

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos
CCET – CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DQ – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Trabalho de Conclusão de Curso

Giovanna de Amorim Grasser

**Desidrogenação do Ácido Fórmico para Produção de
H₂: Desenvolvimento de Catalisadores Heterogêneos**

Dezembro de 2024
São Carlos

Giovanna de Amorim Grasser

**Desidrogenação do Ácido Fórmico para Produção de H₂:
Desenvolvimento de Catalisadores Heterogêneos**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de São Carlos,
para obtenção do título de Bacharel em
Química

Orientador: Elson Longo da Silva

Coorientador: Marcelo Assis

Dezembro 2024

São Carlos



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905
Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 38/2024/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

GIOVANNA DE AMORIM GRASSER

DESIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO PARA PRODUÇÃO DE H₂: DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos - Campus São Carlos

São Carlos, 13 de dezembro de 2024

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Ederson de Aguiar
Membro da Banca 2	Msc. Eduardo Arizono



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 17/12/2024, às 16:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1695743** e o código CRC **57156132**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 1695743

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

Resumo

O trabalho aborda a desidrogenação do ácido fórmico como uma alternativa sustentável para a produção de hidrogênio, destacando o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. O crescente interesse no hidrogênio como vetor energético, aliado à necessidade de reduzir emissões de gases de efeito estufa, posiciona o ácido fórmico como um promissor carregador orgânico de hidrogênio (COLH). Com alto potencial de armazenamento energético e baixa toxicidade, sua desidrogenação seletiva, gerando H₂ e CO₂, é essencial para aplicações em sistemas de energia limpa. A revisão enfatiza os avanços na catálise heterogênea, explorando catalisadores metálicos mono e multimetálicos, além de suportes e aditivos que maximizam eficiência e estabilidade. Catalisadores à base de Pd, ligas metálicas e o uso de suportes e bases de amina mostram-se estratégicos, principalmente quando aliados a abordagens capazes de reduzir custos e aprimorarem o desempenho catalítico. Por fim, a compreensão dos mecanismos reacionais e a integração de materiais sustentáveis apontam para soluções viáveis e alinhadas à transição energética global.

Palavras chaves: desidrogenação; ácido fórmico; catalisadores heterogêneos.

Abstract

The study addresses the dehydrogenation of formic acid as a sustainable alternative for hydrogen production, emphasizing the development of heterogeneous catalysts. The growing interest in hydrogen as an energy carrier, combined with the need to reduce greenhouse gas emissions, positions formic acid as a promising liquid organic hydrogen carrier (LOHC). With high energy storage potential and low toxicity, its selective dehydrogenation, generating H₂ and CO₂, is essential for applications in clean energy systems. The study highlights advancements in heterogeneous catalysis, exploring mono- and multimetallic catalysts, as well as supports and additives that enhance efficiency and stability. Catalysts based on Pd, metal alloys, and the use of supports and amine bases are shown to be strategic, especially when combined with approaches that reduce costs and improve catalytic performance. Finally, the understanding of reaction mechanisms and the integration of sustainable materials point to viable solutions aligned with the global energy transition.

Keywords: dehydrogenation; formic acid; heterogeneous catalysts.

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação da classificação dos tipos de H₂ produzidos com base na matéria-prima utilizada no processo produtivo.

Figura 2 – Representação da tendência de crescimento de hidrogênio de baixa emissão de 2021 a 2030, evidenciando a origem por fontes renováveis ou combustíveis fósseis.

Figura 3 – Panorama dos diferentes produtos derivados da redução eletroquímica de CO₂.

Figura 4 – Representação do uso do ácido fórmico, na qual em um processo de desidrogenação (DAF) podemos ver a aplicação do H₂ gerado, assim como temos a aplicação direta do AF como combustível, e por fim, também é evidenciado o uso do H₂ e CO₂ gerado formando ácido fórmico, e conseqüentemente um sistema livre de CO₂.

Figura 5 – Mecanismo reacional proposto para a desidrogenação do ácido fórmico, utilizando Pd/C como catalisador.

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Exemplos de catalisadores baseados em nanopartículas metálicas para o processo de desidrogenação do ácido fórmico.

Tabela 2 – Exemplos de catalisadores multimetálicos para o processo de desidrogenação do ácido fórmico.

Lista de Siglas e Abreviações

AF – Ácido Fórmico

FS – Formiato de Sódio

DAF – Desidrogenação do Ácido Fórmico

COLH – Carregador Orgânico Líquido de Hidrogênio

DOE – Departamento de Energia dos EUA

rGO – Óxido de Grafeno reduzido

NPs – Nanopartículas

M – Metais

TOF – Frequência de ciclos

Sumário

Resumo	3
Abstract.....	4
Lista de Figuras.....	5
Lista de Tabelas	6
Lista de Siglas e Abreviações	7
1. Introdução.....	9
2. Revisão da Literatura.....	15
2.1. Ácido Fórmico.....	15
2.2. Catalisadores heterogêneos	18
2.2.1. Catalisadores monometálicos	18
2.2.2. Catalisadores multimetálicos	23
2.2.3. Materiais auxiliares: suportes e aditivos	25
2.3. Mecanismo reacional	26
3. Considerações finais	28
Referências Bibliográficas	29

1. Introdução

O crescimento contínuo da população mundial, a expansão das áreas urbanas, e os padrões de vida têm contribuído diretamente para o aumento constante da demanda por energia, refletindo-se no crescimento do consumo e nas emissões de CO₂ associadas ao seu uso (Solakidou et al., 2023; X. Wang et al., 2018). Segundo estimativas, os combustíveis fósseis correspondem a 85% da produção mundial de energia, evidenciando sua predominância no setor energético (In Partnership with Statistical Review of World Energy 2023 | 72 Nd Edition, n.d.) Entretanto, nas últimas décadas, os poluentes emitidos pela queima de derivados de combustíveis fósseis, como petróleo, gás natural e querosene, atingiram níveis alarmantes, agravando as preocupações ambientais. Em 2023, as emissões de CO₂ aumentaram 1,1% em comparação a 2022, representando um acréscimo de 410 milhões de toneladas, ocasionando um impacto negativo na saúde humana e nas economias nacionais (International Energy Agency I. CO2 Emissions in 2023.; 2023.).

Diante desse cenário, a mitigação das mudanças climáticas e o desenvolvimento sustentável tornaram-se prioridades globais. Nesse contexto, as nações estão incentivando o desenvolvimento de tecnologias focadas na geração de energia a partir de fontes mais limpas. A Organização das Nações Unidas (ONU), por meio dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), destaca a importância de transformar o cenário energético global. O ODS 7 enfatiza o acesso universal a uma energia confiável, sustentável e acessível, com a meta de aumentar significativamente a participação de fontes renováveis na matriz energética global até 2030, complementando esse esforço, o ODS 9 propõe a modernização e reabilitação das indústrias, incentivando a adoção de tecnologias e processos industriais mais limpos e ambientalmente responsáveis, promovendo um desenvolvimento econômico alinhado à sustentabilidade (*Pacto Global - ODS e Agenda 2030*, n.d.). Em paralelo, o World Energy Investments estimou que em 2023, para cada US\$ 1 gasto em usinas de energia de combustíveis fósseis, US\$ 1,7 foi destinado à energia renovável (*World Energy Investment 2023*, n.d.), demonstrando uma mudança gradual nas prioridades energéticas globais. Sem o desenvolvimento contínuo de tecnologias de energia limpa, as taxas de emissão de gases de efeito estufa poderiam ser cada vez maiores. O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC)

declara que o uso de combustíveis fósseis deve ser reduzido gradualmente, sendo as fontes renováveis responsáveis por ocupar 80% do setor energético até 2050, a fim de evitar mudanças climáticas catastróficas (Navlani-García et al., 2019a).

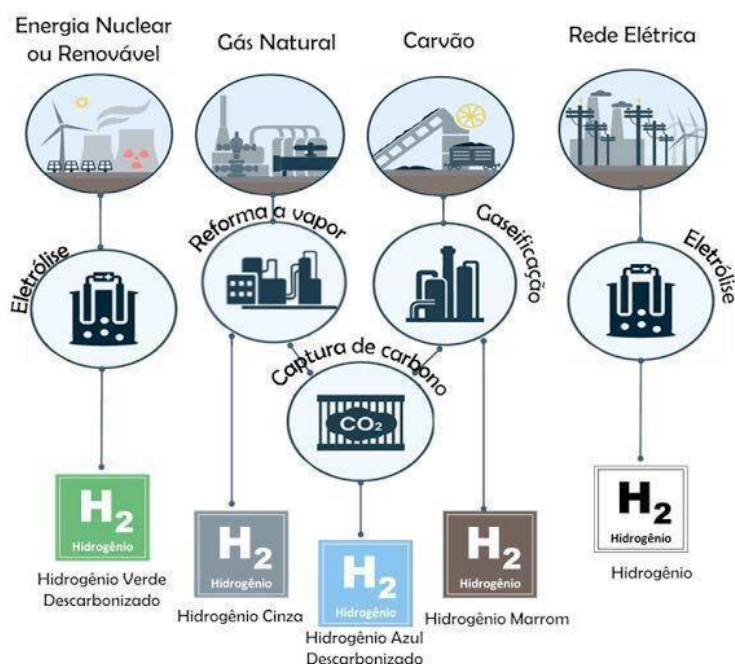
Avanços significativos têm sido alcançados no desenvolvimento de recursos energéticos sustentáveis e ambientalmente benignos (Younas et al., 2022). Entre as fontes de energia renováveis são comumente aplicadas a energia eólica e a solar, que têm despertado grande interesse da comunidade científica devido ao seu potencial de aplicação em larga escala. Apesar disso, tais fontes ainda enfrentam limitações consideráveis, principalmente aos seus elevados custos de implementação e a barreiras técnicas encontradas em determinados países, principalmente relacionadas a condições climáticas (Nguyen & Kakinaka, 2019).

