

Hidrogênio: O Combustível da Transição Energética

Hydrogen: The Fuel of Energy Transition

Acácio S. de Souza,^{a,*} Iva S. de Jesus,^a Patricia G. Ferreira,^a Rafael P. R. F. de Oliveira,^a Alcione S. de Carvalho,^a Luana da S. M. Forezi,^b Fernando de C. da Silva,^b Debora O. Futuro,^a Vitor F. Ferreira^{a,*}

^a Universidade Federal Fluminense, Faculdade de Farmácia, Departamento de Tecnologia Farmacêutica, Laboratório de Inovação em Química e Tecnologia Farmacêutica. R. Dr. Mario Vianna 523, CEP 24241-000, Niterói-RJ, Brasil

^b Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal Fluminense, CEP 24020-141, Niterói-RJ, Brasil

*E-mail: vitorferreira@id.uff.br
acaciosouza@id.uff.br

Submissão: 22 de Julho de 2024

Aceite: 20 de Março de 2025

Publicado online: 1 de Abril de 2025

Sustainability is a multifaceted complex concept, and the problems associated with it intensify with the increase of the global population, especially in economic, social and environmental terms. One of the main challenges is the need to expand the supply of clean and renewable energy, as the other dimensions of sustainability depend on it. Currently, about 87% of energy demand is supplied by fossil fuels, but the exhaustion of these resources and impacts harmful to the planet is expected. The most promising transition to a carbon-free energy system is by the use of hydrogen and, although it can be obtained from various carriers, the most attractive source to produce green hydrogen is water. This article will address the different aspects of hydrogen production and its carriers.

Keywords: Sustainability; hydrogen production; hydrogen types; hydrogen carriers.

1. Introdução

A energia tem sido a pedra angular do desenvolvimento humano, impulsionando o progresso da sociedade em diversas áreas. Ela pode manifestar-se em várias formas, como luminosa, térmica, mecânica, elétrica e nuclear. Além disso, a maneira como essa energia é transportada também varia, sendo os transportadores mais comuns o carvão, o petróleo, o gás natural, a água, a luz solar, o vento, entre outros. Essa diversidade de fontes e transportadores de energia desempenham um papel fundamental na sustentabilidade e no funcionamento dos sistemas energéticos globais.¹ Durante milênios, antes do desenvolvimento da agricultura, os humanos obtiveram a sua energia da própria alimentação para caçar, carregar seus objetos e construir seus abrigos, dependendo inteiramente dos recursos naturais disponíveis em seu ambiente imediato para fornecer a energia que necessitavam para sobreviver. Com o domínio do fogo, veio a queima de biomassas vegetais e animais como fonte de energia para gerar iluminação e calor. Muitos milênios à frente, após a revolução agrícola, a energia passou a vir da tração animal, da água e do vento. Mais recentemente, a partir da revolução industrial, acrescentou-se a queima do carvão mineral e logo em seguida esta nova fonte passou a dividir espaço com o petróleo.²

Com o aumento da produção energética, mais tecnologias foram inventadas fazendo com que mais energia passasse a ser necessária, num ciclo que se retroalimenta. Como consequência deste ciclo, uma crescente quantidade de gases do efeito estufa passaram a ser liberados na atmosfera, ocasionando o aumento da temperatura global, pois a queima de combustíveis fósseis resulta na emissão de gases de efeito estufa, especialmente o dióxido de carbono, um dos responsáveis pelo aquecimento global.³ No século 21 a transição energética para energia sustentável e descarbonizada vem acelerando o processo de busca por novas fontes, mas o caminho ainda está sujeito a incertezas, a tendências tecnológicas, a riscos geopolíticos e aos comportamentos dos consumidores. Dentro destes cenários é cada vez mais difícil tomar decisões e cumprir as metas de longo prazo para a descarbonização das matrizes energéticas.

O consumo global de energia acompanha o crescimento populacional, com a energia sendo transformada numa mercadoria de comércio internacional. A questão da demanda energética é crucial, pois todas as outras necessidades dependem diretamente de fontes energéticas para sua produção, e num cenário onde o consumo desses produtos está aumentando rapidamente. Para suprir todas as necessidades humanas, como alimentação, trabalho, saúde, transporte e água potável, é necessário aumentar a produção energética. A disponibilidade de energia é essencial para o desenvolvimento e a qualidade de vida da humanidade.

Prevê-se que a demanda global por energia aumente em 56% até 2040 em comparação com os níveis de 2010.⁴ Os combustíveis fósseis continuam sendo as principais fontes energéticas que atendem às necessidades globais. Ações urgentes para se preservar o meio

ambiente são necessárias, impondo desafios a serem enfrentados pela humanidade em expansão. Tais desafios estão intrinsecamente ligados e devem ser abordados simultaneamente, uma vez que são multifacetados.

A humanidade tem evoluído em busca de fontes energéticas mais sustentáveis, eficientes, seguras e ecologicamente mais limpas. Inicialmente, madeira, óleos vegetais e gordura animal foram as fontes mais comuns, porém com as revoluções industriais e, principalmente, após a segunda grande guerra mundial entraram em cena os combustíveis não-sustentáveis, como o carvão mineral, o petróleo e o gás natural, exacerbando os problemas ambientais.⁵

As alterações no clima têm sido parcialmente agravadas pela utilização de combustíveis fósseis que por centenas de anos impactaram negativamente o sistema climático da Terra com produção de dióxido de carbono, desencadeando uma cascata de desastres ao meio ambiente.⁶ Para reverter a crise climática causada pela queima de combustíveis fósseis e pelas emissões de dióxido de carbono a energia elétrica obtida de fontes renováveis terá um papel importantíssimo na mitigação futura dos danos ambientais. Seu papel será fundamental na matriz energética global com a descarbonização dos setores de uso intensivo de energia, como transportes, indústrias e residências. As centrais elétricas devem estar baseadas em fontes de energia que não produzam dióxido de carbono e que sejam renováveis, verdes e limpas. No entanto, grande parte das fontes geradoras de energia elétrica causam impactos negativos para o meio ambiente, impactos que não podem ser ignorados.⁷ Com isto, uma série de novos estudos estão direcionados para buscas de novas fontes energéticas mais eficientes, tais como, solar, eólica, maremotriz, geotérmica e biomassas, fontes abundantes, de baixo carbono e ambientalmente amigáveis.

O gás hidrogênio (H_2) é considerado o combustível atóxico do futuro devido à sua natureza mais limpa em comparação ao metano e à gasolina. É um gás considerado perigoso devido à sua natureza extremamente inflamável, especialmente após o desastre com o dirigível Hindenburg, em 6 de maio de 1937.⁸ Em contrapartida, uma de suas vantagens é a sua densidade menor que a densidade do ar, dissipando-se rapidamente em caso de vazamento, tornando-o mais seguro do que outros combustíveis voláteis. É uma substância escassa na atmosfera, porém é abundante no subsolo, armazenado na forma de inclusões em vários tipos de rochas e como gás dissolvido em águas subterrâneas, resultado do acúmulo por centenas de anos. Em alguns casos, pode estar misturado com outros gases, como o metano.

2. Características do Hidrogênio e Ciclo Econômico

É de suma importância a procura por novas fontes de energia limpa para os diferentes setores da economia,

como para o setor dos transportes, que desempenha um papel fundamental para o crescimento socioeconômico dos países, bem como na sustentabilidade ambiental e social. No entanto, o processo para o desenvolvimento de matrizes energéticas mais limpas ainda enfrenta alguns obstáculos. A geração de energia elétrica por processo fotovoltaico é a que mais cresce, contudo, tem a sua produção limitada ao dia e às condições meteorológicas propícias, bem como a energia eólica.⁹ A energia geotérmica, por sua vez, pode trazer substâncias químicas tóxicas que estão contidas no interior da Terra.¹⁰ Combustíveis líquidos renováveis como o etanol e o biodiesel (éster metílico de triglicerídeos da soja e da palma), já são realidades e possuem a vantagem de já existirem infraestruturas e ciclo econômico maduros para a sua produção, distribuição e uso em veículos com motores convencionais, porém a sua queima resulta em certa quantidade de dióxido de carbono. Sendo assim, é preciso intensificar estudos científicos para se encontrar novas fontes viáveis para a produção de energia renovável.

O hidrogênio é o único combustível que pode redesenhar a economia energética global, ao substituir os combustíveis fósseis, reduzir os gases do efeito estufa e ajudar na diminuição dos eventos climáticos extremos. Esta fonte de energia possui zero emissão de carbono e, associada ao conceito de Economia do Hidrogênio, pode afetar positivamente diversas dimensões da sustentabilidade, como setores de difícil descarbonização e produção de alimentos, melhoria na qualidade de vida, minimização da disseminação de doenças e mortes por desastres climáticos, derretimento das geleiras e do *permafrost* (solo que passa boa parte do ano congelado e cobre cerca de 25% de regiões/países do hemisfério norte),¹¹ armazenamento de energia e transporte. Zuben e colaboradores enfatizam que o hidrogênio é indispensável para um mundo sustentável desde que o seu processo de produção seja ambientalmente recomendável.¹²

O hidrogênio molecular é um gás incolor, inodoro, insípido e atóxico em condições normais, com uma densidade de $0,07 \text{ g cm}^{-3}$. A reação de combustão do hidrogênio com oxigênio forma água, que é outro produto inofensivo. Ele é muito mais energético do que outros combustíveis líquidos (poder calorífico de $141,9 \text{ kJ g}^{-1}$), com 1 kg de hidrogênio gerando 141.600 kJ, correspondente a 134.200 BTUs (British Thermal Unit). Em termos de geração de energia, 1 Kg de hidrogênio equivale a 2,75 kg de gasolina (~3x) ou 6 kg de metanol (~6x), sendo 7 vezes mais energético do que o carvão.¹³

Contudo, o hidrogênio necessita de mais espaço para armazenagem da mesma quantidade de energia que a obtida a partir do etanol, da gasolina ou do gás natural devido à sua baixa densidade. Além disso, é um gás altamente explosivo quando em contato com o oxigênio do ar, o que o torna muito perigoso por risco de explosões e incêndios, necessitando ser armazenado em tanques de pressão especiais. Para superar essas dificuldades no manuseio do gás de hidrogênio, aplicações modernas de transporte estão forçando os

limites da tecnologia com dispositivos capazes de suportar pressões mais altas e temperaturas criogênicas extremas, porém o hidrogênio pode ser armazenado e utilizado com segurança dependendo da aplicação.¹⁴ Mesmo com todas as características limitantes do hidrogênio e seu custo elevado em relação à maioria dos combustíveis fósseis, há muitas aplicações recentes para o seu uso, como por exemplo, uso em empilhadeiras, trens, carros, caminhões de transporte urbano e marítimo.¹⁵

