



Universidade de Brasília

Instituto de Química

Carla Mariana Chaffim da Costa

**Aplicação de materiais carbonosos dopados com nitrogênios como
candidatos para as reações eletroquímicas de desprendimento de
hidrogênio e redução de oxigênio**

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ JOAQUIN LINARES LEÓN

1º/2023

Brasília - DF



Universidade de Brasília

Instituto de Química

Carla Mariana Chaffim da Costa

**Aplicação de materiais carbonosos dopados com nitrogênios como
candidatos para as reações eletroquímicas de desprendimento de
hidrogênio e redução de oxigênio**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química
apresentado ao Instituto de Química da Universidade
de Brasília, como requisito parcial para obtenção do
título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Joaquin Linares León

1º/2023

Brasília - DF

**Universidade de Brasília
Instituto de Química**

Carla Mariana Chaffim da Costa

**Aplicação de materiais carbonosos dopados com nitrogênios como
candidatos para as reações eletroquímicas de desprendimento de
hidrogênio e redução de oxigênio**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química
apresentado ao Instituto de Química da Universidade
de Brasília, como requisito parcial para obtenção do
título de Bacharel em Química.

Local, Brasília, 6 de setembro de 2023

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. José Joaquin Linares León
(Orientador)**

**Prof. Dr. Jeane Estela Ayres Lima
(Examinador)**

**Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva
(Examinador)**

À minha amada mãe, Regina Célia Chaffim (in memorian), cujo empenho em me educar sempre veio em primeiro lugar. Aqui estão os resultados dos seus esforços. Obrigada por não me deixar desistir. Com imensa saudade, amor e gratidão.

“Tu deviens responsable pour toujours de ce que tu as apprivoisé” - Le Petit Prince, Antoine de Saint-Exupéry

AGRADECIMENTOS

Tenho muito a agradecer ao professor José Linares, pelo acolhimento, paciência, dedicação, incentivo e confiança. Após um longo trajeto na graduação, sem saber se chegaria até aqui, não poderia ter tido orientador melhor. Inspiração não só de pesquisador, mas de ser humano que carrega consigo sabedoria e bondade.

Aos colegas Fernando Miguel e Silvia, por sua recepção nas instalações do Laboratório além de esclarecimentos valiosos e por ter gentilmente colaborado com matéria prima para que este projeto tenha se desenvolvido, ficam registrados meus agradecimentos.

Ao meu amado Hiroyuki, que acima de tudo é o meu melhor amigo, sempre presente nos momentos difíceis com uma palavra de incentivo, com confiança no meu progresso e com amor incondicional. Juntos conseguimos avançar e ultrapassar todos os obstáculos.

Aos meus familiares, em especial aos meus irmãos Vinícius e Pedro, e amigos, que em muitos momentos acreditaram mais em mim do que eu mesma, meu sincero agradecimento pelo apoio, por momentos de escuta e por permanecerem ao meu lado em momentos intensos. Estarei aqui sempre que precisarem.

A todos os amigos da Química, pelos momentos de descontração, desabafos e alguns surtos, em especial ao Pedro, ao Ayrton, á Natália e a Pabline, aqui vai um grande abraço. Sem vocês, certamente o caminho seria mais árduo.

Agradeço à Universidade de Brasília pela oportunidade de amadurecer e crescer, por adquirir tanto conhecimento, pelos amigos que me deu na reta final da graduação e por completar mais um ciclo na minha vida.

E por último agradeço a mim, por não ter sucumbido em meio as adversidades. Chegar até aqui é uma demonstração de persistência, dedicação, determinação e resiliência.

RESUMO

A dependência energética mundial de combustíveis fósseis como o petróleo, o carvão e o gás natural suscitou preocupações devido aos recursos limitados e aos danos ambientais. Para resolver esta questão, os líderes globais assinaram uma agenda sustentável da ONU em 2015, enfatizando 17 objetivos de desenvolvimento, incluindo o Objetivo 7, que visa fornecer fontes de energia renováveis sustentáveis e acessíveis até 2030. Neste sentido, destacam-se dois atores fundamentais, o hidrogênio, como vetor energético e as células a combustível como fontes de aproveitamento do hidrogênio para produção de energia limpa.

Esse trabalho de conclusão de curso tem como foco os processos de redução que ocorrem nos eletrolisadores, para obter hidrogênio, e nas células a combustível, para produzir eletricidade. Em geral, ambos requerem do uso de metais do grupo da platina (Pt, Pd, Ir, Ru, Rh), caros e escassos, de forma que é necessário buscar materiais alternativos mais baratos e abundantes. Neste sentido, este trabalho propõe o uso de materiais carbonosos com diferentes modificações advindas de tratamentos químicos e térmicos, como sua ativação com ácido nítrico, sua grafitização por tratamento em alta temperatura em atmosfera inerte e sua dopagem com nitrogênio mediante aminação a alta temperatura em atmosfera de amônia. Os resultados apresentados mostram que o material original ou apenas com a ativação ácido se destaca frente aos materiais tratados em altas temperaturas ou dopados com nitrogênio para o desprendimento de hidrogênio nos eletrolisadores. Já para a redução de oxigênio, os materiais dopados com N se destacam frente ao resto. Estes resultados abrem as portas para a aplicação destes materiais como potenciais alternativas frente ao uso dos materiais metálicos.

Palavras-chaves: Hidrogênio verde; Eletrólise; Célula a combustível; Energia sustentável; Carvão ativado; Dopagem com N.

ABSTRACT

The world's energy dependency on fossil fuels such as oil, coal, and natural gas has raised concerns about limited resources and environmental damage. To address this issue, global leaders signed a United Nations sustainable agenda in 2015, emphasizing 17 development goals, including Goal 7, which aims to provide sustainable and affordable renewable energy sources by 2030. In this sense, two primary actors emerge: hydrogen as an energy vector and fuel cells as clean energy sources using hydrogen as fuel.

This course conclusion work focuses on the reduction processes that occur in the electrolyzers to produce hydrogen and in the fuel cells to produce electricity. Both systems require Pt-group metals (Pt, Pd, Ir, Ru, and Rh), which are expensive and scarce, so seeking cheaper and more abundant alternative materials is necessary. In this sense, this work presents the use of carbonaceous materials with different modifications from thermal and chemical treatments, such as their activation with nitric acid, graphitization from a high-temperature treatment under an inert atmosphere, and their doping with nitrogen by amination at high-temperature in an ammonia atmosphere. The results evidence that the virgin and acid-activated materials outperform the graphitized and N-doped ones for the hydrogen evolution in the electrolyzers. N-doped materials present the highest performance for the oxygen reduction processes compared to the others. These results open the door for applying these materials as potential alternatives to metallic ones.

Key-words: Green hydrogen; Electrolysis; Fuel Cells; Sustainable energy; Activated carbon; N-doping.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis (ODS).....	14
Figura 2 - Matriz energética mundial em 2020.....	17
Figura 3 - Matriz Energética Brasileira 2022	18
Figura 4 - Comparação percentual entre o consumo de energia proveniente de fontes renováveis e não renováveis no Brasil e no mundo em 2016	19
Figura 5 - Evolução do consumo de energia mundial.....	20
Figura 6 - Composição Setorial do Consumo de Derivados de Petróleo.....	21
Figura 7 - Formação do carvão	22
Figura 8 - Reatores nucleares operacionais no mundo	24
Figura 9 - Evolução da capacidade de energias renováveis.....	24
Figura 10 - Total diário da irradiação nacional média anual	26
Figura 11 - Evolução da capacidade de instalação eólica no Brasil	27
Figura 12 - Aumento da temperatura média global	30
Figura 13 - Concentrações de dióxido de carbono (CO ₂).....	30
Figura 14 - Molécula de hidrogênio (H ₂).....	32
Figura 15 - Processos para produção de hidrogênio	34
Figura 16 - Processo de eletrólise da água.....	39
Figura 17 - Esquema de funcionamento de um eletrolisador alcalino.....	41
Figura 18 - Esquema de funcionamento de uma eletrolisador do tipo membrana de troca de prótons.....	42
Figura 19 - Esquema de funcionamento de um eletrolisador do tipo óxido sólido	43
Figura 20 - Modelo da célula de três eletrodos.....	47
Figura 21 - Curva potencial-tempo de uma voltametria de varredura linear (VL) e cíclica (VC) e de voltamograma obtido após aplicação de um perfil de potencial de VL e VC.....	48
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura da amostra WV e seus derivados WVC, WVN800:1, WVCN800:1, WVOAN800:1, WVOA e VC em solução eletrolítica de KOH a 1 mol/L, na presença de gás N ₂	49
Figura 23 - Curva da corrente vs. velocidade de varredura para os diferentes materiais para estimação da capacitância.....	51
Figura 24 – Curvas de desprendimento de hidrogênio para os diferentes materiais propostos em KOH 1 mol L ⁻¹	52

Figura 25 – Curvas de redução do oxigênio dissolvido para os diferentes materiais propostos em KOH 1 mol L⁻¹53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas do hidrogênio.....	32
Tabela 2 - Cor do hidrogênio em função do método de produção.....	34
Tabela 3 - Comparação dos sistemas eletrolíticos em termos de parâmetros operacionais.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Reforma auto térmica
CCS	Sequestro e captura de carbono
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de carbono
Covid-19	Coronavírus disease 2019 (doença por coronavírus 2019)
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
GEE	Gases de efeito estufa
GWEC	Global Wind Energy Council
H ⁺	Cátion Hidrogênio
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
KOH	Hidróxido de Potássio
NaOH	Hidróxido de Sódio
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis
OH ⁻	Íon hidroxila
ONU	Organização das Nações Unidas
PFC's	Perfluorcarbonetos
SARS-CoV-2	Síndrome respiratória aguda grave
SO ₂	Dióxidos de Enxofre
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
U	Urânio
WNU	Associação Mundial de energia Nuclear

Sumário

1. Introdução	14
2. Revisão de Literatura	16
2.1. Matriz Energética.....	16
2.1.1. Fontes não renováveis de energia.....	19
2.1.2. Petróleo	20
2.1.3. Gás Natural	21
2.1.4. Carvão.....	22
2.1.5. Energia Nuclear	23
2.2. Energias Renováveis.....	23
2.2.1. Energia Solar	25
2.2.2. Energia Hídrica	25
2.2.3. Energia Eólica	27
2.2.4. Energia Maremotriz.....	27
2.2.5. Energia Ondomotriz	28
2.2.6. Biomassa	28
2.2.7. Biocombustíveis	29
2.3. Consequências das emissões de CO ₂	29
3. Hidrogênio	31
3.1. Formas de produção do hidrogênio	33
3.2. Cores do Hidrogênio.....	33
3.2.1. Hidrogênio Cinza.....	33
3.2.2. Hidrogênio Azul.....	35
3.2.3. Hidrogênio Branco	35
3.2.4. Hidrogênio Turquesa.....	35
3.2.5. Hidrogênio Marrom/Preto.....	36
3.2.6. Hidrogênio Rosa/Amarelo	36
3.2.7. Hidrogênio Verde	37
4. Eletrólise.....	39
4.1. Eletrolisadores.....	40
4.1.1. Eletrolisador alcalino	40
4.1.2. Eletrolisador de membrana de troca de prótons.....	41
4.1.3. Eletrolisador óxido sólido	42
5. Objetivo	44
6. Material e Métodos.....	45
6.1. Materiais carbonosos	45

6.2. Preparo do eletrodo.....	45
6.2 – Caracterização eletroquímica.....	45
6.2.1. Técnicas analíticas para caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores.....	47
7. Resultados e Discussões.....	49
7.1 - Desempenho eletroquímico dos eletrocatalisadores.....	49
8. Conclusões.....	55
9. Referências.....	56

1. Introdução

A matriz energética mundial é altamente dependente de fontes fósseis como o petróleo, carvão e gás natural (Empresa de Pesquisa Energética, 2019). A limitação da oferta da matéria-prima e os impactos ambientais negativos são algumas das motivações para a busca de uma forma sustentável de produção de energias renováveis que possam contribuir para o desenvolvimento de uma economia sólida, porém eficiente, com a capacidade de assegurar um futuro promissor.

A utilização de fontes renováveis de energia é uma pauta relevante para a sustentabilidade e preservação ambiental. No ano de 2015 foi estabelecido pela Organização das Nações Unidas (ONU) uma agenda sustentável, a qual foi assinada por mais de 150 líderes mundiais, em que promove um conjunto de ações e compromissos que originaram 17 objetivos de desenvolvimento sustentável que serão implementados até 2030.

Figura 1 - 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis (ODS)



Fonte: (ODS, 2019)

O objetivo de desenvolvimento sustentável 7, procura assegurar o acesso a um modelo sustentável e confiável de energia com valores acessíveis, de modo que as fontes utilizadas sejam principalmente renováveis e não poluentes. O destaque da ONU quanto a importância das matrizes energéticas é um indicativo da necessidade de desenvolvimento e ampliação de pesquisas de energias renováveis que possam contribuir de forma positiva ao meio ambiente.

Nesse contexto o hidrogênio e as células a combustível passam a ter um papel fundamental na proposta de uma realidade energética alternativa viável e não poluente, tendo em vista que como produto é gerado apenas água, o que difere de hidrocarbonetos que quando estão em

combustão liberam gases poluentes (Nikolaidis & Poullikkas, 2017). O autor Holladay et al. (2009) entende que o hidrogênio, apesar de ser usado como reagente químico industrial, passará a ter um papel fundamental nos próximos anos como vetor energético, passando a ser usado nas células a combustível para produção de eletricidade. Contudo, estes sistemas se baseiam no uso de materiais do grupo da platina, muito caros e escassos, ainda com sua produção concentrada em países com realidades socioeconômicas instáveis (África do Sul, Rússia, por ex.), o que estimula a busca por materiais alternativos. Neste sentido, propõe-se o uso de carvões ativados modificados (grafitização e/ou dopagem com nitrogênio) como catalisadores para os processos de redução de oxigênio ou da água.

2. Revisão de Literatura

A revisão de literatura estabelecida no presente estudo tem por finalidade criar o respaldo acadêmico necessário para melhor compreensão do tema abordado. O desenvolvimento dos tópicos apresentados fora realizado por meio de investigação em artigos científicos, dissertações de mestrado e teses de doutorado que colaboraram para a construção de uma bibliografia concisa.

Os termos da pesquisa tiveram como área central de referência ao presente capítulo:

- Matriz energética;
- Energias Renováveis;
- Consequências das emissões de CO₂;
- Hidrogênio;
- Formas de produção do hidrogênio;
- Cores do hidrogênio;
- Eletrólise;
- Eletrolisadores.

