



UNIVERSIDADE DO VALE DO TAQUARI - UNIVATES

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*

DOUTORADO EM AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS À BASE DE NANOTUBOS DE
Ti/TiO₂ MODIFICADOS COM Pt, Pd E BiVO₄ PARA APLICAÇÃO NA
CONVERSÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE BIOMETANO E
BIOGÁS EM HIDROGÊNIO**

Laís Bresciani

Lajeado/RS, janeiro de 2024

Laís Bresciani

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS À BASE DE NANOTUBOS DE
Ti/TiO₂ MODIFICADOS COM Pt, Pd E BiVO₄ PARA APLICAÇÃO NA
CONVERSÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE BIOMETANO E
BIOGÁS EM HIDROGÊNIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Ambiente e Desenvolvimento, da Universidade do
Vale do Taquari - Univates, como parte da exigência
para a obtenção do título de Doutor em Ciências:
Ambiente e Desenvolvimento, na área de
concentração em Tecnologia e Ambiente.

Orientadora: Profa. Dra. Simone Stülp

Lajeado/RS, janeiro de 2024

Laís Bresciani

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS À BASE DE NANOTUBOS DE
Ti/TiO₂ MODIFICADOS COM Pt, Pd E BiVO₄ PARA APLICAÇÃO NA
CONVERSÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE BIOMETANO E
BIOGÁS EM HIDROGÊNIO**

A Banca examinadora abaixo aprova a Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, da Universidade do Vale do Taquari - Univates, como parte da exigência para a obtenção do título de Doutor em Ambiente e Desenvolvimento, na linha de pesquisa Tecnologia e Ambiente:

Profa. Dra. Simone Stülp - orientadora
Universidade do Vale do Taquari – Univates

Profa. Dra. Tatiana Louise Avila de Campos Rocha
Universidade do Vale do Rio dos Sinos – Unisinos

Dra. Priscila Schmidt Lora

Profa. Dra. Lucélia Hoehne
Universidade do Vale do Taquari – Univates

Lajeado/RS, janeiro de 2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho, em especial:

A minha mãe Valdra Tilton, por todo apoio e incentivo ao longo desta trajetória e por sempre acreditar em mim. Obrigada por ser meu amparo e meu porto seguro em todos os momentos, por todo amor, amizade e carinho.

Ao meu pai João Paulo Bresciani, por sempre estar ao meu lado, pelo apoio, amor e incentivo.

Ao Lucas Guzzon, meu amor, amigo e companheiro, que acompanhou de perto minhas conquistas e minhas frustrações, sempre paciente e disposto a me ajudar. Obrigada por todo apoio, compreensão, amor e boas risadas.

Ao meu filho Bernardo Bresciani Guzzon, que me ensina a ser melhor todos os dias, a ser mais paciente e a ver a vida de um jeito mais leve. Com você aprendi o verdadeiro significado da palavra amor e entendi que tudo na vida acontece no tempo certo. Obrigada por ser tanto, você é luz na minha vida.

A minha orientadora Simone Stülp, por todos ensinamentos, paciência nos momentos mais difíceis, pela compreensão e acolhida durante a minha trajetória. Obrigada por dividir comigo o amor pela ciência, por sempre acreditar em mim, por todo incentivo e amizade.

Aos professores da Univates, obrigada por dividirem o conhecimento de vocês e por toda dedicação.

As minhas amigas de longa data: Suzi, Mariana e Ange que estão sempre ao meu lado e dividem a vida comigo. A minha amiga, colega de laboratório e comadre Renata Oberherr, que acompanhou de perto as minhas conquistas e frustrações e que está sempre ao meu lado.

Aos colegas e bolsistas do laboratório, especialmente ao Bruno Bersch, pela parceria e por todo auxílio durante a realização deste trabalho.

Aos funcionários do Tecnovates, pelo auxílio nas análises.

Ao pessoal do Instituto de Química da Unesp - Araraquara/SP, que me receberam tão bem. Especialmente ao João Ângelo de Lima Perini e à professora Maria Valnice Boldrin Zanoni por todo auxílio e troca de conhecimento durante minha visita à instituição.

Aos membros da banca pelas contribuições ao trabalho.

A CAPES, pela concessão da bolsa integral de doutorado, e ao INCT-DATREM CNPq (313694/2019-2), pelo apoio financeiro.

E, por fim, a Deus, por guiar meu caminho e colocar pessoas tão especiais em minha vida.

RESUMO

A conversão fotoeletrocatalítica de biometano/biogás empregando materiais semicondutores surge como uma alternativa promissora para a produção de H_2 verde, combustível renovável alternativo aos combustíveis fósseis. Neste trabalho, nanotubos de TiO_2 (Nts- TiO_2) foram preparados por anodização eletroquímica e posteriormente modificados com nanopartículas de Pt e Pd através de deposição eletroquímica usando a técnica de voltametria cíclica, e com $BiVO_4$ através de deposição térmica. Suas características morfológicas, de composição e cristalinidade foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX). Métodos de voltametria de varredura linear, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram utilizados para avaliar a atividade fotoeletrocatalítica dos eletrodos. Verificou-se que a introdução de Pt e Pd sobre os Nts- TiO_2 levou à formação de eletrodos que apresentam excelentes propriedades de separação e transferência das cargas fotogeradas. Na presença de metano, as densidades de corrente obtidas são ainda maiores, cerca de 2,23 e 2,95 vezes maior para os eletrodos de Nts- TiO_2 /Pt e Nts- TiO_2 /Pd, respectivamente, em relação aos Nts- TiO_2 puro, confirmando a capacidade do CH_4 servir como um eliminador de lacunas, sendo que os processos de recombinação dos pares de e^-/h^+ são provavelmente inibidos por sua presença, levando a uma fotocorrente mais elevada. A quantidade máxima de H_2 obtido a partir da conversão fotoeletrocatalítica do metano seguiu a ordem: 120,7, 304,7 e 393 $mmol\ cm^{-2}$ de H_2 para os eletrodos de Nts- TiO_2 , Nts- TiO_2 /Pt-4 e Nts- TiO_2 /Pd-20, respectivamente, mostrando claramente a contribuição positiva das nanopartículas metálicas eletrodepositadas na superfície dos Nts- TiO_2 . Em relação à conversão fotoeletrocatalítica do biogás, uma redução na quantidade de H_2 foi observada devido à menor quantidade de CH_4 presente na mistura do biogás e às reações adicionais de redução do CO_2 presente na mistura. Diferentemente do que foi observado para os eletrodos modificados com Pt e Pd, a deposição térmica de $BiVO_4$ resultou em uma diminuição da atividade fotoeletrocatalítica deste material em relação ao Nts- TiO_2 puro devido à formação de uma barreira de $BiVO_4$ sobre os nanotubos de TiO_2 e pela ausência de uma nanoestrutura cristalina adequada na heterojunção $n-n$ do TiO_2 nanoestruturado com $BiVO_4$. Com isso, observou-se uma redução de 18,5 vezes na quantidade de H_2 produzido, sendo este material considerado inviável para as reações fotoeletrocatalíticas. Esses resultados são extremamente relevantes na busca por materiais semicondutores eficientes para aplicações fotoeletrocatalíticas, especialmente na conversão de biometano e biogás em hidrogênio verde.

Palavras-chave: Materiais semicondutores; Fotoeletrocatalise; Biometano; Biogás; Hidrogênio.

ABSTRACT

The photoelectrocatalytic conversion of biomethane/biogas using semiconductor materials appears as a promising alternative for the production of green H₂, a renewable fuel alternative to fossil fuels. In this work, TiO₂ nanotubes (Nts-TiO₂) were prepared by electrochemical anodization and subsequently modified with Pt and Pd nanoparticles through electrochemical deposition using the cyclic voltammetry technique, and with BiVO₄ through thermal deposition. Its morphological, compositional and crystallinity characteristics were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Linear sweep voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods were used to evaluate the photoelectrocatalytic activity of the electrodes. It was found that the introduction of Pt and Pd onto Nts-TiO₂ led to the formation of electrodes that present excellent separation and transfer properties of photogenerated charges. In the presence of methane, the current densities obtained are even higher, around 2.23 and 2.95 times higher for the Nts-TiO₂/Pt and Nts-TiO₂/Pd electrodes, respectively, in relation to pure Nts-TiO₂, confirming the ability of CH₄ to serve as a hole scavenger, and the recombination processes of e⁻/h⁺ pairs are probably inhibited by its presence, leading to a higher photocurrent. The maximum amount of H₂ obtained from the photoelectrocatalytic conversion of methane followed the order: 120.7, 304.7 and 393 mmol cm⁻² of H₂ for the Nts-TiO₂, Nts-TiO₂/Pt-4 and Nts-TiO₂/Pd-20 electrodes, respectively, clearly showing the positive contribution of metallic nanoparticles electrodeposited on the surface of Nts-TiO₂. Regarding the photoelectrocatalytic conversion of biogas, a reduction in the amount of H₂ was observed due to the lower amount of CH₄ present in the biogas mixture and the additional CO₂ reduction reactions present in the mixture. Unlike what was observed for electrodes modified with Pt and Pd, the thermal deposition of BiVO₄ resulted in a decrease in the photoelectrocatalytic activity of this material in relation to pure Nts-TiO₂ due to the formation of a BiVO₄ barrier on the TiO₂ nanotubes and the absence of a suitable crystalline nanostructure in the n-n heterojunction of nanostructured TiO₂ with BiVO₄. As a result, an 18.5-fold reduction in the amount of H₂ produced was observed, with this material being considered unviable for photoelectrocatalytic reactions. These results are extremely relevant in the search for efficient semiconductor materials for photoelectrocatalytic applications, especially in the conversion of biomethane and biogas into green hydrogen.

Keywords: Semiconductor materials; Photoelectrocatalysis; Biomethane; Biogas; Hydrogen.

RESUMEN

La conversión fotoelectrocatalítica de biometano/biogás utilizando materiales semiconductores aparece como una alternativa prometedora para la producción de H₂ verde, un combustible renovable alternativo a los combustibles fósiles. En este trabajo se prepararon nanotubos de TiO₂ (Nts-TiO₂) mediante anodización electroquímica y posteriormente modificados con nanopartículas de Pt y Pd mediante deposición electroquímica mediante la técnica de voltametría cíclica, y con BiVO₄ mediante deposición térmica. Sus características morfológicas, composicionales y cristalinidad fueron evaluadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X (DRX). Se utilizaron métodos de voltamperometría de barrido lineal, cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) para evaluar la actividad fotoelectrocatalítica de los electrodos. Se encontró que la introducción de Pt y Pd en Nts-TiO₂ condujo a la formación de electrodos que presentan excelentes propiedades de separación y transferencia de cargas fotogeneradas. En presencia de metano, las densidades de corriente obtenidas son aún mayores, alrededor de 2,23 y 2,95 veces mayores para los electrodos de Nts-TiO₂/Pt y Nts-TiO₂/Pd, respectivamente, en relación con el Nts-TiO₂ puro, lo que confirma la capacidad del CH₄ para servir como eliminador de huecos, y los procesos de recombinación de los pares e⁻/h⁺ probablemente sean inhibidos por su presencia, lo que lleva a una fotocorriente más alta. La cantidad máxima de H₂ obtenida de la conversión fotoelectrocatalítica de metano siguió el orden: 120,7, 304,7 y 393 mmol cm⁻² de H₂ para los electrodos de Nts-TiO₂, Nts-TiO₂/Pt-4 y Nts-TiO₂/Pd-20, respectivamente, mostrando claramente la contribución positiva de las nanopartículas metálicas electrodepositadas sobre la superficie de Nts-TiO₂. En cuanto a la conversión fotoelectrocatalítica de biogás, se observó una reducción en la cantidad de H₂ debido a la menor cantidad de CH₄ presente en la mezcla de biogás y a las reacciones adicionales de reducción de CO₂ presentes en la mezcla. A diferencia de lo observado para los electrodos modificados con Pt y Pd, la deposición térmica de BiVO₄ resultó en una disminución de la actividad fotoelectrocatalítica de este material en relación al Nts-TiO₂ puro debido a la formación de una barrera de BiVO₄ sobre los nanotubos de TiO₂ y la ausencia de una nanoestructura cristalina adecuada en la heterounión n-n de TiO₂ nanoestructurado con BiVO₄. Como resultado, se observó una reducción de 18,5 veces en la cantidad de H₂ producido, considerándose este material inviable para reacciones fotoelectrocatalíticas. Estos resultados son sumamente relevantes en la búsqueda de materiales semiconductores eficientes para aplicaciones fotoelectrocatalíticas, especialmente en la conversión de biometano y biogás en hidrógeno verde.

Palabras clave: Materiales semiconductores; Fotoelectrocátalisis; Biometano; Biogás; Hidrógeno.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas de produção de hidrogênio, incluindo fontes renováveis, combustíveis fósseis e nucleares, com hidrogênio sendo produzido em usinas de energia e suas diversas aplicações.....	29
Figura 2 - Cores do hidrogênio, processo utilizado para sua produção e as principais fontes de cada classificação	30
Figura 3 - Esquema representativo dos processos de fotossíntese natural e artificial	38
Figura 4 - Representação esquemática da banda de energia em um semicondutor e o mecanismo de geração de portadores de carga por fotoexcitação	40
Figura 5 - Esquema representativo do processo de fotoeletrocatalise.....	41
Figura 6 - Processo fotoeletrocatalítico para conversão de metano em produtos de interesse energético ou industrial	42
Figura 7 - Representação esquemática do mecanismo fotoeletrocatalítico do TiO_2 acoplado a uma partícula metálica.....	46
Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo fotoeletrocatalítico da heterojunção do TiO_2 com outro semicondutor responsivo à luz visível.....	48
Figura 9 – Esquema representativo das etapas desenvolvidas neste projeto.....	51
Figura 10 - 1) Esquema representativo do reator fotoeletrocatalítico: A) entrada e B) saída de gás, C) manômetro para controle de pressão interna, D) janela de quartzo para irradiação UV-Vis e eletrodos de E) trabalho, F) auxiliar e G) referência e 2) Reator utilizado nos experimentos.....	55

Figura 11 - Morfologia superficial A) da placa de Ti e B) do semiconductor de Ti/TiO ₂ após o processo de oxidação anódica seguida de calcinação em mufla, aumento de 50.000 vezes	60
Figura 12 - Espectro de EDS dos Nts-TiO ₂ obtidos por meio de oxidação anódica seguido de calcinação em mufla	61
Figura 13 - FTIR-ATR para o semiconductor de Nts-TiO ₂ A) antes e B) após a exposição ao metano a 10 psi por 5 horas	62
Figura 14 - Voltamogramas de varredura linear do eletrodo de Nts-TiO ₂ na ausência de metano nas seguintes condições: I) escuro e II) sob irradiação UV-Vis; e na presença de metano III) sob irradiação UV-Vis	63
Figura 15 - Propriedades eletrônicas do semiconductor de Nts-TiO ₂ a +0,1 V com luz ligada e desligada na ausência (curva preta) e na presença de metano (curva vermelha)	65
Figura 16 - Espectroscopia de impedância eletroquímica do eletrodo de Nts-TiO ₂ nas seguintes condições: I) escuro e II) sob irradiação UV-Vis, com intervalo de frequência de 100 kHz a 100 mHz.....	66
Figura 17 - Concentração de H ₂ e de CO ₂ obtidos a partir da conversão fotoeletrocatalítica de biometano em meio aquoso de Na ₂ SO ₄ 0,1 M, com aplicação de diferentes potenciais e irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W por 5 h.....	67
Figura 18 - Produção de hidrogênio a partir da conversão fotoeletrocatalítica de biometano em meio aquoso de Na ₂ SO ₄ 0,1 M, com aplicação de +0,1 V e irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, em função do tempo.....	69
Figura 19 - Morfologia superficial dos eletrodos de A) Nts-TiO ₂ , B) Nts-TiO ₂ /Pt-2, C) Nts-TiO ₂ /Pt-4, D) Nts-TiO ₂ /Pt-6, E) Nts-TiO ₂ /Pt-10 e F) Nts-TiO ₂ /Pt-20, aumento de 50.000 vezes.....	72
Figura 20 - Morfologia superficial dos eletrodos de A) Nts-TiO ₂ , B) Nts-TiO ₂ /Pd-2, C) Nts-TiO ₂ /Pd-4, D) Nts-TiO ₂ /Pd-6, E) Nts-TiO ₂ /Pd-10 e F) Nts-TiO ₂ /Pd-20	73
Figura 21 - Espectro de EDS dos Nts-TiO ₂ após a deposição eletroquímica com A) Pt e B) Pd.....	75
Figura 22 - Padrões de DRX dos eletrodos de Nts-TiO ₂ , Nts-TiO ₂ /Pt-4 e Nts-TiO ₂ /Pd-20	76
Figura 23 - Voltamogramas de varredura linear dos eletrodos de A) Nts-TiO ₂ /Pt e B) Nts-TiO ₂ /Pd nas condições: escuro (curva preta) e sob irradiação UV-Vis (curvas coloridas).....	77
Figura 24 - Voltamogramas de varredura linear dos eletrodos de A) Nts-TiO ₂ /Pt-4 e B) Nts-	

TiO₂/Pd-20 na presença (curvas azul e verde) e ausência de metano (curvas preto e vermelho)

79

Figura 25 - Respostas fotocorrente dos eletrodos de A) Nts-TiO₂/Pt-4 e B) Nts-TiO₂/Pd-20 por longo tempo (600 s) e sob corte de luz (lâmpada de vapor de mercúrio), a um potencial de +0,1 V vs. Ag/AgCl, na presença e ausência de metano 80

Figura 26 - Espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos de Nts-TiO₂, Nts-TiO₂/Pt-4 e Nts-TiO₂/Pd-20 nas condições: A) escuro e B) sob irradiação de luz UV-Vis, com intervalo de frequência de 100 kHz a 100 mHz, e C) circuito equivalente proposto 83

Figura 27 - Quantidades de H₂, CO₂ e C₂H₆ obtidas a partir da conversão fotoeletrocatalítica de biometano em meio aquoso de Na₂SO₄ 0,1M, com aplicação de +0,1 V e irradiação de lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W para os eletrodos de A) Nts-TiO₂/Pt e B) Nts-TiO₂/Pd..... 85

Figura 28 - Quantidades de H₂ e C₂H₆ obtidas a partir da conversão fotoeletrocatalítica de biogás em meio aquoso de Na₂SO₄ 0,1M, com aplicação de +0,1 V e irradiação de lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W para os eletrodos de Nts-TiO₂, Nts-TiO₂/Pt-4 e Nts-TiO₂/Pd-20..90

Figura 29 - Avaliação da estabilidade dos eletrodos pela repetibilidade dos experimentos de FEC para a produção de H₂ a partir da conversão do CH₄ e pela fotoatividade, realizada pela LSV, antes e após 20, 40 e 60 horas de processo para os eletrodos de A,B) Nts-TiO₂/Pt-4 e C,D) Nts-TiO₂/Pd-20..... 93

Figura 30 - Morfologia superficial dos Nts-TiO₂ obtidos A) antes (aumento de 50.000 vezes) e após a deposição térmica de BiVO₄ com diferentes aumentos: B) 200, C) 1000 e D) 5000 vezes.....95

Figura 31 - Espectro de EDS do semiconductor de Ti/TiO₂/BiVO₄..... 96

Figura 32 - FTIR-ATR para o semiconductor de Nts-TiO₂/BiVO₄ — antes e — após a exposição com metano a 10 psi por 5 horas 97

Figura 33 - A) Curva de Reflectância Difusa na região do UV-Vis obtida para os semicondutores de Ti/TiO₂ (curva I) e Ti/TiO₂/BiVO₄ (curva II) e B) Relação de Kubelka – Munk.....98

Figura 34 - Voltamogramas de varredura linear para os Nts-TiO₂, condições escuro (curva I) e claro (curva II), e para o semiconductor de Ti/TiO₂/BiVO₄, condições escuro (curva III) e claro (curva IV)..... 99

Figura 35 - Espectroscopia de impedância eletroquímica do eletrodo de Nts-TiO₂ antes e após a deposição térmica de BiVO₄ nas condições escuro e sob irradiação UV-Vis com intervalo de

frequência de 100 kHz a 100 mHz	101
Figura 36 - Concentração de H ₂ obtido a partir da conversão fotoeletrocatalítica de biometano em meio aquoso de Na ₂ SO ₄ 0,1 M com aplicação de +0,1 V e irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W por 5 h	102
Figura 37 - Esquema representativo da síntese dos eletrodos de Nts-TiO ₂ modificados com Pt, Pd e BiVO ₄ e os principais resultados obtidos.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Frequências de absorção de infravermelho e atribuições vibracionais experimentais dos Nts-TiO ₂ obtidas antes e após a exposição ao metano.....	62
Tabela 2 - Peso por porcentagem de cada elemento presente na superfície dos Nts-TiO ₂ antes e após a deposição eletroquímica de Pt e Pd com diferentes números de ciclos	75
Tabela 3 - Densidades de corrente obtidas na ausência e na presença de metano para os eletrodos de Nts-TiO ₂ , Nts-TiO ₂ /Pt-4 e Nts-TiO ₂ /Pd-20	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE	Agência Internacional de Energia
A-TCD	Detector de Condutividade Térmica
ATR	Refletância Total Atenuada
BC	Banda de condução
B-FDP	Detector Fotométrico de Chama
BV	Banda de valência
CA	Cronoamperometria
CG	Cromatografia Gasosa
$\cdot\text{CH}_3$	Radical metil
CEME-SUL	Centro de Microscopia Eletrônica do Sul
CTPPA	Centro Tecnológico de Pesquisa e Produção de Alimentos
DRX	Difratometria de Raios-X
e^-/h^+	Elétrons/Lacunas
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
E_g	Energia de <i>band gap</i>
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
eV	Elétron-volt
FC	Fotocatálise Heterogênea
FEC	Fotoeletrocatalise
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
Gt	Gigatoneladas
H^+	Hidrions

$h\nu$	Irradiação
H ₂ V	Hidrogênio verde
LSPR	Ressonância plasmônica de superfície localizada
LSV	Voltametria de Varredura Linear
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NDCs	Contribuições determinadas nacionalmente
NEMP	Núcleo de Eletrofotokuímica e Materiais Poliméricos
Nts-TiO ₂	Nanotubos de TiO ₂
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
$\cdot\text{OH}$	Radicais hidroxila
OMM	Organização Meteorológica Mundial
(R _{CT})	Resistência de transferência de carga interfacial (R _{CT})
RVM	Reforma a vapor do metano
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta e Visível
Vis	Visível
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	21
2.1 Objetivo Geral e Específicos.....	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1 Contextualização da problemática ambiental.....	23
3.2 Hidrogênio como alternativa para uma transição energética sustentável.....	26
3.3 Processos de produção e as diferentes cores do hidrogênio.....	28
3.4 Potencialidade mundial do hidrogênio verde.....	32
3.5 Produção de hidrogênio a partir do biogás / biometano.....	35
3.6 Fotossíntese artificial.....	37
3.7 Processos Fotoeletrocatalíticos.....	39
3.8 Materiais semicondutores.....	43
4 METODOLOGIA.....	50
4.1 Síntese dos materiais semicondutores.....	52
4.2 Caracterização.....	53
4.3 Fotoeletrocatalise.....	55
4.4 Identificação e quantificação de hidrogênio e demais subprodutos.....	57
4.5 Avaliação da fotoestabilidade dos eletrodos.....	57
4.6 Análise dos dados.....	58

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
5.1 Nanotubos de Ti/TiO₂.....	59
5.2 Nanotubos de Ti/TiO₂ modificados com Pt e Pd.....	70
5.3 Nanotubos de Ti/TiO₂ modificados com BiVO₄	94
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	104
7 CONCLUSÃO.....	108
REFERÊNCIAS.....	110
ANEXOS.....	132

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, o mundo está enfrentando grandes problemas para o clima. O aquecimento global e as mudanças climáticas, a destruição da camada de ozônio, a perda de erosão do solo pela biodiversidade e a poluição do ar e da água representam uma série de ameaças físicas à saúde e ao bem-estar humano, tanto direta quanto indiretamente (NAZIR et al., 2019; NAZIR et al., 2020). O consumo dos combustíveis fósseis, que está relacionado principalmente com o desenvolvimento humano e industrial e com o crescimento da economia mundial, são os impulsionadores dessas alterações ambientais (KALAIR et al., 2021).

A utilização desses recursos naturais aumenta a cada ano e estima-se que em meados do século 21 a população mundial irá dobrar e o crescimento econômico continuará aumentando, o que resultará em um aumento da demanda energética mundial até 2050, com consequente aumento da produção primária de petróleo em 1,5-3 vezes (NAZIR et al., 2020). Ao mesmo tempo, a preocupação com os problemas ambientais relacionados à energia proveniente principalmente da liberação dos gases de efeito estufa, que move o ciclo das mudanças climáticas e afeta todas as espécies, aumentará (ANSER et al., 2020).

Do aumento total nas emissões de carbono, aproximadamente 43% derivam da utilização de carvão, 33% do petróleo e 24% da mistura de gás. Em 2020, mesmo com a pandemia mundial, a concentração média global de CO₂ atingiu um novo recorde de 413,2 ppm, 0,6% a mais do que em 2019 e 149% acima da era pré-industrial (OMM, 2021). Claramente, as emissões de gases de efeito estufa e a degradação ambiental são desafios globais emergentes e a exploração de novos caminhos para as necessidades futuras de energia devido às reservas limitadas dos combustíveis fósseis e aos danos ambientais ocasionados pela sua utilização tem se tornado indispensável (ANSER et al., 2020).

