


Produção de hidrogênio: A futura base do setor energético

 <https://doi.org/10.56238/sevened2024.004-009>

Hariel Abreu Pereira

Ana Carolina Miranda Magalhães

João José de Moura Vieira

William Magalhães Barcellos

Auzuir Ripardo de Alexandria

RESUMO

Este capítulo explora, de forma abrangente, as Tecnologias de Produção do Hidrogênio, reconhecendo-as como um conjunto de técnicas-chave que desempenham um papel crucial na geração do vetor energético fundamental para o futuro do setor energético. A crescente importância dessas tecnologias é evidente, especialmente diante da imperativa necessidade de cumprir as metas climáticas estabelecidas no Acordo de Paris. Nesse contexto, o estudo apresenta uma classificação detalhada dos Métodos de Produção de Hidrogênio, levando em consideração três parâmetros fundamentais: a Fonte de Energia Primária utilizada, o Processo Físico/Químico empregado e o Substrato consumido no processo. Essa abordagem revelou a existência de onze métodos de produção distintos, os quais foram agrupados e identificados através de um "Arco-Íris do Hidrogênio". Em cada uma das cores desse arco-íris, exploramos os principais aspectos de relevância, aprofundando o conhecimento nessa área.

Palavras-chave: Produção de Hidrogênio, Arco-Íris do Hidrogênio, Hidrogênio Verde.

1 INTRODUÇÃO

Desde a Segunda Revolução Industrial, datada da segunda metade do século XIX e caracterizada pelos adventos tecnológicos das Máquinas a Vapor e dos Motores a Combustão Interna (MCIs), ambos consumidores de combustíveis fósseis para a execução de tarefas que possibilitaram a evolução da sociedade, tem sido notório o expressivo aumento das emissões de Gases do Efeito Estufa (GEEs) na atmosfera.

Nesse contexto, os GEEs são gases como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nítrico (N_2O), que absorvem a radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre e a irradiam, mantendo a atmosfera aquecida. Vale ressaltar que o Efeito Estufa é um fenômeno natural e essencial para o desenvolvimento e manutenção da vida no planeta Terra.

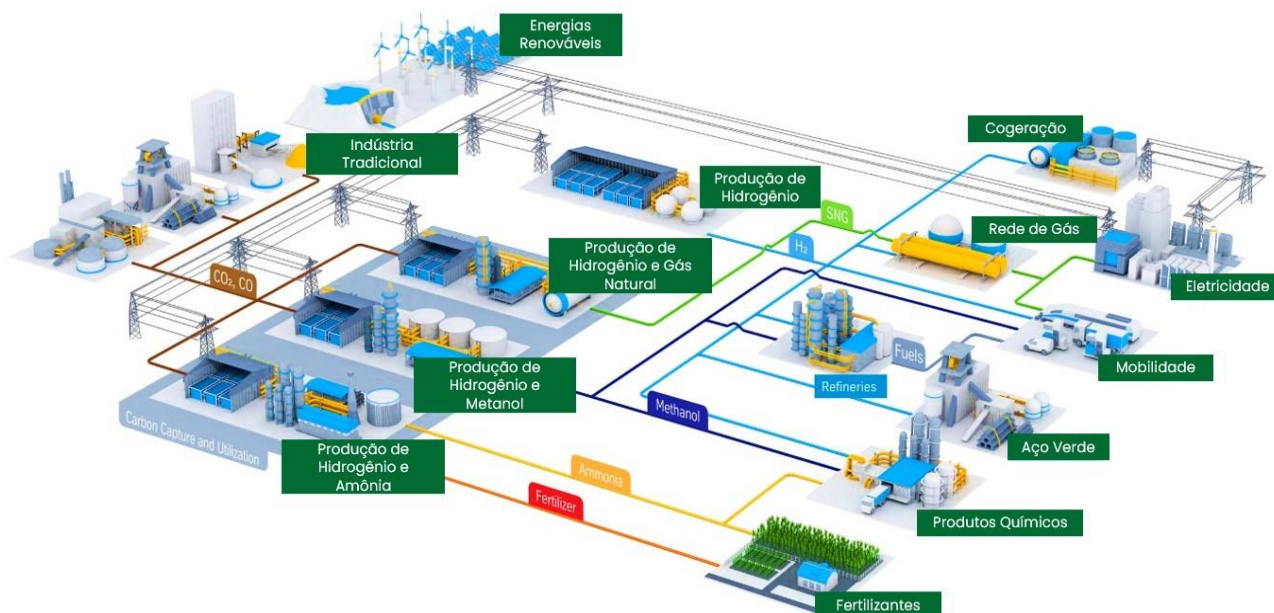
No entanto, a utilização de combustíveis fósseis, bem como outros fatores antropológicos, a exemplo do desmatamento e da criação de gado, têm elevado a concentração atmosférica dos GEEs. Na era pré-industrial, o CO_2 possuía uma concentração média de 280 partes por milhão (ppm) (ARTAXO, 2014), passando para 410 ppm segundo o Sexto Relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC, do inglês *Intergovernmental Panel on Climate Change*) (GULEV et al., 2021), que menciona ainda concentrações médias de 1866 partes por bilhão (ppb) de CH_4 e 332 ppb de N_2O , indicadores que confirmam, inequivocadamente, a influência das atividades humanas nas condições climáticas do planeta.

Então, diversas conferências climáticas de importância global têm sido realizadas periodicamente, desde a década de 70, com destaque para o Acordo de Paris, em 2015, que estabeleceu uma abordagem para ação climática, a partir de metas claras de redução dos perfis de emissões de GEEs para cada país, com o objetivo de deter o Aquecimento Global no limite máximo de $2\text{ }^\circ\text{C}$ acima dos níveis pré-industriais, além de empenhar esforços para limitar em $1,5\text{ }^\circ\text{C}$, considerando que isso teria um efeito significativo na redução dos riscos e impactos da mudança climática.

Desse modo, o Hidrogênio emerge como uma alternativa aos combustíveis fósseis, visto que, em sua forma molecular (H_2), é um gás incolor e inodoro, com densidade de $0,08987\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a $0\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 bar, e poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) de $141.880,0\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $119.960\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

A baixa densidade aliada ao alto teor energético conferem ao Hidrogênio uma vasta gama de aplicações ainda pouco exploradas na economia global, tais como: Agricultura, com a produção de fertilizantes a partir da Amônia; Indústria Química, com utilização direta, a exemplo de processos com hidrogenação e aliada à produção de metanol para a aplicação em combustíveis e em aço; Mobilidade Urbana, com o abastecimento direto em Veículos com Células a Combustível (FCEVs, do inglês *Fuel Cell Electric Vehicles*) e com a produção de combustíveis sintéticos, como o Querosene de Aviação (QAV); Reeletrificação, com o uso de turbinas a gás e células a combustível. O rol de aplicações do Hidrogênio é ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Cadeia de Valor do Hidrogênio e suas Aplicações na Economia



Fonte: Adaptado de Thyssenkrupp (2023).

Em vista disso, pode-se afirmar que o Hidrogênio possui utilizações similares ao petróleo e seus derivados, podendo então, atuar como vetor energético no contexto de uma economia global descarbonizada, sobretudo com a queda nos custos nivelados (LCOE, do inglês *Levelized Cost of Energy*) das fontes de Energias Renováveis, que conseguem competir, em termos de custo, com combustíveis fósseis, mas ainda necessitam de formas mais eficientes de armazenamento e distribuição, encontrando no Hidrogênio uma solução promissora para a consolidação como principal alternativa energética.

