiding its transport and storage. In turn, electrodialysis enables safe, on-demand, and decentralized synthesis of hydrogen. This work investigated the effect of process operation on the concomitant production of hydrogen in the desalination of water by electrodialysis to evaluate its feasibility for integration into seawater desalination units, addressing some of the biggest global challenges, which are water scarcity and the growing demand for clean energy.

As traditional sources of fresh water dwindle and climate change intensifies, the need for innovative solutions to ensure a sustainable future becomes paramount. Desalination and the production of alternative green fuels such as hydrogen are promising alternatives to meet the increasing global consumption of water and energy without depleting natural resources.

Hydrogen is a versatile energy carrier and essential feedstock material for net-zero-emission energy systems [4]. However, hydrogen in its molecular form (H<sub>2</sub>) is highly flammable, reacts easily with other substances, and is found in very small amounts in the atmosphere [5,6]. For industrial applications or as a fuel, hydrogen is obtained from fossil fuels (methane steam reforming, oil/naphtha reforming, and coal gasification), biomass and water electrolysis [7], and the hydrogen production route can have a significant impact on the environment and economy.

Currently, approximately 96 % of the world's hydrogen production is obtained from fossil fuels, especially from steam reforming of methane (which accounts for 48 % of production), whereas water electrolysis contributes only 4 % [8]. This scenario is directly related to hydrogen production costs [9]. However, despite their lower cost, traditional methods of producing hydrogen, such as steam methane reforming and coal gasification, are energy-intensive and emit significant amounts of carbon dioxide, contributing to global climate change. These factors,

\* Corresponding author.

E-mail address: [meliza@peq.coppe.ufrj.br](mailto:meliza@peq.coppe.ufrj.br) (M.J.C. Fonseca).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.058>

Received 19 September 2023; Received in revised form 29 October 2023; Accepted 7 December 2023  
0360-3199/© 2023 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Nomenclature	
ED	Electrodialysis
HER	Hydrogen evolution reaction
OER	Oxygen evolution reaction
PEM	Proton exchange membrane
OR	Reverse osmosis
RED	Reverse electrodialysis
J	Salt flux (g/h.m <sup>2</sup> )
V	Feed volume (L)
A <sub>m</sub>	Effective membrane area (m <sup>2</sup> )
C <sub>0</sub>	Concentration of NaCl solution at the beginning of the period considered (g/L)
C <sub>0t</sub>	Concentration of NaCl solution at the end of the period considered (g/L)
ξ	Coulombic efficiency (%)
J <sub>s</sub>	Normalized salt flux (g/h.m <sup>2</sup> )
F	Faraday constant (96,485.3 C/mol)
MM	Molar mass of NaCl (58.44 g/mol)
N	Number of cell pairs in the electrodialysis
C <sub>g</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentration (g/L)

associated with the increase in world energy demand and the growing pressure to control pollutant emissions, have intensified the interest in alternative production sources.

In recent years, water electrolysis has gained attention because of the simplicity of this technology, which uses only water as a reactant, and the possibility of producing high-purity hydrogen. This process can be summarized as the conversion of electrical energy into chemical energy in the form of hydrogen, with oxygen as a by-product. The separation of water molecules occurs by passing a continuous electric current, which can be obtained from various sources, including renewable sources (solar, wind, and biomass). Two half-reactions occur at the electrodes: the hydrogen evolution reaction (HER) at the cathode, and the oxygen evolution reaction (OER) at the anode. The HER is a two-electron-phonon transfer process, while the OER is a multi-electron transfer process that combines several intermediates and the removal of four protons per evolved oxygen molecule. The complex oxide-metal interactions in the OER mechanism mean that the electrode surface needs

to be highly active while still being able to withstand highly oxidative conditions [10]. Depending on the electrolyte used, water splitting follows different redox reactions [11] and can be classified into four types: alkaline water electrolysis [12,13], solid oxide electrolysis [14,15], microbial electrolysis cells [16,17], and proton exchange membrane (PEM) water electrolysis [7,18].

Desalination, the process of removing salt and impurities from seawater or brackish water, has been considered a potential solution to water scarcity. Despite being an established technology, the global constructed capacity of ED desalination is only 4 % [19] because of the development and improvement of the reverse osmosis (RO) process, which is energetically more favorable at high salinities [20]. However, ED has advantages such as higher water recovery rates than RO, easy operation, long membrane life, high-temperature operation, and, unlike RO, it does not require extensive pretreatment or post-treatment.

Recently, the use of electrodialysis for other purposes, including diverse, unconventional arrangements and coupling with other separation techniques, has been intensively evaluated. In particular, extensive investigations have been reported on the use of reverse electrodialysis (RED) for hydrogen generation [21–24]. In this approach, the salinity gradient energy generated by the transport of ions across ion-exchange membranes is used to power water electrolyzers intended for sustainable hydrogen production. Tufa et al. [23] investigated the integration of RED process to generate power from salinity gradient and alkaline polymer electrolyte water electrolysis to produce hydrogen gas. The integrated system worked at 1.85 V/cell (110 mA/cm<sup>2</sup>), 2.5 M KOH, and 48 °C, and exhibited a maximum hydrogen production rate of 50 mL/h.cm<sup>2</sup> of electrode. Another possibility is the generation of hydrogen within the RED stack, without external water electrolysis facilities [21, 25]. Han et al. [25] evaluated the simultaneous production of hydrogen during the operation of a large-scale RED system with 100 cells, pH-neutral water as the electrolyte, and NaCl solution as the feed water; a hydrogen production rate of 2.5 mL/h.cm<sup>2</sup> of electrode was obtained. Chen et al. [21] reported that introducing a bipolar membrane into the RED system for simultaneous H<sub>2</sub> production indicated that the thermodynamic water splitting voltage was shifted from 1.23 to 0.4 V, producing H<sub>2</sub> at 0.56 mL/h.cm<sup>2</sup> of electrode. Some previous studies have also focused on hydrogen production using microbial RED cells, as reported by other authors [26–28].