Nesse contexto, o hidrogênio molecular desponta como um elemento central para o avanço da energia sustentável. Ele possui um papel estratégico devido a suas propriedades como vetor energético e versatilidade de aplicação, ao contribuir para o desenvolvimento energético global, promovendo segurança energética e eficiência na utilização. O hidrogênio oferece uma gama de aplicações relevantes, como transporte de energia — por exemplo, em células de combustível utilizadas em veículos elétricos (Arsad et al., 2022), geração de energia em larga escala e armazenamento energético (Modu et al., 2023). Quando comparado aos combustíveis fósseis, como petróleo, gás natural e carvão, o hidrogênio apresenta uma eficiência de conversão de energia significativamente maior por unidade de massa, alcançando 120 MJ/kg (Usman, 2022). Essa característica o posiciona como uma alternativa promissora e estratégica para atender às demandas energéticas globais de maneira sustentável e eficiente.

O hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes recursos, matérias-primas, vias e tecnologias, características que determinam a classificação do tipo de hidrogênio. O hidrogênio cinza é produzido por fontes fósseis e emite grandes quantidades de CO₂, sendo o mais poluente, o hidrogênio azul também é obtido de combustíveis fósseis, mas utiliza tecnologias de captura e armazenamento de carbono para reduzir as emissões, já o hidrogênio verde é o mais sustentável, produzido por fontes renováveis, como a eletrólise da água com energia limpa,

sem emissões de CO₂. Uma representação referente as fontes e classificação do H₂ produzido pode ser vista a seguir (**Figura 1**)(Dawood et al., 2020; Ziviani Fernandes et al., 2023).

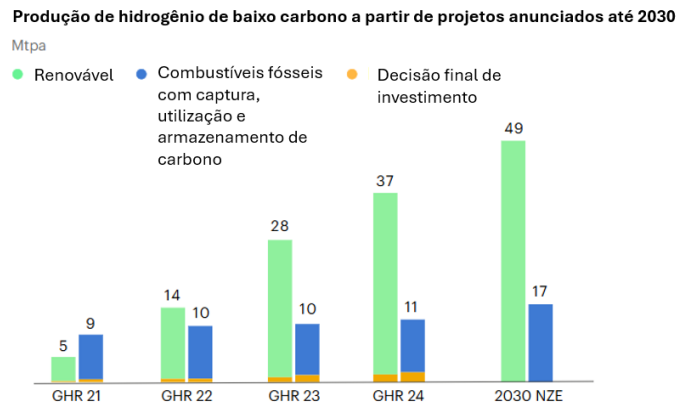
Figura 1 – Representação da classificação dos tipos de H₂ produzidos com base na matéria-prima utilizada no processo produtivo.



Fonte: Adaptado de Investment Tax Credits for Hydrogen Storage (Resources for the Future, 2020)

A demanda por H₂ atingiu 98 milhões de toneladas em 2023, com previsão de aumento para 100 milhões de toneladas em 2024 (Hydrogen Demand - Global Hydrogen Review 2024, n.d.). Esse crescimento é impulsionado por sua capacidade de atuar como um vetor energético em redes descentralizadas, conectando geradores de energia a usuários finais em aplicações móveis, como transporte rodoviário para pequenos e grandes veículos, marítimo e aéreo (Grasemann & Laurenczy, 2012a). A seguir, podemos observar a tendência de do crescimento do hidrogênio de baixa emissão, sendo eles aqueles que apresentam tecnologias de captura de carbono, ou provenientes de fontes renováveis, como o hidrogênio verde, branco ou azul (**Figura 2**).

Figura 2 - Representação da tendência de crescimento de hidrogênio de baixa emissão de 2021 a 2030, evidenciando a origem por fontes renováveis ou combustíveis fósseis.



Fonte: Adaptado de Hydrogen Demand - Global Hydrogen Review 2024

Apesar de seu grande potencial, o armazenamento do hidrogênio ainda representa um dos principais desafios para sua utilização ampla, especialmente em aplicações móveis (B. Wang et al., 2022a). Sua baixa densidade em condições ambientais ($0,0824 \text{ kg/m}^3$) dificulta o armazenamento eficiente e econômico, especialmente em veículos ou espaços confinados (Usman, 2022). As principais estratégias de armazenamento incluem métodos físicos e químicos (Zuttel, 2004). No armazenamento físico, o hidrogênio é mantido em seu estado molecular (H_2), confinado em cilindros sob alta pressão e baixas temperaturas, ou adsorvido em substâncias de grandes áreas específicas de superfície. Já no armazenamento químico, o hidrogênio apresenta-se em um estado quimicamente, na qual, determinados compostos químicos devem conter uma quantidade significativa de hidrogênio e liberá-lo de forma eficiente, em condições de temperatura e pressões moderadas, tais compostos podem ser hidretos metálicos (Crabtree, 2008), amoníacos (Lan et al., 2012), hidretos sólidos (Yao & Lu, 2008), gases dissolvidos ou adsorvidos em materiais porosos (Rowell & Yaghi, 2004), além de compostos de armazenamento orgânico de hidrogênio, conhecidos como carregadores orgânicos líquidos de hidrogênios (LOHC do inglês *liquid organic hydrogen carriers*)(Graetz, 2009; Voskresenskaya et al., 2024).

Uma das principais dificuldades da utilização do hidrogênio está no seu armazenamento, isto ocorre devido ao fato do mesmo se tratar de um gás em

pressão e temperatura padrão e, portanto, com baixa densidade volumétrica, sendo o armazenamento deste gás na forma comprimida ou de hidrogênio líquido não recomendadas, visto que devido a natureza altamente volátil e reativa do composto, o mesmo, diante de falhas pode apresentar risco de explosões ou vazamentos catastróficos (Hua et al., 2011; Niaz et al., 2015)(Voskresenskaya et al., 2024). Dessa forma, buscando alternativas nas quais um material hospedeiro é usado como transportador de hidrogênio, e ainda se apresenta capaz de oferecer densidades volumétricas aprimoradas, os COLH aparecem como uma nova possibilidade de transporte.

Dentre os COLH mais estudados, destacam-se o metanol, a amônia, os cicloalcanos e o ácido fórmico (AF), tais compostos líquidos são considerados eficazes para o armazenamento de hidrogênio devido a suas facilidades em absorver e liberar hidrogênio de forma controlada em reações químicas reversíveis (Valentini et al., 2022). Entre esses, AF destaca-se como uma alternativa promissora, devido ao seu fácil ciclo catalítico de hidrogenação e desidrogenação, capacidade hidrogenar o CO₂ produzido no processo para ácido fórmico novamente, além de apresentar uma capacidade de 4,4% em peso de H, resultando em uma alta densidade energética, baixa toxicidade e fácil manuseio (Voskresenskaya et al., 2024).

Atualmente o AF é considerado uma das substâncias mais promissoras para o armazenamento de hidrogênio (Grasemann & Laurenczy, 2012a), na qual embora sua produção seja baseada principalmente em matérias primas fósseis, é notável o desenvolvimento de uma produção proveniente de biomassa como açúcares, amido, milho por exemplo, e da hidrogenação de CO₂, processo no qual torna-se possível a obtenção de um hidrogênio mais sustentável (Bulushev & Ross, 2018). Dada uma série de vantagens inerentes, sua simplicidade estrutural e os produtos de desidrogenação (H₂ e CO₂) facilmente controlados (Eppinger & Huang, 2017), o AF torna-se uma opção segura e eficiente para aplicações práticas.

A decomposição do AF pode ocorrer por dois caminhos principais: desidratação, que gera CO e H₂O, ou desidrogenação, que resulta na formação de H₂ e CO₂. O processo de desidratação, embora possível, pode ser problemático devido à formação de CO, que envenena catalisadores, restringindo o rendimento do processo. Já a desidrogenação do ácido fórmico

(FAD do inglês *formic acid dehydrogenation*) é a reação desejada, possibilitando a geração seletiva de hidrogênio (Younas et al., 2022).

As reações de desidrogenação e a desidratação apresentam barreiras energéticas distintas, dependendo do tipo de catalisador e das condições reacionais. A desidrogenação é favorecida na presença de catalisadores metálicos, e sua barreira energética é relativamente alta, pois envolve a quebra da ligação C-H, mas é significativamente reduzida na presença de catalisadores metálicos, que facilitam essa ativação. Por outro lado, a desidratação do AF, apresenta a formação de intermediários instáveis, como carbocátions ou complexos de coordenação, sua barreira energética depende do tipo de catalisador, sendo menor com o uso de ácidos fortes ou óxidos metálicos que estabilizam o intermediário formado. A reação predominante, no entanto, depende de uma série de fatores críticos, como escolha do catalisador, a presença de ambientes ácidos ou básicos, combinação de condições reacionais, uso de bases e catalisadores, e outros detalhes apresentados ao longo do trabalho. A temperatura desempenha um papel crucial, pois a desidratação é geralmente favorecida a temperaturas mais altas, enquanto a desidrogenação pode ser favorecida a temperaturas mais baixas, pressões mais altas podem favorecer a desidrogenação, especialmente quando há uma presença significativa de hidrogênio no sistema, enquanto pressões mais baixas podem favorecer a desidratação, além disso, o tipo de catalisador torna-se um fator determinante, Outros fatores, como a concentração de AF, também influenciam a reação predominante, com altas concentrações favorecendo a desidratação e concentrações mais baixas tendendo a favorecer a desidrogenação (Mars et al., 1963a; Winkler et al., 2022).

De maneira geral, as barreiras energéticas para desidrogenação e desidratação variam de acordo com o catalisador e as condições experimentais, e a escolha entre as duas reações depende da combinação desses fatores. Catalisadores homogêneos e heterogêneos têm sido investigados para promover a desidrogenação do AF. Apesar de eficientes, catalisadores homogêneos apresentam dificuldades relacionadas à reciclagem e recuperação (Z.-L. Wang et al., 2014a; Younas et al., 2022). Em contrapartida, catalisadores heterogêneos oferecem maior controle e viabilidade prática (Grasemann & Laurenczy, 2012b; S. Wu et al., 2015; Zhao et al., 2011), destacando-se como a

principal abordagem para aplicações futuras. Entre os desafios ainda existentes, destaca-se a necessidade de desenvolvimento de catalisadores que combinem alta seletividade e eficiência no processo de desidrogenação (Li et al., 2019). Esta revisão tem como objetivo explorar o uso de catalisadores heterogêneos na desidrogenação do AF, com ênfase em ligas metálicas e nanopartículas metálicas. Serão discutidos os mecanismos fundamentais da reação e as tendências atuais no desenvolvimento de tecnologias, oferecendo “insights” sobre as perspectivas futuras para a aplicação de catalisadores na geração sustentável de hidrogênio.