O hidrogênio pode ser obtido de diversas fontes renováveis e não-renováveis, sendo uma alternativa de fonte energética para o futuro e o pilar mais promissor para a descarbonização da sociedade. O hidrogênio pode ser produzido através de uma variedade de processos e de recursos, muitos dos quais são considerados renováveis e permanentes (hidrogênio do subsolo), porém a produção atual de hidrogênio está longe de ser renovável, pois depende quase inteiramente da reforma e gaseificação de fontes fósseis de hidrocarbonetos, como o gás natural (59%) e o carvão mineral (19%), resultando em altas emissões de dióxido de carbono.¹⁶ Mais recentemente, surge como uma fonte promissora de energia limpa, com algumas alternativas emergentes usando fontes de hidrogênio que não sejam derivados fósseis, destacando-se a pirólise do metano, do metanol e do ácido fórmico, bem como a eletrólise de água, processos que constituem tecnologias viáveis para reduzir o impacto ambiental e alternativas econômica e ambientalmente sustentáveis.¹⁷

O hidrogênio é uma *commodity* industrial produzida em dezenas de milhões de toneladas por ano por diversas corporações em diversos países para uso em processos químicos e como combustível. Em 2023, o mercado global para a geração de hidrogênio foi avaliado em 170,14 bilhões de dólares com a previsão de expansão a uma taxa de

crescimento anual composta (CAGR) de 9,3% entre 2024-2030,¹⁸ compondo a produção de amônia, que é usada na produção de fertilizantes nitrogenados, no refino de petróleo, na produção de alimentos e na metalurgia.¹⁹ Quando usado como combustível para produção de energia ele é limpo e neutro se for oriundo de processos de produção limpos, sem impacto no balanço geral de emissão de dióxido de carbono.

A demanda global vai exigir, além do hidrogênio obtido de fontes renováveis, um hidrogênio mais puro e que se mostre como uma alternativa ambientalmente amigável, por não contribuir para o aumento da emissão dos gases do efeito estufa para usos diretos em equipamento ou geração de eletricidade. A região da Ásia-Pacífico dominou o mercado global de produção de hidrogênio em 2023 e foi responsável pela maior participação na receita, com mais de 35,14%, tendo a China como líder na geração de hidrogênio, com o maior número de refinarias na região, e nos ganhos financeiros.²⁰

Para facilitar o entendimento da produção de hidrogênio foi criado um sistema de cores que são códigos ou nomes fantasia usados pelos setores industriais de energia na diferenciação dos tipos de fonte e processos de produção.^{17,21} A Figura 1 destaca os principais tipos de hidrogênio por cores relacionadas ao processo de produção. Esse modelo de código, contudo, não consegue determinar com precisão o quão limpo é esse hidrogênio, com baixas emissões de carbono, porque não traz consigo a quantificação dos gases do efeito estufa emitidos durante os processos de produção, de limpeza da produção, de subsistemas ou durante o ciclo de vida dos equipamentos utilizados.

O hidrogênio cinza corresponde a mais de 94% das 70 milhões de toneladas de hidrogênio puro produzidos por ano atualmente, sendo obtido a partir do metano (CH_4) vindo de fontes carboníferas fósseis. O método mais comum de

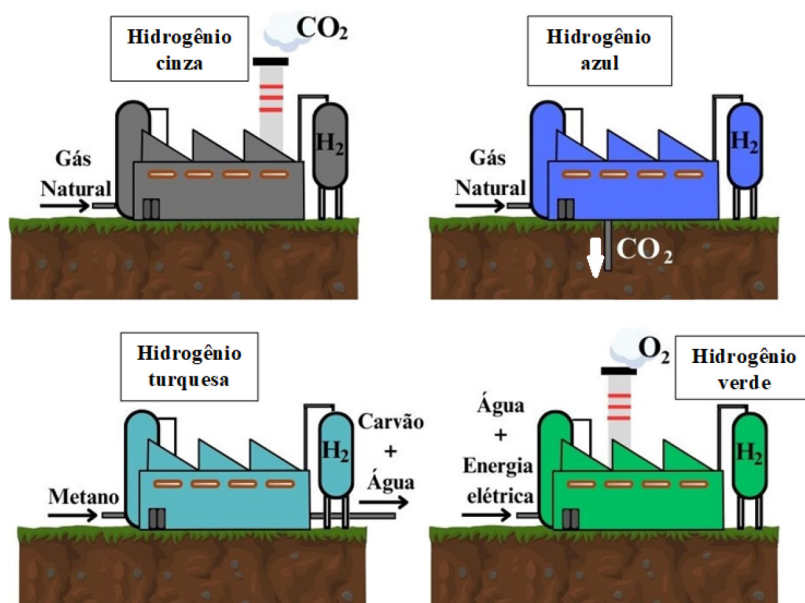


Figura 1. Processo de produção de hidrogênio e a classificação por cores (Fonte: V. F. FERREIRA; A. S. de SOUZA)

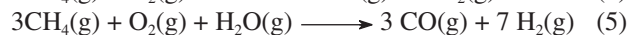
produção do hidrogênio cinza é o processo de reforma a vapor de metano (*SMR*).²⁰ Este processo ocorre a altas temperaturas, normalmente entre 700-1100 °C, nas quais o vapor de água superaquecido reage com o gás natural rico em metano, ou metano puro, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono (CO) (Eq. 1). O monóxido de carbono resultante reage com vapor de água para produzir hidrogênio molecular (H₂) e dióxido de carbono (CO₂), este último como subproduto (Eq. 2). Nesse processo não há a captura dos gases de efeito estufa produzidos. O mercado global de hidrogênio cinza foi avaliado em 131,8 bilhões de dólares em 2022 e deverá atingir 174,9 bilhões de dólares até 2032, crescendo a uma CAGR de 2,9% de 2023 a 2032.²⁰



O termo cinza é usado para indicar que este método de produção de hidrogênio não é limpo, pois gera quantidades significativas de dióxido de carbono, sendo considerado uma forma de produção de hidrogênio sem descarbonização e, frequentemente, é comparado como contraponto do hidrogênio verde, que é produzido utilizando fontes de energia renováveis, como a energia eólica ou solar, através de processos como a eletrólise da água sem emitir dióxido de carbono.²²

A oxidação parcial é uma outra rota para produção de hidrogênio cinza. Por este método o metano é misturado ao oxigênio ou com ar suficiente para produzir gás de síntese. Isto pode novamente ser processado pela reação de deslocamento gás de água (*WGSR*) para produzir mais hidrogênio (Eq. 4). Esta reação produz calor, que pode ser usado para conduzir à *SMR*. Se quantidades suficientes de vapor de metano e oxigênio forem misturadas sob alta

pressão e alta temperatura, a reforma autotérmica pode ser promovida (Eq. 5).



2.1. Hidrogênio azul

O hidrogênio azul é essencialmente igual ao hidrogênio cinza, mas com captura e armazenamento do carbono gerado. AlHumaidan *et al.* destacam que no futuro o hidrogênio azul irá desempenhar um papel fundamental na matriz energética mundial considerando as novas políticas para a transição energética que visam ocupar 10-18% da procura total de energia mundial até 2050.²³ Este tipo de hidrogênio é produzido a partir de combustíveis fósseis, com o gás natural rico em metano entrando no processo de reforma produzindo hidrogênio, com o dióxido de carbono formado sendo injetado em reservatórios subterrâneos de gás (Figura 2). É uma solução potencial de baixo carbono e sua posição em termos de processo sustentável fica entre o hidrogênio cinza e o hidrogênio verde (emissão de CO₂ zero).

2.2. Hidrogênio turquesa

O hidrogênio turquesa representa uma fonte de energia limpa e renovável a partir do metano, mas não é zero-carbono. Ele é produzido pela decomposição térmica/ pirólise catalítica e não-catalítica do metano via plasma térmico de alta intensidade energética gerando como subproduto o carvão, *carbon black*.²⁴ O plasma térmico converte energia elétrica em energia térmica, atingindo altas temperaturas, o que é particularmente interessante para processos endotérmicos por sua entalpia ajustável e

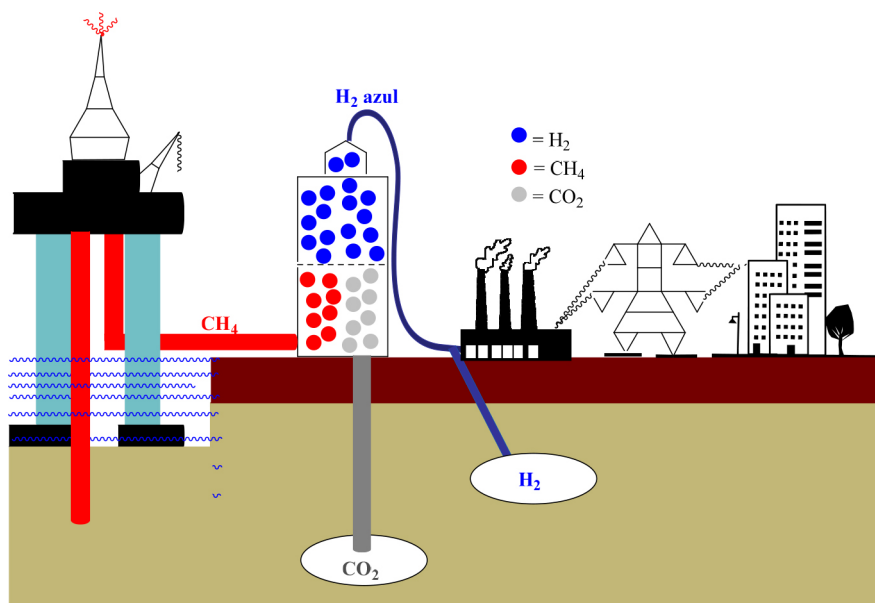


Figura 2. Esquema de planta de produção de “hidrogênio azul” (Fonte: V. F. FERREIRA)

pela ausência de emissões diretas de dióxido de carbono no processo.²⁵

2.3. Hidrogênio verde

O hidrogênio verde é o combustível que tem gerado enormes esperanças para mitigar o aquecimento global causado pelos combustíveis fósseis. Esta tecnologia baseia-se na geração de hidrogênio e oxigênio através da eletrólise da água, usando uma corrente elétrica proveniente de uma fonte limpa (ex. hidroelétrica, nuclear, eólica ou fotovoltaica).²⁶ Portanto, o hidrogênio verde é obtido sem emitir dióxido de carbono para a atmosfera.