In conventional electrodialysis, hydrogen gas can also be generated at the cathode of an ED cell during the desalination of saline water. However, in most desalination studies using the ED process, the

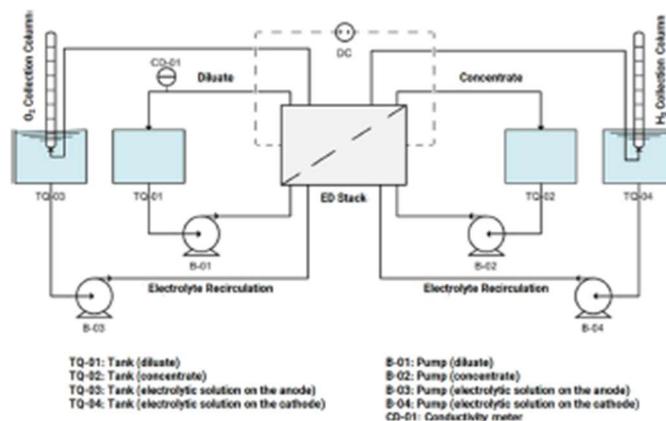


Fig. 1. Schematic representation of the electrodialysis system.

**Table 1**  
Main characteristics of ion-exchange membranes.

Parameter	Unit	General Electric® (GE)		Hidrodex®	
		AIC2045ZRA (AEM)	GR67HMR (CEM)	HIX 200 (AEM)	HIX 100 (CEM)
Thickness	mm	0.5	0.6	0.45	0.45
Water content	%	46	46	30–45	35–50
Ion Exchange Capacity	meq/g	2.4	2.1	≥1.8	≥2.0
Resistance in 0.01 N NaCl	Ω.cm <sup>2</sup>	7	10	≤20	≤20

CEM – cation exchange membrane.  
AEM – anion exchange membrane.

electrolyte solution recirculating at the cathode and anode is the same, making it impossible to collect hydrogen gas. To the best of the authors' knowledge, only one study has evaluated the simultaneous generation of hydrogen and desalination through the conventional electro dialysis process. Alshibli et al. [29] separated the anode and cathode solutions in a conventional ED system to investigate the potential for hydrogen gas generation simultaneously with desalination of a sodium sulfate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) solution. The maximum hydrogen production rate achieved was 5.78 mL H<sub>2</sub>/h.cm<sup>2</sup> of electrode at a current density of 14.06 mA/cm<sup>2</sup>. According to the authors, the coproduction of H<sub>2</sub> in addition to desalination has the potential to reduce the cost of treating saline and brackish water using ED technology.

This study investigated the feasibility of electro dialysis for simultaneous desalination and hydrogen generation. Although electro dialysis is a consolidated desalination process, its use for hydrogen generation is uncommon, and its performance and operating conditions have not been fully reported in the literature. This combination has the potential for application in industrial processes where both streams are necessary, such as offshore oil platforms that require desalting water for reservoir injection and hydrogen generation in situ for use as a reactant.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Electro dialysis setup and operation

The bench-scale electro dialysis setup consisted of a membrane stack, power DC, collection systems for H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, four pumps (B-01, B-02, B-03, and B-04), tanks for diluate (TQ-01), concentrate (TQ-02), electrolytic solution on the anode (TQ-03), and the cathode (TQ-04) (Fig. 1).

Sodium chloride (NaCl) and sodium sulfate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) purchased from Sigma Aldrich® were used to prepare the feed and recirculation solutions for the electrodes, respectively. Desalination of the NaCl solution was evaluated at concentrations in the range of 10–35 g/L. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions were used as electrode recirculation solutions at concentrations ranging from 10 g/L to 30 g/L [30,31]. Deionized water was used to prepare all the solutions.

The experiments were performed in an electro dialysis stack containing five pairs of membranes (five anionic and six cationic). The membranes, whose characteristics are shown in Table 1, were purchased from General Electric® and Hidrodex®, and had a total active area of 320 cm<sup>2</sup> for each membrane. Polyethylene spacers were used to fix the distance between the membranes and to create alternate flow channels for the diluate and concentrate streams. Electrodes (area 56.3 cm<sup>2</sup>) were used on each side of the stack, with Pt/Ir-coated titanium as the anode and 316 stainless steel as the cathode. The stainless steel electrode was chosen because of its low cost, long-term stability, low maintenance, and high performance in hydrogen generation [32].

All ED experiments were performed in batch mode at 25 °C and 1 atm. Initially, each electro dialysis container was filled with 2 L of each solution (concentrate, diluate, and electrolyte solution). Before starting the experiments, the solutions were recirculated in their circuits for a few minutes to remove air from the line and increase the purity of the collected gases. The concentrate and diluate were recirculated at a constant flow rate of 0.4 L/min, whereas the electrode solution was

recirculated at a flow rate of 3.6 L/min.

The system was operated in the constant current mode, and the voltage was measured throughout the process to quantify the energy consumption. The current density in electro dialysis was expressed as the electric current per active area of a single membrane (A/m<sup>2</sup>). The pH of the electrolyte solutions, concentrate, and diluate was measured at the end of the experiments (pH meter Q400AS, Quimis®), while the conductivity of the diluate solution (Edge® Hanna conductivity meter) and the production of hydrogen and oxygen at the cathode and anode sides, respectively, were monitored throughout the experiment. The gases produced (oxygen and hydrogen) were collected in columns that were initially filled with electrolytic solution, and the volume of each gas over time was measured using the water displacement method. As reactions occurred, the gases displaced the electrolytic solution from the column into the tank. An orifice was used for liquid overflow to maintain a constant volume of the solution in the tank.