2. Revisão da Literatura

2.1. Ácido Fórmico

Um composto químico amplamente utilizado, o AF deve seu nome ao latim *Formica*, termo associado às formigas, organismos dos quais foi inicialmente isolado por meio de um processo de destilação (Hietala et al., 2016). Reconhecido por suas propriedades não tóxicas, não corrosivas e de fácil manipulação, o AF é aplicado como uma fonte versátil de hidrogênio ou CO em diversas reações químicas, incluindo processos voltados à produção de combustíveis (Bulushev & Ross, 2018). Além disso, sua regeneração a partir de biomassa barata e abundante reforça sua atratividade como alternativa sustentável (Xu & Liu, 2021). Albert et al. alcançou um progresso significativo ao converter biomassa de primeira geração em AF, os autores proporcionaram a conversão de lignocelulose em AF a partir de hidrólise do intermediário biológico. (Albert et al., 2016). Essa versatilidade reflete diretamente no aumento de sua demanda no mercado global. Em 2022, o mercado do AF atingiu cerca de 750 mil toneladas e apresenta uma previsão de crescimento a uma taxa composta anual (Compound Annual Growth Rate, CAGR) de aproximadamente 4,48% durante o período projetado até 2035 (CHEMANALYST - Decode the Future of Formic Acid).

Atualmente, a produção do AF ocorre predominantemente pela hidrólise do formato de metila, metodologia introduzida pela BP Chemicals nos anos 1980 e aprimorada pela BASF. Nesse processo, uma mistura de amina terciária e álcool, geralmente metanol, é utilizada para iniciar a reação. Posteriormente, adiciona-se água para facilitar a separação das fases, e o complexo fórmico-

amina formado é dissociado termicamente (Hietala et al., 2016). Todo o procedimento requer rigoroso controle para evitar que o metal de transição ativo catalise a decomposição do ácido.

Frente às preocupações ambientais relacionadas aos métodos convencionais, como a carbonilação do metanol e a oxidação de hidrocarbonetos de origem fóssil, surgem iniciativas focadas em processos mais sustentáveis. Entre as alternativas destacam-se a substituição de matérias-primas não renováveis por biomassa e o desenvolvimento de tecnologias como reações eletroquímica de CO₂ (Lu et al., 2014), e processos oxidativos de biomassa vegetal, utilizando polioxometalatos como catalisadores (Albert et al., 2012).

O AF desponta como uma solução promissora em relação ao hidrogênio molecular, graças à facilidade e segurança de armazenamento e transporte. Em temperaturas moderadas, cerca de 373 K, o AF permite a geração estável de hidrogênio livre de monóxido de carbono, aproximando-se da meta de densidade energética estabelecida DOE. Um litro de AF pode gerar aproximadamente 53 g de H₂, valores próximos da meta de peso de hidrogênio determinada pela Meta do Departamento de Energia (DOE) – cerca de 5,5% de peso de hidrogênio (Bulushev & Ross, 2018).

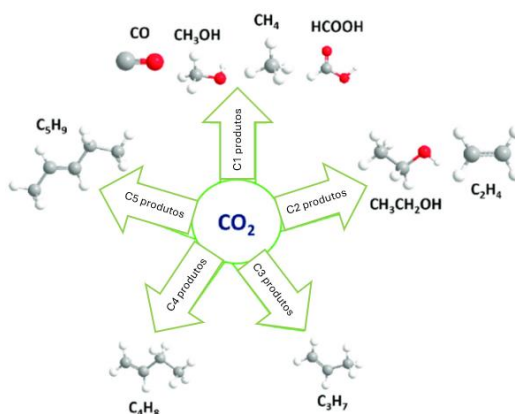
As rotas de decomposição do AF dividem-se em dois caminhos principais: a desidratação, que produz CO e H₂O (Equação 1), e a desidrogenação, que gera CO₂ e H₂ (Equação 2) (Bi et al., 2016; Hietala et al., 2016). A escolha da rota depende das condições reacionais, como temperatura e tipo de catalisador. Catalisadores à base de óxidos ou ácidos fortes favorecem a desidratação, enquanto catalisadores metálicos promovem predominantemente a desidrogenação, esse comportamento está relacionado diretamente ao mecanismo do catalisador, na qual ácidos fortes e óxidos metálicos atuam promovendo a protonação de grupos hidroxila (-OH), facilitando a sua eliminação como água - desidrogenação -, por outro lado, os catalisadores metálicos ativam a quebra de ligações C-H nos substratos, promovendo a desidrogenação. (Mars et al., 1963b).



Para o uso eficiente do AF como transportador de hidrogênio, é crucial garantir seletividade absoluta para a reação de desidrogenação, evitando a formação de CO tóxico. O CO₂ resultante pode, inclusive, ser hidrogenado de volta a AF (Equação 3), criando um ciclo energético neutro em carbono (Enthaler et al., 2010). Esse aspecto é ainda mais relevante considerando que o CO₂ é abundante, acessível e econômico, consolidando-se como uma matéria-prima estratégica para sistemas sustentáveis (Onishi et al., 2022). Ademais, há um crescente interesse nas pesquisas sobre a redução de CO₂ para a formação de produtos de acoplamento C-C, uma estratégia promissora para mitigar as mudanças climáticas, convertendo CO₂ em produtos químicos e combustíveis de alto valor agregado (S. Zhang et al., 2020). Desta maneira a utilização de sistemas acoplados podem fazer com que seja aproveitada tanto o H₂ quanto o CO₂ gerados pela DAF. Neste aspecto a redução eletroquímica do CO₂ pode gerar produtos de interesse, como ácidos orgânicos, álcoois, entre outros (Saha et al., 2022)(Figura 3). Nesse contexto, a decomposição do AF apresenta implicações promissoras para os setores de energia e produção química, sendo o uso de CO₂ para formar AF promissor de um ciclo energético livre de carbono, enquanto a conversão eletroquímica, por sua vez, oferece novas abordagens para o armazenamento de energia em compostos de carbono.



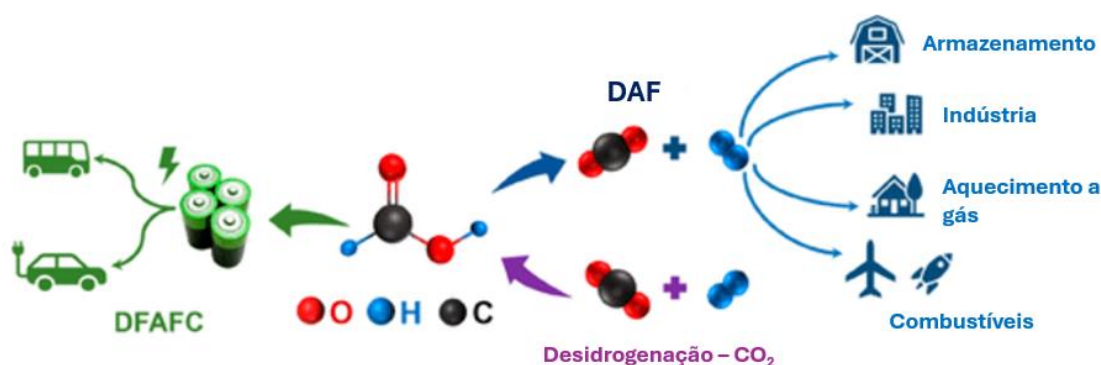
Figura 3 – Panorama dos diferentes produtos derivados da redução eletroquímica de CO₂.



Fonte: Adaptado - JEYACHANDRAN (2023)

Os esforços para otimizar a desidrogenação seletiva do AF têm motivado intensas pesquisas em catálise, dada a necessidade de evitar reações laterais que gerem CO e contaminem células combustíveis (Onishi et al., 2022). Nesse contexto, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos eficientes, robustos e seletivos é essencial para viabilizar a produção limpa de hidrogênio a partir do AF. O esquema abaixo torna evidente a utilização do AF.

Figura 4 – Representação do uso do AF, na qual em um processo de DAF podemos ver a aplicação do H₂ gerado, assim como temos a aplicação direta do AF como combustível, e por fim, também é evidenciado o uso do H₂ e CO₂ gerado formando AF, e conseqüentemente um sistema livre de CO₂.



Fonte: Adaptado - WHANG (2023)

2.2. Catalisadores Heterogêneos

Esta revisão explora o desenvolvimento de catalisadores metálicos heterogêneos para o processo de desidrogenação do AF, sendo esses, tipicamente, materiais particulados sólidos, especialmente metais nobres como Pd, Au e Pt (B. Wang et al., 2022b), que desempenham papel central no processo de DAF. Serão analisados parâmetros fundamentais, como morfologia, composição, distribuição de tamanho, estabilidade térmica, e interações com suportes catalíticos e aditivos (Liu & Corma, 2018; Zaera, 2013), essenciais para otimizar desempenho e seletividade.

No contexto da DAF, os catalisadores heterogêneos oferecem vantagens sobre os homogêneos, como facilidade de recuperação, reutilização e maior estabilidade sob condições adversas, sendo mais compatíveis com processos industriais em larga escala (Nie et al., 2021a). Contudo, apresentam limitações, como atividade catalítica inferior em certos casos (Zaera, 2022), e maior complexidade na síntese e preparação, que frequentemente demandam condições específicas (Alba-Rubio et al., 2024; Zaera, 2012). Apesar dessas limitações, a catálise heterogênea combina benefícios relevantes, como estabilidade, recuperação e aplicabilidade industrial (Ding et al., 2024) Nas próximas seções, discutiremos os principais tipos de catalisadores heterogêneos, com ênfase em catalisadores monometálicos e multimetálicos, além de materiais auxiliares aos catalisadores, como suportes e aditivos.