Nesse sentido, a implantação de energias renováveis se tornou uma alternativa limpa para superar a dependência dos combustíveis fósseis e desempenha um papel fundamental na redução das emissões de gases de efeito estufa. Apesar disso, sua introdução pode impor uma carga sobre os ecossistemas, como mudanças no uso da terra durante a construção, manutenção e operação dos sistemas, que impactam diretamente na conservação da natureza e da biodiversidade (HASTIK et al., 2015; HAGA et al., 2020).

Com isso, as vantagens e as desvantagens da implantação de energias renováveis nas múltiplas dimensões (sociais, ecológicas, econômicas e locais) devem ser levadas em consideração para explorar os novos caminhos para as necessidades futuras de energia e para realizar uma transição energética sustentável. Investir em novas tecnologias mais eficientes se torna necessário. Nesse contexto, a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis torna-se uma alternativa altamente promissora pois o H_2 é considerado um combustível altamente energético e eficiente (ACAR; DINCER, 2019) e é considerado uma das fontes de energias mais limpas e promissoras para o futuro, tendo a água como único produto da combustão (DIMITRIOU; TSUJIMURA, 2017).

No entanto, os combustíveis fósseis ainda são as principais fontes de produção de hidrogênio, pois as tecnologias utilizadas para sua produção são bem estabelecidas na indústria, de baixo custo e apresentam alta eficiência (EL-SHAFIE; KAMBARA; HAYAKAWA, 2019). Além da demanda por grandes quantidades energéticas, essas tecnologias têm como subprodutos a liberação de grandes quantidades de CO_2 , o que traz à tona o problema inicial da liberação de gases de efeito estufa ao meio ambiente (ARCOS; SANTOS, 2023). Diante disso, torna-se necessário a utilização de fontes renováveis, abundantes, confiáveis e acessíveis para a produção de hidrogênio e através de tecnologias que utilizem energias limpas e renováveis (MEGÍA et al., 2021).

Atualmente, a água é a principal fonte renovável para a produção de hidrogênio através do processo de eletrólise (KUMAR; LIM, 2022) mas apenas 4% do hidrogênio produzido globalmente é oriundo desta tecnologia devido a questões, principalmente, econômicas (NASSER et al., 2022). Com isso, novas fontes renováveis para a produção de H_2 começaram a ser estudadas. Dentre elas, o biogás, composto basicamente por CH_4 e CO_2 e resultante do processo de decomposição de matéria orgânica na ausência de oxigênio (KUMAR; KUMAR; PAL, 2022), surge como uma alternativa altamente interessante para a produção hidrogênio.

Algumas aplicações exigem o aumento da concentração de CH_4 presente na mistura do biogás, removendo o CO_2 e os outros gases presentes em menores concentrações (SCARLAT; DALLEMAND; FAHL, 2018). Resultante desse processo, o biometano, cuja composição é

semelhante a do gás natural, é uma alternativa viável para a produção de hidrogênio em substituição aos combustíveis fósseis devido à maior relação H/C presente em uma molécula (CHIN; RESASCO, 1999). Sua utilização na produção de H_2 tem sido relatada através dos métodos convencionais, sendo a reforma a vapor o processo mais utilizado (NALBANT; COLPAN, 2020; KUMAR; KUMAR; PAL, 2022). No entanto, como mencionado anteriormente, esses métodos são insustentáveis e torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de hidrogênio a partir do biogás / biometano.

Nesse contexto, os processos fotoeletrocatalíticos, que mimetizam a fotossíntese natural, se tornaram alternativas altamente promissoras para a produção de combustíveis, tais como o hidrogênio (ABAS, 2020). De modo geral, a fotoeletrocatalise consiste na ativação de um material semicondutor através de irradiação e da aplicação de um potencial externo para promover a geração e a separação de pares de elétrons e lacunas (e^-/h^+) na superfície do material. Os elétrons são encaminhados ao contra eletrodo através do circuito externo (semicondutor do tipo n) e são consumidos por reações de redução e as lacunas fotogeradas no semicondutor são consumidas por reações de oxidação (LIANOS, 2017).

Até o momento, a água é a principal fonte renovável para a produção de hidrogênio através da fotoeletrocatalise (DING et al., 2017; FARAJI et al., 2019; HENDI et al., 2020) e as reações envolvidas no processo incluem a redução da água pelos elétrons para formar H_2 e a oxidação pelas lacunas para formar O_2 (KUDO; MISEKI, 2009). Apesar disso, alguns estudos relatam que a utilização de um agente de sacrifício, tais como metanol, etanol ou hidrocarbonetos, desempenha um papel proeminente na produção fotoeletrocatalítica de H_2 porque a quebra da água não é uma reação espontânea ($\Delta H_0 = 286 \text{ kJ mol}^{-1}$) e a utilização de doadores de elétrons/eliminadores de lacunas facilita a reação de evolução de H_2 (KUMARAVEL et al., 2019).

Yu, Shao e Li (2017) estudaram a combinação direta da evolução do hidrogênio a partir da conversão de água e de metano em um sistema fotocatalítico sobre Pt/TiO_2 , sendo que o CH_4 foi introduzido como o agente de sacrifício para o buraco, bem como reagente útil convertido em outro hidrocarboneto. Desta forma, os pares de elétrons e lacunas fotoinduzidos podem ser eficientemente separados e adequadamente utilizados, minimizando assim a recombinação das cargas.

Além da utilização de uma fonte renovável para a produção fotoeletrocatalítica de hidrogênio, desenvolver materiais semicondutores eficientes, estáveis, com fotoatividade aprimorada e responsivos à luz ultravioleta e visível (UV-Vis) torna-se necessário, e, por isso, a compreensão da superfície desses materiais é necessária. Dentre os materiais utilizados, o

TiO₂ é o mais utilizado pois é um semicondutor estável, atóxico, resistente, de baixo custo e que apresenta níveis adequados de energia de *band gap* para atuar quanto como oxidante tanto como redutor (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995; CHEN; MAO, 2007; CHEN et al., 2010).

Apesar da sua ampla utilização, as altas taxas de recombinação dos pares de e^-/h^+ presentes na superfície do TiO₂ e a grande banda de energia de $\sim 3,2$ eV, que permite absorção apenas de luz UV, tornam suas aplicações limitadas (BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014). Minimizar a recombinação das cargas e realizar a fotoexcitação de semicondutores por luz visível são aspectos que recebem grande destaque nos últimos anos e, por isso, várias modificações na superfície do TiO₂ estão sendo propostas (GE et al., 2016).

Dentre as modificações relatadas, a dopagem do TiO₂ com nanopartículas metálicas (Pt, Pd, Au, Ag, ou ligas), que apresentam capacidade aprimorada de armazenamento de elétrons, levando a uma minimização da taxa de recombinação das cargas fotogeradas (MOMA; BALOYI, 2018) e a heterojunção do TiO₂ com outros semicondutores, como o BiVO₄, que podem ser ativados com luz visível, apresentam excelente capacidade de acoplamento e alta atividade fotocatalítica (HONGXING; QIUPING; YUEHUI, 2018; DRISYA et al., 2020), surgem como alternativas altamente promissoras.

Diante do exposto, realizar a modificação de nanotubos de TiO₂ através da dopagem com metais nobres, como a Pt e o Pd, e através da heterojunção com outros semicondutores, como BiVO₄, com o objetivo de aprimorar sua atividade fotoeletrocatalítica para realizar a conversão de biometano em hidrogênio, pode contribuir na busca por materiais semicondutores mais eficientes e por energias renováveis alternativas aos combustíveis fósseis. Este trabalho está concentrado na linha de pesquisa Tecnologia e Ambiente do PPGAD, pois visa o desenvolvimento e a utilização de tecnologias e metodologias aplicadas ao ambiente relacionados à busca de soluções energéticas e tecnológicas ecologicamente compatíveis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral e Específicos

Desenvolver e caracterizar novos materiais semicondutores à base de nanotubos de Ti/TiO₂ para promover a conversão de biometano e de biogás em biohidrogênio por meio de processos fotoeletrocatalíticos. Para cumprir este objetivo, o presente trabalho foi dividido em três subcapítulos:

I - Desenvolvimento de nanotubos de Ti/TiO₂

- Sintetizar um eletrodo nanoestruturado de Ti/TiO₂ por meio de oxidação anódica de uma placa de titânio seguido de calcinação em mufla;
- Caracterizar o eletrodo por meio de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e experimentos eletroquímicos com e sem irradiação UV-Vis, na presença e ausência de metano;
- Realizar a conversão de biometano em hidrogênio através de processos fotoeletrocatalíticos;
- Alterar os parâmetros da técnica de fotoeletrocatalise (aplicação de diferentes potenciais, diferentes tempos) para determinar a melhor condição experimental em termos de produção de hidrogênio.

II - Modificação eletroquímica de nanotubos de Ti/TiO₂ com Pt e Pd

- Modificar a superfície dos nanotubos de Ti/TiO₂ com Pt e Pd através de deposição eletroquímica por meio da técnica de voltametria cíclica com diferentes números de ciclos;
- Caracterizar os eletrodos sintetizados por meio de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, difratometria de Raios-X e experimentos eletroquímicos com e sem irradiação UV-Vis, na presença e ausência de metano;
- Realizar a conversão de biometano em hidrogênio através de processos fotoeletrocatalíticos;
- Identificar e quantificar a produção de hidrogênio obtido a partir da conversão fotoeletrocatalítica de biometano através de cromatografia gasosa;
- Realizar a conversão de biogás (mistura de CH₄ e CO₂) em hidrogênio através da técnica de fotoeletrocatalise sobre os eletrodos que apresentaram a melhor atividade fotoeletrocatalítica;
- Estudar a conversão de CO₂ sobre os eletrodos sintetizados para discutir as possíveis reações envolvidas no processo de fotoeletroconversão do biogás;
- Determinar a durabilidade dos eletrodos pela repetibilidade do processo de fotoeletrocatalise e por meio da fotoatividade, realizada antes e após 20, 40 e 60 horas de processo.

III - Modificação de nanotubos de Ti/TiO₂ com BiVO₄

- Modificar a superfície dos nanotubos de Ti/TiO₂ com BiVO₄ através de deposição térmica;
- Caracterizar o eletrodo sintetizado por meio de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, experimentos eletroquímicos, espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis;
- Estimar o valor de energia de *band gap* do eletrodo aplicando a função Kubelka – Munk;
- Realizar a conversão de biometano em hidrogênio através da técnica de fotoeletrocatalise.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será apresentado a fundamentação teórica sobre os principais temas relacionados com o desenvolvimento de materiais semicondutores para aplicações em sistemas baseados na fotossíntese artificial para realizar a conversão de biometano em hidrogênio, que servirá de embasamento teórico para o desenvolvimento do trabalho.

Neste sentido, serão abordados aspectos sobre a contextualização da problemática ambiental, relacionada principalmente à utilização de combustíveis fósseis para a geração de energia, serão apresentadas alternativas tecnológicas para realizar uma transição energética sustentável e serão abordados os processos atuais de produção de hidrogênio obtido a partir de fontes renováveis. Será apresentado o conceito e aplicação da fotoeletrocatalise, técnica que mimetiza a fotossíntese artificial, que está sendo estudada para a produção de hidrogênio e que será utilizada neste trabalho, os aspectos teóricos sobre a conversão de biometano em hidrogênio e sobre os materiais semicondutores que serão sintetizados neste estudo.

3.1 Contextualização da problemática ambiental

O aumento da demanda energética mundial dos últimos anos está relacionado com o desenvolvimento humano e industrial e com o crescimento da economia mundial (NAZIR et al., 2020; DINCER; AYDIN, 2023). As atuais demandas energéticas são fortemente dependentes do uso de combustíveis fósseis, que são considerados os motores da economia mundial devido à rede de distribuição eficiente, conveniência de uso e redução de custos (BARRETO, 2018; YILDIZ, 2018). No entanto, a utilização desenfreada desses recursos naturais para atender às necessidades atuais de energia está se tornando insustentável devido

aos inúmeros problemas causados pela sua utilização, tais como, reservas limitadas dos combustíveis fósseis, flutuação nos preços, conflitos ambientais e geográficos, efeito estufa e aquecimento global (KUMAR, 2020).

A combustão desses recursos naturais (petróleo, carvão e gás natural) libera quantidades significativas de gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O), que os processos naturais não conseguem absorver. A mistura desses gases na atmosfera retém o calor por meio do processo de forçamento radioativo, resultando num desequilíbrio entre as energias incidentes e emergentes. Os gases de efeito estufa permitem que a radiação entre na atmosfera, mas restringem sua saída, o que resulta no acúmulo de energia dentro do sistema terrestre, aumentando assim a preocupação com a desestabilização do clima e com os consequentes impactos nos sistemas biológicos, físicos e sociais (DINCER et al., 2010; YILDIZ, 2018).

Segundo a Organização Meteorológica Mundial (OMM), os níveis de gases de efeito estufa aumentam a cada ano e atingiram um novo recorde em 2020, com a concentração média de CO_2 atingindo um novo pico de 413,2 ppm. Esse valor é 0,6% maior do que o recorde atingido em 2019 e está 149% acima da era pré-industrial. O metano e o óxido nitroso estão, respectivamente, 262 e 123 % acima dos níveis de 1750, quando as atividades humanas começaram a alterar o equilíbrio natural da Terra. Ainda, de acordo com a Agência Internacional de Energia (AIE), as emissões de CO_2 relacionadas à energia atingiram 36,6 Gt CO_2 em 2021, com o maior aumento anual na história (IEA, 2022).

O aumento das emissões dos gases de efeito estufa traz inúmeras consequências aos ecossistemas, incluindo o aumento constante das temperaturas, a ocorrência de fenômenos climáticos extremos, a alteração dos ecossistemas marinhos e terrestres, dentre outros (ONU, 2021a). Como consequência, o ano de 2021 foi um dos sete mais quentes já registrados, de acordo com os dados coletados pela Organização Meteorológica Mundial, sendo que a temperatura média registrada foi de 1.11° C acima dos níveis da era pré-industrial (1850-1900) (ONU, 2021b). Cada década, desde 1980, foi sucessivamente mais quente do que a década anterior, sendo que os registros marcaram um aumento de 0,2 °C na década de 2010-2019 em relação à década anterior e os anos de 2013 a 2021 estão todos entre os dez anos mais quentes já registrados (NOAA, 2021).

Esse aumento nas emissões para níveis recordes está em desacordo com o que é necessário para atender às contribuições determinadas nacionalmente (NDCs) dos países até 2030 e suas promessas de atingir zero emissões líquidas, evidenciando que os sistemas globais de energia ainda precisam fazer mudanças estruturais significativas para dissociar o uso de

energia das emissões (IEA, 2022). Dessa forma, é preciso buscar alternativas para reduzir as emissões de gases de efeito estufa no ambiente e, conseqüentemente, os danos causados aos ecossistemas.

Nesse sentido, o setor energético é fundamental para reverter o quadro atual e o fornecimento de energias renováveis se tornou uma alternativa limpa para superar a dependência dos combustíveis fósseis, reduzir as emissões de gases de efeito estufa ao ambiente e minimizar as mudanças climáticas globais (SALAMEH, 2014). No entanto, a expansão de energias renováveis é, atualmente, considerada controversa em termos de competição pelo uso da terra e aceitação social e existem algumas interessantes e subestimadas *interplays* entre geração de energia renovável e conservação da natureza e da biodiversidade (HASTIK et al., 2015; GASPARATOS et al., 2017; HAGA et al., 2020).

A sustentabilidade das energias renováveis é avaliada principalmente a partir de questões ambientais, como as emissões de carbono geradas durante todo o processo, questões tecnológicas e econômicas (KALTSCHMITT; STREICHER; WIESE, 2007; RESCH et al., 2008). Por outro lado, pouco se avalia sobre as múltiplas dimensões envolvidas na implantação de energias renováveis, isto é, impactos sociais, ecológicos, econômicos e locais (HASTIK et al., 2015).

Exemplos disso são a obstrução de vistas da paisagem por moinhos de vento, a deterioração do ecossistema fluvial associada à energia hidrelétrica, a intensificação do uso da terra e competição com a produção de alimentos causada pela produção de biocombustíveis (HASTIK et al., 2015). Esses conflitos podem ter inúmeros impactos negativos sobre a biodiversidade ao interromper os processos naturais do ecossistema (KATZNER et al., 2013) e evidenciam a necessidade de analisar sistematicamente os benefícios e as desvantagens da utilização de energias renováveis alternativas a fim de encontrar a melhor solução possível para um local específico (HASTIK et al., 2015; HAGA et al., 2020).

Com isso, para que a transição energética seja sustentável não apenas do ponto de vista ambiental e com o intuito analisar sistematicamente os benefícios e as desvantagens da implantação de energias renováveis, torna-se necessário buscar alternativas tecnológicas eficientes que enfatizem as múltiplas dimensões envolvidas na implantação de energias renováveis, sejam elas sociais, ecológicas, econômicas e locais. Isso evidencia a necessidade de incluir diferentes abordagens interdisciplinares na interface de energia renovável e conservação da biodiversidade, a fim de tomar decisões sensatas de planejamento e de investir em novas tecnologias e mais eficientes.

3.2 Hidrogênio como alternativa para uma transição energética sustentável

A demanda crescente de energia, relacionada com o nosso modo de vida, e os problemas ambientais ocasionados pela utilização dos combustíveis fósseis evidenciam a necessidade urgente de realizar uma transição energética sustentável. De acordo com as últimas estimativas da AIE, publicadas no final de 2019, até 2040 a demanda global de energia aumentará entre 25% e 30% o que, em uma economia dependente da utilização dos combustíveis fósseis, resultará em um aumento das emissões dos gases de efeito estufa, intensificando ainda mais as mudanças climáticas (CH2V, 2019).

No entanto, para reduzir as emissões dos gases de efeito estufa, minimizar os impactos ambientais e cumprir com as promessas das NDCs, é preciso investir na descarbonização do planeta, uma das principais metas dos países até 2050, a fim de tornar o mundo mais eficiente e sustentável com a utilização de energias limpas (CH2V, 2019). Nesse contexto, a produção de hidrogênio obtido a partir de fontes renováveis tem o potencial de fornecer soluções economicamente viáveis, financeiramente promissoras, socialmente vantajosas e energeticamente eficientes para questões relacionadas à crescente demanda global de energia, incluindo a redução das emissões de gases de efeito estufa (DUTTA, 2014).

Segundo especialistas, o hidrogênio poderia representar cerca de um quarto do mercado energético mundial até 2050, possuindo um enorme potencial para impulsionar a transição energética sustentável (KOVAČ; PARANOS; MARCIUŠ, 2021). Isso porque o hidrogênio é um combustível altamente energético e eficiente (ACAR; DINCER, 2019) e é considerado uma fonte de energia limpa e promissora para o futuro pois produz apenas vapor de água na sua combustão (DIMITRIOU; TSUJIMURA, 2017).

O hidrogênio tem qualidades notáveis como combustível livre de carbono. O poder calorífico do H_2 é de 4, 2,8 e 2,4 vezes maior que o carvão, a gasolina e o metano, respectivamente, e, quando comparado aos combustíveis, o hidrogênio tem o maior conteúdo de energia específica (SHADIDI; NAJAFI; YUSAF, 2021). A energia liberada pela queima do hidrogênio é de 242 kJ mol^{-1} e, por isso, o H_2 é considerado um combustível altamente eficiente (LARA; RICHTER, 2023).

Assim, o hidrogênio é considerado uma fonte de energia altamente promissora para realizar uma transição energética sustentável no combate ao aquecimento global e às outras questões relacionadas aos sistemas tradicionais de energia (ZHANG et al., 2016). Segundo Acar e Dincer (2019), os sistemas de geração de hidrogênio possuem algumas vantagens que são essenciais durante esta transição de energia. Dentre elas destacam-se:

- Integração de energia renovável em grande escala com a infraestrutura de energia existente;
- Sistemas de energia altamente resilientes;
- Transporte mais limpo por meio de células de combustível e motores de combustão interna movidos a hidrogênio;
- Fonte de energia mais limpa para a indústria, aplicações residenciais, edifícios, etc.;
- Aquecimento, resfriamento, secagem e energia mais limpa para todos os usuários finais do setor de energia;
- Matéria-prima industrial mais limpa.

Nesse contexto, a utilização do hidrogênio tem potencial para fornecer soluções energéticas limpas, eficientes, confiáveis e acessíveis em todos esses setores de aplicações com consideráveis benefícios (KALINCI; HEPBASLI; DINCER, 2015). De acordo com Uyar e Besikci (2017), a utilização de hidrogênio para geração de energia poderia atender 18% da demanda energética, reduzir 6 Gt de emissões de CO₂ anualmente e criar 30 milhões de novos empregos até 2050, resultando em um retorno anual de US\$ 2,5 trilhões (BAIRRÃO et al., 2023).

Ainda, estima-se que o hidrogênio poderia abastecer de 20 a 25% da indústria de transportes (MOSTAFAEIPOUR et al., 2016) e ser mais eficiente em processos térmicos de média e alta temperatura em indústrias (MAROUFMASHAT et al., 2016), onde a eletricidade não é uma solução muito eficaz (SGOBBI et al., 2016). Além de ser um meio de armazenamento de energia sustentável e fonte de aquecimento/resfriamento (ACAR; DINCER, 2019), o hidrogênio pode atender a uma ampla gama de atividades, sendo considerado uma valiosa matéria-prima química industrial com aplicação em indústrias de refino, na produção de amônia, de metanol, dentre outras (MANSILLA et al., 2018).

As múltiplas dimensões (tecnológica/energética, econômica e ambiental) envolvidas na produção, armazenamento e uso de hidrogênio obtido a partir de uma fonte renovável foram avaliadas por Moura, Silveira e Lamas (2020) para aplicações no sistema de transporte público no estado de São Paulo, Brasil. Os autores propuseram uma metodologia de cálculo que vai desde a demanda para abastecer um ônibus da frota com hidrogênio renovável a partir do processo de eletrólise até as análises energéticas, econômicas e ambientais, envolvendo todos os processos da cadeia produtiva, considerando a produção, armazenamento e uso. Concluíram que a aplicação de energias renováveis para produção de hidrogênio e eletricidade para o setor de transporte público é uma alternativa atrativa no futuro em todo o país, pois o sistema proposto é técnica, econômica e ecologicamente viável.

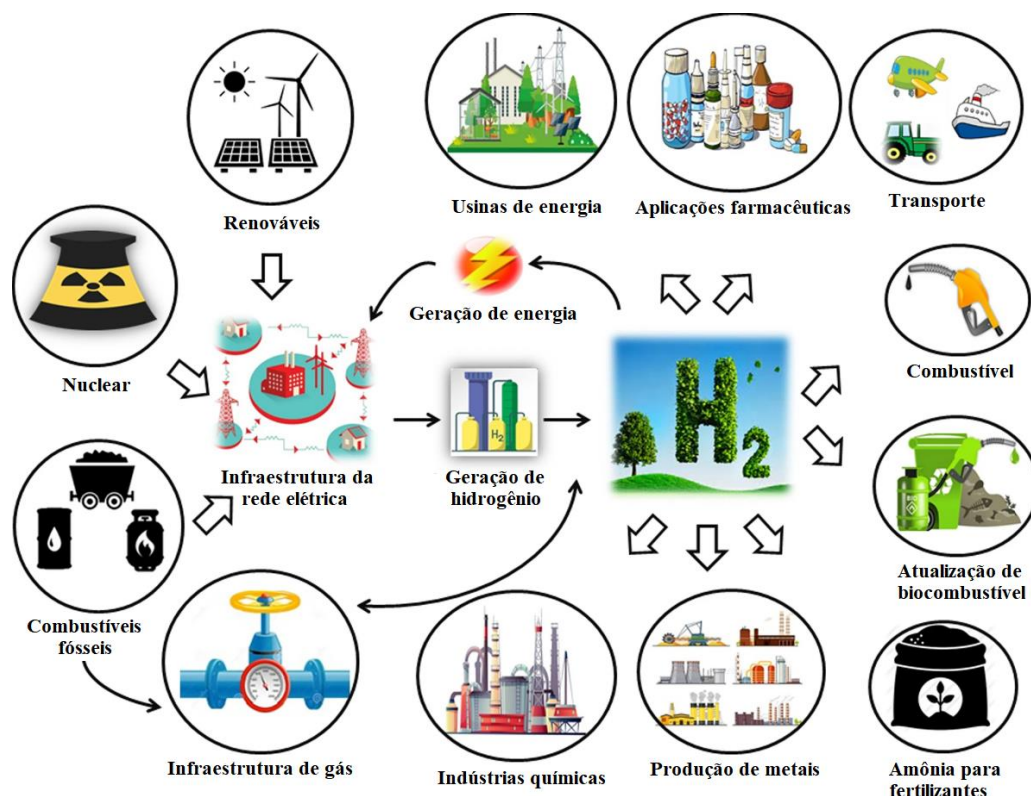
Apesar disso, atualmente as principais fontes para a produção de hidrogênio são oriundas dos combustíveis fósseis por suas tecnologias serem bem estabelecidas na indústria, de baixo custo e por apresentarem alta eficiência. A reforma a vapor do metano (RVM), por exemplo, que é a tecnologia mais utilizada para a produção de hidrogênio, pode atingir uma eficiência de 65% - 75%, e, por isso, é amplamente utilizada (EL-SHAFIE; KAMBARA; HAYAKAWA, 2019). Além da dependência dos recursos naturais, esses processos demandam grandes quantidades energéticas e têm como subproduto a liberação de quantidades significativas de CO₂ (LORA; VENTURINI, 2012b), o que, num futuro próximo, tornará suas aplicações limitadas.