No entanto, apesar de muito abundante, já que compõe 75% em massa e 90% em número de mols do universo, a maior parte do Hidrogênio só é encontrado em outros compostos, a exemplo da água (H₂O). Por isso, o Hidrogênio não é considerado uma fonte de energia. Então, para possibilitar a utilização do Hidrogênio pela sociedade, é necessário entender o conjunto de técnicas, dispositivos e conhecimentos que possibilitam o seu uso como vetor da Transição Energética Global, compreendendo toda a cadeia tecnológica, isto é, Produção, Armazenamento, Distribuição e Uso Final. Assim, neste capítulo, serão abordados os diversos métodos de produção do Hidrogênio nas seções subsequentes, ressaltando a tecnologia envolvida em cada método, seus níveis de aplicação e de emissões de Gases do Efeito Estufa.

2 CADEIA PRODUTIVA DE HIDROGÊNIO

Atualmente, há uma grande diversidade de formas para produzir o gás hidrogênio, em virtude da diversidade de compostos que contêm átomos de hidrogênio, bem como das diversas fontes de energia primária que podem ser utilizadas para extrair esses átomos e sintetizar o H₂. Essa ampla





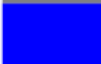







variedade de rotas tecnológicas na cadeia produtiva será explorada nesta seção, em que serão discutidos os principais Métodos de Produção de Hidrogênio. Em uma análise inicial, é importante enfatizar que um “Método de Produção de Hidrogênio” é composto por cinco aspectos principais, a saber:

- a) **Fonte de Energia primária consumida:** Pode possuir natureza renovável ou não, além de diferentes perfis de emissões de CO₂ e de outros GEEs;
- b) **Processo Químico/Físico empregado:** Pode variar desde métodos tradicionais, como a Reforma a Vapor, até abordagens altamente inovadoras, como a Bioeletrohidrogênese;
- c) **Substrato:** Pode variar desde compostos de cadeia longa, como óleos ou hidrocarbonetos, a compostos diatômicos como a água (H₂O), em que a principal função é de ceder prótons para a formação do H₂;
- d) **Emissões:** Pode variar em níveis altos, baixos, nulos e até negativos, isto é, quando um método produtivo atua como sumidouro de carbono;
- e) **Coprodutos:** Pode incluir substâncias comuns, como gás oxigênio, além de compostos complexos e até perigosos, a exemplo rejeitos nucleares.

Assim, com o objetivo de facilitar a compreensão dos diferentes Métodos de Produção de Hidrogênio, a comunidade científica desenvolveu uma nomenclatura associando cada método a uma cor, resultando no popularmente conhecido “Arco-Íris do Hidrogênio”. É importante observar que, devido ao nível de inovação de muitas das técnicas utilizadas na produção de hidrogênio, ainda não existe um consenso universal sobre as cores associadas a cada método, variando de acordo com o autor e/ou a localidade.

Neste contexto, a Tabela 1 apresenta onze métodos distintos do “Arco-Íris do Hidrogênio”, cada um associado a uma cor e detalhado quanto aos cinco aspectos principais envolvidos. Essas informações foram compiladas a partir de dados da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) e de artigos científicos recentes, além do perfil de emissão de CO₂ associado a cada método.

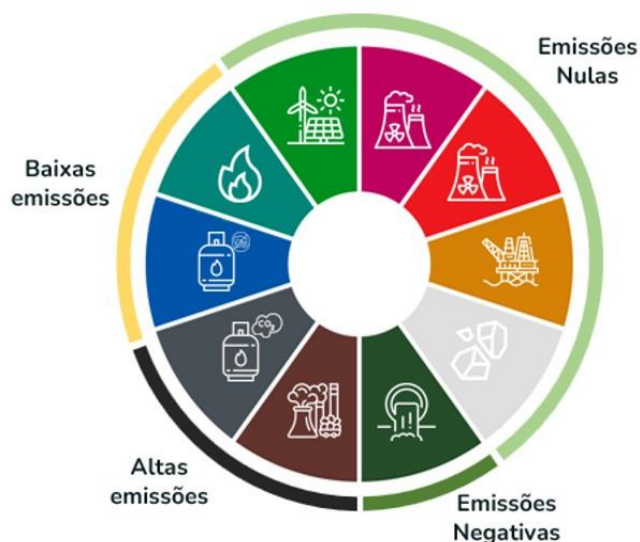
Tabela 1 – Métodos de Produção do Hidrogênio: Aspectos Principais

Cor	Energia Primária	Processo	Substrato	Emissões	Coprodutos
	Térmica (Com emissões)	Gaseificação	Carvão Mineral	Alto	CO, Alcatrão, Amônia e etc
	Gás Natural sem CCUS	Reforma a Vapor	Gás Natural	Alto	CO, CO ₂
	Gás Natural com CCUS	Reforma a Vapor	Gás Natural	Baixo	CO, CO ₂
	Térmica (Sem emissões)	Pirólise	Gás Natural	Baixo	Negro de fumo
	Energias Renováveis	Eletrólise	Água Ultrapura	Nulo	Gás Oxigênio
	Energia Nuclear - Elétrica	Eletrólise	Água Ultrapura	Nulo	Gás Oxigênio
	Energia Nuclear - Térmica	Separação Catalítica	Água ou Metano	Nulo	Rejeitos nucleares
	Não há (Espontâneo)	Mecanismo Biológico	Hidrocarbonetos	Nulo	Não há
	Não há (Natural)	Craqueamento Hidráulico	Água Pressurizada	Nulo	Não há
	Energia da Biomassa	Mecanismo Biológico	Matéria Orgânica	Negativo	CO ₂ e Biofilme

Fonte: Elaborado pelo autor.

Há diversos critérios técnicos, econômicos, sociais e ambientais que devem ser avaliados em cada Método de Produção do Hidrogênio, a exemplo dos Custos de Aquisição (CAPEX, do inglês *Capital Expenditure*), dos custos de Operação e Manutenção (O&M), entre outros. Essa variedade de pontos de análise engrandece as Tecnologias do Hidrogênio para além de fatores puramente técnico-científicos, elevando a discussão para a aplicação real. Nesse contexto, a Figura 2 divide o Arco-Íris do Hidrogênio com relação ao Perfil de Emissões, em que é possível observar a predominância do desenvolvimento científico em métodos de produção com perfil de emissões líquidas nulo/negativo, a exemplo do Hidrogênio Verde e do Hidrogênio Musgo.

Figura 2 – Arco-Íris do Hidrogênio: Perfis de Emissão



Fonte: Elaborado pelo autor.