As vantagens sobre a energia fóssil tradicional ou aos hidrogênios cinza e azul são muitas, como a emissão zero de carbono, a alta eficiência de conversão, a alta densidade energética e, principalmente, a independência de combustíveis fósseis para a sua produção. Essa nova tendência de uso do hidrogênio verde tem sido designada por alguns autores como a “era do hidrogênio verde”.²⁷ Espera-se que esse hidrogênio verde seja incorporado nos setores dos transportes, aquecimento, grandes instalações, como edifícios, lojas e shopping, e na transição a médio prazo para 100% de energias renováveis.²⁸

Todos os produtos energéticos têm grande valor no mercado. A crescente demanda por recursos energéticos renováveis e a necessidade de reduzir as emissões de carbono são os principais impulsionadores do Mercado de Hidrogênio Verde que alimentam o crescimento do mercado energético.²⁹ O tamanho do mercado de hidrogênio verde foi avaliado em 681,5 milhões de dólares em 2022, devendo crescer para 23,3 bilhões de dólares até 2030, exibindo uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) de 55,5% durante este período.³⁰ No entanto, é necessário aumentar a capacidade de fabricação de eletrolisadores (dispositivos capazes de quebrar moléculas de água em hidrogênio e oxigênio moleculares através de eletricidade) em até 200 unidades até 2030.

No Brasil há uma política governamental estabelecida pelo Ministério de Minas e Energia (MME) visando estimular a exploração do hidrogênio para a transição energética e descarbonização da economia. As informações do MME destacam que o país tem potencial para produzir 1,8 gigatoneladas de hidrogênio com baixo custo de produção.³¹ O Programa Nacional do Hidrogênio (PNH₂), aprovado pela Resolução nº 6, de 23 de junho de 2022,

com a missão de criar ações, programas e iniciativas dentro de uma Política Nacional de Transição Energética em seu Art. 1º destaca “Fica instituído o Programa Nacional do Hidrogênio - PNH₂ com o objetivo de fortalecer o mercado e a indústria do hidrogênio enquanto vetor energético no Brasil”.^{32,33} O arcabouço do programa se desdobra em seis eixos temáticos que envolvem marcos legais, cooperação internacional e planejamento energético. Seguindo essa linha, a Eletrobras assinou um memorando de entendimento com a Paul Wurth do Brasil para produção de hidrogênio renovável priorizando o seu uso na descarbonização de diversos processos siderúrgicos.³⁴

3. O Hidrogênio Branco ou Hidrogênio Natural

O hidrogênio do subsolo, hidrogênio branco ou simplesmente hidrogênio natural é o nome dado ao gás de hidrogênio encontrado em depósitos subterrâneos.³⁵ Em comparação com o hidrogênio verde, que é obtido de fontes renováveis por meio de processos laboratoriais ou industriais, o hidrogênio branco é formado naturalmente, ou seja, sem a intervenção humana, sendo ele mesmo considerado um recurso renovável.³⁶ Essa modalidade de hidrogênio pode ter sido formada por vários processos naturais, como a decomposição anaeróbica de materiais orgânicos, enterrados em bacias sedimentares subterrâneas, que foram submetidos à altas pressões e temperaturas por longos períodos, gerando metano e hidrogênio na forma gasosa.³⁷

Outras hipóteses aceitas para a geração do hidrogênio natural são a redução da água subterrânea, pela oxidação do ferro, a radiólise das rochas da crosta terrestre ou a interação de certos minerais ricos em ferro (ofiolitos) com a água no chamado processo de serpentinização.³⁶ Em todas essas hipóteses, entretanto, a formação e liberação do hidrogênio são considerados processos contínuos no subsolo. Quando a água entra em contato com essas rochas tem-se como resultado a formação de novos minerais e a liberação de gás hidrogênio (Figura 3). Os principais minerais envolvidos na serpentinização são a olivina e o piroxênio, minerais ricos em silício, ferro e magnésio.³⁸

Em certas áreas geológicas, o hidrogênio é encontrado em altas concentrações, em quantidades estimadas em trilhões de toneladas que podem atender a todas as demandas da humanidade. O geólogo Viacheslav Zgonnik estima que

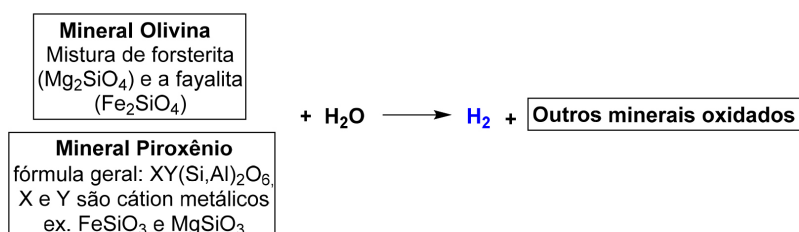


Figura 3. Reação de serpentinização de olivina e piroxênio produzindo H₂
(Fonte: V. F. FERREIRA)

é possível se obter 23 Tg/ano (um teragrama é igual a um milhão de toneladas) de hidrogênio natural proveniente de fontes geológicas.³⁹

4. Importância Química do Hidrogênio nas Transformações de Grupos Funcionais

Na literatura está registrado que o hidrogênio é altamente reativo frente a diversos grupos funcionais, resultando numa grande variedade de métodos sintéticos e de materiais de partida capazes de serem transformados por este gás. Uma dessas importantes reações é a redução de grupos funcionais (ex. grupo nitro).⁴⁰

Nas refinarias o hidrogênio é usado em processos de craqueamento de óleos para remover compostos de enxofre e nitrogênio.⁴¹ A reação conhecida como hidrogenação pode ser catalítica ou não, em baixa ou alta pressão, sendo uma das reações mais úteis e abrangentes. O químico orgânico sintético também se utiliza desta reação, pois a maioria dos grupos funcionais pode facilmente reagir com o hidrogênio em condições brandas. Dependendo das condições, essas reações podem ser realizadas com alta quimio-, regio- e estereosseletividade. As reações de hidrogenação podem utilizar catalisadores heterogêneos ou homogêneos. Vale destacar que a maioria das reações de redução com hidrogênio são realizadas com catalisadores heterogêneos que formam duas fases distintas (sólidos em meio gasoso ou líquido), enquanto os catalisadores homogêneos se dissolvem no meio líquido, formando uma única fase. Há uma grande variedade de catalisadores e suportes capazes de promover hidrogenações. Essas reações em condições homogêneas ou heterogêneas estão relatadas em diversos livros e artigos de revisão,⁴² podendo ser realizadas em laboratório com hidrogenadores simples de bancada (Figura 4) ou hidrogenadores para uso em escala industrial. Na indústria oleoquímica, por exemplo, a hidrogenação é aplicada na produção de óleos vegetais mais saturados usados como biodiesel ou biolubrificantes de baixa viscosidade e alta estabilidade oxidativa e térmica.

A valorização de óleos vegetais renováveis e seus produtos representa uma alternativa sustentável aos produtos da química fina obtidos a partir do petróleo e dos biocombustíveis.⁴³ Esses produtos naturais abundantes podem ser utilizados como blocos de construção para novos produtos químicos, fármacos e materiais, em aplicações industriais alimentícias, farmacêuticas e cosméticas. Não menos importante, há também as sínteses dos alcenos de cadeia linear com a configuração *cis*, similar aos óleos vegetais. Na Figura 4 estão destacados alguns exemplos que foram considerados significativos na redução de grupos funcionais. A redução parcial de alcino ocorre em etanol absoluto para gerar a desejada olefina em 83% de rendimento empregando-se o clássico catalisador de Lindlar (Pd/CaCO₃/quinolina) que é comercialmente disponível (Figura 4a).⁴⁴ Outro exemplo interessante no qual

hidrogenação é importante são as reações de redução do 5-hidroximetilfurfural para a obtenção do bis(hidroximetil)furano e 2,5-bis(etoximetil)furano (Figura 4b).^{45,46} O 5-hidroximetilfurfural é um intermediário obtido a partir da hidrólise das biomassas lignocelulósicas e reconhecido como um importante produto químico que pode ser convertido em muitos outros produtos de alto valor agregado,⁴⁷ oferecendo muitas oportunidades para o design de materiais de base biológica.^{48,49} Os aldeídos furânicos, como o furfural, também podem ser hidrogenados seletivamente gerando importantes produtos para variadas aplicações nas indústrias químicas.^{50,51} Outra reação de redução com hidrogênio que vale a pena ser destacada é a transformação da celulose, um polímero de D-glucose com ligações β-1,4-glicosídicas não digerido por humanos, em D-sorbitol e D-manitol que são plataformas para a produção de isosorbitol, 1,4-sorbitano, glicóis, glicerol, ácido láctico e vitamina C (Figura 4c).⁵² A hidrogenação com catalisadores de platina e rutênio suportados convertem a celulose em D-glucose que então é reduzida aos álcoois poli-hidroxilados.⁵³

5. Processos para a Produção do Hidrogênio

Essencialmente existem quatro métodos gerais para se produzir hidrogênio: a) termoquímico (reforma do gás natural); b) oxidação parcial de hidrocarbonetos; c) gaseificação do carvão; d) processos diretos de divisão do hidrogênio da água. Secundariamente, existem os processos biológicos e radiolíticos.⁵⁴ Os processos térmicos de obtenção a partir de carreadores de hidrogênio, como gás natural, carvão ou biomassa, são bem diversificados. Já a partir da água tem-se os processos eletrolíticos, fotoeletroquímicos ou fotobiológicos.⁵⁵

Como destacado na Figura 5, a produção do hidrogênio pode ser realizada por vários processos químicos e a partir de diversas fontes renováveis e não-renováveis. A produção de hidrogênio a partir de fontes não-renováveis (gás natural, petróleo e carvão) ainda é a majoritária, mesmo havendo diversas outras fontes energéticas disponíveis.⁵⁶ Na produção por eletrólise é usada a eletricidade gerada por diversas fontes (nuclear, eólica, fotovoltaica, geotérmica, termoelétrica a base de combustíveis fósseis) para dividir a molécula de água em moléculas de hidrogênio e oxigênio. Processos como os fotoeletroquímicos, células de eletrólise microbiana, sistemas usando algas, decomposição termoquímica da água, reforma do metano por vapor, onde metade do hidrogênio produzido vem do gás natural ou biogás e metade vem do vapor usado na reação, gaseificação ou pirólise de resíduos de celulose e separação (esse processo pode ser realizado em reatores de leito fixo e reatores de membrana) são outros exemplos de processos para produção de hidrogênio.⁵⁷

O processo mais antigo de produção de hidrogênio é a reação de deslocamento água-gás (*water-gas shift reaction*, *WGS*). Essa reação foi descoberta ao se observar o vapor

