



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO
SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Estudo do Ácido Fórmico como Transportador de Hidrogênio

Autor: Júlia Waldman Kolesny

Orientador: Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Porto Alegre, setembro de 23

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Processo de Eletrólise	4
2.2 Hidrogênio	5
2.2.1 Mercado de Hidrogênio	5
2.2.2 O Hidrogênio Verde	5
2.2.3 Transporte de hidrogênio	6
3 Metodologia	10
4 Visão geral da utilização do Ácido Fórmico como transportador de Hidrogênio	11
4.1 Caracterização e contextualização	11
4.2 Produção	12
4.3 Desidrogenação de Ácido Fórmico	16
4.4 Células de Combustível de Ácido Fórmico Direto	17
5 Avaliação Tecno-Econômica da Utilização do Ácido Fórmico como transportador de Hidrogênio	18
5.1 Aspectos Econômicos	18
5.2 Despesas operacionais para a produção eletroquímica de hidrogênio	18
5.3 Custo total da produção de hidrogênio	20
5.4 Análise Tecno-econômica da Implementação do Ácido Fórmico como um Transportador Líquido Orgânico de Hidrogênio (LOHC)	20
5.5 Análise técnica e econômica da cadeia de suprimentos de hidrogênio verde	22
5.6 Balanço final – alternativa mais promissora	24
6 Conclusão e Trabalhos Futuros	27
Referências	28

Agradecimentos

À minha mãe, meu porto seguro e minha maior inspiração, por todos os colos nas noites de choro. Pelo carinho, a paciência, o brilho no olho e ansiedade de gritar pro mundo o orgulho que tu sentes de mim.

Ao meu pai, por sempre me inspirar a pensar fora da caixa. Por ver a vida como uma grande festa, pela criatividade e por todas as paixões que herdei de ti. Por ter sido um grande amigo e nunca ter deixado faltar amor.

À minha avó, Sílvia, que, de outro plano, me tranquilizou e me guiou pelos melhores caminhos. Não tem dúvida, toda conquista minha tem dedo teu no meio e ainda escuto tua voz dizendo “que espetáculo!” nos momentos de felicidade.

Aos meus amigos Hugo, Julia P., Julia A., Elisa, Luíza, Cecília, Marcela, Isadora, por serem minha segunda família desde sempre, por sempre terem sido calor no inverno e praia no verão e pela presença insubstituível.

À Tina, por ser minha dupla oficial e pelas chamadas silenciosas para garantir que nenhuma de nós iria desistir.

À Ana e a Mari, pela amizade espontânea e sincera e por estarem do meu lado em eventos históricos inesquecíveis.

Aos meus colegas da Engenharia Química, por nunca terem deixado faltar motivos para rir durante a graduação e por toda ajuda e sofrimento compartilhado.

Às minhas primas, Laura e Mariana, por todo carinho e por serem mulheres que me inspiram tanto.

À minha tia, Nina, pelas demonstrações de amor nos almoços de domingo e celebrações de felicidade genuína.

Ao meu orientador, Jorge, pelo enorme aprendizado e pelas boas risadas compartilhadas.

Resumo

A aumento evidente da temperatura global chama a atenção à necessidade de transição energética para que novas tecnologias com menor ou até nenhuma emissão se tornem ainda mais representativas dentro da matriz energética mundial. Dentre as principais fontes de energia, encontra-se o hidrogênio, que é a molécula mais abundante no mundo. Dentre as diversas possibilidades de utilização do hidrogênio, se encontram as células de combustível, cujos únicos produtos são água e energia. Além disso, a molécula de hidrogênio é capaz de armazenar energia elétrica de fontes renováveis intermitentes, como a energia solar e eólica. Entretanto, ainda existem desafios para que a energia baseada em hidrogênio se torne uma realidade acessível e amplamente aplicada. Dentre os desafios, encontra-se o transporte e armazenamento do hidrogênio. Com o objetivo de analisar as alternativas existentes no mercado, foram estudados diversos potenciais carregadores de hidrogênio, como ácido fórmico, metanol e amônia, para uma análise crítica das vantagens. O ácido fórmico é um transportador com enorme potencial, apresentando custos reduzidos para sua forma neutra em carbono quando comparado com outros transportadores de hidrogênio verde.

Palavras-chave: hidrogênio verde, ácido fórmico, transporte de hidrogênio, energia renovável, catalisadores, células combustíveis

Lista de Figuras

Figura 1.1: Sistema reversível de hidrogenação do dióxido de carbono para formação de ácido fórmico a partir de hidrogênio verde.....	2
Figura 1.2: O ácido fórmico (FA) como um portador de H_2 para o setor de transporte.....	3
Figura 1.3: Ilustração do objeto de estudo desse trabalho de conclusão	3
Figura 2.1: Representação esquemática da célula PEM	5
Figura 2.3: Categorização aplicada das tecnologias de armazenamento de hidrogênio.....	8
Figura 4.1: Principais etapas do ciclo do Acido Fórmico para utilização como transportador de Hidrogênio abordadas nesse trabalho	11
Figura 4.2: Mecanismo generalizado para hidrogenação do dióxido de carbono para formação de ácido fórmico com catálise homogênea.....	13
Figura 4.3: Nível de Maturidade Tecnológica (TRL/MRL)	14
Figura 4.4: Representação esquemática do processo eletroquímico para converter dióxido de carbono em formiato /ácido fórmico.....	14
Figura 4.5: Limites de uma planta com utilização de dióxido de carbono (CDU) em relação aos limites do processo de síntese de ácido fórmico mais comum na Europa.....	15
Figura 4.6: Diagrama de Processo (<i>PFD – Process Flow Diagram</i>) para a síntese de Ácido Fórmico a partir de CO_2 e H_2 de eletrólise.	16
Figura 5.1: Custos por sistema catalítico	19
Figura 5.2: Custo Nivelado de Hidrogênio para os quatro cenários apresentados com os custos de cada etapa do processo.	21
Figura 5.3: Custo total da cadeia de abastecimento como função da distância de transporte em uma escala de produção de 10.000 kg H_2 por dia.	23
Figura 5.4: Custos de escala de produção em um cenário de penetração inicial no mercado.....	23
Figura 5.5: Comparação dos custos dos portadores de hidrogênio de origem fóssil (cinza) e portadores de hidrogênio verde na escala industrial atual.....	24

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Principais sistemas de eletrólise.	4
Tabela 2.2: Entalpias de desidrogenação e evaporação para os hidretos químicos.	9
Tabela 2.3: Propriedades de armazenamento de hidrogênio de vários LOHCs, incluindo o H ₂ (hidrogênio molecular)	10
Tabela 5.1: Dados dos cenários de suprimento de H ₂ analisados	21
Tabela 5.2: Principais Suposições da Cadeia de Suprimentos de Portadores de Hidrogênio Verde em Simulação Tecnoeconômica.	22
Tabela 5.3: Tecnologias utilizadas na análise comparativa de processos de FA baseados em CO ₂	25
Tabela 5.4: Balanço energético (MWh/tFA) de cada processo catalítico para produção de FA.....	25

Lista de Abreviaturas e Siglas

FA – Ácido Fórmico

PEM - Proton Exchange Membrane electrolysis -

DFAFC - *direct formic acid fuel cell* – Célula de Combustível de Ácido Fórmico Direto

AEL- *Alkaline Electrolysis* – Eletrólise Alcalina

SOE - *Solid Oxide Electrolysis* – Eletrólise de Óxido Sólido

LOHCs - Transportadores orgânicos líquidos de hidrogênio

HFC – *Hydrogen Fuel Cell* – Célula Combustível de Hidrogênio

HFCV - *hydrogen fuel cell vehicles* – Veículos com Célula Combustível de Hidrogênio

FCEVs - *fuel cell electric vehicles* – Veículos com Células Elétricas

DMFCs – Direct Methanol Fuel Cells – Células de Combustível de Metanol Direto

CAPEX - Capital Expenditure – Custos de Capital

TON - Número de Turnover (razão da quantidade total de produto formado e a quantidade de catalisador utilizado.)

DOE – Departamento de Energia dos Estados Unidos

tcFA - hidrogenação termocatalítica do CO_2 para ácido fórmico

ecFA - redução eletroquímica do CO_2 para ácido fórmico

CDH - hidrogenação de dióxido de carbono

FADH - desidrogenação de ácido fórmico

MCH – metilcicloexano

TOL - tolueno

DBT - dibenziltolueno

PDBT - peridro-dibenziltolueno

NEC- N-etilcarbazol

DNEC - dodecaidro-N-etilcarbazol

CDU – Utilização de Dióxido de Carbono

MeOH – Metanol

PFD – *Process Flow Diagram* - Diagrama de Processo

PSA – *Pressure Swinf Adsorption* – Adsorção por variação de pressão

1 Introdução

Atualmente, o mundo se encontra com o desafio inadiável de reduzir a ineficiência no uso de recursos e energia, bem como mitigar o impacto ambiental das atividades industriais, alinhando-se aos objetivos de desenvolvimento sustentável. Para isso, parcerias públicas privadas, como a SPIRE (*Sustainable Process Industry through Resource and Energy Efficiency*), estão sendo firmadas para atingir tais objetivos. Dentre eles, encontra-se a redução da intensidade energética proveniente de fontes fósseis em até 30% em relação aos níveis atuais. Isso será alcançado por meio de estratégias abrangentes, como a introdução de processos inovadores de economia de energia, intensificação de processos, recuperação de energia, gestão sustentável da água, cogeração de calor-energia e adoção gradual de fontes alternativas e renováveis de energia ao longo do ciclo de produção. Além disso, é esperada uma redução de até 20% na intensidade do uso de matérias-primas primárias não renováveis em comparação aos níveis atuais. Para atingir esse objetivo, será necessário aumentar os rendimentos de transformação química e física, bem como explorar o uso de matérias-primas secundárias e renováveis. Adicionalmente, a SPIRE também se propõe a contribuir significativamente para os objetivos políticos e sociais de melhoria acentuada na eficiência de redução das emissões de dióxido de carbono (CO_2), visando uma diminuição de até 40% em termos equivalentes (ASPIRE, 2022).

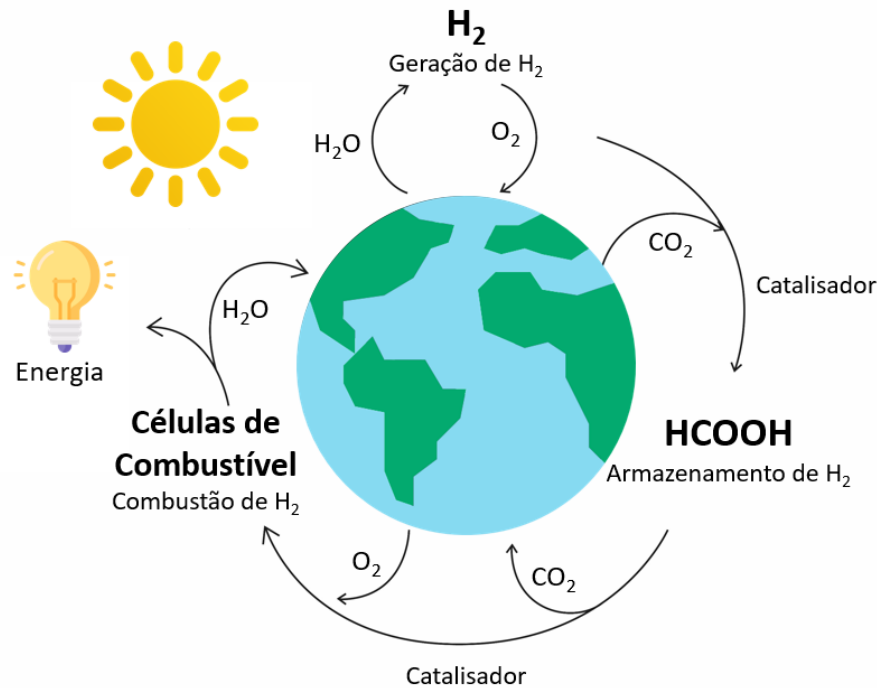
O cenário atual brasileiro também é positivo para o desenvolvimento do mercado de hidrogênio de baixo carbono, recebendo manifestações de intenção de cooperação de diversos países. Ao contrário do mercado de combustíveis fósseis, a indústria do hidrogênio tem uma gama muito grande de possíveis países fornecedores: o cinturão solar do planeta, regiões com grande potencial de energia hídrica, fotovoltaica e eólica. Portanto, países europeus, como a Alemanha, apoiam países emergentes como o Brasil, África do Sul, Argélia, Marrocos, Namíbia e Tunísia para que sejam estabelecidas indústrias de H_2 nesses países. (KINKARTZ, 2023).

Alguma das aplicações mais promissoras utilizando o hidrogênio como fonte de energia são as Células de Combustível de Hidrogênio (*Hydrogen Fuel Cell* - HFC) que combinam hidrogênio e oxigênio para produzir água. A energia armazenada no gás hidrogênio é convertida em energia elétrica que pode ser usada em veículos elétricos ou apenas para armazenar energia temporariamente. Os veículos de célula de combustível (*Fuel cell vehicles* - FCVs) estão entre as aplicações mais importantes das células de combustível de hidrogênio (*Hydrogen Fuel Cells* - HFCs). A célula de combustível gera eletricidade através de uma reação química entre hidrogênio e oxigênio no ar, e a eletricidade é usada para alimentar o motor e movimentar o carro. As células de combustível liberam apenas água, em vez de dióxido de carbono (CO_2) ou outros poluentes do ar, sendo ecologicamente amigáveis e mostrando mais que o dobro da eficiência energética dos carros a gasolina (LI; KAWANAMI, 2023).