3 GASEIFICAÇÃO

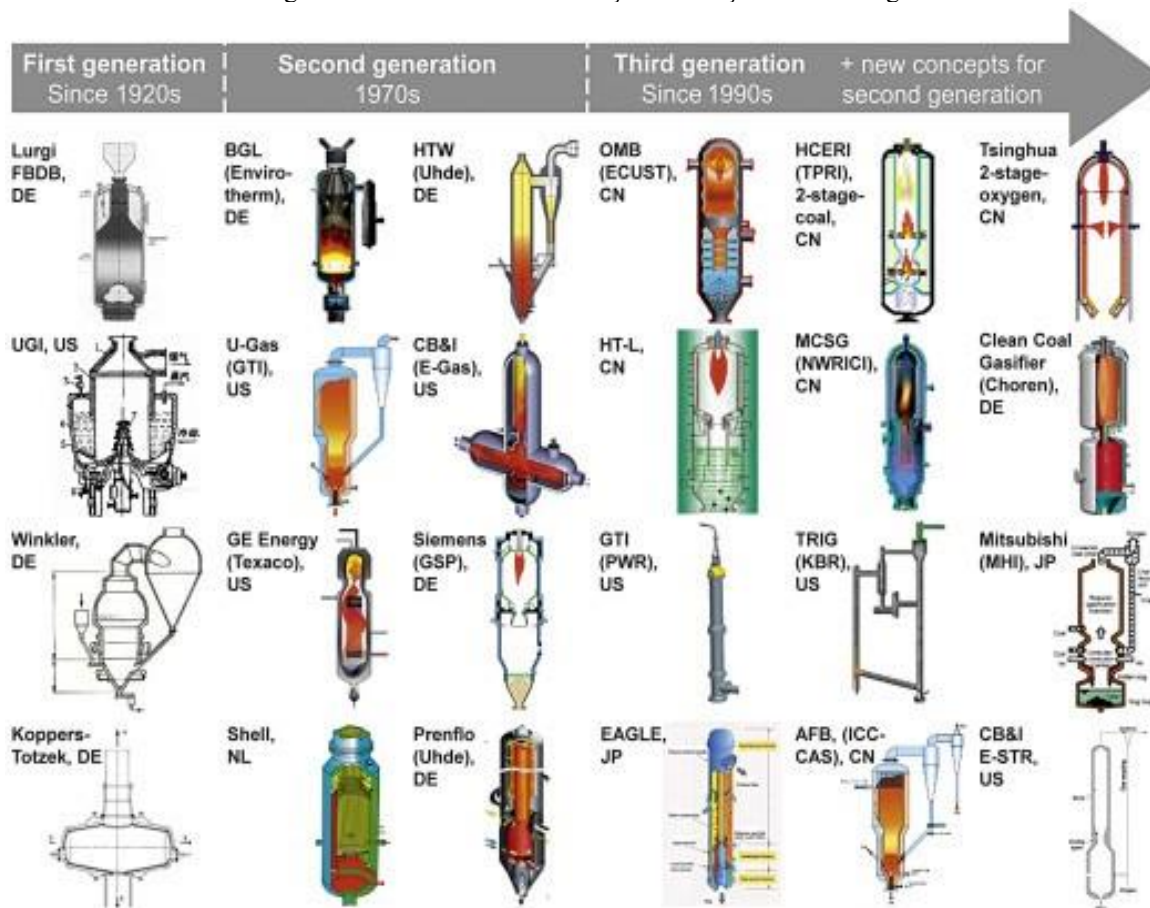
Analisando a Tabela 1, observa-se primeiramente o Hidrogênio Marrom, que é obtido a partir da Gaseificação, isto é, um processo termoquímico criado no século XIX, que envolve a decomposição térmica do carvão em ambiente com oxigênio ausente ou controlado, utilizando Energia Térmica proveniente de fontes com alto nível de emissões de CO₂ para a formação do gás de síntese. Nesse contexto, os reatores de Gaseificação são uma tecnologia consolidada, subdivididos em diversos tipos, como ilustra a Figura 3.

O termo gás de síntese refere-se à mistura entre Monóxido de Carbono (CO), Dióxido de Carbono (CO₂) e Hidrogênio (H₂), ou seja, o Hidrogênio foi produzido com altas emissões diretas do processo de gaseificação do substrato (carvão mineral) e indiretas na geração da energia utilizada no processo. Vale ressaltar que, para alguns autores e organizações, há uma subdivisão entre Hidrogênio Marrom e Hidrogênio Preto, em que são utilizados hulha e antracito como substratos, respectivamente.

Em síntese, o Hidrogênio Marrom configura-se como uma opção extremamente poluente, com perfil de emissão estimado entre 18 e 20 kg_{CO2eq} (Quilograma de CO₂ equivalente) por quilograma de Hidrogênio produzido, mas, devido aos baixos custos associados e à maturidade tecnológica, 20% de todo o Hidrogênio produzido no planeta, em 2020, utilizou este método.

(International Renewable Energy Agency, 2022)

Figura 3 – Reatores de Gaseificação: Evolução da Tecnologia



Fonte: Adaptado de Wolfersdorf e Meyer (2017).

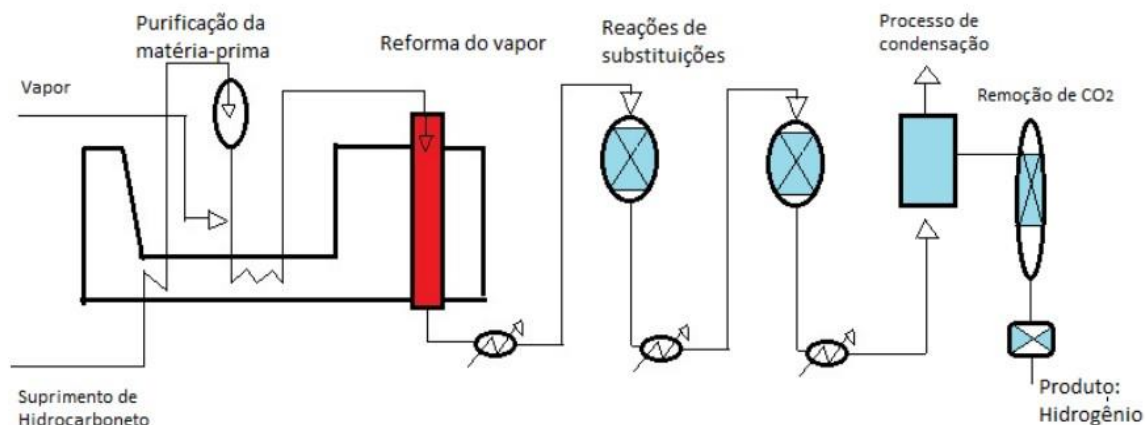
4 REFORMA A VAPOR

De acordo com a Tabela 1, tanto o Hidrogênio Cinza quanto o Hidrogênio Azul são obtidos por meio da Reforma a Vapor do Gás Natural, uma técnica utilizada para converter hidrocarbonetos em gás de síntese. Essa técnica envolve o aquecimento dos hidrocarbonetos, a exemplo do Gás Natural, em um ambiente com vapor de água superaquecido, o que provoca a quebra das ligações dos hidrocarbonetos em compostos menores, incluindo o gás Hidrogênio. É importante destacar que a Reforma a Vapor é um processo catalítico que utiliza o Gás Natural não apenas como substrato, mas também como fonte de energia primária para aquecimento da água e do reator. Em outras palavras, durante o processo, o Gás Natural é utilizado tanto como matéria-prima para a produção do gás de síntese quanto como fonte de energia para promover as reações químicas necessárias.