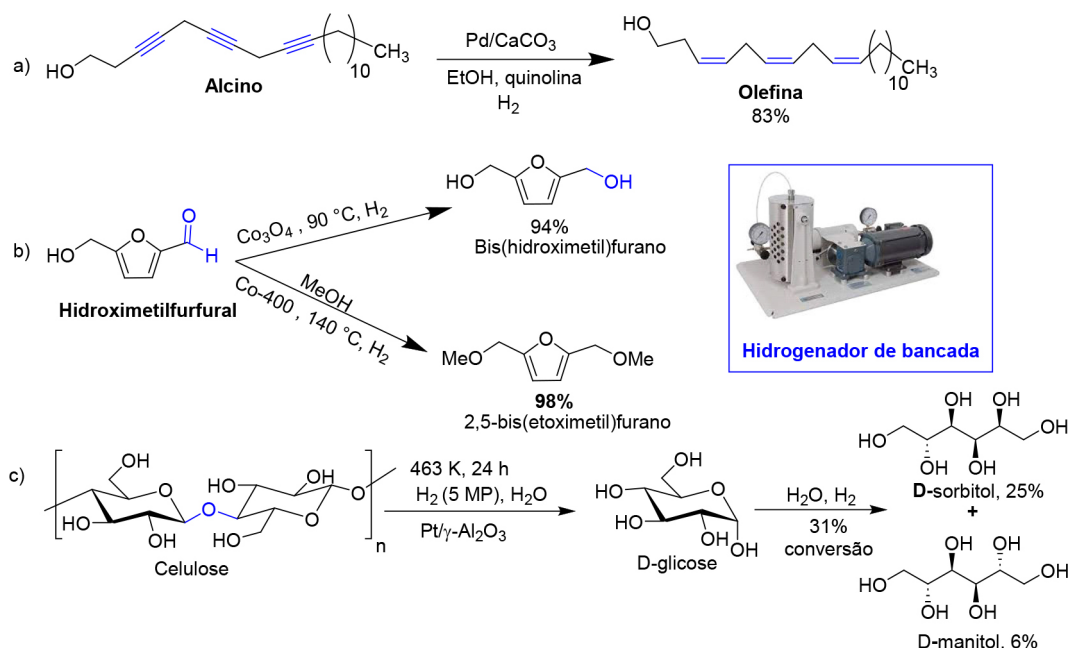


Figura 4. Exemplos de redução de grupos funcionais com hidrogênio (Fonte: V. F. FERREIRA)

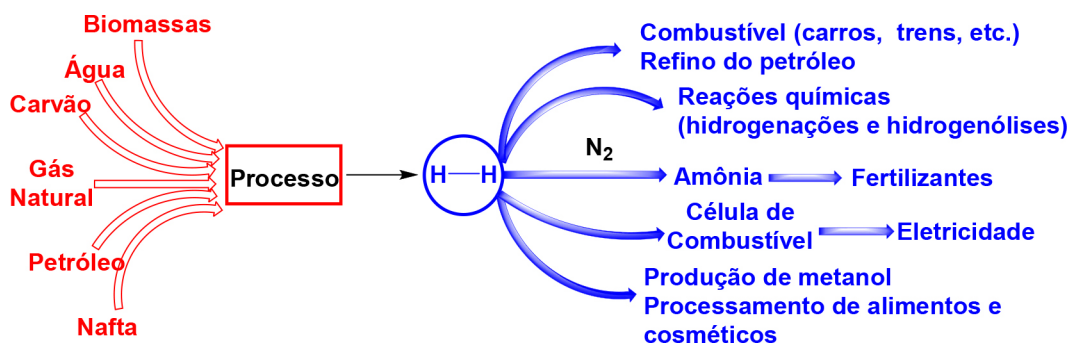
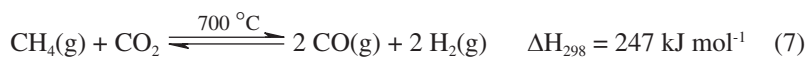


Figura 5. Materiais de partida para produzir H₂ e exemplos de usos (Fonte: V. F. FERREIRA; A. S. de SOUZA)

de água sob alta pressão reagindo com ferro e produzindo óxido de ferro e hidrogênio (Equação 6). O método *WGS* também pode ser aplicado a outros materiais de partida ricos em hidrogênio. Quando aplicado ao carvão, o *WGS* causa a sua gaseificação para produzir hidrogênio de alta pureza e metano. O metano produzido a partir do carvão, por sua vez, é convertido em hidrogênio molecular e monóxido de carbono pela água (*syngas*, Equação 7). O catalisador mais comum usado para reações de deslocamento do gás de água é o níquel, suportado em óxidos cerâmicos ou óxidos estabilizados, como alumina, magnésia, aluminato de cálcio ou aluminato de magnésio. Outros metais do grupo VIII também são ativos, mas apresentam desvantagens quanto ao preço e estabilidade. A reforma a seco de metano

usando dois gases de efeito estufa, dióxido de carbono e metano (Equações 7 e 8) é muito atrativa para a produção de hidrogênio.⁵⁸

Não menos importante que a forma de produção são os parâmetros de pesquisa para a escolha da tecnologia de processamento do material selecionado, que devem incluir o projeto do reator, design e preparação do catalisador e os métodos de controle do processo. Apesar de todas as alternativas para a produção de hidrogênio, e deste ser um substituto para a gasolina, o gás natural e o diesel em veículos automotores, essa ainda não é uma realidade próxima em outras áreas. O fato é que em qualquer situação que se deseje utilizar o hidrogênio é preciso escolher bem o material de partida e o processo para sua produção.



o *syngas* tem uma alta proporção H₂/CO (3:1)

Em termos de usos, destacam-se a indústria petroleira, onde o hidrogênio é usado para hidrogenar olefinas do petróleo bruto e aumentar a relação hidrogênio-carbono do combustível, a síntese industrial do metanol, hidrogenação de óleos vegetais para uso em alimentos, tratamento de metais para a fabricação de circuitos semicondutores, combustível de foguete, vidro, metais refinados, vitaminas, cosméticos, sabões, lubrificantes, produtos de limpeza, e produção do fertilizante amônia pelo processo Haber.⁵⁹

Considerando que o mercado global de hidrogênio deverá crescer devido ao seu uso em refinarias de petróleo e outras importantes indústrias, é preciso desenvolver novas tecnologias para a produção econômica do hidrogênio limpo e economicamente viável, novas formas de armazenamentos viáveis, gasodutos de hidrogênio, tecnologia segura e eficaz para sua combustão e aumento da durabilidade das células de combustível. Não menos importante é o aprimoramento das células de combustível com maior potência e durabilidade para geração de energia elétrica com alta eficiência e competitiva com os motores térmicos.

6. Processos Químicos de Produção de Hidrogênio

Basicamente existem três modalidades de processos e técnicas que podem ser empregados para a produção de H₂ em escala industrial usando hidrocarbonetos como matéria-prima. São conhecidas como reformas que dependem do tipo de reações que podem ser realizadas nos hidrocarbonetos ou álcoois e estas são denominadas de reforma a vapor (SR, endotérmica), oxidação parcial (POX, exotérmica) e a combinação conhecida como vapor oxidativo ou reforma autotérmica (OSR, ATR, oxidativa). Adicionalmente podem ser realizadas sob condições catalítica e não oxidativa.⁶⁰

6.1. Reformas a vapor (SR)

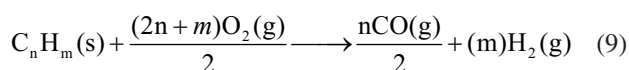
Nas reformas a vapor (SR) as fontes de materiais energéticos utilizadas para produção do hidrogênio são variáveis e devem ter alta relação H/C, alta densidade de energia, e facilidade de transporte e armazenamento. A SR é um processo industrial em que uma fonte de hidrocarbonetos, álcool e éter,⁶¹⁻⁶⁸ é passada com vapor de água sobre um leito contendo catalisador sólido sob alta pressão e temperatura para formar uma mistura com alta relação hidrogênio e monóxido de carbono.^{69,70} Alternativamente, biomassas vegetais servem para produção de álcool e biodiesel que podem ser usados diretamente em motores à combustão ou no caso do álcool, como fonte de hidrogênio para células a combustível, gerando energia elétrica.⁷¹ Atualmente, a principal fonte para a produção de hidrogênio para combustível é a partir do gás natural que é rico em metano.⁷² Os catalisadores mais comuns para SR são os metais nobres e metais de transição (rutênio, ródio,

platina, níquel, cobre, zinco e ligas metálicas), catalisadores multicomponentes e diversos nanocatalisadores.⁷³

Como a reforma a vapor é um processo endotérmico há a necessidade de uma fonte externa de calor. Uma das alternativas é o processo de reforma do gás natural, carvão e óleos impulsionados por energia térmica solar concentrada.⁷⁴ A reforma solar é um processo termoquímico sustentável mais avançado que utiliza a energia solar para promover a reação WGSR. A combinação de energia solar e reforma a vapor de materiais carbonáceos ou água para produzir hidrogênio pode ser realizada por quatro caminhos possíveis: a) termólise solar (separação fotoquímica da molécula de água);⁷⁵⁻⁷⁷ b) reforma solar (fotoquímico ou termoquímico); c) craqueamento solar (termoquímico) e d) gaseificação solar (termoquímico). O uso de radiação solar concentrada como fonte de calor pode alcançar temperaturas altas o suficiente para conduzir a uma transformação química endotérmica.⁷⁸⁻⁸⁰

6.2. Reforma por oxidação parcial (POX)

A reforma por oxidação parcial (POX) ou *thermal (noncatalytic) partial oxidation (TPOX)* é o processo no qual uma fonte de C/H (gás natural, óleos combustíveis, óleo diesel, metano, metanol, DME, carvão) é misturada com uma quantidade subestequiométrica limitada de oxigênio que então é parcialmente queimada numa câmara de pré-combustão. Como toda a oxidação é uma reação exotérmica, parte da energia gerada pela combustão é liberada sob a forma de calor e a temperatura do gás alcança aproximadamente 870 °C. Nessas condições forma-se um fluxo de *syngas* rico em hidrogênio que pode ser usado posteriormente numa máquina ou numa célula de combustível para gerar eletricidade. Esse processo de oxidação parcial, não catalítico, foi desenvolvido pelas companhias petrolíferas Texaco e Shell e tem como vantagem a capacidade de utilizar quase todos os materiais energéticos carbonáceos, sejam de alto ou baixo pesos moleculares.^{68,81-83}



6.3. Processo de reforma autotérmica

O processo de reforma autotérmica (ATR) pode ser operado sob condições exotérmicas suaves para compensar a dissipação de calor durante a produção de hidrogênio, uma alternativa bastante atraente para os reatores que utilizam os processos combinados SR ou POX para produção de H₂ ou *syngas*. Mais ainda, a reforma autotérmica poderia ser combinada aos processos SR e POX, onde o calor necessário para promover a SR pode ser fornecido pela energia liberada na POX.⁸⁴ Esse processo é de baixo investimento e livre de fuligem, pois utiliza um reator simples com queimador e um catalisador de leito fixo, sendo tecnologias atraentes para aplicações automotivas, considerando a simplicidade do sistema e pureza do produto. A principal aplicação desse tipo de reator se dá na síntese de amônia e metanol.