Porém, para que o uso energético do hidrogênio seja concretizado, é necessário encontrar soluções para desafios tecnológicos e de mercado, que se encontram ao longo de toda sua cadeia energética, desde a produção, até o transporte e armazenamento e, por fim, o consumo, impondo a necessidade da estruturação e desenvolvimento desse mercado. (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, [s.d.]). O armazenamento em larga escala e a liberação controlada de H_2 ainda são necessários, mas em grande parte ainda não foram realizados. Através das reações de hidrogenação do CO_2 para formar ácido fórmico (FA) e

desidrogenação do FA para hidrogênio, um sistema de armazenamento sustentável de hidrogênio "neutro em carbono" pode ser construído, conforme apresentado na Figura 1.1 (LIU et al., 2022).

Figura 1.1: Sistema reversível de hidrogenação do dióxido de carbono para formação de ácido fórmico a partir de hidrogênio verde



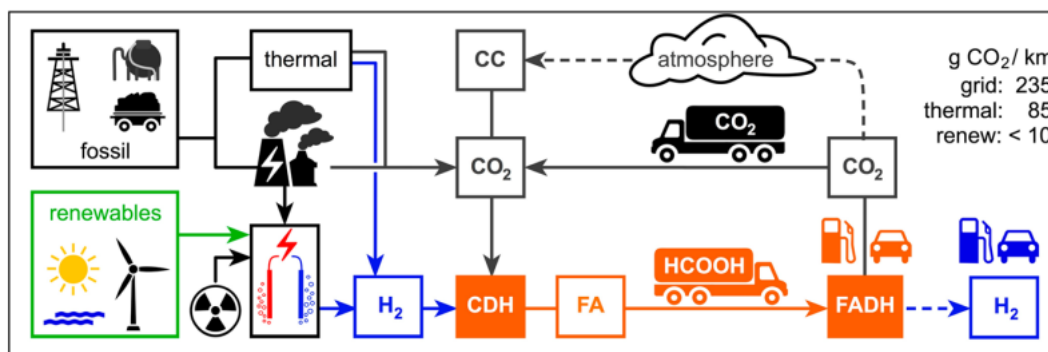
Fonte: Adaptado de Fadelli (2022) e Kawanami et al. (2017)

O ácido fórmico tem se destacado como um dos materiais mais promissores para o armazenamento de hidrogênio na atualidade. Através do processo de descarboxilação catalítica do ácido fórmico, ocorre a formação ideal de CO₂ e H₂. A combinação destes dois compostos tem demonstrado sucesso quando aplicada em células de combustível. Analisando as principais abordagens para a produção de hidrogênio, identificamos três métodos amplamente utilizados:

1. **Eletrólise da água com eletricidade da rede elétrica atual:** esta abordagem envolve a utilização da eletricidade proveniente da rede elétrica para realizar a eletrólise da água. No entanto, este método está sujeito à fonte de eletricidade utilizada, o que pode impactar a pegada de carbono.
2. **Processos térmicos, como reforma a vapor de metano e gaseificação de carvão:** estes métodos empregam processos térmicos para extrair o hidrogênio de fontes como metano e carvão. Embora sejam eficazes em termos de produção, eles podem resultar em emissões significativas de carbono.
3. **Produção de hidrogênio verde através da eletrólise da água com eletricidade de fontes renováveis e captura de carbono:** este método promissor envolve a eletrólise da água, com a eletricidade gerada a partir de fontes renováveis. Além disso, o CO₂ proveniente de gases de exaustão ou diretamente da atmosfera pode ser capturado, reduzindo substancialmente as emissões de carbono.

Considerando um veículo de célula de combustível (FCV) no contexto atual, as emissões de CO_2 por quilômetro variam consideravelmente de acordo com o método adotado: de 235 g/km para o primeiro método, 85 g/km para o segundo e, no método de hidrogênio verde, menos de 10 g/km. A Figura 1.2 ilustra esse comparativo tendo o ácido fórmico e a diversificação de métodos de produção de hidrogênio como um passo na direção de um futuro mais sustentável e com menor impacto ambiental no setor de energia (EPPINGER; HUANG, 2017).

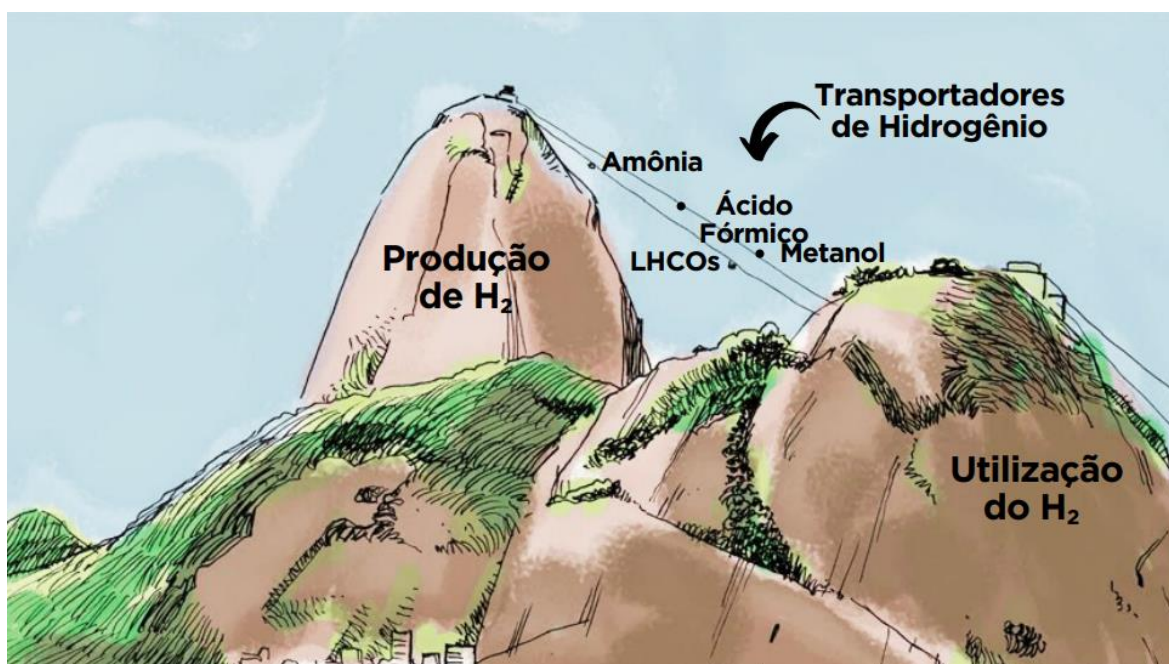
Figura 1.2: O ácido fórmico (FA) como um portador de H_2 para o setor de transporte



Fonte: Eppinger e Huang (2017)

O objetivo desse estudo é a compreensão global do processo de utilização do hidrogênio como fonte de energia, desde a sua produção, passando pelas formas de armazenamento e transporte e sua utilização. A Figura 1.3 ilustra que a produção de hidrogênio não necessariamente ocorre no mesmo local desejado de utilização, e nesse transporte, ocorre uma perda de energia devido a perda pela eficiência, ilustrado pela diferença de altura dos morros de produção e utilização.

Figura 1.3: Ilustração do objeto de estudo desse trabalho de conclusão



Fonte: Autora.

2 Revisão Bibliográfica

Dado que o processo de eletrólise desempenha um papel crucial na solução proposta, é de suma importância iniciar com uma revisão aprofundada desse tema. Posteriormente, ampliaremos a discussão para compreender de maneira abrangente a produção de H_2 , delineando tanto o mercado envolvido quanto as considerações relativas ao seu transporte. Estes aspectos constituem o cerne central deste trabalho de conclusão de curso (TCC).

2.1 Processo de Eletrólise

A eletrólise consiste em um processo de separação dos átomos de hidrogênio e oxigênio da molécula de água através de uma reação química, gerando oxigênio e hidrogênio de alta pureza. A reação química consiste na oxirredução provocada pela passagem de corrente elétrica contínua, correspondente à dissociação da molécula de água nos seus constituintes na presença de um eletrólito e isso ocorre dentro de um eletrolisador - dispositivo que recebe eletricidade DC e água desmineralizada (GOMES, 2022). A reação química global do processo de eletrólise é apresentada por:



A energia mínima necessária para a eletrólise de 1 kg de H_2 é 39,69 kWh. Ou seja, o poder calorífico superior é cerca de 142 MJ/kg H_2 (EPE, 2022). O poder calorífico superior (PCS) representa a quantidade de calor liberada pela combustão de determinada substância (GOLD ENERGY, 2023). Porém um kg de hidrogênio eletrolítico requer cerca de 50 kWh, com uma eficiência energética da ordem de 70%-80% (Portal Saneamento Básico, 2018). Porém, esses valores são aproximados e variam de acordo com a eficiência do sistema de eletrólise. A energia elétrica representa 80% do custo da produção do hidrogênio verde e os demais custos decorrem de tratamento da água, catalisadores e equipamentos (UDOP, 2022).

Para maior entendimento dos sistemas, a Tabela 2.1 apresenta os principais tipos de eletrolisadores existentes hoje.

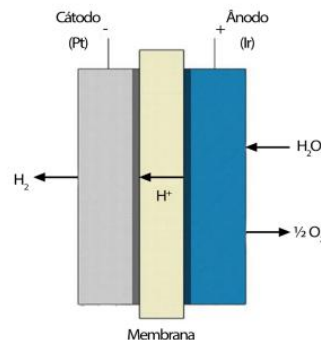
Tabela 2.1: Principais sistemas de eletrólise.

Sistema	Descrição
Eletrólise alcalina (<i>Alkaline Electrolysis – AEL</i>)	Tecnologia bem conhecida e financiável. Atualmente, é aquela com maior capacidade instalada (MW) para aplicações em todo o mundo. Possui vida útil longa.
Eletrólise de Óxido Sólido (<i>Solid Oxide Electrolysis - SOE</i>) ou Eletrólise de Óxido Sólido em Alta Temperatura (<i>High-temperature solid oxide electrolysis - HTEL</i>)	Tecnologia de eletrólise menos desenvolvida. Está principalmente em fase de pesquisa, sem projetos comerciais ou piloto em execução ainda. Necessita de altas temperaturas.
Eletrólise de Membrana Trocadora de Prótons (<i>Proton Exchange Membrane electrolysis - PEM</i>)	Mais recente que a AEL, possui tempo de inicialização rápido e alta densidade de corrente o que resulta em maior pureza do hidrogênio e eletrolisadores menores.

Fonte: Adaptado de Almeida (2023)

As células de membrana eletrolítica de troca de prótons (PEM) destacam-se por sua estrutura, na qual um eletrólito polimérico sólido assume a responsabilidade pela condução de prótons, pela separação dos produtos gasosos e pelo isolamento elétrico dos eletrodos (GOMES, 2022). Essa configuração proporciona a vantagem adicional de operar eficientemente em altas densidades de corrente, contribuindo para a redução dos custos operacionais. Além disso, é a variante mais adequada para integração com fontes de energia intermitentes, como destacado por Calado e Castro (2021). A Figura 2.1 ilustra de maneira esquemática a composição da célula PEM em questão.

Figura 2.1: Representação esquemática da célula PEM



Fonte: Gomes (2022)

2.2 Hidrogênio

2.2.1 Mercado de Hidrogênio

Em 2021, a produção mundial por hidrogênio foi de 94 Mt, sendo menos de 1 Mt produção com baixa emissão de carbono, majoritariamente advinda de combustíveis fósseis com captura de carbono e apenas 35 kt H_2 utilizando eletricidade via eletrólise. Apesar de pequena, essa demanda aumentou 20% em comparação com o ano anterior (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2022). A produção de amônia para fertilizante e o refino do petróleo responderam por 96% da demanda de hidrogênio puro. Em 2023, a demanda de hidrogênio é de 90 milhões de toneladas e estima-se que, em 2030, essa demanda irá aumentar para mais de 200 milhões de toneladas (CHIAPPINI, 2023)

2.2.2 O Hidrogênio Verde

Existem diversas classificações de hidrogênio baseadas em sua origem. Para a produção de hidrogênio verde se realiza a eletrólise da água. Todavia, a energia inicial deve ser advinda de fontes renováveis para enquadrar o combustível nesta categoria. A Figura 2.2 ilustra a classificação do hidrogênio das categorias de cores de acordo com método de produção que são aplicadas na indústria hoje.

Figura 2.2: Classificação de hidrogênio em escala de cores

Cor	Classificação	Descrição
■	hidrogênio preto	produzido de carvão mineral (antracito) sem CCUS
■	hidrogênio marrom	produzido de carvão mineral (hulha), sem CCUS
■	hidrogênio cinza	produzido do gás natural sem CCUS
■	hidrogênio azul	produzido a partir de gás natural (eventualmente, também a partir de outros combustíveis fósseis) com CCUS
■	hidrogênio verde	produzido a partir de fontes renováveis (particularmente, energias eólica e solar) via eletrólise da água.
■	hidrogênio branco	hidrogênio natural ou geológico
■	hidrogênio turquesa	produzido por craqueamento térmico do metano, sem gerar CO ₂
■	hidrogênio musgo	produzido de biomassa ou biocombustíveis, com ou sem CCUS, através de reformas catalíticas, gaseificação ou biodigestão anaeróbica

Fonte: EPE (2021)

Nota: CCUS representa a sigla para captura, utilização e armazenamento de carbono (do inglês *Carbon capture, utilisation, and storage*)

O hidrogênio é considerado um excelente combustível devido à sua grande capacidade de armazenamento de energia e pelo fato de sua queima produzir apenas água, podendo ser considerado um grande aliado na luta contra a emissão de gases poluentes. Neste contexto, um número crescente de pesquisadores tem se concentrado no gás hidrogênio como uma potencial fonte de energia limpa, com 142.351 kJ/kg de calor de combustão, o que é 3, 3,9 e 4,5 vezes maior do que o da gasolina, etanol e coque, respectivamente (Safari e Dincer, 2020). Historicamente, a produção de hidrogênio é baseada em combustíveis fósseis e emite uma grande quantidade de CO₂, entretanto, nas últimas décadas, avanços significativos foram feitos na eletrólise e a sua produção utilizando energia renovável está cada vez se mostrando mais viável e interessante ao mundo (IPEA, 2022).