2.2.1. Catalisadores monometálicos

Entre os catalisadores heterogêneos aplicados ao processo de desidrogenação do AF, destacam-se os materiais monometálicos à base de Pd, seguidos por estudos envolvendo outros metais nobres, como Au e Ag, e mais recentemente, tem crescido o interesse na utilização de metais de transição mais acessíveis, em função da necessidade de reduzir custos e ampliar a viabilidade prática desses sistemas (Álvarez et al., 2017; Martin et al., 2022a). O Pd é amplamente empregado devido às suas propriedades químicas únicas, incluindo alta atividade catalítica, seletividade e estabilidade sob diferentes condições reacionais (Chai et al., 2025). Contudo, seu elevado custo, cerca de R\$188,11 O grama do material (Preços Atuais Do Paládio Em Reais Brasileiros - Bullion Rates, n.d.) - e limitações quanto à reutilização têm motivado pesquisas em busca de catalisadores alternativos que combinem alta eficiência e seletividade tanto no processo de desidrogenação do AF, quanto na reação reversa, com o objetivo de criar sistemas catalíticos neutros em carbono (Navlani-García et al., 2018).

Fatores como morfologia, composição, e carga metálica têm sido amplamente investigados para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos mais eficientes, capazes de rivalizar com sistemas homogêneos e, ao mesmo tempo, preservar as vantagens inerentes à catálise heterogênea, como a facilidade de separação e reutilização (Navlani-García et al., 2019b; B.

Wang et al., 2022b). Além disso, parâmetros sintéticos, como o tipo de precursor, solvente e temperatura, desempenham um papel essencial na definição das propriedades dos catalisadores e, conseqüentemente, na sua aplicação em processos de FAD (Z.-L. Wang et al., 2014b; Yoo et al., 2014). Visando a melhora catalítica, a adição de bases juntamente ao AF apresenta-se como uma alternativa interessante, pois tal junção é capaz de gerar formiatos – sendo o formiato de sódio (FS) mais comumente utilizado, os formiatos atuam como co-catalisadores e são iniciadores do processo de desidrogenação do ácido fórmico -, que são considerados cocatalisadores no processo de DAF, especialmente em reações envolvendo Pd, Au, e Ru, sendo seu efeito diretamente relacionado a substituição do próton no AF por cátions orgânicos metálicos, o que facilita a formação de HCOO^- devido a uma maior distância dos elementos de carga, favorecendo assim a remoção do H do formil sobre os sítios ativos do catalisador (Nie et al., 2021b).

Diversos estudos referentes a catalisadores de Pd destacam principalmente que o tamanho das partículas de Pd é um fator crítico para o desempenho catalítico (Kim & Kim, 2019a), influenciando diretamente a eficiência dos catalisadores. Wang et al. demonstraram que partículas menores de Pd apresentam maior atividade catalítica devido ao aumento no número de sítios ativos expostos na superfície do catalisador, neste trabalho, o Pd foi suportado em uma matriz de TBT (Titanato de bário em fase tetragonal) e óxido de grafeno reduzido (rGO), resultando em um aumento da densidade eletrônica no metal (J. Wang et al., 2024). Essa característica torna o Pd mais rico em elétrons, favorecendo a clivagem da ligação C-H do ácido fórmico (Chaparro-Garnica et al., 2020; Mori et al., 2013a). Kim e Kim aprofundaram a análise sobre o impacto do tamanho do Pd, observando que mesmo após a oxidação do metal durante a reação, a atividade catalítica não foi comprometida. Em catalisadores de Pd/C com tamanhos controlados, partículas menores apresentaram desempenho superior, enquanto um aumento no tamanho das partículas resultou em uma redução progressiva da atividade catalítica. Os autores atribuíram esse comportamento ao maior número de sítios ativos expostos em partículas menores (Kim & Kim, 2019b). Ademais, Zhang et al. sugeriram que a atividade dependente do tamanho, especialmente para partículas de Pd, o que pode estar associada ao acúmulo de espécies inibidoras, como CO, ou a

alterações na etapa de dissociação da ligação C-H devido ao deslocamento dos níveis de energia do catalisador em direção a um nível de energia de Fermi mais baixo, o que resulta na adsorção fortalecida do AF, favorecendo o processo de desidrogenação. No entanto, não foram fornecidas evidências concretas para sustentar essa hipótese (S. Zhang et al., 2017).

Na busca por alternativas mais econômicas aos metais nobres tradicionais, o Au tem recebido atenção significativa em estudos relacionados a DAF. Embora os catalisadores à base de Au apresentem áreas de atividade catalítica menores em comparação com outros metais, essa limitação decorre de sua inércia na dissociação de AF (Balandin, 1964). No entanto, espécies bem dispersas de Au têm demonstrado a capacidade de decompor o AF com rendimentos satisfatórios, além de catalisar eficientemente a oxidação de CO, com maior estabilidade operacional (Boudart & Djéga-Mariadassou, 2014). Apesar de ser um dos metais menos ativos no processo devido à sua baixa afinidade por átomos de H₂, observada na dissociação do AF e na clivagem da ligação C-H no formiato de sódio, avanços recentes mostram que o desempenho do Au pode ser amplamente aprimorado (Pocklanova et al., 2016). Gassi et al. evidenciaram que o ouro em escala nanométrica exibe efeitos catalíticos surpreendentes, com alta seletividade, especialmente quando suportado em matrizes adequadas. Assim como ocorre com a Pt, a atividade catalítica dos sistemas envolvendo nanopartículas de Au (Au NPs) está diretamente relacionada ao tamanho das partículas, sendo que partículas menores exibem maior eficiência devido a uma maior presença de sítios ativos (Gazsi et al., 2011). Grad et al. relataram que a atividade catalítica de Au suportado em grafeno (Au/rGO) diminui com o aumento do teor de nanopartículas, evidenciando que a redução no tamanho das partículas é essencial para melhorar o desempenho catalítico, sendo assim os compostos de Au/rGO com baixo teor de Au e nanopartículas de dimensões reduzidas tornam-se alternativas promissoras para a produção de H₂ a partir do AF (Grad et al., 2019).

Finalmente, ao considerar catalisadores envolvendo metais de transição, os estudos destacam, em grande parte, aspectos teóricos, com ênfase nas nanopartículas de Ni e cobre Cu. Além do tamanho das partículas, a orientação dos materiais tem um papel relevante no desempenho catalítico. Peng et al. demonstraram que, para a geração de formiato, a barreira de ativação de Ni(111)

é maior do que a de Ni(110), evidenciando a influência da estrutura cristalina na eficiência catalítica (Vesselli et al., 2008). Para o Cu, a decomposição do AF também segue caminhos distintos dependendo da superfície cristalina. Estudos realizados por Li et al. mostraram que, quando exposto às superfícies de Cu(111), Cu(211) e Cu(100), o AF apresenta barreiras de ativação crescentes na seguinte ordem: Cu(111) < Cu(100) < Cu(211), essa hierarquia destaca a importância da orientação cristalina na determinação das vias reacionais (Li et al., 2016). Além disso, Luo et al. compararam a ação catalítica de Ni(111), Pd(111) e Pt(111) no processo de DAF, observando que as barreiras energéticas para Ni e Pt são muito próximas, mas ainda assim superiores às do Pd. Para as mesmas superfícies metálicas, os valores de energia de adsorção do AF são similares, com a barreira de desidrogenação mais baixa sendo observada para o Pd (0,76 eV), tornando-o o catalisador mais eficiente. Já para o Pt e Ni, os valores de barreira energética são de 1,56 eV e 1,03 eV, respectivamente, posicionando o Ni como uma alternativa intermediária em termos de eficiência catalítica (Luo et al., 2012).

Dessa forma, a busca por novos catalisadores, que combinem alta eficiência catalítica e custo reduzido, continua sendo um desafio fundamental para o avanço da DAF, especialmente no desenvolvimento de sistemas que utilizem metais de transição acessíveis, com propriedades otimizadas. A fim de exemplificar o desenvolvimento de catalisadores heterogêneo monometálicos, abaixo apresentamos alguns dados observados na literatura (Tabela 1).

Tabela 1 – Exemplos de catalisadores baseados em nanopartículas metálicas para o processo de desidrogenação do ácido fórmico.

CATALISADOR	TEMPERATURA (K)	CONDIÇÕES REACIONAIS	TOF (h ⁻¹)	REFERENCIAS
Pd/CeO ₂	298	AF + FS	1400	(Akbarak et al., 2017)
Pd/C	323	AF + FS	2360	(Di et al., 2020)
Pd/C	323	AF	87	(H. Jeon & Chung, 2017)

Pd/Fe-N-C	323	AF +FS	7361	(Zhong et al., 2021)
Pd@CNTK	333	AF	14400	(Q. Wang et al., 2018)
Pd/C-PCN	393	AF + FS	3844	(Z. Chen et al., 2023)
Pd/NMC	338	AF	4821	(Kim & Kim, 2020)
Pd/rGO	303	AF	910	(Kadhem & Al-Nayili, 2021a)
Pd/N-C	318	AF +FS	645	(M. Jeon et al., 2016)

2.2.2. Catalisadores multimetálicos

Catalisadores monometálicos, como os à base de Pd e Pt, apresentam alta eficiência catalítica, mas podem sofrer desativação devido à adsorção de intermediários de reação na superfície das nanopartículas, ou pela agregação das mesmas (Martin et al., 2022b). Uma alternativa promissora para superar essas limitações é o uso de sistemas multimetálicos, que não apenas aumentam a atividade catalítica, seletividade e estabilidade, mas também tornam o catalisador mais econômico ao incorporar metais básicos em sua composição (X. Zhang et al., 2017).

Entre os sistemas mais ativos para a DAF, destacam-se os catalisadores bimetalicos como o AgPd, cujo alto rendimento é atribuído à transferência de carga da Ag para o Pd (Masuda et al., 2018; Mori et al., 2013b). Gu et al. investigaram uma nanoliga de AuPd suportada em MIL-101 e observaram que o desempenho catalítico superior se deve a efeitos sinérgicos entre os dois metais, tais efeitos sinérgicos, dependem da composição e configuração das nanopartículas, e são fundamentais para o desenvolvimento de catalisadores multimetálicos eficientes (Gu et al., 2011).