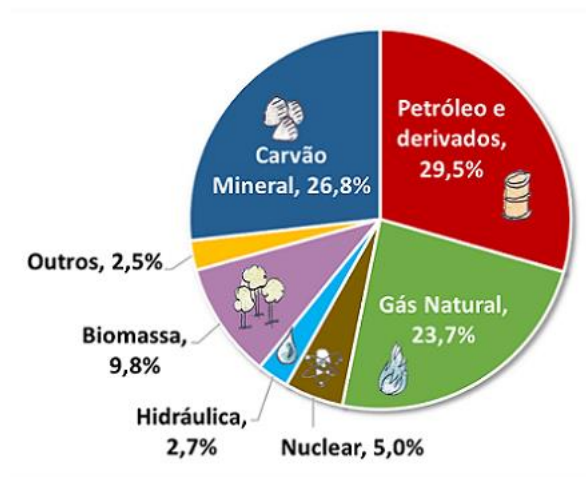
2.1. Matriz Energética

A matriz energética é a energia disposta para ser modificada, consumida e distribuída em processos produtivos, ou seja, o quantitativo de oferta energética da quantidade de recurso oferecido por região ou país. As fontes não renováveis como petróleo, gás natural e carvão representam um percentual superior a 80% da matriz energética mundial, conforme apresenta a (Figura 2). De acordo com o relatório produzido pela Agência Internacional de Energia (IEA, 2022), o petróleo é a fonte de energia mais consumida no mundo, seguida pelo carvão, gás natural, combustíveis renováveis, nuclear e água. Um fator de grande relevância está na representação do percentual de 2,5% correspondente às energias alternativas que contempla eólica, geotérmica, solar e marés. Os dados supracitados expõem a dependência majoritária de combustíveis fósseis não renováveis e poluentes.

Uma informação de grande impacto está na representatividade de somente 15% de toda matriz energética mundial são fontes renováveis de energia. O atual panorama causa grande preocupação, tendo em mente que existe uma ampla dependência de fontes limitadas de

recursos, além dos já vastamente discutidos impactos ambientais, como aquecimento global, efeito estufa e chuva ácida.

Figura 2 - Matriz energética mundial em 2020



Fonte: (IEA, 2022)

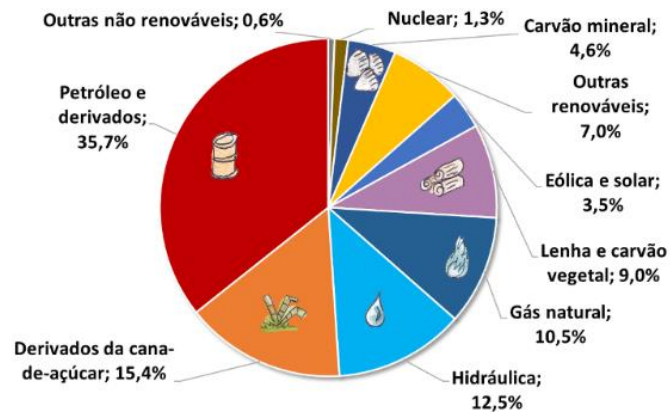
Os dados publicados pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) demonstram que as fontes de energias renováveis como a eólica e a bioenergia de rejeitos se apresentam como competitivas comparadas as fontes de combustíveis fósseis, mesmo quando os custos devidos aos impactos ambientais não são avaliados. A reconstrução do meio ambiente necessita de vultosos investimentos, o que deveria ser incluído no real custo da sistematização de energias provenientes da queima de combustíveis fósseis (EPE, 2018).

Um dos combustíveis de maior destaque é o petróleo. Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2018) são consumidos mundialmente 98,2 milhões de barris por dia. A Figura 3 apresenta um importante dado em que no Brasil o petróleo e seus derivados correspondem a 36% da energia gasta, dependência essa que é inferior aos países desenvolvidos. Os Estados Unidos consomem aproximadamente 25% de toda energia utilizada no planeta, o petróleo corresponde por 45% de sua matriz energética.

A diversidade ambiental do Brasil proporciona uma matriz energética que se destaca a nível mundial (Figura 4) com a utilização superior de fontes renováveis comparativamente a outros países. A utilização de energia de fontes não renováveis (51,6%) no Brasil pode ser interpretada de diferentes maneiras, uma delas evidencia a necessidade da procura por tecnologias

alternativas para produção de energia limpa capaz de prover as demandas energéticas sem causar impactos ambientais negativos.

Figura 3 - Matriz Energética Brasileira 2022

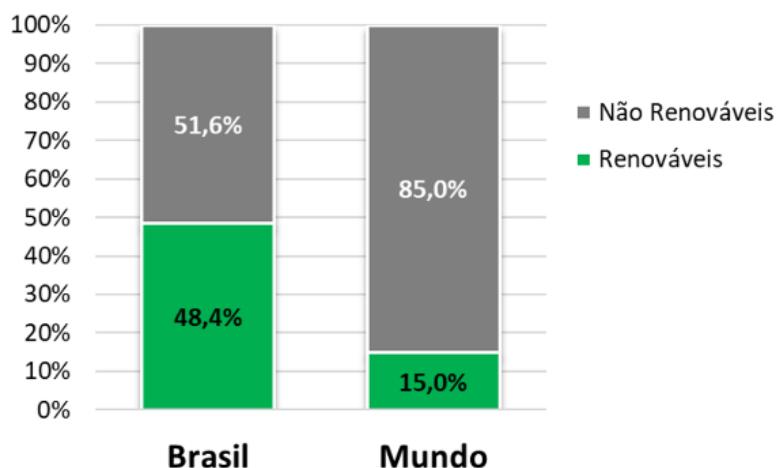


Fonte: (EPE, BEN 2023)

Bicáková & Strava (2012) sugerem que a atual perspectiva da diminuição das reservas de combustíveis fósseis e dos impactos ambientais ocasionados pela produção de energia proveniente de fontes não renováveis não é sustentável. O desenvolvimento e a ampliação de pesquisas de fomento a novas matrizes energéticas de menor prejuízo ao meio ambiente justificam-se para a resolução dos problemas supracitados, nesse aspecto o gás hidrogênio aparece como uma fonte de energia renovável que vem ganhando evidência, tendo em vista que em sua queima é gerado apenas água (Brown et al., 2005).

Nos últimos anos as causas ambientais ganharam grande relevância em nível internacional, o incentivo de uma transição dos atuais meios de produção energética para um modelo relacionado a energias renováveis. O aproveitamento de recursos naturais relacionado a práticas sustentáveis pode ser um caminho viável para melhor sustentabilidade e eficiência das matrizes energéticas. Um grande ponto de ignição foi o Protocolo de Kyoto, realizado no Japão em 1997, em que países das Organizações das Nações Unidas (ONU) protocolaram um acordo de redução da emissão dos gases causadores do efeito estufa, o principal objetivo do acordo seria a diminuição em 5,2% dos gases comparado ao nível de emissão do ano de 1990 (MMA, 2019). Um dos motivos para que o Protocolo de Kyoto não tenha obtido êxito está no fato que uma grande quantidade de países ainda sejam amplamente dependentes do petróleo, outra razão para o insucesso tem como justificativa a não assinatura dos Estados Unidos e da China, que juntos são responsáveis por mais de 40% das emissões globais de CO₂ (MMA, 2019).

Figura 4 - Comparação percentual entre o consumo de energia proveniente de fontes renováveis e não renováveis no Brasil e no mundo em 2016



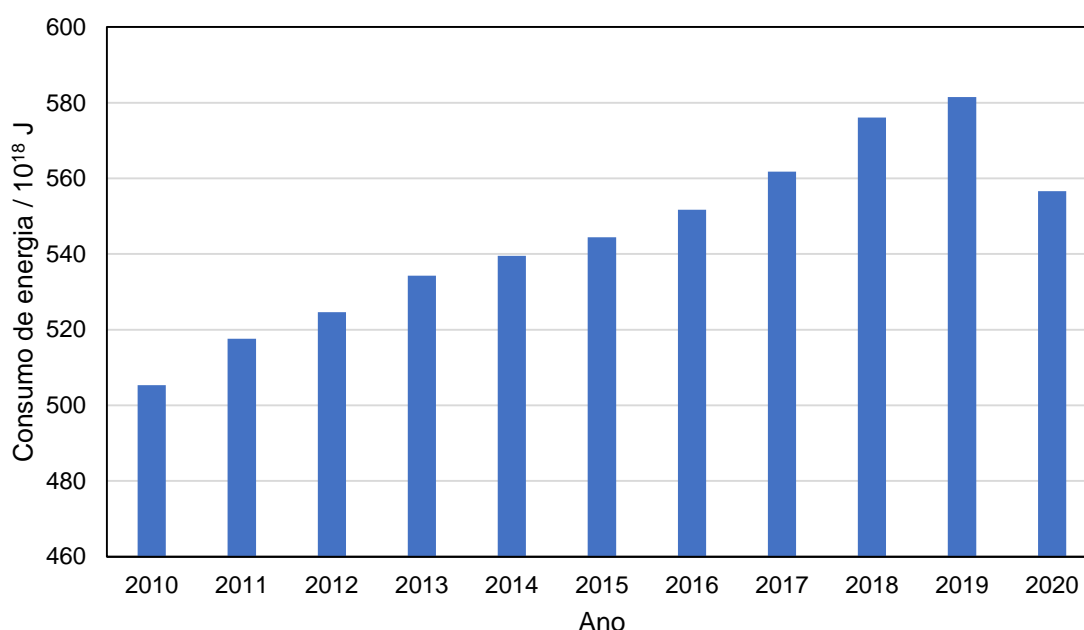
Fonte: (EPE, 2022)

A importância das fontes energéticas na atual sociedade é de grande estima já que aspectos da funcionalidade cotidiana são dependentes de algum tipo de energia, mudanças históricas como revoluções industriais, potencializações tecnológicas advêm de constantes evoluções na produção desse fundamental recurso. O aumento populacional e as melhores condições no desenvolvimento humano são fatores na maior utilização energética ao longo dos últimos anos, com exceção do ano de 2020 que corresponde à pandemia causada pelo vírus SARS-CoV-2, causador da Covid-19, tal qual demonstrado na (Figura 5).

2.1.1. Fontes não renováveis de energia

As energias não renováveis são consideradas limitadas ou esgotáveis, são recursos que tendem a médio e longo prazo terem suas produções reduzidas, principalmente quando a taxa de consumo é superior à taxa de produção. A grande dependência de fontes não renováveis faz com que seja menor a garantia de sua disponibilidade, podem ser considerados fontes não renováveis de energia (EPE, 2019):

Figura 5 - Evolução do consumo de energia mundial



Fonte: (Anuário estatístico da British Petroleum, 2021)

- Petróleo;
- Gás Natural;
- Carvão;
- Energia Nuclear.

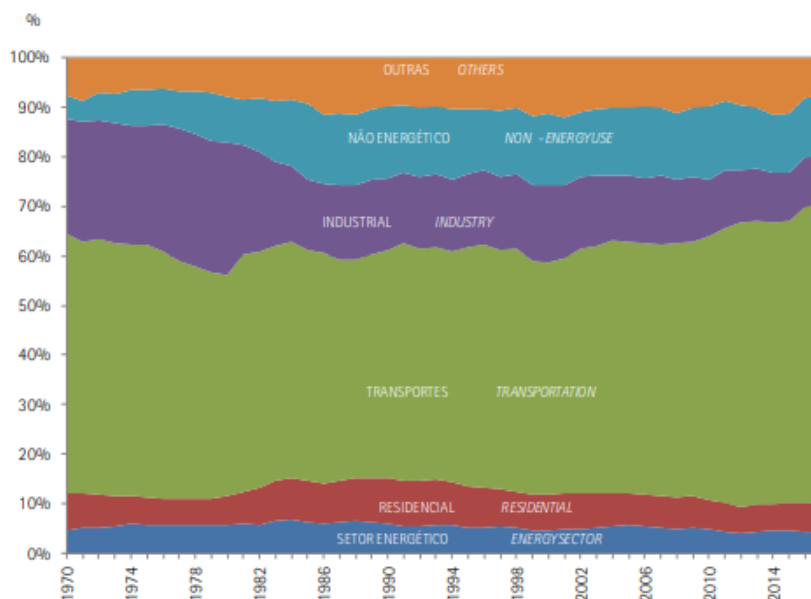
O petróleo, o gás natural e o carvão são considerados combustíveis fósseis, levando em consideração a grande concentração de carbono. Por esse motivo esses combustíveis são os que mais emitem gases de efeito estufa para a atmosfera, especificamente o dióxido de carbono (CO₂).

2.1.2. Petróleo

A formação do petróleo é realizada a partir de organismos marinhos, sendo considerado um combustível fóssil. Durante milhões de anos esses fósseis ficaram sujeitos a elevados níveis de pressão e temperatura que originaram uma substância rica em carbono (Petroleum, 2021).

A partir do petróleo é possível gerar diversos tipos de combustíveis, dentre eles o diesel, gasolina, entre outros compostos. A fonte de energia supracitada é um importante vetor econômico com utilização em diferentes setores, essencialmente no setor de transportes com grande contribuição para o setor industrial (Figura 6).

Figura 6 - Composição Setorial do Consumo de Derivados de Petróleo



Fonte: (EPE, 2018)

2.1.3. Gás Natural

O gás natural é resultante da decomposição de matéria orgânica fóssil, armazenadas por milhões de anos em jazidas naturais subterrâneas. A composição desse combustível é predominante de gás metano (CH_4), apresentando valores superiores a 70%.

Características do gás natural (AGN, 2021):

- Densidade inferior a 1 kg/m^3 ;
- Poder calorífico entre $9\,000 \text{ kcal/m}^3$ e $12\,000 \text{ kcal/m}^3$;
- Gás inodoro.

O Gás Natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves em que a temperatura ambiente e pressão atmosférica permanecem gasoso, tem como outras características ser incolor, inodoro, não tóxico e tem a densidade menor que o ar. É considerado uma energia de fonte renovável a ser usado em indústrias possibilitando a substituição de combustíveis poluentes.

O Gás Natural representa 22% de participação na matriz energética, o que representa a terceira colocação a nível mundial, sendo superada apenas pelo petróleo e o carvão. Até o começo do século XXI a principal fonte energética de utilização industrial era o carvão, a partir da década de 1950 o Gás Natural começou a fazer parte da matriz energética americana, sendo responsável por 92% da produção e do consumo mundial (IEA, 2018). No cenário brasileiro as reservas de gás natural eram de aproximadamente $157,7$ bilhões de m^3 , de tal modo ainda

representa uma parcela pouco expressiva em âmbito nacional, sendo a sua participação de 13% na matriz energética brasileira (BEN, 2018).

2.1.4. Carvão

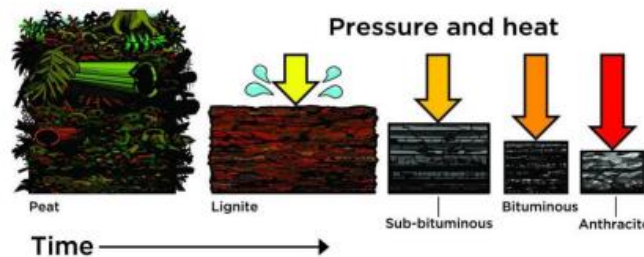
A formação do carvão é derivada de milhões de anos em condições ideais de pressão e temperatura elevada quando a matéria vegetal morta fica submersa em ambientes pantanosos.

As diversas condições de umidade, temperatura e pressão, formam tipos diferentes de carvão (Figura 7):

- Linhito;
- Sub-betminosa;
- Betuminosa;
- Antracita.