Samples of the electrolytic solutions on the anode side were collected at the end of the experiments for analysis of free and total chlorine using the colorimetric method. A Hach® kit (model CN-66) and Permachem® powder reagents were used for this purpose.

### 2.2. Evaluation of process performance and energy consumption

The salt flux (*J*) transferred during desalination was evaluated to verify the salt removal efficiency in the electro dialysis experiment. This flux relates the amount of salt transferred over a period of time with a given membrane area, and can be determined using the following equation:

$$J \left( \frac{g}{h.m^2} \right) = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{t \cdot A_m} \quad \text{Equation 1}$$

Where *V* is the feed volume (L), *A<sub>m</sub>* is the effective membrane area (m<sup>2</sup>), *t* is the period time (h), *C<sub>1</sub>* and *C<sub>2</sub>* are the concentrations of NaCl solution (g/L) at the beginning and end of the period considered.

The coulombic efficiency ( $\zeta$ ) represents the ratio of the actual amount of current to promote the ions flux through the membrane and the amount of current applied in the experiment. For each experiment, the efficiency was determined using Equation (2) and, for comparison, the salt flux was normalized by this efficiency (*J<sub>s</sub>*).

$$\zeta = \frac{(C_2 - C_1) \cdot V \cdot F}{MM \cdot I \cdot N \cdot t} \quad \text{Equation 2}$$

Where *F* is the Faraday constant (96,485.3 C/mol), *MM* is the molar mass of NaCl (58.44 g/mol), *I* is the measured electro dialysis stack current (A), and *N* is the number of cell pairs in the ED.

The H<sub>2</sub> production in each test was obtained from the angular coefficient of the straight line that related the accumulated hydrogen volume to the operation time. Specific H<sub>2</sub> production corresponds to the flow rate of hydrogen produced per unit area of the electrode.

The total power consumption in electro dialysis comprises the power consumption of the electro dialysis cell and the pumping of the solutions. Energy consumption due to the measuring instruments and process control is usually neglected or considered to be fixed between 1 and 3 %

M.J.C. Fonseca et al.

International Journal of Hydrogen Energy 53 (2024) 1396–1403

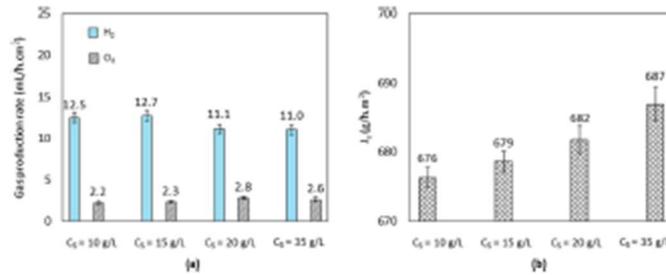


Fig. 2. Effect of NaCl concentration in the feed solution on (a)  $H_2$  and  $O_2$  generation and (b) normalized salt flux. ( $313 A/m^2$ ,  $C_e = 10 g/L$ , GE® membranes).

of the ion transfer and pumping energy. The energy consumption of the electrolysis cell depends on the salinity of the input solution and the amount of salt removed is usually the most significant contribution. For the sake of comparison, in this study, only the energy involved in the application of a direct current for desalination was considered to calculate the electrical power by multiplying the potential difference and electrical current applied to the stack during electrolysis. The specific energy consumption for  $H_2$  generation involves the energy consumed in electrolysis to produce a given volume of gas, in kWh/ $m^3$  of  $H_2$ .

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Simultaneous production of $H_2$ and desalinated water

The performance of the electrolysis process was evaluated in hydrogen and oxygen generation by measuring the evolution of gases overtime on the cathode and anode sides, respectively. The conductivities of the diluate samples were monitored to simultaneously produce desalinated water. The effects of process variables such as feed concentration, electrolyte concentration, membrane type, and current density were investigated.

##### 3.1.1. Influence of feed concentration

In ED water desalination, the feed concentration changes from the inlet to the outlet of the equipment due to salt removal and, in the batch experiment, to simulate this effect, the feed concentration ranged from 10 to 35 g/L of NaCl. The generation of hydrogen and oxygen was also

evaluated for different feed salt concentrations at a constant current density of  $313 A/m^2$ . The electrolyte concentration in the electrode compartments was kept constant at 10 g/L, and GE® membranes were used. Fig. 2 shows the gas production rate (ml/h.cm²) and normalized salt flux ( $J_s$ ) for different initial feed concentrations.

As one may observe in Fig. 2a, the feed salinity had little effect on gas production. However, it should be considered a reduction in the Coulombic efficiency with high salt concentration solutions due to losses by external current in the membrane stack, which is particularly relevant in small-scale ED setups. This effect has a direct influence on the effective current promoting the ions fluxes through the membranes and, hence the gas production reactions. Moreover, the dynamics of the gas collection system itself must be considered, because during the experiments, the volumes of gases generated were measured with the aid of graduated cylinders, and part of the gases were retained inside the electrolytic solution tank.