Embora a adição de metais preciosos como Ag e Au melhore a aplicabilidade dos catalisadores à base de Pd, a baixa abundância e o alto custo desses metais têm motivado a busca por ligas metálicas envolvendo metais nobres e não nobres. Marcinkowski et al. demonstraram o uso de ligas de PdCu capazes de ativar facilmente ligações O-H e decompor o AF a uma temperatura

de 120 K sem o uso de aditivos, destacando novamente o papel do efeito sinérgico entre os metais na atividade catalítica (Marcinkowski et al., 2017). Além disso, ligas de PdNi suportadas em carbono dopado com nitrogênio (PdNi/N-C) apresentaram desempenho catalítico superior ao Pd monometálico, como relatado por Tamarany et al., esse efeito é atribuído à interação sinérgica entre os dois metais, na qual o Ni promove uma perturbação da estrutura eletônica do Pd, influenciando a quimiossorção no sítio ativo (Tamarany et al., 2021).

Soluções mais complexas também têm sido exploradas. Wang et al. apresentaram nanoligas de $\text{Co}_{0,3}\text{Au}_{0,35}\text{Pd}_{0,35}/\text{C}$, uma abordagem que reduz o consumo de metais nobres, mantendo alta seletividade para a produção de H_2 (Z. Wang et al., 2013). Em outro trabalho, catalisadores trimetálicos de NiCoPd- CeO_x -NPs mostraram excelente desempenho, atribuído à dispersão uniforme das nanopartículas, à modificação eletrônica do paládio e à abundância de sítios ativos (J.-Y. Wang et al., 2022). Da mesma forma, Zou et al. desenvolveram catalisadores de PdFeCo, onde a introdução de metais não nobres favorece interações eletrônicas no sítio ativo, otimizando a atividade catalítica (Zou et al., 2024).

A pesquisa sobre o uso de metais não preciosos, seja na forma de catalisadores puros ou em ligas com metais nobres, continua a ser uma meta promissora. Estratégias como a modificação da superfície do suporte, dopagem elementar e o uso de nanocompósitos têm sido aplicadas para enriquecer a fase metálica em elétrons, melhorando assim a atividade catalítica na decomposição do AF. Nesse tópico também abordamos alguns exemplos listados abaixo da literatura atual (Tabela 2).

Tabela 2 – Exemplos de catalisadores multimetálicos para o processo de desidrogenação do ácido fórmico.

CATALISADOR	TEMPERATURA (K)	CONDIÇÕES REACIONAIS	TOF (h^{-1})	REFERÊNCIAS
PdCu	337	AF	225	(Mori et al., 2015)
PdAu	323	AF	16647	(Ye et al., 2021)
AgPd/WO	323	AF	1718	(Yu et al., 2018)
AuPdCO	298	AF	347	(Cheng et al., 2016)

PdNi/N-C	303	AF + FS	369	(Tamarany et al., 2021b)
NiAuPd	303	AF	3006	(S.-L. Zhang et al., 2021)
PdCuCr	348	AF +FS	830	(Mori et al., 2017)
PdCoNi/CNSC	333	AF + FS	1380	(Y. Wu et al., 2021)
NiCoPd	303	AF	6506	(Y. Wu et al., 2021)

2.2.3. Materiais auxiliares: suportes e aditivos

Recentemente, tem crescido o interesse no estudo do uso de suportes e aditivos para catalisadores nas reações de desidrogenação de AF. Os suportes mais comumente utilizados incluem materiais de carbono, sílica, estruturas metal-orgânicas (MOFs) e outros substratos, devido às suas vantagens, como estabilidade em diferentes meios, estrutura de poros controlada, hidrofilicidade e a possibilidade de incorporar nanopartículas metálicas em sua estrutura (Voskresenskaya et al., 2024).

Dentre esses, suportes de carbono dopados com nitrogênio têm mostrado maior atividade catalítica, promovendo um aumento na dispersão das partículas metálicas e estabilizando sítios metálicos monoatômicos ativos (Bulushev & Bulusheva, 2022). Suboch et al. demonstraram que Pd suportado em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio apresenta atividade catalítica superior em comparação com partículas isoladas de Pd (Suboch & Podyacheva, 2021). O mesmo comportamento foi observado para substratos de carbono, como o rGO. Kadhem et al. compararam a atividade de Pd em sua forma pura com Pd suportado em rGO-SI, relatando resultados significativamente melhores com o uso do suporte (Kadhem & Al-Nayili, 2021). Além dos suportes de carbono, materiais orgânicos, como nanocristais de celulose, têm se mostrado promissores por otimizar a transferência de elétrons entre o metal e o suporte, melhorando a estrutura eletrônica do catalisador e favorecendo a adsorção de intermediários reacionais (Shen et al., 2023). Por exemplo, Gu et al. utilizaram como suporte o MOF MIL-101 funcionalizado com etilenodiamina para acomodar uma liga de PdAu, alcançando maior eficiência catalítica e tolerância ao envenenamento por CO (Gu et al., 2011).

No que se refere aos aditivos, bases como aminas são frequentemente empregadas no processo de FAP por aumentarem a atividade catalítica. Estudos de Loges et al. mostraram que aminas com cadeias carbônicas mais longas promovem maior eficiência na desidrogenação do AF (Loges et al., 2008). Altas concentrações de aminas básicas favorecem tanto a termodinâmica quanto a cinética da reação, por facilitarem a formação de sais de formiato de amônio, que atuam como iniciadores do processo de DAF (Zou et al., 2019). O mecanismo de atuação das aminas envolve o sequestro de prótons, promovendo a clivagem da ligação O–H do ácido fórmico e acelerando a reação (Chen et al., 2015).

Assim, a integração de partículas metálicas a suportes de diferentes naturezas, combinada com o uso de aditivos apropriados, desponta como uma estratégia promissora para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos mais estáveis, seletivos e eficientes no processo de desidrogenação de ácido fórmico. Essa abordagem oferece caminhos inovadores para a aplicação prática de catalisadores, contribuindo para a viabilidade do processo e para o avanço de sistemas catalíticos neutros em carbono.

2.3. Mecanismo reacional

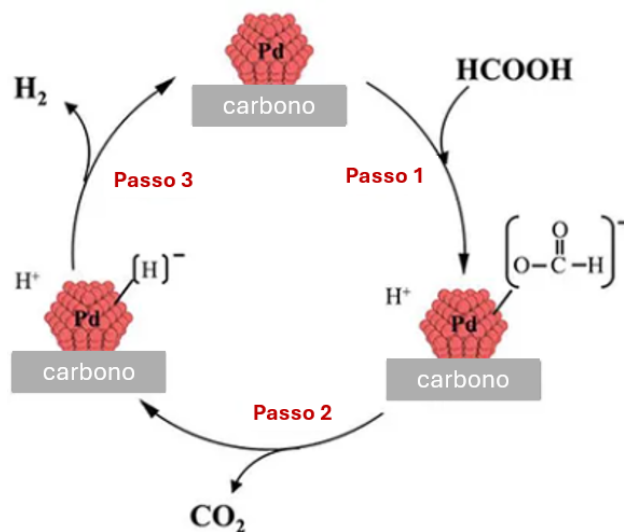
A decomposição do AF ocorre por duas rotas possíveis, a desidratação que produz CO e H₂O, e a desidrogenação, que resulta na produção de CO₂ e H₂, visando o desenvolvimento de bons catalisadores, o mecanismo dos dois processos deve ser avaliado. Avaliando inicialmente o processo de desidratação, Yu et al., elucidou uma rota utilizando catalisadores de γ -Mo₂N, na qual o AF interage com os sítios ativos de ácido de Lewis (Mo δ^-) atacando o oxigênio hidroxílico (C-OH) do AF, o que resulta na quebra da ligação e consequentemente na formação de uma superfície hidroxilada (catalisador + OH adsorvido) e na desidratação de uma molécula de água. Já utilizando o mesmo catalisador, mas suportado em NC, obtemos uma rota preferencial ao mecanismo de desidrogenação, isso se deve ao fato do suporte adicionar sítios básicos ao sistema, o que facilita a dissociação do AF em formiato (HCOO⁻) e prótons, a interação entre o formiato e o sítio básico adicionado, e entre o próton e o sítio ácido serão responsáveis pelo enfraquecimento da ligação C-H do AF

gerando CO_2 e H^+ adicional, finalmente os prótons podem se recombinar formando H_2 .

Diante dos mecanismos propostos, podemos observar uma forte atuação de materiais auxiliares, sendo os suportes essenciais para maior estabilidade e dispersão dos metais, além de apresentarem grande área de superfície, o que permite uma maior disponibilidade de sítios ativos para adsorção de reagentes e a ocorrência de reações catalíticas (Zou et al., 2019b). Ademais, as bases de aminas e formiatos ao criarem um ambiente básico atuam como sequestradores de prótons facilitando a quebra da ligação C-H do AF, e conseqüentemente o processo de desidrogenação (Zou et al., 2019b).

De forma mais geral, o mecanismo de produção de hidrogênio a partir do AF ocorre majoritariamente por meio de sua desidrogenação, destacando-se o uso de catalisadores contendo nanopartículas metálicas (M), a seguir é detalhado o mecanismo de DAF enfatizando a importância do metal e sem a utilização de suportes catalíticos. Para catalisadores baseados em nanopartículas metálicas, o processo inicia-se com a adsorção do FA na superfície do catalisador, seguida pela clivagem da ligação O-H, resultando na formação de um próton (H^+) e do ânion formiato ($[\text{HCOO}]^-$), - um cocatalisador facilitador da clivagem C-H do AF. Posteriormente, o ânion formiato adsorvido na superfície metálica sofre quebra da ligação C-H, gerando um hidreto metálico ($\text{M}-[\text{H}]^-$) e liberando CO_2 . Por fim, o hidreto metálico combina-se com um próton, levando à formação de moléculas de hidrogênio gasoso (H_2), esse mecanismo foi detalhado no estudo de Kim et al., que utilizou Pd/C como catalisador modelo (Z.-L. Wang et al., 2012). Podemos observar a configuração do mecanismo proposto (Figura 5).