A procura pelo desenvolvimento tecnológico direcionou ações para a elevação da eficiência térmica em consonância com a redução da emissão de gases do efeito estufa. Neste contexto, alguns países buscam ampliar com as suas inovações a base de carvão tendo por intuito reduzir a emissão de CO₂, considerando o aumento da eficiência de processos. Os mecanismos existentes têm por tendência a elevação do custo financeiro na geração de eletricidade a partir do carvão (EPE, 2018).

Figura 7 - Formação do carvão



Fonte: (UCSUSA, 2021)

As tecnologias de combustão disponíveis atualmente empregam elevadas temperaturas e pressões na câmara de combustão, o que permite a busca por maiores níveis de eficiência. Entretanto, as termelétricas brasileiras são antigas e funcionam com baixa eficiência, aproximadamente 34%. A construção de novas tecnologias como caldeiras supercríticas podem

proporcionar uma eficiência superior a 40% juntamente a menores índices de emissões de gases de efeito estufa (EPE, 2016).

2.1.5. Energia Nuclear

As centrais nucleares utilizam como combustível o urânio (U) para produção de energia elétrica advindo do calor da divisão do átomo. A fissão nuclear é o processo de divisão do núcleo atômico instável em núcleos mais estáveis. A sua utilização inicial teve como objetivo fins militares durante a Segunda Guerra Mundial. Entretanto, novas formas de uso pacífico desse meio energético foram empregados especialmente da década de 1960 na Europa e nos Estados Unidos (IPEN, 2018).

A Associação Mundial de energia Nuclear (WNU) apresenta um dado de grande importância, tendo em vista que existem aproximadamente 450 reatores no mundo (Figura 8). Um dos problemas analisados está no elevado custo de sua instalação em que possuem média duração de 30 anos de utilização e funcionamento (IAEA, 2018). Os impactos ambientais negativos estão relacionados a acidentes que acontecem em usinas e com a destinação do resíduo atômico por conter grande quantidade de radiação.

2.2. Energias Renováveis

As energias renováveis advêm de recursos naturais infinitos, também designadas por fontes exógenas, uma exemplificação seria o sol (APREN, 2021). O intuito de substituir energias fósseis não renováveis por fontes energéticas com maior sustentabilidade ganhou força na última década do século XX, e tem como uma de suas principais características a recuperação do recurso em um curto prazo de tempo comparativamente às fontes fósseis (LUND, 2010).

O conceito de energia renovável está na significância de não liberarem substâncias poluentes para a atmosfera. A causa ambiental ganha cada vez mais importância, tendo em vista os recentes acidentes climatológicos. Um outro fator relevante é a facilidade de distribuição energética em áreas remotas (Fardin et al., 2018), além da variabilidade que permite maior segurança nos períodos de oscilação de fontes energéticas fósseis, como o petróleo e o gás natural (Jiuntunen & Martiskainen, 2021). A (Figura 9) representa o aumento considerável da capacidade de energias renováveis no período do ano 2000 até 2020.

As fontes energéticas renováveis apresentam vantagens de grande importância. No entanto, o alto custo dos investimentos iniciais, a irregularidade do recurso e um desequilíbrio entre a oferta e a procura podem ser considerados como obstáculos a serem superados. No que se refere

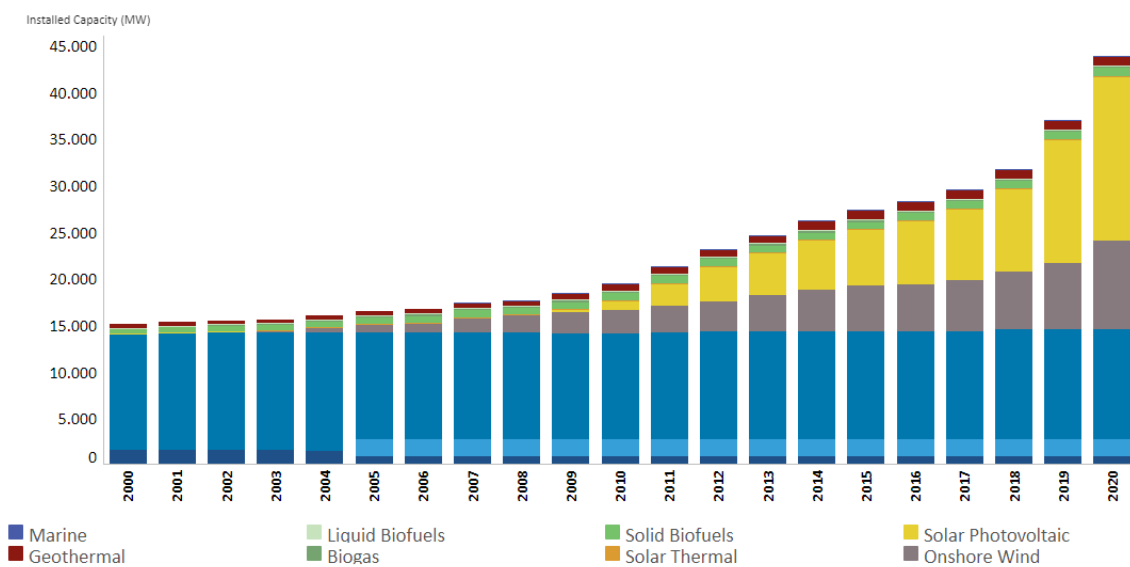
ao desequilíbrio entre demanda e oferta, o desenvolvimento dos vetores energéticos faz-se indispensável, sendo ela na forma de energia térmica, energia elétrica, transmissão mecânica ou energia química (hidrogênio). Com isso temos algumas fontes de energia renováveis:

Figura 8 - Reatores nucleares operacionais no mundo



Fonte: (Associação Mundial Nuclear e Guardian, 2009)

Figura 9 - Evolução da capacidade de energias renováveis



Fonte: (IRENA, 2021)

- Energia Solar;
- Energia Hídrica;
- Energia Eólica;
- Energia Maremotriz;
- Energia Ondomotriz;
- Biomassa;
- Biocombustíveis.

2.2.1. Energia Solar

A energia solar é resultante de um aproveitamento de raios solares produzidas através do sol com o resultado de reações nucleares de fusão, que incide em painéis solares que transformam a energia solar em energia elétrica.

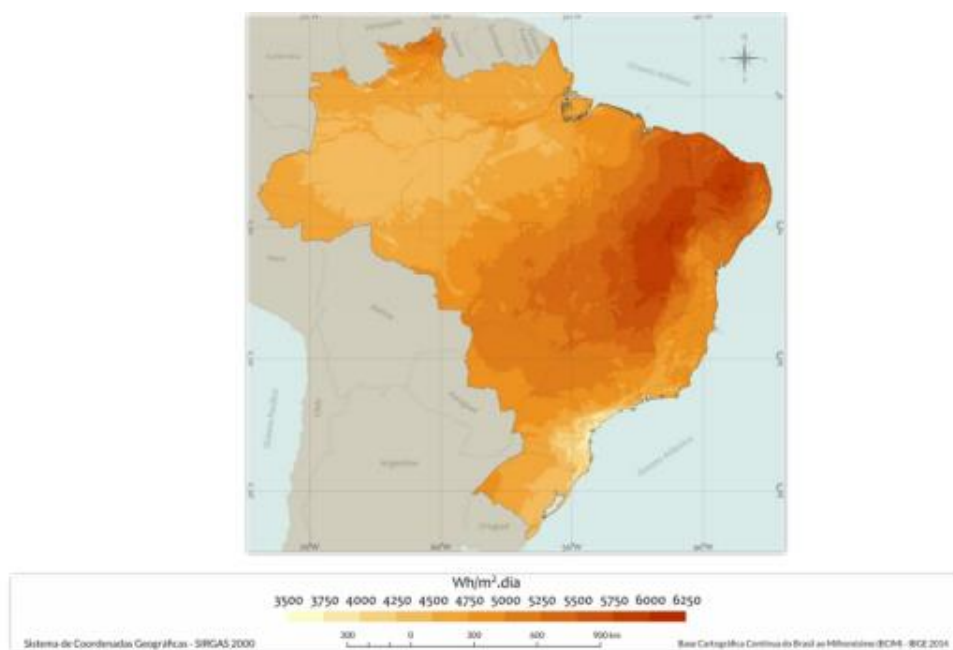
A absorção de energia solar pode ser realizada de duas formas, natural e artificial. A captação artificial consiste em empregar processos térmicos, heliotérmicos ou fotovoltaicos. A absorção de forma natural da energia solar ocorre nos oceanos, nas plantas e na atmosfera (Portal Energia, 2019). O sol por ser uma energia renovável e de fácil acesso pode ser aproveitado como luz ou fonte de calor sendo considerado uma alternativa promissora para geração de energia limpa.

Uma vantagem para a utilização da energia solar é que o sol trabalha como um reator a fusão que irradia todos os dias na terra um alto potencial de energia, que não polui e não prejudica o meio ambiente, sendo uma possibilidade para regiões afastadas. O Brasil pode usufruir largamente desse meio de produção energética, levando em conta os excelentes índices de insolação em grande parte do seu território (Figura 10).

2.2.2. Energia Hídrica

Os conceitos da tecnologia para produção de energia elétrica através da energia potencial das águas foram potencializados no século XIX, tendo em conta a criação e ampliação da utilização de turbinas elétricas e o transporte de eletricidade em grandes distâncias por meio de sistemas de transmissão (Portal Energia, 2019). O desenvolvimento das rodas d'água foram o princípio para a criação de usinas hidroelétricas, essa fonte contempla 17% da produção de energia a nível mundial (IEA, 2018).

Figura 10 - Total diário da irradiação nacional média anual



Fonte: (Atlas brasileiro de energia solar, 2017)

A conversão de energia hidráulica em energia mecânica ocorre por meio de rodas horizontais e verticais, a água ao cair sobre pás de uma roda gera uma força que movimenta um sistema de engrenagens que transmite potência mecânica ao gerador de energia. A transformação supracitada pode ser feita em duas etapas, sendo a primeira por meio da energia mecânica rotacional de uma turbina e a segunda por meio da conversão de energia mecânica em energia elétrica (ANEEL, 2019).

O Brasil possui um alto potencial hidrelétrico já que concentra uma grande quantidade de bacias hidrográficas (Figura 11). Um ponto de fundamental importância foi o acordo entre Brasil e Paraguai em 1973, que firmaram em mudar o curso do rio Paraná, para produção de energia. Um fator de observância deve ser levado em consideração, no qual as construções de usinas com reservatórios de acumulação podem causar modificações na flora e na fauna, uma alternativa seria o incentivo de projetos que utilizam a tecnologia do tipo á fio d'água, que utiliza da vazão natural dos rios com a finalidade de promover a redução dos impactos na natureza (Eletrobrás, 2019).

2.2.3. Energia Eólica

A energia eólica advém da movimentação de massas de ar, que é convertida em energia mecânica através de turbinas eólicas ou aerogeradores. Um dos pontos positivos é a sua disponibilidade em uma grande quantidade de locais, sendo uma energia renovável e limpa, além da possibilidade de fornecimento para pequenos grupos de pessoas onde não há acesso de energia direta.

O boletim anual de geração eólica publicado ABEEólica demonstra que a capacidade de instalação no Brasil obteve um elevado crescimento nos últimos anos (Figura 11) potencializando significativamente a sua representação na matriz energética nacional (ABEEólica, 2018). O relatório anual da Global Wind Energy Council (GWEC) apresenta que a contribuição de energia eólica da Alemanha já superou os 16%, esse indicador pode ser um motivador para a observação do potencial eólico que ainda não foi explorado.

2.2.4. Energia Maremotriz

O fenômeno da maré é resultante da influência gravitacional exercida pelo sol e pela lua na terra. A posição do nosso planeta em relação a estrela e ao satélite influencia na alternância entre as marés podendo ser alta e baixa. Um ponto positivo pode ser a previsibilidade em determinar os ciclos para conhecimento da disponibilidade dessa fonte de energia. Um fator negativo está condicionado a instalação desse processo, no qual poucos locais podem ser utilizados (Tavares, 2005).

Figura 11 - Evolução da capacidade de instalação eólica no Brasil



Fonte: (ABEEólica/ANEEL, 2018)

Esse meio de produção de energia necessita de marés de grande amplitude com especificidades geográficas assim como uma região adequada para represamento, esses fatores em conjunto podem ser dificultadores para a ampliação da produção de energia por meio das marés. O autor (Leite et al., 2009) considera a costa Norte do Brasil como um local adequado, principalmente o Maranhão, levando em consideração que as marés podem chegar até 8 metros. O aproveitamento da oscilação de marés teve como experiência para geração de energia usinas maremotrizes, quando disposta juntamente ao sistema elétrico existente pode reduzir a consumação de combustíveis fósseis e gerar impactos ambientais positivos (Elliot, 2004).

2.2.5. Energia Ondomotriz

A energia oceânica das ondas é originária das ondas marinhas e dispõem de uma ampla gama de dispositivos de modificação de energia mecânica em energia elétrica. A energia ondomotriz pode ser considerada limpa, de alta densidade energética e com pouca liberação de poluentes, podendo alcançar 40 bilhões de MW de produção de energia em todo o mundo (Netto, 2009). Os oceanos Atlântico, Índico e Pacífico cobrem 71% da superfície da Terra, com aproximadamente 13,6 milhões de km³ de água em estado líquido (Pinet, 2012). Entretanto, mesmo com essa vasta área o custo de produção e implementação do maquinário é uma grande desvantagem para a implementação desse meio energético.

2.2.6. Biomassa

A biomassa é utilizada desde a antiguidade como fonte de energia. Todavia, sem a preocupação de sustentabilidade, essa é uma das razões da associação do termo biomassa a desmatamento. No início do século XX teve o princípio da utilização da biomassa moderna com o programa do álcool e a prática do reflorestamento para a produção de madeira. Desse modo, verifica-se a importância dessa fonte energética para países que possuem condições de produção e que pode ser aperfeiçoado por tecnologias de maior eficiência e reduzir os níveis de poluição e aumentar a qualidade de vida com geração de emprego e renda (Guardabassi, 2006).

As biomassas podem ser divididas em biomassas modernas e tradicionais. As modernas correspondem aos biocombustíveis que são oriundos do bagaço da cana de açúcar, da madeira de reflorestamento e de diversas fontes, a ser aproveitadas de maneira sustentável. As biomassas tradicionais são utilizadas de maneira rústica, empregues pela classe residencial, geralmente utilizam de resíduos florestais, madeira de desflorestamento e dejetos de animais (Vichi & Mansor, 2009); (Dhillon & Wuehlisch, 2013).

2.2.7. Biocombustíveis

Os biocombustíveis surgiram como uma promissora opção de produção de uma energia limpa e sustentável (Gonzalez-Gonzalez et al., 2018), tendo em vista que as produções de biocombustíveis acontecem de fontes renováveis como a biomassa (Cheng & Timilsina, 2011).