A hydrogen-to-oxygen ratio of 2:1 is expected based on the general water electrolysis reaction. However, the volume of hydrogen generated in all cases was approximately five times the volume of oxygen, indicating that the generated oxygen may be involved in other reactions occurring at the anode, such as oxide formation. It is important to note that the use of a cationic membrane adjacent to the anode and sodium sulfate as the electrolyte prevented the undesirable formation of free chlorine by anodic oxidation and hypochlorite. This result was confirmed by the analysis of free and total chlorine, which showed concentrations of 0 mg/L and 0.6 mg/L, respectively. The purities of hydrogen and oxygen gases are very high because of the specificity of the reaction at the electrodes. According to literature [7,18], high-purity

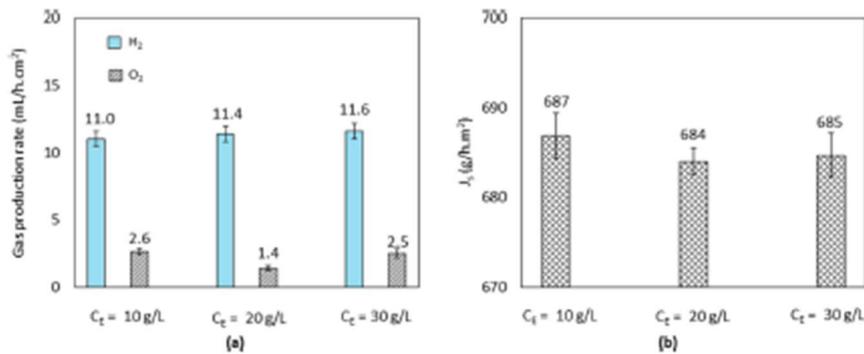


Fig. 3. Effect of electrolyte concentration on (a)  $H_2$  and  $O_2$  generation and (b) normalized salt flux. ( $313 A/m^2$ ,  $C_f = 35 g/L$ , GE® membranes).

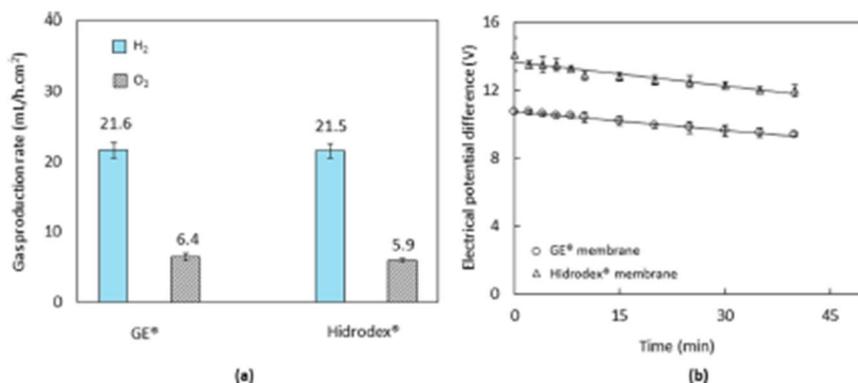


Fig. 4. (a) Effect of membrane on H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> generation. (b) Electrical potential difference variation with time. ( $i_c = 469 \text{ A/m}^2$ ,  $C_a = 35 \text{ g/L}$ ,  $C_c = 10 \text{ g/L}$ ).

hydrogen (99.999 %) can be obtained from PEM water electrolysis. In addition to gas generation, the effect of feed salinity on desalination was evaluated by determining the salt flux through the membranes. The salt flux was determined by following the electrical conductivity variation of the diluate solution with the experimental time. The Coulombic efficiency was applied to normalize the salt flux at different initial feed concentrations. Fig. 2b represents the salt flux as a function of the initial feed concentration, and one may notice an increase in the flux with an increase in the feed concentration, which is expected because of the lower electrical resistance in the solution compartments. This effect of salinity has also been reported previously [33].

The results in Fig. 2 indicate the feasibility of applying ED in the water desalination process and simultaneously generating hydrogen as a by-product. Reduction in feed water salinity has several industrial applications, for instance, in the injection water for oil reservoirs it is desirable for technical, economic, and environmental reasons. To increase hydrocarbon recovery in reservoirs is common to employ highly viscous solutions obtained by adding high molar mass polyelectrolytes, such as partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) and its derivatives, whose viscosity-enhancing effect is extremely sensitive to the salinity of the water in which they are dissolved [34]. Thus, when low-salinity

water is employed, less polymer is required to achieve the design viscosity, reducing both the operating costs and environmental impact of the produced streams [34,35]. Another effect of reduced salinity is the increased wetting of reservoir rocks, displacing adhered oil, and facilitating its extraction [36].

### 3.1.2. Influence of electrolyte concentration

The effect of electrolyte concentration in the electrode compartment (10–30 g/L) was investigated for the generation of hydrogen and oxygen in an experiment with an initial NaCl concentration of 35 g/L, under a current density of 313 A/m<sup>2</sup>, using a GE\* membrane. Fig. 3a shows the specific production of each gas as a function of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration (C<sub>2</sub>).

According to Müller [37], the composition and concentration of electrolytes influence the solution resistance, which is inversely proportional to the solution concentration. Regarding the effect of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration, it is expected that more concentrated solutions lead to higher hydrogen production and higher salt flux. However, this effect was not observed in the concentration range evaluated (10–30 g/L), which may be related to the high NaCl concentration in desalting compartments dumping the electrode concentration effect (Fig. 3b).

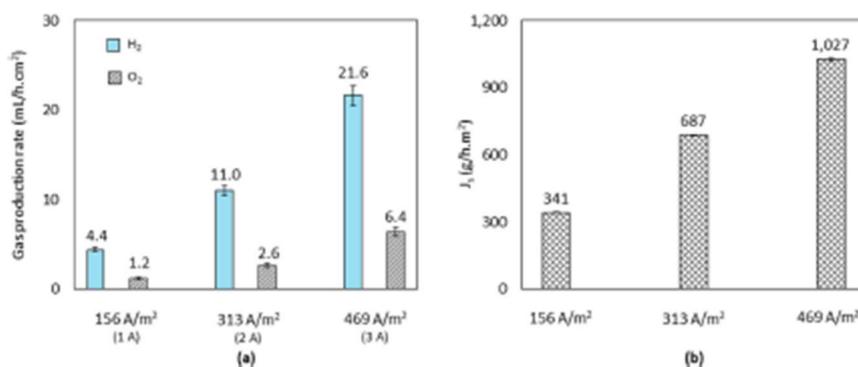


Fig. 5. Effect of electrical current density on (a) H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> generation and (b) normalized salt flux. ( $C_a = 35 \text{ g/L}$ ,  $C_c = 10 \text{ g/L}$ , GE\* membranes).

