

## Artigo

## Aplicação de Aços Inoxidáveis na Geração de Hidrogênio como Combustível

Gallina, A. L.; Dias B. V.; Rodrigues, P. R. P.\*

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (2), 224-234. Data de publicação na Web: 8 de dezembro de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

### Application of the Stainless Steel in the Hydrogen Generation as Fuel

**Abstract:** Incentives for alternative energy policies and the current environmental requirements, the need to generate more clean energy sources, an example of this type of energy is hydrogen gas. Currently, the production of hydrogen gas can be done by various methods such as reforming of hydrocarbons, alcohols, water electrolysis via photovoltaic cells, among others, though most processes use platinum electrodes, which increases the cost of production, and required the application of an overpotential of approximately 1.2 V. Research should be made to optimize the production of hydrogen gas and minimize the energy expenditure of the process. The objective of this paper is the report to produce hydrogen gas using electrodes of stainless steel 304, 316 and titanium alloy, with or without phosphate surface and with or without addition of organic compounds in the electrolyte studied, in 3 mol L<sup>-1</sup> formic acid. The techniques employed were potentiodynamic cathodic polarization and chronoamperometry. The polarization curves show a reduced voltage required to production hydrogen gas to the stainless steels with different surface treatments and/or when it is inserted an organic compound in the electrolyte studied. The results show that the production of hydrogen gas is economically possible when compared to the processes described in the literature, being about 20 % more efficient with the use of stainless steel 304 relatively to the platinum, which is about 20000 times more expensive than steel.

**Keywords:** Austenitic, formic acid, energy, titanium, platinum.

### Resumo

Os incentivos às políticas energéticas alternativas e as atuais exigências ambientais, geram a necessidade de se obter fontes de energia mais limpa, um exemplo deste tipo de energia é o gás hidrogênio. Atualmente a produção de gás hidrogênio pode ser feita por vários métodos como a reforma de hidrocarbonetos, alcoóis, eletrólise da água via células fotovoltaicas, entre outros, porém a maioria dos processos utilizam eletrodos de platina, o que eleva os custos de produção, além de se aplicar um sobrepotencial de aproximadamente 1,2 V. Pesquisas devem ser realizadas para a otimização da produção de gás hidrogênio e minimizar os gastos energéticos do processo. O objetivo deste trabalho foi a produção de gás hidrogênio utilizando eletrodos de aços inoxidáveis 304, 316 e liga de titânio, com ou sem fosfatização da superfície e com ou sem adição de compostos orgânicos no eletrólito estudado, em ácido fórmico 3 mol L<sup>-1</sup>. As técnicas empregadas foram polarização potenciodinâmica catódica e cronoamperometria. As curvas de polarização mostraram diminuição da sobretensão exigida para produção de gás hidrogênio para os aços inoxidáveis com diferentes tratamentos de superfície e/ou quando se inseriu um composto orgânico no eletrólito estudado, quando comparada a platina. Os resultados mostram que a produção de gás hidrogênio é economicamente viável em relação aos processos descritos na literatura, sendo cerca de 20 % mais eficiente o uso do aço inoxidável 304 em relação à platina, que é cerca de 20000 vezes mais cara que o aço.

**Palavras-chave:** Austenítico; ácido fórmico; energia; titânio; platina.

\* Universidade Estadual do Centro Oeste, Laboratório do Grupo de Pesquisa em Eletroquímica – GPEL®, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, n° 03, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

✉ [prprodrigues@unicentro.br](mailto:prprodrigues@unicentro.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20140016](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140016)

## Aplicação de Aços Inoxidáveis na Geração de Hidrogênio como Combustível

André L. Gallina,<sup>a</sup> Bianca V. Dias,<sup>a</sup> Paulo Rogério P. Rodrigues<sup>a,\*</sup>

Universidade Estadual do Centro Oeste, Laboratório do Grupo de Pesquisa em Eletroquímica – GPEL®, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, nº 03, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

\* [prprodrigues@unicentro.br](mailto:prprodrigues@unicentro.br)

*Recebido em 29 de novembro de 2012. Aceito para publicação em 20 de outubro de 2013*

### 1. Introdução

### 2. Materiais e Métodos

#### 2.1. Eletrodos de trabalho

#### 2.2. Célula eletroquímica

#### 2.3. Soluções empregadas

#### 2.4. Técnicas empregadas

### 3. Resultados

#### 3.1. Efeito do TS prévio dos metais sobre o desprendimento de H<sub>2(g)</sub>

#### 3.2. Efeito da adição do composto orgânico (BTAH) no eletrólito e o desprendimento de H<sub>2(g)</sub>

#### 3.3. Efeito da fosfatização das superfícies metálicas no desprendimento do H<sub>2(g)</sub>

#### 3.4. Efeito das variáveis de estudo na resistência a polarização catódica

#### 3.5. Estudos cronoamperométricos e a produção de H<sub>2(g)</sub>

### 4. Discussão

### 5. Conclusões

## 1. Introdução

Atualmente a geração de qualquer tipo de combustível (fósseis ou renováveis) está associada à emissão de gases estufa e outros poluentes. Portanto existe a necessidade de se desenvolver pesquisas focadas em geração de energia limpa e com elevada eficiência.<sup>1-7</sup>