3.3 Processos de produção e as diferentes cores do hidrogênio

O hidrogênio tornou-se uma das alternativas mais promissoras aos combustíveis fósseis atualmente devido às suas propriedades desejáveis, eficiência energética e neutralidade em carbono. Além disso, o hidrogênio é como a eletricidade, ou seja, um portador de energia secundária, mas também é considerado um vetor de energia, que pode ser usado para converter, armazenar e liberar energia (AJANOVIC; SAYER; HAAS, 2022). Segundo a AIE, em 2019, cerca de 70 milhões de toneladas de hidrogênio puro foram produzidos para utilização no refino do petróleo e na produção de amônia e cerca de 45 milhões de toneladas de hidrogênio como parte de uma mistura de gases foram produzidos para combustível ou matéria prima para produção de metanol e aço (IEA, 2019).

No entanto, os sistemas de produção de hidrogênio ainda são fortemente dependentes dos combustíveis fósseis, usando os processos de produção mais baratos e bem estabelecidos na indústria, sem levar em consideração o impacto no meio ambiente. Assim, para minimizar as emissões dos gases de efeito estufa provenientes dos processos de produção de H₂, uma gama mais ampla de processos de extração de hidrogênio utilizando fontes renováveis, tais como a água e a biomassa, estão surgindo como alternativa aos combustíveis fósseis (OSMAN et al., 2022). Todas as rotas de produção de hidrogênio são destacadas na Figura 1.

Figura 1 - Rotas de produção de hidrogênio, incluindo fontes renováveis, combustíveis fósseis e nucleares, com hidrogênio sendo produzido em usinas de energia e suas diversas aplicações



Fonte: Da autora, adaptado de Osman et al. (2022).

Do total do hidrogênio produzido globalmente, 95% é derivado do gás natural e do carvão e apenas 5% derivado do processo de eletrólise, sendo que nenhuma quantidade significativa de H_2 é produzida a partir de fontes renováveis (BAIRRÃO et al., 2023). Dependendo do processo de produção e do tipo de energia utilizada, os custos do hidrogênio e as emissões relacionadas podem ser muito diferentes. Esta é a razão pela qual as tecnologias de geração de hidrogênio são frequentemente classificadas com base em diferentes cores, por exemplo, cinza, azul e verde, sendo estas as mais relevantes para o cenário global (AJANOVIC; SAYER; HAAS, 2022; ARCOS; SANTOS, 2023). As cores do hidrogênio, os processos utilizados para sua produção e as principais fontes utilizadas são resumidas na Figura 2.

Figura 2 - Cores do hidrogênio, processo utilizado para sua produção e as principais fontes de cada classificação

Cor	HIDROGÊNIO CINZA	HIDROGÊNIO AZUL	HIDROGÊNIO VERDE
Processo	RVM ou gaseificação	RVM ou gaseificação com captura de carbono (85-95%)	Eletrólise
Fonte	Metano ou carvão 	Metano ou carvão 	Elettricidade renovável 

Fonte: da autora, adaptado de Irena (2020).

O hidrogênio cinza é, atualmente, a saída mais comum dos métodos modernos de produção de hidrogênio, sendo obtido principalmente a partir da reforma convencional do metano ou da gaseificação do carvão. Esses processos são insustentáveis, resultando na emissão de 830 milhões de toneladas de dióxido de carbono por ano, ou 2,3% do total das emissões globais de CO₂ (IEA, 2019; ARCOS; SANTOS, 2023). Destes, a reforma do gás natural emite cerca de 8,9 kg de CO₂ para cada quilograma de H₂ (MURADOV, 2015), enquanto que a gaseificação do carvão emite 29,33 kg de CO₂ para cada quilograma de H₂ (BAIRRÃO et al., 2023).

Por essa razão, cada vez mais, muitos propõem o uso da captura e armazenamento de carbono para reduzir as emissões de dióxido de carbono, produzindo o chamado “hidrogênio azul”, frequentemente promovido como de baixas emissões (HOWARTH; JACOBSON, 2021). O hidrogênio azul é um conceito relativamente novo e pode se referir ao hidrogênio feito pela reforma a vapor do gás natural ou pela gaseificação de carvão, mas com captura e armazenamento de dióxido de carbono (BAIRRÃO et al., 2023). Apesar disso, Howarth e Jacobson (2021) investigaram as emissões de CO₂ e de metano oriundas desses processos e demonstraram que a produção de hidrogênio azul está longe de ser de baixo carbono, principalmente devido à liberação de metano fugitivo. Segundo os autores, as emissões totais equivalentes de dióxido de carbono para o hidrogênio azul são apenas 9% a 12% menores do que para o hidrogênio cinza, enquanto que as emissões de metano são maiores do que para o hidrogênio cinza devido ao aumento do uso de gás natural para alimentar a captura de carbono (HOWARTH; JACOBSON, 2021).

Com isso, para reduzir as emissões de gases de efeito estufa provenientes dos processos de produção de hidrogênio e para evitar a utilização de combustíveis fósseis, torna-se necessário a utilização de fontes renováveis para uma produção de hidrogênio por meio de processos que utilizem energias limpas e renováveis, como hidrelétrica, eólica ou solar. Nessas condições, o hidrogênio produzido é denominado “hidrogênio verde” (H2V) (HOWARTH; JACOBSON, 2021). Este tipo de hidrogênio é particularmente interessante na transição energética para um sistema de energia e transporte mais sustentável (AJANOVIC; SAYER; HAAS, 2022; ARCOS; SANTOS, 2023). Apesar de sua relevância, a maioria dos sistemas utilizados atualmente têm baixa eficiência, altos custos de investimento ou estão disponíveis apenas em pequena escala (ACAR; DINCER, 2019), o que torna suas aplicações limitadas, pelo menos nas próximas décadas.

Esses sistemas estão baseados em tecnologias que utilizam água ou biomassa (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017). A partir da biomassa, é possível produzir hidrogênio por meio de métodos termoquímicos, que são processos rápidos e oferecem maiores rendimentos de hidrogênio (DEMIRBAŞ, 2001; PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2014; DOU et al., 2019) e por meio de processos biológicos, que são favoráveis do ponto de vista ambiental e utilizam menos energia mas apresentam baixos rendimentos de produção de hidrogênio (BALAT; KIRTAY, 2010; JARA-COBOS; ABRIL-GONZÁLEZ; PINOS-VÉLEZ, 2023).

A partir da água, que é um dos recursos naturais mais abundantes, o hidrogênio pode ser obtido através de processos como eletrólise, termólise e fotoeletrólise (STEINFELD, 2005; ZHANG et al., 2014; AGYEKUM et al., 2022). Esses processos necessitam de certa quantidade de energia que, se for fornecida por fontes renováveis, como energia solar ou eólica, torna o processo mais sustentável (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017).

Dependendo do método de produção de hidrogênio e do tipo de energia utilizada, os custos finais do hidrogênio podem ser muito diferentes. Os custos de produção do hidrogênio cinza são os mais baixos, algo em torno de 0,8 e 2,1 euros por Kg de H₂ e, por isso, são os métodos mais utilizados, além de apresentarem alta eficiência. A captura e armazenamento de carbono gerado nos processos de produção do hidrogênio azul geram custos adicionais que podem ser maiores em comparação com o hidrogênio cinza (aproximadamente 3 euros por Kg de H₂) (AJANOVIC; SAYER; HAAS, 2022).

Embora as tecnologias de produção de hidrogênio verde tenham o potencial de substituir os combustíveis fósseis que geram diretamente gases com efeito de estufa, as emissões inevitáveis através do processo de produção, compressão, armazenamento e transporte do

hidrogênio podem levar à relação indireta do gás com o efeito de estufa. Além disso, alguns autores relatam que a oxidação do hidrogênio aumenta o conteúdo de água na estratosfera e esfria a estratosfera inferior. A baixa temperatura pode criar mais nuvens estratosféricas polares e impedir a ruptura do vórtice polar, causando um buraco de ozônio mais profundo (BURATTINI, 2008; YUE et al., 2021).

Apesar disso, as vantagens de uma economia baseada no hidrogênio verde são maiores do que os possíveis impactos negativos e o interesse na produção de hidrogênio com baixo teor de carbono está aumentando em função dos problemas ambientais prementes ocasionados pela utilização dos combustíveis fósseis. Dessa forma, a busca por processos de produção de hidrogênio verde está aumentando consideravelmente nos últimos anos (IRENA, 2020). No entanto, os altos custos para a produção de H₂V (2,2 e 8,2 euros por kg de hidrogênio) ainda são as principais barreiras enfrentadas e, por isso, o aumento da produção de H₂V ainda é lento (AJANOVIC; SAYER; HAAS, 2022).

Mesmo assim, como mencionado, a produção de hidrogênio verde oferece diversas vantagens: 1) produzido a partir de fontes renováveis e, portanto, não requer nenhum combustível fóssil como matéria-prima; 2) sua produção é feita com a utilização de fontes renováveis de energia e, por isso, não emite poluentes durante sua fabricação; 3) pode ser utilizado para armazenamento e geração de energia; 4) pode servir de matéria prima para diversas aplicações (LARA; RICHTER, 2023).

Por esses motivos e devido aos urgentes desafios ambientais, o hidrogênio verde tem se tornado cada vez mais interessante à indústria, à política e aos negócios. Diversos países estão em vias de ou já definiram uma estratégia para que o H₂V se torne a energia renovável do futuro com o objetivo de cumprir os acordos de proteção climática de Paris (VASCONCELOS; MELLO, 2021). Além do interesse no hidrogênio com a ambição de mudanças climáticas, existem outros objetivos políticos para os quais o hidrogênio pode contribuir, como segurança energética, poluição do ar local, desenvolvimento econômico e acesso à energia (ZUBEN et al., 2022) e é por isso que o hidrogênio verde é considerado uma parte importante da transição energética sustentável.

3.4 Potencialidade mundial do hidrogênio verde

Desde que os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) foram adotados em 2015 no Acordo Climático de Paris, que rege medidas de redução das emissões de dióxido de carbono a partir de 2020, e tem por objetivos fortalecer a resposta à ameaça da mudança do

clima e reforçar a capacidade dos países para lidar com os impactos gerados por essa mudança (ONU, 2015), os governos têm investido para alcançá-los (REUTERS, 2020; ref.). As iniciativas para cumprir os ODS incluem a implantação de energias renováveis na matriz energética global e o hidrogênio verde tem se destacado nos últimos anos por suas propriedades e possibilidades de aplicação (GUARIEIRO et al., 2022).

Nas últimas décadas, a demanda por hidrogênio vem crescendo e manterá o ritmo até 2050. Particularmente na América Latina, espera-se um aumento de 67% na demanda de hidrogênio até 2030, para aplicação no setor de ferro, aço, amônia, produção de cimento e metanol, refino e transporte (IEA, 2021). Com a perspectiva de aumentar a produção de hidrogênio, aliada a uma rota de produção mais sustentável, a perspectiva para as próximas décadas é de queda no preço do H₂ verde, ficando um pouco abaixo do preço do hidrogênio cinza até 2050. Além disso, com o aumento da produção de H₂ em mais de cinco vezes, 85% da produção será de H₂V e 15% de hidrogênio azul, e os mercados apostam em investimentos da ordem de US\$ 15 trilhões em toda a cadeia H₂ nos próximos 30 anos (GERMSCHEIDT, et al., 2021).

Além do interesse no hidrogênio com a ambição de mudanças climáticas, existem outros aspectos positivos, segundo Bairrão e colaboradores (2023), para os quais o hidrogênio pode contribuir:

- 1) Potencial para descarbonizar totalmente a indústria metalúrgica e de transportes; 2) Se a produção for totalmente verde, não há emissões de carbono; 3) Os estudos e os investimentos futuros poderão ajudar a reduzir drasticamente os custos associados ao hidrogênio; 4) Aproveitar o excedente de energia; 5) Otimizar a relação entre eletrólise e energias renováveis; 6) Exportar o excedente de hidrogênio verde.

Por esses motivos, os investimentos políticos de inúmeros países na produção de hidrogênio verde aumenta consideravelmente e estima-se que entre 6 e 12 trilhões de dólares sejam investidos mundialmente no setor de hidrogênio verde entre 2025 e 2050 e que a demanda pelo combustível chegará entre 350 e 530 milhões de toneladas por ano (CAETANO, 2023; MOURA, 2023).

Atualmente, a China é o maior produtor mundial de hidrogênio, com uma produção anual de cerca de 33 milhões de toneladas, e divulgou em 2022 um plano de desenvolvimento de energia a partir do hidrogênio com objetivo de produzir anualmente de 100 a 200 mil toneladas de hidrogênio verde até 2025 (CHIAPPINI, 2022). Os Estados Unidos, que produzem atualmente cerca de 10 milhões de toneladas de hidrogênio por ano, anunciaram a pretensão de

investir 8 bilhões de dólares para a construção de uma rede de centros de hidrogênio "limpo" em todo o país (AFP, 2023).

Outros países (por exemplo, Dinamarca, França, Alemanha e Holanda) estão em vias de lançar estratégias nacionais para investimentos em hidrogênio verde, enquanto outros (por exemplo, Itália e Espanha) têm suas estratégias de hidrogênio sob consulta (LARA; RICHTER, 2023). Destes, a Alemanha pretende alcançar a neutralidade em carbono até 2045, renunciando os combustíveis fósseis e investindo em maior eficiência energética com fontes renováveis, principalmente H₂V. Para isso, o governo Alemão estabeleceu uma Estratégia Nacional para o H₂, o que eleva grandemente a demanda pelo combustível. No entanto, a Alemanha não tem meios de produzir o volume necessário de hidrogênio e precisará importar, pelo menos, de 50% a 70% do combustível, e por isso, pretende investir em outros países com potencial, como é o caso do Brasil (KINKARTZ, 2023).

As condições climáticas favoráveis à produção de energias renováveis (principalmente eólica e solar), o baixo custo da energia renovável, infraestrutura instalada de portos e logística de transporte destacam a viabilidade da produção de hidrogênio verde no Brasil a partir da eletrólise da água (PORTAL H₂V, 2023). As grandes áreas com alta irradiação solar e com velocidades de vento favoráveis tornam o país uma boa alternativa econômica para cenário mundial aliado aos menores custos de investimentos e integração na rede devido à grande participação de energia hidrelétrica, tornando o Brasil uma potência para produção de hidrogênio verde para o mercado interno e potenciais exportações (LARA; RICHTER, 2023).

Espera-se que o Brasil receba investimentos diretos superiores a USD 200 Bilhões ao longo dos próximos 20 anos. Um dos projetos atuais de hidrogênio verde é o H₂Brasil, que objetiva apoiar a expansão do mercado de hidrogênio verde e produtos derivados no Brasil e integra a Cooperação Brasil-Alemanha para o Desenvolvimento Sustentável e é implementado pela Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH e pelo Ministério de Minas e Energia (MME) com apoio do Ministério Federal da Cooperação Econômica e Desenvolvimento (BMZ) da Alemanha (H₂Brasil, 2023). Além disso, até 2028, estima-se que serão construídas cinco novas plantas industriais de hidrogênio verde no Brasil, com investimento de R\$ 26 Bilhões financiados por quatro companhias multinacionais e um grupo industrial nacional. A validação destes projetos, que estão em fase de planejamento, foram realizadas no decorrer de todo o mês de junho de 2023, pela equipe InduXdata Field USA, Europa e Brasil (BVMI, 2023).

Dos estados brasileiros, o Rio Grande do Sul foi o primeiro estado a divulgar as estratégias que serão adotadas a fim de desenvolver a cadeia de hidrogênio verde no Estado.

Com o compromisso de reduzir as emissões de carbono em 50% até 2030 e de neutralizá-las até 2050, estimular iniciativas para a produção de hidrogênio limpo é uma das diretrizes do governo gaúcho, que por meio do programa Avançar na Sustentabilidade destinou R\$ 5 milhões para o Projeto Hidrogênio Verde. Além da redução dos impactos ambientais, o investimento em H2V visa o desenvolvimento econômico regional e a geração de empregos, renda e qualidade de vida (SEMA, 2023).

Deve-se destacar no entanto que a concretização do uso energético do hidrogênio apresenta ainda significativos desafios tecnológicos e de mercado ao longo de toda a sua cadeia energética (PNH₂, 2023) e, por isso, para realizar uma transição energética sustentável, são necessários investimentos em pesquisa, desenvolvimento e inovação para reduzir a utilização dos combustíveis fósseis para a produção de hidrogênio, minimizar os impactos ambientais da sua utilização e incluir fontes renováveis nos processos.

3.5 Produção de hidrogênio a partir do biogás / biometano

Para ser considerado verdadeiramente sustentável e ambientalmente benigno, o hidrogênio deve ser produzido a partir de fontes de energia limpas, abundantes, confiáveis e acessíveis e por meio de processos que utilizem fontes renováveis de energia (MEGÍA et al., 2021). Atualmente, a eletrólise da água, aliada com fontes de energias renováveis, como a eólica e a solar, é a principal técnica de produção de hidrogênio verde livre de emissões de gases de efeito estufa (KUMAR; LIM, 2022).

Essa técnica consiste, resumidamente, na divisão eletroquímica da água em hidrogênio e oxigênio em duas reações individuais de meia célula, como a reação de evolução de hidrogênio no cátodo e a reação de evolução de oxigênio no ânodo. Teoricamente, esse processo requer a aplicação de 1,23 V de tensão à temperatura ambiente. No entanto, experimentalmente, aplica-se uma tensão de 1,48 V na célula para superar a cinética e a resistência ôhmica do eletrólito e dos componentes da célula do eletrolisador, tornando a divisão da água mais eficiente (KUMAR; LIM, 2022).

A eletrólise da água é uma tecnologia bem conhecida para a produção de H2V, no entanto, globalmente, apenas 4% de hidrogênio é produzido com essa tecnologia devido a questões econômicas. Outras questões, como a natureza intermitente das fontes de energia, as taxas de consumo de água e a sua eficiência, também precisam ser abordadas (NASSER et al., 2022).

Nesse contexto, a biomassa pode ser a opção de energia renovável mais apropriada em comparação com outras fontes de energia renovável devido aos seus vários benefícios e abundância em todo o mundo. A biomassa residual pode ser utilizada para geração de CH_4 a partir da decomposição de matéria orgânica na ausência de oxigênio (KUMAR; KUMAR; PAL, 2022). Resultante desse processo, o biogás surge como uma fonte alternativa ecológica e renovável para a produção de hidrogênio verde, podendo ser produzido a partir de diferentes matérias-primas como lixo verde, doméstico, agrícola, lixo municipal, esgoto, dentre outros (DIVYA; GOPINATH; CHRISTY, 2015).

O biogás é composto principalmente por metano, dióxido de carbono e outros gases em menores concentrações, como por exemplo sulfeto de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, dentre outros, e sua concentração depende da fonte geradora (LORA; VENTURI, 2012a; TEFERRA; WUBU, 2018). Para muitas aplicações, o CO_2 e os outros gases presentes em menores quantidades no biogás devem ser removidos, aumentando assim a concentração de CH_4 e, conseqüentemente, seu potencial energético (SCARLAT; DALLEMAND; FAHL, 2018; SILVA; MEZZARI, 2022).

Resultante do processo de purificação do biogás, o biometano, cuja composição é semelhante a do gás natural, pode ser utilizado para a produção de hidrogênio verde com o objetivo de descentralizar a utilização dos combustíveis fósseis como principal fonte de hidrogênio e de energia. Atualmente, alguns dos métodos convencionais de produção de H_2 já utilizam o biogás / biometano como matéria-prima, sendo a reforma a vapor o processo mais utilizado (VITA; ITALIANO; PINO, 2017; CRUZ et al., 2018; TUNA et al., 2018; NALBANT; COLPAN, 2020; KUMAR; KUMAR; PAL, 2022).

No entanto, para que o processo de reforma a vapor de biogás / biometano ocorra, são necessárias altas temperaturas para ativar as ligações C–H e converter o CH_4 em H_2 pois o metano é uma molécula muito estável e inerte devido à sua configuração molecular única (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016). A estrutura tetraédrica simétrica com quatro ligações C–H iguais confere ao metano baixa afinidade de elétrons e prótons (-1,9 eV) (ZHAN; NICHOL; DIXON, 2003), acidez fraca e baixa polarizabilidade ($2,8 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$) (AMOS, 1979).

Além disso, as ligações C–H no metano são ligações fortes, com a primeira energia de dissociação em 439 kJ mol^{-1} (LUO, 2007), e o metano também demonstra uma alta energia de ionização (12,6 eV) (BERKOWITZ et al., 1987), o que dificulta a remoção do seu elétron mais fracamente ligado. Essas propriedades indicam que as reações que envolvem a transferência de prótons ou elétrons são desfavoráveis para o metano e, por isso, grandes quantidades de energia

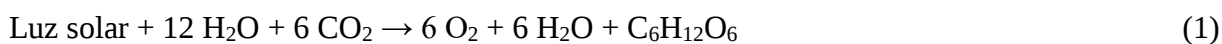
e o uso de catalisadores apropriados são necessários para as reações de conversão de metano (SONG et al., 2019).

Além das altas temperaturas necessárias para o processo de reforma a vapor, alguns problemas são relatados na reforma do biogás relacionado à formação de coque na superfície do catalisador, levando a sua desativação e a redução da produção de H₂ (HRYCAK et al., 2019). Com isso, tecnologias alternativas para a produção de hidrogênio a partir de biogás / biometano se fazem necessárias e os processos fotoeletrocatalíticos, que mimetizam a fotossíntese natural e que utilizam a luz solar, têm se mostrado muito promissores (YULIATI; YOSHIDA, 2008; BALTRUSAITIS; JANSENC; SCHUTTLEFIELD CHRISTUS, 2014; SONG et al., 2019; DAVIS et al., 2021).

3.6 Fotossíntese artificial

A necessidade de buscar fontes de energias renováveis para realizar uma transição energética sustentável em substituição aos combustíveis fósseis está aumentando exponencialmente. Dentre as estratégias para obter acesso a uma energia confiável e renovável, o uso da energia solar surge claramente como a opção mais viável do ponto de vista ambiental, tecnológico e social (ACAR; DINCER, 2019). Com isso, estudos estão voltados no desenvolvimento de processos que mimetizam a fotossíntese natural como alternativa para a produção de combustíveis, como o hidrogênio (ABAS, 2020).

De modo geral, a fotossíntese natural é um sistema físico-químico em que as plantas capturam energia solar, dióxido de carbono (pelas folhas) e a água (pelas raízes) para utilizar na síntese de oxigênio e de moléculas orgânicas, tais como, glicose (C₆H₁₂O₆). Esse processo pode ser resumido pela Equação 1:

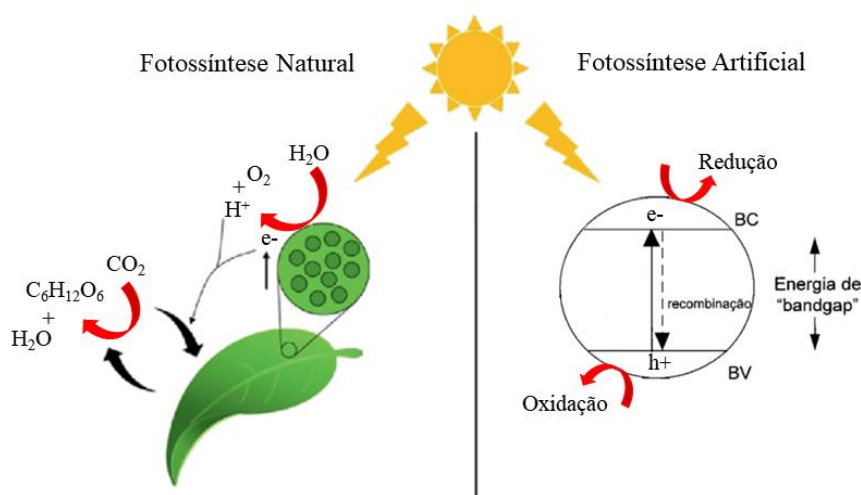


Nesse contexto, a fotossíntese artificial é uma via de pesquisa que tenta replicar o processo natural, onde há a conversão de energia solar em energia química com a produção de combustíveis que incluem hidrocarbonetos, como ácido fórmico (HCOOH), metanol (CH₃OH), monóxido de carbono (CO) e metano, ou hidrogênio puro (GUST; MOORE; MOORE, 2012). Os processos químicos envolvidos na fotossíntese artificial incluem a divisão da água em oxigênio e hidrogênio ou a redução do dióxido de carbono em hidrocarbonetos (ABAS, 2020).

Os processos envolvidos na fotossíntese artificial estão divididos em três etapas principais: absorção de luz por um material semicondutor para atingir um estado excitado,

geração e separação de cargas e conversão química para a produção de combustível (KALONGA et al., 2020). Esses processos surgem como uma alternativa para o problema energético atual e desafiam os pesquisadores que visam o desenvolvimento da fotossíntese artificial em grande escala para a produção de hidrogênio renovável. A Figura 3 apresenta um esquema representativo dos processos de fotossíntese natural e artificial.

Figura 3 - Esquema representativo dos processos de fotossíntese natural e artificial



Fonte: Da autora, adaptado de Philo et al. (2022).

O primeiro relato da utilização da fotossíntese artificial para a produção de hidrogênio foi em 1972 quando Fujishima e Honda relataram pela primeira vez a divisão fotoeletroquímica da água através da irradiação de TiO_2 em suspensão. Os autores construíram uma célula eletroquímica no qual um eletrodo de TiO_2 foi conectado a um eletrodo de platina por meio de um potencial externo. Ao irradiar a superfície do TiO_2 , os autores relataram a produção de corrente entre os eletrodos e concluíram que a reação de oxidação (evolução de oxigênio) ocorreu no eletrodo de TiO_2 e a reação de redução (evolução de hidrogênio) no eletrodo de platina.