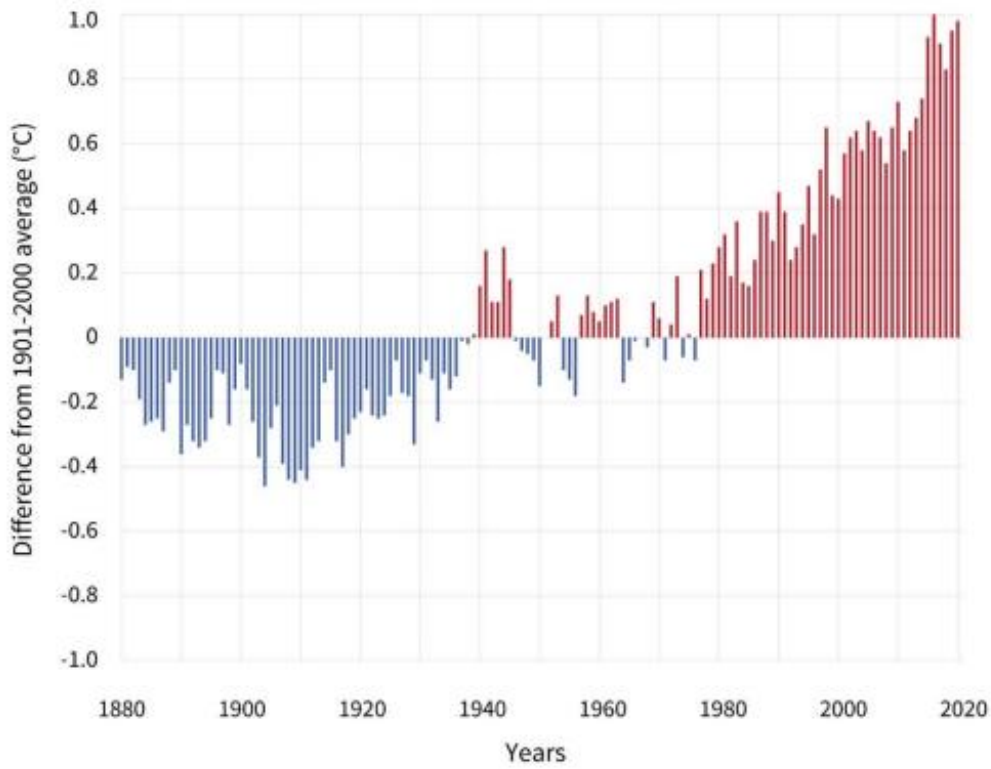
Conforme a Lei nº 9.478, 1978, p. 24, os biocombustíveis são de biomassa renovável para o uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que pode substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. As principais derivações de matéria prima são produtos de origem vegetal e animal, como cana de açúcar, milho, soja, semente de girassol, madeira e celulose. Leite e Leal (2007) consideram que a produção mundial é baseada tecnologicamente na produção de etanol a partir de açúcares ou amidos e o biodiesel de óleos vegetais ou de gordura animal.

2.3. Consequências das emissões de CO₂

Uma das temáticas que possuem grande relevância aos cientistas nos últimos anos são as alterações climáticas. Uma das consequências observadas pode ser vista através do aumento da temperatura média global. A Figura 12 demonstra o drástico aumento da temperatura média global, que consiste na análise que desde a era pré-industrial, início do século XIX, foi observado um aumento de aproximadamente 1°C da temperatura média global (NOAA Climate, 2021). As diferentes alterações climáticas interferem de modo prejudicial em diversos ecossistemas. Contudo, algumas causas são apontadas como os principais responsáveis pelas emissões dos gases do efeito estufa, sendo elas o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), perfluorcarbonetos (PFC's). Dos gases supracitados o CO₂ é o composto que ocasiona o maior nível de alerta, levando em conta às elevadas emissões para atmosfera.

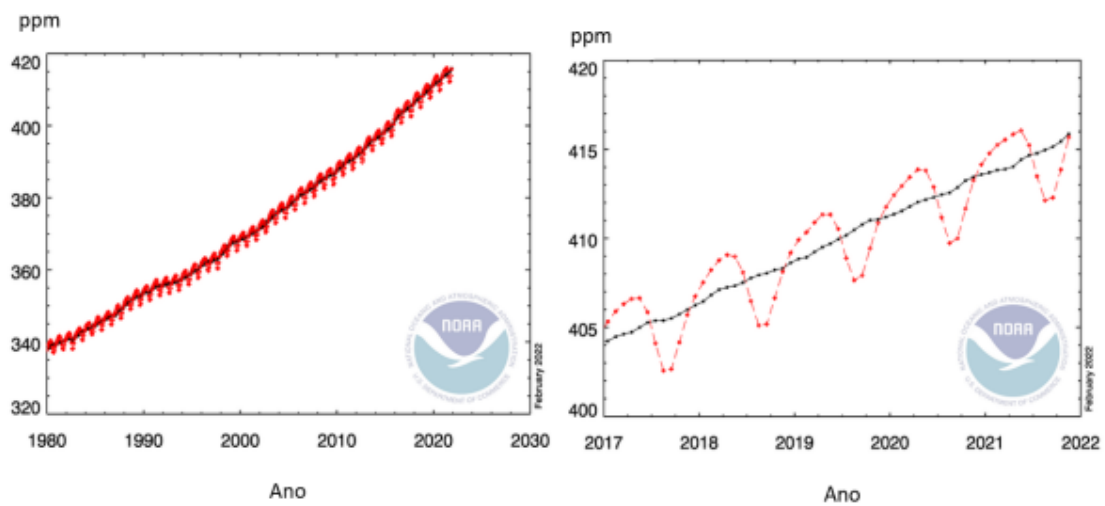
A Figura 13 demonstra as emissões de CO₂ a partir de 1980 até o período atual. O gráfico da esquerda representa uma escala temporal com aproximadamente 50 anos, em que as emissões de CO₂ aumentaram de 340 ppm para aproximadamente 400 ppm, valores observados na década de 2010. No gráfico da direita é observado uma escala temporal com somente 5 anos, é possível verificar um aumento na emissão de CO₂ superior a 10 ppm.

Figura 12 - Aumento da temperatura média global



Fonte: Adaptado de Ferreira, M. A. Utilização de fontes de energia renováveis para a produção de hidrogênio. Instituto Politécnico de Coimbra, 2022

Figura 13 - Concentrações de dióxido de carbono (CO₂)



(Fonte: NOAA, 2022)

3. Hidrogênio

O hidrogênio gasoso é considerado um combustível não poluente e disponível. A combustão gerada por esse processo resulta como produto somente H₂O (água), diferentemente dos hidrocarbonetos que em combustão liberam diversos gases nocivos como gás carbônico (CO₂) e dióxidos de enxofre (SO₂) (Nikolaidis & Poullikkas, 2017). As buscas por meios eficientes de produção de energias renováveis vêm ganhando relevância no meio acadêmico nos últimos anos (Dodds et al., 2015). Da Silva et al. (2016) entendem que as pesquisas sobre hidrogênio são focadas essencialmente na geração de energia elétrica, térmica e de água pura através das células a combustível, a evitar danos ao meio ambiente.

O desenvolvimento sustentável se tornou prioridade tendo em vista a evolução do consumo de energia de fontes não renováveis, uma estratégia está relacionada a associação entre o tratamento de água e a descarbonização da matriz energética (Gjorgievski et al., 2021). A eletrólise de compostos orgânicos aparece como uma opção para a produção de hidrogênio com a finalidade de tornar o processo de eletrólise da água um produto eficiente e rentável, a ser uma possibilidade viável para o futuro (Santos et al., 2020a, 2020b).

A emissão de poluentes e gases estufas estão diretamente associados a geração de qualquer tipo de combustível. Por essa razão, atualmente, há a necessidade em desenvolver pesquisas voltadas para o desenvolvimento de energia limpa e rentável, como por exemplo pesquisas feitas aplicando o gás hidrogênio (H₂) (Kong et al., 2021). Segundo Lu et al. (2020), estudos como supracitado proporcionam a transformação de fontes renováveis em modelos úteis de energia, como calor e combustíveis. A matriz mundial energética passa por constantes transformações, no qual energias não convencionais são impulsionadas para o seu desenvolvimento, tendo por foco a criação de modelos sustentáveis em diversos âmbitos (Kochanek, 2021).

Para Kuo et al. (2021), os recursos renováveis proporcionam a geração de hidrogênio limpo, sendo este uma das tecnologias de energia verde mais importante. Levando isso em consideração, o hidrogênio pode ser utilizado para energia elétrica central, transporte, dentre outras aplicações por possuir elevada energia potencial (Reuß et al., 2021).

Holladay et al. (2009) considera o hidrogênio como reagente químico industrial primariamente. O sistema de células a combustível oferece uma prezada alternativa para o setor energético nos próximos anos, e pode vir a se tornar uma fonte de alta demanda. O estudo de Da Silva et al.

(2016) confirma com a citação acima, em que dentre as alternativas estudadas o hidrogênio é considerado como o combustível do futuro, tendo em vista suas consequências.

Aproximadamente 70% do universo é composto de hidrogênio, entretanto constitui apenas 0,87% da massa terrestre. O hidrogênio é considerado o elemento químico mais farto da natureza (Brown et al., 2005), no entanto sua maior parte é encontrada associada ao oxigênio. O hidrogênio possui relevância para o petróleo, os amidos, a celulose, os ácidos e também para uma diversidade de outros materiais.

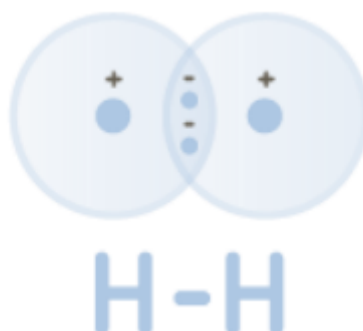
O hidrogênio existente à temperatura ambiente como um gás inodoro, sem sabor e incolor composto por moléculas diatômicas, tem como característica ser apolar e possuir somente dois elétrons, por isso suas forças atrativas são demasiadamente fracas, resultando em um ponto de fusão e ponto de ebulição extremamente baixos, cerca de -259°C e -253°C , respectivamente (Tabela 1) (Brown et al., 2005). Os elétrons existentes na molécula de H_2 são altamente reativos e orbitam ao redor do núcleo, formando ligações covalentes e assim possuindo uma configuração mais estável (Figura 14) (Zini, 2012).

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas do hidrogênio

Propriedade	Valor
Massa molar	2,02 g/mol
Densidade (gasoso, 0°C e 1 atm)	0,08988 g/L
Ponto de ebulição	$-252,87^{\circ}\text{C}$
Ponto de fusão	$-259,34^{\circ}\text{C}$

Fonte: (Gupta, 2009)

Figura 14 - Molécula de hidrogênio (H_2)



Fonte: (AP2H2, 2021)

3.1. Formas de produção do hidrogênio

Chaubey et al. (2013) considera com base na natureza do processo químico e/ou consumo de energia que os métodos de produção de hidrogênio são classificados em três categorias: métodos biológicos, termoquímicos e eletroquímicos. O processo de produção biológico, o hidrogênio é produzido a partir de fontes renováveis, pelos microrganismos anaeróbicos e fotossintético que utilizam matérias-primas que são ricas em carboidratos e não tóxicas. O resultado da conversão biológica da biomassa em hidrogênio é dependente do processamento da matéria-prima que pode ser fermentado por microrganismos. O processamento pode ser realizado através da exposição a luz solar, a calor de alta temperatura, no escuro, sistemas híbridos e biofotólise da água usando algas verdes e cianobactérias (Chaubey et al., 2013). O método termoquímico de produção de hidrogênio resulta de reações químicas que promovem a separação do hidrogênio de sua matéria-prima. Essas reações são movidas por entrada de energia térmica geradas externa ou internamente e as ações são oxidativas e não oxidativas (Chaubey et al., 2013).

O processo de produção eletroquímico envolve reação de oxirredução em que a energia liberada por uma reação espontânea é convertida em eletricidade ou em que a eletricidade é usada para forçar a ocorrência de uma reação química não espontânea (Chang, 2010; Pletcher & Walsh, 1989). O método eletroquímico consiste na passagem de corrente elétrica, com liberação ou absorção de energia. A fonte de entrada de energia ou a espontaneidade delimitam as técnicas utilizadas. Sendo essas: foto eletroquímica (PEC), corrosão eletroquímica e eletrólise (Chaubey et al., 2013). Os processos de produção de hidrogênio são resumidos na Figura 15.

3.2. Cores do Hidrogênio

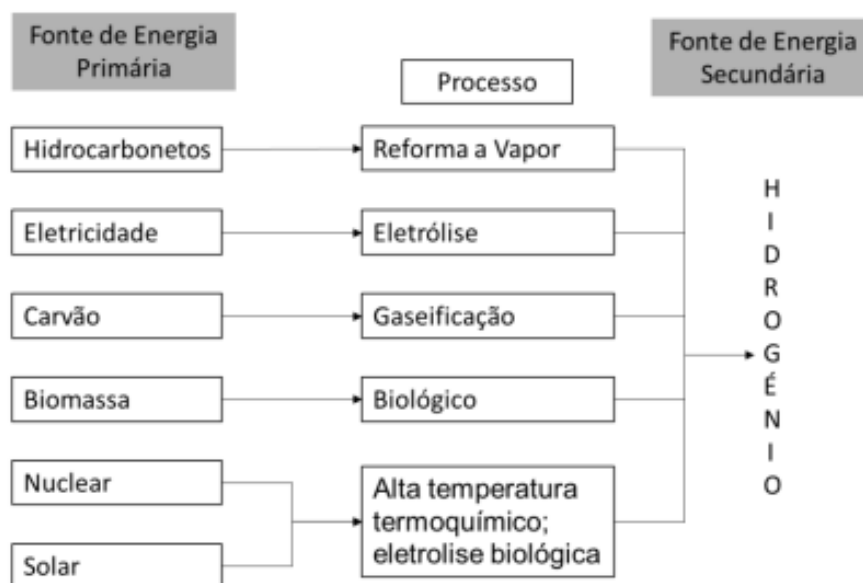
O hidrogênio tem como característica ser um gás incolor mesmo durante o processo de combustão. No entanto, foram designadas algumas cores que as descrevem (Tabela 2). As cores mais escuras são utilizadas para indicar hidrogênio que são produzidos por meios de maior intensidade de emissão de CO₂ (Boretti, 2021).

3.2.1. Hidrogênio Cinza

Atualmente, cerca de 90% da produção de hidrogênio mundial vem originado da reforma a vapor. Contudo, essa forma de produção é uma das que mais emitem gases tóxicos à atmosfera, sendo responsável pela emissão de cerca de 7 toneladas de CO₂ por tonelada de hidrogênio

originado, sendo está alta emissão responsável pelo nome adotado de “hidrogênio cinza” (Silva, 2020).