Dessa forma, tanto a Reforma a Vapor quanto a Gaseificação são processos termoquímicos que envolvem reações químicas para a produção de gás de síntese. No entanto, as técnicas de conversão são distintas: a Reforma a Vapor utiliza hidrocarbonetos como matéria-prima, enquanto a Gaseificação utiliza biomassa, carvão ou resíduos como matéria-prima. A Figura 4 ilustra o processo de Reforma a Vapor para a produção de Hidrogênio. Em vista disso, é notória a proximidade dos Métodos de Produção de Hidrogênio Cinza e Azul, empregando o mesmo processo químico/físico (Reforma a

Vapor) e o mesmo substrato (Gás Natural), porém a diferença entre as duas metodologias consiste na Fonte de Energia Primária.

Figura 4 – Reforma a Vapor: Diagrama de Fluxo do processo aplicado à produção de Hidrogênio



Fonte: Ribeiro (2011).

No caso do Hidrogênio Cinza, é utilizado Gás Natural sem Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS, do inglês *Capture Carbon Utilization and Storage*), ou seja, os GEEs resultantes do processo são liberados na atmosfera, ocasionando em um perfil de emissões alto para o Hidrogênio Cinza, estimado entre 9 e 11 $\text{kg}_{\text{CO}_2\text{eq}}$ por quilograma de Hidrogênio produzido. (International Renewable Energy Agency, 2022)

Já no Hidrogênio Azul, é empregado Gás Natural com CCUS, ou seja, os GEEs resultantes do processo são capturados, comprimidos e armazenados em locais geológicos subterrâneos, como reservatórios de petróleo ou de gás esgotados, o que o torna uma opção mais limpa em comparação ao Hidrogênio Cinza, no entanto, ainda é observado um perfil de emissões relevante, estimado entre 4 e 5 $\text{kg}_{\text{CO}_2\text{eq}}$ por quilograma de Hidrogênio produzido. (International Renewable Energy Agency, 2022). Vale ressaltar que, de acordo com dados da Agência Internacional de Energia (IEA, do inglês *International Energy Agency*), em 2019 a produção mundial de Hidrogênio Cinza foi de cerca de 71 milhões de toneladas (Mt), o que representa cerca de 76% da produção mundial total de hidrogênio naquele ano. (International Energy Agency, 2021)

Além disso, é importante destacar a existência de outros processos químicos para a produção de Hidrogênio a partir de Hidrocarbonetos, assim como a Reforma a Vapor, a saber: Oxidação Parcial, Reforma Autotérmica e Reforma Seca, ambas são reações com características e aplicações industriais específicas.

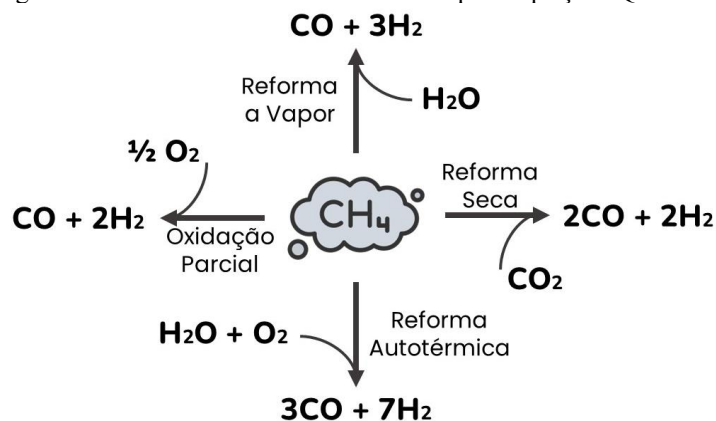
4.1 OXIDAÇÃO PARCIAL, REFORMA AUTOTÉRMICA E REFORMA SECA

Na Oxidação Parcial, o hidrocarboneto (Gás Natural) é misturado com oxigênio em um ambiente de combustão controlada, em vez de vapor de água superaquecido. A reação produz o gás de síntese, contendo uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (CO). Novamente, o hidrogênio pode ser purificado e o CO pode ser convertido em CO₂ por meio da mudança de água-gás (*Water-Gas shift reaction*), essa reação é mais utilizada em processos petroquímicos e na produção de amônia.

Já a Reforma Autotérmica combina as reações de Reforma a Vapor e de Oxidação Parcial em um único reator, utilizando uma mistura de vapor de água e oxigênio. Esse processo é chamado de "autotérmico" porque não requer fonte externa de calor, uma vez que a Oxidação Parcial gera calor suficiente para promover a reforma a vapor, combinando os benefícios da Reforma a Vapor e da Oxidação Parcial, e ideal para aplicações que requerem alta eficiência energética, como na síntese de hidrocarbonetos complexos.

Há ainda a Reforma Seca, em que o hidrocarboneto (Gás Natural) é misturado com CO₂ em altas temperaturas, sem a presença de água, produzindo o gás de síntese sobretudo em situações com disponibilidade de água limitada ou em locais remotos e isolados. Nesse aspecto, é importante destacar que cada reação de conversão de hidrocarbonetos em hidrogênio possui vantagens e desvantagens e a escolha da técnica empregada depende de características específicas em cada aplicação. A Figura 5 resume a equação química de cada reação.

Figura 5 – Reformas de Gás Natural: Principais Equações Químicas



Fonte: Elaborado pelo autor.

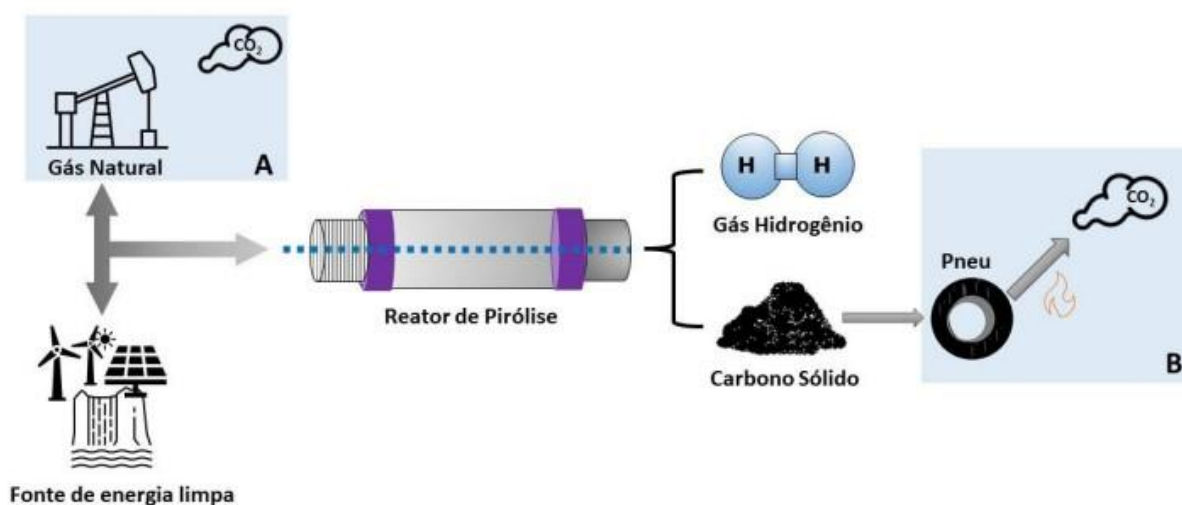
5 PIRÓLISE DE HIDROCARBONETOS

Nos processos químicos supracitados, isto é, Gaseificação e Reformas de Hidrocarbonetos, a produção de Hidrogênio ocorre junto ao gás de síntese. Em vista disso, no contexto da Transição Energética e, conseqüentemente, da busca por vetores energéticos alternativos aos combustíveis fósseis, o Hidrogênio só pode ser considerado uma opção viável quando aliar baixos custos de produção e baixos perfis de emissão de GEEs.