Mais tarde, em 1983, William Ayres patenteou o primeiro dispositivo divisor de água com luz visível. O dispositivo fotolítico desenvolvido era composto por uma célula multifuncional de filme fino, feita de silício, com membrana de Nafion para transporte de íons, toda imersa em água. Ao ser irradiado, houve a formação de hidrogênio na superfície do silício e de oxigênio no substrato metálico posterior, realizando a fotólise da água em seus componentes (AYRES, 1983). A partir disso, diversos estudos foram desenvolvidos com o objetivo de aprimorar o processo de fotossíntese artificial para a produção de hidrogênio (CHEN et al., 2019; KALONGA et al., 2020).

Além do desenvolvimento de materiais mais eficientes, outras fontes começaram a ser utilizadas com o intuito de aumentar a produção fotocatalítica de hidrogênio. A combinação direta da evolução de H_2 a partir da água e a conversão de metano simultaneamente em um sistema fotocatalítico sobre Pt/TiO_2 e sobre Pd/TiO_2 foi estudada por Yu, Shao e Li (2017) e por Yu e Li (2017), respectivamente. O metano foi utilizado nestes estudos como reagente sacrificial com a finalidade de aumentar a eficiência de evolução de hidrogênio. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que a introdução de CH_4 no sistema resultou em uma produção de H_2 em quase 3 vezes maior em relação à divisão da água pura, confirmando experimentalmente a capacidade do CH_4 de produzir H_2 . Esse resultado foi atribuído à separação melhorada dos pares de elétrons e lacunas fotoinduzidos, pois a participação do CH_4 aproveita mais lacunas e, com isso, aumenta a disponibilidade de elétrons.

Apesar dos resultados obtidos até então, os desafios atuais estão voltados na busca por materiais mais eficientes, que possam ser utilizados frente à irradiação na região da luz visível e que sejam economicamente viáveis para aplicações comerciais. Além disso, reproduzir o processo de fotossíntese artificial sob pressão e temperatura ambiente com altas taxas de produção de H_2 é altamente desejado. Nesse contexto, os processos fotoeletrocatalíticos se tornam uma alternativa altamente promissora pois apresentam propriedades para promover a conversão de metano em hidrogênio e em outros produtos combustíveis de valor econômico viável.

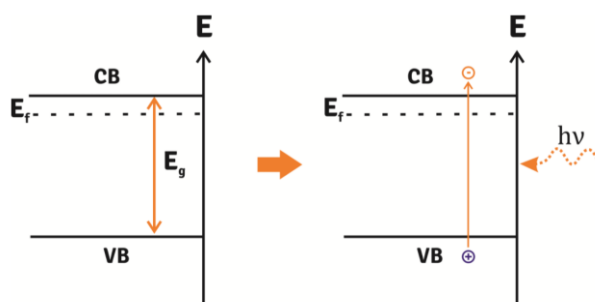
3.7 Processos Fotoeletrocatalíticos

A fotoeletrocatalise (FEC) pode ser descrita como uma técnica multidisciplinar que envolve diferentes áreas como a ciência de superfície, eletroquímica, física do estado sólido e óptica (BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014). É considerada uma técnica emergente com muitas aplicações, que incluem a degradação de poluentes ambientais indesejáveis (compostos orgânicos e inorgânicos) (ZHAO et al., 2017; CHEN et al., 2019; BRESCIANI et al., 2020) e a conversão da luz solar diretamente em um portador de energia, como o hidrogênio (FU et al., 2020).

A técnica da FEC consiste na combinação de processos eletroquímicos e fotocatalíticos. O processo de fotocatalise (FC) é baseado na utilização de um material semicondutor, caracterizado por duas bandas de energia, a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) separadas pela energia de *band-gap* (E_g). Sem excitação, um semicondutor é considerado um isolante pois a banda de valência (menor nível de energia) está completamente ocupada e a

banda de condução (maior nível de energia) totalmente vazia. Como pode ser observado na Figura 4, a excitação, que ocorre geralmente através de irradiação, cria portadores de carga na superfície do material (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995; RAJESHWAR, 2007).

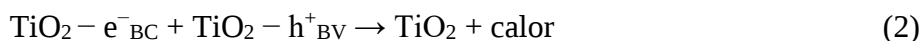
Figura 4 - Representação esquemática da banda de energia em um semiconductor e o mecanismo de geração de portadores de carga por fotoexcitação



Fonte: Bessegato, Guaraldo e Zanoni (2014, p. 273)

Assim, o conceito básico do processo de FC é que, ao irradiar a superfície de um semiconductor por luz ($h\nu \geq E_g$), há a geração e a separação de um par de elétron/lacuna (e^-/h^+) pela promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Após a fotoativação, reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do material semiconductor (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Apesar da ampla utilização da fotocatalise, o maior desafio dessa técnica é restrito por sua baixa eficiência fotônica que resulta da competição entre as reações de recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A recombinação das cargas fotogeradas nos processos fotocatalíticos está representada na Equação 2, onde um semiconductor de TiO_2 é utilizado como exemplo (BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014).

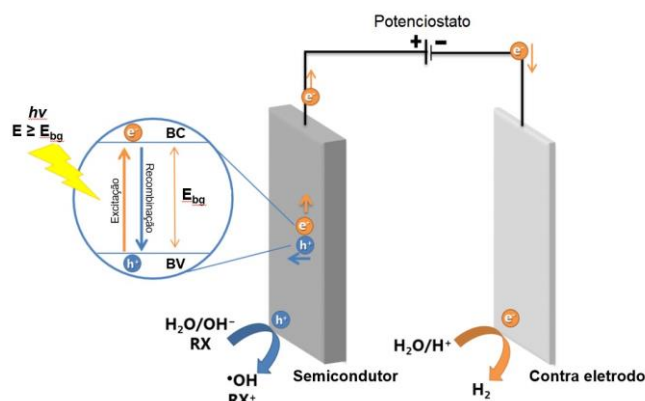


Com isso, para minimizar a recombinação dos pares de e^-/h^+ fotogerados, a fotoeletrocatalise foi desenvolvida pois a aplicação de um potencial elétrico externo ao processo fotocatalítico oferece a oportunidade de separar os portadores de carga e minimizar sua taxa de recombinação (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012).

Como pode ser observado na Figura 5, na sua versão mais comum, a FEC consiste na ativação de um material semiconductor através de irradiação, por fótons suficientemente energéticos, e da aplicação de um potencial externo com a geração de pares de e^-/h^+ na sua superfície. Os elétrons são encaminhados ao contra eletrodo sob potencial de polarização

positiva (tipo n) com o objetivo de minimizar a recombinação das cargas e são consumidos por reações de redução, como a redução de CO₂ em produtos combustíveis. E, no semicondutor, as lacunas fotogeradas são consumidas por reações de oxidação, como por exemplo, oxidação da água ou de substâncias orgânicas ou inorgânicas (LIANOS, 2017).

Figura 5 - Esquema representativo do processo de fotoeletrocatalise



Fonte: da autora, adaptado de Bessegato, Guaraldo e Zanoni (2014, p. 274).

Assim, a fotoeletrocatalise é um campo emergente que pode ser utilizada para mimetizar a fotossíntese artificial para diversas aplicações, incluindo a redução de CO₂ em produtos combustíveis de valor agregado (STÜLP et al., 2017; XIAO et al., 2020) e a produção de hidrogênio (KALONGA et al., 2020). Este último é um dos temas de pesquisa mais populares atualmente porque promete uma rota eficaz para converter a energia solar e armazená-la como energia química na forma de hidrogênio (ABAS, 2020).

Nesse sentido, a divisão fotoeletrocatalítica da água se tornou uma alternativa altamente promissora por ser um recurso renovável abundante para a produção de hidrogênio (DING et al., 2017; FARAJI et al., 2019; HENDI et al., 2020; XUE et al., 2021; MEHTAB; ALSHERI; AHMAD, 2022). Nesse processo, as moléculas de água são reduzidas pelos elétrons para formar H₂ e são oxidadas pelos buracos para formar O₂ (KUDO; MISEKI, 2009). No entanto, a oxidação FEC da água em hidrogênio e oxigênio é um processo difícil que requer a geração de quatro elétrons (Equação 3) e, portanto, é necessário extrair simultaneamente quatro unidades de cargas para oxidar a água e produzir H₂ e O₂ (ADAMOPOULOS, 2019).



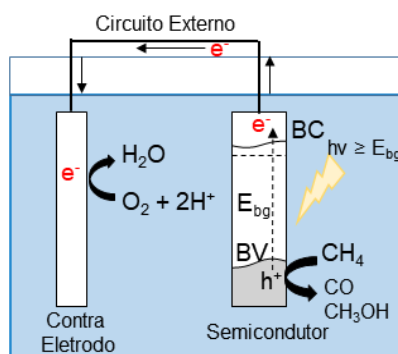
Com isso, o uso de um reagente sacrificial desempenha um papel proeminente na produção fotoeletrocatalítica de hidrogênio (TEETS; NOCERA, 2011; CHOWDHURY; GOMAA; RAY, 2015; KUMARAVEL et al., 2019) pois na presença de doadores de elétrons,

como álcool, íons sulfeto e hidrocarbonetos, as lacunas fotogeradas oxidam irreversivelmente o reagente sacrificial em vez de água, enriquecendo o fotocatalisador de elétrons que facilita a reação de evolução de H_2 (KUDO; MISEKI, 2009; HARIRI; GILANI; PASIKHANI, 2019; GRUSHEVSKAYA; BELYANSKAYA; KOZADEROV, 2022).

Com isso, novas fontes começaram a ser estudadas para a produção de hidrogênio através do processo de FEC (ADAMOPOULOS et al., 2019; HARIRI; GILANI; PASIKHANI, 2019) e o biogás / biometano surgem como uma alternativa altamente promissora em função da maior relação H/C presente na molécula do metano (CHIN; RESASCO, 1999) e por ser uma fonte renovável para a produção de hidrogênio verde.

A conversão fotoeletrocatalítica de metano, combinando as vantagens da fotocatalise e da eletrocatalise, consiste na ativação de um material semiconductor (fotoânodo) por luz e pela aplicação de um potencial externo entre dois eletrodos em contato com um eletrólito aquoso. Conforme mostrado na Figura 6, após irradiação, ocorre a geração e separação dos pares de e^-/h^+ no semiconductor. Os elétrons são transferidos para o contra eletrodo, onde participam das reações de redução, como por exemplo redução da água, e as lacunas geradas realizam a oxidação do metano em produtos de interesse energético ou industrial (SONG et al., 2019).

Figura 6 - Processo fotoeletrocatalítico para conversão de metano em produtos de interesse energético ou industrial



Fonte: Da autora, adaptado de Song e colaboradores (2019).

Em aplicações práticas, Amano e colaboradores (2019) relataram recentemente a conversão fotoeletrocatalítica de metano em etano em um fotoânodo de WO_3 em um sistema de fase gasosa sob irradiação de um LED de 453 nm e temperatura ambiente, acompanhando a produção de H_2 no cátodo com uma taxa de aproximadamente 100% de eficiência de Faraday (AMANO et al., 2019).

Mais recentemente, Kadosh, Korin Bettelheim (2021) demonstraram a atividade fotoeletroquímica de um fotoânodo de TiO_2 nanoestruturado para a oxidação de metano em um

eletrólito ácido e em condições ambientais movidas a energia solar. A conversão de metano sobre o semicondutor nanoestruturado de TiO_2 versus Ag/AgCl (NaCl 3 M) resultou na formação de ácido fórmico e CO_2 , enquanto que na ausência do semicondutor a eficiência total dos produtos à base de carbono diminuiu. Esses resultados indicaram que a arquitetura de superfície do fotoânodo de TiO_2 nanoestruturado tem um impacto significativo nas vias de reação de oxidação do metano. Em outro estudo, Ma e colaboradores (2021) relataram a conversão fotoeletrocatalítica de metano em etilenoglicol sobre WO_3 vs. RHE. A produção de etilenoglicol foi de $0,47 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ a partir de CH_4 , sendo o metanol o principal intermediário da reação.

Em relação a produção de hidrogênio a partir do metano, poucos estudos são relatados na literatura. Em 2017, a utilização de CH_4 como agente sacrificial para a evolução fotocatalítica da água em H_2 e O_2 sobre semicondutores de Pt/TiO_2 e Pd/TiO_2 foi relatada (YU; SHAO; LI, 2017; YU; LI, 2017). Os resultados obtidos nesses estudos revelaram que a produção de hidrogênio aumentou em quase 3 vezes em relação à divisão da água pura, confirmando experimentalmente a capacidade do CH_4 de produzir H_2 , como já mencionado anteriormente.

Com isso, estudar a conversão de biogás / biometano em hidrogênio através de processos que simulem a fotossíntese natural por meio de processos fotoeletrocatalíticos se torna extremamente interessante. Além da utilização de uma fonte renovável para a produção de hidrogênio, segundo Song e colaboradores (2019), o uso de irradiação solar apresenta vantagens promissoras em relação à conversão fotoeletrocatalítica de metano, como por exemplo, a redução do consumo de combustíveis fósseis e das emissões de CO_2 .

Além disso, a utilização de fotoenergia e de fotocatalisadores apropriados são fundamentais para superar as barreiras de reação (como a ativação da ligação C–H) da conversão de metano em hidrogênio ou em outros produtos de interesse em temperatura ambiente (SONG et al., 2019). Com isso, o desenvolvimento de materiais semicondutores eficientes, estáveis, com fotoatividade aprimorada responsivos à luz UV-Vis torna-se necessário.

3.8 Materiais semicondutores

O desenvolvimento de materiais semicondutores apropriados e a compreensão das superfícies e de suas propriedades estão intimamente relacionados com o desenvolvimento da fotoeletrocatalise. A utilização de nanomateriais altamente ordenados, como nanotubos, nanofios, nanofibras, nanobastões, etc, têm promovido uma revolução nas aplicações dos processos fotoeletrocatalíticos (BESSEGATO et al., 2015).

Dentre os inúmeros materiais semicondutores utilizados nesses processos, o TiO_2 nanoestruturado recebe grande destaque pois apresenta diversas propriedades que são altamente desejáveis para a FEC, tais como: fotoestabilidade, não toxicidade, resistência mecânica, grande disponibilidade na natureza, baixo custo, e, o mais importante, pode ser utilizado para realizar reações de redução e de oxidação pois apresenta posições das bandas de valência e de condução adequadas para atuar tanto como oxidante e como redutor (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995; CHEN; MAO, 2007; CHEN et al., 2010).

Várias nanoestruturas de TiO_2 (PARAMASIVAM et al., 2012) como nanoporos (PERILLO; RODRÍGUEZ, 2014), nanofios (JITPUTTI; SUZUKI; YOSHIKAWA, 2008; LEE et al., 2011), nanobastões (HARIRI; GILANI; PASIKHANI, 2019; DAI et al., 2020) e nanotubos (NIE et al., 2012; XU; ZANGARI, 2021) podem ser sintetizadas e foram alvo de um grande número de investigações focadas nas suas propriedades fotoeletrocatalíticas e em maneiras eficazes de melhorar sua eficiência. Dentre essas várias morfologias, os nanotubos de TiO_2 (Nts- TiO_2) recebem destaque pois apresentam superfície porosa, grande área superficial, excelente estabilidade e transporte orientado de elétrons, o que facilita a transferência de cargas na superfície do material (BRUGNERA et al., 2010; CARDOSO; LIZIER; ZANONI, 2010).

Nanotubos de TiO_2 podem ser obtidos a partir de diferentes métodos, como sol-gel (YAO et al., 2012; MOHALLEM et al., 2018) e hidrotermal (RAHMAN; BISWAS; KAR, 2018) mas o uso de anodização eletroquímica de placas de Ti na presença de íons fluoreto se mostrou um método altamente eficaz, de fácil aplicação, com capacidade de controlar as propriedades de crescimento e as dimensões dos Nts- TiO_2 (MOR et al. 2006; PARAMASIVAM et al., 2012). Por esse processo, Nts- TiO_2 com diversas dimensões e organizações podem ser produzidos com ajustes de composição do eletrólito, potencial aplicado e tempo de anodização (MOR et al., 2006).

As duas fases do TiO_2 mais comumente usadas em fotoeletrocatalise são a anatase, por ser mais ativa, e o rutilo, por ser termodinamicamente estável (LUTTRELL et al., 2014). Dentre elas, a fase anatase é considerada mais eficiente do que o rutilo nos processos fotoeletrocatalíticos e sua atividade catalítica aumentada é explicada pelas espécies de radicais hidroxila de alta densidade presentes na superfície, bem como pela grande área superficial, que

cria condições propícias para a absorção do reagente na superfície do catalisador, desempenhando um papel fundamental nas reações fotocatalíticas (DO et al., 2020).

Devido às suas propriedades, nanotubos de TiO_2 têm sido usados para diversas aplicações fotoeletrocatalíticas, incluindo a produção de hidrogênio pela fotoeletrólise da água (SUN; WANG; YAN, 2011). No entanto, o TiO_2 apresenta algumas desvantagens que tornam sua utilização limitada, como as altas taxas de recombinação dos pares de e^-/h^+ em sua superfície e a grande banda de energia de $\sim 3,2$ eV, que só pode absorver luz ultravioleta (UV), uma pequena fração do espectro solar (5%) (BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014).

Nos últimos anos, a possibilidade de fotoexcitação do material do eletrodo por luz visível está recebendo atenção especial, pois a irradiação solar é considerada uma fonte limpa, segura e ilimitada de fótons. No entanto, a fotoexcitação dos materiais por fótons de baixa energia requer a aplicação de semicondutores especiais ou do acoplamento ou dopagem de semicondutores que são capazes de absorver a luz solar para as diversas aplicações fotoeletrocatalíticas (KUSMIEREK, 2020), incluindo a produção de hidrogênio.

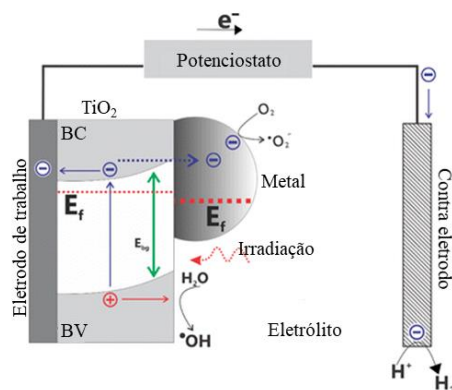
Com isso, várias modificações na superfície dos nanotubos de TiO_2 são propostas com o objetivo de minimizar a taxa de recombinação das cargas fotogeradas na superfície do semicondutor e com o intuito de aumentar a absorção de fótons para a região do visível (VIS) (GE et al., 2016), com rendimento quântico suficiente e posição de *band gap* apropriado para desencadear reações redox (KE et al., 2018). Essas modificações incluem a dopagem com nanopartículas metálicas, a heterojunção do TiO_2 com outros semicondutores, dentre outras (GE et al., 2016; MOMA; BALOYI, 2018).

3.8.1 Nanotubos de TiO_2 dopados com metais

A dopagem dos Nts- TiO_2 com metais ou íons metálicos tem sido extensivamente usada para promover esforços no desenvolvimento de fotocatalisadores de TiO_2 modificados para operar eficientemente sob luz visível e para minimizar a recombinação das cargas. A fotoatividade dos Nts- TiO_2 dopados com metal depende significativamente da natureza do íon dopante e sua natureza, seu nível, o método usado na dopagem, o tipo de TiO_2 usado, bem como a reação para a qual o catalisador é usado e as condições da reação (KUVAREGA; MAMBA, 2016). Além disso, acredita-se que a dopagem de TiO_2 com metais resulta em uma sobreposição dos orbitais 3d do Ti com os níveis d dos metais, causando uma mudança no espectro de absorção para comprimentos de onda mais longos, o que, por sua vez, favorece o uso de luz visível para fotoativar o semicondutor (MOMA; BALOYI, 2018).

Diferentes tipos de metais têm sido usados como dopantes para melhorar a fotoeficiência do TiO_2 . Dentre eles, a dopagem com nanopartículas de metais nobres (Au, Ag, Pt, Pd ou ligas) (QIN et al., 2013; ZHANG; PAN; LIN, 2014; CHEN et al., 2015; NGUYEN et al., 2015) tem se mostrado altamente eficiente pois foi relatado que os metais nobres atuam como aceitadores de elétrons e formam uma barreira Schottky (devido aos diferentes níveis de Fermi do TiO_2 e das nanopartículas metálicas) na interface metal/ TiO_2 , evitando que os elétrons transferidos para a fase metálica se recombinem com as lacunas, melhorando assim a eficiência fotoeletrocatalítica, como mostrado na Figura 7 (BESSEGATO et al., 2015; KUVAREGA; MAMBA, 2016; MOMA; BALOYI, 2018).

Figura 7 - Representação esquemática do mecanismo fotoeletrocatalítico do TiO_2 acoplado a uma partícula metálica



Fonte: da autora, adaptado de Bessegato et al. (2015)

Almeida e Zanoni (2014) decoraram nanotubos de TiO_2 com nanopartículas de Pt uniformemente distribuídas, altamente separadas e espaçadas sobre toda a superfície dos Nts- TiO_2 por deposição catódica para aplicação na oxidação fotoeletrocatalítica de um corante. O fotoeletrodo de Nts- TiO_2/Pt apresentou intenso pico de absorção na região do visível com significativo deslocamento para vermelho induzido pela platina depositada na superfície dos Nts- TiO_2 , diminuindo a energia do *band gap* de 3,21 eV para 2,87 eV. Além disso, os autores relataram que a formação de nanopartículas de Pt nos nanotubos de TiO_2 servem como uma eficiente armadilha de elétrons e, portanto, foram eficientes na redução da recombinação das cargas fotogeradas sob luz UV-Vis.

Mais recentemente, Shu e colaboradores (2020) relataram o desempenho da evolução fotocatalítica de hidrogênio sobre TiO_2 modificados com diferentes fontes de Pt. A utilização do TiO_2 puro na evolução de H_2 apresentou o pior desempenho, enquanto que a introdução de

Pt no sistema a partir de diferentes fontes (PtCl_4 - $\text{TiO}_2\text{-Pt}^{4+}$; H_2PtCl_6 - $\text{TiO}_2\text{-PtCl}_6^{2-}$; $\text{TiO}_2\text{-Pt}^0$) resultou em uma evolução de H_2 significativamente melhorada. Os autores observaram que TiO_2 produziria defeitos eletropositivos durante a evolução fotocatalítica de H_2 em função da recombinação dos pares de e^-/h^+ gerados, que levam a uma menor estabilidade, levando inevitavelmente ao declínio da atividade de produção de H_2 . Com isso, os autores verificaram que a Pt não atua apenas como cocatalisador, mas também como agente reparador de defeitos, minimizando a recombinação dos pares de e^-/h^+ .

Além da platina, outro metal nobre que apresenta propriedades altamente interessantes quando carregado na superfície do TiO_2 é o paládio. Li e colaboradores (2016) realizaram a oxidação fotocatalítica de propileno em nanotubos de TiO_2 carregados com Pd sob irradiação de luz visível. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que, depois de carregar a superfície dos Nts- TiO_2 com Pd, a absorção de luz visível aumentou notavelmente devido à absorção de ressonância plasmônica do metal nobre paládio. As propriedades de transporte de elétrons dos materiais foram caracterizadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e os resultados indicaram que os Nts- TiO_2/Pd exibiram uma eficiência de separação dos pares de e^-/h^+ fotogerados muito maior do que para o Nts- TiO_2 puro, o que aumenta a atividade fotocatalítica do material. Isso ocorre pois o Pd serve como armadilha de elétrons, ou seja, o Pd atua como aceitador dos elétrons fotogerados dos nanotubos de TiO_2 , melhorando assim a eficiência de separação dos portadores de carga.

Em outro estudo, Yurdakal et al. (2021) relataram a oxidação fotoeletrocatalítica de 3-piridinametanol em 3-piridinometanal e vitamina B3 em meio aquoso usando Pt, Au e Pd (na forma simples ou bimetálicas) carregados sobre nanotubos de Ti/TiO_2 versus Ag/AgCl (KCl 3M) sob irradiação UVA. Os resultados indicaram que uma grande quantidade de metal depositada sobre os Nts- TiO_2 afetou negativamente a atividade FEC pois a irradiação UVA dentro dos nanotubos foi inibida pela presença do metal. No entanto, o ânodo carregado com Pd ($\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NT-3h-1Pd}$) apresentou alta atividade fotoeletrocatalítica e altos valores de seletividade de produto em relação aos Nts- TiO_2 puro.

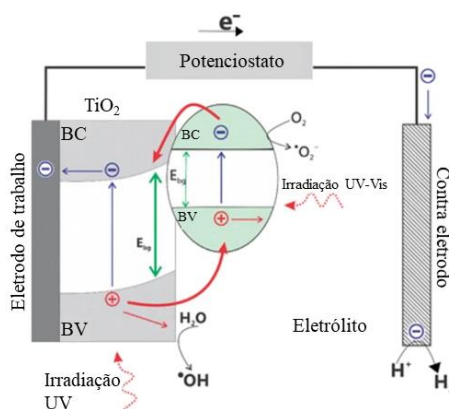
3.8.2 Heterojunção dos nanotubos de TiO_2 com semicondutores

Outra abordagem promissora para a modificação dos nanotubos de TiO_2 é a heterojunção do TiO_2 com outro semicondutor com energias de banda de condução e de

valência apropriadas, visando a redução da recombinação dos pares de e^-/h^+ devido à transferência de portadores de carga de um semiconductor para o outro (BESSEGATO et al., 2015; ZHANG; JARONIEC, 2018). Sob irradiação, os elétrons foto gerados são propensos a serem injetados da banda de condução do semiconductor para a do TiO_2 , inibindo a recombinação dos portadores de carga foto gerados. Ao mesmo tempo, as lacunas da banda de valência do TiO_2 se moverão para o do semiconductor e então oxidarão os poluentes visados. Além disso, dependendo da energia de band gap do semiconductor utilizado para realizar a heterojunção com o TiO_2 , o composto pode ser ativado na região do visível (BESSEGATO et al., 2015; GE et al., 2016) e um esquema representativo do mecanismo fotoeletrocatalítico da heterojunção de semicondutores pode ser observado na Figura 8.