Figura 5 – Mecanismo reacional proposto para a desidrogenação do ácido fórmico, utilizando Pd/C como catalisador.



Fonte: Adaptado - NAVLANI-GARCÍA (2019)

A compreensão aprofundada desses mecanismos é essencial para o desenvolvimento de catalisadores mais seletivos e eficientes. Isso inclui avanços nos materiais de suporte, como carbonos dopados e estruturas metálico-orgânicas, que podem contribuir para o aumento da estabilidade, dispersão dos sítios ativos e eficiência catalítica. Esses avanços representam passos fundamentais para a otimização de processos que utilizam o AF como fonte sustentável de hidrogênio, contribuindo de forma significativa para a transição rumo a uma economia energética mais limpa.

3. Considerações Finais

Neste trabalho destacou-se a relevância do AF como um material promissor para a produção sustentável de hidrogênio, devido aos seus subprodutos limpos e à possibilidade de operar em um ciclo sem emissões de CO₂, alinhando-se aos princípios de uma economia sustentável, visto que, além de um ciclo livre de carbono, o AF pode ser gerado a partir de biomassa, tornando possível a produção de um hidrogênio cada vez mais verde em relação ao azul e cinza, comuns nesse tipo de reação (dependendo do substrato, fonte de AF, e condições reacionais). Suas reações de decomposição apresentam grande potencial para aplicações em células de combustível, reforçando sua versatilidade como fonte de energia renovável. Ademais, temos como um dos principais produtos de desidrogenação o CO₂, molécula na qual ao passar por

um processo de redução é capaz de gerar novos produtos por acoplamento de carbonos.

No âmbito dos catalisadores heterogêneos, foi evidenciada a importância do desenvolvimento de sistemas altamente ativos, seletivos, de baixo custo e com boa reciclabilidade, aspectos fundamentais para viabilizar a aplicação do AF em larga escala. Além disso, destacou-se o papel essencial de ligas metálicas e nanopartículas, especialmente em combinação com metais de transição economicamente viáveis, que oferecem alternativas econômicas frente aos catalisadores à base de metais nobres, embora ainda demandem avanços em eficiência e durabilidade. A análise dos suportes revelou que estes materiais, alteram pontos críticos do catalisador, como maior dispersão das nanopartículas metálicas que culminam em maior eficiência catalítica, reforçando a importância de um design cuidadoso dos catalisadores, considerando tanto as propriedades estruturais quanto as físico-químicas das superfícies, para otimizar o desempenho do processo. Como último ponto, o uso de bases, orgânicas e inorgânicas (dependendo em especial do solvente), favorece o ciclo de DAF, devido a formação do íon formiato, essencial para a DAF.

Por fim, identificou-se que a compreensão aprofundada dos mecanismos reacionais e o aprimoramento contínuo de catalisadores podem maximizar as vantagens do AF, incluindo sua regeneração e reciclagem em um ciclo livre de CO₂. Assim, este trabalho contribui para a consolidação do AF como uma peça-chave na transição para tecnologias energéticas mais limpas e sustentáveis, ressaltando o papel estratégico dos catalisadores heterogêneos e de seus componentes no avanço desse campo.

Referências

- Akbayrak, S., Tonbul, Y., & Özkar, S. (2017). Nanoceria supported palladium(0) nanoparticles: Superb catalyst in dehydrogenation of formic acid at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 384–392. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.063>
- Alba-Rubio, A. C., Christopher, P., Personick, M. L., & Stowers, K. J. (2024). Recommendations to standardize reporting on the synthesis of heterogeneous catalysts. *Journal of Catalysis*, 429, 115259. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115259>

- Albert, J., Jess, A., Kern, C., Pöhlmann, F., Glowienka, K., & Wasserscheid, P. (2016). Formic Acid-Based Fischer–Tropsch Synthesis for Green Fuel Production from Wet Waste Biomass and Renewable Excess Energy. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(9), 5078–5086. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01531>
- Albert, J., Wölfel, R., Bösmann, A., & Wasserscheid, P. (2012). Selective oxidation of complex, water-insoluble biomass to formic acid using additives as reaction accelerators. *Energy & Environmental Science*, 5(7), 7956. <https://doi.org/10.1039/c2ee21428h>
- Álvarez, A., Bansode, A., Urakawa, A., Bavykina, A. V., Wezendonk, T. A., Makkee, M., Gascon, J., & Kapteijn, F. (2017). Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes. *Chemical Reviews*, 117(14), 9804–9838. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816>
- Arsad, A. Z., Hannan, M. A., Al-Shetwi, A. Q., Mansur, M., Muttaqi, K. M., Dong, Z. Y., & Blaabjerg, F. (2022). Hydrogen energy storage integrated hybrid renewable energy systems: A review analysis for future research directions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(39), 17285–17312. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.208>
- Balandin, A. A. (1964). THE MULTIPLET THEORY OF CATALYSIS — ENERGY FACTORS IN CATALYSIS. *Russian Chemical Reviews*, 33(5), 258–275. <https://doi.org/10.1070/RC1964v033n05ABEH001407>
- Bi, Q., Lin, J., Liu, Y., He, H., Huang, F., & Cao, Y. (2016). Dehydrogenation of Formic Acid at Room Temperature: Boosting Palladium Nanoparticle Efficiency by Coupling with Pyridinic-Nitrogen-Doped Carbon. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(39), 11849–11853. <https://doi.org/10.1002/anie.201605961>
- Boudart, M., & Djéga-Mariadassou, G. (2014). *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions* (Vol. 767). Princeton University Press.
- Bulushev, D. A., & Bulusheva, L. G. (2022). Catalysts with single metal atoms for the hydrogen production from formic acid. *Catalysis Reviews*, 64(4), 835–874. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1864860>
- Bulushev, D. A., & Ross, J. R. H. (2018). Towards Sustainable Production of Formic Acid. *ChemSusChem*, 11(5), 821–836. <https://doi.org/10.1002/cssc.201702075>
- Chai, H., Hu, J., Zhang, R., Feng, Y., Li, H., Liu, Z., Zhou, C., & Wang, X. (2025). Efficient hydrogen production from formic acid dehydrogenation over ultrasmall PdIr nanoparticles on amine-functionalized yolk-shell mesoporous silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 678, 261–271. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.09.130>

- Chaparro-Garnica, J., Navlani-García, M., Salinas-Torres, D., Morallón, E., & Cazorla-Amorós, D. (2020). Highly Stable N-Doped Carbon-Supported Pd-Based Catalysts Prepared from Biomass Waste for H₂ Production from Formic Acid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(39), 15030–15043. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05906>
- CHEMANALYST - *Decode the Future of Formic Acid*. (n.d.). Retrieved 23 November 2024, from <https://www.chemanalyst.com/industry-report/formic-acid-market-688>
- Chen, Y., Zhu, Q.-L., Tsumori, N., & Xu, Q. (2015). Immobilizing Highly Catalytically Active Noble Metal Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide: A Non-Noble Metal Sacrificial Approach. *Journal of the American Chemical Society*, 137(1), 106–109. <https://doi.org/10.1021/ja511511q>
- Chen, Z., Stein, C. A. M., Qu, R., Rockstroh, N., Bartling, S., Weiß, J., Kubis, C., Junge, K., Junge, H., & Beller, M. (2023). Designing a Robust Palladium Catalyst for Formic Acid Dehydrogenation. *ACS Catalysis*, 13(7), 4835–4841. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c00009>
- Cheng, J., Gu, X., Liu, P., Wang, T., & Su, H. (2016). Controlling catalytic dehydrogenation of formic acid over low-cost transition metal-substituted AuPd nanoparticles immobilized by functionalized metal–organic frameworks at room temperature. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(42), 16645–16652. <https://doi.org/10.1039/C6TA05790J>
- Crabtree, R. H. (2008). Hydrogen storage in liquid organic heterocycles. *Energy & Environmental Science*, 1(1), 134. <https://doi.org/10.1039/b805644g>
- Dawood, F., Anda, M., & Shafiullah, G. M. (2020). Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>
- Di, L., Zhang, J., Craven, M., Wang, Y., Wang, H., Zhang, X., & Tu, X. (2020). Dehydrogenation of formic acid over Pd/C catalysts: insight into the cold plasma treatment. *Catalysis Science & Technology*, 10(18), 6129–6138. <https://doi.org/10.1039/D0CY00055H>
- Ding, Y., Liu, P., Huang, X., Hu, C., Wen, Z., & Lu, Z.-H. (2024). Anchoring PdAu nanoclusters inside aminated metal-organic framework for fast dehydrogenation of formic acid. *Fuel*, 359, 130459. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130459>
- Enthaler, S., von Langermann, J., & Schmidt, T. (2010). Carbon dioxide and formic acid—the couple for environmental-friendly hydrogen storage? *Energy & Environmental Science*, 3(9), 1207. <https://doi.org/10.1039/b907569k>
- Eppinger, J., & Huang, K.-W. (2017). Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier. *ACS Energy Letters*, 2(1), 188–195. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.6b00574>