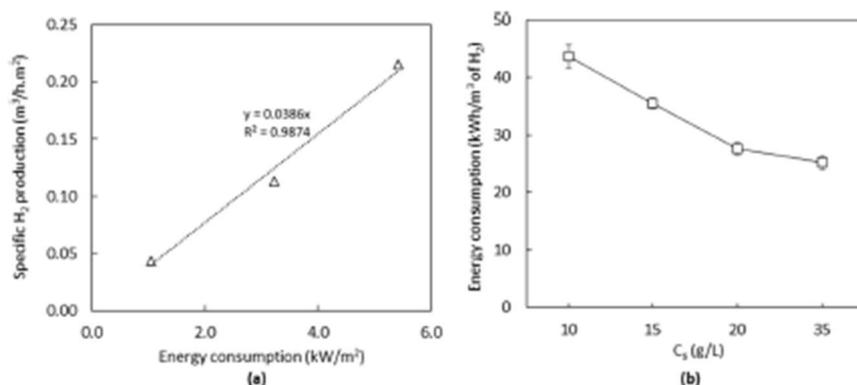


Fig. 6. (a) Specific H<sub>2</sub> production as a function of energy consumption (C<sub>s</sub> = 35 g/L). (b) Influence of NaCl concentration on the energy consumption for H<sub>2</sub> generation. (313 A/m<sup>2</sup>, CE = 10 g/L, GE® membranes).

### 3.1.3. Influence of the membrane

To analyze the influence of the membrane in the electro dialysis process, the performances of the GE® and Hidrodex® commercial membranes were compared (Fig. 4). For these tests, the variables C<sub>a</sub>, C<sub>c</sub>, and the current density were fixed at 35 g/L, 10 g/L, and 469 A/m<sup>2</sup>, respectively.

A comparison of the results presented in Fig. 4a clearly shows that by keeping the current density constant, the membrane type does not influence hydrogen and oxygen production in electro dialysis. The specific H<sub>2</sub> generation was approximately 22 mL/h.cm<sup>2</sup> of the electrode, while that of O<sub>2</sub> varied between 5.9 and 6.4 mL/h.cm<sup>2</sup> depending on the membrane. Despite the membranes having different properties, the normalized salt flux was also similar for both, 1,022 g/h.m<sup>2</sup> for Hidrodex® and 1,027 g/h.m<sup>2</sup> for GE®. However, one may observe in Fig. 4b a lower electrical potential difference for the GE® membrane compared to the Hidrodex® membrane, which means a lower resistance for ions transport through the membrane and, consequently, lower power demand.

### 3.1.4. Influence of current density

Gas generation is dependent on ions transport through the membrane, which is controlled by the applied electrical current density during the electro dialysis process. To evaluate this effect, tests were conducted by applying current densities in the range of 156–469 A/m<sup>2</sup>. The specific production of hydrogen and oxygen gases and the salt flux for different current densities are demonstrated in the graph shown in Fig. 5 for GE® membranes.

Gas generation in the electro dialysis process is a result of reactions that occur on the electrode surfaces. As the electrochemical reaction is proportional to the rate of electron transfer on the electrode surface, the application of higher current values produced positive effects on the generation of hydrogen and oxygen gases, since the higher the electric current, the greater the availability of electric charge for the reaction. After 40 min of operation, the specific productions of H<sub>2</sub> at current densities of 156, 313, and 469 A/m<sup>2</sup> were approximately 4, 11, and 22 mL/h.cm<sup>2</sup>, and for O<sub>2</sub> production, approximately 1, 3, and 6 mL/h.cm<sup>2</sup> were obtained, respectively.

The results suggest that for the electro dialysis conditions, the production of gases at the anode and cathode can be considered mainly dependent on the current intensity. It is important to highlight that the current in electro dialysis has a maximum limited by the properties of the membranes employed, which support current densities of up to 1,000 A/

m<sup>2</sup> of membrane, according to information from the manufacturer. If the current density exceeds this value, then the membrane can be damaged.

Another effect of the increase in the electrical current density entails an augmentation in the ions transport through the membrane, accelerating water desalination of diluate stream, owing to the greater driving force applied. As described by the Nernst-Planck equation, the dominant mechanisms of ion transport in the electro dialysis process are diffusion, which occurs due to the concentration gradient, and electromigration, which occurs owing to the electric potential gradient. Additionally, the electrical current is related to the permeation of ions through the membrane. Therefore, an increase in the electrical potential difference leads to high current density and, consequently, a higher salt flux is expected. This effect has been reported in several published studies [33, 38,39]. It is important to stress that concomitant increase in gas production and salt flux contributes to the feasibility of applying ED as an additional step in the water desalination process and simultaneously generating hydrogen as a by-product. However, the current density in electro dialysis is limited by the effect of concentration polarization; if the applied current is greater than the limit current, the extra current generates other undesirable processes, decreases the process efficiency, and increases the energy consumption.

### 3.2. Energy consumption

Energy consumption in the electro dialysis process comprises the pumping energy and the energy associated with water desalination. Because the energy required for pumping and the reactions occurring at the electrodes account for only approximately 1–3% of the total energy consumption [40], only the energy involved in the application of the direct current to the electro dialysis cell was considered.