A formação de heterojunções entre os diferentes semicondutores pode melhorar a atividade do fotocatalisador através da captação de luz melhorada, separação eficaz de pares de e^-/h^+ fotogerados e, assim, aumentar a vida útil dos portadores de carga, reduzindo sua recombinação (ZHANG; JARONIEC, 2018). Dentre os semicondutores ativos na luz visível utilizados para realizar a heterojunção com o TiO_2 , destaca-se o vanadato de bismuto ($BiVO_4$) (JIANG et al., 2018; YU; LI; ZHANG, 2019; POLO et al., 2020; GUO et al., 2020; DRISYA et al., 2020) devido à sua singularidade e excelente capacidade de acoplamento.

Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo fotoeletrocatalítico da heterojunção do TiO_2 com outro semicondutor responsivo à luz visível



Fonte: da autora, adaptado de Bessegato et al. (2015)

O BiVO_4 é um semicondutor do tipo n que apresenta algumas propriedades fotocatalíticas desejáveis, como boa estabilidade química, baixa toxicidade, baixo custo, alta atividade fotoeletroquímica comprovada para a separação da água e para a decomposição de matéria orgânica e intervalo de *band gap* apropriado (entre 2,4 e 2,5 eV) para utilização efetiva

da luz solar (RIBEIRO et al., 2016). Apesar disso, a principal desvantagem deste material é o transporte de elétrons, com taxas de recombinação dos pares de e^-/h^+ entre 60 e 80% antes de atingir a interface (SOLTANI; TAYYEBI; LEE, 2018).

Essa desvantagem pode ser superada pela formação de heterojunções com outros semicondutores, como o TiO_2 , para aumentar a separação das cargas (SHI et al., 2014; YANG; WU, 2017). Hongxing e colaboradores (2018) relataram a modificação superficial de Ti/TiO_2 com $BiVO_4$ por meio de eletrodeposição em diferentes tempos (10, 30, 100, 500 e 1000 s). Diferentes técnicas foram utilizadas para a caracterização dos semicondutores e uma mudança significativa foi observada nas propriedades fotoeletrocatalíticas dos filmes de heterojunção de $Ti/TiO_2/BiVO_4$ variando o tempo de eletrodeposição. O material preparado durante 1000 s apresentou a menor energia de *band gap* (2,53 eV), alta densidade de fotocorrente de 0,3363 mA.cm⁻² a 0,6 V *versus* SCE e apresentou a menor resistência de transferência de carga nos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica sob irradiação. Esses resultados demonstram que a heterojunção de semicondutores de Ti/TiO_2 com $BiVO_4$ foi eficaz para melhorar o desempenho FEC devido à melhora na eficiência de separação e transferência das cargas fotogeradas.

Apesar disso, Perini e colaboradores (2021) relataram que a ausência de uma boa nanoestrutura cristalina na heterojunção *n-n* do TiO_2 com $BiVO_4$ pode resultar em uma piora no desempenho fotoeletroquímico, provavelmente pelo aumento adicional do número de sítios de recombinação de cargas, sendo que a sinergia entre o TiO_2 e o $BiVO_4$ é dependente de parâmetros experimentais das operações (intensidade da luz e concentração do anólito).

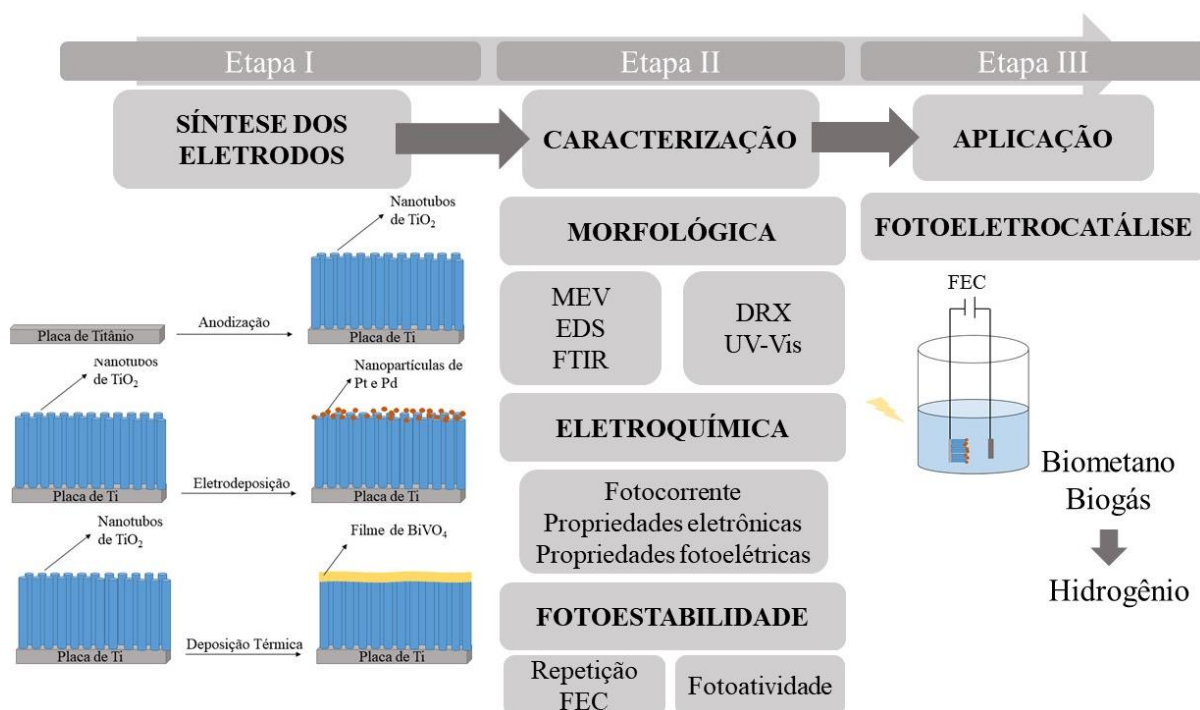
Diante disso, torna-se altamente interessante realizar a modificação de nanotubos de TiO_2 com metais nobres, como a Pt e Pd, e através da heterojunção com outros semicondutores, como o $BiVO_4$, para aplicação na conversão de metano em hidrogênio por meio da fotossíntese artificial, tendo em vista que a modificação superficial de Nts- TiO_2 é uma estratégia para minimizar a taxa de recombinação dos pares de e^-/h^+ fotogerados e de aumentar a absorção do material para a região do visível, o que torna possível aplicações com luz solar ou com um melhor aproveitamento de lâmpadas UV-Vis.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados para a síntese e a caracterização dos materiais semicondutores sintetizados à base de Nts-TiO₂, a aplicação desses materiais na conversão fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio e a identificação e quantificação dos produtos obtidos nas reações.

Este trabalho foi dividido em três etapas principais que estão representadas no esquema da Figura 9. Inicialmente realizou-se a síntese do eletrodo de nanotubos de TiO₂ e, após sua caracterização, realizou-se a modificação com Pt e Pd, através de deposição térmica, e com BiVO₄, através de deposição térmica. As características morfológicas, eletroquímicas e de estabilidade foram avaliadas e, por fim, realizou-se a conversão fotoeletrocatalítica de biometano e biogás em hidrogênio.

Figura 9 – Esquema representativo das etapas desenvolvidas neste projeto



Fonte: Da autora.

Os nanotubos de Ti/TiO₂ e a modificação superficial com Pt e Pd, a caracterização eletroquímica e a conversão fotoeletrocatalítica de biometano / biogás em hidrogênio foram realizados no laboratório Núcleo de Eletrofotocatalítica e Materiais Poliméricos (NEMP) da Univates. A modificação superficial do Ti/TiO₂ com BiVO₄ e sua caracterização óptica foram realizadas em um laboratório no Instituto de Química (IQ) da Unesp em Araraquara - SP. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e a identificação e a quantificação de subprodutos combustíveis líquidos através de cromatografia gasosa foram realizadas no Parque Científico e Tecnológico da Univates (TECNOVATES), no Centro Tecnológico de Pesquisa e Produção de Alimentos (CTPPA) e a caracterização por difratometria de raio-X foi realizada pelo Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). A identificação e a quantificação da produção de hidrogênio, CO₂ e C₂H₆ presentes na fase gasosa foram realizadas por meio de cromatografia gasosa no Laboratório de Biorreatores da Univates.

A pesquisa desenvolvida está vinculada ao grupo de pesquisa do laboratório NEMP e teve apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do Instituto Nacional de Tecnologias Alternativas para Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de Contaminantes Emergentes e Radioativos (INCT-DATREM).

4.1 Síntese dos materiais semicondutores

4.1.1 Nanotubos de TiO_2

Os eletrodos de nanotubos de dióxido de titânio foram produzidos por oxidação anódica de uma placa de titânio em solução de fluoretos de amônio em glicerol e água seguido de calcinação em mufla (CARDOSO; LIZIER; ZANONI, 2010). A placa de titânio (REALUM), de 0,05 mm de espessura, foi polida com lixas de diferentes granulometrias (220, 320, 400, 800, 1200 e 1500), limpa por sonicação em álcool isopropílico, acetona e água ultrapura durante 15 minutos em cada um deles e seca pela passagem de gás nitrogênio. Para o processo de oxidação anódica, a placa de titânio foi utilizada como ânodo e uma placa de placa de platina (5 cm x 2 cm) foi utilizada como cátodo. Utilizou-se uma solução eletrolítica de fluoreto de amônio (97,0%, SIGMA-ALDRICH) 0,25% em glicerol (99,5%, NUCLEAR) contendo 10% de água ultrapura e aplicou-se um potencial de 30 V durante 50 h. Após o término da anodização, a placa de titânio foi lavada com água deionizada, seca em gás nitrogênio e calcinada em mufla a 450 °C por um período de 30 minutos.

4.1.2 Deposição eletroquímica de Pt e Pd nos nanotubos de Ti/TiO_2

Para a deposição eletroquímica de Pt e Pd, novos eletrodos de Nts- TiO_2 , de aproximadamente 6 cm de comprimento por 5 cm de largura (30 cm²), foram sintetizados de acordo com a metodologia descrita anteriormente no item 4.1.1. Os eletrodos de Nts- TiO_2 foram então divididos em 6 partes e utilizados na modificação com Pt e Pd, realizada usando a técnica de voltametria cíclica (VC) em solução aquosa de 0,25 mM de H_2PtCl_6 e 25 mM de H_2SO_4 para a deposição de Pt, e 0,25 mM $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ e 25 mM de H_2SO_4 para a deposição de Pd. Os íons da platina e do paládio em solução foram carregados eletroquimicamente na superfície do TiO_2 com diferentes números de ciclos (2, 4, 6, 10 e 20), numa faixa de potencial de - 0,4 a + 0,5 V, com velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. O eletrodo de Nts- TiO_2 foi utilizado como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl (KCl 3M) foi usado como eletrodo de referência e uma placa de Ti foi usada como o contra-eletrodo (ÖZCAN; MUTLU; YURDAKAL, 2018). Os eletrodos obtidos são indicados ao longo do manuscrito como Nts- TiO_2 /Pt-2, Nts- TiO_2 /Pt-4, Nts- TiO_2 /Pt-6, Nts- TiO_2 /Pt-10 e Nts- TiO_2 /Pt-20 correspondendo ao número de ciclos de deposição. A mesma analogia é feita no caso de eletrodos de Nts- TiO_2 decorados com Pd.

4.1.3 Deposição térmica de BiVO_4 nos nanotubos de Ti/TiO_2

A deposição térmica de BiVO_4 na superfície dos Nts- TiO_2 foi realizada de acordo com a metodologia descrita anteriormente por Prado et al (2019). Inicialmente, uma massa de 1,940 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi pesada, transferida para um tubo falcon contendo 20 mL de etilenoglicol e sonicada por 40 min. Em seguida, uma massa de 0,470 g de NH_4VO_3 foi pesada, transferida para um tubo falcon contendo 20 mL de água ultrapura e aquecida em banho-maria até a completa dissolução. Esta solução foi então gotejada lentamente e com agitação constante na solução de bismuto, levando à formação de uma suspensão de vanadato de bismuto de cor amarelada (BiVO_4).

Para a deposição do BiVO_4 , aqueceu-se a placa de Ti/TiO_2 em uma chapa de aquecimento, com temperatura ajustada para 100 °C. Ao atingir a temperatura desejada, 30 μL de suspensão BiVO_4 foram depositados em 1,0 cm^2 da placa de Ti/TiO_2 . Esse procedimento foi repetido até cobrir completamente a superfície do Ti/TiO_2 . Após alguns minutos, observou-se a formação de um filme de cor amarela sobre a placa. Após a deposição, a placa foi calcinada em mufla a 500 °C durante uma hora, a uma taxa de aquecimento de 10 °C / min. Ao final do processo, o eletrodo foi retirado da mufla e deixado resfriar até a temperatura ambiente. Por fim, o óxido de vanádio residual presente na superfície do Ti/TiO_2 após a etapa de recozimento foi removido com uma solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} usando um procedimento de banho de imersão, seguido de lavagem com água purificada.

4.2 Caracterização

4.2.1 Caracterização morfológica e de composição

A morfologia e a composição dos eletrodos sintetizados foram avaliadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), marca Carl Zeiss LS-10, com diferentes aumentos, e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), marca Oxford Instruments. Após, o tamanho dos nanotubos de TiO_2 formados sobre a placa de titânio e das nanopartículas de Pt e Pd eletrodepositadas sobre os Nts- TiO_2 foram avaliados através do software ImageJ. Além disso, a superfície dos eletrodos foi analisada em função de sua estrutura física através da análise de difratometria de Raios-X (DRX), no equipamento de marca D8 ADVANCE BRUKER, de 10° a 90°.

Experimentos de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizados para investigar a captura do metano pelos Nts-TiO₂. Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando um acessório de ATR (refletância total atenuada) em um espectrômetro IRAffinity-1 da Shimadzu na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. As análises foram realizadas antes e após a exposição do eletrodo ao CH₄ por 5 h a 10 psi com o intuito de avaliar a interação entre o metano e os semicondutores (CARDOSO et al., 2018).

4.2.2 Caracterização eletroquímica e óptica

Todas as medições eletroquímicas e fotoeletroquímicas foram realizadas em um reator de aço inoxidável de três eletrodos em solução de Na₂SO₄ 0,1 M em um potenciostato PGSTAT 128 N da Autolab/Eco Chemie, onde o eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 M) e o eletrodo de 70TiO₂/30RuO₂DSA[®] atuaram como eletrodo de referência e contra eletrodo, respectivamente. Os eletrodos sintetizados foram utilizados como eletrodo de trabalho e uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W foi utilizada para todos os experimentos de PEC, onde o eletrodo de trabalho foi submetido à irradiação UV/Vis através de uma janela de quartzo.

A fotoatividade dos semicondutores foi avaliada por meio de medidas voltametria de varredura linear (LSV) numa faixa de potencial de -0,8 V até 1,2 V, sob velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹ e as propriedades eletrônicas dos eletrodos foram avaliadas através de cronoamperometria (CA), com aplicação de +0,1 V e velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹ num período de 600 s. As análises foram realizadas na presença e ausência de irradiação, bem como pelo acendimento e apagamento da luz, e na presença e ausência de metano. Além disso, a eficiência de separação e transferência de pares e⁻/h⁺ fotogerados na interface eletrodo (semicondutor/eletrólito) foram avaliadas por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), com amplitude de 10 mV e frequência na faixa de 100 kHz a 10 mHz, na ausência e presença de irradiação.

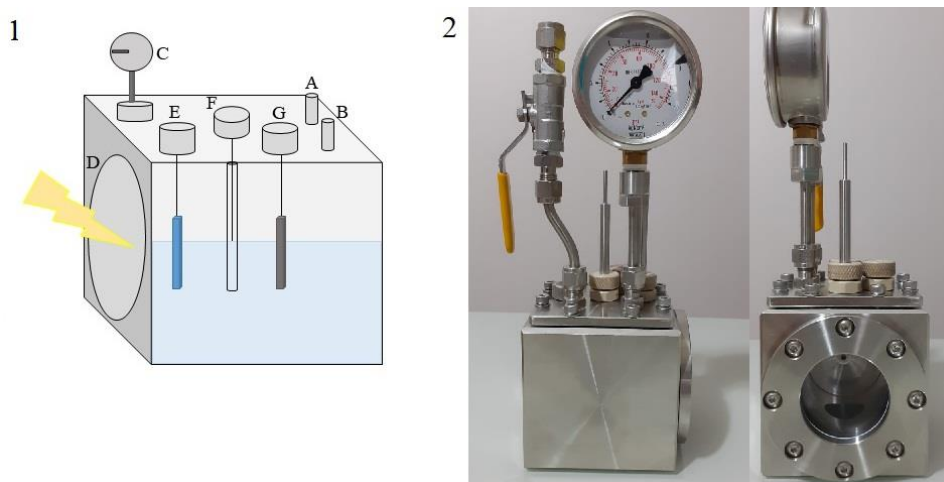
Análise de caracterização óptica, através de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis, foram realizadas para caracterizar os eletrodos de Nts-TiO₂ obtidos antes e após a modificação BiVO₄ por meio de um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer Lambda 1050 com módulo de esfera integradora. Os valores de *band gap* foram estimados através de gráficos da função de Kubelka - Munk vs energia de fóton.

4.3 Fotoeletrocatalise

4.3.1 Conversão fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio

A conversão fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio foi realizada em reator fotoeletroquímico de aço inoxidável de um compartimento, em meio aquoso 0,1 M Na_2SO_4 , com sistema fechado saturado com gás até $0,7 \text{ kgf.cm}^{-2}$. O reator utilizado nos experimentos possui um sistema para (A) entrada e (B) saída de gás com pressão controlada através de um (C) manômetro, (D) uma janela de quartzo para irradiação UV-Vis e suportes para os eletrodos de (E) trabalho, (F) auxiliar e de (G) referência e um esquema representativo está apresentado na Figura 10.

Figura 10 – 1) Esquema representativo do reator fotoeletrocatalítico: A) entrada e B) saída de gás, C) manômetro para controle de pressão interna, D) janela de quartzo para irradiação UV-Vis e eletrodos de E) trabalho, F) auxiliar e G) referência e 2) Reator utilizado nos experimentos



Fonte: Da autora.

Inicialmente, o processo de FEC foi conduzido com a utilização dos nanotubos de TiO_2 para determinar as melhores condições experimentais para a produção de hidrogênio. Para a condução dos experimentos foram utilizados metano industrial (White Martins) com composição aproximada de 94,97% CH_4 , 2,05% N_2 , 0,47% O_2 , 2,51% de outros gases. Para tal, os Nts- TiO_2 foram utilizados como eletrodo de trabalho, uma placa de $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2\text{DSA}^{\text{®}}$ foi utilizada como contra eletrodo e como eletrodo de referência utilizou-se Ag/AgCl (KCl 3 M). A aplicação de diferentes potenciais entre os eletrodos foi estudada, e eles foram determinados de acordo com as curvas de fotocorrente, a saber: -0,1, +0,1 e +0,15 V. Além

disso, o eletrodo de trabalho foi submetido à irradiação UV-Vis através de uma janela quartzo com 47 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W. A conversão fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio foi realizada utilizando 150 mL de eletrólito de suporte contendo o gás saturado e mantido a pressão controlada por meio de um manômetro. Após o processo de PEC, que durou 5 horas, alíquotas da fase gasosa e da fase líquida foram coletadas para análise de hidrogênio e de possíveis subprodutos da reação. Após a definição da melhor condição experimental, a FEC para conversão de biometano em hidrogênio foi realizada com a utilização dos eletrodos de Ti/TiO₂ modificados com Pt, Pd e BiVO₄.

4.3.2 Conversão fotoeletrocatalítica de biogás em hidrogênio

Para a conversão de biogás em hidrogênio, utilizou-se biogás industrial (White Martins) com composição aproximada de 59,86% de CH₄ e 40,14% de CO₂. Os experimentos fotoeletrocatalíticos foram realizados nas melhores condições determinadas a partir dos testes iniciais e com os eletrodos que apresentaram a melhor atividade fotoeletrocatalítica. Para a condução dos experimentos, a solução eletrolítica foi inicialmente saturada com biogás e mantida sob pressão controlada. Os eletrodos sintetizados foram utilizados como eletrodos de trabalho, uma placa de 70TiO₂/30RuO₂ DSA[®] foi utilizada como contra eletrodo e como eletrodo de referência utilizou-se Ag/AgCl (KCl 3 M). O eletrodo de trabalho foi submetido à irradiação UV-Vis e aplicou-se um potencial de +0,1 V entre os eletrodos durante 5 horas. Após o processo, as alíquotas da fase gasosa e da fase líquida foram coletadas para análise de hidrogênio e de possíveis subprodutos da reação.

4.3.3 Conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ em outros produtos combustíveis

Para discutir possíveis reações adicionais que podem ocorrer na conversão fotoeletrocatalítica do biogás, estudou-se a redução fotoeletrocatalítica de CO₂ em um sistema fechado e meio aquoso de Na₂SO₄ 0,1M nas mesmas condições relatadas no item 3.3.2. Para a condução dos experimentos, a solução eletrolítica foi inicialmente saturada com CO₂ e mantida sob pressão controlada. Os eletrodos sintetizados foram utilizados como eletrodos de trabalho, uma placa de 70TiO₂/30RuO₂ DSA[®] foi utilizada como contra eletrodo e como eletrodo de referência utilizou-se Ag/AgCl (KCl 3 M). O eletrodo de trabalho foi submetido à irradiação UV-Vis e aplicou-se um potencial de +0,1 V entre os eletrodos durante 5 horas. Após o

processo, as alíquotas da fase gasosa e da fase líquida foram coletadas para análise de CH₄ e de possíveis subprodutos da reação presentes na fase líquida do sistema.

4.4 Identificação e quantificação de hidrogênio e demais subprodutos

O hidrogênio obtido a partir das reações de conversão de biometano e biogás e o metano obtido a partir das reações de conversão do CO₂ foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa, com um cromatógrafo gasoso Arnel 4016Ar instalado no Clarus® 580 GC, PerkinElmer. Após os testes de FEC, o gás foi coletado do reator usando uma bag e injetado manualmente no cromatógrafo. Foi utilizada uma coluna 7'HayeSep N 60/80, 1/8" Sf, nas seguintes condições: detector de condutividade térmica (A-TCD) a 250°C e detector fotométrico de chama (B-FDP) a 325°C, forno a temperatura de 60°C e corrida cromatográfica de 15 min. O argônio foi o gás de arraste utilizado, com vazão de 50 mL min⁻¹.

Demais subprodutos das reações foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrofotômetro de massa quadrupolo em um cromatógrafo gasoso Shimadzu GCMS – QP2010 Ultra, onde a solução obtida a partir da reação de conversão FEC de biometano e biogás em hidrogênio foi submetida à técnica de headspace estático. No procedimento adotado, 10 mL da solução foram transferidos para um recipiente headspace apropriado, devidamente fechado, que foi submetido à temperatura de 80 °C por 7 min com agitação constante. Em seguida, 250 µL do vapor da solução foram injetados no cromatógrafo. Foi utilizada uma coluna Restek Rtx® - Wax (polietilenoglicol) (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e a temperatura do injetor e do detector foi de 220°C. A rampa de aquecimento foi de 35°C por 4 min, e aumentou até 220°C a 40°C min⁻¹ por 2 min. Curvas de calibração foram construídas para a quantificação de acetona, metanol, etanol e álcool isopropílico com uma relação linear de 2 a 100 ppm, $r = 0,9998$, $r = 0,9997$, $r = 0,9996$ e $r = 0,9995$, respectivamente.

4.5 Avaliação da fotoestabilidade dos eletrodos

Para avaliar a fotoestabilidade dos eletrodos que apresentaram o melhor rendimento em termos de produção de hidrogênio, avaliou-se o rendimento da quantidade de H₂ obtido após repetir cinco vezes o procedimento de fotoeletrocatalise (LI et al., 2016) e determinou-se suas fotoatividades antes e após 20, 40 e 60 horas de processo (MARTINS; NUÑEZ; LANZA, 2017). A fotoatividade é considerada um fator crucial que influencia a estabilidade dos eletrodos e, portanto, afeta o desempenho da PEC.

4.6 Análise dos dados

Os experimentos fotoeletrocatalíticos para a conversão de biometano e biogás em hidrogênio foram realizados em duplicatas e avaliou-se os valores médios e o desvio padrão dos resultados obtidos por meio de análise estatística de test t e do anova através do software OriginPro 8.5.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização dos eletrodos de Ti/TiO₂ obtidos antes e após a modificação superficial com Pt, Pd e com BiVO₄, e os resultados da conversão fotoeletrocatalítica de biometano e biogás em hidrogênio sobre os materiais sintetizados. Para tal, este capítulo foi dividido em subcapítulos, onde os resultados foram apresentados e discutidos separadamente. Ao final, uma comparação dos resultados mais relevantes dos diferentes materiais sintetizados será apresentada.