O gás hidrogênio é considerado pelo

governo brasileiro uma alternativa ambientalmente correta. Em 2010, o governo tornou público um documento técnico intitulado: “Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade 2010-2025”, neste documento foram apontados os gargalos da produção de hidrogênio e as perspectivas de incentivos para pesquisa deste ramo energético no Brasil, até 2025.<sup>8</sup>

O processo atual de produção de gás hidrogênio é realizado pela reforma do gás natural e pelo WGSR (*Water Gas Shift Reaction*), obtendo-se um gás de alta pureza, porém salienta-se que esses processos geram gás carbônico.<sup>9</sup> Outro processo comumente utilizado para a produção de gás hidrogênio é a eletrólise da água, utilizando uma solução eletrolítica alcalina (geralmente KOH), eletrodos de platina, em temperaturas acima de 50 °C, o que diminui a vida útil dos eletrodos.<sup>10</sup> Outros elementos podem ser depositados juntamente com o níquel, para aumentar a rugosidade e a ação catalítica da reação de produção de hidrogênio, como molibdênio, enxofre, ferro.<sup>11</sup>

Rapelli<sup>11</sup> e colaboradores (2011) utilizaram eletrodos de aço carbono/Ni e aço carbono/Ni-Zn, para realizar a eletrólise alcalina da água. Neste estudo, os valores dos potenciais de desprendimento de hidrogênio para os eletrodos foram todos inferiores a  $-1 \text{ V} / \text{Ag}_{(s)} / \text{AgCl}_{(s)}$ .

Guo<sup>1</sup> e colaboradores (2011) observaram que a eletrólise ácida da água com a utilização de ácido fórmico e eletrodos de platina necessita de menor energia para o processo, devido à reação de oxidação do

ácido fórmico gerando gás carbônico.

Este trabalho apresenta os estudos da produção de gás hidrogênio empregando os eletrodos de aços inoxidáveis 304, 316, liga de titânio e platina, contendo diferentes tratamentos de superfície (TS), em soluções de ácido fórmico  $3 \text{ mol L}^{-1}$ , com e sem a inserção de um composto orgânico.

## 2. Materiais e Métodos

Todos os experimentos foram feitos em triplicata e a temperatura de  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.1. Eletrodos de trabalho

Os eletrodos utilizados foram aços inoxidáveis 304 e 316, liga de titânio e platina. Diferentes TS dos metais estudados foram feitos utilizando lixas de SiC #320, #600 e #1200, pasta diamante de  $9 \mu$  a  $1 \mu$ . As composições químicas dos metais estudados estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composições químicas (% m/m) para os aços inoxidáveis 304, 316, liga de titânio e platina

Elementos Químicos		Metals						
		Fe	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	Pt
Aço Inoxidável	304	72,09	18,60	8,06	0,084	-	-	-
Aço Inoxidável	316	70,8	18,77	7,7	1,47	-	-	-
Liga de Titânio		0,229	-	-	0,01	85,57	10,60	-
Platina		-	-	-	-	-	-	99,99

### 2.2. Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada é constituída de três eletrodos: trabalho com área média de  $2,5 \text{ cm}^2$  (aços inoxidáveis 304,

316, liga de titânio e platina), referência de  $\text{Ag}_{(s)} / \text{AgCl}_{(s)}$  e auxiliar de Platina, de grande área.

### 2.3. Soluções empregadas

O eletrólito estudado foi ácido fórmico 3 mol L<sup>-1</sup>, sem e com o composto orgânico (Benzotriazol-BTAH) de concentração 10<sup>-6</sup> e 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>. Todos os reagentes eram de pureza analítica. O banho de fosfatização industrial utilizado de grau técnico foi cedido pela empresa Tecnoquisa®.

### 2.4. Técnicas empregadas

Foram empregadas as técnicas de polarização potenciodinâmica catódica (PPC), medidas de potencial de circuito aberto (ECA) e curvas cronoamperométricas (CR) foram