Uma das formas em evidência do uso do hidrogênio na indústria é através de células de combustível para o uso na compensação da intermitência das fontes renováveis como hídrica, solar e eólica. Dessa forma, o hidrogênio pode ajudar a reduzir a dependência das fontes fósseis, ainda muito utilizadas devido à sua capacidade de regular a produção de energia. Outro ponto indicado pelos autores é o fato de que o hidrogênio pode ser transportado por longas distâncias sem perder a sua capacidade energética por dutos, navios ou caminhões, de forma gasosa ou liquefeita, custando menos do que a construção de linhas de transmissão de energia (Calado E Castro, 2021). A densidade de energia do armazenamento de H₂ a bordo de última geração (700 bar) é de 1,9 kWh/kg e 1,4 kWh/L, o que corresponde a 5,7% em peso de H₂ (SOLAKIDOU et al., 2023).

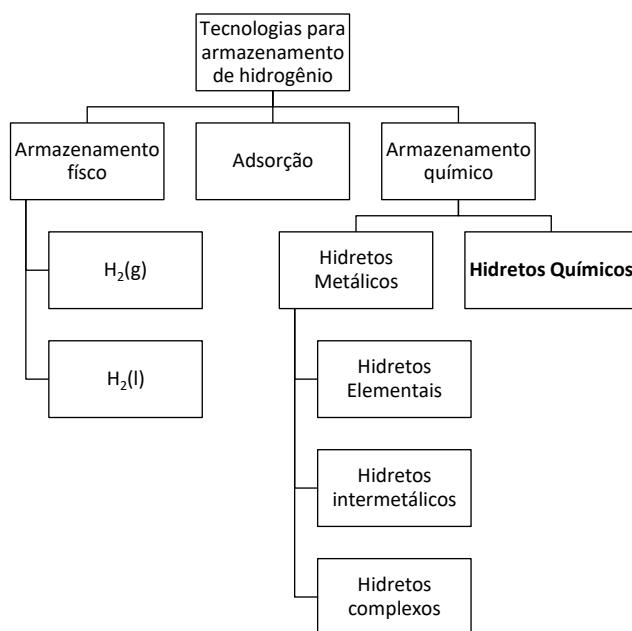
2.2.3 Transporte de hidrogênio

O armazenamento de hidrogênio enfrenta desafios notáveis, em grande parte devido à natureza extremamente leve da molécula de hidrogênio. O gás de hidrogênio apresenta

uma densidade baixa, resultando em uma proporção em que 1 kg de hidrogênio gasoso preenche mais de 11 m³ em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Essa característica é fundamental para compreender a complexidade do armazenamento. Ademais, é preciso considerar o risco potencial de vazamentos quando o hidrogênio é comprimido, e essas preocupações são agravadas pelas dificuldades associadas ao transporte e armazenamento do elemento. Além disso, há um fator crucial relacionado à segurança: o hidrogênio, mesmo em baixas concentrações, tem um elevado potencial para criar atmosferas explosivas, dado os seus limites de explosividade (concentração mínima e máxima do gás no ar necessária para que uma mistura seja inflamável ou explosiva na presença de uma fonte de ignição) inferior de 4% em volume e superior de 75,6% em volume (LINDE, [s.d.]). Esses aspectos combinados constituem os principais desafios para a utilização eficaz e segura do H₂. Superar esses obstáculos requer uma abordagem abrangente, que envolva tecnologias inovadoras para o armazenamento, métodos avançados de transporte e medidas estritas de segurança, a fim de explorar plenamente o potencial do hidrogênio como fonte de energia.

Uma das possíveis soluções, seria converter o hidrogênio em transportadores orgânicos líquidos (*Liquid Organic Hydrogen Carriers* -- LOHCs), como, por exemplo, ácido fórmico, metanol, carbazol, cicloalcanos, etc. (WEI et al., 2022). Os LOHC podem absorver e liberar hidrogênio por meio de reações químicas e tem como uma de suas vantagens, a possibilidade de serem deslocados em **estado líquido à temperatura ambiente**, portanto, podem se beneficiar da rede já disponível para transporte de petróleo bruto e derivados. (BNDES, 2022). No entanto, esses sistemas apresentam diversos problemas para serem utilizados como materiais de armazenamento de hidrogênio, tais como toxicidade, custo elevado, estabilidade limitada, cinética de desidrogenação reduzida e baixa eficiência nos processos de regeneração (SINGH; SINGH; KUMAR, 2015).

As alternativas para o armazenamento de hidrogênio podem ser classificadas de acordo com a Figura 2.3. A amônia, o metanol e o ácido fórmico se enquadram dentro dos hidretos químicos.

Figura 2.3: Categorização aplicada das tecnologias de armazenamento de hidrogênio.

Fonte: Andersson e Grönkvist (2019)

A aplicação de certas tecnologias de armazenamento, como hidrogênio líquido, metanol, amônia e dibenziltolueno, é considerada vantajosa em termos de densidade de armazenamento, custo e segurança. (LACERDA, 2021) Os custos variáveis dessas tecnologias de armazenamento de alta densidade estão amplamente associados a uma alta demanda de eletricidade para o processo de armazenamento ou a uma alta demanda de calor para a liberação do hidrogênio. Se o hidrogênio for produzido por eletrólise e armazenado durante períodos de baixos preços de eletricidade em um ambiente industrial, esses custos variáveis podem ser toleráveis. (ANDERSSON; GRÖNKVIST, 2019)

O ácido fórmico ($HCOOH$, FA) e seus sais de formiato também são facilmente acessíveis. Ambos são compostos estáveis que podem ser armazenados e desidrogenados sob demanda para produzir H_2 e CO_2 em condições mais brandas em comparação com outros transportadores orgânicos de hidrogênio líquidos, separando o armazenamento e a liberação de hidrogênio sem restrições de tempo e local. Ao ser armazenado em metanol, parte do hidrogênio quando for liberado será convertido novamente formando H_2O , o que diminui a quantidade efetivamente de H_2 livre produzida. Segundo estudos recentes de WEI et al. (2022) o mesmo não ocorre com o ácido fórmico utilizando o catalisador proposto por eles, mesmo que o teor de hidrogênio em FA (4,4% em massa) seja menor do que no metanol (12,6% em massa). Além disso, um sistema de armazenamento e liberação de H_2 baseado em FA estudado por eles também apresenta uma vantagem ao gerar concentrações baixas de CO, geralmente menos de 10 ppm, o que é crucial para sua aplicação em células de combustível uma vez que elas são inativadas com quantidades pequenas de CO.

Dentre os LOHCs mais bem pesquisados, estão (formas hidrogenadas e desidrogenadas) metilcicloexano e tolueno (MCH-TOL); dibenziltolueno e peridro-dibenziltolueno (DBT-PDBT); e N-etilcarbazol e dodecaidro-N-etilcarbazol (NEC-DNEC), embora muitos outros tenham sido sugeridos (BOURANE et al., 2016). A literatura diverge quanto à consideração de metanol e ácido fórmico como LOHCs pois suas respectivas

formas desidrogenadas resultam em gases, e não em líquidos como os mencionados anteriormente. Como podemos observar na Tabela 2.2, os LOHCs, especialmente o MCH e o PDBT (9,7 e 9,0 kWh/kgH₂, respectivamente), exigem um fornecimento maior de calor em alta temperatura para liberar hidrogênio do que os outros hidretos químicos (entalpia de desidrogenação).

Tabela 2.2: Entalpias de desidrogenação e evaporação para os hidretos químicos.

Hidretos Químicos	Entalpia de desidrogenação [kWh/kg H ₂]	Temperaturas típicas para a liberação do hidrogênio [°C]	Ponto de ebulição da forma hidrogenada à 1 atm. [°C]	Entalpia de evaporação (se na fase gasosa durante a desidrogenação) [kWh/kg H ₂]	Calor total que deve ser fornecido [kWh/kg H ₂]
Metanol	2,3	250	64,7	4,4	6,7
Amônia	4,2	>425	-33,3	2,1	6,3
Ácido Fórmico	4,3	<100	100,8	-	4,3
MCH	9,7	350	101	1,5	11,2
DNEC	7,6	220	>220	-	7,6
PDBT	9,0	300	390	-	9,0

Fonte: (ANDERSSON; GRÖNKVIST, 2019)

Na Tabela 2.2, percebe-se que a temperatura para a liberação do ácido fórmico e o calor total a ser fornecido é a mais baixa entre as analisadas, justificando uma vantagem da utilização de ácido fórmico como transportador de hidrogênio. Uma desvantagem das LCOHCs MCH, DNEC, PDBT é a alta demanda de calor/energia a ser fornecido para a desidrogenação, tornando as menos vantajosas do ponto de vista de eficiência energética quando comparadas ao ácido fórmico, metanol e amônia, os quais são considerados os principais carregadores de hidrogênio de acordo com diversos estudos. Dessa forma, nesse trabalho serão priorizados esses três carregadores de hidrogênio.

A amônia considerada um excelente transportador de hidrogênio inorgânico devido às suas vantagens, como uma notável capacidade de armazenamento de hidrogênio de 17,7% em massa a 20 °C, atingiu a produção industrial global de 235 milhões de toneladas desde 2021. Além disso, ela é considerada fácil de armazenar e transportar, pois existe em estado líquido sob condições brandas. A amônia (NH₃), intermediário importante para a produção de fertilizantes nitrogenados, o principal processo de produção é conhecido como processo Haber-Bosch, utilizando nitrogênio usualmente obtido a partir do ar e hidrogênio que pode ser oriundo de diversas fontes, como unidades de reforma a vapor do metano (EPE, 2021). A amônia, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, é um gás tóxico, corrosivo na presença da umidade, inflamável, incolor, com odor muito irritante e altamente solúvel em água (GAMA GASES, [s.d.]). Além disso a demanda por amônia, principalmente na indústria de fertilizantes já é muito alta, atribuindo-a um alto valor agregado, portanto, compreende-se que desviar parte da amônia para produção de energia poderia gerar um impacto negativo para a demanda de fertilizantes.

Dentre os hidretos analisados nesse trabalho, o ácido fórmico possui a menor capacidade de armazenamento de hidrogênio, 4,4% em massa, gravimetricamente, e 53

kg/m³, volumetricamente, conforme apresentado na Tabela 2.3. Entretanto, uma vantagem do ácido fórmico em relação à amônia e ao metanol como material de armazenamento de hidrogênio é que sua desidrogenação pode ser realizada em condições muito suaves, em alguns casos, à temperatura ambiente (ANDERSSON; GRÖNKVIST, 2019).

Entre os LCOHS, o ácido fórmico despertou considerável interesse devido à sua densidade energética volumétrica relativamente alta (6,36 MJ/L ou 1,77 kWh/L), baixa toxicidade e baixa inflamabilidade, estabelecendo uma opção segura como transportador de H₂ segundo Dutta et al (2022¹, apud SOLAKIDOU et al., 2023). A desidrogenação (descarboxilação) do HCOOH é acompanhada por uma baixa entalpia de reação (31,2 KJ/mol) na maioria dos sistemas, o que colabora para a reação ser realizada a temperatura ambiente (SOLAKIDOU et al., 2023).

Tabela 2.3: Propriedades de armazenamento de hidrogênio de vários LOHCs, incluindo o H₂ (hidrogênio molecular)

Transportador Líquido Orgânico de Hidrogênio	Ponto de Ebulição (°C)	Densidade (g mL ⁻¹)	Energia (kJ molH ₂ ⁻¹)	Teor Gravimétrico (wt%)	Teor Volumétrico (kgH ₂ m ⁻³)	Temperatura de Reação (°C)
H ₂ Líquido	-252,8	0,0071	0,9	100	70	-
Amônia	-33,4	0,73	31	17,8	121	>400
Metanol	64,6	0,79	44	12,1	100	>250
Ácido Fórmico	100,8	1,22	31	4,3	53	<100

Fonte: Li e Kawanami (2023)

Ao analisarmos o calor total que deve ser fornecido para cada desidrogenação, apresentado na Tabela 2.3, observa-se que o valor mais baixo é o do ácido fórmico. Isso somado à alta densidade energética volumétrica, possibilidade de desidrogenação a temperatura ambiente, baixa inflamabilidade e baixa toxicidade, direciona essa pesquisa para estudos mais aprofundados do potencial e das características do ácido fórmico como um transportador de energia.

3 Metodologia

De acordo com Lakatos e Marconi,

A pesquisa bibliográfica, ou de fontes secundárias, abrange toda bibliografia já tornada pública em relação ao tema de estudo, desde publicações avulsas, boletins, jornais, revistas, livros, pesquisas, monografias, teses, material cartográfico etc., até meios de comunicação orais: rádio, gravações em fita magnética e audiovisuais: filmes e televisão. Sua finalidade é colocar o pesquisador em contato direto com tudo o que foi escrito, dito ou filmado sobre determinado assunto, inclusive conferências seguidas de debates que tenham sido transcritos por alguma forma, quer publicadas, quer gravadas. (MARCONI; LAKATOS, 2003)

¹ Dutta, I.; Chatterjee, S.; Cheng, H.; Parsapur, R.K.; Liu, Z.; Li, Z.; Ye, E.; Kawanami, H.; Low, J.S.C.; Lai, Z.; et al. **Formic Acid to Power towards Low-Carbon Economy**. *Adv. Energy Mater.* 2022, 12, 2103799.