No entanto, apesar do baixo custo, a produção do Hidrogênio associada ao gás de síntese implica, necessariamente, em emissões elevadas de CO₂ e CO, que podem ser atenuadas com CCUS, como é o caso do Hidrogênio Azul. Apesar dessa possibilidade, as técnicas de CCUS representam consumos adicionais de energia, podem apresentar impactos ambientais e só eliminam parcialmente as emissões de gases estufa. Diante disso, o processo de Pirólise de Hidrocarbonetos configura-se como uma boa alternativa para a produção de Hidrogênio livre de CO₂, visto que o subproduto desta técnica é carbono (sólido). No arco-íris ilustrado na Tabela 1, o Hidrogênio Turquesa utiliza a Pirólise aplicada ao Gás Natural, que pode ser obtido também por processos biológicos (biometano).

Nesse contexto, a decomposição térmica do metano, em carbono e hidrogênio, ocorre por meio da pirólise em temperaturas elevadas (1.000 °C a 2.000 °C), resultando em um considerável déficit energético. Para suprir esse consumo, no caso do Hidrogênio Turquesa, é imprescindível o uso de uma fonte energética primária livre de emissões. Analisando o equacionamento químico do Hidrogênio Turquesa, para cada quilo de Metano, são produzidos 250 gramas de Hidrogênio e 750 gramas de carbono sólido, conhecido também como Negro de Fumo, que possui um alto valor agregado devido às suas aplicações industriais. A Figura 6 ilustra o Método de Produção de Hidrogênio Turquesa.

Figura 6 – Hidrogênio Turquesa: Processo e Emissões na cadeia produtiva



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética (2022).

Por fim, cabe destacar que os processos de Pirólise do Gás Natural podem ser realizados de maneiras distintas, a saber: Decomposição Térmica; Decomposição Catalística e Plasma. O desenvolvimento tecnológico destas técnicas é de grande relevância para o estabelecimento do Hidrogênio Turquesa como rota técnica, econômica e ambientalmente viável, visto que o desenvolvimento dos reatores de Pirólise do Metano é recente e ainda não possui aplicação comercial de maneira extensa, contando com poucos testes em escala piloto.

6 ELETRÓLISE DA ÁGUA

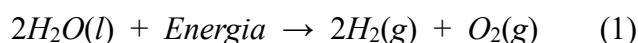
Nas seções precedentes, foram descritos os processos químicos/físicos envolvidos na produção dos Hidrogênios Marrom, Cinza, Azul e Turquesa, nos quais são utilizados combustíveis fósseis como substratos para o fornecimento de elementos de hidrogênio para a composição do gás. Nesses processos, o Gás Natural, constituído sobretudo por CH₄, é utilizado como substrato, isto é, composto químico responsável pela doação dos átomos de Hidrogênio para a composição do H₂. Em vista disso, as reações químicas envolvidas nessas técnicas geralmente resultam em emissões de GEEs, não obtendo, portanto, vantagem ambiental significativa da utilização de Hidrogênio face ao uso direto dos combustíveis fósseis como vetor energético.

Nesse contexto, é importante lembrar que o Hidrogênio compõe 90% dos átomos do Universo, compondo a grande maioria das substâncias químicas, muito além dos Hidrocarbonetos utilizados nas seções anteriores, a água (H₂O) agrega a maior parcela do Hidrogênio no planeta. Além disso, a quebra da molécula de água para a geração do gás hidrogênio não libera GEEs, tendo assim, a principal contribuição ambiental do Hidrogênio como vetor energético. O processo comumente relacionado à quebra da molécula de água é a Eletrólise.

Na Tabela 1, pode-se observar os Hidrogênio Verde e Rosa efetivados pela Eletrólise, ambos com um perfil de emissão nulo. É notório o destaque do Hidrogênio Verde, sobretudo após o Acordo de Paris e conflito Rússia-Ucrânia, que pôs em risco a segurança energética europeia e impulsionou investimentos em Hidrogênio Verde em locais com grande potencial para a produção de Energias Renováveis. No entanto, há pouca visibilidade para o Hidrogênio Rosa, que também possui perfil nulo de emissões, isso ocorre, principalmente, devido ao uso de uma fonte primária de energia do tipo nuclear, que, apesar de não emitir GEEs, possui problemas ambientais relacionados ao uso de materiais radioativos.

A Eletrólise é um processo químico de oxirredução que ocorre quando uma corrente elétrica é passada através de uma solução, onde os eletrólitos são ionizados. Esse fenômeno físico-químico não é espontâneo e requer energia para acontecer. Durante a eletrólise da água, a passagem da corrente elétrica nos eletrodos inertes do cátodo e ânodo resulta na obtenção dos compostos gasosos Hidrogênio e Oxigênio a partir dos compostos moleculares da solução. O termo "eletrólise" vem do grego "elektron", que significa "eletricidade", e "lysis", que significa "quebra". (FELTRE, 2004)

Sendo assim, a reação global do processo de Eletrólise da Água pode ser descrita conforme a Equação 1.



As semirreações de redução e oxidação ocorridas no cátodo e no ânodo, respectivamente, são determinadas pelos eletrólitos presentes na solução aquosa e isso pode resultar em diferentes tipos de Eletrólise da Água, a saber: Alcalina, de Membrana de Troca de Prótons ou de Ânions e de Óxido Sólido.

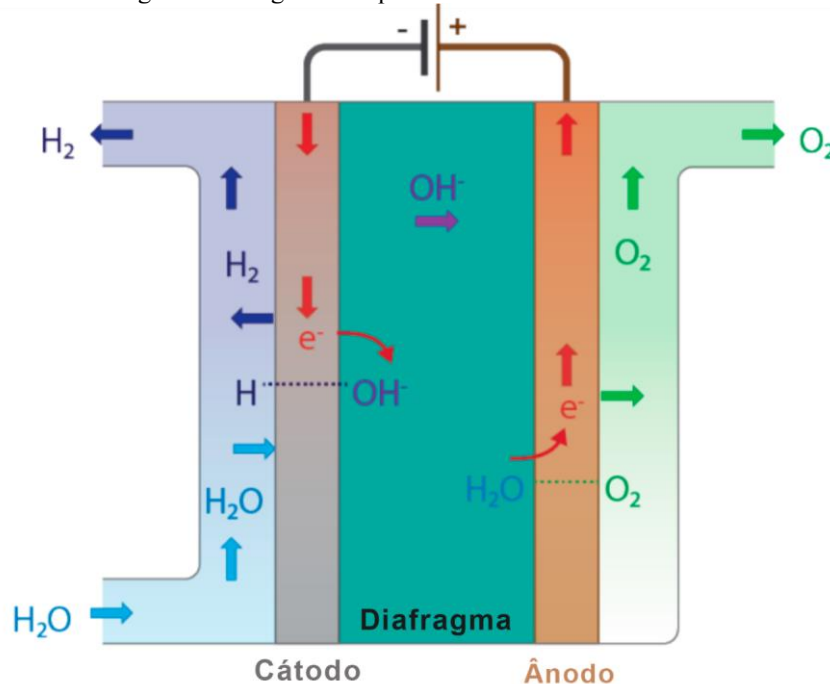
6.1 ELETRÓLISE ALCALINA

Desde a descoberta do fenômeno da eletrólise por Troostwijk e Diemann em 1789, a tecnologia de Eletrólise Alcalina evoluiu significativamente para a produção de hidrogênio em larga escala, chegando a faixas de *megawatts*, e se tornou a tecnologia eletrolítica comercial mais difundida em todo o mundo. A eletrólise alcalina utiliza dois eletrodos, comumente metálicos, imersos em uma solução líquida básica de hidróxido de potássio (KOH) com concentração entre 20 e 30%. Um diafragma separa os dois eletrodos e mantém os gases dos produtos separados para garantir eficiência e segurança.