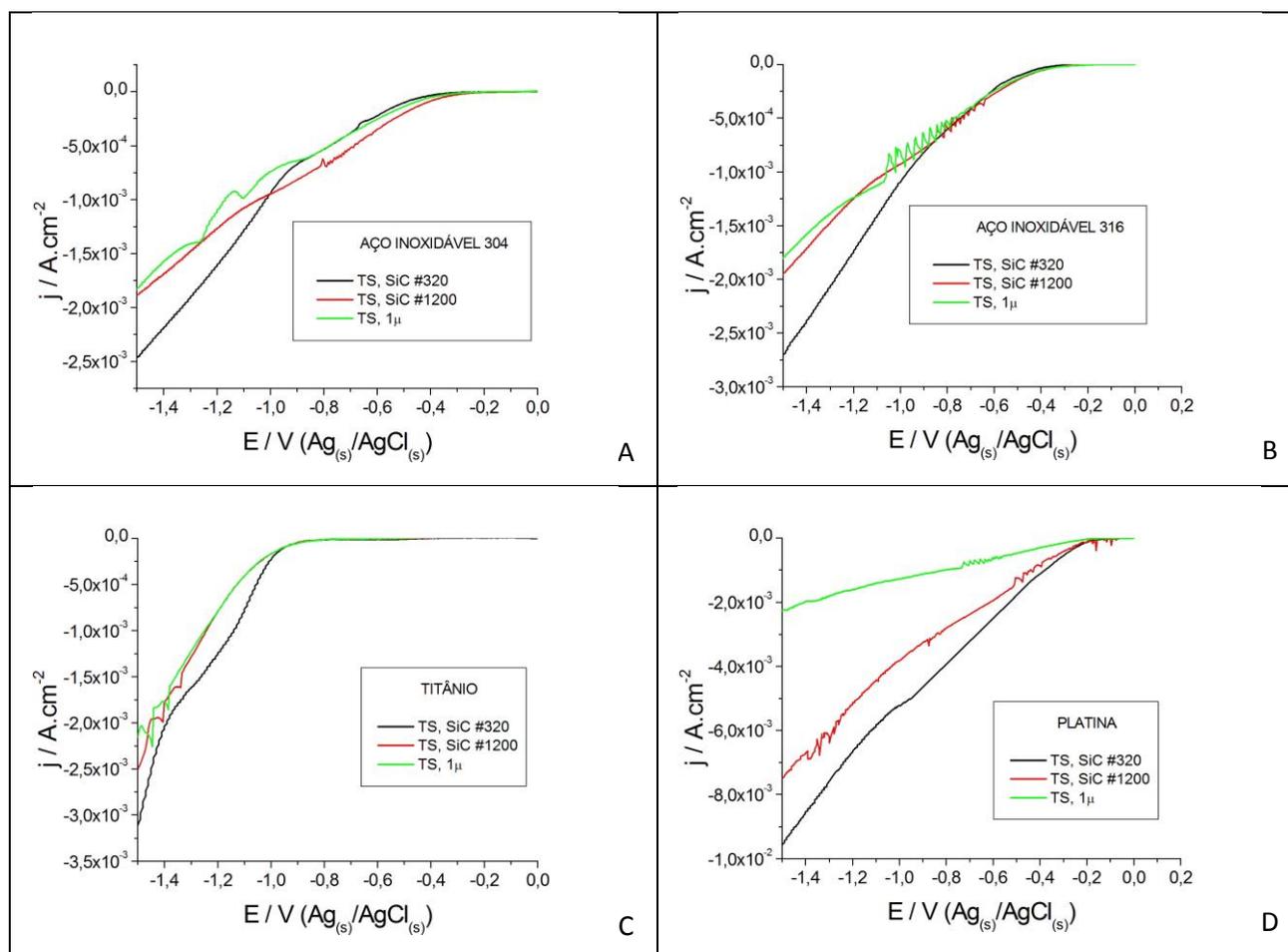
realizadas com um Potenciostato Gamry, modelo PC4-300.

Os ensaios de PPC foram feitos em uma faixa de potencial desde o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) até -1,5 V / Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub>. A velocidade de varredura (v.v.) de 10 mV s<sup>-1</sup>.

## 3. Resultados

### 3.1. Efeito do TS prévio dos metais sobre o desprendimento de H<sub>2(g)</sub>

Os resultados de polarização potenciodinâmica catódica estão apresentados nas Figuras 1A a 1D.



**Figura 1.** Curvas de polarização potenciodinâmica catódica, para (A) aço inoxidável 304, (B) aço inoxidável 316, (C) titânio e (D) platina, em ácido fórmico 3 mol L<sup>-1</sup>

### 3.2. Efeito da adição do composto orgânico (BTAH) no eletrólito e o desprendimento de $H_{2(g)}$

As curvas de PPC para todas as amostras estudadas em solução de ácido fórmico 3 mol  $L^{-1}$ , com e sem a inserção do composto orgânico estão apresentadas nas Figuras 2A a 2C.