To evaluate energy consumption, the effects of the main operating parameters of the electro dialysis were investigated. An estimated energy consumption of 12.8 kWh/m<sup>3</sup> of desalting water can be obtained by considering a constant electrical current of 3 A, an average voltage of 12.9 V during 40 min of operation time, 2 L of processed saltwater, and a 24 % salt concentration reduction. On the other hand, it was found a specific production rate of hydrogen of 0.0386 m<sup>3</sup>/kWh (Fig. 6a), which means a simultaneous production of 0.49 m<sup>3</sup> of hydrogen and 1.0 m<sup>3</sup> of seawater with reduced salinity, indicating the feasibility of the proposed coupled process.

Fig. 6b shows the energy consumption per m<sup>3</sup> of hydrogen produced as a function of the electro dialysis feed solution concentration. In

general, the energy consumption of the electrolysis process significantly depends on the salt concentration of the feed solution and salt reduction in the diluate stream. The energy consumption per  $\text{m}^3$  of  $\text{H}_2$  produced decreased by approximately 43 % when the NaCl concentration increased from 10 to 35 g/L, indicating a lower electrical resistance in the ED stack.

As expected, the electrical power values obtained for hydrogen generation by electrolysis were higher than those reported in the literature for electrolysis because of the extra resistance created by the ED membranes used for salt separation. However, electrolysis has the advantage of simultaneously producing water with reduced salinity and in situ hydrogen generation, making it possible to use hydrogen as a reactant in classified industrial areas.

#### 4. Conclusions

The conventional electrolysis process enables hydrogen production while removing salts from the water. The performance of the process was investigated under different operating conditions to evaluate energy consumption and salt removal flux. The NaCl concentration in the feed and electrolyte concentrations did not affect  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  generation, which was attributed to the concentration range used for the electrolyte solutions. The quantities of gases produced per unit of time can be considered to be mainly dependent on the current passing through the electrochemical cell and the membrane type influences the electrical potential difference as a function of its ion transport resistance. Energy consumption analysis showed that hydrogen production was directly proportional to the applied current and inversely proportional to the salt concentration in the electrolysis feed. For the  $\text{H}_2$  production of about  $0.04\text{--}0.22 \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$  of electrode, the energy consumption corresponded to 1.04 to 5.41  $\text{kWh}/\text{m}^3$ , respectively. It was observed that NaCl concentration of 35 g/L led to the lowest energy consumption for  $\text{H}_2$  generation, which was related to a reduction in the resistance for ion transport. Overall, the use of electrolysis for in situ hydrogen production can be integrated into existing desalination plants when there is a demand for it as a reactant, particularly in classified industrial areas, as observed in offshore oil platforms.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

This study was partially financed by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001 and by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ (E-26/200.981/201).