Dessa forma, as semirreações anódica e catódica estão representadas pelas Equações 2 e 3, e o processo, que ocorre na faixa de 40 °C a 60 °C, está representado na Figura 7, ressaltando também os materiais envolvidos na Eletrólise Alcalina.



Figura 7 – Diagrama Esquemático da Eletrólise Alcalina



Fonte: Adaptado de Gallandat, Romanowicz e Zuttel (2017).

Os eletrolisadores alcalinos (AEC, do inglês *Alkaline Electrolysis Cell*), apesar de terem alcançado um alto nível de desenvolvimento e aplicabilidade, ainda enfrentam alguns problemas que inviabilizam sua aplicação em larga escala no mercado. Dentre esses problemas, destacam-se a faixa de carga parcial baixa, decorrente da difusão cruzada dos gases produzidos através do diafragma, o que reduz a eficiência do eletrolisador ao permitir a difusão de oxigênio no cátodo e hidrogênio no ânodo; a limitação da densidade de corrente, devido às altas perdas ôhmicas através do eletrólito líquido e do diafragma; e a baixa pressão de operação, que resulta da incapacidade de operar em altas pressões com o eletrólito líquido.

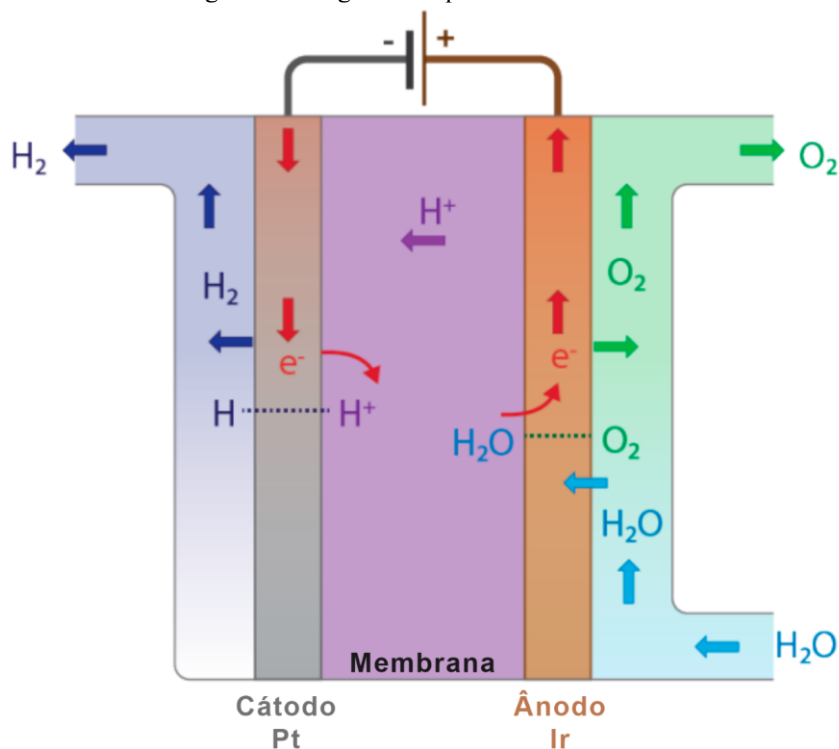
6.2 ELETRÓLISE DE MEMBRANA DE TROCA DE PRÓTONS

O cenário de superação das desvantagens dos eletrolisadores alcalinos mudou quando a General Electric, na década de 1960, desenvolveu o primeiro eletrolisador de água com base em um conceito de eletrólito de polímero sólido. Esse conceito introduziu a membrana de troca de prótons ou membrana de eletrólito de polímero (PEM, do inglês *Proton Exchange Membrane*), composta por uma membrana sólida de poliestireno sulfonado que fornece alta condutividade de prótons, pequena difusão cruzada de gás, design de sistema compacto e operação de alta pressão (CARMO et al., 2013).

Dessa forma, as semirreações anódica e catódica estão representadas pelas Equações 4 e 5, e o processo, que ocorre na faixa de 20 °C a 100 °C, está representado na Figura 8, ressaltando também os materiais envolvidos na Eletrólise PEM.



Figura 8 – Diagrama Esquemático da Eletrólise PEM



Fonte: Adaptado de Gallandat, Romanowicz e Zuttel (2017).

O principal entrave da tecnologia de Eletrólise PEM é o alto custo dos componentes utilizados, sobretudo o cátodo de Platina e o material que compõe a membrana, baseado em Polímero de Ácido Perfluorosufônico. Apesar disso, o contexto mercadológico dos eletrolisadores PEMEC (do inglês *Proton-Exchange Membrane Electrolysis Cell*) vem ganhando bastante notoriedade nos fóruns internacionais de desenvolvimento científico. Com grande aporte financeiro, essa tecnologia deverá predominar no mercado de eletrolisadores nos próximos anos. Algumas empresas já expõem planos de lançar soluções comerciais na faixa dos 100 MW para a produção de hidrogênio no ano de 2023.

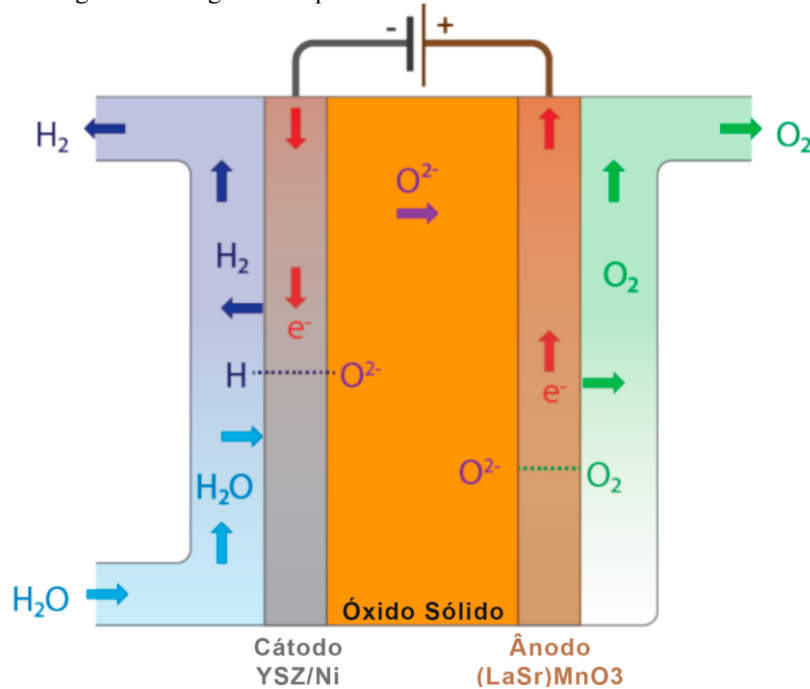
6.3 ELETRÓLISE DE ÓXIDO SÓLIDO

Já a Eletrólise de Óxido Sólido ainda está em estágio pré-comercial, visto que, apesar de possuir a maior eficiência energética entre as tecnologias de eletrólise, além de operações de alta pressão, ainda enfrenta desafios como: corrosão, selagem, ciclo térmico e migração de cromo, demandando a utilização de materiais de maior custo, impossibilitando, por enquanto, a utilização comercial em larga escala de eletrolisadores de Óxido Sólido (SOEC, do inglês *Solid Oxide Electrolysis Cell*). Dessa forma, as semirreações anódica e catódica estão representadas pelas Equações 6 e 7, e o processo está representado na Figura 9, ressaltando também os materiais envolvidos na Eletrólise de Óxido Sólido.