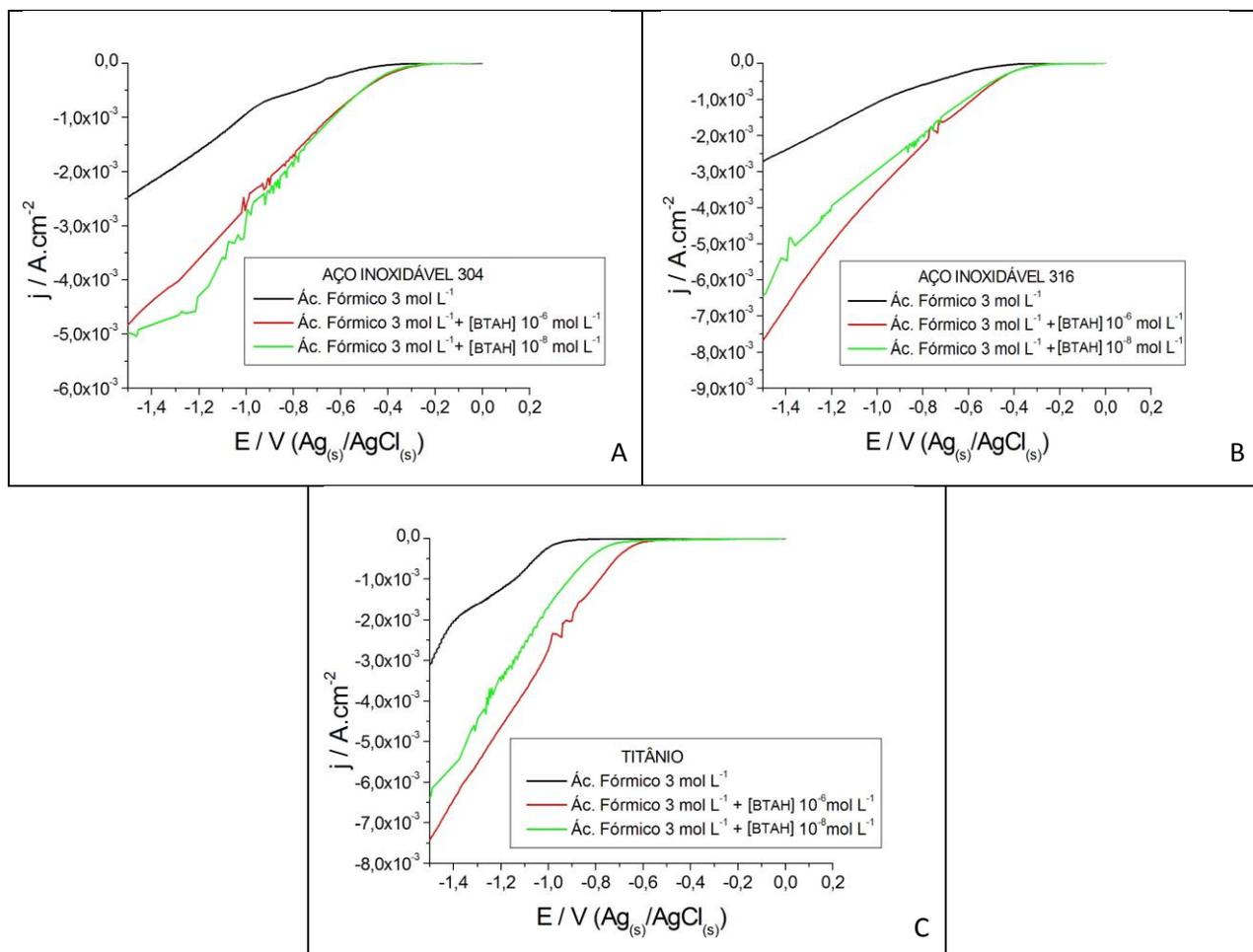


Figura 2. Curvas de PPC para o (A) aço inoxidável 304, (B) aço inoxidável 316 e (C) titânio, em ácido fórmico 3 mol  $L^{-1}$ , sem e com [BTAH]=  $10^{-6}$  e  $10^{-8}$  mol  $L^{-1}$

### 3.3. Efeito da fosfatização das superfícies metálicas no desprendimento do $H_{2(g)}$

As curvas de PPC para os metais com e sem fosfatização em meio de ácido fórmico estão apresentadas nas Figuras 3A a 3C.