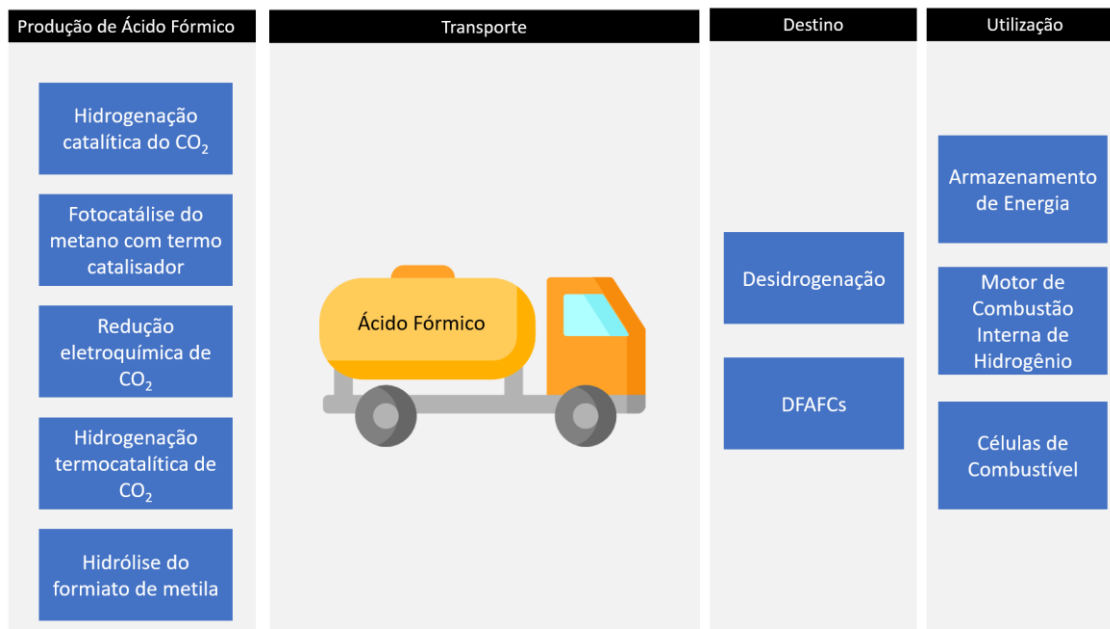
Para o desenvolvimento deste trabalho, foi realizada uma pesquisa extensiva de trabalhos acadêmicos, notícias da atualidade e iniciativas encontradas atualmente no mercado que buscam encontrar soluções para questões de armazenamento e transporte de hidrogênio. Inicialmente foram buscados os termos como “ácido fórmico”, “armazenamento de hidrogênio”, para analisar os tipos de iniciativas que estavam sendo feitas nessa área. Pode-se perceber que a maioria dos conteúdos veiculados em mídias não se aprofundam em questões técnicas.

Após a leitura sobre as propriedades físico-químicas das moléculas capazes de transportar o hidrogênio e as tecnologias desenvolvidas até o momento para otimização desse processo, iniciou-se uma busca pelas informações relacionadas a aspectos econômicos da aplicação das soluções. Na discussão, apresentam-se aspectos gerais do ácido fórmico com comparações aos potenciais carregadores e como essas alternativas está sendo estudada pela ciência para solucionar a demanda de energia neutra em carbono com o menor custo possível.

4 Visão geral da utilização do Ácido Fórmico como transportador de Hidrogênio

Nessa seção, se contextualiza o ácido fórmico no mercado apresentando as suas principais formas de produção, as quais são apresentadas esquematicamente na Figura 4.1.

Figura 4.1: Principais etapas do ciclo do Acido Fórmico para utilização como transportador de Hidrogênio abordadas nesse trabalho



Fonte: Autora.

4.1 Caracterização e contextualização

O ácido fórmico, também chamado de ácido mandélico, é incolor, líquido, cáustico, de cheiro forte e irritante em temperatura ambiente (Brasil Escola). O ácido fórmico é encontrado mais comumente na natureza nas picadas e ferroadas de insetos e é um

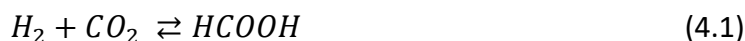
importante subproduto do refino de petróleo (oxidação parcial da nafta; carbonatação de metanol/hidrólise de metil formiato), processamento de biomassa e várias sínteses orgânicas industriais. A demanda de ácido fórmico em 2023 era de 750.000 toneladas com previsão de crescimento de 4,48 % até 2035 (CHEMANALYST, 2023). Utilizações comuns para ele: é um dos ingredientes orgânicos mais amplamente utilizados na indústria de pesticidas, couro, corantes, medicamentos e borracha (SOLAKIDOU et al., 2023). O ácido fórmico pode substituir alguns ácidos inorgânicos em processos químicos e é menos corrosivo do que muitos deles. Além disso, ele não resulta no acúmulo de nitrato, fosfato ou sulfato em águas residuais. De acordo com os dados da Agência Europeia de Produtos Químicos, o ácido fórmico e o íon formiato são prontamente biodegradáveis, sendo prontamente biodegradáveis em água do mar (ECHA, [s.d.]).

4.2 Produção

A produção de ácido fórmico pode ser realizada a partir de hidrogenação CO_2 , como subproduto da produção de ácido acético, hidrogenação catalítica ou eletrocatalítica do CO_2 , hidrólise do formiato de metila, oxidação de biomassa e biossíntese através da redução de dióxido de carbono catalisada pela enzima formiato desidrogenase (MIYATANI; AMAO, 2002).

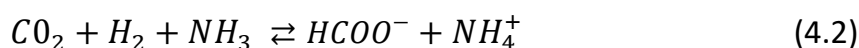
Produzir ácido fórmico via hidrogenação direta do CO_2 , utilizando os produtos de sua reação de desidrogenação (CO_2 e H_2), parece muito mais atraente se o ácido fórmico for utilizado como meio de armazenamento de hidrogênio.

A reação mais simples (direta) é a conversão do CO_2 em ácido fórmico ($HCOOH$):



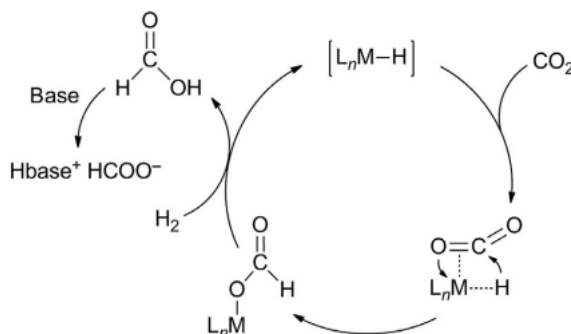
Entretanto, a reação direta em fase gasosa entre CO_2 e hidrogênio é termodinamicamente inibida por ser um processo endergônico ($\Delta G^0 = 32.8 \text{ kJ mol}^{-1}$). A maioria dos processos disponíveis para converter dióxido de carbono são chamados de rotas indiretas, que requerem um passo adicional para converter o CO_2 .

A solução mais comum para esse problema é realizar a reação em uma solução básica. A base, que geralmente é uma amina, reage com o ácido fórmico produzido à medida que é formado para produzir um sal de formiato, impulsionando assim o equilíbrio em direção à produção de ácido fórmico (ANDERSSON; GRÖNKVIST, 2019). Na presença de um aditivo, como Na_2CO_3 , trietilamina (NEt_3), dimetilamina ($NHMe_2$) ou amônia (NH_3) (Eq. 4.2), a reação se torna exergônica ($\Delta G^0 = 9.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) e ocorre espontaneamente (BEHR; NOWAKOWSKI, 2014). Porém, uma questão importante que deve ser levada em consideração é a separação do ácido fórmico da mistura reacional.



Muitos estudos estão focados no mecanismo da conversão de dióxido de carbono com hidrogênio catalisada homogeneamente. Vários mecanismos possíveis são concebíveis, nos quais a inserção do dióxido de carbono na ligação M–H é idêntica para todos os mecanismos. O dióxido de carbono forma um complexo de formiato metálico. O mecanismo geralmente aceito pode ser ilustrado na Figura 4.2 (COKOJA et al., 2011).

Figura 4.2: Mecanismo generalizado para hidrogenação do dióxido de carbono para formação de ácido fórmico com catálise homogênea.

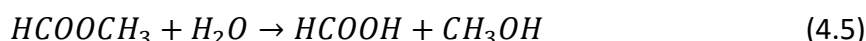
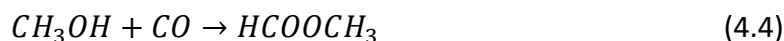


Fonte: Behr e Nowakowski (2014)

Por outro lado, a inserção teoricamente pode ocorrer pela quebra da ligação M–H com base na fraca interação H–CO₂ (URAKAWA et al., 2007,BO; DEDIEU, 1989). A eliminação subsequente do ácido fórmico pode ocorrer de quatro maneiras diferentes (JESSOP; IKARIYA; NOYORI, 1995):

- Eliminação redutiva do ácido fórmico (KARSCH; KARSCH, 1976)
- Adição de hidrogênio ao complexo formato (DARENSBOURG; OVALLES, 1984)
- Hidrogenólise direta da ligação M–O sem adição anterior de hidrogênio (JESSOP; MORRIS, 1992)
- Hidrólise do formato metálico (INOUE et al., 1976)

O processo de produção mais comum utilizado na indústria é a combinação de metanol (CH₃OH) e monóxido de carbono (CO) na presença de uma base forte em alta pressão (40 atm) e temperatura (353 K) para a preparação do formiato de metila (HCOOCH₃) (Eq. 4.4), seguido pela hidrólise (H₂O) do formiato de metila para obter ácido fórmico (HCOOH) (Eq. 4.5).(SINGH; SINGH; KUMAR, 2015) (REUTEMANN; KIECZKA, 2011)



Formalmente, a reação líquida resultante é:



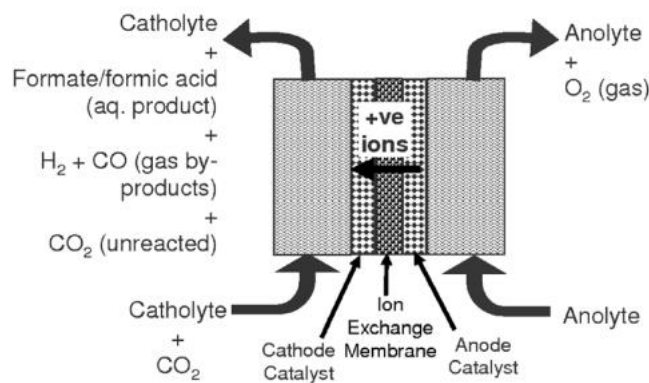
A produção de ácido fórmico pode ser feita a partir da hidrogenação catalítica do CO₂. O reator eletrocatalítico requer uma alimentação de dois fluxos, água e dióxido de carbono, em oposição a um único fluxo de apenas água para eletrolisadores convencionais, o que torna a sua viabilidade mais complexa. (VAN HAPEREN, 2016)

A tecnologia de produção de formiato a partir da redução do CO_2 , ilustrado na Figura 4.4, tem mostrado bom progresso nos últimos anos, e a produção a partir de ecFA é considerada ter um nível de maturidade tecnológica (TRL) de 4 a 6 (CHAUVY et al., 2019), o qual é ilustrado na Figura 4.3. No entanto, o obstáculo-chave para a comercialização da produção de ácido fórmico via ecFA reside no fato de que a concentração do produto precisa ser aumentada, e o formiato produzido deve ser destilado de outros eletrólitos para obter ácido fórmico purificado (RUMAYOR; DOMINGUEZ-RAMOS; IRABIEN, 2018).

Figura 4.3: Nível de Maturidade Tecnológica (TRL/MRL)



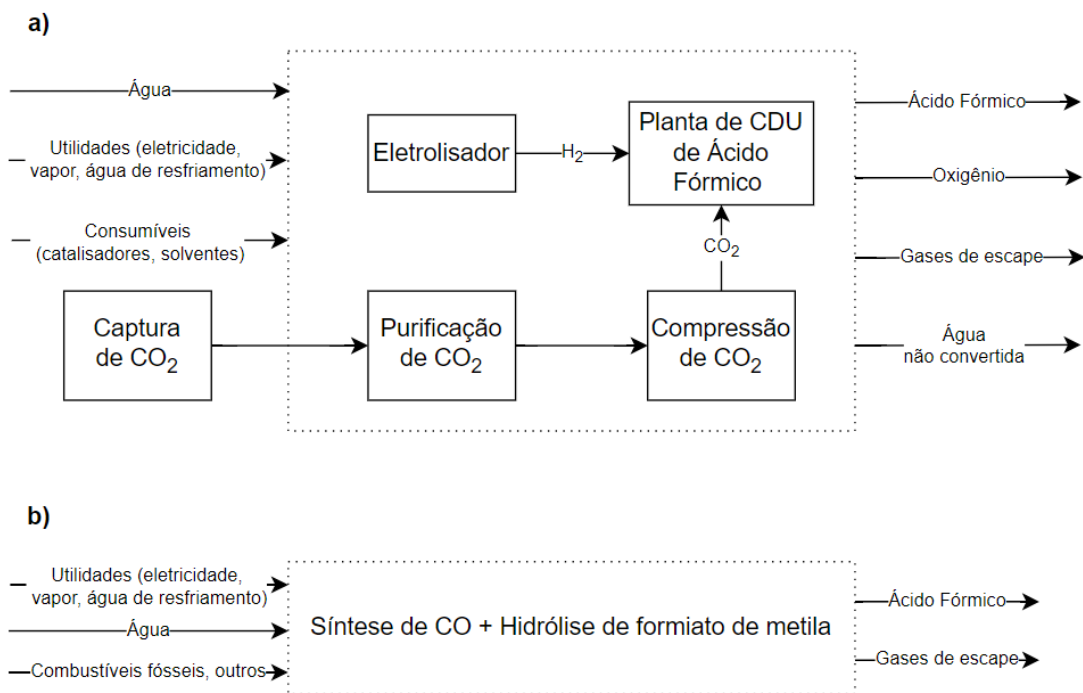
Figura 4.4: Representação esquemática do processo eletroquímico para converter dióxido de carbono em formiato /ácido fórmico.