Figura 9 – Diagrama Esquemático da Eletrólise de Óxido Sólido



Fonte: Adaptado de Gallandat, Romanowicz e Zuttel (2017).

O processo químico ocorre com a utilização de vapor de água em temperaturas elevadas, variando entre 500°C e 800°C, o que diferencia essa técnica dos outros tipos de eletrólise discutidos e indica que a aplicação deve estar focada em projetos de larga escala. O eletrólito empregado é a Zircônia estabilizada por Óxido de Trítio (YSZ), que apresenta alta condutividade iônica e estabilidade termoquímica nas temperaturas de operação. Já os eletrodos são compostos de cerâmicas porosas, sendo o cátodo composto de YSZ e Níquel Metálico, e o ânodo, de Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio.

Os eletrolisadores de óxido sólido são dispositivos que podem realizar tanto a conversão de eletricidade em hidrogênio, quanto a conversão de hidrogênio em eletricidade. Essa característica de reversibilidade é uma grande vantagem em relação a outras tecnologias de eletrólise, permitindo que o processo seja ajustado de acordo com a demanda de energia elétrica ou de hidrogênio. Além disso, as SOECs apresentam alta eficiência energética e podem operar em temperaturas elevadas, o que possibilita o uso de diversos tipos de combustíveis para a geração de eletricidade, como biogás e gás natural.

7 MÉTODOS BIOLÓGICOS

Assim como a água e o gás natural (hidrocarbonetos), existem diversos outros compostos com átomos de hidrogênio em sua fórmula química, que podem atuar como doadores em processos de produção do H₂. Entre esses compostos, há um grande destaque para a Matéria Orgânica, visto que sua

composição básica pelas moléculas essenciais, a saber: Carboidratos, Lipídeos e Proteínas, possui um elevado número de átomos de Hidrogênio.

Dessa forma, a Biomassa, quando submetida a determinados processos biológicos, configura o método conhecido como Hidrogênio Musgo ou Bio-Hidrogênio, que possui a grande vantagem de um perfil líquido de emissões negativo, isto é, retira GEEs da atmosfera durante a produção de Hidrogênio, sobretudo quando comparado à ausência da aplicação desses métodos. Além disso, também é comum associar o Bio-Hidrogênio a um menor consumo de energia em relação aos demais processos. Em síntese, há três bioprocessos principais, a saber: Biofotólise, que pode ser direta ou indireta; Fermentação, subdividindo-se em Fotofermentação e Fermentação Escura e Eletrólise Microbiana.

Na Biofotólise Direta, microalgas como algas verdes (*Chlamydomonas reinhardtii*) ou cianobactérias (*Synechocystis*) convertem água em hidrogênio e oxigênio na presença de luz durante a fotossíntese. As microalgas possuem requisitos nutricionais simples e são facilmente cultivadas, também são boas fixadoras de CO₂. Todos esses fatores indicam que a biofotólise direta tem um grande potencial para a produção de Bio-Hidrogênio. No entanto, a biofotólise direta apresenta várias limitações, incluindo alta sensibilidade ao O₂, necessidade de luz e produção da mistura explosiva de H₂-O₂ como resultado do processo. (CAGALITAN; ABUNDO, 2021)

A Biofotólise Indireta difere da Biofotólise Direta no sentido em que a evolução de oxigênio ocorre em uma etapa separada da produção de hidrogênio, eliminando a formação de misturas explosivas. A primeira etapa envolve a fotossíntese de cianobactérias, onde CO₂ e H₂O são convertidos em substâncias orgânicas e oxigênio. Em seguida, ocorre uma reação independente da luz em que os materiais orgânicos da primeira etapa são decompostos pelas cianobactérias em H₂, CO₂ e outros compostos. No entanto, a produção de hidrogênio pela Biofotólise Indireta ainda é bastante baixa e esse processo em várias etapas requer um sistema complexo que frequentemente leva a altos custos de investimento e operacionais. (CAGALITAN; ABUNDO, 2021)

A Fermentação é um processo bioquímico em que microrganismos produzem álcoois, ácidos orgânicos, hidrogênio, gás carbônico e outras substâncias a partir da degradação da matéria orgânica presente em um substrato. Nesse sentido, na Fotofermentação, microrganismos utilizam energia luminosa para converter ácidos orgânicos produzidos durante a fermentação anaeróbia em H₂ e CO₂. Bactérias fotossintetizantes não sulfurosas, como as dos gêneros *Rhodobacter*, *Rhodobium* e *Rhodospseudomonas*, são exemplos de microrganismos capazes de realizar a fotofermentação. Já na Fermentação Escura, bactérias fermentadoras anaeróbias, como as dos gêneros *Clostridia*, *Escherichia*, *Citrobacter* e *Bacillus*, transformam substratos orgânicos em H₂ e CO₂ na ausência de oxigênio e luz. (CAGALITAN; ABUNDO, 2021)

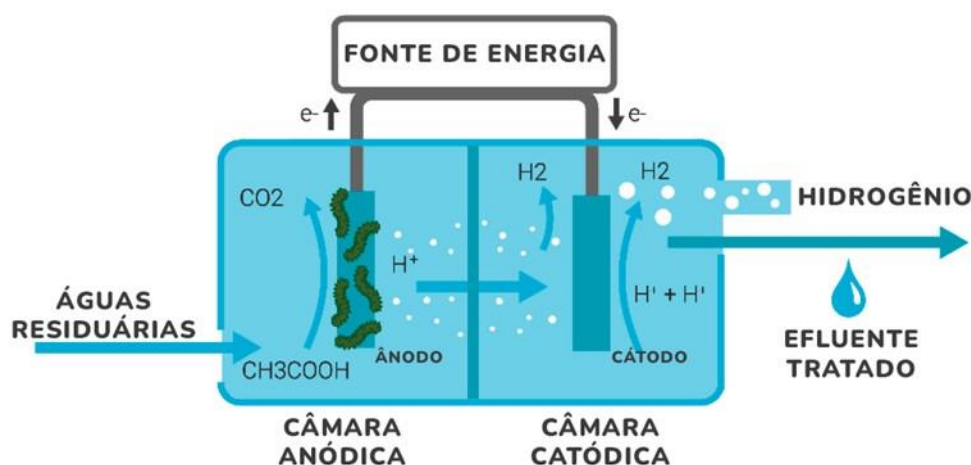
A Eletrólise Microbiana insere-se no ramo das Tecnologias Bioeletroquímicas, isto é, utiliza as reações de oxirredução para a geração de produtos de alto valor, como o hidrogênio. Nesse sentido,

uma Célula de Eletrólise Microbiana (MEC, do inglês *Microbial Electrolysis Cell*) promove tanto a produção do gás hidrogênio quanto a redução da carga orgânica de um substrato. As MECs são dispositivos movidos por meio da digestão anaeróbia de bactérias exoeletrogênicas, isto é, capazes de produzir prótons (H^+) e elétrons (e^-) ao oxidar a matéria orgânica presente em um substrato, alocadas em uma câmara com um eletrodo (ânodo), também chamada de câmara anódica.