5.1 Nanotubos de Ti/TiO₂

5.1.1 Caracterização morfológica e de composição

A morfologia superficial da placa de titânio antes e após o processo oxidação anódica é podem ser observadas nas imagens de MEV apresentadas nas Figuras 11A e 11B. Ao analisar as imagens, observa-se que, após o processo de oxidação anódica, conduzido numa solução eletrolítica de fluoreto de amônio em glicerol e água, seguido de calcinação em mufla, há a formação de nanotubos de TiO₂ na superfície do Ti. O diâmetro interno dos nanotubos de TiO₂ formados na placa de Ti é de aproximadamente 41,7 nm, com espessura de parede do tubo de 10 nm e comprimento de aproximadamente 2,4 µm.

A formação anódica dos Nts-TiO₂ sobre a placa de titânio ocorre em um processo de quatro etapas principais: (1) Inicialmente, ocorre o crescimento do óxido na superfície do metal devido à interação do metal com o O₂ ou com íons OH. Após a formação de uma camada de óxido inicial, esses ânions migram através da camada de óxido atingindo a interface metal / óxido onde reagem com o metal. (2) Íons metálicos (Ti⁴⁺) migram da interface metal / óxido

sob a aplicação de um campo elétrico em direção à interface óxido / eletrólito. (3) Devido a aplicação do campo elétrico, a ligação Ti–O sofre polarização e é enfraquecida, promovendo a dissolução dos cátions metálicos. Os cátions Ti^{4+} se dissolvem no eletrólito e os ânions O_2 livres migram em direção à interface metal / óxido para interagir com o metal. (4) Por fim, ocorre a dissolução do TiO_2 no eletrólito de HF, que desempenha um papel fundamental na formação de nanotubos (MOR et al. 2006; ZHAO et al., 2015).

As reações gerais do processo de oxidação anódica para a formação dos Nts- TiO_2 estão representadas nas Equações 4 e 5 (CARDOSO; LIZIER; ZANONI, 2010).

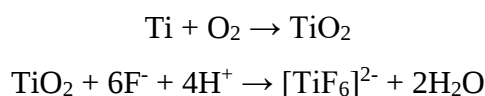
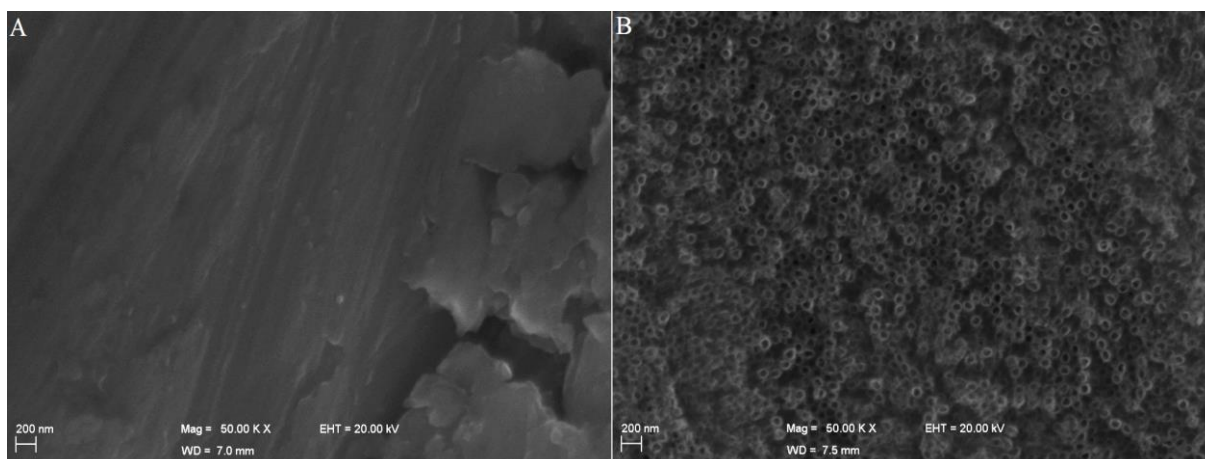


Figura 11 - Morfologia superficial A) da placa de Ti e B) do semiconductor de Ti/ TiO_2 após o processo de oxidação anódica seguida de calcinação em mufla, aumento de 50.000 vezes



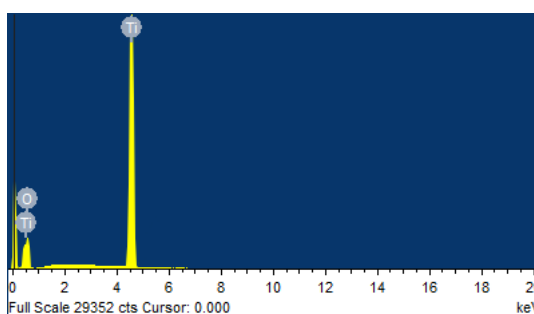
Fonte: Da autora.

Matrizes nanotubulares de TiO_2 apresentam superfície porosa, grande área superficial e transporte orientado de elétrons. Essas características aumentam a eficiência de separação dos pares de elétrons e lacunas foto gerados, o que facilita a transferência de cargas na superfície do material (BRUGNERA et al., 2010; CARDOSO; LIZIER; ZANONI, 2010). Os parâmetros morfológicos dos TiO_2NTs podem ser controlados quando o material é preparado por anodização eletroquímica. Foi anteriormente demonstrado que a atividade fotoeletrocatalítica dos TiO_2NTs é dependente do comprimento dos arranjos de nanotubos, onde foi descoberto que um arranjo de nanotubos curto apresentou maior atividade fotoeletrocatalítica, comparado a um arranjo de nanotubos longos, o que poderia ser explicado por uma menor taxa de recombinação (LIU et al., 2008; ENNACERI et al., 2020). Além disso, o diâmetro dos nanotubos de TiO_2 tem

uma influência substancial no seu desempenho em diferentes aplicações. Nanotubos de pequeno diâmetro possuem maior área superficial específica, proporcionando mais sítios ativos e melhorando seu desempenho fotoeletrocatalítico (QIN et al., 2021).

A análise de espectroscopia de energia dispersiva confirmou a composição do eletrodo, conforme apresentado na Figura 12. Como pode ser observado, o espectro de EDS apresenta a ocorrência de picos atribuídos ao Ti e O, como esperado, e indica que não há presença de interferentes na superfície do eletrodo, sendo que o peso por porcentagem de cada elemento presente na superfície dos Nts-TiO₂ é de 58,8% Ti e 41,2% O.

Figura 12 - Espectro de EDS dos Nts-TiO₂ obtidos por meio de oxidação anódica seguido de calcinação em mufla



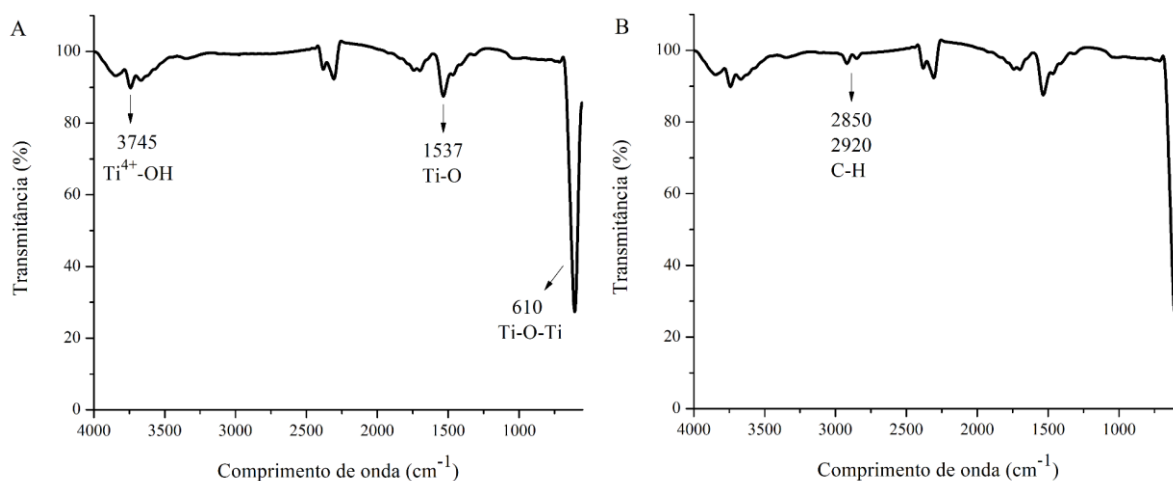
Fonte: Da autora.

A seguir, experimentos de FTIR-ATR foram realizados para avaliar a interação entre o metano e os Nts-TiO₂ e os espectros obtidos para o eletrodo de Ti/TiO₂ antes e após a exposição ao metano a 10 psi por 5 h podem ser vistos na Figuras 13A e 13B. O espectro do eletrodo de Nts-TiO₂ (Figura 13) mostrou bandas de absorção típicas de TiO₂: uma banda em torno de 610 cm⁻¹ que está associada ao modo de vibração das ligações Ti—O—Ti (VALENTIM; TAVARES; da SILVA, 2014; RENUKA; NIKHILA, 2016; NETO et al., 2017), outra banda em 1500 cm⁻¹, associada ao modo de vibração da ligação Ti—O (LEÓN et al., 2017; NETO et al., 2017), e uma banda em torno de 3750 cm⁻¹ atribuída às vacâncias de coordenadas tetraédricas típicas de Ti⁴⁺—OH (AHMED et al., 2014). A banda de absorção entre 400 e 800 cm⁻¹ está associada à fase anatase do TiO₂ (PRAVEEN et al., 2014).

Após a exposição dos Nts-TiO₂ ao metano por 5 horas (Figura 13B), bandas típicas dos modos de vibração das ligações C—H foram observadas na região entre 2800 e 3000 cm⁻¹ (BARBOSA, 2007). Essas bandas não foram observadas no espectro do Ti/TiO₂ obtido na ausência de metano. Este resultado indica que, após a exposição dos Nts-TiO₂ ao metano, há a adsorção do gás na superfície do semicondutor, o que é extremamente relevante, pois após a

excitação do eletrodo, os elétrons e lacunas presentes na superfície do eletrodo de Ti/TiO₂ nanoestruturado podem interagir com as moléculas adsorvidas, resultando na sua redução e/ou oxidação (CARDOSO et al., 2018).

Figura 13 - FTIR-ATR para o semiconductor de Nts-TiO₂ A) antes e B) após a exposição ao metano a 10 psi por 5 horas



Fonte: Da autora.

As frequências de absorção de infravermelho e as atribuições vibracionais correspondentes estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Frequências de absorção de infravermelho e atribuições vibracionais experimentais dos Nts-TiO₂ obtidas antes e após a exposição ao metano

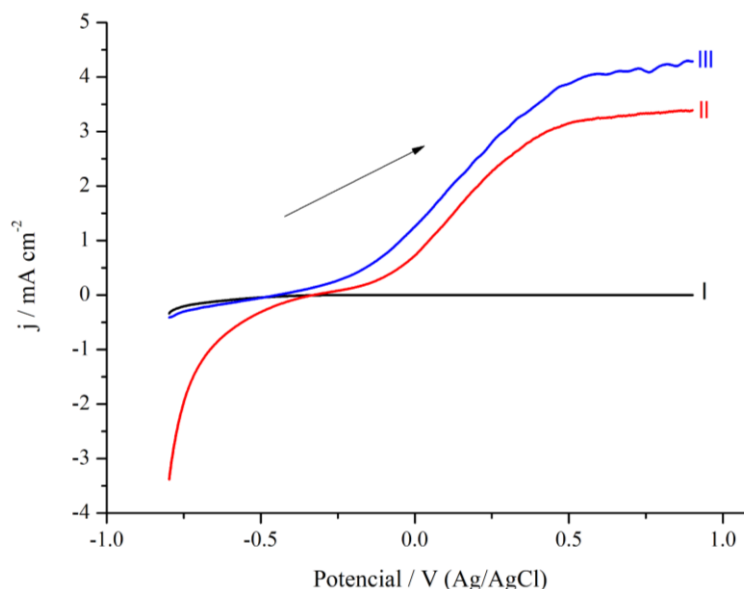
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Referências
3750	Ti ⁴⁺ -OH	Ahmed et al. (2014)
2850	C-H	Barbosa (2007)
2900	C-H	Barbosa (2007)
1500	Ti-O	León et al. (2017) Neto et al. (2017)
610	Ti-O-Ti	Valentim; Tavares; da Silva (2014) Renuka; Nikhila (2016) Neto et al. (2017)

Fonte: Da autora.

5.1.2 Caracterização eletroquímica

A fotoatividade dos Nts-TiO₂ foi avaliada por meio de ensaios de fotocorrente *versus* potencial sob irradiação UV-Vis com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, em meio de Na₂SO₄ 0,1 M, utilizando a técnica de voltametria de varredura linear sob velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. As curvas obtidas para o eletrodo de Ti/TiO₂ com e sem irradiação UV-Vis, condições claro e escuro, na presença e ausência de metano, estão apresentadas na Figura 14.

Figura 14 - Voltamogramas de varredura linear do eletrodo de Nts-TiO₂ na ausência de metano nas seguintes condições: I) escuro e II) sob irradiação UV-Vis; e na presença de metano III) sob irradiação UV-Vis



Fonte: Da autora.

Ao analisar as curvas de fotocorrente obtidas na ausência de metano, observa-se, em potenciais mais positivos que -0,2 V, um aumento da corrente fotogerada quando o semicondutor é ativado por luz UV-Vis em relação às condições sem irradiação. Um potencial de polarização mais positivo do que o potencial de banda plana do eletrodo produz uma flexão da banda de condução e causa maior separação das cargas (e^-/h^+) na superfície do material, com as lacunas sendo direcionadas para a superfície do eletrodo (CARDOSO et al., 2018). O potencial de banda plana para Ti/TiO₂ nestas condições é de aproximadamente -0,2 V; portanto, há um aumento na densidade de corrente a partir desse potencial. Este aumento é mais pronunciado em torno de +0,1 V, levando a uma fotocorrente mais elevada e evidencia a

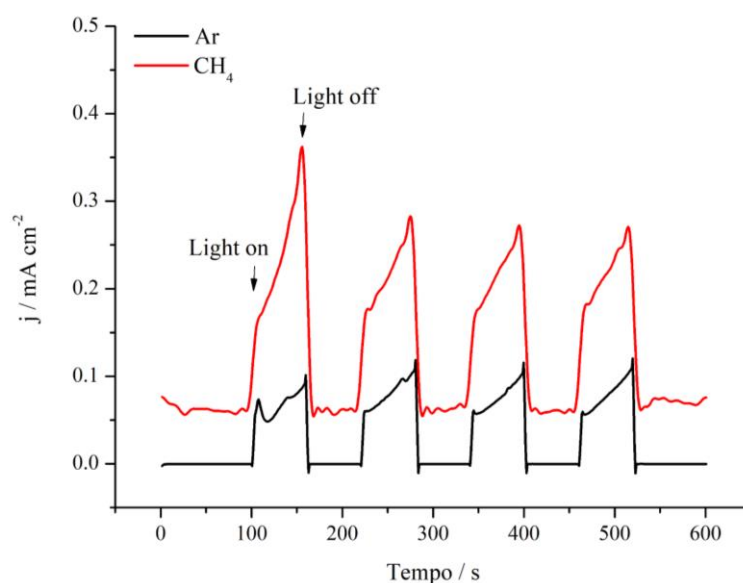
eficiência de separação dos pares de e^-/h^+ na superfície do material sob irradiação UV em $\lambda \leq 380$ nm, devido à ativação do semicondutor por luz com energia superior à sua energia de *band gap*. Portanto, as regiões de potencial de -0,1 V, +0,1 V e +0,15 V foram escolhidas para avaliar a conversão fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio empregando o eletrodo de Nts-TiO₂.

Na presença de metano, um aumento na densidade de corrente é observado na região anódica em relação à curva obtida na sua ausência, com densidades de corrente de saturação obtidas de 4,1 e 3,3 mA.cm⁻², respectivamente. Esse resultado sugere que o metano pode servir como um eliminador de lacunas e que os processos de recombinação dos pares de e^-/h^+ são provavelmente inibidos por sua presença, levando a uma fotocorrente mais elevada (KADOSH; KORIN; BETTELHEIM, 2021).

Para uma investigação mais aprofundada dos efeitos mencionados, foram realizadas análises para verificar as propriedades eletrônicas do semicondutor de Nts-TiO₂ usando testes de fotocorrente *versus* tempo, com e sem irradiação UV-Vis com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, tanto na presença como na ausência de metano. A Figura 15 mostra o desempenho do eletrodo em uma solução de Na₂SO₄ de 0,1 V, onde se observa um acentuado aumento e consequente diminuição da corrente com a luz ligada e desligada, indicando boa qualidade de resposta óptica e reprodutibilidade para os diferentes ciclos (XU et al., 2014).

Analizando a curva dos Nts-TiO₂ obtida na ausência de CH₄ (curva preta) e sob irradiação UV-Vis, observa-se que há um decaimento de longa duração após o aumento acentuado da corrente seguido de um novo aumento, indicando o início da recombinação dos pares de e^-/h^+ seguido de uma nova fotogeração (TSUCHIYA et al., 2007). O aumento da fotocorrente é determinado principalmente pela eficácia da separação das cargas na superfície do material (WU et al., 2015), ou seja, os pares de e^-/h^+ são separados e gerados na superfície do semicondutor sob irradiação e se recombinaem sob condições sem irradiação, levando a uma diminuição na corrente (FREITAS; SANTANNA; PEREIRA, 2014).

Figura 15 - Propriedades eletrônicas do semicondutor de Nts-TiO₂ a +0,1 V com luz ligada e desligada na ausência (curva preta) e na presença de metano (curva vermelha)



Fonte: Da autora.

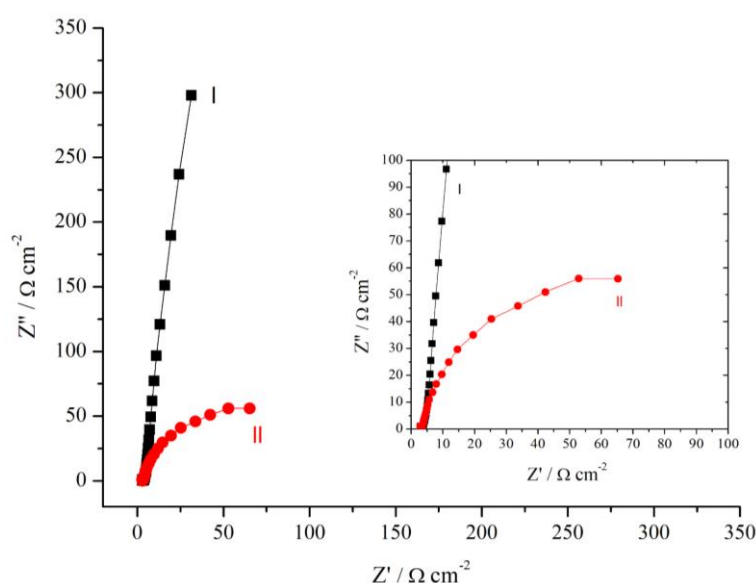
Comparando o comportamento dos Nts-TiO₂ tanto na presença (curva vermelha) quanto na ausência de metano sob condições de irradiação UV-Vis, pode-se observar que a fotocorrente obtida para o eletrodo na presença de CH₄ é de, aproximadamente, 2,4 vezes maior que a fotocorrente obtida para o eletrodo na ausência de CH₄. Este resultado confirma que o metano serve como eliminador de lacunas e que os processos de recombinação de pares e^-/h^+ são provavelmente inibidos por sua presença, levando a uma fotocorrente mais alta, conforme discutido anteriormente.

No início da medição cronoamperométrica, foi registrado o maior pico de fotocorrente de $0,36 \text{ mA.cm}^{-2}$, que está relacionado principalmente ao acúmulo de carga inicial nas interfaces (MOHAMMADI et al., 2019). A diminuição da fotocorrente para $0,27 \text{ mA.cm}^{-2}$ em tempos mais longos pode ser verificada devido à recombinação constante dos elétrons e lacunas fotogerados dentro da massa da matriz SC (MANDAL et al., 2016).

Para elucidar ainda mais a eficiência de separação e transferência de pares e^-/h^+ fotogerados na interface eletrodo (semicondutor/eletrólito), experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados para investigar as propriedades fotoelétricas dos Nts-TiO₂. Um espectro EIE geralmente exibe a condutividade de um eletrodo, e um raio de arco maior no gráfico Nyquist geralmente mostra uma maior resistência à transferência de elétrons (LI et al., 2016), assim como, à eficiência de separação dos pares e^-/h^+ gerados na superfície do eletrodo (ZHAO et al., 2019). Os gráficos de Nyquist dos espectros de EIE foram

medidos em solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 M com e sem irradiação UV-Vis com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, condições claro e escuro, num intervalo de frequência de 100 kHz a 100 mHz, e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Espectroscopia de impedância eletroquímica do eletrodo de Nts-TiO₂ nas seguintes condições: I) escuro e II) sob irradiação UV-Vis, com intervalo de frequência de 100 kHz a 100 mHz



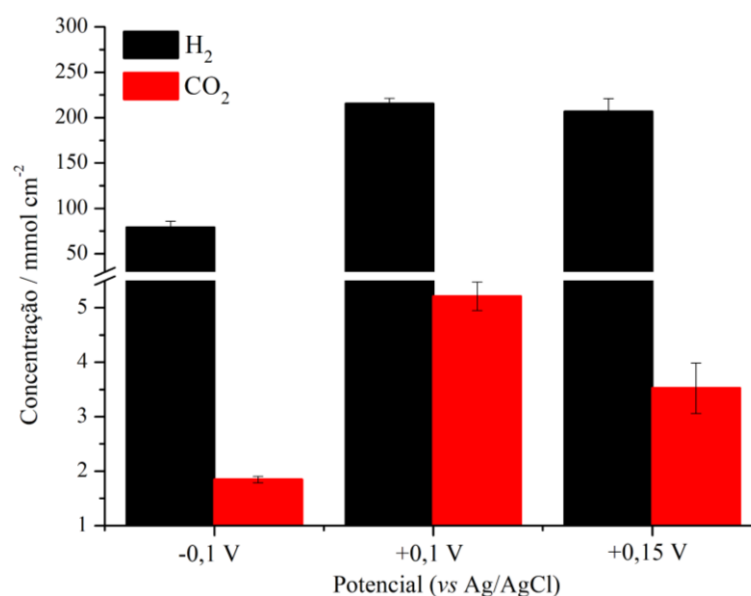
Fonte: Da autora.

Ao analisar as curvas de EIE obtidas, observa-se uma redução no tamanho do raio arco formado quando os Nts-TiO₂ são submetidos à irradiação UV-Vis em relação ao raio do arco no escuro. Este resultado indica que a resistência à transferência das cargas na superfície do eletrodo é menor sob irradiação, ou seja, na presença de luz, há um aumento da eficiência de geração, separação e transferência de pares de e^-/h^+ fotogerados. O valor da resistência de transferência de carga interfacial (RCT) estimado para o eletrodo na presença de luz é de 300 Ω , inferior ao do eletrodo no escuro, comprovando assim que o melhor desempenho do semicondutor ocorre na presença de irradiação, sendo este considerado um ótimo material para aplicação em fotoeletrocatalise.

5.1.3 Conversão fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio sobre os nanotubos de Ti/TiO₂

A atividade fotoeletrocatalítica dos Nts-TiO₂ foi avaliada em relação à quantidade de hidrogênio produzida a partir da conversão do biometano em meio de Na₂SO₄ 0,1M com irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. A variação do potencial aplicado entre os eletrodos foi estudada e determinada com base na análise de voltamogramas de varredura linear realizados para determinar a fotoatividade Ti/TiO₂. Além do hidrogênio, pequenas quantidades CO₂ foram detectadas como subproduto da reação na fase gasosa (YOSHIDA et al., 2008) e traços de C₂H₆ foram identificados, mas em quantidades indetectáveis para este sistema (YU; SHAO; LI, 2017; YU; LI, 2017). Ao contrário do que tem sido relatado na literatura (KADOSH; KORIN; BETTELHEIM, 2021; LIU et al., 2019; ZHOU et al., 2020; LIU et al., 2021; MA et al., 2021), nenhum produto foi detectado na fase líquida deste sistema. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Concentração de H₂ e de CO₂ obtidos a partir da conversão fotoeletrocatalítica de biometano em meio aquoso de Na₂SO₄ 0,1 M, com aplicação de diferentes potenciais e irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W por 5 h



Fonte: Da autora.

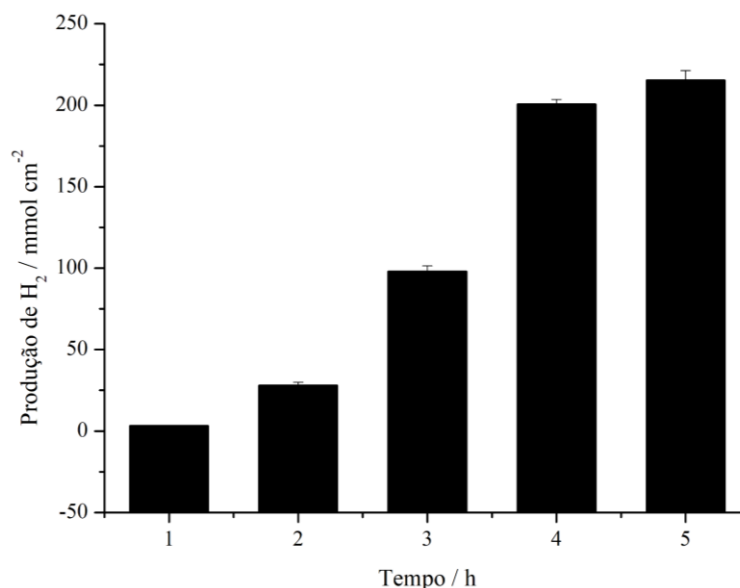
Nos processos fotoeletrocatalíticos, a variação do potencial aplicado entre os eletrodos têm influência direta na quantidade de hidrogênio que é produzida a partir da conversão do biometano. Analisando os resultados obtidos, observa-se que a produção de H₂ aumentou

significativamente ($p = 0,003$) quando o potencial aplicado foi aumentado de $-0,1$ para $+0,1$ V, com a maior quantidade de H_2 obtida de $215,2 \text{ mmol.cm}^{-2}$ durante 5 h de FEC, o que pode ser atribuído a melhor separação dos pares de e^-/h^+ . Quando o potencial foi aumentado para $+0,15$ V, a quantidade de hidrogênio obtida não foi diferente significativamente em relação à quantidade obtida com a aplicação de $+0,1$ V ($t = 0,66$). O mesmo comportamento foi observado na produção de CO_2 , onde uma quantidade significativamente maior de CO_2 ($5,21 \text{ mmol.cm}^{-2}$) foi obtida com a aplicação de $+0,1$ V, em comparação com um potencial de $-0,1$ V ($t = 0,02$).