A Figura 4.5 auxilia a compreensão das diferenças entre as entradas e saídas do processo de hidrogenação catalítica do dióxido de carbono utilizando captura de carbono em uma planta de processo CDU (*Carbon Dioxide Utilisation*) para o processo mais utilizado na indústria, a hidrólise de formiato de metila a partir de combustíveis fósseis. De acordo com Pérez-Fortes et al. (2016), para a simulação realizada na pesquisa foi utilizada a catálise química, através de um catalisador homogêneo, invés da rota eletroquímica pois a catálise química vem sendo estudada há mais tempo. O processo de síntese, ilustrado na Figura 4.6, pode ser dividido em cinco etapas: (i) estágio de compressão (Unidades 1-13), (ii) estágio de reação (Unidades 14-16), (iii) estágio de separação líquido-líquido para recuperação do catalisador (Unidades 17-22), (iv) estágio de remoção para recuperação de metanol (MeOH) (Unidades 23-26, 33 e 34) e, por fim, (v) estágio de destilação reativa para a formação e purificação do produto FA (Unidades 27-33). A planta foi projetada para

produzir 1500 kg/h (12 kt/ano) de FA com pureza de 85% em massa, diluída em MeOH. Portanto, são necessários 1260 kg/h de CO_2 e 90 kg/h de H_2 como alimentação. No reator, os dois principais fluxos reagem na presença de dois catalisadores (baseados em rutênio e fosfina), uma amina terciária e um solvente polar (composto por uma mistura de MeOH e água); todos eles compõem o grupo de consumíveis, para formar um aduto FA-amina, que deve ser separado termicamente para fornecer o FA na última etapa de destilação.

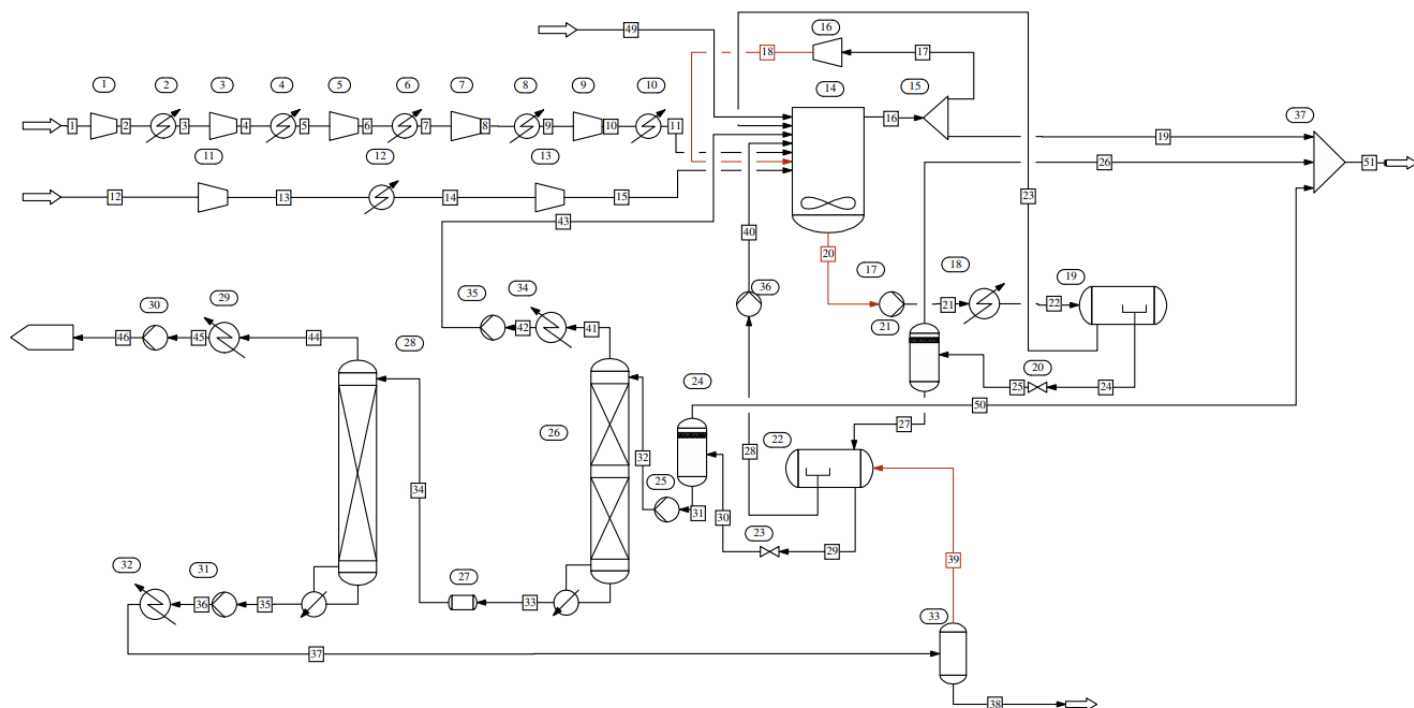
Figura 4.5: Limites de uma planta com utilização de dióxido de carbono (CDU) em relação aos limites do processo de síntese de ácido fórmico mais comum na Europa.



Fonte: Adaptado de Pérez-Fortes et al. (2016)

Nota: a) processo de hidrogenação catalítica do dióxido de carbono utilizando captura de carbono em uma planta de processo CDU (*Carbon Dioxide Utilisation*); b) hidrólise de formiato de metila a partir de combustíveis fósseis.

Figura 4.6: Diagrama de Processo (PFD – Process Flow Diagram) para a síntese de Ácido Fórmico a partir de CO_2 e H_2 de eletrólise.

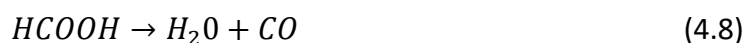


Fonte: Pérez-Fortes et al. (2016)

Além dos processos de produção anteriormente mencionados, a fotocatalise é uma estratégia promissora para converter a luz solar em energia química, e ela pode possibilitar a ativação das ligações C-H no metano em condições amenas. Recentemente, a fotocatalise demonstrou um grande potencial para a conversão do metano em combustíveis e produtos químicos em temperatura ambiente. A fotocatalise propõe uma rota atrativa para a oxidação parcial do metano em condições amenas. O mecanismo radical da oxidação fotocatalítica do metano limita a seletividade aos produtos-alvo. Hu et al. (2021) propuseram uma estratégia para superar as limitações convencionais da oxidação fotocatalítica do metano, adicionando um termocatalisador e conduzindo o processo em um reator único. Nesta estratégia, a conversão seletiva de metano em ácido fórmico ocorre primeiro sobre o sal de cério do ácido fosfotungstico ($H_3O_{40}PW_{12}$, HPW) na titânia (TiO_2), que oxida fotocataliticamente o metano em uma mistura de oxigenados C1. Esses oxigenados são então seletivamente convertidos em ácido fórmico sobre um catalisador heterogêneo de ródio suportado em alumina. Todas as reações ocorrem em temperatura ambiente no mesmo reator. Uma seletividade para ácido fórmico de 85% e uma produtividade de 5 mmol g^{-1} de fotocatalisador são alcançadas (HU; ORDOMSKY; KHODAKOV, 2021).

4.3 Desidrogenação de Ácido Fórmico

A desidrogenação do ácido fórmico (*Formic Acid Dehydrogenation* - FADH) a partir do processo de descarboxilação podem seguir as seguintes equações:



Reitera-se que a reação de interesse, é a reação que resulta em H_2 e não em H_2O , sendo a equação 4.8 considerada uma rota indesejada. A seletividade desse processo varia com as condições de operação, com concentrações de reagente e com o catalisador utilizado. Catalisadores para desidrogenação de ácido fórmico são normalmente divididos entre catalisadores homogêneos e heterogêneos. Os catalisadores homogêneos são, em comparação com os heterogêneos, mais ativos, altamente seletivos, facilmente monitorados espectroscopicamente e viáveis para modificação pela adição de ligantes, solventes e aditivos. Já os catalisadores heterogêneos possuem vantagens únicas sobre os catalisadores homogêneos utilizados para desidrogenação do ácido fórmico, tais como separação fácil entre catalisador/produto e reutilização. Portanto, muitos pesquisadores continuam desenvolvendo catalisadores heterogêneos avançados e tentando aplicá-los para a produção prática de H_2 (GAMBO et al., 2021; HUANG et al., 2021). Geralmente, os catalisadores heterogêneos são divididos em catalisadores monometálicos, bimetálicos e trimetálicos.

Alguns metais elegíveis como catalisadores para a desidrogenação do ácido fórmico Ru, Rh, Ir (metais nobres) e Mn, Fe, Co, Ni (metais não nobres) (SOLAKIDOU et al., 2023). Para fins de comparação de custo, considerando que catalisadores cujos precursores são pelo menos 10 vezes mais caros dos que utilizam como precursores metais não nobres, compara-se o valor do $[Fe(BF_4)_2] \cdot 6 H_2O$ e do $RuCl_3 \cdot 3 H_2O$, que custam 4176 \$/kg e 16,500 \$/kg, respectivamente (SOLAKIDOU et al., 2023).

4.4 Células de Combustível de Ácido Fórmico Direto

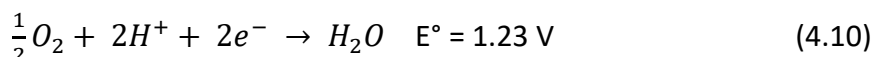
Além de ser um dos transportadores de hidrogênio com maior potencial, o ácido fórmico também tem sido considerado como combustível em células de combustível de ácido fórmico direto (*direct formic acid fuel cells* - DFAFCs). Devido à maior eficiência dos DFAFCs em comparação com várias outras PEMFCs (*proton-exchange membrane fuel cells*) e ao armazenamento reversível de hidrogênio, o ácido fórmico poderia servir como um dos melhores combustíveis para dispositivos portáteis, veículos e outras aplicações relacionadas à energia no futuro (SINGH; SINGH; KUMAR, 2015).

Apesar de as DFAFCs liberarem gás carbônico para a atmosfera, entretanto, esse mesmo gás carbônico pode ser retirado da atmosfera para formação de novas moléculas de ácido fórmico, tornando o processo neutro em carbono. Os processos químicos nas DFAFCs envolvem a oxidação direta de dois elétrons do ácido fórmico no ânodo (Equação 4.9) e a redução de dois elétrons do O_2 no cátodo (Eq. 4.10). A reação global é apresentada pela Equação 4.11. Nas reações que ocorrem na célula de combustível de ácido fórmico direto, não ocorre a formação de H_2 .

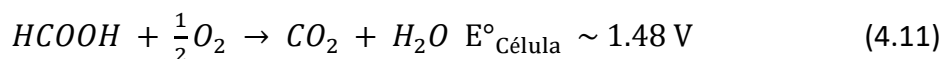
Ânodo:



Cátodo:



Global:



No entanto, além da contaminação do combustível e da desativação do catalisador, as DFAFCs sofrem com o envenenamento dos catalisadores pelo CO proveniente da desidratação do ácido fórmico através de uma rota indesejada (Eq. 4.12), mesmo que em

pequenas quantidades dado que apenas 20 ppm já são o suficiente para danificar a célula de combustível (SINGH; SINGH; KUMAR, 2015).

Rota indesejada:



onde CO_{ads} representa o CO adsorvido no sítio do catalizador, levando a sua desativação.

Ao compararmos uma célula de combustível de ácido fórmico direto com outras células de combustível, DFAFC possui um potencial celular teórico mais alto (1,48 V), exibindo uma saída de voltagem maior em comparação com uma célula de metanol (1,21 V) e uma célula de hidrogênio gasoso (1,23 V), respectivamente (BAUSKAR; RICE, 2012; WANG et al., 2013; YU; PICKUP, 2008). Portanto, espera-se que as DFAFCs forneçam uma densidade de potência mais alta do que as DMFCs em temperatura ambiente, o que é preferível para dispositivos portáteis. Por outro lado, as PEMFCs (Células de Combustível de Membrana de Troca de Prótons), estão bem estabelecidas para uso em veículos elétricos, com uma densidade de potência máxima superior à das DFAFCs, ou seja, 1400–2000 mW/cm² (HAN; TSIPOAKA; SHANMUGAM, 2021) em comparação com 550 mW/cm² (CHANG et al., 2014).

5 Avaliação Tecno-Econômica da Utilização do Ácido Fórmico como transportador de Hidrogênio

Vimos até agora que o ácido fórmico apresenta um grande potencial para ser uma molécula transportadora de H_2 devido as suas diversas propriedades. Nesta seção vão aprofundar a análise sob o ponto de vista tecno-econômico.

5.1 Aspectos Econômicos

Considerando que o hidrogênio verde vem da eletrólise de água a partir de fontes renováveis, avaliou-se alguns aspectos fundamentais para a sua produção. Os custos de capital dos eletrolisadores são difíceis de comparar entre os sistemas, pois frequentemente falta informação sobre o escopo do sistema ou parâmetros-chave. No entanto, as reduções de custos para a tecnologia alcalina têm sido geralmente moderadas nas últimas décadas, enquanto a tecnologia PEM demonstrou reduções significativas de custos, embora ainda permaneça cerca de 30% mais cara do que os sistemas alcalinos. Essas reduções de custos têm sido principalmente alcançadas por meio de pesquisa e desenvolvimento na ausência de uma penetração significativa no mercado. Os requisitos de CAPEX para um sistema de eletrolisador instalado atualmente variam de USD 5001 a 1400 por kWe para a tecnologia alcalina e USD 1100-1800 por kWe para PEM, enquanto as estimativas para SOE variam de USD 2800 a 5600 por kWe (PAVAN et al., 2023).