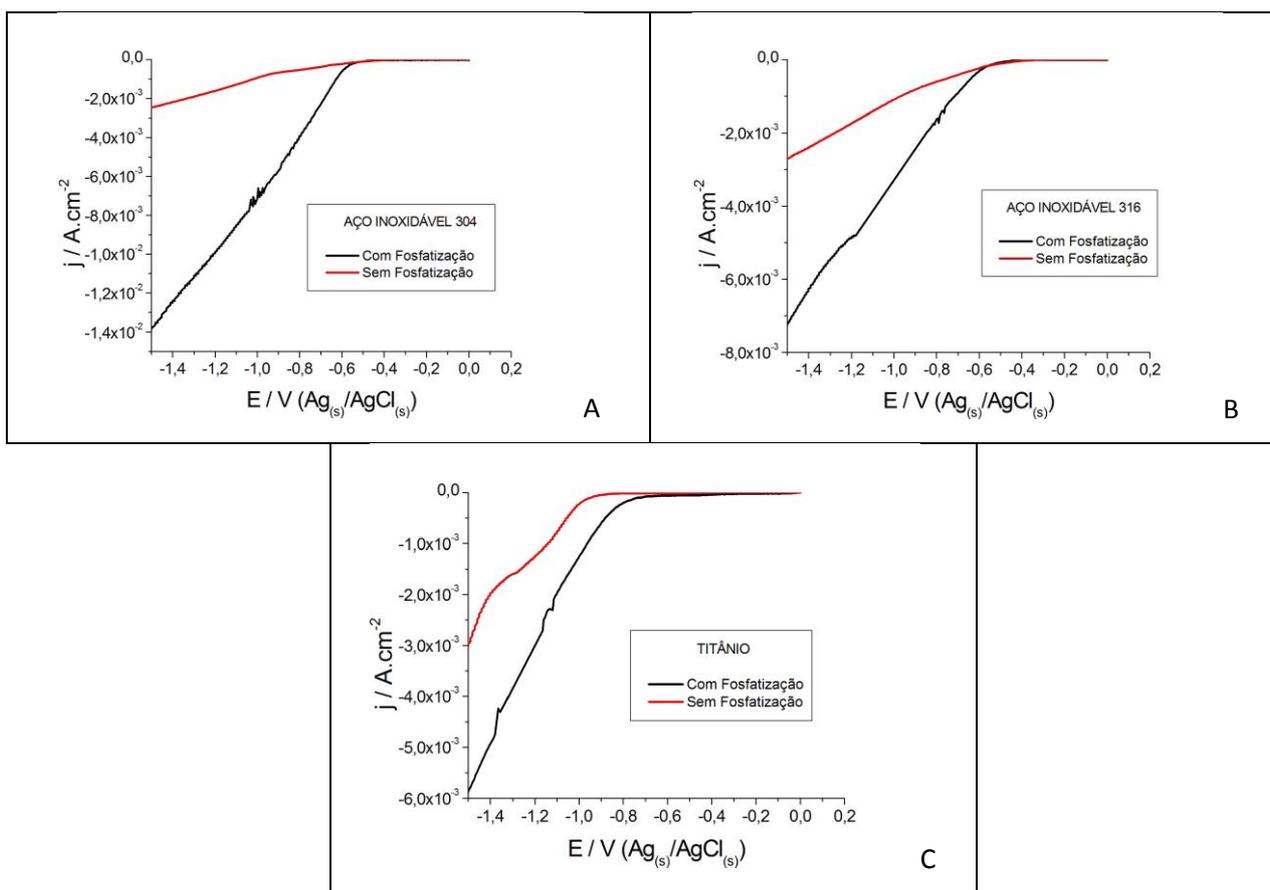


Figura 3. Curvas de PPC para o (A) aço inoxidável 304, (B) aço inoxidável 316 e (C) titânio, sem e com fosfatização, em ácido fórmico  $3 \text{ mol L}^{-1}$

### 3.4. Efeito das variáveis de estudo na resistência a polarização catódica

Os cálculos da resistência à polarização ( $R_p$ ) foram feitos em uma faixa de no máximo 10 mV em relação ao potencial de despreendimento de hidrogênio ( $E_{H_{2(g)}}$ ) de cada amostra, como mostrado na Figura 4.

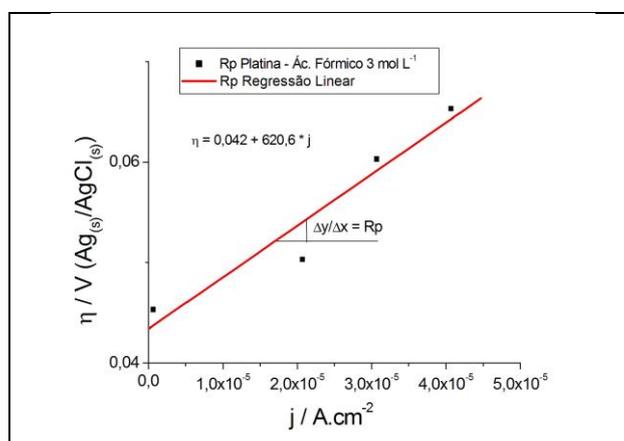


Figura 4. Variação da sobretensão em relação à densidade de corrente para a platina em ácido fórmico  $3 \text{ mol L}^{-1}$

Na Tabela 2 estão apresentados os valores médios de  $E_{corr}$ ,  $E_{H_2(g)}$ ,  $\eta$  e  $R_p$  para todas as amostras lixadas com SiC de #320 nos diferentes meios.

**Tabela 2.** Valores médios de  $E_{corr}$ ,  $E_{H_2(g)}$ ,  $\eta$  e  $R_p$ , para todos os metais estudados, com e sem fosfatização e imersos em ácido fórmico 3 mol L<sup>-1</sup>, contendo ou não o composto BTAH