Figura 15 - Processos para produção de hidrogênio



Fonte: Adaptado de (Jopek, 2015)

Tabela 2 - Cor do hidrogênio em função do método de produção

Método de produção	Cor atribuída
Reformado a vapor com metano, reforma autotérmica e oxidação parcial	Cinza
Os processos anteriores com captura de carbono	Azul
Captura de H ₂ diretamente da natureza	Branco
Pirólise, com captura de carbono em estado sólido	Turquesa
Gaseificação	Castanho e preto
Eletrólise alimentada com fonte renovável	Verde
Eletrólise alimentada com energia nuclear	Rosa
Eletrólise alimentada com energia solar fotovoltaica exclusivamente	Amarelo

Fonte: Adaptado de Veiga, L. E. T. (2022). Hidrogênio Verde e sua implementação no Sistema Elétrico Nacional

Outros combustíveis fósseis também estão diretamente associados a esse meio de produção de hidrogênio, sem haver o sequestro e captura de carbono (CCS). Sendo eles, o carvão ou o petróleo, a partir da oxidação parcial e o gás natural, a partir da reforma autotérmica (ATR). Cerca de 830 Mt de CO₂ são emitidos à atmosfera por conta da produção do hidrogênio

proveniente de fontes fósseis do carvão e gás natural, além desses gases há também a liberação oriunda dos sistemas de produção e vapor do oxigênio (Newborough & Cooley, 2020).

Levando em consideração a vasta implementação da produção do hidrogênio cinza, não havendo, inicialmente, limitação quanto a sua capacidade de expansão, é interessante ressaltar que essa forma de produção se apresenta, de tal modo, limitada por conta dos recursos fósseis disponíveis. Dessa maneira, o hidrogênio verde se apresenta como um grande contribuinte nas emissões de gases de efeito estufa levando a graves consequências ambientais (Newborough & Cooley, 2020).

3.2.2. Hidrogênio Azul

No que diz respeito a forma de produção do hidrogênio azul, temos como base a reforma a vapor, mas dessa vez ocorrendo a captura e armazenamento de dióxido de carbono (CCS), quando comparado ao hidrogênio cinza. Sendo o CO₂ armazenado em depósitos naturais subaquáticos ou subterrâneos. Mesmo sendo considerado menos poluente, essa alternativa não é avaliada como uma solução de menor impacto ao meio ambiente (Silva, 2020).

A fim de tornar o hidrogênio azul ambientalmente mais eficiente, com emissões dos gases de efeito estufa quase chegando a zero, seria imprescindível a captura das emissões negativas, sendo realizada por métodos naturais – através da criação de biomassa por meio da fotossíntese e tecnológicos sendo proveniente de forma artificial para a CCS. Contudo, esses métodos adicionais tornam oneroso o processo de produção do hidrogênio azul (Belenky, 2018; M. Newborough, & Cooley, 2020).

3.2.3. Hidrogênio Branco

É denominado hidrogênio branco aquele proveniente de maneira natural. Como é raro a ocorrência da sua forma natural, por ser majoritariamente encontrado associado a outros elementos químicos e por conta das suas propriedades físico-químicas, torna-se difícil sua detecção. Acrescido a isso, existe o fato da inexistência de técnicas econômicas e eficientemente viáveis para sua extração (EDP - Energias de Portugal, [Online]. Available: <https://www.edp.com/pt-pt/historiasedp/cores-do-hidrogenio>).

3.2.4. Hidrogênio Turquesa

A pirólise é o método associado a obtenção do hidrogênio turquesa. Dentre os produtos resultantes desse procedimento encontra-se o carbono sólido, que é passível de armazenamento

e futuro reaproveitamento na indústria de aço, tinta, grafite, pneus e materiais de construção. Sendo esse o motivo pelo reconhecimento da denominação “hidrogênio turquesa” (EDP - Energias de Portugal, [Online]. Available: <https://www.edp.com/pt-pt/historiasedp/cores-do-hidrogenio>).

Combustíveis fósseis, como o metano e o gás natural, também podem ser usados para obtenção do hidrogênio turquesa. No que diz respeito ao processo de pirólise, a mesma evita a captura de dióxido de carbono. Contudo, nesse método no processo de geração de vapor e no deslocamento gás-água há a ocorrência de liberação de CO₂. De tal modo, com o intuito de diminuir a emissão dos gases de efeito estufa, faz-se necessário a captura e armazenamento do CO₂ nessa etapa do processo (Newborough, & Cooley, 2020).

Recentemente, a pirólise de metano, tem sido notada com um potencial de redução das emissões de dióxido de carbono, além de promissora e menor custo. Por esses motivos, tornou-se alvo de significativas pesquisas e desenvolvimentos (Parkinson et al., 2021).

3.2.5. Hidrogênio Marrom/Preto

O método de produção vinculado a esse tipo de hidrogênio é a gaseificação, proveniente do gás natural ou carvão. Durante o processo de gaseificação, não é notado a captura e armazenamento do CO₂. Por isso é um método com notória e significativa emissão de dióxido de carbono para a atmosfera, sendo esse o motivo por receber a denominação de “hidrogênio preto ou marrom” (Hong et al., 2021).

3.2.6. Hidrogênio Rosa/Amarelo

A forma denominada para se referir ao hidrogênio proveniente da energia nuclear é a rosa. O hidrogênio rosa é adquirido pela eletrólise, em que a eletricidade gerada pelas centrais nucleares é aproveitada para alimentar os eletrolisadores (EDP - Energias de Portugal, [Online]. Available: <https://www.edp.com/pt-pt/historiasedp/cores-do-hidrogenio>).

Os países que possuem amplitude em sua capacidade nuclear podem ser beneficiados pelos eletrolisadores abastecidas por centrais próximas, o que justifica esse tipo de produção energética. A utilização de centrais nucleares juntamente a eletrisadores de grande escala possibilita uma criação de uma carga de base de médio e longo prazo que auxilia a demanda de energia. Um ponto positivo está relacionado a ausência de emissão dos gases de efeito estufa, entretanto existe riscos relacionados a desperdícios radioativos (EDP - Energias de Portugal, [Online]. Available: <https://www.edp.com/pt-pt/historiasedp/cores-do-hidrogenio>).

3.2.7. Hidrogênio Verde

A procura de combustíveis menos poluentes com impacto positivo ao meio ambiente fez com que novas fontes de energia fossem amplamente pesquisadas e desenvolvidas, nesse contexto o hidrogênio verde que é produzido pelo processo de eletrólise através de fontes renováveis de energia. O que pode ser uma alternativa aos meios fósseis utilizados comumente, tendo em conta que a sua absorção pode levar a neutralidade climática (Midilli, 2016; Sadik-Zasa, 2021).

A transição energética das estruturas em nível mundial exige uma ampla força social, econômica, política e ambiental, já que a tecnologia para produção, transporte e uso é dependente de marcos regulatórios e a criação de uma cadeia produtiva em torno do hidrogênio verde. O esforço para disponibilizar e diversificar insumos que incentivem a energia limpa necessita de investimento e inovação em pesquisas científicas (Bezerra, 2021; César et al., 2019).

O crescimento de um país tem como necessidade a disponibilidade de energia com qualidade, quantidade adequadas e custos competitivos (Carmona & Kassai, 2019). A preocupação do desenvolvimento econômico atrelado a sustentabilidade tem como intuito a redução da emissão de gases de efeito estufa nomeadamente o CO₂ e substituir a utilização de combustíveis fósseis sem perder a produção de recursos financeiros (Bezerra, 2021).

Alguns países possuem planejamento de descarbonização de suas matrizes energéticas e colocam o hidrogênio verde com uma alternativa viável para a manutenção da competitividade utilizando principalmente de energia eólica ou solar, em que sua produção geram baixas taxas de emissão de gases de efeito estufa (GEE), o que beneficia em produções industriais, transportes, refinarias, entre outras (Bezerra, 2021).

O hidrogênio verde é produzido a partir da eletrólise da água, sendo desenvolvido somente por fontes renováveis. A eletrólise é um processo que realiza a separação dos elementos que constituem a água (hidrogênio e oxigênio). O equipamento utilizado para realizar essa separação é nomeado eletrolisador. O custo, a produção e a manutenção ainda é de elevado valor, entretanto existe a expectativa de que haverá desenvolvimento nos próximos anos que permita uma competição mais igualitária com a produção de energia cinza e azul.

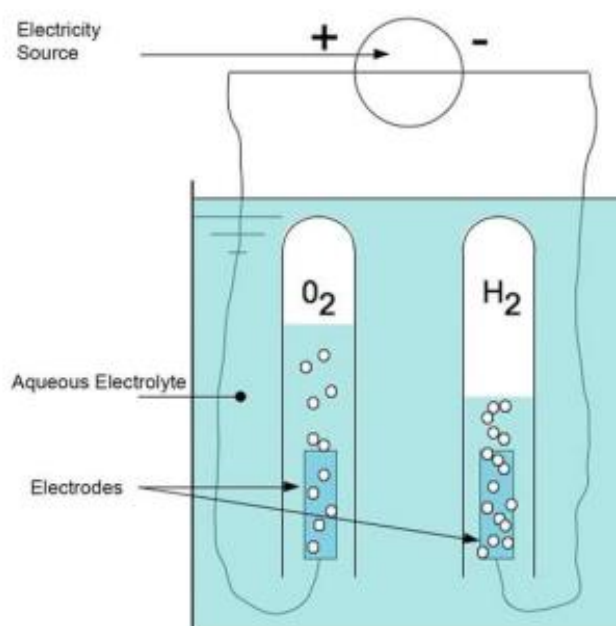
A Bloomberg New Energy Finance apresenta um dado que em 2050 o hidrogênio verde poderá custar menos de um terço do preço atual (Silva, 2020). Os contributos são em diferentes níveis todos com sua relevância, a descarbonização no setor de transportes, a produção de

biocombustível e a introdução de mais um meio energético que pode colaborar para aumentar a competitividade no setor e promover a redução de custos em conjectura com a preservação do meio ambiente.

4 – Eletrólise

A eletrólise é um processo de produção de hidrogênio que utiliza um eletrolisador que necessita de energia elétrica para conversão de moléculas de águas em hidrogênio e oxigênio (Figura 16) (Silveira, 2017).

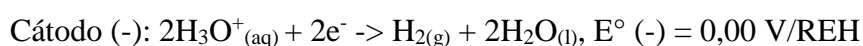
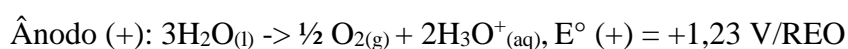
Figura 16 - Processo de eletrólise da água



Fonte: Adaptado de Ferreira, M. A. Utilização de fontes de energia renováveis para a produção de hidrogênio. Instituto Politécnico de Coimbra, 2022

O funcionamento da eletrólise é feito com dois eletrodos, um positivo e outro negativo, submerso em água pura com sua condutividade elevada através da adição de um eletrólito. Uma corrente contínua é aplicada e o gás hidrogênio desloca-se em direção ao eletrodo do cátodo e o oxigênio desloca-se em direção do eletrodo do ânodo, resultando na quebra da molécula de H₂O (Rifkin, 2003).

A eletrólise da água tem como resultado a reação de evolução do oxigênio (REO) e a reação de evolução do hidrogênio (REH) sobre o ânodo e cátodo, respectivamente. A reação de eletrólise é representada pelas seguintes equações:



O autor (Aldabó, 2004) considera que a eletrólise já é uma tecnologia estabelecida. No entanto, devido ao seu alto custo é um meio pouco utilizado sendo mais empregado em plantas industriais que necessitam de hidrogênio com elevado grau de pureza, sendo usado principalmente para produção de semicondutores e produtos farmacêuticos. O método supracitado colabora com aproximadamente 5% da produção de hidrogênio (Sá et al., 2014).

4.1. Eletrolisadores

A eletrólise utiliza-se de três tipos principais de sistemas, o que os diferencia são a utilização do eletrólito, o agente iônico presente e a condição de operação. Sendo a eletrólise em meio alcalino, eletrólise de membrana de troca de prótons e a eletrólise de óxido sólido.

Tabela 3 - Comparação dos sistemas eletrolíticos em termos de parâmetros operacionais

Parâmetros técnicos	Alcalino	Membrana de troca protônica	Óxido sólido
Temperatura (°C)	60-80	50-80	650-1000
Pressão (bar)	< 30	< 70	< 25
Pureza do H ₂ (g) (%)	> 99,5	99,99	99,99
Demanda de energia (kWh/kg H ₂)	50-78	50-83	45-55
Eficiência (%)	42-66	40-66	60-74

Fonte: Capurso et al. (2022)

4.1.1. Eletrolisador alcalino

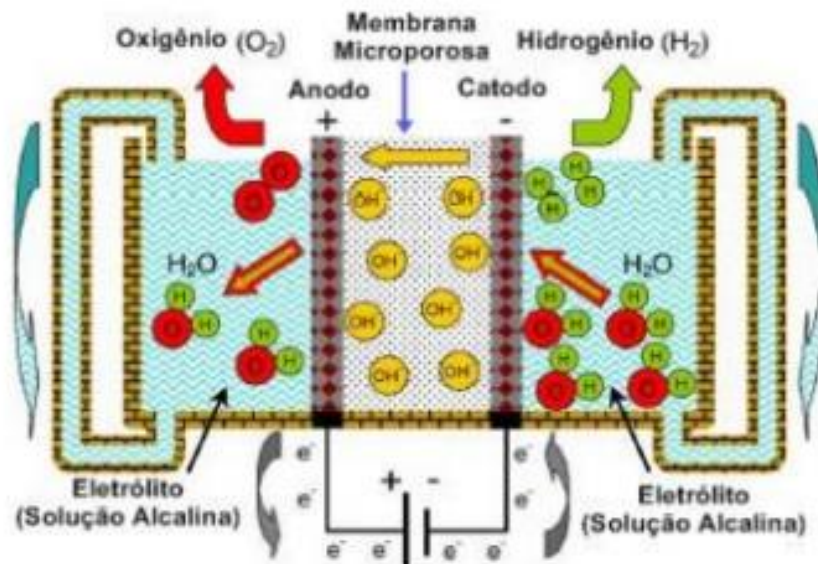
A introdução da produção de hidrogênio por eletrólise de água alcalina foi realizada por Troostwijk e Diemann em 1789 (Trasatti, 1999), devido ao tempo que foi iniciado a tecnologia é bem estabelecida.

Esse processo é descrito por possuir dois eletrodos operando em solução eletrolítica líquida alcalina, normalmente hidróxido de potássio ou sódio (KOH ou NaOH, respectivamente) os eletrodos são mantidos afastado por um diafragma, onde ocorre o transporte dos íons hidróxido de um eletrodo para o outro (Abe, 2009).

O processo é iniciado no cátodo, no qual duas moléculas de uma solução alcalina de água são reduzidas a uma molécula de hidrogênio, dois íons hidroxilas são produzidos (OH⁻). O hidrogênio produzido emana da superfície do cátodo para se recombinar na forma gasosa,

enquanto os íons hidroxila se transferem através do diafragma poroso para o ânodo sob a influência do potencial elétrico imposto. A Figura 17 apresenta um esquema deste eletrolisador.