Recentemente, Zhang *et al.* desenvolveram um processo ATR do éter dimetilico integrado com células de combustível de membrana para fornecer energia externa adequada para ser usado em um veículo automotivo.⁸⁵

6.4. Produção de hidrogênio a partir de biomassas

A produção de hidrogênio a partir da biomassa depende de diferentes parâmetros como composição do material, teor de umidade, tamanho das partículas, taxa de aquecimento, temperatura, gás inerte, sistema de reator e catalisador na produção.⁸⁶ As biomassas renováveis primárias são compostas por vários polímeros baseados em unidades de carboidratos, normalmente a D-glicose ou D-glicosamina, obtidos a partir de vegetais, fungos e artrópodes. Em termos de produção de energia são considerados combustíveis sólidos. O amido é produzido pelas plantas verdes como um polímero homopolissacarídeo constituído de D-glicose com ligações α -1,4-glicosídicas, solúvel em água e que constitui os alimentos como milho, arroz, trigo, batata, mandioca e muitos outros vegetais de grande importância nutricional e industrial. A celulose é a biomassa mais abundante do planeta baseada em D-glicose não digerível para humanos devido à configuração das ligações β -1,4-glicosídicas e consiste em 50% da composição da madeira. É um polissacarídeo bastante resistente à degradação, mas existem muitos processos envolvendo enzimas, ácidos minerais, bases e água supercrítica,⁸⁷ que quebram as unidades glicosídicas. Além disso, a celulose pode ser encontrada de forma bastante pura nos pelos das sementes do algodão onde o seu teor é superior a 90% em peso. A partir da D-glicose dessas biomassas pode-se produzir etanol e muitos outros produtos químicos.

A quitina é o segundo polissacarídeo natural mais abundante na natureza, ficando atrás apenas da celulose, e tem a vantagem de apresentar uma taxa de reposição duas vezes superior. Na natureza, a quitina é encontrada na parede celular dos fungos e no exoesqueleto dos artrópodes, e suas funções estão relacionadas com a formação de estruturas de sustentação e proteção. Esse polissacarídeo é constituído por uma longa cadeia de unidades de *N*-acetil- β -D-glicosamina (2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose) unidas entre si por seus carbonos 1 e 4 em ligações glicosídicas β -(1,4'). Comparando as estruturas da quitina e da celulose observa-se a mesma distribuição e arranjos espaciais dos anéis pirânicos, porém o grupo hidroxila do carbono C-2 foi substituído por um grupo amino acetilado. A quitina também não é digerida pelos animais vertebrados devido à ligação β -(1,4').⁸⁸

As biomassas abundantes (primárias e secundárias) têm origens e composições diferentes e devem ser tratadas por rotas diferentes para a produção do *syngas* de hidrogênio, principalmente as biomassas baseadas em carboidratos derivadas de plantas, lixo e algas. As biomassas secundárias são os resíduos gerados pelas atividades humanas agrícolas, florestais e urbanas. Esses materiais são extremamente valiosos e podem ser aproveitados para gerar materiais

energéticos como óleos, biocarvão, biogás e hidrogênio. São conhecidas como fontes secundárias de biomassas: bagaço de cana, resíduos da indústria de laranja e outras frutas comerciais, resíduos das diversas palmas, glicerol do biodiesel, plantas aquáticas, dejetos animais (esterco), gorduras do esgoto urbano, pó de café, casca de arroz, resíduos de alimentos etc.^{89,90} Apesar do ciclo fotossíntese/biomassas/hidrogênio ser relativamente simples, a obtenção de hidrogênio desses materiais não é tão simples (Figura 6).

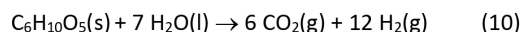
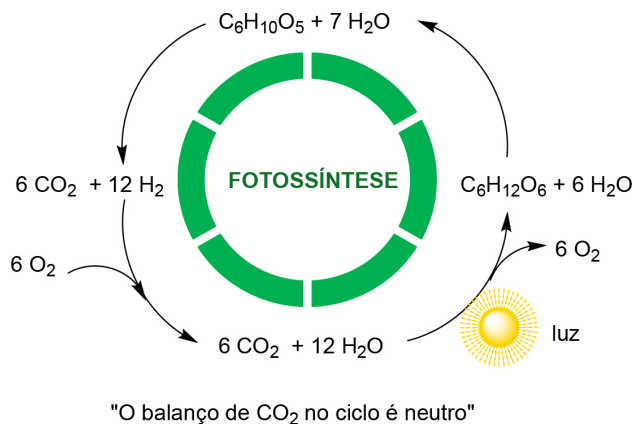


Figura 6. Ciclo estequiométrico fotossíntese/biomassas baseadas em carboidratos (Fonte: V. F. FERREIRA; A. S. de SOUZA)

6.5. Processo de produção de hidrogênio por pirólise

O processo de pirólise das biomassas lignocelulósicas (celulose, hemicelulose e lignina) se inicia por um aquecimento rápido a altas temperaturas (400 a 600 °C) sob ausência de oxigênio.^{91,92} Nessas condições são formados o hidrogênio, o metano, o etano, o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, o alcatrão, os óleos, o carbono e outros produtos sólidos, líquidos e gasosos (Equação 11). A distribuição desses produtos depende da natureza da biomassa. O metano e outros hidrocarbonetos formados na pirólise também podem ser convertidos em hidrogênio pelos processos de reforma anteriormente tratados.

Os processos de reforma das biomassas para produção de hidrogênio incluem reforma a vapor, oxidação parcial, reforma a seco e reforma autotérmica. Nesse processo, praticamente todo tipo de biomassas primária e resíduos podem ser usados para geração de hidrogênio e outros gases.⁹³ O sistema do reator de leito fixo pode ter dois estágios para reformar o metano e hidrocarboneto leve gerado na pirólise.⁹⁴ A reação de pirólise pode ser ilustrada pela Figura 7.

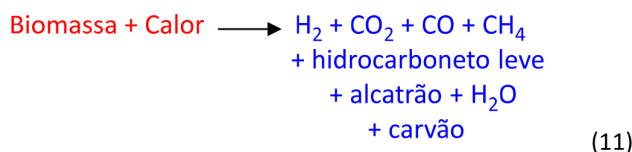


Figura 7. Esquema geral para a reação de pirólise (Fonte: V. F. FERREIRA)

6.6. Produção de hidrogênio por gaseificação termo-química da biomassa

A gaseificação termoquímica da biomassa ou de resíduos de biomassa é um processo endotérmico, uma alternativa viável para a produção de hidrogênio renovável, desde que a energia venha de fonte renovável.⁹⁵ A biomassa sólida é transformada em gás ou líquido, onde o vapor de água age como oxidante e é um processo economicamente atrativo tendo em conta que não libera resíduos líquidos de carbono, ou seja, não há saldo de dióxido de carbono formado na fotossíntese. Sob essas condições o rendimento máximo teórico é de 165 g H₂/kg de biomassa. O metanol produzido pela reforma a vapor, a partir de hidrogênio e monóxido de carbono, pode ser um intermediário entre as biomassas sólidas e um combustível líquido a ser usado para produzir o hidrogênio sem emissões de óxidos de nitrogênio e enxofre durante a combustão. Como a produção das biomassas consome energia solar, dióxido de carbono e água do ambiente e liberam oxigênio, a degradação controlada dessas biomassas leva à produção de dióxido de carbono e hidrogênio. Em comparação com as fontes fósseis, o uso de biomassa é considerado um processo neutro em carbono, pois este depois é capturado durante o crescimento de nova biomassa, via fotossíntese, e reduz a emissão de gases de efeito estufa. O hidrogênio, ao ser usado numa célula de combustível, reage com oxigênio produzindo energia e água. Esse processo de reforma das biomassas é similar à fabricação comercial de hidrogênio pela reforma química catalítica do metano proveniente do gás de síntese com vapor de água.⁹⁶

Os processos de gaseificação das biomassas produzem o *syngas*, que passa a ser uma fonte de obtenção do metanol, usado como matéria-prima para uma variedade de derivados, tais como, os hidrocarbonetos usados como combustíveis através da tecnologia Fischer-Tropsch. No entanto, o processo de gaseificação produz resíduos como o alcatrão e outros subprodutos que precisam ser removidos antes da etapa de síntese do combustível líquido.⁹⁷

6.7. Bioprocessos de produção de hidrogênio

O gás hidrogênio também pode ser produzido por bioprocessos realizados por micro-organismos em condições fermentativas anaeróbicas.^{98,99} Dentro dessa área encontram-se os processos como biofotólise promovida por algas, e fermentação escura e foto-fermentação de materiais promovidas por bactérias a partir de biomassas. Os substratos utilizados para que as bactérias produzam hidrogênio nos processos fermentativos geralmente são materiais contendo carboidratos. A fermentação escura e foto-fermentação são métodos de produção do hidrogênio usados por diversas cepas bacterianas, tendo como substrato os resíduos sólidos de biomassas provenientes da agroindústria e da indústria alimentícia, ricos em carboidratos.¹⁰⁰ O uso dessas biomassas, produz hidrogênio limpo e promove o tratamento de resíduos sólido das cidades, por exemplo.¹⁰¹⁻¹⁰³

6.8. Fotólise da água

A fotólise da água (*Water Splitting*) é um passo fundamental na produção de oxigênio na Terra, responsável pela liberação do oxigênio molecular necessário para a respiração aeróbica de muitas formas de vida. Esse processo ocorre naturalmente na fotossíntese, que é a base da cadeia alimentar e do ciclo do oxigênio no planeta, para produzir glicose e oxigênio. Durante a fotólise, racionalizada na Equação 12, a água é decomposta em oxigênio e hidrogênio através da luz, geralmente a luz solar, na presença de um catalisador (Figura 8).¹⁰⁴

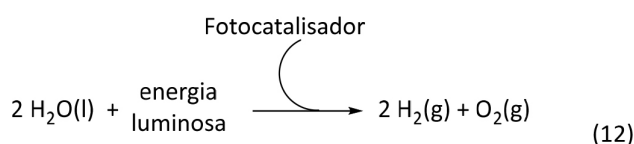


Figura 8. Representação geral da fotólise da água
(Fonte: V. F. FERREIRA)