- Gazsi, A., Bánsági, T., & Solymosi, F. (2011). Decomposition and Reforming of Formic Acid on Supported Au Catalysts: Production of CO-Free H₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(31), 15459–15466. <https://doi.org/10.1021/jp203751w>
- Grad, O., Mihet, M., Dan, M., Blanita, G., Radu, T., Berghian-Grosan, C., & Lazar, M. D. (2019). Au/reduced graphene oxide composites: eco-friendly preparation method and catalytic applications for formic acid dehydrogenation. *Journal of Materials Science*, 54(9), 6991–7004. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03394-y>
- Graetz, J. (2009). New approaches to hydrogen storage. *Chem. Soc. Rev.*, 38(1), 73–82. <https://doi.org/10.1039/B718842K>
- Grasemann, M., & Laurenczy, G. (2012a). Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends. *Energy & Environmental Science*, 5(8), 8171. <https://doi.org/10.1039/c2ee21928j>
- Gu, X., Lu, Z.-H., Jiang, H.-L., Akita, T., & Xu, Q. (2011). Synergistic Catalysis of Metal–Organic Framework-Immobilized Au–Pd Nanoparticles in Dehydrogenation of Formic Acid for Chemical Hydrogen Storage. *Journal of the American Chemical Society*, 133(31), 11822–11825. <https://doi.org/10.1021/ja200122f>
- Hietala, J., Vuori, A., Johnsson, P., Pollari, I., Reutemann, W., & Kieczka, H. (2016). Formic Acid. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (pp. 1–22). Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.a12_013.pub3
- Hua, T. Q., Ahluwalia, R. K., Peng, J.-K., Kromer, M., Lasher, S., McKenney, K., Law, K., & Sinha, J. (2011). Technical assessment of compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(4), 3037–3049. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.090>
- Hydrogen demand - Global Hydrogen Review 2024*. (n.d.). Retrieved 22 November 2024, from <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024/hydrogen-demand>
- In partnership with Statistical Review of World Energy 2023 | 72 nd edition*. (n.d.).
- International Energy Agency I. CO 2 Emissions in 2023*. (n.d.). Retrieved 22 November 2024, from www.iea.org
- Jeon, H., & Chung, Y.-M. (2017). Hydrogen production from formic acid dehydrogenation over Pd/C catalysts: Effect of metal and support properties on the catalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 210, 212–222. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.070>
- Jeon, M., Han, D. J., Lee, K.-S., Choi, S. H., Han, J., Nam, S. W., Jang, S. C., Park, H. S., & Yoon, C. W. (2016). Electronically modified Pd catalysts supported on N-doped carbon for the dehydrogenation of formic acid.

- International Journal of Hydrogen Energy*, 41(34), 15453–15461.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.102>
- Jeyachandran, N., Yuan, W., & Giordano, C. (2023). Cutting-Edge Electrocatalysts for CO₂RR. *Molecules*, 28, 3504.
<https://doi.org/10.3390/molecules28083504>
- Kadhem, A. A., & Al-Nayili, A. (2021a). Dehydrogenation of Formic Acid in Liquid Phase over Pd Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide Sheets. *Catalysis Surveys from Asia*, 25(3), 324–333.
<https://doi.org/10.1007/s10563-021-09332-w>
- Kim, Y., & Kim, D. H. (2019a). Understanding the effect of Pd size on formic acid dehydrogenation via size-controlled Pd/C catalysts prepared by NaBH₄ treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 684–693.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.008>
- Kim, Y., & Kim, D. H. (2020). Hydrogen production from formic acid dehydrogenation over a Pd supported on N-doped mesoporous carbon catalyst: A role of nitrogen dopant. *Applied Catalysis A: General*, 608, 117887. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117887>
- Kortlever, R., Balemans, C., Kwon, Y., & Koper, M. T. M. (2015). Electrochemical CO₂ reduction to formic acid on a Pd-based formic acid oxidation catalyst. *Catalysis Today*, 244, 58–62.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.001>
- Lan, R., Irvine, J. T. S., & Tao, S. (2012). Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1482–1494.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.004>
- Li, S., Scaranto, J., & Mavrikakis, M. (2016). On the Structure Sensitivity of Formic Acid Decomposition on Cu Catalysts. *Topics in Catalysis*, 59(17–18), 1580–1588. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0672-1>
- Li, S., Zhou, Y., Kang, X., Liu, D., Gu, L., Zhang, Q., Yan, J., & Jiang, Q. (2019). A Simple and Effective Principle for a Rational Design of Heterogeneous Catalysts for Dehydrogenation of Formic Acid. *Advanced Materials*, 31(15).
<https://doi.org/10.1002/adma.201806781>
- Liu, L., & Corma, A. (2018). Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, 118(10), 4981–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>
- Loges, B., Boddien, A., Junge, H., & Beller, M. (2008). Controlled Generation of Hydrogen from Formic Acid Amine Adducts at Room Temperature and Application in H₂/O₂ Fuel Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(21), 3962–3965. <https://doi.org/10.1002/anie.200705972>

- Lu, X., Leung, D. Y. C., Wang, H., Leung, M. K. H., & Xuan, J. (2014). Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid. *ChemElectroChem*, 1(5), 836–849. <https://doi.org/10.1002/celec.201300206>
- Luo, Q., Feng, G., Beller, M., & Jiao, H. (2012). Formic Acid Dehydrogenation on Ni(111) and Comparison with Pd(111) and Pt(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(6), 4149–4156. <https://doi.org/10.1021/jp209998r>
- Marcinkowski, M. D., Liu, J., Murphy, C. J., Liriano, M. L., Wasio, N. A., Lucci, F. R., Flytzani-Stephanopoulos, M., & Sykes, E. C. H. (2017). Selective Formic Acid Dehydrogenation on Pt-Cu Single-Atom Alloys. *ACS Catalysis*, 7(1), 413–420. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02772>
- Mars, P., Scholten, J. J. F., & Zwietering, P. (1963a). *The Catalytic Decomposition of Formic Acid* (pp. 35–113). [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60338-7](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60338-7)
- Martin, C., Quintanilla, A., Vega, G., & Casas, J. A. (2022a). Formic acid-to-hydrogen on Pd/AC catalysts: Kinetic study with catalytic deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 317, 121802. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121802>
- Martin, C., Quintanilla, A., Vega, G., & Casas, J. A. (2022b). Formic acid-to-hydrogen on Pd/AC catalysts: Kinetic study with catalytic deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 317, 121802. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121802>
- Masuda, S., Mori, K., Futamura, Y., & Yamashita, H. (2018). PdAg Nanoparticles Supported on Functionalized Mesoporous Carbon: Promotional Effect of Surface Amine Groups in Reversible Hydrogen Delivery/Storage Mediated by Formic Acid/CO₂. *ACS Catalysis*, 8(3), 2277–2285. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04099>
- Modu, B., Abdullah, M. P., Bukar, A. L., & Hamza, M. F. (2023). A systematic review of hybrid renewable energy systems with hydrogen storage: Sizing, optimization, and energy management strategy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(97), 38354–38373. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.126>
- Mori, K., Dojo, M., & Yamashita, H. (2013a). Pd and Pd–Ag Nanoparticles within a Macroporous Basic Resin: An Efficient Catalyst for Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition. *ACS Catalysis*, 3(6), 1114–1119. <https://doi.org/10.1021/cs400148n>
- Mori, K., Naka, K., Masuda, S., Miyawaki, K., & Yamashita, H. (2017). Palladium Copper Chromium Ternary Nanoparticles Constructed In situ within a Basic Resin: Enhanced Activity in the Dehydrogenation of Formic Acid. *ChemCatChem*, 9(18), 3456–3462. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700595>

- Mori, K., Tanaka, H., Dojo, M., Yoshizawa, K., & Yamashita, H. (2015). Synergic Catalysis of PdCu Alloy Nanoparticles within a Macroreticular Basic Resin for Hydrogen Production from Formic Acid. *Chemistry – A European Journal*, 21(34), 12085–12092. <https://doi.org/10.1002/chem.201501760>
- Navlani-García, M., Mori, K., Kuwahara, Y., & Yamashita, H. (2018). Recent strategies targeting efficient hydrogen production from chemical hydrogen storage materials over carbon-supported catalysts. *NPG Asia Materials*, 10(4), 277–292. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0025-6>
- Navlani-García, M., Mori, K., Salinas-Torres, D., Kuwahara, Y., & Yamashita, H. (2019a). New Approaches Toward the Hydrogen Production From Formic Acid Dehydrogenation Over Pd-Based Heterogeneous Catalysts. *Frontiers in Materials*, 6. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00044>
- Nguyen, K. H., & Kakinaka, M. (2019). Renewable energy consumption, carbon emissions, and development stages: Some evidence from panel cointegration analysis. *Renewable Energy*, 132, 1049–1057. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.069>
- Niaz, S., Manzoor, T., & Pandit, A. (2015). Renewable and Sustainable Energy Reviews. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 457–469.
- Nie, R., Tao, Y., Nie, Y., Lu, T., Wang, J., Zhang, Y., Lu, X., & Xu, C. C. (2021b). Recent Advances in Catalytic Transfer Hydrogenation with Formic Acid over Heterogeneous Transition Metal Catalysts. *ACS Catalysis*, 11(3), 1071–1095. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04939>
- Onishi, N., Kanega, R., Kawanami, H., & Himeda, Y. (2022). Recent Progress in Homogeneous Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid. *Molecules*, 27(2), 455. <https://doi.org/10.3390/molecules27020455>
- Pacto Global - ODS e Agenda 2030*. (n.d.). Retrieved 26 November 2024, from <https://www.pactoglobal.org.br/ods-e-agenda-2030/>
- Pocklanova, R., Rathi, A. K., Gawande, M. B., Datta, K. K. R., Ranc, V., Cepe, K., Petr, M., Varma, R. S., Kvitek, L., & Zboril, R. (2016). Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: Synthesis and application in oxidation reactions under benign conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424, 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.047>
- Preços Atuais do Paládio em Reais Brasileiros - Bullion Rates*. (n.d.). Retrieved 27 November 2024, from <https://pt.bullion-rates.com/palladium/BRL/spot-price.htm>
- Rowell, J. L. C., & Yaghi, O. M. (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1–2), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>
- Saha, P., Amanullah, S., & Dey, A. (2022). Selectivity in Electrochemical CO₂ Reduction. *Accounts of Chemical Research*, 55(2), 134–144. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00678>