#### References

- Shu Z, Liang W, Zheng X, Lei G, Cao P, Dai W, Qian H. Dispersion characteristics of hydrogen leakage: comparing the prediction model with the experiment. *Energy* 2021;236:121420. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121420>.
- Rizma S, Baaliosang T, Arzaghi K, Garaniya V, Abbasi B, Salehi F. Synergy of green hydrogen sector with offshore industries: opportunities and challenges for a safe and sustainable hydrogen economy. *J Clean Prod* 2023;394:135545. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135545>.
- Rizma S, Arzaghi K, Baaliosang T, Garaniya V, Abbasi B. Insights into decision-making for offshore green hydrogen infrastructure developments. *Process Saf Environ Protect* 2023;174:805–17. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.04.042>.
- Davis SJ, Lewis NS, Shaner M, Aggarwal S, Arent D, Aarvold II, Benson SM, Bradley T, Bruserer J, Chiang Y-M, Clack CYM, Cohen A, Doig S, Edmonds J, Ferrisel P, Field CB, Hannegan B, Hodge B-M, Hoffert MI, Ingersoll K, Jaramillo P, Lackner KS, Mach KJ, Mastrandrea M, Ogden J, Peterson PF, Sanchez DE, Sperling D, Stagner J, Trancik JK, Yang C-J, Caldeira K. Net-zero emissions energy systems. *Science* 2021;80:360. <https://doi.org/10.1126/science.aba9793>.
- Urma A, Gandia LM, Sanchez P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends*. Proc. IEEE 2012;100(2):410–26. <https://doi.org/10.1109/JPHOT.2011.2156730>.
- Yuzar B, Selcuk H, Ghalale G, Demir ME, Dinçer I. Evaluation of hydrogen production via electrolysis with ion exchange membranes. *Energy* 2020;190:116420. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116420>.
- Shiva Kumar S, Himabindu V. Hydrogen production by PEM water electrolysis – a review. *Mater Sci Energy Technol* 2019;2:442–54. <https://doi.org/10.1016/j.msset.2019.03.002>.
- International Energy Agency (IEA). *Technology roadmap: hydrogen and fuel cells*. 2015. Paris.
- Yekohi Karim R, Kavitha S, Preethi, Parthiba Karthikeyan O, Kumar G, Dai-Viet NV, Rajesh Bamu J. Techno-economic assessment of various hydrogen production methods – a review. *Bioresour Technol* 2021;319:124175. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124175>.
- Amour S, Khan F, Zhang Y, Djire A. Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:32264–317. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.191>.
- Liu G, Xu Y, Yang T, Jiang L. Recent advances in electrocatalysts for seawater splitting. *Nano Mater Sci* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.nmsc.2020.12.003>.
- Brazas J, Turak T. Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: a review. *Processes* 2020;8:248. <https://doi.org/10.3390/pe8020248>.
- Yu Z, Duan Y, Feng X, Yu X, Gao M, Yu S. Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: past, recent progress, and future prospects. *Adv Mater* 2021;33. <https://doi.org/10.1002/adma.202007100>.
- Wolf SE, Winterhalder FH, Vibhu V, Bert LGJ, de Haert, Guillou O, Eichel R-A, Monzer NH. Solid oxide electrolysis cells – current material development and industrial application. *J Mater Chem A* 2020;11:17977–8028. <https://doi.org/10.1039/D0TA02213K>.
- Pandiyani A, Udayakumar A, Subrayan R, Cha SW, Krishna Moorthy SB. Review of solid oxide electrolysis cells: a clean energy strategy for hydrogen generation. *Nanoscale Energy* 2019;8:2–22. <https://doi.org/10.1039/C9NE00009A>.
- Savla N, Oain M, Pandit S, Malik H, Khatat S, Madhurya AS, Gupta PK, Sen Thapa B, Bobba R, Jung SP. Recent advancements in the cathodic catalyst for the hydrogen evolution reaction in microbial electrolysis cells. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:15333–56. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.058>.
- Jafar Y, Wan Daud WR, Ghosami M, Abu Bakar MH, Sedighi M, Kim BH, Carmona-Martinez AA, Jalim JM, Ismail M. Clean hydrogen production in a full biological microbial electrolysis cell. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:30524–31. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.010>.
- Barbir F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Sol Energy* 2005;78:663–9. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.09.003>.
- Al-Ansari S, Yurus MYBM, Alzaidin AAM, Hassell DG, Dakhlil IH, Haman HA. Electrolysis desalination for water and wastewater: a review. *Chem Eng J* 2020;380:122231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122231>.
- Baker RW. Membrane technology and applications. 2004. <https://doi.org/10.1002/9781118359666>.
- Chen X, Jiang C, Shehzad MA, Wang Y, Peng H, Yang Z, Xu T. Water-dissociation-assisted electrolysis for hydrogen production in a salinity power cell. *ACS Sustainable Chem Eng* 2019;7:13023–30. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02131>.
- Tufia BA, Baghero F, Ghazali D, Hnat J, van Baak W, Vermaas J, Fontanarrosa R, Di Profio G, Drioli E, Bouzek K, Carcio E. Salinity gradient power-reverse electrolysis and alkaline polymer electrolyte water electrolysis for hydrogen production. *J Membr Sci* 2016;514:155–64. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.047>.
- Tufia BA, Hnat J, Nigmatov M, Kodjya R, Carcio E, Bouzek K. Hydrogen production from industrial wastewater: an integrated reverse electrolysis - water electrolysis energy system. *J Clean Prod* 2018;203:418–26. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.269>.
- Zhang Y, Wu X, Xu S, Leng Q, Wang S. A serial system of multi-stage reverse electrolysis stacks for hydrogen production. *Energy Convers Manag* 2022;251:114932. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114932>.
- Han J-H, Kim H, Hwang K-S, Jeong N, Kim C-S. Hydrogen production from water electrolysis driven by high membrane voltage of reverse electrolysis. *J Electrochem Soc Technol* 2019;10:302–12. <https://doi.org/10.33961/jest.2019.03160>.
- Kim Y, Logan BE. Hydrogen production from inexhaustible supplies of fresh and salt water using microbial reverse-electrolysis electrolysis cells. *Proc Natl Acad Sci USA* 2011;108:16176–81. <https://doi.org/10.1073/pnas.1106335108>.
- Salehaini MN, Hill ME, Daud WRW, Mohd Yusni NH, Abu Bakar MH, Salong AB, Lim SS. Construction of microbial electrolysers cells equipped with internal proton migration pathways: enhancement of wastewater treatment, desalination, and hydrogen production. *Sci Total Environ* 2023;855:158527. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158527>.
- Ranade A, Singh K, Tamburati A, Mirale G, Verma DA. Feasibility of producing electricity, hydrogen, and chlorine via reverse electrolysis. *Environ Sci Technol* 2022;56:15402–72. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c03407>.
- Alshelhi BJ, Yuzar B, Bicer Y. Experimental investigation of simultaneous hydrogen production and desalination via electrolysers process. *Int J Hydrogen Energy* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.104>.
- Severin BF, Hayes TD. Effect of electrode rinse solutions on the electrolysis of concentrated salts. *Sep Purif Technol* 2021;224:119048. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119048>.

- [31] Meng W, Wang G, Zhang M, Wang D, Song N, Lei Y, Cheng J, Qu W, Lee S. Generation of acid–base by bipolar membrane electrocatalysis process during desalination of pesticide containing wastewater. *Desalination Water Treat* 2021; 217:91–100. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26806>.
- [32] Kowaldhan M, Kang H, Yoon JH, Cho H, Jeon K-J. Alternative cost-effective electrodes for hydrogen production in saline water condition. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:5090–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.038>.
- [33] Ben Sik Ali M, Mraif A, Hamezani B, Dhabhi M. Electrodialytic desalination of brackish water: effect of process parameters and water characteristics. *Ionics* 2010; 16:621–9. <https://doi.org/10.1007/s11581-010-0441-2>.
- [34] Sousa-Fernandes PA, Post JW, Erasmus H, Leermakers FAM, Buijsseerts HHM. Electrodialysis-based desalination and reuse of sea and brackish polymer-flooding produced water. *Desalination* 2018;447:120–32. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.09.012>.
- [35] Wechselsöder SE, Fonseca MJC, Borges CP. Treatment of produced water from polymer flooding in oil production by ceramic membranes. *J Pet Sci Eng* 2021;196: 108021. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108021>.
- [36] Nicolini JV. Formulação de água de injeção por nanofiltração para recuperação avançada do petróleo. Universidade Federal Fluminense; 2017.
- [37] Müller F. Membranas poliméricas (ion-seletivas aniónicas e catiónicas para uso em eletrodialise. Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2013.
- [38] Emrath CCN, Patrocínio DC, Siqueira Rodrigues MA, Benvenuti T, Anado PDR. Electrodialysis reversal as an alternative treatment for producing drinking water from brackish river water: a case study in the dry season, northeastern Brazil. *J Environ Chem Eng* 2020;8:103719. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103719>.
- [39] Sadraideh M, Mohammedi T. Sea water desalination using electrocatalysis. *Desalination* 2008;221:440–7. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.103>.
- [40] Ahmed FW, Hataikheh B, Hilal N. Hybrid technologies: the future of energy efficient desalination – a review. *Desalination* 2020;495:114659. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114659>.