Na Equação 12, a energia luminosa é absorvida pela água com auxílio de um fotocatalisador, o que leva à quebra das ligações moleculares formando hidrogênio e oxigênio gasosos. São três etapas sequenciais: (i) absorção de fótons com energias mais altas que o “bandgap” dos fotocatalisadores, levando à excitação de pares elétron-buraco nas partículas, (ii) separação de carga e migração desses portadores fotoexcitados, e (iii) reações químicas superficiais baseadas nesses transportadores.¹⁰⁵ O hidrogênio pode ser utilizado em diversos processos metabólicos, enquanto o oxigênio é liberado como um subproduto. A divisão da água é um processo fascinante com implicações profundas em vários campos, desde a produção de energia renovável até a sustentabilidade ambiental. Essencialmente, a eletrólise é o método mais conhecido de divisão da água em seus elementos constituintes, utilizando a energia elétrica. A fotocatálise, por outro lado, utiliza energia luminosa para conduzir a reação de divisão da água, normalmente, envolvendo fotocatalisadores à base de óxidos metálicos, que absorvem fótons e liberam elétrons. Esses elétrons fotoexcitados podem participar de reações redox na superfície do catalisador, levando à hidrólise. A fotocatálise tem merecido atenção, pois pode ser usado em exploração espacial onde houver água e luz.¹⁰⁶

7. Células de Combustíveis e Produção de Hidrogênio

É bem conhecido que o hidrogênio é uma molécula energética, abundante no universo, capaz de armazenar energia em sua ligação química e que pode ser eficientemente convertido em energia elétrica ou térmica através da combustão. O que tem atraído muitas pesquisas é o processo de conversão do hidrogênio em energia elétrica (50-70%) sem produzir poluentes.

Os equipamentos que podem fazer essa conversão são chamados de células de combustível (*fuel cells* em inglês). Esses dispositivos são conhecidos há quase 200 anos e convertem eletroquimicamente a energia química livre de reagentes gasosos ou líquidos em energia elétrica e, desta forma, podem movimentar diversas máquinas. Os conceitos básicos da química das células de combustível foram identificados pela primeira vez no final da década de 1830 por Christian Friedrich Schönbein que a reconheceu como “eletrólise inversa”.¹⁰⁷

As células de combustível são conhecidas mundialmente como dispositivos eletroquímicos capazes de gerar eletricidade através de uma reação redox. São altamente eficientes, silenciosas, convenientes e ambientalmente recomendáveis, pois utilizam principalmente o hidrogênio ou gás rico em hidrogênio como combustível. Essas células têm excelente potencial para substituir os combustíveis fósseis em várias aplicações. O subproduto das células de combustível é emissão de água pura (Figura 9). As moléculas de hidrogênio são quebradas no anodo em dois prótons (H^+) e então são capturados dois elétrons (e^-) (Equação 13). Os prótons passam através de uma membrana eletrolítica e os elétrons fluem através de um circuito externo, criando eletricidade a partir da energia química armazenada no hidrogênio. Os prótons se combinam com moléculas de oxigênio, provenientes do ar, que reagem para formar água como subproduto (Equação 14).¹⁰⁸

Existem diferentes tipos de células de combustível, cada uma com suas próprias características e aplicações específicas. As mais comuns incluem células de combustível de hidrogênio-oxigênio, células de combustível de metanol, células de combustível de óxido sólido (SOFCs) e células de combustível de membrana de troca de prótons (PEMFCs).¹⁰⁹ As PEMFCs são frequentemente utilizadas em veículos elétricos devido à sua alta eficiência, as baixas emissões e a rápida resposta às mudanças na demanda de energia.¹¹⁰ Elas funcionam com hidrogênio e oxigênio do ar, produzindo eletricidade e água como subprodutos. No entanto, a infraestrutura de abastecimento de hidrogênio ainda é limitada, o que representa um desafio significativo para a adoção em larga escala desses veículos. Já as SOFCs operam em temperaturas mais elevadas e podem usar uma variedade de combustíveis, incluindo hidrogênio, metano

e syngas. Devido à sua alta eficiência e flexibilidade para diferentes combustíveis, elas são frequentemente utilizadas em aplicações estacionárias, como sistemas de geração distribuída, cogeração e aplicações militares.¹¹¹ Além disso, as células de combustível também estão sendo exploradas em outras áreas, como eletrônica portátil, sistemas de energia para espaçonaves e aplicações estacionárias de backup de energia.^{112,113} No entanto, há desafios a serem superados, como a redução dos custos de fabricação, o aumento da durabilidade e a expansão da infraestrutura de abastecimento de hidrogênio.

As células de combustível representam a tecnologia mais promissora para a transição para uma economia de energia mais limpa e sustentável, oferecendo uma alternativa viável aos combustíveis fósseis em uma variedade de aplicações. O desenvolvimento contínuo e a adoção em larga escala dessas tecnologias têm o potencial de desempenhar um papel significativo na mitigação das mudanças climáticas e na redução da dependência dos combustíveis fósseis.

8. Considerações Finais

O crescimento populacional e a deterioração do clima da Terra demandam ações mais enérgicas em prol da energia limpa, especialmente considerando que a energia está intrinsicamente ligada a todos os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da ONU. É crucial criar alternativas que eliminem a dependência dos recursos fósseis na geração de energia para os usos atuais. Estima-se que até 2050, o mundo necessitará de 30 TW de energia elétrica para sustentar uma população de aproximadamente 9 bilhões de pessoas. O hidrogênio verde emerge como o combustível do futuro, a ser explorado através do processo de eletrólise da água. Não menos importante é o hidrogênio azul, que envolve a captura e o armazenamento do dióxido de carbono gerado em bolsões antes ocupados pelo gás natural. Todas as empresas que realizam pesquisas de mercado global indicam um crescimento na produção de hidrogênio verde até 2050. Esse combustível é leve, armazenável e versátil, capaz de gerar calor ou eletricidade de forma eficiente, sem produzir emissões diretas de poluentes ou gases de efeito estufa. No entanto, ainda existem diversos desafios tecnológicos

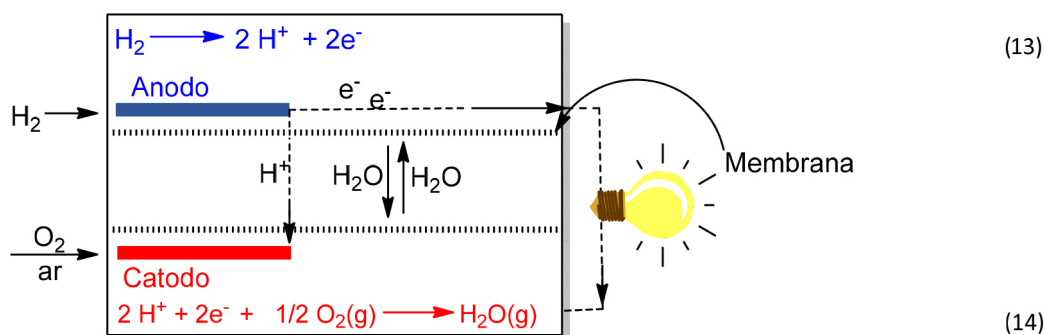


Figura 9. Esquema genérico de uma célula de combustível (Fonte: V. F. FERREIRA; A. S. de SOUZA)

a serem superados, pois atualmente estamos produzindo hidrogênio principalmente a partir de combustíveis fósseis, sem a captura e armazenamento do dióxido de carbono. O hidrogênio verde desponta como uma opção extremamente promissora a curto prazo, embora seja plausível que no futuro a fotólise da água se torne o processo mais economicamente viável. Cabe destacar que o hidrogênio possui um amplo espectro de aplicações para a produção de energia limpa em diversas áreas, e sua utilização pode ser expandida para outras indústrias. Suas aplicações já estão presentes em muitos produtos utilizados na sociedade até o momento. A divulgação deste artigo visa ressaltar que o hidrogênio está destinado a se tornar uma fonte energética limpa, segura e acessível, porém para que isso se concretize, é crucial que a sua produção seja realizada em larga escala.

Como destaque final, lembramos que o Brasil entrou no cenário da transição energética do hidrogênio ao estabelecer o Marco Regulatório para a produção do hidrogênio de baixa emissão de carbono derivado do Projeto de Lei 2.308/2023, determinando diversos incentivos fiscais e financeiros para a produção do hidrogênio de baixa emissão de carbono.¹¹⁴