Estes resultados sugerem que o aumento de $-0,1$ para $+0,1$ V no potencial aplicado entre eletrodos acelerou os elétrons fotogerados em direção ao circuito externo, causando uma flexão das bandas de condução e de valência, com consequente formação de uma camada de carga espacial. Assim, a recombinação de pares e^-/h^+ pode ser reduzida, melhorando o desempenho fotoeletrocatalítico na produção de hidrogênio. Além disso, aumentar o potencial de $-0,1$ para $+0,1$ V pode esvaziar os defeitos onde as cargas fotogeradas são retidas, aumentando assim a fotoatividade do material (ZHOU et al., 2020). A flexão das bandas de condução foi mais efetiva em $+0,1$ V, favorecendo a geração e separação das cargas na superfície do eletrodo; portanto, aumentar o potencial para $+0,15$ V não é favorável (CARDOSO et al., 2018). Além disso, ao aumentar o potencial aplicado para $+0,15$ V, reações competitivas como a evolução de oxigênio ou a formação de outros radicais podem ocorrer e competir com a geração de radicais hidroxila na superfície do eletrodo, reduzindo assim a taxa de produção de H_2 (MARTINS; NUÑES; LANZA, 2017).

A seguir, investigou-se a produção de hidrogênio sobre o semicondutor de Nts-TiO₂ em função do tempo de fotoeletrocatalise em meio Na₂SO₄ 0,1 M, com irradiação UV-Vis de 125 W e aplicação de $+0,1$ V e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 18. Apenas uma pequena quantidade de H_2 foi detectada durante o período inicial de reação (~ 1 h), que foi relacionado ao estabelecimento do equilíbrio na célula fotoeletrocatalítica após o início da iluminação (BRITO et al., 2018). A produção contínua de H_2 foi então observada durante o período investigado (5 h), com valores significativamente diferentes (ANOVA) indicando que não houve desativação do semicondutor sintetizado.

Figura 18 - Produção de hidrogênio a partir da conversão fotoeletrocatalítica de biometano em meio aquoso de Na_2SO_4 0,1 M, com aplicação de +0,1 V e irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, em função do tempo



Fonte: Da autora.

Para confirmar o papel do biometano na produção fotoeletrocatalítica de hidrogênio, experimentos de FEC foram realizados sem inserção do gás no reator, na melhor condição relatada acima (potencial de +0,1 V), em meio Na_2SO_4 0,1 M e com irradiação UV-Vis de 125 W durante 5 h. Sem a introdução do biometano, a reação foi apenas a separação fotoeletrocatalítica da água, resultando em um máximo de $1,02 \text{ mmol.cm}^{-2}$ de hidrogênio. Este resultado é cerca de 211 vezes menor que o valor obtido na presença de biometano, confirmando experimentalmente a capacidade do metano de produzir H_2 . Isso pode ser atribuído a maior quantidade de H^+ presente na reação após a quebra da ligação C—H e, além disso, pela melhor separação dos pares e^-/h^+ fotoexcitados, através do qual a participação de CH_4 utiliza mais lacunas e finalmente aumenta a disponibilidade de elétrons (YU; SHAO; LI, 2017; YU; LI, 2017).

Esses resultados revelaram que a conversão de CH_4 em H_2 e CO_2 em meio aquoso, termodinamicamente desfavorável devido à sua molécula inerte (LIN et al., 2021), pode ser alcançada por fotoeletrocatalise sobre nanotubos de Ti/TiO_2 , à temperatura ambiente, confirmando experimentalmente a fotoatividade do semicondutor sintetizado. Estes resultados foram publicados em artigo científico na revista International Journal of Energy Research (Anexo A).

Sun, Wang E Yan (2011) sintetizaram nanotubos de Ti/TiO₂ por anodização eletroquímica em diferentes tempos e utilizaram para a produção de H₂ a partir da separação fotocatalítica de água em uma célula fotoeletroquímica de dois compartimentos, sem aplicação de qualquer voltagem externa. A quantidade de hidrogênio obtida pelos autores utilizando o eletrodo sintetizado durante 60 min foi de 97 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Esse resultado é inferior ($\sim 50\%$) ao obtido neste estudo quando utilizou-se apenas água para a produção de H₂ e mostra a eficiência do sistema fotoeletrocatalítico estudado para a conversão de biometano em hidrogênio, bem como uma melhor fotoatividade dos nanotubos de Ti/TiO₂ sintetizados.

Apesar dos resultados obtidos serem altamente relevantes e satisfatórios, as desvantagens do TiO₂, como as altas taxas de recombinação dos pares de e^-/h^+ em sua superfície e a grande banda de energia de $\sim 3,2$ eV, que só pode absorver luz ultravioleta (UV), modificações na superfície de nanotubos de TiO₂ são relatadas com o intuito de minimizar a recombinação das cargas e de aumentar a absorção de fótons para a região do visível. Neste contexto, realizou-se a modificação superficial dos Nts-TiO₂ com Pt, Pd e BiVO₄ e os resultados obtidos são apresentados nos capítulos a seguir.

5.2 Nanotubos de Ti/TiO₂ modificados com Pt e Pd

5.2.1 Caracterização morfológica e de composição

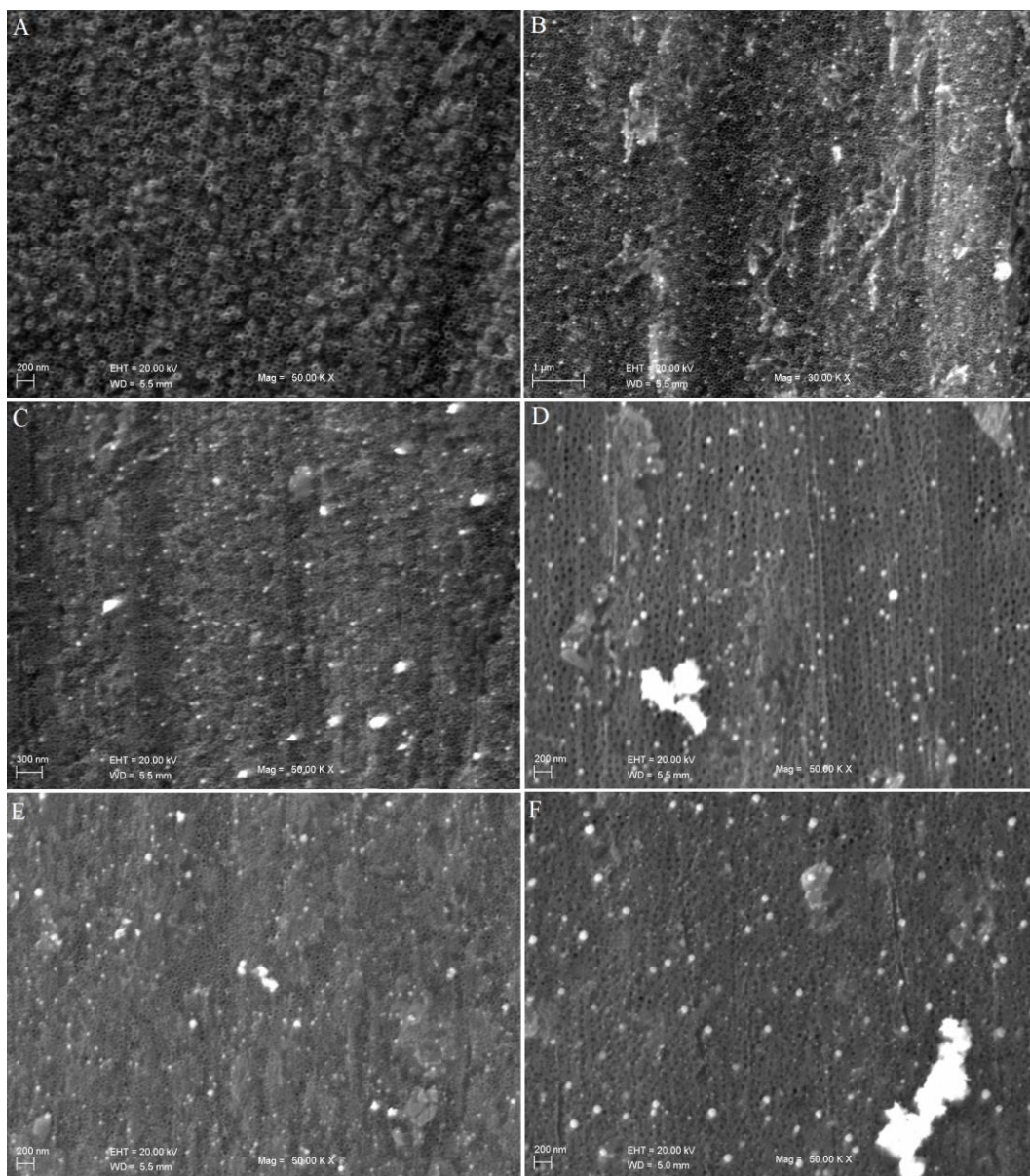
A morfologia superficial dos eletrodos de Ti/TiO₂ modificados eletroquimicamente com Pt e Pd por meio da técnica de voltametria cíclica, conduzida numa solução aquosa de 0,25 mM de H₂PtCl₆ e 25 mM de H₂SO₄ e de 0,25 mM [Pd(OAc)₂]₃ em 25 mM de H₂SO₄, respectivamente, com diferentes números de ciclos de 2, 4, 6, 10 e 20 ciclos (ÖZCAN; MUTLU; YURDAKAL, 2018), estão apresentadas nas imagens de MEV das Figuras 19 e 20. Nas Figuras 19A e 20A é apresentada a morfologia dos Nts-TiO₂ para fins de comparação. Os resultados obtidos indicam que a metodologia adotada para a preparação dos Nts-TiO₂ promoveu a formação/crescimento de nanotubos altamente ordenados e estruturados, com diâmetros internos médios variando de 30,7 a 48,7 nm, espessura de parede de aproximadamente 10 nm e comprimento do tubo aproximado de 2,4 μm .

Após a deposição eletroquímica de Pt, é possível observar que o número de ciclos de deposição eletroquímica afeta diretamente a formação das nanopartículas de Pt sobre os nanotubos de TiO₂. Ao utilizar 2 ciclos de deposição eletroquímica (Figura 19B), a superfície dos TiO₂NTs é decorada com nanopartículas de Pt de formato esférico com diâmetro médio de

44,9 nm, distribuídas de maneira homogênea e localizadas fora dos poros dos Nts-TiO₂. Com o aumento do número de ciclos de deposição, observa-se um aumento expressivo no tamanho das partículas de Pt depositadas sobre os nanotubos de TiO₂. Além disso, o tamanho das partículas de Pt formadas são bastante diferentes entre si e apresentam uma distribuição heterogênea no eletrodo. Essa característica indica que, ao aumentar o número de ciclos, as pequenas nanopartículas inicialmente formadas podem atuar como núcleos de cristalização que crescem sem a criação de novas partículas (ÖZCAN; MUTLU; YURDAKAL, 2018), sendo esta característica mais expressiva nos eletrodos modificados durante 6, 10 e 20 ciclos, onde observa-se que os depósitos de Pt são profundamente irregulares com formação de aglomerados, o que pode vir a comprometer a qualidade dos depósitos (ALMEIDA; ZANONI, 2014). O diâmetro das nanopartículas de Pt eletrodepositadas sobre os nanotubos de TiO₂ durante 4, 6, 10 e 20 ciclos variou de 44 a 160, 57 a 340, 35 a 395 e 48 a 450 nm, respectivamente.

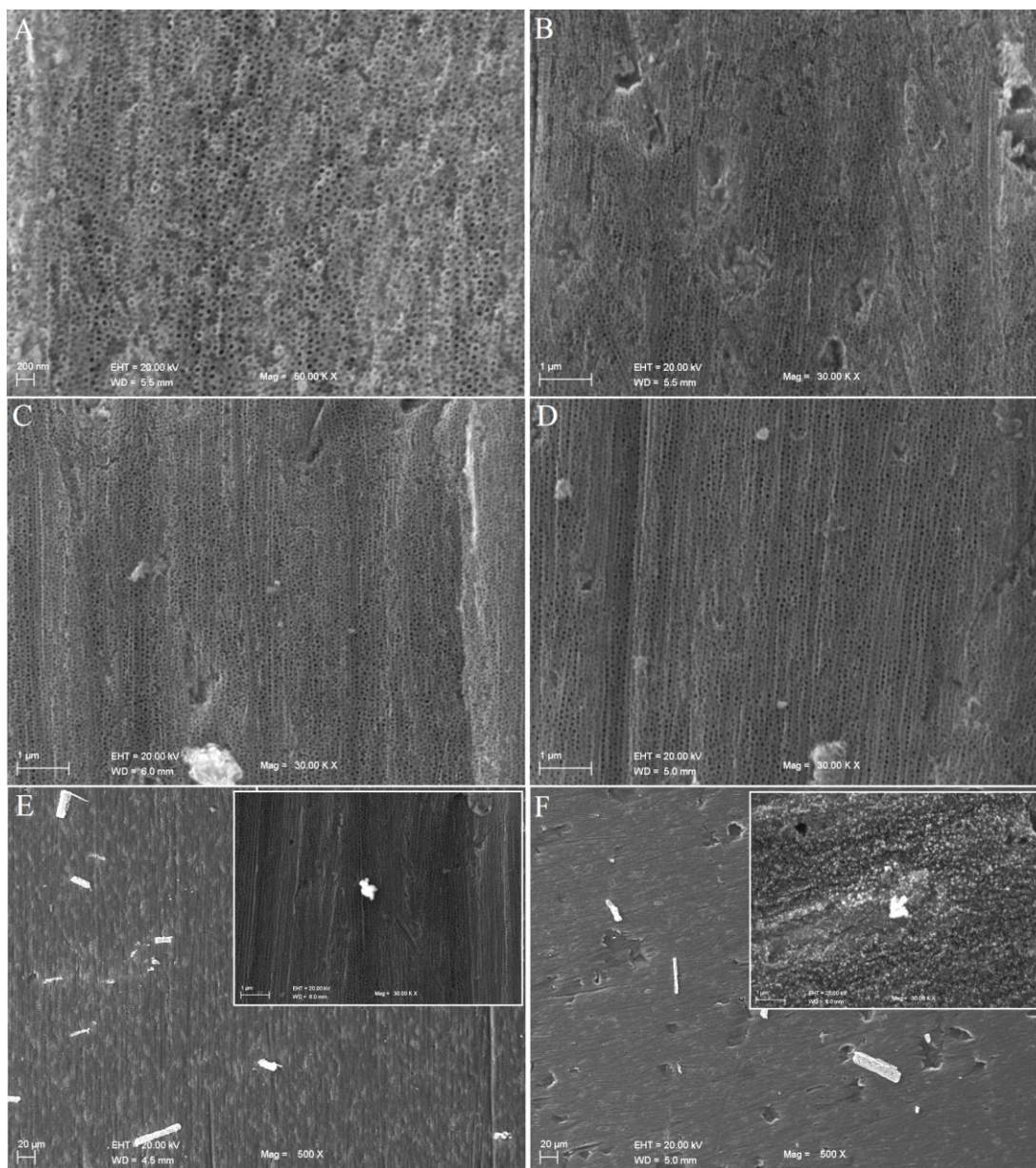
Diferentemente do que foi observado na deposição de Pt, a deposição eletroquímica de Pd sobre os Nts-TiO₂ não foi observada para os eletrodos preparados durante 2, 4 e 6 ciclos (Figura 20B, 20C e 20D), sendo que estes podem ter sido depositadas dentro dos nanotubos de TiO₂, como já foi observado em outros estudos (LI et al., 2016; PISAREK et al., 2020). Com o aumento do número de ciclos de deposição para 10 e 20 (Figura 20E e 20F), com um aumento de 500 vezes de magnitude, observa-se a formação de aglomerados de nanopartículas de Pd de diferentes dimensões e que estão distribuídos de maneira heterogênea sobre a superfície dos Nts-TiO₂. Com um aumento maior, cerca de 30.000 vezes de magnitude, aglomerados de nanopartículas de Pd de formato esférico são observados distribuídos sobre a superfície do eletrodo preparado durante 10 ciclos (Figura 20E). Em relação ao eletrodo preparado durante 20 ciclos, além dos aglomerados de nanopartículas de Pd, observa-se a formação de nanopartículas de Pd distribuídas por toda a superfície dos Nts-TiO₂. O diâmetro das nanopartículas de Pd eletrodepositadas sobre os nanotubos de TiO₂ durante 10 ciclos variou de 104 a 335 nm e para o eletrodo modificado durante 20 ciclos variou de 47 a 207 nm.

Figura 19 - Morfologia superficial dos eletrodos de A) Nts-TiO₂, B) Nts-TiO₂/Pt-2, C) Nts-TiO₂/Pt-4, D) Nts-TiO₂/Pt-6, E) Nts-TiO₂/Pt-10 e F) Nts-TiO₂/Pt-20, aumento de 50.000 vezes



Fonte: Da autora.

Figura 20 - Morfologia superficial dos eletrodos de A) Nts-TiO₂, B) Nts-TiO₂/Pd-2, C) Nts-TiO₂/Pd-4, D) Nts-TiO₂/Pd-6, E) Nts-TiO₂/Pd-10 e F) Nts-TiO₂/Pd-20



Fonte: Da autora.

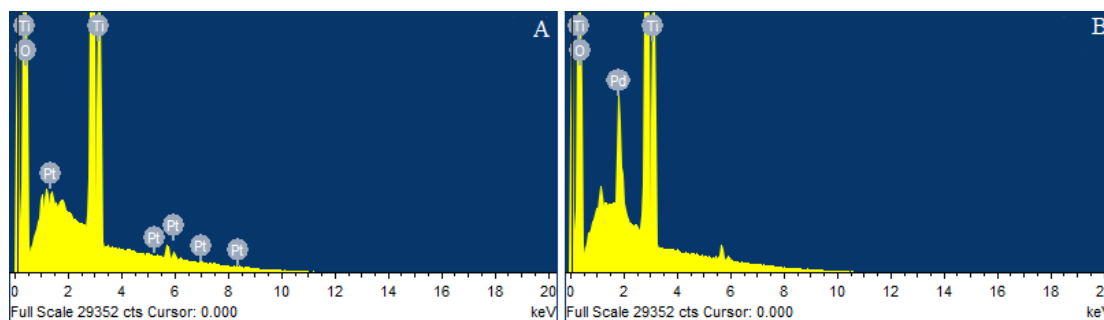
As diferenças na quantidade e no tamanho de Pt e Pd depositados sobre os Nts-TiO₂ podem estar relacionados às suas diferentes interações devido a diferenças na massa atômica, densidade e ponto de fusão de ambos os metais (PISAREK et al., 2020; SHARIFI et al., 2021). Efeitos semelhantes relacionados aos diferentes tamanhos de nanopartículas metálicas depositadas sobre microesferas de TiO₂ foi observado por Grabowska et al., (2016), sendo que a diferença no tamanho das nanopartículas metálicas e na formação de aglomerados pode ser atribuído aos diferentes mecanismos de formação, a diferentes taxas de difusão do metal na

superfície do TiO_2 e à diferença relativa na energia de ligação entre o metal nobre e a superfície do TiO_2 . Segundo Sharifi et al., (2021), a Pt liga-se mais fortemente aos óxidos metálicos e pequenas (nano)partículas podem ser depositadas na superfície do substrato, o que pode explicar a diferença nas morfologias obtidas para os eletrodos preparados com Pt e Pd durante 2, 4 e 6 ciclos.

Além disso, como pode ser observado nas imagens de MEV das Figuras 19 e 20, os nanotubos de TiO_2 modificados com Pt e Pd após a eletrodeposição por voltametria cíclica com diferentes números de ciclos apresentaram diferenças morfológicas quando comparados com os eletrodos originais. No processo cíclico de deposição eletroquímica, a variação dos potenciais mais negativos até potenciais mais positivos e a variação da corrente leva ao acúmulo de elétrons no filme semicondutor, causando assim a redução de Ti^{4+} em Ti^{3+} . A redução eletroquímica é acompanhada de compensação de carga através da intercalação de prótons $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2 + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{III}}(\text{O})(\text{OH})]$ (BESSEGATO; HUDARI; ZANONI, 2017). Quando apenas uma pequena fração dos centros superficiais de Ti^{4+} é reduzida a Ti^{3+} (cerca de 1%) não se observa diferenças morfológica ou cristalográfica (BEZERRA et al., 2022), como pode ser observada na deposição eletroquímica por voltametria cíclica durante 2 e 4 ciclos para os eletrodos modificados com Pt (Figura 19B e 19C) e durante 2 ciclos para os eletrodos modificados com Pd (Figura 20B). Com o aumento do número de ciclos e, conseqüentemente, com uma maior variação de potenciais e de corrente, uma maior quantidade de Ti^{4+} é reduzida a Ti^{3+} , resultando em uma maior diferença morfológica. Essas diferenças morfológicas foram observadas em estudos anteriores (CHESHIDEH; NASIRPOURI, 2017; ÖZCAN et al., 2018) e influenciaram nas características fotoeletroquímicas dos eletrodos.

A formação das nanopartículas de Pt e Pd sobre os nanotubos de TiO_2 foi confirmada através da análise de EDS. Embora a análise tenha sido usada para todos os eletrodos, para simplificar, apenas o espectro de EDS dos eletrodos de Nts- TiO_2 /Pt-4 e Nts- TiO_2 /Pd-20 são apresentados na Figura 21A e 21B, respectivamente. A análise dos espectros evidencia a ocorrência de picos atribuídos ao Ti, O e Pt para o eletrodo de Nts- TiO_2 /Pt-4 e a ocorrência de picos atribuídos ao Ti, O e Pd para o eletrodo de Nts- TiO_2 /Pd-20, como esperado. Esses resultados confirmam a presença de Pt e Pd presente na superfície dos nanotubos de TiO_2 e indicam que não há a presença de interferentes na superfície dos eletrodos.

Figura 21 - Espectro de EDS dos Nts-TiO₂ após a deposição eletroquímica com A) Pt e B) Pd



Fonte: Da autora.

O peso por porcentagem das nanopartículas metálicas presentes na superfície dos nanotubos de TiO₂, de composição aproximada de 62% de Ti e 38% de O, está apresentado Tabela 2. Como pode ser observado, ao aumentar o número de ciclos de deposição, há um aumento da concentração de Pt na superfície dos Nts-TiO₂, confirmando o aumento e a aglomeração das nanopartículas metálicas formadas sobre os fotoeletrodos. Em relação aos eletrodos modificados com Pd, não foi observado a formação de nanopartículas metálicas com a utilização de 2, 4 e 6 ciclos de deposição, enquanto que o aumento do número de ciclos de 10 para 20 resultou no aumento da concentração de Pd na superfície dos Nts-TiO₂, como observado nas imagens de MEV apresentadas nas Figuras 19 e 20.

Tabela 2 - Peso por porcentagem de cada elemento presente na superfície dos Nts-TiO₂ antes e após a deposição eletroquímica de Pt e Pd com diferentes números de ciclos

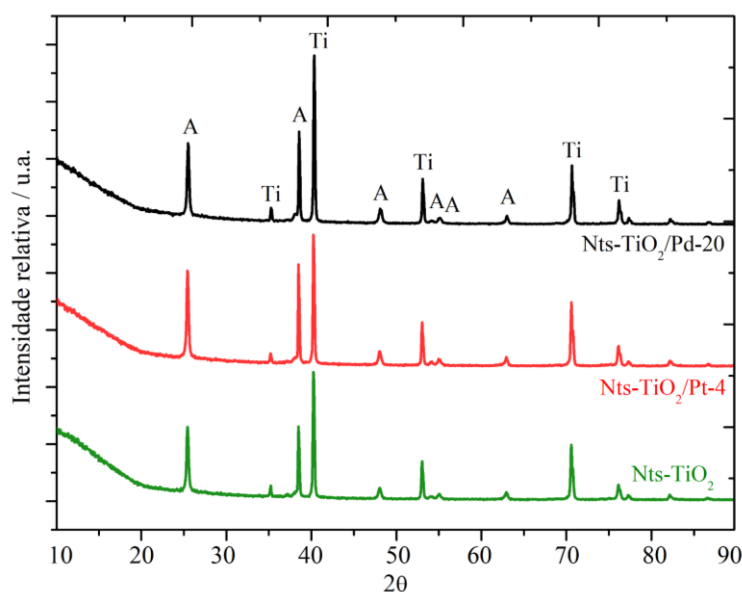
Número de ciclos de deposição eletroquímica	Pt (%)	Pd (%)
2	0,28	-
4	0,45	-
6	1,58	-
10	1,72	0,62
20	2,04	2,46

Fonte: Da autora.