Para quantificação do peróxido de hidrogênio gerado nos experimentos, retirou-se alíquotas de 0,4 mL da amostra de eletrólito ao longo do tempo de eletrólise. Esta quantidade foi então adicionada em 6 mL de água e 1,6 mL de uma solução de metavanadato de amônio em meio ácido, previamente preparada e separada em tubos de análise de DQO.

Para o preparo de 500 mL de solução de metavanadato, foram utilizados 5,85 g de NH<sub>4</sub>(VO)<sub>3</sub>, 27,8 mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 M e o restante do volume de água ultrapura.

A partir da leitura das amostras no espectrofotômetro em 446 nm, foi possível determinar a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gerada pela curva de calibração (Figura 49).

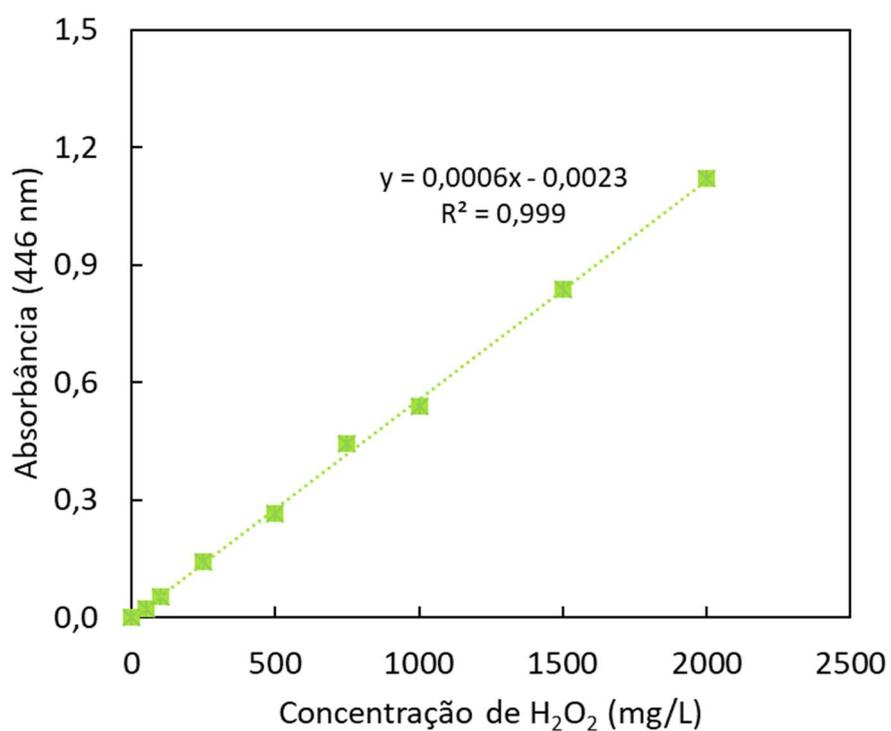
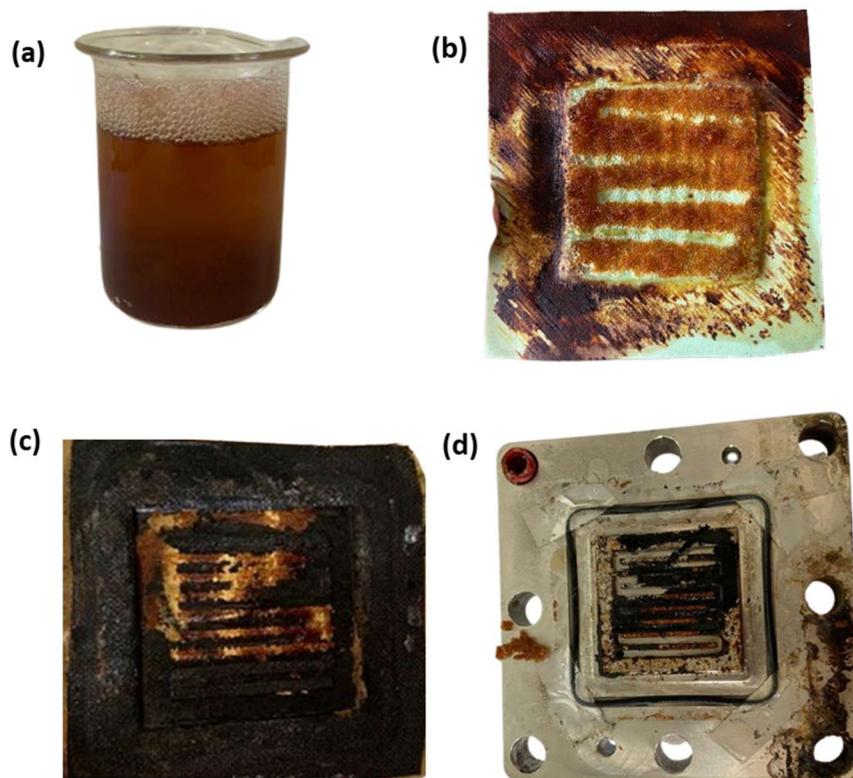


Figura 49 – Curva de calibração para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 50 – Limitações encontradas durante a operação do reator de fluxo convencional.**

(a) Verniz sendo solubilizado durante os experimentos; (b) Membrana queimada; (c) Eletrodo danificado; (d) Placa de aço inox com parte do eletrodo danificado.