Referências Bibliográficas

1. Abdalla, A. N.; Nazir, M. S.; Tao, H.; Cao, S.; Ji, R.; Jiang, M.; Yao, L.; Integration of energy storage system and renewable energy sources based on artificial intelligence: An overview. *Journal of Energy Storage* **2021**, *40*, 102811. [Crossref]
2. Zou, C.; Zhao, Q.; Zhang, G.; Xiong, B.; Energy revolution: From a fossil energy era to a new energy era. *Natural Gas Industry B* **2016**, *3*, 1. [Crossref]
3. Ma, S.; Chen, G.; Guo, M.; Zhao, L.; Han, T.; Zhu, S.; Path analysis on CO₂ resource utilization based on carbon capture using ammonia method in coal-fired power Plants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *37*, 687. [Crossref]
4. Ahmad, T.; Zhang, D.; A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand: *The story told so far*. *Energy Reports* **2020**, *6*, 1973. [Crossref]
5. Zou, C.; Ma, F.; Pan, S.; Lin, M.; Zhang, G.; Xiong, B.; Wang, Y.; Liang, Y.; Yang, Z.; Earth energy evolution, human development and carbon neutral strategy. *Petroleum and Development* **2022**, *49*, 468. [Crossref]
6. Hassan, Q.; Viktor, P.; Al-Musawi, T. J.; Ali, B. M.; Algburi, S.; Alzoubi, H. M.; Al-Jiboory, A. K.; Sameen, A. Z.; Salman, H. M.; Jaszczur, M.; The renewable energy role in the global energy Transformations. *Renewable Energy Focus* **2024**, *48*, 100545. [Crossref]
7. Rahman, A.; Farrok, O.; Haque, M. M.; Environmental impact of renewable energy source based electrical power plants: Solar, wind, hydroelectric, biomass, geothermal, tidal, ocean, and osmotic. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2022**, *161*, 12279. [Crossref]
8. Sítio da Agência Brasil. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/radioagencia-nacional/geral/audio/2022-05/desastre-de-hindenburg-levou-ao-fim-era-dos-dirigiveis>. Acesso em: 25 fevereiro 2025.
9. Gualtieri, G. A.; comprehensive review on wind resource extrapolation models applied in wind energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *102*, 215. [Crossref]
10. Shortall, R.; Davidsdottir, B.; Axelsson, G.; Geothermal energy for sustainable development: A review of sustainability impacts and assessment frameworks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *44*, 391. [Crossref]
11. Guo, D.; Wang, H.; Permafrost degradation and associated ground settlement estimation under 2 °C global warming. *Climate Dynamics* **2017**, *49*, 2569. [Crossref]
12. Von Zuben, T. W.; Moreira, D. E. B.; Germscheidt, R. L.; Yoshimura, R. G.; Dorretto, D. S.; de Araujo, A. B. S.; Salles Jr., A. G.; Bonacin, J. A.; Is Hydrogen Indispensable for a Sustainable World? A Review of H₂ Applications and Perspectives for the Next Years. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2022**, *33*, 824. [Crossref]
13. Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Ranjan, S.; Em *Light, Water, Hydrogen. The solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*; Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Ranjan, S. eds.; Springer: New York, 2008, cap. 1. [Crossref]
14. Hord, J.; Is hydrogen a safe fuel? *International Journal of Hydrogen Energy* **1978**, *3*, 157. [Crossref]
15. Sítio da WHA INTERNATIONAL, INC. Disponível em: <https://wha-international.com/10-hydrogen-fuel-cell-applications-you-might-not-know/>. Acesso em: 09 junho 2024.
16. Chen, F.; Chen, B.; Ma, Z.; Mehana, M.; Economic assessment of clean hydrogen production from fossil fuels in the intermountain-west region, USA. *Renewable and Sustainable Energy Transition* **2024**, *5*, 100077. [Crossref]
17. Hermesmann, M.; Müller, T. E.; Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems. *Progress in Energy and Combustion Science* **2022**, *90*, 100996. [Crossref]
18. Sítio da Grand View Research. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/hydrogen-generation-market#:~:text=The%20global%20hydrogen%20generation%20market%20size%20was%20estimated%20at%20USD.USD%20136.96%20billion%20in%202022>. Acesso em: 26 fevereiro 2025.
19. Sítio da SES Hydrogen. Disponível em: <https://seshydrogen.com/en/hydrogen-in-industry-areas-of-application-and-role-in-the-transformation-of-the-sector/>. Acesso em: 25 fevereiro 2025.
20. Sítio do Allied Market Research. Disponível em: <https://www.alliedmarketresearch.com/grey-hydrogen-market-A74587#:~:text=The%20global%20grey%20hydrogen%20market,2.9%25%20from%202023%20to%202032>. Acesso em: 13 março 2024.
21. Dawood, F.; Anda, M.; Shafiullah, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 3847. [Crossref]
22. Atilhan, S.; Park, S.; El-Halwagi, M. M.; Atilhan, M.; Moore, M.; Nielsen, R. B.; Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2021**, *31*, 100668. [Crossref]

23. AlHumaidan, F. S.; Halabi, M. A.; Rana, M. S.; Vinoba, M.; Blue hydrogen: Current status and future Technologies. *Energy Conversion and Management* **2023**, 283, 116840. [Crossref]
24. Diab, J.; Fulcheri, L.; Hessel, V.; Rohani, V.; Michael Frenklach.; Why turquoise hydrogen will Be a game changer for the energy transition. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, 47, 25831. [Crossref]
25. Fulcheri, L.; Schwob, Y.; From methane to hydrogen, carbon black and water. *International Journal of Hydrogen Energy* **1995**, 20, 197. [Crossref]
26. Kumar, S. S.; Lim, H.; An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Reports* **2022**, 8, 13793. [Crossref]
27. Zhu, B.; Wei, C.; A Green Hydrogen Era: Hope or Hype? *Environmental Science Technology* **2022**, 56, 11107. [Crossref]
28. Oliveira, A. M.; Beswick, R. R.; Yan, Y.; A green hydrogen economy for a renewable energy Society. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2021**, 33, 100701. [Crossref]
29. Sítio do Bizlytik. Disponível em: <<https://bizlytik.com/report/green-hydrogen-market/>>. Acesso em: 26 fevereiro 2025.
30. Wappler, M.; Unguder, D.; Lu, X.; Ohlmeyer, H.; Teschke, H.; Lueke, W.; Building the green hydrogen market – Current state and outlook on green hydrogen demand and electrolyzer manufacturing. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, 47, 33551. [Crossref]
31. Sítio do Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/Hidrogenio%CC%82n%2023Fev2021NT%20\(2\).pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/Hidrogenio%CC%82n%2023Fev2021NT%20(2).pdf)>. Acesso em: 13março 2024.
32. a) Sítio do Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/hidrogenio-de-baixa-emissao-e-considerado-fundamental-para-a-transicao-energetica>>. Acesso em: 13 março 2024. b) Sítio do Ministério de Minas e Energia. <Programa Nacional de Hidrogênio - PNH2 — Ministério de Minas e Energia>. Acesso em: 26 fevereiro 2025.
33. Sítio do Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Disponível em: <<https://in.gov.br/en/web/dou/-/despacho-do-presidente-da-republica-419972141>>. Acesso em: 13 março 2024.
34. Sítio do Money Times. Disponível em: <<https://www.moneytimes.com.br/eletrobras-elet3-fecha-parceria-com-paul-wurth-para-producao-de-hidrogenio-renovavel/>>. Acesso em: 13 março 2024.
35. Sítio do H₂ Bulletin. Disponível em: <[https://h2bulletin.com/knowledge/hydrogen-colours-codes/#:~:text=Gray%20hydrogen%20is%20produced%20from,and%20lignite%20\(brown\)%20coal](https://h2bulletin.com/knowledge/hydrogen-colours-codes/#:~:text=Gray%20hydrogen%20is%20produced%20from,and%20lignite%20(brown)%20coal)>. Acesso em: 15 julho 2024.
36. Truche, L.; Bazarkina, E. F.; Natural hydrogen the fuel of 21st century. *E3S Web of Conferences* **2019**, 98, 03006. [Crossref]
37. Arrouvel, C.; Prinzhof, A.; Genesis of natural hydrogen: New insights from thermodynamic simulations. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, 46, 18780. [Crossref]
38. Epelle, E. I.; Obande, W.; Udourioh, G. A.; Afolabi, I. C.; Desongu, K. S.; Orivri, U.; Gunes, B.; Okolie, J. A.; Perspectives and prospects of underground hydrogen storage and natural hydrogen. *Sustainable Energy Fuels* **2022**, 6, 3324. [Crossref]
39. Zgonnik, V.; The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews* **2020**, 203, 103140. [Crossref]
40. a) Caron, S.; *Practical Synthetic Organic Chemistry: Reactions, Principles, and Techniques*, John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, 2011. b) Burke, S. D.; Danheiser, R. L.; *Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Agents*, John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, 1999. c) Smith, M. B.; *March's Advanced Organic Chemistry*, 8th ed., John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, 2020.
41. Ramachandran, R.; Menon, R. K.; An overview of industrial uses of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **1998**, 23, 593. [Crossref]
42. Rylander, P. N.; *Hydrogenation Methods*. Engelhard Corporation Edison: New Jersey, 1985.
43. Leung, D. Y. C.; Wu, X.; Leung, M. K. H.; A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy* **2010**, 87, 1083. [Crossref]
44. Huang, W.; Pulaski, S. P.; Meinwald, J.; Synthesis of Highly Unsaturated Insect Pheromones: (Z,Z,Z)-1,3,6,9-Heneicosatetraene and (Z,Z,Z)-1,3,6,9-Nonadecatetraene, *Journal of Organic Chemistry* **1983**, 48, 2270. [Crossref]
45. Kamm, B.; Production of Platform Chemicals and Synthesis Gas from Biomass. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 5056. [Crossref]
46. Li, X.-L.; Zhang, K.; Chen, S.-Y.; Li, C.; Li, F.; Xu, H.-J.; Fu, Y.; A cobalt catalyst for reductive etherification of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-bis(methoxymethyl)furan under mild conditions. *Green Chemistry*, **2018**, 20, 1095. [Crossref]
47. Shen, G.; Andrioletti, B.; Queneau, Y.; Furfural and 5-(hydroxymethyl)furfural: Two pivotal intermediates for bio-based chemistry. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2020**, 26, 100384. [Crossref]
48. Galkin, K. I.; Ananikov, V. P.; When Will 5-Hydroxymethylfurfural, the Sleeping Giant” of Sustainable Chemistry, Awaken? *ChemSusChem* **2019**, 12, 2976. [Crossref]
49. Rosatella, A. A.; Simeonov, S. P.; Frade, R. F. M.; Afonso, C. A. M.; 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chemistry* **2011**, 13, 754. [Crossref]
50. Vetere, V.; Merlo, A. B.; Ruggera, J. F.; Casella, M. L.; Transition Metal-based Bimetallic Catalysts for the Chemoselective Hydrogenation of Furfuraldehyde. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, 21, 914. [Crossref]
51. Reyes, P.; Salinas, D.; Marcelo, C. C.; Murcia, J.; Gloria, H. R.; Fierro, J. L. G.; Selective Hydrogenation of Furfural on Ir/TiO₂ Catalysts. *Química Nova* **2010**, 33, 777. [Crossref]
52. de Oliveira, P. S. M.; Ferreira, V. F.; de Souza, M. V. M.; Utilização do D-manitol em síntese orgânica. *Química Nova* **2009**, 32, 441. [Crossref]
53. Fukuoka, A.; Dhepe, P. L.; Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, 5161. [Crossref]
54. Castro, A. S.; Reginatto, V.; Andrade, A. R.; Sistemas Bioeletroquímicos: Célula Eletrolítica Microbiana para a