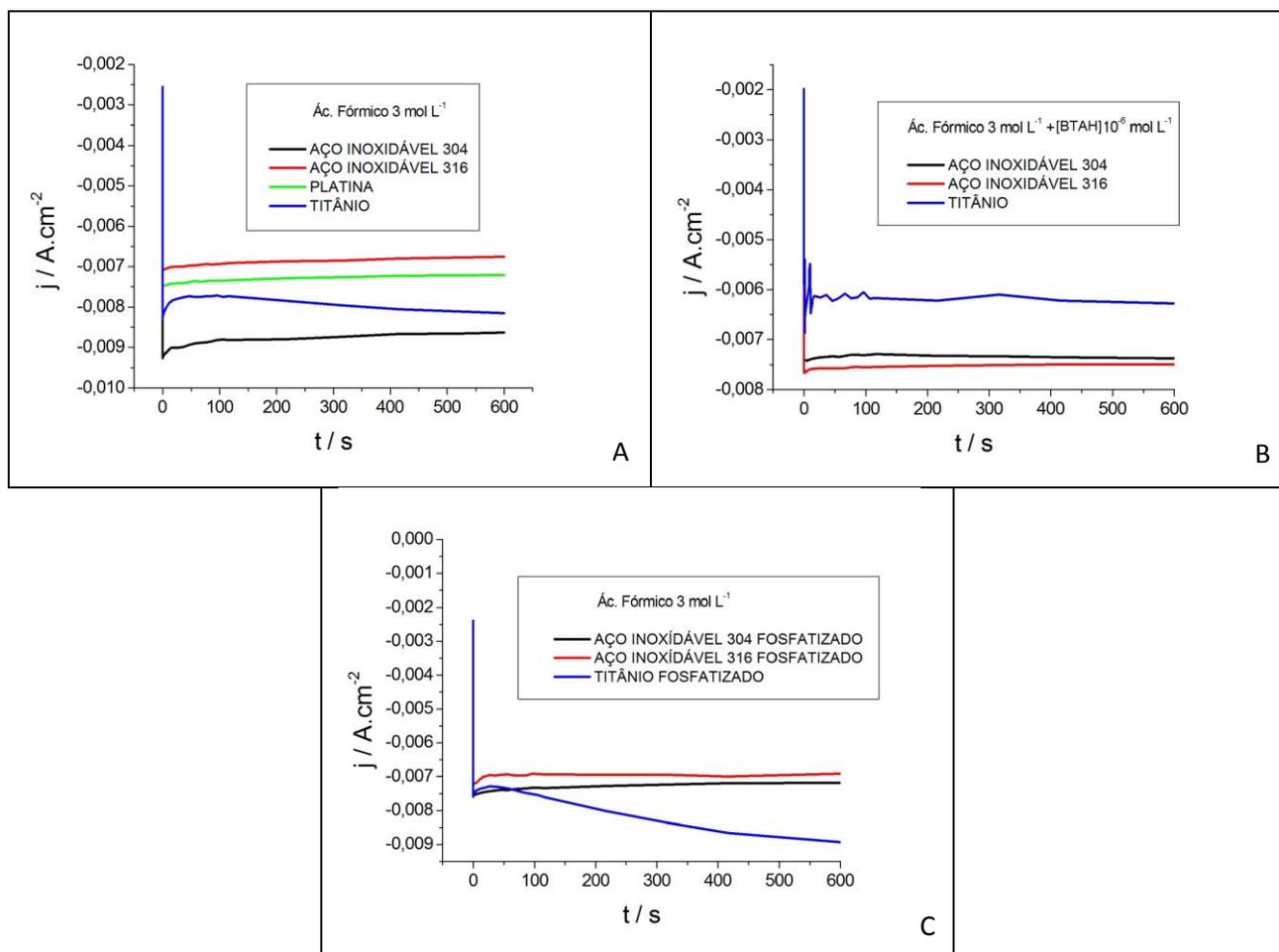
Amostra	$E_{corr} / V$ (Ag <sub>(s)</sub> /AgCl <sub>(s)</sub> )	$E_{H_2} / V$ (Ag <sub>(s)</sub> /AgCl <sub>(s)</sub> )	$\eta / V$ (Ag <sub>(s)</sub> /AgCl <sub>(s)</sub> )	$R_p / k\Omega \text{ cm}^{-2}$
<b>Sem fosfatização</b>				
<b>Ácido Fórmico 3 mol L<sup>-1</sup></b>				
Aço inoxidável 304	0,245±0,012	- 0,230	0,475	13,53
Aço inoxidável 316	0,179±0,020	- 0,300	0,479	11,11
Titânio	-0,084±0,009	- 0,800	0,716	5,40
Platina	0,150±0,025	- 0,180	0,330	0,62
<b>Sem fosfatização</b>				
<b>Ácido Fórmico 3 mol L<sup>-1</sup> + BTAH 1.10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup></b>				
Aço inoxidável 304	0,260±0,015	- 0,300	0,560	8,55
Aço inoxidável 316	0,150±0,017	- 0,300	0,450	3,17
Titânio	-0,040±0,010	- 0,560	0,520	0,96
<b>Com fosfatização</b>				
<b>Ácido Fórmico 3 mol L<sup>-1</sup></b>				
Aço inoxidável 304	0,235±0,011	-0,451	0,686	2,69
Aço inoxidável 316	0,305±0,017	-0,416	0,721	1,01
Titânio	-0,024±0,012	-0,660	0,636	1,34

### 3.5. Estudos cronoamperométricos e a produção de H<sub>2(g)</sub>

Os ensaios cronoamperométricos em  $E = -1,5 \text{ V} / \text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$ , para todos os metais com e sem fosfatização em meio de ácido fórmico

3 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de BTAH, estão apresentados nas Figuras 5A a 5C.

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios da estabilização da densidade de corrente ( $j$ ), o número de mols ( $nH_{2(g)}$ ) produzidos de H<sub>2(g)</sub>, eficiência relativa a platina e o custo de produção.



**Figura 5.** Curvas cronoamperométricas em  $E = -1,5 \text{ V} / \text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$ , até 600 segundos para os metais: (A) imersos em ácido fórmico  $3 \text{ mol L}^{-1}$ , (B) imersos em ácido fórmico  $3 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $[\text{BTAH}] = 10^{-6}$  e  $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e (C) fosfatizados e imersos em ácido fórmico  $3 \text{ mol L}^{-1}$

**Tabela 3.** Valores médios de  $j$  e  $n\text{H}_{2(g)}$ , eficiência relativa e custo de produção para as cronoamperometrias em  $E = -1,5 \text{ V} / \text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$ , para os diferentes metais imersos nos meios estudados