Esses elétrons são coletados pelo ânodo e direcionados a outro eletrodo (cátodo), localizado na câmara catódica, por meio de um circuito elétrico externo. No cátodo, os elétrons são combinados com os prótons na ausência de oxigênio, produzindo o gás hidrogênio, esse processo consome uma pequena quantidade de energia elétrica em comparação à eletrólise da água. A Figura 10 ilustra o processo de Eletrólise Microbiana. (LOGAN, 2008)

Embora seja uma alternativa promissora, a produção em larga escala de Hidrogênio Musgo ainda enfrenta desafios, especialmente em relação aos custos operacionais que, atualmente, não são competitivos quando comparados às vias tradicionais de produção do hidrogênio.

Figura 10 – Diagrama Esquemático da Eletrólise Microbiana



Fonte: Adaptado de FUDGE et al. (2021).

No entanto, a biotecnologia pode ser uma aliada para viabilizar os processos associados ao Bio-Hidrogênio, independentemente da via de produção, algumas pesquisas visam aumentar o rendimento e reduzir os custos do processo, incluindo o design dos reatores, a seleção de microrganismos com maior capacidade produtiva e a engenharia genética e metabólica para otimizar as rotas de produção do H_2 . Além disso, a utilização de substratos alternativos, como resíduos urbanos, agrícolas ou industriais, pode ser uma opção interessante para reduzir os custos operacionais do processo.

8 SEPARAÇÃO CATALÍTICA NUCLEAR, TERMÓLISE, FOTOCATÁLISE, CRAQUEAMENTO HIDRÁULICO E OUTROS

Ao analisar a Tabela 1, nota-se a presença de um método denominado Hidrogênio Vermelho, que utiliza o elevado calor proveniente de reatores nucleares para a decomposição térmica de moléculas de água ou de metano (proveniente do Gás Natural ou de mecanismos biológicos, como a Metanogênese). A esse processo dá-se o nome de Separação Catalítica Nuclear. Nesse aspecto, observa-se uma semelhança com o Hidrogênio Turquesa, devido à decomposição térmica de moléculas e à produção de hidrogênio sem a liberação de GEEs, gerando gás oxigênio como subproduto (ao utilizar água como substrato) ou negro de fumo (ao utilizar metano como substrato), assim como na Pirólise dos Hidrocarbonetos.

No entanto, o destaque desse método é a utilização da Energia Nuclear, semelhante ao Hidrogênio Rosa, porém com maior eficiência geral das estações de produção, devido à possibilidade de utilizar o calor residual dos reatores. Entretanto, apesar da maturidade tecnológica de todos os equipamentos envolvidos nessa rota tecnológica, ainda não há projetos piloto, demonstrativos ou mesmo em escala de laboratório, principalmente devido à priorização das Energias Renováveis para a produção de Hidrogênio, devido aos custos competitivos e à possibilidade de acidentes em reatores de fissão nuclear.

Além disso, existem duas formas de produção de Hidrogênio com certo grau de espontaneidade, a saber: Hidrogênio Ouro e Hidrogênio Branco. No caso do Hidrogênio Ouro, não há a necessidade de empregar uma fonte energética primária, uma vez que este surge espontaneamente em reservatórios de petróleo e gás natural esgotados e/ou desativados, devido à ação de microrganismos anaeróbios, que produzem hidrogênio ao digerir os hidrocarbonetos restantes nesses locais. Já o Hidrogênio Branco é conhecido como Hidrogênio Natural, devido à não necessidade de empregar um processo físico/químico, ocorrendo naturalmente em cavernas submersas em rios profundos e no solo. Recentemente, tem sido objeto de pesquisas de levantamento de potencial, verificando sua existência em todos os continentes. No Brasil, há reservas em 6 estados, a saber: Ceará, Goiás, Tocantins, Roraima, Minas Gerais e Bahia, notadamente relacionadas à Bacia do Rio São Francisco, devido ao Craqueamento Hidráulico promovido pelas altas pressões geológicas.

Por fim, há outros processos químicos relacionados, sobretudo ao Hidrogênio Verde, como alternativas à Eletrólise Química tradicional, em virtude do alto consumo energético, da eficiência relativamente baixa e do uso de materiais com alto custo, dessa forma, são destaques estudos em processos de decomposição térmica da molécula de água, isto é, Termólises, e processos catalisados pela presença de luz, isto é, Fotocatálise. Dessa forma, pode-se afirmar que as Tecnologias de Produção de Hidrogênio são bastante diversas, tanto em maturidade tecnológica, quanto em aspectos como o



perfil de emissões, os processos empregados, os substratos utilizados, custo, escala e possibilidades de aplicação.



REFERÊNCIAS

ARTAXO, P. Uma nova era geológica em nosso planeta: o antropoceno? Revista USP, n. 103, p. 13–24, nov. 2014. Disponível em: <<https://www.revistas.usp.br/revusp/article/view/99279>>.

CAGALITAN, D. D. T. F.-D.; ABUNDO, M. L. S. A review of biohydrogen production technology for application towards hydrogen fuel cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 151, p. 111413, 2021.

CARMO, M. et al. A comprehensive review on pem water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, Elsevier, v. 38, n. 12, p. 4901–4934, 2013.

Empresa de Pesquisa Energética. Nota Técnica - Hidrogênio Turquesa. [S.l.], 2022.

FELTRE, R. Química: Química Geral. [S.l.]: Moderna, 2004.

FUDGE, T. et al. Microbial electrolysis cells for decentralised wastewater treatment: The next steps. Water, 2021.

GALLANDAT, N.; ROMANOWICZ, K.; ZUTTEL, A. An analytical model for the electrolyser performance derived from materials parameters. Journal of Power and Energy Engineering, v. 5, p. 34–49, 2017.

GULEV, S. et al. Changing state of the climate system. In: . Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2021. p. 287–422.

International Energy Agency. Tracking Clean Energy Progress 2021. [S.l.], 2021. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/tracking-clean-energy-progress-2021>>.

International Renewable Energy Agency. Geopolitics of the Energy Transformation: The Hydrogen Factor. Abu Dhabi, 2022.

LOGAN, B. E. Microbial fuel cells. Hoboken, NJ: John Wiley Sons, Inc., 2008.

RIBEIRO, C. G. Análise Técnica e Financeira da Produção de Hidrogênio com a Utilização do software HOMER. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pampa, Julho de 2011. Orientação: Jocemar Biasi Parizzi.

THYSSENKRUPP. thyssenkrupp expands production capacities for water electrolysis plants. 2023. <<https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/media/press-releases/thyssenkrupp-expands-production-capacities-for-water-electrolysis-plants>>. Acessado em 9 de abril de 2023.

WOLFERSDORF, C.; MEYER, B. 25 - the current status and future prospects for igcc systems. In: WANG, T.; STIEGEL, G. (Ed.). Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies. Woodhead Publishing, 2017. p. 847–889. ISBN 978-0-08-100167-7. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008100167700024X>>.