- Produção de Hidrogênio. *Revista Virtual de Química* **2024**, *16*, 157. [Crossref]
55. Schöenbein, C. F.; On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1839**, *14*, 43. [Crossref]
 56. Sinha, P.; Pandey, A.; An evaluative report and challenges for fermentative biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7460. [Crossref]
 57. Iulianelli, A.; Liguori, S.; Wilcox, J.; Basile, A.; Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review. *Catalysis Reviews* **2016**, *58*, 1. [Crossref]
 58. Pinheiro, A. L.; Pinheiro, A. N.; Valentini, A.; Filho, J. M.; de Sousa, F. F.; de Sousa, J. R.; Rocha, M.; da Graça, C.; Bargiela, P.; Oliveira, A. C.; Analysis of coke deposition and study of the structural features of MAI_2O_4 catalysts for the dry reforming of methane. *Catalysis Communications* **2009**, *11*, 11. [Crossref]
 59. Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Ranjan, S.; Em *Light, Water, Hydrogen. The solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*; Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Ranjan, S., eds.; Springer, LLC: New York, **2008**, cap.1. [Crossref]
 60. Havva, B.; Elif, K.; Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 7416-26. [Crossref]
 61. Liu, X.; Toyir, J.; de la Piscina, P. R.; Homs, N.; Hydrogen production from metanol steam reforming over Al_2O_3 - and ZrO_2 -modified $\text{CuOZnO}\text{Ga}_2\text{O}_3$ catalysts. *Intenational Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 13704. [Crossref]
 62. Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S.; Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy Fuel* **2005**, *19*, 2098. [Crossref]
 63. Pérez-Hernández, R.; Gutiérrez-Martínez, A.; Gutiérrez-Wing, C. E.; Effect of Cu loading on CeO_2 for hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 2888. [Crossref]
 64. Dalena, F.; Senatore, A.; Marino, A.; Gordano, A.; Basile, M.; Basile, A.; Em: *Methanol Science and Engineering*; Basile, A.; Dalena, F., eds; Elsevier, 2017, cap. 1. [Crossref]
 65. Mattos, L. V.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Noronha, F. B.; Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 4094. [Crossref]
 66. Semelsberger, T. A.; Borup, R. L.; Greene, H. L.; Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources* **2006**, *156*, 497. [Crossref]
 67. González-Gil R.; Herrera, C.; Larrubia, M. A.; Kowalik, P.; Pieta, I. S.; Alemany, L. J.; Hydrogen production by steam reforming of DME over Ni-based catalysts modified with vanadium. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 19781. [Crossref]
 68. Zhang, Q.; Li, X.; Fujimoto, K.; Asami, K.; Hydrogen production by partial oxidation and reforming of DME. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *288*, 169. [Crossref]
 69. Zhai, X.; Ding, S.; Liu, Z.; Jin, Y.; Cheng, Y.; Catalytic performance of Ni catalysts for steam reforming of methane at high space velocity. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 482. [Crossref]
 70. Fajín, J. L. C.; Cordeiro, M. N. D. S.; Light alcohols reforming towards renewable hydrogen production on multicomponent catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *138*, 110523. [Crossref]
 71. Maia, T. A.; Bellido, J. D. A.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M.; Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores $\text{Cu/Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Química Nova* **2007**, *30*, 339. [Crossref]
 72. Chen, S. Y.; Li, C.; Ren, H. J.; Design and optimization of reforming hydrogen production reaction system for automobile fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 25252-25263. [Crossref]
 73. Fajín, J. L. C.; Cordeiro, M. N. D. S.; Insights into the Mechanism of Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production over Ni-Cu-Based Catalysts. *ACS Catalysis* **2022**, *12*, 512. [Crossref]
 74. Kodoma, T.; Kondoh, Y.; Kiyama, A.; Shimizu, K.; Hydrogen production by solar thermochemical water splitting/methane-reforming process. *International Solar Energy Conference* **2003**, 121. [Crossref]
 75. Lédé, J.; Elorza-Ricart, E.; Ferrer, M.; Solar thermal splitting of zinc oxide: A review of some of the rate controlling factors. *Journal of Solar Energy Engineering* **2001**, *123*, 91. [Crossref]
 76. Agrafiotis, C.; Roeb, M.; Konstandopoulos, A. G.; Nalbandian, L.; Zaspalis, V. T.; Sattler, C.; Stobbe, P.; Steele, A. M.; Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors. *Solar Energy* **2005**, *79*, 409. [Crossref]
 77. Wegner, K.; Ly, H. C.; Weiss, R. J.; Pratsinis, S. E.; Steinfeld, A.; In situ formation and hydrolysis of Zn nanoparticles for H_2 production by the 2-step ZnO/Zn water-splitting thermochemical cycle. *International Journal of Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 55. [Crossref]
 78. Steinfeld, A.; Solar thermochemical production of hydrogen-a review. *Solar Energy* **2005**, *78*, 603. [Crossref].
 79. Yadav, D.; Banerjee, R.; A review of solar thermochemical processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *54*, 497. [Crossref]
 80. Gunawan, A.; Singh, A. K.; A solar thermal sorption-enhanced steam methane reforming (SE-SMR) approach and its performance assessment. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2022**, *52*, Part A, 102036. [Crossref]
 81. Ou, T.-C.; Chang, F.-W.; Roselin, L. S.; Production of hydrogen via partial oxidation of methanol over bimetallic $\text{Au-Cu}/\text{TiO}_2$ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *293*, 8. [Crossref]
 82. Hohn, K. L.; Lin, Y. C.; Catalytic partial oxidation of methanol and ethanol for hydrogen generation. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 927. [Crossref]
 83. Speight, J. G.; Em: *Gasification for Synthetic Fuel Production*; Luque, R.; Speight, J. G., eds; Woodhead Publishing Series in Energy: Oxford, 2015, cap. 6. [Crossref]
 84. Rampe, T.; Heinzel, A.; Vogel, B.; Hydrogen generation from biogenic and fossil fuels by autothermal reforming. *Journal of Power Sources* **2000**, *86*, 536. [Crossref]

85. Zhang, T.; Malik, F. R.; Jung, S.; Kim, Y.-B.; Hydrogen production and temperature control for DME autothermal reforming process. *Energy* **2022**, *239*, Part A, 121980. [Crossref]
86. Uddin, Md. N.; Wan Daud, W. M. A.; Abbas, H. F.; Effects of pyrolysis parameters on hydrogen formations from biomass: a review. *RSC Advances* **2014**, *4*, 10467. [Crossref]
87. Jr., M. J. A.; Allen, S. G.; Schulman, D.; Xu, X.; Divilio, R. J.; Biomass gasification in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, *39*, 4040. [Crossref]
88. Khattak, S.; Wahid, F.; Liu, L.-P.; Jia, S.-R.; Chu, L.-Q.; Xie, Y.-Y.; Li, Z.-X.; Zhong, C.; Applications of cellulose and chitin/chitosan derivatives and composites as antibacterial materials: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2019**, *103*, 1989. [Crossref]
89. Cao, L.; Yu, I. K. M.; Chen, S. S.; Tsang, D. C. W.; Wang, L.; Xiong, X.; Zhang, S.; Ok, Y. S.; Kwon, E. E.; Song, H.; Poon, C. S.; Production of 5-hydroxymethylfurfural from starch-rich food waste catalyzed by sulfonated biochar. *Bioresource Technology* **2018**, *252*, 76. [Crossref]
90. Lam, C. M.; Yu, I. K. M.; Hsu, S. C.; Tsang, D. C. W.; Life-cycle assessment on food waste valorisation to value-added products. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *199*, 840. [Crossref]
91. Yiin, C. L.; Quitain, A. T.; Yusup, S.; Uemura, Y.; Sasaki, M.; Kida, T.; Sustainable green pretreatment approach to biomass-to-energy conversion using natural hydro-low-transition-temperature mixtures. *Bioresource Technology* **2018**, *261*, 361. [Crossref]
92. Czernik, S.; French, R.; Distributed production of hydrogen by auto-thermal reforming of fast pyrolysis bio-oil. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 744. [Crossref]
93. Liu, P.; Wang, Y.; Zhou, Z.; Yuan, H.; Zheng, T.; Chen, Y.; Effect of carbon structure on hydrogen release derived from different biomass pyrolysis. *Fuel* **2020**, *271*, 117638. [Crossref]
94. Duman, G.; Yanik, J.; Two-step steam pyrolysis of biomass for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 17000. [Crossref]
95. Fang, Y.; Paul, M. C.; Varjani, S.; Li, X.; Park, Y.-K.; You, Si.; Concentrated solar thermochemical gasification of biomass: Principles, applications, and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *150*, 111484. [Crossref]
96. Van Hook, J. P.; Methane-Steam Reforming. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **1980**, *21*, 1. [Crossref]
97. Indarto, A.; Palguandi, J.; Syngas: production, applications, and environmental impact. Nova Science Publishers Inc.: New York, 2011.
98. Bartacek, J.; Zabranska, J.; Lens, P. N. L.; Development and constraints in fermentative hydrogen production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2007**, *1*, 201. [Crossref]
99. Das, D.; Veziroglu, T. N.; Advances in biological hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 6046. [Crossref]
100. Hawkes, F. R.; Hussy, I.; Kyazze, G.; Dinsdale, R.; Hawkes, D. L.; Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: principles and progress. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 172. [Crossref]
101. Wang, J.; Wan, W.; Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 799. [Crossref]
102. Kapdan, I. K.; Kargi, F.; Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology* **2006**, *38*, 569. [Crossref]
103. Yadav, V. S.; Vinoth, R.; Yadav, D.; Bio-hydrogen production from waste materials: A review. *MATEC Web of Conferences* **2018**, *192*, 02020. [Crossref]
104. Marques, F. C.; Stumbo, A. M.; Canela, M. C.; Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. *Química Nova* **2017**, *40*, 561. [Crossref]
105. Wang, Q.; Domen, K. Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies. *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 919. [Crossref]
106. Katz, E.; Electrochemical contributions: Christian Friedrich Schönbein (1799-1868). *Electrochemical Science Advances* **2021**, *2*, e2160007. [Crossref]
107. Udom, I.; Hepp, A.; Kulis, M.; Ergas, S.; Goswami, D.; Jaworske, D.; Jones, C.; Enhanced TiO₂ Photocatalytic Processing of Organic Wastes for Green Space Exploration, *51st AIAA Aerospace Sciences Meeting*, Grapevine (Dallas/Ft. Worth Region), Texas, USA, 2013. [Crossref]
108. Lipman, T. E.; Weber, A. Z.; Fuel Cells and Hydrogen Production. Springer: New York, 2019. [Crossref]
109. Went, H.; Götz, M.; Linardi, M.; Tecnologia de células a combustível. *Química Nova* **2000**, *23*, 583. [Crossref]
110. Wang, Y.; Luo, S.; Kwok, H. Y. H.; Pan, W.; Zhang, Y.; Zhao, X.; Leung, D. Y. C.; Microfluidic fuel cells with different types of fuels: A prospective review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *141*, 110806. [Crossref]
111. Mekhilef, S.; Saidur, R.; Safari, A.; Comparative study of different fuel cell technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 981. [Crossref]
112. Serincan, M. F.; Reliability considerations of a fuel cell backup power system for telecom applications. *Journal of Power Sources* **2016**, *309*, 66. [Crossref]
113. Lapeña-Rey, N.; Blanco, J.; Ferreyra, E.; Lemus, J.; Pereira, S.; Serrot, E.; A fuel cell powered unmanned aerial vehicle for low altitude surveillance missions. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 6926. [Crossref]
114. Sítio do Senado Notícias. Disponível em: <<https://www12.senado.leg.br/noticias/audios/2024/07/marco-legal-do-hidrogenio-de-baixo-carbono-aguarda-sancao-presidencial>>. Acesso em: 17 julho 2024