Metais	$j / \text{mA cm}^{-2}$	$n\text{H}_{2(g)} / \text{mol cm}^{-2}$	Eficiência relativa / %	*Custo de produção / R\$ $10^{-6}$
<b>Sem fosfatização</b> <b>Ácido Fórmico <math>3 \text{ mol L}^{-1}</math></b>				
Aço Inoxidável 304	8,74	$2,72 \cdot 10^{-5}$	120	4,56
Aço Inoxidável 316	6,86	$2,13 \cdot 10^{-5}$	94	3,44
Titânio	7,89	$2,45 \cdot 10^{-5}$	108	3,34
Platina	7,29	$2,26 \cdot 10^{-5}$	100	3,59
<b>Sem fosfatização</b> <b>Ácido Fórmico <math>3 \text{ mol L}^{-1}</math> + BTAH <math>1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}</math></b>				
Aço Inoxidável	7,32	$2,28 \cdot 10^{-5}$	101	3,85

<b>304</b>				
<b>Aço Inoxidável 316</b>	7,52	$2,34 \cdot 10^{-5}$	104	3,71
<b>Titânio</b>	6,17	$1,91 \cdot 10^{-5}$	85,5	2,69
<b>Com fosfatização</b>	<b>Ácido Fórmico 3 mol L<sup>-1</sup></b>			
<b>Aço Inoxidável 304</b>	7,27	$2,26 \cdot 10^{-5}$	100	3,77
<b>Aço Inoxidável 316</b>	6,94	$2,15 \cdot 10^{-5}$	95	3,74
<b>Titânio</b>	8,09	$2,51 \cdot 10^{-5}$	111	3,57

\*O valor de R\$ 0,2987 por kWh foi calculado utilizando a média das regiões sul e sudeste, no período da pesquisa de preço, um dólar é cotado a R\$2,20

#### 4. Discussão

Uma avaliação preliminar foi realizada para averiguar a influência do TS metais no  $\text{EH}_{2(\text{g})}$  e densidade de corrente máxima ( $j_{\text{H}_2}$ ) de desprendimento de  $\text{H}_{2(\text{g})}$ . Na literatura encontra-se um grande número de estudos que afirmam que a etapa lenta do processo de produção de  $\text{H}_{2(\text{g})}$  é a dessorção deste da superfície metálica<sup>12</sup> e que este fenômeno é favorecido com o aumento da rugosidade do substrato.

Da mesma forma, pode-se comprovar nas Figuras 1A a 1D o comportamento descrito por Holzle, pois para todos os ensaios as amostras polidas com lixa #320 levaram aos melhores resultados de  $j_{\text{H}_2}$ , indicando uma produção maior de gás hidrogênio. Outra característica apresentada por estas amostras é a ausência de variações bruscas de densidade de corrente, porém este fenômeno é fortemente pronunciado nas amostras polidas com lixa #1200 e pasta de diamante 1  $\mu$ , devido formação de bolhas de  $\text{H}_{2(\text{g})}$  que apresentam dificuldade em se dessorver da superfície metálica devido à baixa rugosidade.

Tendo em vista que as propriedades das amostras polidas com lixa #320 apresentaram resultados melhores que os outros polimentos, este polimento foi utilizado como padrão para as medidas seguintes,

utilizando BTAH e fosfato.

O efeito da adição de BTAH<sup>13</sup> na reação de desprendimento de hidrogênio pode ser observado nas Figuras 2A a 2C. Em uma análise preliminar nota-se que para todas as amostras, os  $\text{EH}_{2(\text{g})}$  alteraram-se para valores de menor sobretensão, indicando que houve uma mudança na superfície do eletrodo<sup>14</sup> e que favorece o desprendimento de hidrogênio. Rodrigues<sup>16</sup> (1997) reportou que concentrações de compostos orgânicos menores que  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, não recobrem a superfície metálica completamente (<50%), formando regiões ativas, fenômeno que facilita a reação de desprendimento de hidrogênio, em soluções de ácido sulfúrico.

Nas Figuras 3A a 3C está apresentado o efeito do tratamento de fosfato sobre a superfície dos metais. Observa-se que para todas as amostras esta modificação na superfície favorece o desprendimento de hidrogênio, quando observado somente a densidade de corrente ao longo de todo o processo. Com relação ao  $\text{EH}_{2(\text{g})}$ , houve uma mudança significativa somente para a amostra de titânio, indicando que a rugosidade da superfície facilita o desprendimento de  $\text{H}_{2(\text{g})}$ . Para as amostras de aços inoxidáveis 304 e 316, a mudança no  $\text{EH}_{2(\text{g})}$  não foi significativa, visto que o banho de fosfato utilizado não era específico para estes tipos de aço, como consequência a modificação da superfície não foi eficiente.

A  $R_p$  foi calculada com o intuito de averiguar a resistência ao aumento da densidade de corrente em potenciais próximos ao  $E_{H_{2(g)}}$ , desta forma quanto menor for o valor da  $R_p$  mais facilmente ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio (Tabela 2). Este fato associado a uma baixa sobretensão é um indicativo de qual é o melhor eletrodo para o desprendimento de gás hidrogênio na faixa de sobretensão estudada. Portanto, a platina é o eletrodo que apresenta o menor valor de  $R_p$  e menor sobretensão, entretanto, dentre os eletrodos estudados o titânio em meio de BTAH é o que mais se aproxima da platina.

A densidade de corrente de estabilização em  $E = -1,5 \text{ V} / \text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$ , Figuras 5A a 5C, foram utilizadas para calcular o número de mols de  $H_{2(g)}$  (Tabela 3). Observou-se que o tratamento na superfície dos metais influência diretamente nas correntes de estabilização, porém não houve grandes diferenças na produção de hidrogênio (aproximadamente  $10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} H_{2(g)}$ ), indicando que os eletrodos estudados podem ser utilizados como alternativa a platina, com menor custo e com desempenho semelhante.