- Shen, J., Liang, Y., Wang, C., & Zhu, Y. (2023). Modified cellulose nanocrystals immobilized AuPd nanoalloy for formic acid dehydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 473, 144640. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144640>
- Solakidou, M., Gemenetzi, A., Koutsikou, G., Theodorakopoulos, M., Deligiannakis, Y., & Louloudi, M. (2023). Cost Efficiency Analysis of H₂ Production from Formic Acid by Molecular Catalysts. *Energies*, 16(4), 1723. <https://doi.org/10.3390/en16041723>
- Suboch, A. N., & Podyacheva, O. Y. (2021). Pd Catalysts Supported on Bamboo-Like Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Production. *Energies*, 14(5), 1501. <https://doi.org/10.3390/en14051501>
- Tamarany, R., Shin, D. Y., Kang, S., Jeong, H., Kim, J., Kim, J., Yoon, C. W., & Lim, D.-H. (2021a). Formic acid dehydrogenation over PdNi alloys supported on N-doped carbon: synergistic effect of Pd–Ni alloying on hydrogen release. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(19), 11515–11527. <https://doi.org/10.1039/D1CP00236H>
- Usman, M. R. (2022). Hydrogen storage methods: Review and current status. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 167, 112743. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112743>
- Valentini, F., Marrocchi, A., & Vaccaro, L. (2022). Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs) as H-Source for Bio-Derived Fuels and Additives Production. *Advanced Energy Materials*, 12(13). <https://doi.org/10.1002/aenm.202103362>
- Vesselli, E., De Rogatis, L., Ding, X., Baraldi, A., Savio, L., Vattuone, L., Rocca, M., Fornasiero, P., Peressi, M., Baldereschi, A., Rosei, R., & Comelli, G. (2008). Carbon Dioxide Hydrogenation on Ni(110). *Journal of the American Chemical Society*, 130(34), 11417–11422. <https://doi.org/10.1021/ja802554g>
- Voskresenskaya, E. N., Kirilets, V. M., Taran, O. P., & Kuznetsov, B. N. (2024). Hydrogen Production by the Heterogeneous Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid: A Review. *Catalysis in Industry*, 16(3), 339–349. <https://doi.org/10.1134/S2070050424700181>
- Wang, B., Yang, S., Yu, Z., Zhang, T., & Liu, S. (2022a). Performance modulation strategies of heterogeneous catalysts for formic acid dehydrogenation: A review. *Materials Today Communications*, 31, 103617. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103617>
- Wang, J., Guo, J., Zhou, Q., Hu, S., & Zhang, X. (2024). Improving the Performance of Pd for Formic Acid Dehydrogenation by Introducing Barium Titanate. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16(15), 18713–18721. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c17345>

- Wang, J.-Y., Shang, H.-N., Liu, D., Li, S.-J., Bai, Y.-X., Liu, Y.-B., & Liang, J.-S. (2022). Nitrogen-phosphorus co-functionalized reduced graphene oxide supported NiCoPd-CeOx nanoparticles as a highly efficient and stable catalyst for formic acid dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, *47*(20), 10891–10901. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.149>
- Wang, Q., Tsumori, N., Kitta, M., & Xu, Q. (2018). Fast Dehydrogenation of Formic Acid over Palladium Nanoparticles Immobilized in Nitrogen-Doped Hierarchically Porous Carbon. *ACS Catalysis*, *8*(12), 12041–12045. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03444>
- Wang, X., Meng, Q., Gao, L., Jin, Z., Ge, J., Liu, C., & Xing, W. (2018). Recent progress in hydrogen production from formic acid decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, *43*(14), 7055–7071. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.146>
- Wang, Z., Yan, J., Ping, Y., Wang, H., Zheng, W., & Jiang, Q. (2013). An Efficient CoAuPd/C Catalyst for Hydrogen Generation from Formic Acid at Room Temperature. *Angewandte Chemie International Edition*, *52*(16), 4406–4409. <https://doi.org/10.1002/anie.201301009>
- Wang, Z.-L., Wang, H.-L., Yan, J.-M., Ping, Y., O, S.-I., Li, S.-J., & Jiang, Q. (2014a). DNA-directed growth of ultrafine CoAuPd nanoparticles on graphene as efficient catalysts for formic acid dehydrogenation. *Chemical Communications*, *50*(21), 2732. <https://doi.org/10.1039/c3cc49821b>
- Wang, Z.-L., Yan, J.-M., Wang, H.-L., Ping, Y., & Jiang, Q. (2012). Pd/C Synthesized with Citric Acid: An Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from Formic Acid/Sodium Formate. *Scientific Reports*, *2*(1), 598. <https://doi.org/10.1038/srep00598>
- Winkler, T., Baccot, F., Eränen, K., Wärnå, J., Hilpmann, G., Lange, R., Peurla, M., Simakova, I., Grénman, H., Murzin, D. Yu., & Salmi, T. (2022). Catalytic decomposition of formic acid in a fixed bed reactor – an experimental and modelling study. *Catalysis Today*, *387*, 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.10.022>
- World Energy Investment 2023*. (n.d.). Retrieved 22 November 2024, from <https://www.iea.org/reports/world-energy-investment-2023>.
- Wu, S., Yang, F., Wang, H., Chen, R., Sun, P., & Chen, T. (2015). Mg²⁺ - assisted low temperature reduction of alloyed AuPd/C: an efficient catalyst for hydrogen generation from formic acid at room temperature. *Chemical Communications*, *51*(54), 10887–10890. <https://doi.org/10.1039/C5CC02604K>
- Wu, Y., Li, Y., Chen, X., Li, G., Huang, H., & Jia, L. (2021). Schiff Base Conjugated Carbon Nitride-Supported PdCoNi Nanoparticles for Enhanced Formic Acid Dehydrogenation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *60*(33), 12265–12274. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02749>

- Xu, F., & Liu, X. (2021). "On–Off" Control for On-Demand Hydrogen Production from the Dehydrogenation of Formic Acid. *ACS Catalysis*, *11*(22), 13913–13920. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03923>
- Yao, X., & Lu, G. (2008). Magnesium-based materials for hydrogen storage: Recent advances and future perspectives. *Science Bulletin*, *53*(16), 2421–2431. <https://doi.org/10.1007/s11434-008-0325-2>
- Ye, W., Huang, H., Zou, W., Ge, Y., Lu, R., & Zhang, S. (2021). Controllable Synthesis of Supported PdAu Nanoclusters and Their Electronic Structure-Dependent Catalytic Activity in Selective Dehydrogenation of Formic Acid. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *13*(29), 34258–34265. <https://doi.org/10.1021/acscami.1c07740>
- Yoo, J. S., Abild-Pedersen, F., Nørskov, J. K., & Studt, F. (2014). Theoretical Analysis of Transition-Metal Catalysts for Formic Acid Decomposition. *ACS Catalysis*, *4*(4), 1226–1233. <https://doi.org/10.1021/cs400664z>
- Younas, M., Rezakazemi, M., Arbab, M. S., Shah, J., & Rehman, W. U. (2022). Green hydrogen storage and delivery: Utilizing highly active homogeneous and heterogeneous catalysts for formic acid dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, *47*(22), 11694–11724. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.184>
- Yu, C., Guo, X., Shen, B., Xi, Z., Li, Q., Yin, Z., Liu, H., Muzzio, M., Shen, M., Li, J., Seto, C. T., & Sun, S. (2018). One-pot formic acid dehydrogenation and synthesis of benzene-fused heterocycles over reusable AgPd/WO_{2.72} nanocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, *6*(46), 23766–23772. <https://doi.org/10.1039/C8TA09342C>
- Zaera, F. (2012). New Challenges in Heterogeneous Catalysis for the 21st Century. *Catalysis Letters*, *142*(5), 501–516. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0801-9>
- Zaera, F. (2013). Shape-Controlled Nanostructures in Heterogeneous Catalysis. *ChemSusChem*, *6*(10), 1797–1820. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300398>
- Zaera, F. (2022). Designing Sites in Heterogeneous Catalysis: Are We Reaching Selectivities Competitive With Those of Homogeneous Catalysts? *Chemical Reviews*, *122*(9), 8594–8757. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00905>
- Zhang, S., Fan, Q., Xia, R., & Meyer, T. J. (2020). CO₂ Reduction: From Homogeneous to Heterogeneous Electrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*, *53*(1), 255–264. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00496>
- Zhang, S., Jiang, B., Jiang, K., & Cai, W.-B. (2017). Surfactant-Free Synthesis of Carbon-Supported Palladium Nanoparticles and Size-Dependent Hydrogen Production from Formic Acid–Formate Solution. *ACS Applied*

- Materials & Interfaces*, 9(29), 24678–24687.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b08441>
- Zhang, S.-L., Li, S.-J., Wang, J.-Y., Shang, H.-N., Bai, Y.-X., & Liang, J.-S. (2021). Amine-functionalized carbon nanotubes supported NiAuPd nanoparticles as an efficient in-situ prepared catalyst for formic acid dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(70), 34727–34736. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.063>
- Zhang, X., Shang, N., Zhou, X., Feng, C., Gao, S., Wu, Q., Wang, Z., & Wang, C. (2017). AgPd–MnO_x supported on carbon nanospheres: an efficient catalyst for dehydrogenation of formic acid. *New Journal of Chemistry*, 41(9), 3443–3449. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03873E>
- Zhao, Y., Deng, L., Tang, S.-Y., Lai, D.-M., Liao, B., Fu, Y., & Guo, Q.-X. (2011). Selective Decomposition of Formic Acid over Immobilized Catalysts. *Energy & Fuels*, 25(8), 3693–3697. <https://doi.org/10.1021/ef200648s>
- Zhong, S., Yang, X., Chen, L., Tsumori, N., Taguchi, N., & Xu, Q. (2021). Interfacing with Fe–N–C Sites Boosts the Formic Acid Dehydrogenation of Palladium Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(39), 46749–46755. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c14009>
- Ziviani Fernandes, I. M., Del Grossi, J., Da Silva, M. G., Martins Perassoli, D., & Oliveira Marques, E. (2023). *HIDROGÊNIO VERDE*. e1313.
<https://doi.org/10.52138/sitec.v13i1.301>
- Zou, L., Xiao, J., Liu, Q., Huang, Y., & Liang, Z. (2024). Strong interaction between efficient magnetic tri-metallic PdFeCo nano-alloy towards formic acid dehydrogenation and application of in-situ hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 58, 1406–1417.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.295>
- Zou, L., Zhang, Q., Huang, Y., Luo, X., & Liang, Z. (2019a). Highly Efficient Hydrogen Generation from a Formic Acid/Triethanolamine System Using a Pd-Based Catalyst and Correlation for Apparent Activation Energy Estimation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(51), 22984–22995. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05308>
- Züttel, A. (2004). Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91(4), 157–172. <https://doi.org/10.1007/s00114-004-0516-x>