Figura 17 - Esquema de funcionamento de um eletrolisador alcalino



Fonte: Ursúa et al. (2012)

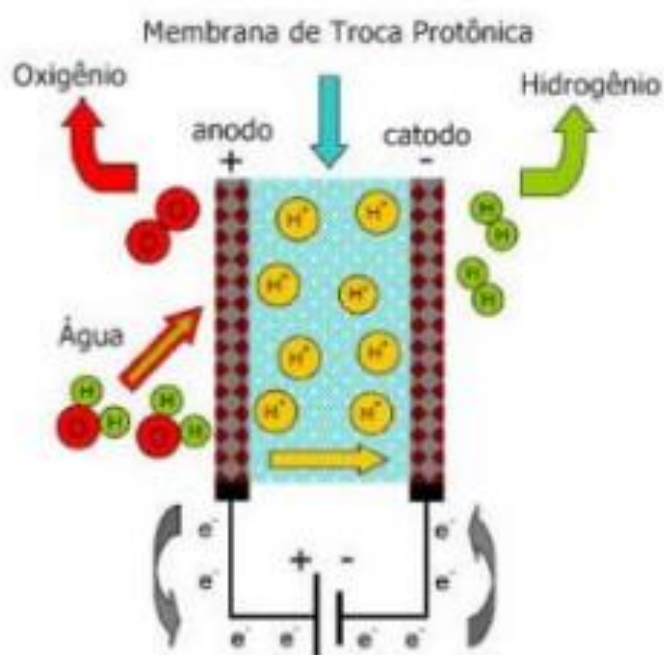
4.1.2. Eletrolisador de membrana de troca de prótons

A eletrólise de membrana por troca de prótons foi pensada por Grubb no início da década de 1950, sendo desenvolvido a posteriori pela General Electric Company em 1966 em uma tentativa de suprir as desvantagens da eletrólise alcalina.

Os eletrolisadores de membrana de troca de prótons utilizam um eletrólito de polímero sólido que suporta o transporte de íons H⁺ com elevada condutividade, o ponto positivo comparativamente ao modelo alcalino é a capacidade de produção de um hidrogênio de maior nível de pureza que em algumas aplicações é fundamental.

O autor (Souto & Nogueira, 2021) explicita o funcionamento do eletrolisador da membrana de troca de prótons. Uma membrana de polímeros que admitem apenas a passagem de prótons e quando a água em seu estado puro entra em contato com o ânodo desassocia o hidrogênio e o oxigênio na camada catalisadora do ânodo, o hidrogênio atravessa a membrana de polímeros e entra em conato com a camada catalisadora do cátodo, sendo assim no ânodo a água é decomposta e forma oxigênio e no cátodo é constituído o hidrogênio. A Figura 18 apresenta uma representação esquemática do eletrolisador de membrana trocadora de prótons.

Figura 18 - Esquema de funcionamento de uma eletrolisador do tipo membrana de troca de prótons



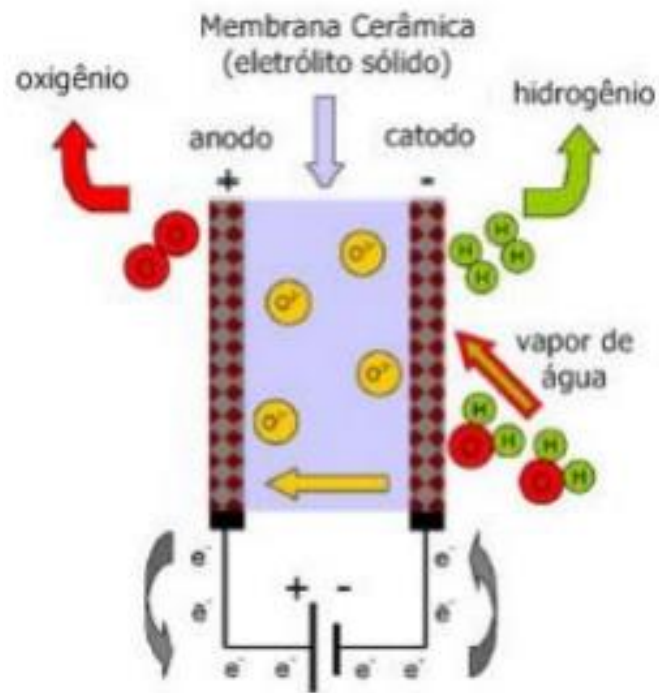
Fonte: Ursúa et al. (2012)

4.1.3. Eletrolisador óxido sólido

O eletrolisador de óxido sólido tem uma de suas principais características a sua condição de operação em alta temperatura, entre 700-1000°C, o que proporciona ao sistema uma boa eficiência na difusão de íons. A utilização de um eletrólito de metal não poroso tem por intuito possibilitar a passagem dos íons hidrogênio do ânodo para o cátodo. No cátodo a água forma gás hidrogênio e íons, esses íons migram para a região anódica onde se unem para formar gás oxigênio.

O modelo de eletrolisador de óxido sólido apresenta alta eficiência, entretanto o alto custo associado aos eletrólitos que necessitam ser resistentes a altas temperatura dificulta a implementação desse tipo de eletrolisador. Outro ponto negativo está associado a baixa eficiência no processo de aquecimento do eletrolisador (Nieminen et al., 2010). A Figura 19 apresenta um esquema deste eletrolisador.

Figura 19 - Esquema de funcionamento de um eletrolisador do tipo óxido sólido



Fonte: Ursúa et al. (2012)

5. Objetivo

Com base na importância dos sistemas para produção de energia elétrica limpa através das células a combustível, alimentadas com hidrogênio, e a importância dos eletrolisadores para produção deste, junto com a necessidade de usar metais do grupo da Pt como eletrocatalisadores, o presente trabalho propõe a substituição destes por materiais carbonáceos submetidos a diferentes tratamentos como a ativação, a grafitação por tratamento térmico em alta temperatura e dopagem com nitrogênio mediante amonização. A aplicação destes materiais se foca nas reações de redução que ocorre nas células a combustível (redução de oxigênio) e nos eletrolisadores (redução da água) em meio alcalino.

6. Material e Métodos

6.1. Materiais carbonosos

Com o intuito de analisar a performance dos materiais para os processos de desprendimento de hidrogênio e redução de oxigênio, foi feita uma parceria entre o professor José Joaquín Linares León (orientador) e o professor Marcos Juliano Prauchner (Laboratório de Materiais e Combustível), com a coparticipação da doutoranda Sílvia da Cunha Oliveira, sendo disponibilizados os materiais carbonosos que fazem parte deste estudo (entre parêntese sua denominação):

- Carvão comercial MeadWestVaco (WV).
- Carvão comercial submetido a grafitação (WVG)
- Carvão comercial submetido a ativação com ácido nítrico (WVOA)
- Carvão comercial submetido a dopagem com nitrogênio mediante aaminação em atmosfera de NH_3 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora (WVN8001).
- Carvão comercial submetido a grafitação e dopagem com nitrogênio mediante aaminação em atmosfera de NH_3 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora (WVCN8001).
- Carvão comercial submetido a ativação com ácido nítrico e dopagem com nitrogênio mediante aaminação em atmosfera de NH_3 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora (WVOAN8001).

Como material de comparação, utilizou-se o negro de fumo Vulcan XC-72R (VC), amplamente utilizado como suporte catalítico dos eletrocatalisadores do grupo da Pt usados em eletrolisadores e células a combustível.

6.2. Preparo do eletrodo

Para o preparo de cada eletrodo com os materiais de carbono, foram pesadas a quantidade de 4,0 mg de cada amostra, e em seguida foi adicionado 1 mL de álcool isopropílico, utilizado como agente dispersante. Em seguida foram acrescentados uma quantidade de 10 μL de uma emulsão de Nafion (5% w./w., Ion-Power Inc., EUA), a fim de garantir a coesão da camada catalítica. Posteriormente, essa mistura foi dispersa em um banho de ultrassom por aproximadamente 30 minutos.

6.2 – Caracterização eletroquímica

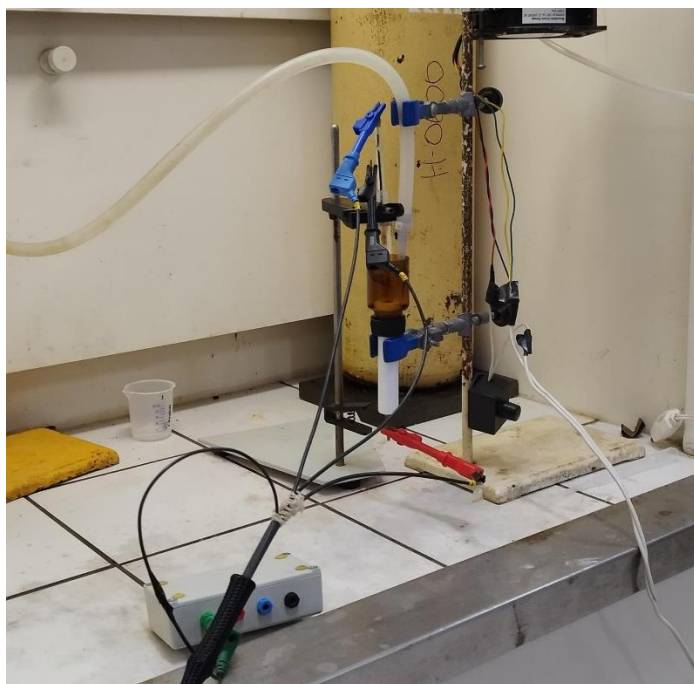
Para realização das medidas eletroquímicas com intuito de analisar o desprendimento de hidrogênio e a redução de oxigênio, usou-se uma célula de vidro de três eletrodos, realizadas

com um gasto mínimo de material e de forma que seja apenas analisado o comportamento específico de cada carbono ativado. Essa célula é composta por um eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo e um eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho utilizado é uma placa de carbono vítreo e acima dele é depositado a amostra a ser analisada, chamada de tinta catalítica. Como contra-eletrodo foi empregado uma rede de platina platinizada. O eletrodo de referência empregado nas análises foi o Hg/HgO (0,140 V vs. ENH). Para promover o controle da corrente ou potencial aplicado, foi conectado ao sistema um potenciostato/galvanostato μ AUTOLAB da Metrohm AUTOLAB (Holanda). A Figura 20 apresenta uma imagem da célula de três eletrodos.

Para a sequência de medidas eletroquímicas foi seguido o seguinte protocolo:

- 1- Com auxílio de uma pipeta automática foram depositados 10 μ L da tinta catalítica sobre o carbono vítreo (eletrodo de trabalho).
- 2- Branco voltamperométrico em solução de KOH 1 mol L⁻¹. Este eletrólito foi selecionado por ser amplamente utilizado e a forma de voltamperograma ser amplamente conhecido. A cada medida usa-se cerca de 20 mL de solução. O potencial aplicado na análise variou -0,926 até 0,426 vs. Hg/HgO/KOH a uma velocidade de 0,05 V s⁻¹.
- 3- Voltametria cíclica a diferentes velocidades (20, 50, 75, 100 e 150 mV s⁻¹) para analisar o comportamento dos materiais frente à eletro-oxidação.
- 4- Na sequência experimental inicial, a solução foi borbulhada com N₂. Para remover o N₂ não adsorvido sobre a superfície da Pt, borbulhou-se O₂ até que fosse obtido sinal voltamperométrico estável.
- 5- Em seguida foi iniciado a voltametria de varredura linear (LSR) na velocidade de 5 mV s⁻¹ e 1 mV s⁻¹. Posteriormente, retornou a análise para a Voltametria Cíclica até que o sinal fosse estável. Na sequência, adicionou-se 81 μ L de metanol, afim de analisar o comportamento dos materiais frente à eletro-oxidação de metanol.
- 6- Finalmente, com o intuito de testar a evolução de hidrogênio dos materiais foram descartados os procedimentos anteriores e uma nova deposição da tinta catalítica foi realizada no carbono vítreo. Realizou um branco voltamperométrico em solução de KOH 1 mol L⁻¹ e por fim, realizou-se as curvas de evolução de H₂ (HER).

Figura 20 - Modelo da célula de três eletrodos



Fonte: próprio autor

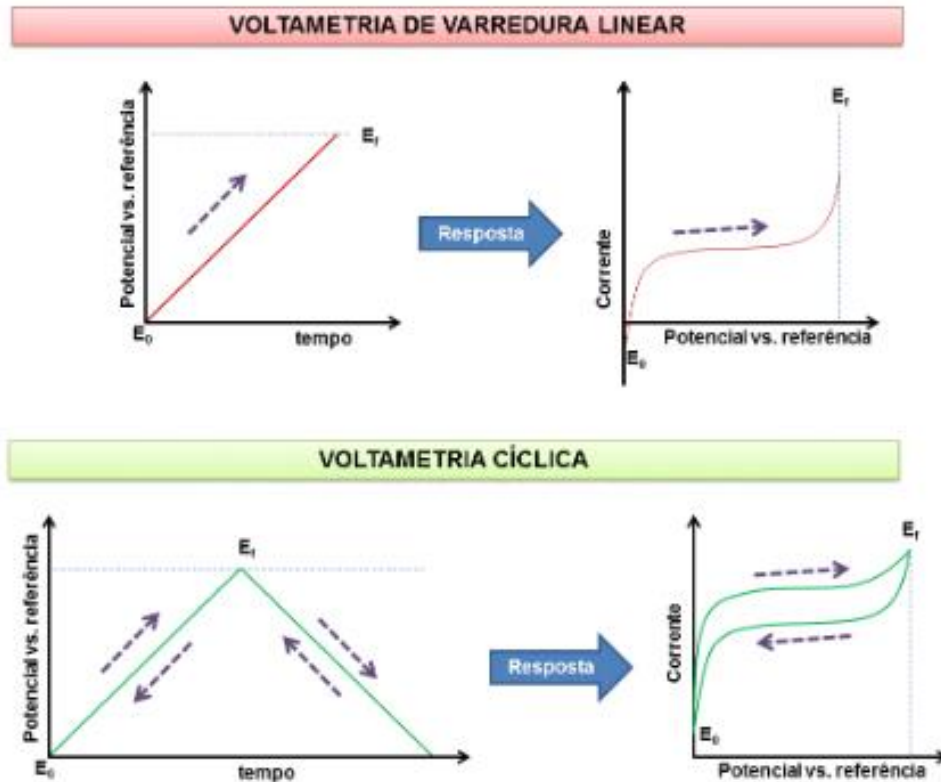
6.2.1. Técnicas analíticas para caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores

As técnicas analíticas empregadas no presente trabalho na célula de vidro de três eletrodos foram a voltametria cíclica e a voltametria de varredura linear. Essas técnicas têm características potenciodinâmicas, em que o potencial do eletrodo de trabalho varia de forma linear em relação ao eletrodo de referência, variando desde um potencial inicial E_0 até um potencial final E_f . A Figura 21 expõem um perfil de curva para cada um dos métodos.

As medições de voltametria de varredura linear podem ser conduzidas em qualquer direção, abrangendo potenciais mais altos (anódicos) e potenciais mais baixos (catódicos). Na voltametria cíclica, as varreduras são realizadas ciclicamente em ambas as direções, variando entre os limites do potencial inicial (E_0) e do potencial final (E_f). Ao longo deste processo, a corrente elétrica é rastreada em relação ao potencial sob controle do equipamento, produzindo um voltamograma (corrente vs. potencial) representado na Figura 21.