5.2 Despesas operacionais para a produção eletroquímica de hidrogênio

A eletrólise da água como fonte de H_2 (Hidrogênio Amarelo) tem sido usada em aplicações industriais específicas por mais de um século. Sua popularidade aumentou nas últimas décadas devido à necessidade de tecnologias de energia ambientalmente amigáveis que utilizem fontes de energia renovável (Hidrogênio Verde). No entanto, a

principal limitação de seu uso continua sendo o alto custo, variando entre 3,6 e 5,1 dólares por quilograma de H_2 (SCHMIDT et al., 2017). A reforma do gás natural combinada com a captura e armazenamento de CO_2 (Hidrogênio Azul) é considerada a alternativa mais atraente para uma tecnologia livre de carbono a um preço razoável (SOLAKIDOU et al., 2023)

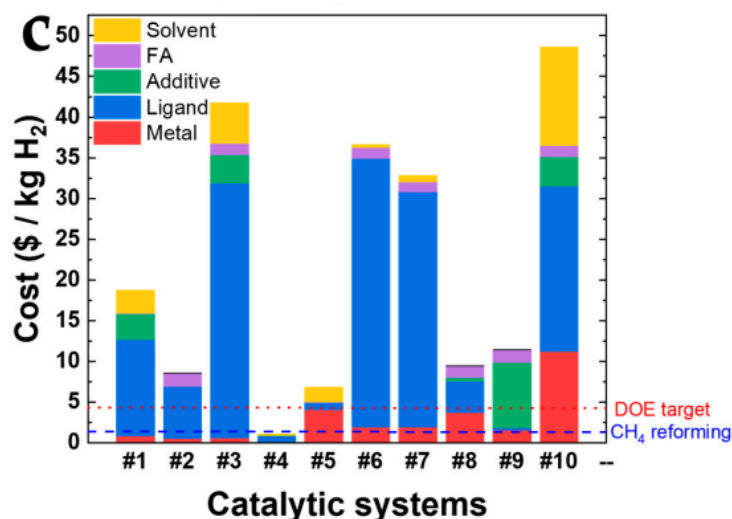
Alguns conceitos importantes para a produção eletroquímica de hidrogênio são a seletividade, alta estabilidade (TON), alta atividade (TOF) e baixo custo. Huang recentemente avaliou oito sistemas homogêneos que dependem do uso de duas equações livres de dimensão, CON (Custo do catalisador normalizado para o valor TON) e COF (Custo do catalisador normalizado para o valor TOF) (EPPINGER; HUANG, 2017). Nessa metodologia, é proposto que, para um catalisador ser considerado valioso para uso em aplicações automobilísticas, ele deve ter um valor máximo de CON e COF de 0,35 uma faixa de TOF entre 5000 a 10.000 h^{-1} e TON na ordem de vários milhões (GUAN et al., 2020).

Ao analisar os custos como função de quatro parâmetros, incluindo o precursor de metal, ligante, aditivo e solvente, conforme a equação:

$$\text{Custo do sistema catalítico} = \frac{\{\text{custo do [precursor metálico]} + [\text{ligante}] + [\text{solvente}] + [\text{aditivo}]\}}{\text{kg de Hidrogênio produzido pelo catalisador}}$$

Solakidou et al. (2023) estipularam um preço mínimo de 20 US\$/kg de H_2 , o sistema mais economicamente viável parece ser o sistema #4, de acordo com a Figura 5.1.

Figura 5.1: Custos por sistema catalítico



Fonte: Solakidou et al. (2023)

	Metal	Ligante	Aditivo	Ácido fórmico	Solvente
#4	FeCl ₂	Bis[(2-diisopropylphosphino)ethyl]amine	LiBF ₄	-	-

Schneider e Hazari (2014) demonstraram que um complexo de Fe-PNP formiato, emparelhado com um co-catalisador apropriado de ácido de Lewis, é altamente ativo para a desidrogenação do ácido fórmico. Conseqüentemente, usando 0,0001% de catalisador na presença de 10% de LiBF₄, uma TOF de 196.728 h⁻¹ foi alcançada após 1 hora, e uma TON > 985.642. SOLAKIDOU et al. (2023) relataram que esta seria a TON mais alta já documentada para metais de transição não preciosos, porém a concentração muito baixa de catalisador torna inviável sua aplicação em uma célula de combustível, devido à queda de eficiência. O desenvolvimento de outros catalisadores baseados em (metal não nobre/pincer), é de crucial importância e continua até os dias de hoje

5.3 Custo total da produção de hidrogênio

Quanto ao custo de produção de H₂, de acordo com o DOE (Departamento de Energia dos Estados Unidos), o preço em 2023 é de US\$ 4/kg de H₂, enquanto para 2025 e 2030 está previsto ser de US\$ 2/kg de H₂ e US\$ 1/kg de H₂, respectivamente (SATYAPAL, 2021). De acordo com Kayfeci, Keçebaş e Bayat (2019) maneiras economicamente mais favoráveis para a produção de H₂ são a reforma a vapor de metano (1,48 \$/kg de H₂), a gaseificação de carvão (1,63 \$/kg de H₂) e a gaseificação de biomassa (1,77 \$/kg de H₂).

Estudos da WWF-Brasil (WWF-BRASIL, 2023) concluíram também que o hidrogênio verde é mais competitivo do que o hidrogênio baseado em biomassa. Segundo a WWF Brasil, do ponto de vista econômico, a eletrólise com energia eólica é a que apresenta menor custo dentre as opções para produção de hidrogênio verde (US\$ 5,9/Kg), seguida pela reforma do etanol (US\$ 7,4/Kg) e depois com energia solar (US\$ 9,5/Kg). O cálculo considera investimentos, custos fixos e variáveis, despesas com a aquisição de combustível (no caso da reforma do etanol) e a margem de lucro, utilizando valores do mercado brasileiro. Ao avaliarem as emissões de dióxido de carbono, conclui-se que a produção de H₂ a partir da eletrólise com energia eólica é a com menor pegada de carbono, com 1,8 kgCO₂/kgH₂ produzido. Já para reforma com etanol, o valor aumenta para 2,3 kgCO₂/kg H₂, e, por último, utilizando a eletrólise com energia solar a produção emite cerca de 3,3 kgCO₂/kgH₂.

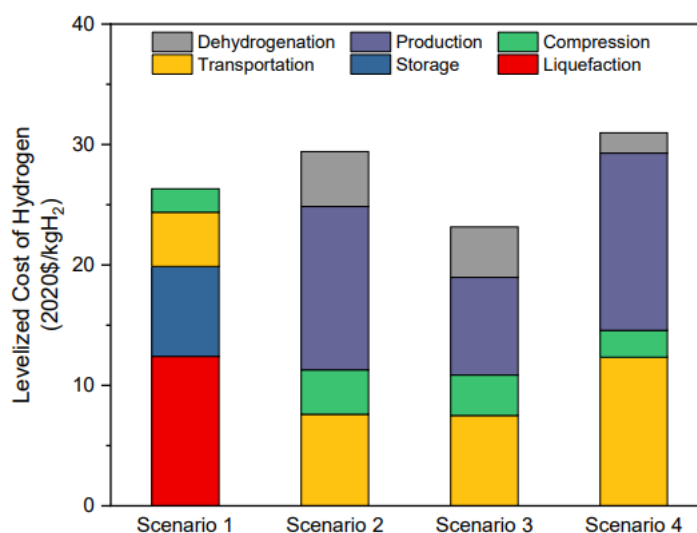
5.4 Análise Tecno-econômica da Implementação do Ácido Fórmico como um Transportador Líquido Orgânico de Hidrogênio (LOHC)

Kim et al. (2022) estudaram o potencial de usar o ácido fórmico como um LOHC, em relação aos esquemas de produção de ácido fórmico de última geração, incluindo o uso de catalisadores heterogêneos durante a produção de ácido fórmico por termocatálise e eletroquímica a partir de CO₂. Supondo um sistema de distribuição de hidrogênio usando o ácido fórmico como LOHC, cada uma das seções de produção, transporte, desidrogenação e reciclagem de CO₂ (recuperação, compressão e retorno) é modelada e avaliada separadamente por meio de análise técnico-econômica (TEA). Cada seção do sistema FA-LOHC, foi modelada pelos autores utilizando o software de simulação de processos Aspen Plus. Posteriormente, os modelos separados são integrados em vários cenários para conduzir uma análise tecno-econômica, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.1 (KIM et al., 2022).

Tabela 5.1: Dados dos cenários de suprimento de H₂ analisados

	Nome do cenário	Produção de Ácido Fórmico	Transporte de Ácido Fórmico	Desidrogenação de Ácido Fórmico	Retorno de CO ₂
Cenário 1	H ₂ líquido	Hidrogênio verde	L H ₂	Uso direto	N/A
Cenário 2	Termocatalítica + LCO ₂	Hidrogênio verde, LCO ₂ , Aminas	FA	Desidrogenação + PSA	LCO ₂
Cenário 3	Eletroquímica + LCO ₂	Hidrogênio verde, LCO ₂ , Aminas	FA	Desidrogenação + PSA	LCO ₂
Cenário 4	Termocatalítica + LCO ₂	Hidrogênio verde, LCO ₂	FA, TEA/H ₂ O	Desidrogenação + Captura de Carbo	AminaCO ₂

Fonte: KIM et al. (2022)

Figura 5.2: Custo Nivelado de Hidrogênio para os quatro cenários apresentados com os custos de cada etapa do processo.

Fonte: KIM et al. (2022)

Como análise do caso base, uma planta de produção de ácido fórmico (FA) com capacidade para produzir 100 kt/ano é considerada, o que corresponde a aproximadamente 12 t/dia de produção de H₂. Supõe-se que os locais de estações de abastecimento de hidrogênio (HRS) estejam localizados a 400 km da planta de produção, e em cada local, a HRS tem uma capacidade de 850 kg/dia. Para os parâmetros do caso base, o potencial econômico dos quatro diferentes cenários apresentados na Tabela 5.1 é fornecido na Figura 5.1 (KIM et al., 2022) concluíram que o cenário 3 mostra melhor rentabilidade comparado ao cenário 1, onde o H₂ liquefeito é distribuído, enquanto os cenários 2 e 4 apresentam custos mais altos. O cenário 3, que incorpora a produção de ecFA e o transporte de LCO₂, mantém o menor custo nivelado de hidrogênio (LCOH) com um valor de 23,16 \$/kgH₂, o que representa uma redução de 12% em comparação com o cenário 1.

Ao comparar os cenários 2 e 4, o baixo custo do cenário 2 é atribuído aos baixos custos de produção e transporte do ácido fórmico (FA). O processo tcFA requer quantidades excessivas de vapor para operar as três colunas de destilação, especialmente ao evaporar água e TREA, e a trietilamina (TREA) necessária para o processo de captura de CO_2 . Portanto, para reduzir os custos nos cenários 2 e 4, é necessário otimizar o uso de energia ou descobrir novas aminas com maior solubilidade em água para reduzir o consumo de vapor (KIM et al., 2022).

5.5 Análise técnica e econômica da cadeia de suprimentos de hidrogênio verde

A análise técnica e econômica realizada por Crandall et al. (2023) inclui os custos de produção, armazenamento, desidrogenação e captura de carbono via adsorção por variação de pressão (*Pressure Swing Adsorption* - PSA) quando aplicável. Para esse estudo, foi considerada as formas mais sustentáveis e comercialmente viáveis de produção dos carregadores de hidrogênio. As principais considerações estão apresentadas na Tabela 5.2. A transmissão por caminhões em rodovias aproveita a infraestrutura já existente para fornecer hidrogênio, evitando muitos dos desafios logísticos associados ao estabelecimento de infraestrutura de dutos e ferrovias. Portanto, os autores consideram o transporte por caminhão o meio de transmissão mais promissor a curto prazo, até que a infraestrutura de dutos e ferrovias possa ser estabelecida. Considera-se também que, durante o período de inserção da energia de hidrogênio no mercado, distâncias maiores de transporte serão necessárias devido à uma maior centralização da produção.

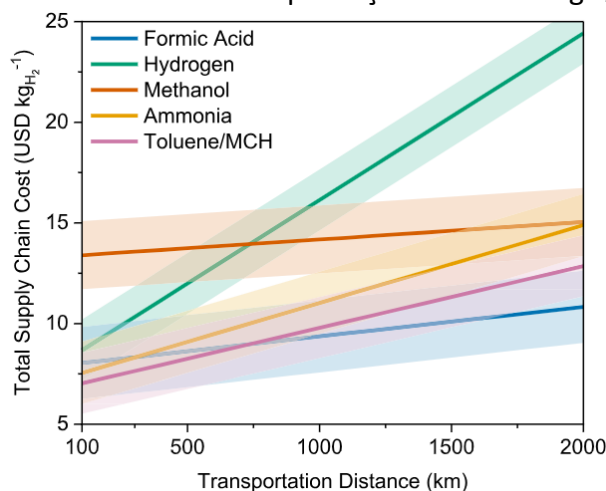
Tabela 5.2: Principais Suposições da Cadeia de Suprimentos de Portadores de Hidrogênio Verde em Simulação Tecnoeconômica.