De acordo com a Tabela 3 há uma eficiência relativa, para o aço inoxidável 304 em ácido fórmico  $3 \text{ mol L}^{-1}$ , cerca de 120 %. Com relação aos custos de produção não houve diferenças significativas, indicando que este não é um fator determinante, e sim o custo dos eletrodos utilizados, já que os aços inoxidáveis<sup>16</sup> têm um custo de aproximadamente R\$ 4,76  $\text{kg}^{-1}$ , a liga de titânio<sup>17</sup> em torno de R\$ 22,00  $\text{kg}^{-1}$  e a platina<sup>18</sup> R\$ 88.800,00  $\text{kg}^{-1}$ , ou seja, a economia gerada pela aplicação do aço inoxidável em substituição a platina é de aproximadamente 20000 vezes.

A associação de todas as propriedades e situações estudadas indica que o eletrodo que mescla baixo custo e bom desempenho é o de aço inoxidável 316, na presença de BTAH em solução.

## 5. Conclusões

Pode-se produzir com eficiência gás hidrogênio utilizando eletrodos, fosfatizados ou não, de aço inoxidável 304, 316, liga de titânio e platina em soluções de ácido fórmico  $3 \text{ mol L}^{-1}$ , com ou sem a presença de BTAH;

Os  $E_{H_{2(g)}}$  sofrem alterações de acordo com a situação estudada, devido à mudança na superfície dos eletrodos, em alguns casos minimizando consideravelmente a  $\eta$  aplicada, aço inoxidável 316 em meio de BTAH;

O  $nH_{2(g)}$  produzido em todos os metais estudados foi semelhante ao obtido utilizando a platina;

A eficiência relativa da produção de gás hidrogênio do aço inoxidável 304 é 120 %;

O eletrodo de aço inoxidável 316 proporciona baixo custo e desempenho em geração de gás hidrogênio semelhante ao de platina.

## Agradecimentos

A CAPES e ao CNPq pelas bolsas concedidas e a Tecnoquisa Ltda.

## Referências Bibliográficas

- Guo, W.L.; Li, L.; Li, L.L.; Tian S.; Liu, S.L.; Wu, Y.P. Hydrogen production via electrolysis of aqueous formic acid solutions. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 9415. [CrossRef]
- Uhm, S; Jeon H.; Kim, T. J.; Lee J. Clean hydrogen production from methanol–water solutions via power-saved electrolytic reforming process. *Journal of Power Sources* **2012**, *198*, 218. [CrossRef]

- <sup>3</sup> Pashchuk, A.; Marino, C. E. B; Ponte, H. A. *Resumos do 4º PDPETRO*, Campinas, Brasil, **2007**.
- <sup>4</sup> Yan, M.; Weng, Y. Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging. *Corrosion Science* **2006**, *48*, 432. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Bi, Y.; Lu, G. Nano-Cu catalyze hydrogen production from formaldehyde solution at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 2225. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Yan, L.; Ramamurthy, S.; Noel, J. J.; Shoesmith, D. W. Hydrogen absorption into alpha titanium in acidic solutions. *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 1169. [CrossRef]
- <sup>7</sup> Ni, M.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C. Parametric study of solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 2305. [CrossRef]
- <sup>8</sup> Medeiros, E. F. Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade 2010-2025. Centro de Gestão e Estudos Energéticos (CGEE), Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação, CGEE: Brasília, **2010**.
- <sup>9</sup> Moura, J. S.; Silva, L. A.; Rangel, M. C.; Araújo, G. C. Síntese e caracterização de perovskitas do tipo LaNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> para a purificação de hidrogênio para PaCOS. *Matéria (Rio de Janeiro)* **2010**, *15*, 472. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Botton, J. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- <sup>11</sup> Rapelli, R. M.; da Silva, E. P., Longo, C. *Resumos do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, Rio Grande do Sul, Brasil, 2011.
- <sup>12</sup> Holze, L. R. B.; *Tese de Doutorado*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- <sup>13</sup> Gallina, A. L.; Dias, B. V.; Rodrigues, P. R. P. *Inst. Nacional de Propriedade Industrial*, **2012**. (BR 10 2012 026433 1).
- <sup>14</sup> Silva, D. K.; Ribas, G. C. B.; da Cunha, M. T.; Agostinho, S. M. L.; Rodrigues, P. R. P. Benzotriazole and tolytriazole as corrosion inhibitors of carbon steel 1008 in sulfuric acid. *Portugaliae Electrochimica Acta* **2006**, *24*, 323. [Link]
- <sup>15</sup> Rodrigues, P. R. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 1997.
- <sup>16</sup> Sítio Portal Met@lica. Disponível em: <<http://www.metalica.com.br/cotacao-de-preco-perfis>>. Acesso em: 10 outubro 2013.
- <sup>17</sup> Peixoto, E. M. A. Titânio. *Química Nova na Escola* **2006**, *23*. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Sítio da Cotação do Ouro. Disponível em: <<http://www.cotaçãodoouro.com/cotacao-platina-hoje/>>. Acesso em: 10 outubro 2013.