A velocidade de varredura, que denota a mudança no potencial ao longo do tempo, constitui um parâmetro fundamental na análise eletroquímica. Os processos de oxidação/redução são discernidos através de um aumento na corrente ou do surgimento de picos nos voltamogramas. Esta corrente pode ser correlacionada com a velocidade das reações eletroquímicas e com a manifestação de limitações de transporte, significadas pelas correntes limites.

Figura 21 - Curva potencial-tempo de uma voltametria de varredura linear (VL) e cíclica (VC) e de voltamograma obtido após aplicação de um perfil de potencial de VL e VC



Fonte: Adaptado de Frota Junior, Elcio Ferreira (2015)

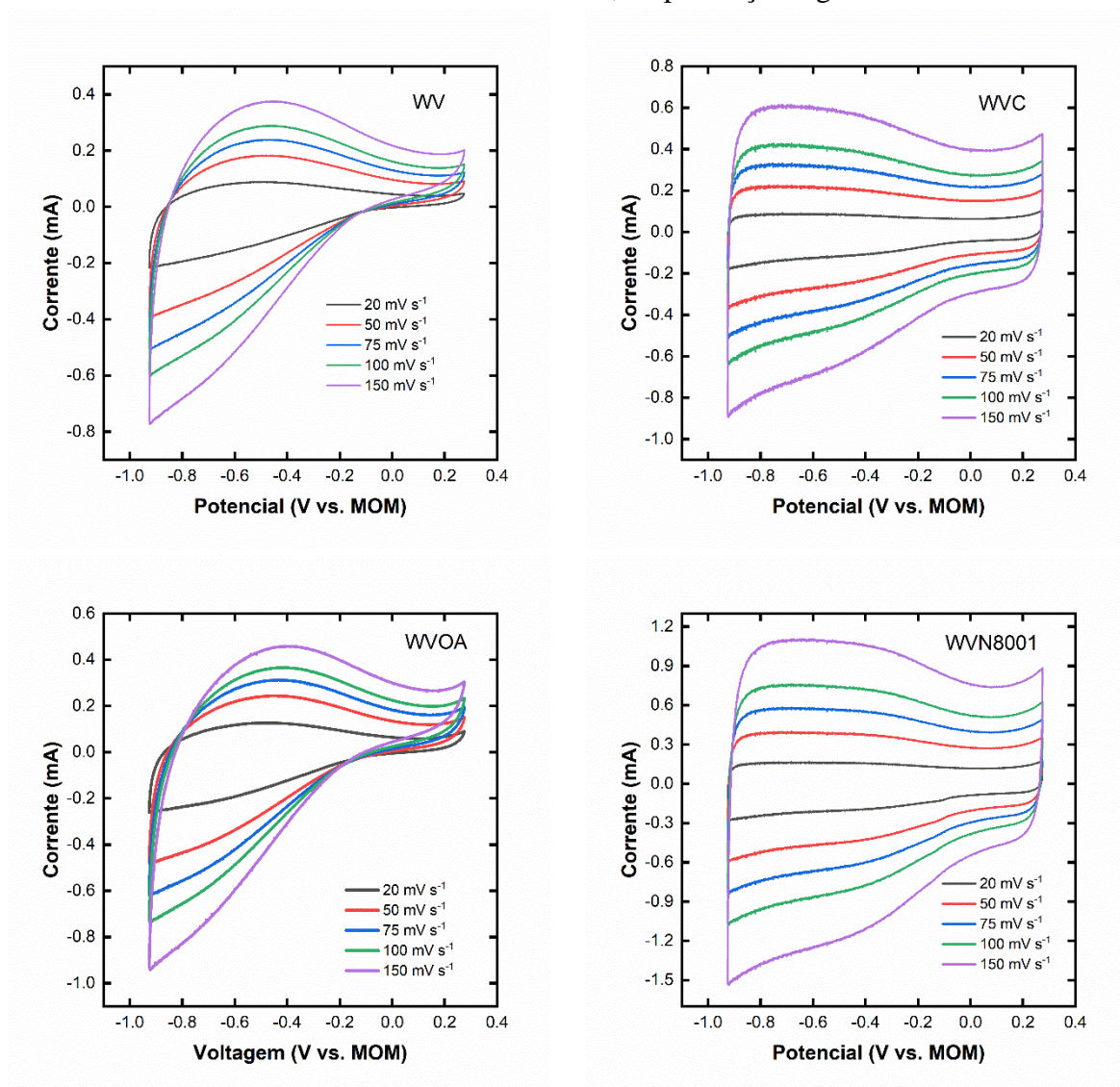
Alternativamente, este tipo de medição pode ser realizado invertendo as variáveis, ou seja, controlando a variação da corrente enquanto monitora o potencial referente ao eletrodo de referência. Nesses casos, a corrente é meticulosamente ajustada, seguindo um padrão semelhante ao ilustrado na Figura 21. Esta abordagem é útil na elucidação de mecanismos de adsorção (Heineman, W. R.; Kissinger, P. T. 1996).

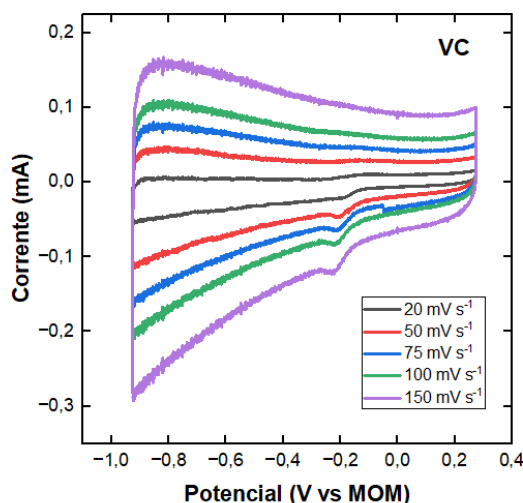
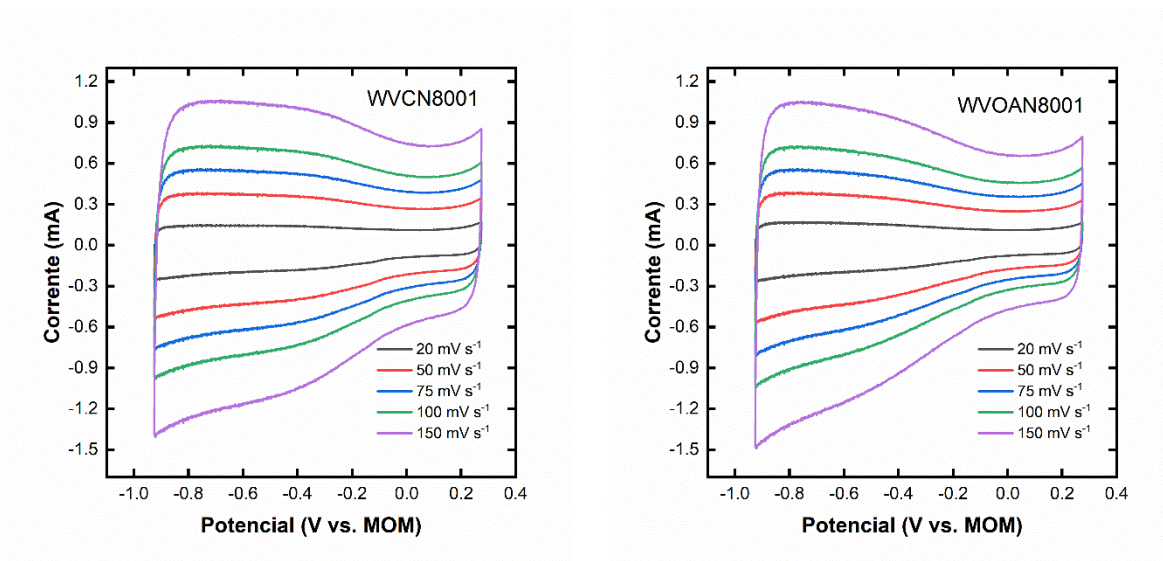
7. Resultados e Discussões

7.1 - Desempenho eletroquímico dos eletrocatalisadores

A análise inicial realizada nos materiais considerados neste estudo envolve avaliações voltamperométricas em atmosfera de nitrogênio (N_2). Os voltamperogramas correspondentes são apresentados na Figura 22 para diferentes velocidades de varredura.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura da amostra WV e seus derivados WVC, WVN800:1, WVCN800:1, WVOAN800:1, WVOA e VC em solução eletrolítica de KOH a 1 mol/L, na presença de gás N_2





Fonte: próprio autor

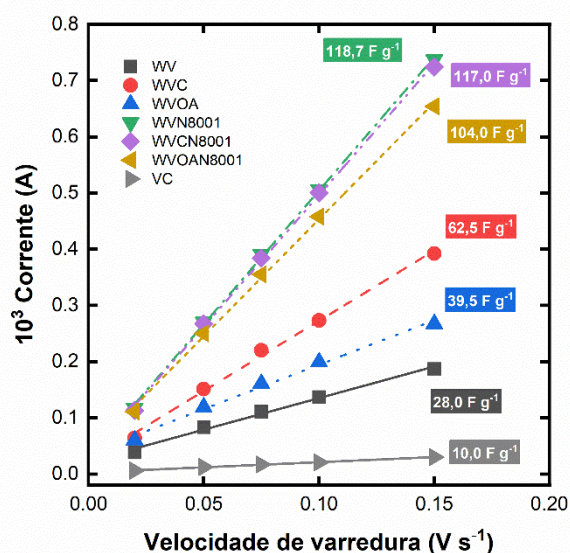
Notavelmente, todos os materiais exibem comportamento predominantemente capacitivo, com um incremento na corrente correspondente à aceleração na velocidade de varredura, indicativo de correntes capacitivas elevadas (P. Ratajczak et al., 2019). No entanto, é importante notar que a amostra original de carbono ativado apresenta um perfil mais distorcido quando comparada aos perfis relativamente “retangulares” dos outros materiais.

Os resultados das análises físico-químicas (não apresentados neste trabalho) mostram que o carvão, após o tratamento oxidativo com ácido nítrico, praticamente não apresentou variação na área superficial. No entanto, a funcionalidade ácido se incrementou de forma notável. Por outro lado, o processo de grafitação (WVC) trouxe uma redução na área ativa e na funcionalização. Finalmente, os processos de tratamento mediante amina trouxe também

uma diminuição na área superficial, porém, com um incremento na funcionalização do carvão, especialmente grupos funcionais básicos associados a nitrogênio pirrólico, piridínico ou grafítico. Os tratamentos térmicos direcionaram o material para um estado mais grafítico, caracterizado pela condensação de anéis aromáticos e subsequente alinhamento do sistema π dentro dos planos de grafeno (M.J. Prauchner et al., 2005). A presença de micro/mesoporosidade aumentada na estrutura dificulta o acesso do eletrólito a toda a superfície do carvão, levando a maiores limitações na transferência de massa para os processos redox que ocorrem na superfície do carvão. Este efeito, aliado à influência dos grupos funcionais, que introduzem pseudocapacitância associada a processos redox (decorrentes de reações de transferência de carga envolvendo os grupos funcionais), é responsável pelos perfis distintos de voltametria cíclica (T.-H. Wu et al., 2018) (A. Ilnicka et al., 2021) (L. Zhang et al., 2018). A Tabela

Em alguns casos, os perfis se assemelham muito, com a presença de sinais de pseudocapacitância atribuídos à contribuição de grupos funcionais no carvão, mesmo após tratamentos térmicos. A Figura 23 ilustra a determinação da capacidade para cada um dos materiais. Nesta avaliação, focaremos na corrente próxima de aproximadamente 0,1 V vs. MOM, faixa onde a influência da pseudocapacitância é mínima.

Figura 23 - Curva da corrente vs. velocidade de varredura para os diferentes materiais para estimação da capacitância

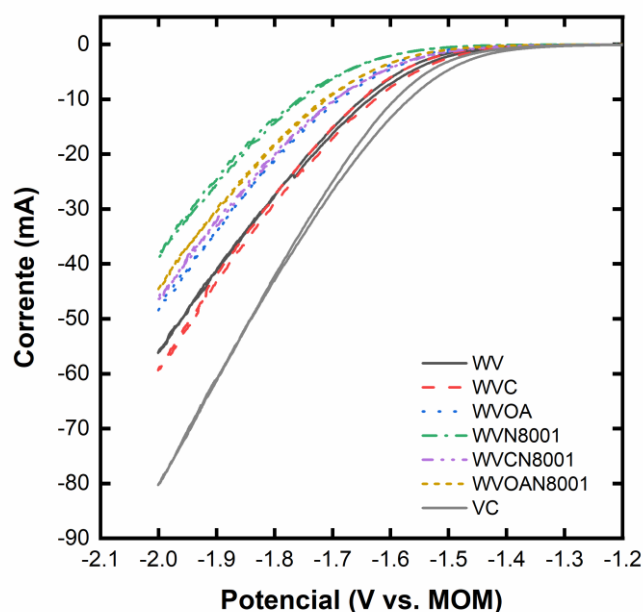


Fonte: próprio autor

A basicidade elevada do carbono, decorrente da incorporação de grupos nitrogenados (B. Li et al., 2015) (M.S. Shafeeyan et al., 2010), leva ao aumento da capacitância (A. Inicka et al., 2021) (L. Sun et al., 2012). Isso ocorre devido ao aumento da condutividade e à contribuição adicional da pseudocapacitância. Dependendo dos resultados, a introdução de funcionalidades nitrogenadas em altas temperaturas influencia significativamente o aumento da capacitância. Este aumento pode desempenhar um papel fundamental na melhoria do desempenho eletroquímico do material, expandindo a área superficial eletroquimicamente ativa (H. Shi, 1996).

A próxima análise a ser realizada nas diversas amostras de carvão investigadas neste estudo envolve o exame dos perfis voltamperométricos associados à reação de evolução do hidrogênio. Na Figura 24 podemos observar os voltamperogramas distintos para os carvões ativados.

Figura 24 – Curvas de desprendimento de hidrogênio para os diferentes materiais propostos em KOH 1 mol L⁻¹



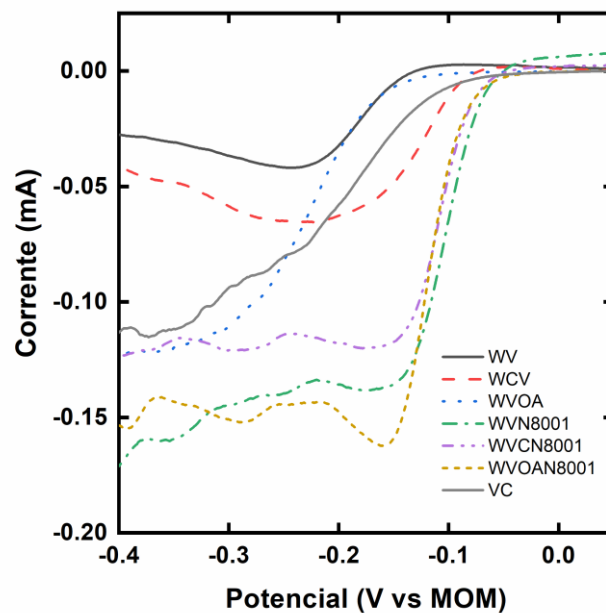
Fonte: próprio autor

A Figura 24 ilustra que a produção de hidrogênio inicia em potenciais aproximadamente de -1.4 V vs. MOM, com valores levemente inferiores para os materiais submetidos a tratamentos térmicos e aminação, o que seria um primeiro indicativo de prejuízo ao processo de desprendimento de hidrogênio por parte deste tipo de materiais. Por outro lado, em termos de

densidades de corrente, fica evidente que o carbono Vulcan é o material mais adequado, com correntes até 33% superiores ao melhor carvão ativado. Uma possível razão disto é o elevado grau de microporosidade existente nestes carvões, com áreas superficiais acima de 1000 m²/g comparados ao carbono Vulcan, cuja área superficial é de 250 m²/g. A elevada área superficial é associada a uma elevada microporosidade dos materiais propostos, e dado que a reação de desprendimento de hidrogênio vem acompanhada da geração de bolhas deste gás, é possível que parte destas fiquem retidas na microestrutura do material de forma a inativar uma importante fração da superfície disponível. No caso do carbono Vulcan, a fração de microporos é muito menor, o que poderia facilitar e favorecer a reação de desprendimento de hidrogênio.