	Produção	Armazenamento	Transmissão	Decomposição	Captura de Carbono
H_2	Eletrólise da água	30 dias, -253 °C, taxa de evaporação de 0,1% ao dia.	Tube Trailer (Reboque Tubular), 350 bar	N/A	N/A
Ácido Fórmico	Eletrólise de CO_2 ou eletroredução de CO_2	30 dias, temperatura ambiente	Tanker Truck (Caminhão Tanque), 1 bar	Craqueamento catalítico	PSA
Metanol	Hidrogenação térmica	30 dias, temperatura ambiente	Tanker Truck (Caminhão Tanque), 1 bar	reforma a vapor	PSA
Amônia	Haber-Bosch	30 dias, -33 °C, taxa de evaporação de 0,1% ao dia.	Tube Trailer (Reboque Tubular), 17 bar	Craqueamento catalítico	N/A
Tolueno/MCH	Hidrogenação térmica	30 dias, temperatura ambiente	Tanker Truck (Caminhão Tanque), 1 bar	reforma a vapor	N/A

Fonte: Crandall et al. (2023)

Os resultados dessa simulação mostraram que o ácido fórmico se destacou como o mais econômico para distâncias acima de 750 km (Figura 5.3) e, para uma produção de 10.000 kgH₂ por dia, ele destacou-se por obter o menor custo total para a maior distância. A pesquisa também apresentou os custos de cada etapa, conforme o gráfico apresentado na Figura 5.4. O principal custo na cadeia de suprimentos de ácido fórmico é se deve ao craqueamento catalítico (Figura 5.4). Nessa pesquisa, os custos de decomposição foram estimados com base em trabalhos previamente relatado, e se assumiu que os custos da desidrogenação do ácido fórmico e da amônia eram iguais, uma vez normalizados para a densidade de hidrogênio, uma vez que ambos requerem um reator catalítico aquecido. Entretanto, essa aproximação não considera os diferentes valores de catalisadores e demais propriedades termodinâmicas em consideração.

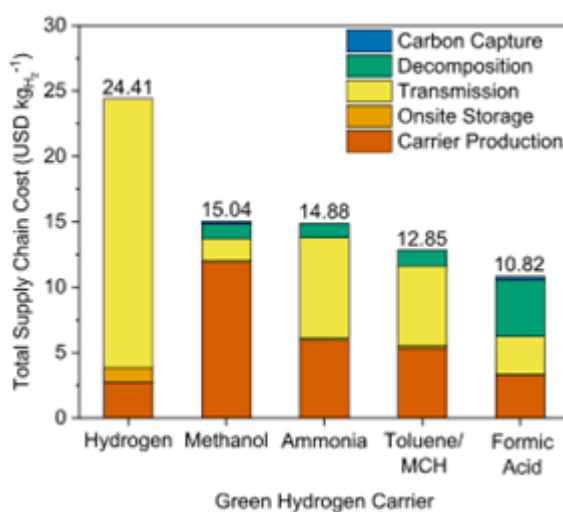
Figura 5.3: Custo total da cadeia de abastecimento como função da distância de transporte em uma escala de produção de 10.000 kgH₂ por dia.



Fonte: Crandall et al. (2023)

Nota: As linhas são modeladas a um preço de eletricidade de 0,04 USD por kWh. As regiões sombreadas indicam a faixa de preço de eletricidade de 0,04 USD por kWh. As regiões sombreadas indicam a faixa de preço da eletricidade de 0,01 a 0,07 USD por kWh.

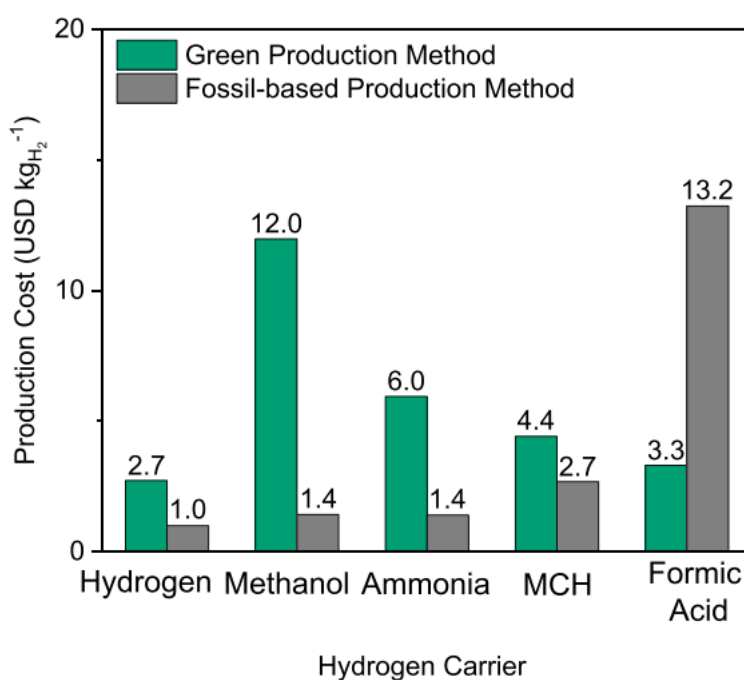
Figura 5.4: Custos de escala de produção em um cenário de penetração inicial no mercado



Fonte: Crandall et al. (2023)

Ademais, a pesquisa também realizou uma análise comparativa entre os custos da produção dos carregadores de origem fóssil e dos produzidos a partir de tecnologias verdes. Conforme apresentado no gráfico da Figura 5.5, o ácido fórmico verde é o único carregador de hidrogênio que apresenta vantagem econômica ao compararmos com o mesmo carregador de origem fóssil, apresentando um valor 300% menor do que o ácido fórmico cinza. Entretanto, seu valor ainda represente um custo mais elevado do que os custos de todos outros carregadores a base de fontes fósseis observados, o que dificulta a inserção dele como opção economicamente viável, apesar de ser a ambientalmente mais promissora. Entretanto, o valor de produção de ácido fórmico de fontes fósseis apresentado na pesquisa tem um valor elevado, o que é contrário a outras fontes encontrados na literatura, que apresentam o preço de mercado nos Estados Unidos em 2019 para o ácido fórmico de base fóssil de 0,50 US\$/kg e a média da literatura para custos de produção estimados via redução eletroquímica de CO₂ é de 0,96 US\$/kg (SOMOZATORNOS et al., 2021), ou seja, apresentando uma relação contrária a apresentada na pesquisa mencionada anteriormente.

Figura 5.5: Comparação dos custos dos portadores de hidrogênio de origem fóssil (cinza) e portadores de hidrogênio verde na escala industrial atual.



Fonte: Crandall et al. (2023)

5.6 Balanço final – alternativa mais promissora

Um estudo realizado por Kim e Han (2020), comparou dois processos de produção catalítica de FA em escala comercial e realizou análises econômicas, energéticas e ambientais dos processos. Os processos devem gerar Ácido Fórmico de alta pureza (85 wt%). Os processos integram compressão, conversão catalítica e recuperação de FA. As tecnologias e utilizadas nos processos estão apresentadas na Tabela 5.3. Os processos A e B utilizaram os catalisadores Ru-Ph e Au/TiO, respectivamente. Já o balanço de energia é apresentado na Tabela 5.4.

Tabela 5.3: Tecnologias utilizadas na análise comparativa de processos de FA baseados em CO_2 .

Processo	Tecnologias	Condições (T, P)	Reação
A	A1. Hidrogenação de CO_2	366 K, 105 bar	$CO_2 + H_2 + C_{18}H_{39}N \leftrightarrow HCOOH-C_{18}H_{39}N$
	A2. Decomposição Térmica	353 K, 250 mbar	$HCOOH-C_{18}H_{39}N \leftrightarrow HCOOH + C_{18}H_{39}N$
B	B1. Hidrogenação de CO_2	313 K, 180 bar	$CO_2 + H_2 + C_6H_{15}N \leftrightarrow HCOOH-C_6H_{15}N$
	B2. Reação de deslocamento de amina	451 K, 1 bar	$HCOOH-C_6H_{15}N + C_7H_{12}N_2 \leftrightarrow HCOOH-C_7H_{12}N_2 + C_6H_{15}N$
	B3. Decomposição Térmica	370 K, 200 bar	$HCOOH-C_7H_{12}N_2 \leftrightarrow HCOOH + C_7H_{12}N_2$

Fonte: Kim e Han (2020)

Tabela 5.4: Balanço energético (MWh/tFA) de cada processo catalítico para produção de FA.

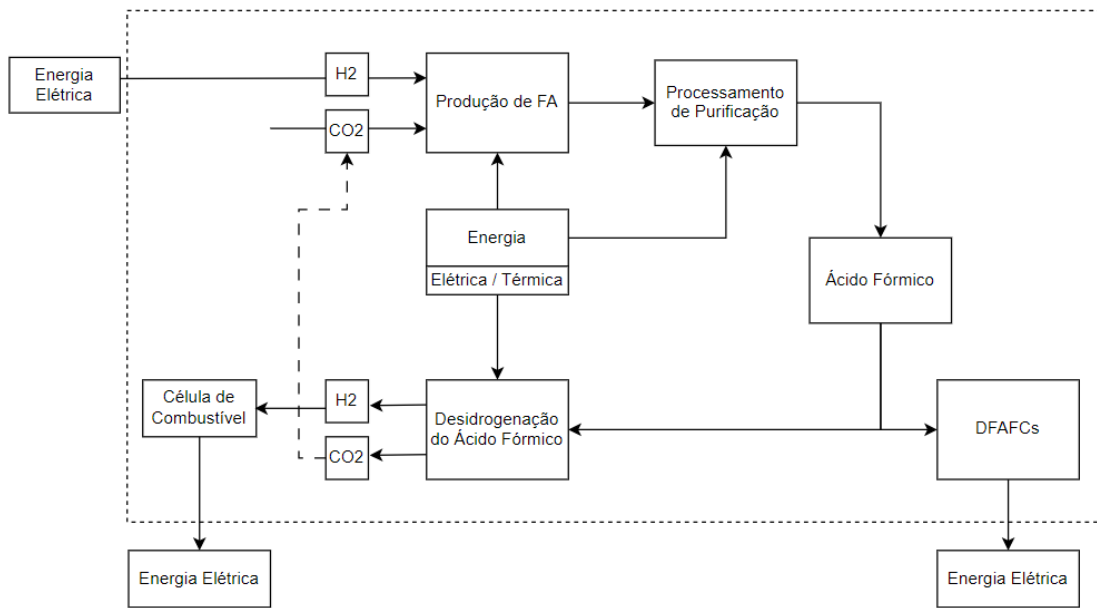
Balanço de Energia	Processo A	Processo B
Eletricidade	0,30	0,16
Aquecimento	2,78	0,70
Resfriamento	2,96	0,98
Eficiência energética (%)	22,9	60,9

Fonte: Kim e Han (2020)

Reitera-se que essa eficiência energética se refere ao processo de produção catalítica de FA. A principal diferença está nos custos de capital relacionados ao tempo de reação, o qual é diminuído pela reação adicional de deslocamento da amina no processo B de recuperação de FA.

A eficiência total de interesse desse trabalho de conclusão seria a soma das eficiências da produção de ácido fórmico, da desidrogenação do ácido fórmico (caso necessário) e da célula combustível a ser utilizada (DFAFC ou a base de hidrogênio). Para que seja vantajoso, é necessário que a diferença de energia inicial e a energia consumida durante o processo seja analisada e otimizada para que não haja desperdício de energia. Para uma análise completa, a inclusão do processo da concentração do CO_2 deveria ser incluída, entretanto, esse não foi considerado nos cálculos. A Figura 5.6 apresenta esquematicamente as diferentes etapas envolvidas na utilização do ácido fórmico como transportador de H_2 .

Figura 5.6: Diagrama de blocos para definição dos limites para avaliação da eficiência energética do processo.



Fonte: Autora.

6 Conclusão e Trabalhos Futuros

No presente trabalho foi proposta a análise do ácido fórmico para transporte e armazenamento de hidrogênio. Foram estudadas diferentes estratégias e pesquisas com fins distintos, como artigos abrangendo diversos carregadores de hidrogênio, análises técnicas e econômicas relacionadas a viabilidade de ácido fórmico como um transportador de hidrogênio, análises de custo de diferentes sistemas catalíticos.

Foi constatado que a melhor forma de produzir hidrogênio verde é a partir de energia eólica, por apresentar custos e pegada de carbono inferiores a outras fontes renováveis, como a solar e de biomassa. Porém, os custos dessa produção são superiores a outras formas convencionais como a reforma de vapor de metano, que apresenta o menor custo dentre as estudadas.

Dentre os carregadores de hidrogênio pesquisados nesse trabalho, do ponto de vista tecnológico-econômico, de acordo com os estudos de CRANDALL et al. (2023) o ácido fórmico produzido por eletrólise apresenta um grande potencial para ser utilizado como transportador de hidrogênio verde, apresentando logística mais segura. Entretanto, o ácido fórmico ainda não é economicamente competitivo com as alternativas de origem fóssil. Contudo, ainda são necessários muitos avanços tecnológicos para que a eletrólise de CO_2 , também conhecida como redução eletroquímica do CO_2 , alcance níveis de maturidade comparáveis à eletrólise de água, além de se fazer necessários outros estudos relacionados a cadeia de suprimentos, considerando outras rotas de produção, transporte via dutos e rotas de desidrogenação.

Cabe reforçar que o estudo demonstrou que existem diversos parâmetros e fatores que alteram os custos de produção, todos eles com oportunidades de desenvolvimento. Alguns dos principais pontos que tornam o ácido fórmico uma opção de destaque entre os outros carregadores de hidrogênio, são que o ácido fórmico é líquido a temperatura ambiente, permitindo o aproveitamento da estrutura e rede já disponíveis para transporte de petróleo bruto e derivados, além de apresentar baixo risco de incêndio, risco moderado à saúde e baixo risco ambiental. A análise do uso de ácido fórmico para como possibilidade sustentável de transporte de hidrogênio ou como célula combustível para produção de energia se mostrou promissora. Entretanto ainda é necessário solucionar desafios relacionados a custos de catalisadores, separação e reaproveitamento dos catalisadores homogêneos, eficiência dos catalisadores heterogêneos e seletividade da desidrogenação. Para trabalhos futuros, novas pesquisas baseadas na produção descentralizada de ácido fórmico e utilização de dutos para transporte de ácido podem ser avaliadas. Além disso, a pesquisa bibliográfica apresentou diversas rotas para produção de hidrogênio e os estudos econômicos encontrados possuem condições e premissas distintas que impossibilitam concluir qual seria a rota mais favorável dentre as estudadas.

Para trabalhos futuros, outras questões a serem estudadas são o preço por quilometro realizado por um carro movido a célula combustível e qual seria esse preço se fosse utilizada uma célula de combustível de ácido fórmico direto. Além disso, um balanço energético para visualização da eficiência geral do ácido fórmico como um transportador de hidrogênio também se faz necessário. Esta área de assunto está muito ativa e muitos artigos são publicados a cada ano por químicos, engenheiros, cientistas físicos e de materiais. Portanto, uma das limitações desse tema de estudo é considerar todas as contribuições para este campo em um número limitado de páginas.

Referências

- Brasil Escola **Ácido Fórmico**. Disponível em:
<<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/Acido-formico.htm>>. Acesso em: 19 ago. 2023.
- AGARWAL, A. S. et al. The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: Engineering and economic feasibility. **ChemSusChem**, v. 4, n. 9, p. 1301–1310, 19 set. 2011.
- ALMEIDA, L. D. **ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE ATRAVÉS DE UM PARQUE EÓLICO OFFSHORE NO BLOCO DE LIBRA**. [s.l: s.n.].
- ANDERSSON, J.; GRÖNKVIST, S. **Large-scale storage of hydrogen**. **International Journal of Hydrogen Energy** Elsevier Ltd, , 3 maio 2019.
- ASPIRE. **SPIRE Vision 2030**. Disponível em:
<<https://www.aspire2050.eu/what/walking-the-spire-roadmap/spire-vision>>. Acesso em: 16 jun. 2023.
- BAUSKAR, A. S.; RICE, C. A. Impact of anode catalyst layer porosity on the performance of a direct formic acid fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 62, p. 36–41, 15 fev. 2012.
- BEHR, A.; NOWAKOWSKI, K. Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid. Em: **Advances in Inorganic Chemistry**. [s.l.] Academic Press Inc., 2014. v. 66p. 223–258.
- BIELINSKI, E. A. et al. Lewis acid-assisted formic acid dehydrogenation using a pincer-supported iron catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 29, p. 10234–10237, 23 jul. 2014.
- BNDES. **Hidrogênio de baixo carbono: oportunidades para o protagonismo brasileiro na produção de energia limpa**. [s.l: s.n.]. Disponível em:
<www.bndes.gov.br/bibliotecadigital>.
- BO, C.; DEDIEU, A. CO₂ Interaction with HCr(CO)₅⁻: Theoretical Study of the Thermodynamic Aspects. **American Chemical Society**, 1989.
- BOURANE, A. et al. **An overview of organic liquid phase hydrogen carriers**. **International Journal of Hydrogen Energy** Elsevier Ltd, , 28 dez. 2016.
- CALADO, G.; CASTRO, R. **Hydrogen production from offshore wind parks: Current situation and future perspectives**. **Applied Sciences (Switzerland)** MDPI AG, , 2 jun. 2021.
- CHANG, J. et al. An effective Pd-Ni₂P/C anode catalyst for direct formic acid fuel cells. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 1, p. 122–126, 3 jan. 2014.
- CHAUVY, R. et al. Selecting emerging CO₂ utilization products for short- to mid-term deployment. **Applied Energy**, v. 236, p. 662–680, 15 fev. 2019.
- CHEMANALYST. **Formic Acid Market Analysis**. Disponível em:
<<https://www.chemanalyst.com/industry-report/formic-acid-market-688>>. Acesso em: 24 ago. 2023.
- CHIAPPINI, G. **Honeywell aposta em solução para transportar hidrogênio como gasolina**. Disponível em: <<https://epbr.com.br/honeywell-aposta-em->

- solucao-para-transportar-hidrogenio-como-gasolina-ou-diesel/>. Acesso em: 29 jul. 2023.
- COKOJA, M. et al. Umwandlung von Kohlendioxid mit Übergangsmetall-Homogenkatalysatoren: eine molekulare Lösung für ein globales Problem? **Angewandte Chemie**, v. 123, n. 37, p. 8662–8690, 5 set. 2011.
- CRANDALL, B. S. et al. Techno-Economic Assessment of Green H₂ Carrier Supply Chains. **Energy and Fuels**, v. 37, n. 2, p. 1441–1450, 19 jan. 2023.
- DARENSBOURG, D. J.; OVALLES, C. Anionic Group 6B Metal Carbonyls as Homogeneous Catalysts for Carbon Dioxide/Hydrogen Activation. The Production of Alkyl Formates. **American Chemical Society**, 1984.
- DINIZ, M. C. **Nível de maturidade tecnológica**. Disponível em: <<https://portais.univasf.edu.br/nit/portfolio-tecnologico/nivel-de-maturidade-tecnologica>>. Acesso em: 19 ago. 2023.
- EPE. **Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio**. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/Hidroge%CC%82nio_23Fev2021NT%20\(2\).pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/Hidroge%CC%82nio_23Fev2021NT%20(2).pdf)>. Acesso em: 8 ago. 2023.
- EPE. **Hidrogênio Cinza: Produção a partir da reforma a vapor do gás natural**. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-654/NT%20Hidrog%C3%AAnio%20Cinza.pdf>>. Acesso em: 22 ago. 2023.
- EPPINGER, J.; HUANG, K. W. **Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier**. **ACS Energy Letters** American Chemical Society, , 13 jan. 2017.
- FADELLI, I. **A system for the reversible hydrogenation of carbon dioxide into formic acid**.
- GAMA GASES. **PROPRIEDADES DOS GASES - Amônia**. Disponível em: <<http://www.gamagases.com.br/propriedades-dos-gases-amonia.html>>. Acesso em: 16 ago. 2023.
- GAMBO, Y. et al. **Catalyst design and tuning for oxidative dehydrogenation of propane – A review**. **Applied Catalysis A: General** Elsevier B.V., , 5 jan. 2021.
- GOLD ENERGY. **Poder Calorífico Superior (PCS)**. Disponível em: <<https://goldenergy.pt/glossario/poder-calorifico-superior-pcs/#:~:text=Significado%20de%20Poder%20Calor%C3%ADfico%20Superior,vapor%20de%20%C3%A1gua%20seja%20condensado.>>>. Acesso em: 22 ago. 2023.
- GOMES, J. Eletrólise da água na obtenção de hidrogênio. **Revista de Ciência Elementar**, v. 10, n. 2, 30 jun. 2022.
- GUAN, C. et al. **An Update on Formic Acid Dehydrogenation by Homogeneous Catalysis**. **Chemistry - An Asian Journal** John Wiley and Sons Ltd, , 1 abr. 2020.
- HAN, D.; TSIPOAKA, M.; SHANMUGAM, S. A modified cathode catalyst layer with optimum electrode exposure for high current density and durable proton exchange membrane fuel cell operation. **Journal of Power Sources**, v. 496, 1 jun. 2021.
- HU, D.; ORDOMSKY, V. V.; KHODAKOV, A. Y. **Major routes in the photocatalytic methane conversion into chemicals and fuels under mild conditions**. **Applied Catalysis B: Environmental** Elsevier B.V., , 5 jun. 2021.

- HUANG, Y. et al. **The catalytic dehydrogenation of ethanol by heterogeneous catalysts.** *Catalysis Science and Technology* Royal Society of Chemistry, , 7 mar. 2021.
- INOUE, YOSHIO et al. CATALYTIC FIXATION OF CARBON DIOXIDE TO FORMIC ACID BY TRANSITION-METAL COMPLEXES UNDER MILD CONDITIONS. **Chemical Society of Japan**, 1976.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, I. **Global Hydrogen Review 2022.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.iea.org/t&c/>.
- JESSOP, P. G.; IKARIYA, T.; NOYORI, R. **Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide.** [s.l: s.n.].
- JESSOP, P. G.; MORRIS, R. H. **Reactions of transition metal dihydrogen complexes** *Coordination Chemistry Reviews.* [s.l: s.n.].
- KARSCH, H. H.; KARSCH, H. H. **Ambivalentes Verhalten von Tetrakis(trimethylphosphin)eisen : Reaktion mit CO₂** *Chem. Ber.* [s.l: s.n.].
- KAWANAMI, H.; HIMEDA, Y.; LAURENCZY, G. Formic Acid as a Hydrogen Carrier for Fuel Cells Toward a Sustainable Energy System. Em: **Advances in Inorganic Chemistry.** [s.l.] Academic Press Inc., 2017. v. 70p. 395–427.
- KAYFECI, M.; KEÇEBAŞ, A.; BAYAT, M. Hydrogen production. Em: **Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies.** [s.l.] Elsevier, 2019. p. 45–83.
- KIM, C. et al. Implementation of Formic Acid as a Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC): Techno-Economic Analysis and Life Cycle Assessment of Formic Acid Produced via CO₂ Utilization. **Catalysts**, v. 12, n. 10, 1 out. 2022.
- KIM, D.; HAN, J. Comprehensive analysis of two catalytic processes to produce formic acid from carbon dioxide. **Applied Energy**, v. 264, 15 abr. 2020.
- KINKARTZ, S. **Alemanha aposta no hidrogênio verde, emergentes fornecem.** Disponível em: <<https://www.dw.com/pt-br/alemanha-aposta-no-hidrog%C3%A9nio-verde-emergentes-fornecem/a-66355156>>. Acesso em: 29 jul. 2023.
- LACERDA, N. L. B. DE. **Os desafios da armazenagem e transporte de hidrogênio em larga escala.**
- LI, R.; KAWANAMI, H. **A Recent Review of Primary Hydrogen Carriers, Hydrogen Production Methods, and Applications.** *Catalysts* MDPI, , 1 mar. 2023.
- LINDE. **Conselhos de Segurança. Manuseamento de Hidrogênio.** Disponível em: <https://www.linde-gas.pt/pt/images/Conselho_Seguran%C3%A7a13_tcm310-25939.pdf>. Acesso em: 9 set. 2023.
- LIU, M. et al. **Heterogeneous Catalysis for Carbon Dioxide Mediated Hydrogen Storage Technology Based on Formic Acid.** *Advanced Energy Materials* John Wiley and Sons Inc, , 1 ago. 2022.
- MARCONI, M. DE A.; LAKATOS, E. M. **Fundamentos de Metodologia Científica.** 5. ed. [s.l: s.n.].
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Programa Nacional de Hidrogênio – PNH₂.** Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/programa-nacional-do-hidrogenio-1>>. Acesso em: 30 jul. 2023.

- MIYATANI, R.; AMAO, Y. **Bio-CO₂ fixation with formate dehydrogenase from *Saccharomyces cerevisiae* and water-soluble zinc porphyrin by visible light** *Biotechnology Letters*. [s.l.: s.n.].
- PAVAN, F. et al. **IEA**. Disponível em: <<https://www.iea.org/energy-system/low-emission-fuels/electrolysers#tracking>>. Acesso em: 6 ago. 2023.
- PÉREZ-FORTES, M. et al. Formic acid synthesis using CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental evaluation and market potential. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 37, p. 16444–16462, 2016.
- Portal Saneamento Básico. **Industria de Hidrogênio**, 2018.
- REUTEMANN, W.; KIECZKA, H. Formic Acid. Em: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [s.l.] Wiley, 2011.
- RUMAYOR, M.; DOMINGUEZ-RAMOS, A.; IRABIEN, A. Formic Acid manufacture: Carbon dioxide utilization alternatives. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 8, n. 6, 2 jun. 2018.
- SAFARI, F.; DINCER, I. **A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production**. *Energy Conversion and Management* Elsevier Ltd, , 1 fev. 2020.
- SATYAPAL, S. **DOE Hydrogen Program Overview**. **US Department of Energy** US Department of Energy, , 2021. Disponível em: <https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review21/plenary5_satyapal_2021_o.pdf>. Acesso em: 22 ago. 2023
- SCHMIDT, O. et al. Future cost and performance of water electrolysis an expert elicitation study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 52, p. 30470–30492, 2017.
- SINGH, A. K.; SINGH, S.; KUMAR, A. **Hydrogen Energy Future with Formic Acid: A Renewable Chemical Hydrogen Storage System**. Royal Society of Chemistry . **Anais...**2015.
- SOLAKIDOU, M. et al. **Cost Efficiency Analysis of H₂ Production from Formic Acid by Molecular Catalysts**. *Energies* MDPI, , 1 fev. 2023.
- SOMOZA-TORNOS, A. et al. **Process modeling, techno-economic assessment, and life cycle assessment of the electrochemical reduction of CO₂: a review**. *iScience* Elsevier Inc., , 23 jul. 2021.
- UDOP. **União Nacional da Bioenergia**.
- URAKAWA, A. et al. Towards a rational design of ruthenium CO₂ hydrogenation catalysts by ab initio metadynamics. **Chemistry - A European Journal**, v. 13, n. 24, p. 6828–6840, 2007.
- VAN HAPEREN, R. **Formic Acid as Energy Carrier - Mierenzuur als integrale energiedrager**. **Fust Energy BV en In-Energy BV**, 2016.
- WANG, B. Y. et al. Cell performance modeling of direct methanol fuel cells using proton-exchange solid electrolytes: Effective reactant diffusion coefficients in porous diffusion layers. **Journal of Power Sources**, v. 227, p. 275–283, 2013.
- WEI, D. et al. Reversible hydrogenation of carbon dioxide to formic acid using a Mn-pincer complex in the presence of lysine. **Nature Energy**, v. 7, n. 5, p. 438–447, 1 maio 2022.
- YU, X.; PICKUP, P. G. **Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC)**. *Journal of Power Sources*, 15 jul. 2008.