A Figura 25, por outro lado, apresenta as curvas de redução de oxigênio dissolvido para os diferentes materiais, processo de interesse na aplicação destes materiais para células a combustível.

Figura 25 – Curvas de redução do oxigênio dissolvido para os diferentes materiais propostos em KOH 1 mol L⁻¹



Fonte: próprio autor

Como pode ser observado, diferentemente das curvas de desprendimento de hidrogênio, é visível o efeito promotor da atividade do carvão ativado que apresenta a dopagem com nitrogênio do material. Por se tratar de um processo em que o reagente se encontra dissolvido na fase aquosa e o produto é a própria água, não existe a limitação de formação de bolhas

gasosas dentro da estrutura do carbono, ficando mais evidentes os efeitos benéficos que têm a dopagem com nitrogênio sobre a eletroatividade do processo de redução de oxigênio. No tratamento por aminação, inserem-se grupos nitrogenados nas formas pirrólícas e piridínicas, fundamentalmente (resultados derivados de análises de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X), o que altera a estrutura eletrônica do carbono, especialmente os elétrons disponíveis na nuvem π , trazendo uma melhora no desempenho para redução de oxigênio. Este resultado é muito importante, já que postula a dopagem com nitrogênio como um elemento de melhora na busca de catalisadores mais baratos e abundantes para sua aplicação em eletrolisadores e células a combustível.

8. Conclusões

Os carvões ativados (CAs) possuem qualidades intrigantes que os tornam atraentes para uso como eletrocatalisadores. Eles revelam excelente condutividade elétrica, resiliência química e mecânica robusta e a capacidade de adaptar facilmente a morfologia dos poros e a composição química da superfície para atender aplicações específicas. Notavelmente, os CAs funcionalizados com nitrogênio foram identificados como exibindo eficiência eletrocatalítica superior.

O objetivo principal deste estudo foi avaliar a adequação dos CAs funcionalizados com N como eletrocatalisadores em importantes reações eletroquímicas, nomeadamente a reação de evolução de hidrogênio (HER) e reação de redução de oxigênio (ORR). Para conseguir isso, as amostras analisadas continham grupos funcionais nitrogenados introduzidos nas superfícies de três tipos diferentes de CAs através de tratamento térmico sob atmosfera de NH_3 , processo conhecido como tratamento de amoxidação.

Os resultados sugerem que CAs contendo nitrogênio aromático exibem maior eficiência eletrocatalítica, manifestando-se como um potencial inicial mais baixo e uma corrente de limiar mais alta. Pode-se observar esses resultados na reação de redução do oxigênio, em que os materiais dopados apresentaram satisfatório desempenho. Contudo, os CAs contendo nitrogênio não foram eficientes para promover a evolução do Hidrogênio (H_2).

9. Referências

ABE, I. Eletrólise de Água Alcalina. In: Transportadores de Energia e Sistemas de Conversão. UNESCO–Enciclopédia de Sistemas de Suporte à Vida: Chiba, Japão, 2009; Volume 1.

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA (IEA, 2022).

ALDABÓ, R. Célula combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era. Artiber, 2004.

BELENKY, M.; GRAHAM, P.; LANGLEY, C.; DRAZEN, E. “GERAÇÃO DE EMISSÕES NEGATIVAS, O papel das estratégias de remoção natural e tecnológica de dióxido de carbono,” Climate Advisers, 2018.

BEZERRA, F. D. Hidrogênio Verde: nasce um gigante no setor de energia. Caderno Setorial ETENE, v. 6, n. 212, p. 1-13, 2021.

BORETTI, A. White is the color of hydrogen from concentrated solar energy and thermochemical water splitting cycles. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, n° 39, pp. 20790-20791, 2021.

BROWN, T. L. et al. Química: A ciência central, 9ª Ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil Ltda, 2005.

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

CARMONA, B. S.; KASSAI, J. R. A matriz energética brasileira: uma análise perante a NDC e o ODS7. In: Anais...São Paulo: EAC/FEA/USP, 2019.

CÉSAR, A. DA S. et al. Hydrogen productive chain in Brazil: An analysis of the competitiveness' drivers. *Journal of Cleaner Production*, v. 207, p. 751-763, 2019.

CHENG, J. J.; TIMILSINA, G. R. Status and barriers of advanced biofuel technologies: a review. *Renewable Energy*, v. 36, n. 12, p. 3541-3549, 2011.

DA SILVA, I. A. Hidrogênio: Combustível do Futuro. *Ensaio e Ciência: C. Biológicas, Agrárias e da Saúde*, v. 20, n. 2, p. 122-126, 2016.

DHILLON, R. S.; WUEHLISCH, G. V. Mitigation of global warming through renewable biomass. *Biomass and Bioenergy*, v. 48, p. 75-89, 2013.

DODDS, P. E.; STAFFELL, I.; HAWKES, A. D.; LI, F.; GRUNEWALD, P.; MCDOWALL, W.; EKINS, P.; Hydrogen and fuel technologies for heating: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, Reino Unido, v. 40, p. 2065 – 2083, 2015.

EDP - Energias de Portugal. [Online]. Available: <https://www.edp.com/pt-pt/historiasedp/cores-do-hidrogenio>.

ELLIOT, D. Tidal Energy. In: BOYLE, G. (Edit.). *Renewable Energy: power for a sustainable future*, Ed. Oxford University Press, 2004.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE, 2022).

FERREIRA, M. A. Utilização de fontes de energia renováveis para a produção de hidrogênio. Instituto Politécnico de Coimbra, 2022.

FROTA JUNIOR, E. F. Desenvolvimento de uma célula a combustível de glicerol direto em meio alcalino. Dissertação (Mestrado em Química)—Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, L. M.; CORREA, D. F.; RYAN, S.; JENSEN, P. D.; PRATT, S.; SCHENK, P. M. Integrated biodiesel and biogas production from microalgae: towards a sustainable closed loop through nutrient recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.82, p.1137-1148, 2018.

GUARDABASSI, P. M. Sustentabilidade da biomassa como fonte de energia perspectivas para países em desenvolvimento. 2006. 123p. Tese (Mestrado) – Energia. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

GUPTA, R. B. *Hydrogen Fuel - Production, Transport and Storage*. ISBN 978-1- 4200-4575-8. USA: CRC Press, 2009.

HEINEMAN, W. R.; KISSINGER, P. T. In *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*; Kissinger, P. T.; Heineman, W. R., Eds.; New York, NY, USA, pp. 127–140, 1996.

HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D.L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, v. 139, p. 244–260, 2009.

HONG, X.; THAORE, V. B.; KARIMI, I. A.; FAROOQ, S.; WANG, X.; USADI, A. K.; CHAPMAN, B. R.; JOHNSON, R. A. "Techno-enviro-economic analyses of hydrogen supply chains with an ASEAN case study," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, nº 65, pp. 32914-32928, 2021.

ILNICKA, A.; SKORUPSKA, M.; SZKODA, M.; ZARACH, Z.; KAMEDULSKI, P.; ZIELINSKI, W.; LUKASZEWICZ, J.P. Combined effect of nitrogen-doped functional groups and porosity of porous carbons on electrochemical performance of supercapacitors. *Sci. Rep.*, vol. 11, 18387, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97932-x>.

IRENA. Renewable Capacity Statistics 2021.

JOPEK, A. G. Hydrogen Production by Electrolysis. Wiley-VCH, 2015.

KOCHANEK, E. The Energy Transition in the Visegrad Group Countries, *Energies*, 14, 2212, 2021. <https://doi.org/10.3390/en14082212>

KONG, L.; LI, L.; LIU, C.; MA, P.; BIAN, Y.; MA, T. Techno-economic analysis of hydrogen energy for renewable energy power smoothing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 2847-2861, 2021.

KUO, P.C.; ILLATHUKANDY, B.; WU, W.; CHANG, J. S. Energy, exergy, and environmental analyses of renewable hydrogen production through plasma gasification of microalgal biomass. *Energy*, 223, 120025, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120025>.

LEITE, P. B.; OLIVEIRA, D. Q.; CAMELO, N. J.; SAAVEDRA, O. R. Estudo do Potencial para Geração de Energia Elétrica a partir de Fonte Maremotriz. 8th Latin-American Congress: Electricity Generation and Transmission, 2009.

LEITE, R. C. DE C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. *Revista Novos Estudos*. - CEBRAP, n.78, pp. 15-21, 2007.

LI, B.; SUN, X.; SU, D. Calibration of the basic strength of the nitrogen groups on the nanostructured carbon materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 6691–6694, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4CP05765A>.

LU, Y.; KHAN, Z. A.; ALVAREZ-ALVARADO, M. S.; ZHANG, Y.; HUANG, Z.; IMRAN, M. A critical review of sustainable energy policies for the promotion of renewable energy sources. *Sustainability (Switzerland)*, 12(12), 1–30, 2020. <https://doi.org/10.3390/su12125078>.

MIDILLI, A. Green hydrogen energy system: A policy on reducing petroleum-based global unrest. *International Journal of Global Warming*, v. 10, n. 1-3, p. 354-370, 2016.

NETTO, D. B. A água do oceano queima? ou O mar como fonte de energia. Rio de Janeiro, 87 slides, color. COPPE/UFRJ -Seminário de Combustão e Energia, 2009. Disponível em: <https://slideplayer.com.br/slide/9835621/>.

NEWBOROUGH, M.; COOLEY, G. "Developments in the global hydrogen market: The spectrum of hydrogen colours," Fuel Cells Bulletin, vol. 2020, nº 11, pp. 16-22, 2020.

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

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A.; A comparative overview of hydrogen production processes. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.67, p. 597 – 611, 2017.

PARKINSON, B.; PATZSCHKE, C. F.; NIKOLIS, D.; RAMAN, S.; HELLGARDT, K. Molten salt bubble columns for low-carbon hydrogen from CH₄ pyrolysis: Mass transfer and carbon formation mechanisms. Chemical Engineering Journal, vol. 417, p. 127407, 2021.

PINET, R. R.. Essential Invitation To Oceanography. Burlington: Jones And Bartlett Learning, 2012. 481 p. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=lgDiZMRnUrYC>.

PRAUCHNER, M.J.; PASA, V.M.D.; MOLHALLEM, N.D.S.; OTANI, C.; OTANI, S.; PARDINI, L.C. Structural evolution of Eucalyptus tar pitch-based carbons during carbonization, Biomass and Bioenergy. 28, 53–61, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.05.004>.

RATAJCZAK, P.; SUSS, M.E.; KAASIK, F.; BÉGUIN, F. Carbon electrodes for capacitive technologies, Energy Storage Mater. 16, 126–145, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.04.031>.

REUß, M.; DIMOS, P.; ALINE, L.; GRUBE, T.; ROBINIUS, M.; STOLTEN, D. (2021). Hydrogen R RIFKIN, Jeremy. A economia do hidrogênio. São Paulo: M. Books, 2003.

SÁ, L. R.; CAMMAROTA, M. C.; FERREIRA-LEITÃO, V. S. Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia - aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros. Química Nova, v. 37, p. 857-867, 2014.

SADIK-ZADA, E. R. Political Economy of Green Hydrogen Rollout: A Global Perspective. Sustainability, v. 13, n. 23, 13464, 2021. <https://doi.org/10.3390/su132313464>.

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

Si/BDD anodes. Part 1: Electrochemical oxidation. RSC Advances, v. 10, n. 62, p. 37695–37706, 2020b.

SANTOS, J. E. L. et al. parte 2. Cathodic hydrogen production by simultaneous oxidation of methyl red and 2,4-dichlorophenoxyacetate in aqueous solutions using PbO₂, Sb-doped SnO₂ and Si/BDD anodes. Part 2: Hydrogen production. RSC Advances, v. 10, n. 62, p. 37947–37955, 2020a.

SHAFEEYAN, M.S.; DAUD, W.M.A.W.; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 89, 143–151, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>.

SHI, H. Activated carbons and double layer capacitance, Electrochim. Acta. 41 1633–1639, 1996. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00416-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00416-5).

SILVA, B. “capitalverde” 30 07 2020. [Online]. Available: <https://eco.sapo.pt/2020/07/30/do-cinzento-ao-verde-passando-pelo-azul-porque-temo-hidrogenio-tantas-cores/>.

SILVEIRA, J. José Luz Silveira - Sustainable Hydrogen Production Processes - Energy, Economic and Ecological Issues. Energy Department GOSE, UNESP, 2017.

SUN, L.; WANG, L.; TIAN, C.; TAN, T.; XIE, Y.; SHI, K.; LI, M.; FU, H. Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage, RSC Adv. 2, 4498, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2ra01367c>.

TAVARES, W. M. Produção de eletricidade a partir de energia maremotriz. Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados, 2005.

TRASATTI, S. Eletrólise da água: Quem primeiro? J. Eletroanal. Chem., 476, 90–91, 1999. [CruzRef]

URSÚA, A.; GANDÍA, L. M.; SANCHIS, P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. Proceedings Of The IEEE, New York, 2012.

VEIGA, L. E. T. Hidrogénio Verde e sua implementação no Sistema Elétrico Nacional, 2022.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 757-767, 2009.

WU, T.-H.; CHANG, C.-T.; WANG, C.-C.; PARWAIZ, S.; LAI, C.-C.; CHEN, Y.-Z.; LU, S.-Y.; CHUEH, Y.-L. Few-Layer Graphene Sheet-Passivated Porous Silicon Toward Excellent Electrochemical Double-Layer Supercapacitor Electrode, *Nanoscale Res. Lett.* 13, 242, 2018. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2646-7>.

ZHANG, L.; XU, L.; ZHANG, Y.; ZHOU, X.; ZHANG, L.; YASIN, A.; WANG, L.; ZHI, K. Facile synthesis of bio-based nitrogen- and oxygen-doped porous carbon derived from cotton for supercapacitors, *RSC Adv.* 8, 3869–3877, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7RA11475C>.

ZINI, G. P. T. *Solar Based Hydrogen Energy Systems - Science and Tecnology for the Hydrogen Ecconomy*. Springer, 2012.