A seguir, a estrutura cristalina dos eletrodos sintetizados foi investigada por difratometria de raio-X. A Figura 22 mostra os padrões de DRX dos eletrodos de Nts-TiO₂, Nts-TiO₂/Pt-4 e Nts-TiO₂/Pd-20. O resultado de todas as amostras exibiu picos de difração do

titânio metálico a $35,3^\circ$, $40,35^\circ$, $53,2^\circ$, $70,8^\circ$ e $76,4^\circ$, que pertencem ao substrato de folha de Ti (100), (101), (102), (103) e (112) planos, respectivamente, que não foram transformados em TiO_2 durante o procedimento de anodização (LI et al., 2019). Além disso, em todos os casos, a fase anatase é dominante, exibindo os picos de difração identificados e localizados em $25,5^\circ$, $38,6^\circ$, 48° , $54,2^\circ$, $55,05^\circ$ e $62,9^\circ$, correspondendo a reflexões de (101), (004), (200), (105), (211) e (204) planos, respectivamente, indicando que os nanotubos de TiO_2 pertence principalmente a fase anatase, sendo esta a forma mais ativa do Nts- TiO_2 e preponderante na composição de eletrodos de TiO_2 nanotubulares preparados eletroquimicamente e considerada (CARDOSO; LIZIER; ZANONI, 2010; ALMEIDA; ZANONI, 2014). Como pode ser observado, o formato dos picos de DRX dos fotoeletrodos de Nts- $\text{TiO}_2/\text{Pt-4}$ e Nts- $\text{TiO}_2/\text{Pd-20}$ são semelhantes ao não decorado e nenhum pico de difração correspondente aos picos característicos destes metais foram observados. Isso pode ser atribuído à pequena concentração de Pt e Pd depositadas em relação aos Nts- TiO_2 e ao limite de detecção do equipamento empregado (ALMEIDA; ZANONI, 2014; LI et al., 2016; LI et al., 2019).

Figura 22 - Padrões de DRX dos eletrodos de Nts- TiO_2 , Nts- $\text{TiO}_2/\text{Pt-4}$ e Nts- $\text{TiO}_2/\text{Pd-20}$



Fonte: Da autora.

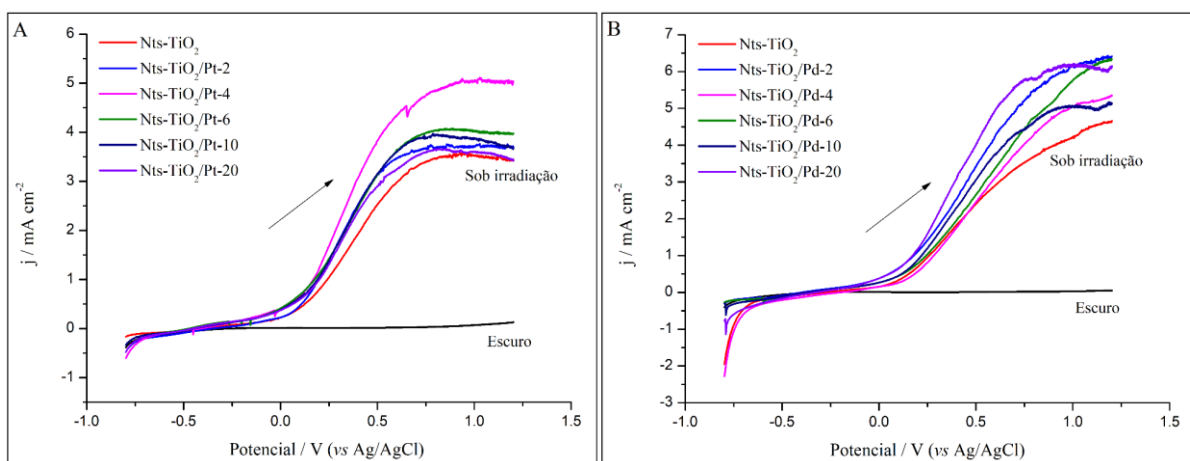
5.2.2 Caracterização fotoeletroquímica

A atividade fotoeletrocatalítica dos eletrodos foi avaliada através dos métodos de LSV e CA em solução eletrolítica de Na_2SO_4 0,1 M utilizando um sistema de três eletrodos via

potenciostato, sendo que os eletrodos preparados foram utilizados como eletrodos de trabalho e os eletrodos de Ag/AgCl (KCl 3 M) e 70TiO₂/30RuO₂DSA[®] atuaram como eletrodo de referência e contra eletrodo, respectivamente. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 23 e 24.

Avaliando as curvas de voltametria de varredura linear obtidas, observa-se que sob irradiação UV, ambos os eletrodos apresentaram um aumento da fotocorrente obtida em relação à curva no escuro, o que indica essencialmente que sob irradiação UV há uma maior separação dos pares de e^-/h^+ na superfície dos eletrodos, levando a uma maior fotocorrente. Além disso, observa-se que a introdução de Pt e Pd sobre os nanotubos de TiO₂ levou a um aumento da densidade de corrente obtida em relação ao Nts-TiO₂ puro (Figura 23A e 23B).

Figura 23 - Voltamogramas de varredura linear dos eletrodos de A) Nts-TiO₂/Pt e B) Nts-TiO₂/Pd nas condições: escuro (curva preta) e sob irradiação UV-Vis (curvas coloridas)



Fonte: Da autora.

Nanopartículas de metais nobres depositadas sobre nanotubos de TiO₂ apresentam dois efeitos: o primeiro é a formação de uma barreira Schottky, que conduzem os elétrons fotogerados do TiO₂ tipo n para as nanopartículas de Pt e Pd e aumentam a taxa de separação de carga, bem como a atividade fotocatalítica (LI et al., 2019; MAO et al., 2020); e o segundo é a ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR), comumente conhecido como “efeito plasmônico”, que contribui para uma maior absorção de luz e, portanto, para melhorar o desempenho fotocatalítico (PLODINEC et al., 2019; PISAREK et al., 2021). No LSPR, os fótons são absorvidos pelas nanopartículas metálicas e os elétrons do metal passam para a banda de condução do TiO₂ ao cruzar a junção da barreira Schottky (LINCHO et al., 2023), podendo fluir no circuito externo em direção ao contra eletrodo, resultando em um aumento da

fotocorrente. Um campo eletromagnético mais alto gera mais elétrons, e, portanto, o efeito LSPR é facilmente afetado pela forma, tamanho e número das nanopartículas de Pt e Pd e pelas características dos suportes de TiO_2 (PISAREK et al., 2021).

Dos eletrodos modificados com Pt (Figura 23A), comparando o efeito do depósito do tamanho das nanopartículas de Pt na superfície dos nanotubos de TiO_2 , é possível observar que a fotocorrente gerada para o fotoeletrodo de Nts- TiO_2 /Pt-4 é maior em relação aos outros eletrodos e isso pode estar relacionado simplesmente pela formação de nanopartículas de Pt menores e mais uniformemente distribuídas pela superfície dos nanotubos de TiO_2 que servem como armadilhas de elétrons mais eficientes para evitar a recombinação dos pares de e^-/h^+ . Além disso, uma melhor distribuição e o tamanho das nanopartículas de Pt eletrodepositadas durante 4 ciclos resultou em uma maior absorção de luz e em um campo eletromagnético mais alto, com um aumento do número de elétrons gerados, resultando em um aumento da fotocorrente (PISAREK et al., 2021). Por outro lado, quantidades menores de Pt e/ou uma grande distribuição do tamanho das partículas na superfície dos Nts- TiO_2 bloqueariam a transferência de elétrons para as nanopartículas de Pt até certo ponto, aumentando assim a recombinação das cargas, o que resulta em uma diminuição da fotocorrente obtida (ALMEIDA; ZANONI, 2014).

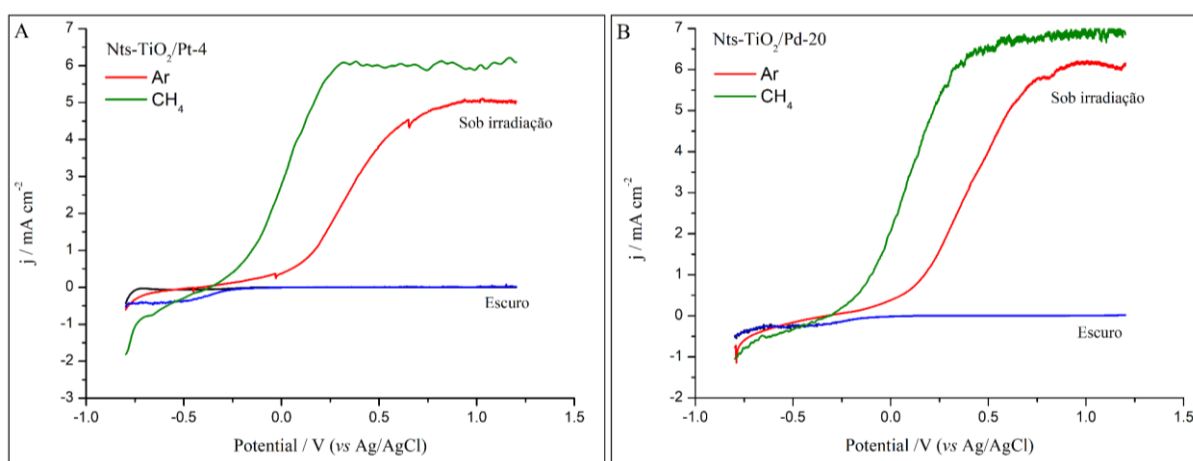
No caso dos eletrodos modificados com Pd (Figura 23B), o aumento da densidade de corrente observado nos eletrodos de TiO_2 modificados durante 2, 4 e 6 ciclos em relação ao TiO_2 puro é um indicativo de que as nanopartículas de Pd podem ter sido depositadas dentro dos nanotubos de TiO_2 , como já foi observado em outros estudos (LI et al., 2016; PISAREK et al., 2020). No entanto, é possível observar que a fotocorrente gerada para o fotoeletrodo de Nts- TiO_2 /Pd-20 é maior em relação aos outros eletrodos e isso pode estar relacionado pela menor recombinação das cargas na superfície deste eletrodo pela formação da barreira Schottky que se forma na superfície entre os nanotubos de TiO_2 e as nanopartículas Pd em função da maior quantidade de paládio depositada sobre os nanotubos de TiO_2 (MAO et al., 2020), bem como pelo “efeito plasmônico” das nanopartículas de Pd eletrodepositadas durante 20 ciclos, que contribuiu para uma maior absorção de luz e para um campo eletromagnético mais alto, resultando em um aumento da fotocorrente gerada pelo aumento do número de elétrons fotogerados (PISAREK et al., 2021).

Entre os materiais sintetizados, o eletrodo de Nts- TiO_2 /Pd-20 apresentou a maior fotocorrente em relação ao Nts- TiO_2 /Pt-4, com densidades de corrente de saturação de 6,21 e 5,05 mA.cm^{-2} , respectivamente, indicando a melhor fotoatividade para o eletrodo de TiO_2 carregado com Pd. Deve-se mencionar que os resultados obtidos estão de acordo com a

literatura (LI et al., 2019), onde nanotubos de TiO_2 modificados com Pt apresentaram a menor densidade de fotocorrente entre Pd e Ru sob diferentes condições de iluminação, corroborando com os achados deste estudo.

Na presença de metano (Figuras 24A e 24B), para ambos os eletrodos, observa-se um aumento significativo na densidade de corrente em comparação com a curva obtida na sua ausência. As densidades de corrente de saturação das curvas na presença e ausência de metano para o eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NTs/Pt-4}$ (Fig. 24A) foram de 6,12 e 5,05 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, e para o eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NTs/Pd-20}$ (Fig. 24B) foram de 7,0 e 6,21 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. Isso sugere que o metano pode servir como um eliminador de lacunas e que os processos de recombinação são provavelmente inibidos por sua presença, levando a uma fotocorrente mais elevada (KADOSH; KORIN; BETTELHEIM, 2021). Além disso, em potenciais mais negativos, na presença e ausência de metano nas condições claro e escuro, curvas de redução são observadas para o eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NTs/Pt-4}$ que podem indicar um aumento do número de elétrons disponíveis para as reações em função do aprisionamento das lacunas pelo metano. Para o eletrodo de $\text{TiO}_2\text{NTs/Pd-20}$, o mesmo comportamento é observado, apesar de menos intenso.

Figura 24 - Voltamogramas de varredura linear dos eletrodos de A) Nts- TiO_2 /Pt-4 e B) Nts- TiO_2 /Pd-20 na presença (curvas azul e verde) e ausência de metano (curvas preto e vermelho)

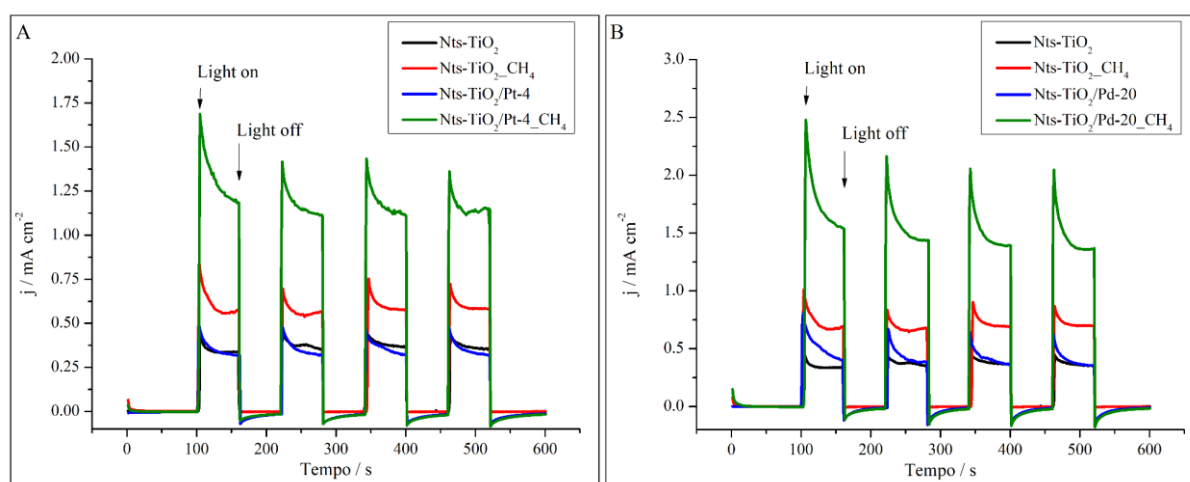


Fonte: Da autora.

Visando uma investigação mais aprofundada dos efeitos mencionados, foram realizados experimentos adicionais de respostas de fotocorrente no processo *light on-off* (luz ligada e desligada) para os nanotubos de TiO_2 carregados com Pt e Pd que apresentaram a maior fotoatividade. As Figuras 25A e 25B ilustram o desempenho dos eletrodos de Nts- TiO_2 /Pt-4 e

Nts-TiO₂/Pd-20, respectivamente, a + 0,1 V vs. Ag/AgCl (3 M KCl) em solução de Na₂SO₄ 0,1 M. Uma curva de fotocorrente *versus* tempo pode ser usada para caracterizar o efeito de separação de portadores de carga foto gerados, e o aumento da fotocorrente indica a baixa probabilidade de recombinação dos pares de e⁻/h⁺ foto gerados (TIAN et al., 2020). Durante o período escuro inicial (0-100 s), os eletrodos testados em sua maioria não mostraram resposta de densidade de corrente, indicando que os eletrodos preparados atuariam principalmente como fotocatalisadores. Após a irradiação, um rápido aumento inicial na densidade de corrente pode ser observado, seguido por uma diminuição em um curto período de tempo (~20 s), atingindo depois condições de estado relativamente estacionário, onde se observa um acúmulo inicial de cargas (MOHAMMADI et al., 2019) que se recombina até atingir um estado estável (TIAN et al., 2020). Esse comportamento indica que todos os eletrodos preparados possuem estabilidade superior a longo prazo, boa fotorresposta e reprodutibilidade nos diferentes ciclos do processo light on-off (XU et al., 2014), comprovando assim a fotoatividade dos eletrodos preparados (SHARIFI et al., 2021). Quando a luz foi desligada, foi observado um pico catódico para os eletrodos de TiO₂NTs carregados com Pt e Pd, devido à reação inversa dos elétrons da banda de condução com buracos presos na superfície (HAGFELDT et al., 1995; YU; DAI; HUANG, 2009).

Figura 25 - Respostas fotocorrente dos eletrodos de A) Nts-TiO₂/Pt-4 e B) Nts-TiO₂/Pd-20 por longo tempo (600 s) e sob corte de luz (lâmpada de vapor de mercúrio), a um potencial de +0,1 V vs. Ag/AgCl, na presença e ausência de metano



Fonte: Da autora.

Nas condições testadas (aplicação de +0,1 V e irradiação UV/Vis), observa-se que as curvas obtidas para os eletrodos modificados com Pt e Pd praticamente não apresentaram

diferenças em relação às curvas obtidas para os nanotubos de TiO_2 puro (curvas em azul e preto, respectivamente). Esse comportamento pode ser explicado devido à menor quantidade de fótons absorvidos na superfície dos Nts- TiO_2 em função da deposição das nanopartículas metálicas, o que pode reduzir a eficiência dos portadores foto gerados (ÖZCAN; MUTLU; YURDAKAL, 2018). No entanto, na presença de metano, observa-se que as curvas obtidas para ambos os eletrodos apresentaram um aumento significativo na densidade de corrente em relação às curvas obtidas na sua ausência e que os eletrodos modificados com Pt e Pd na presença de metano apresentaram uma fotocorrente mais elevada em relação aos Nts- TiO_2 puro (curvas em verde e vermelho, respectivamente).

As densidades de corrente obtidas na ausência e na presença de metano para ambos eletrodos estão apresentadas na Tabela 3. Esse resultado confirma que o metano pode servir como um eliminador de lacunas e que os processos de recombinação dos pares de e^-/h^+ são provavelmente inibidos por sua presença, levando a uma fotocorrente mais elevada (KADOSH; KORIN; BETTELHEIM, 2021). Além disso, como as nanopartículas metálicas servem como uma eficiente armadilha de elétrons (barreira Schottcky) (TIAN et al., 2020), pode-se inferir que o aumento da fotocorrente obtida para os eletrodos de Nts- TiO_2 modificados com Pt e Pd na presença de metano se deve ao fato de uma menor recombinação dos pares de e^-/h^+ , uma vez que os elétrons se movem para Pt, enquanto que o metano utiliza as lacunas disponíveis, levando assim ao aumento da densidade de fotocorrente (TIAN et al., 2020).

Tabela 3 - Densidades de corrente obtidas na ausência e na presença de metano para os eletrodos de Nts- TiO_2 , Nts- $\text{TiO}_2/\text{Pt-4}$ e Nts- $\text{TiO}_2/\text{Pd-20}$

Fotoeletrodos	j (mA cm^{-2}) na ausência de CH_4	j (mA cm^{-2}) na presença de CH_4
TiO_2NTs	0,33	0,56
$\text{TiO}_2\text{NTs/Pt-4}$	0,33	1,25
$\text{TiO}_2\text{NTs/Pd-20}$	0,40	1,65

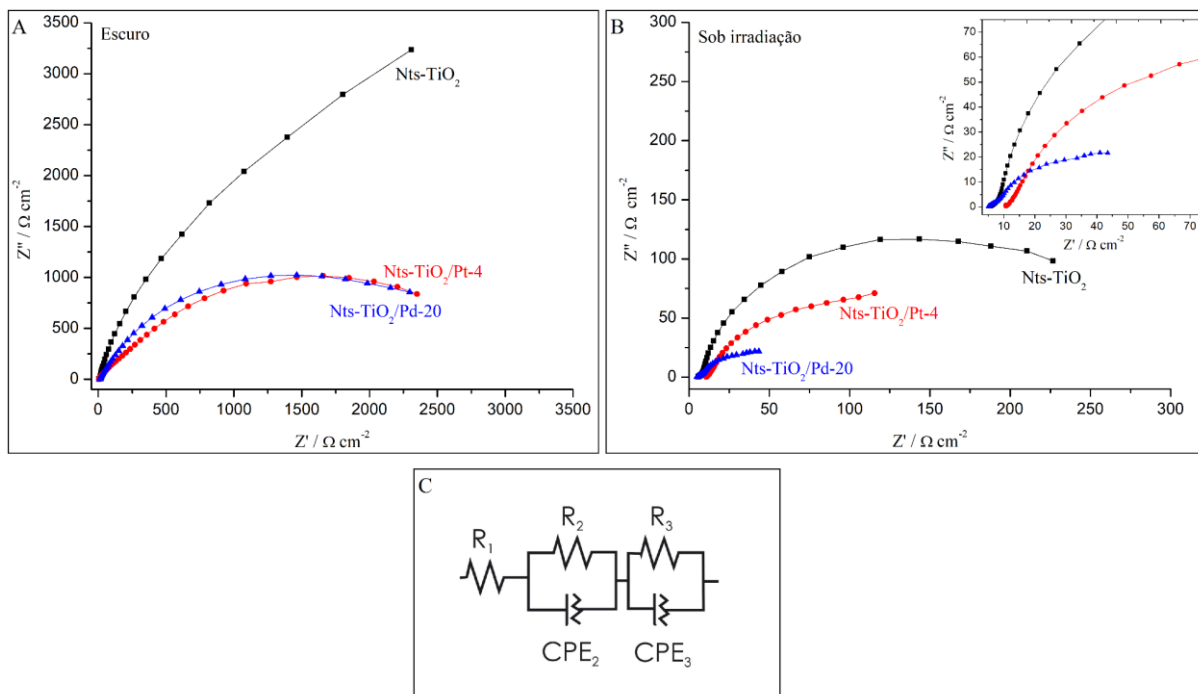
Fonte: Da autora.

Após, experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados em solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 M com e sem irradiação UV-Vis com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, condições claro e escuro, para explicar ainda mais a resistência de transferência de cargas da interface semicondutor/eletrólito durante a reação e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 26. Essa técnica é útil para sondar as características dos

eletrodos de superfície modificada e foi realizada para avaliar os nanotubos de TiO_2 obtidos antes e após a modificação eletroquímica de Pt e Pd. Em teoria, o valor da resistência à transferência de carga (RCT) é representado pelo diâmetro do semicírculo. Um diâmetro menor corresponde a uma menor resistência à transferência de carga, o que, por sua vez, representa uma alta taxa de transferência de carga, desde que a avaliação seja realizada para todas as amostras no mesmo potencial.

Como pode ser observado, o diâmetro do arco de impedância dos eletrodos estudados sob irradiação (Figura 26B) foi menor do que o obtido no escuro (Figura 26A), confirmando a capacidade dos eletrodos de atuarem como fotocatalisadores. Além disso, os resultados revelaram que a taxa de transferência de portadores de carga fotogerados pode ser acelerada através da modificação dos nanotubos de TiO_2 com as nanopartículas metálicas, uma vez que os eletrodos modificados com Pt e Pd apresentaram raios de arcos menores do que os Nts- TiO_2 puros na faixa de alta frequência, que pertencem ao controle cinético na reação (SUN et al., 2013). A Figura 26C mostra o circuito equivalente utilizado para ajustar os dados EIS, de acordo com (BESSEGATO et al., 2017), em que R_1 representa a resistência da solução (R_s) e a combinação paralela de $R_2\text{CPE}_2$ está associada à condutividade e capacitância dos nanotubos de TiO_2 . A combinação paralela de $R_3\text{CPE}_3$ representa a resistência de transferência de carga iônica interfacial (R_{ct}) e a capacitância de camada dupla (C_{dl}), como em um circuito Randles. A presença de Pd nos TiO_2NTs resultou em maior diminuição da resistência à transferência de elétrons, comparada à presença de partículas de Pt. O RCT interfacial do eletrodo de TiO_2NTs foi de $500\ \Omega$, que diminuiu para 240 e $160\ \Omega$ após modificação com Pt e Pd, respectivamente. Assim, pode-se concluir que o eletrodo de Nts- $\text{TiO}_2/\text{Pd-20}$ apresentou a melhor condutividade elétrica sob irradiação em relação ao eletrodo de Nts- $\text{TiO}_2/\text{Pt-4}$, confirmando assim a melhor fotoatividade deste eletrodo, o que pode ser atribuído ao efeito de ressonância plasmônica de superfície e à melhor transferência de carga (SHARIFI et al., 2021).

Figura 26 - Espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos de Nts-TiO₂, Nts-TiO₂/Pt-4 e Nts-TiO₂/Pd-20 nas condições: A) escuro e B) sob irradiação de luz UV-Vis, com intervalo de frequência de 100 kHz a 100 mHz, e C) circuito equivalente proposto



Fonte: Da autora.

Em suma, a modificação dos nanotubos de TiO₂ com as nanopartículas de Pt e Pd através de voltametria cíclica com diferentes números de ciclos resultou em eletrodos que apresentaram diferentes propriedades morfológicas e fotoeletroquímicas. Essas diferenças podem ser explicadas pelas diferentes interações devido a diferenças na massa atômica, densidade e ponto de fusão de ambos os metais utilizados, conforme discutido anteriormente. Além disso, pode-se observar que a deposição eletroquímica de Pt e Pd sobre os Nts-TiO₂ resultou na formação de uma barreira Schottky entre os nanotubos de TiO₂ e as nanopartículas metálicas, que foram essenciais na minimização da recombinação das cargas, o que resulta em um aumento da atividade fotoeletrocatalítica dos eletrodos, sendo estes considerados apropriados para realizar a conversão de biometano / biogás em hidrogênio através da técnica de fotoeletrocatalise.

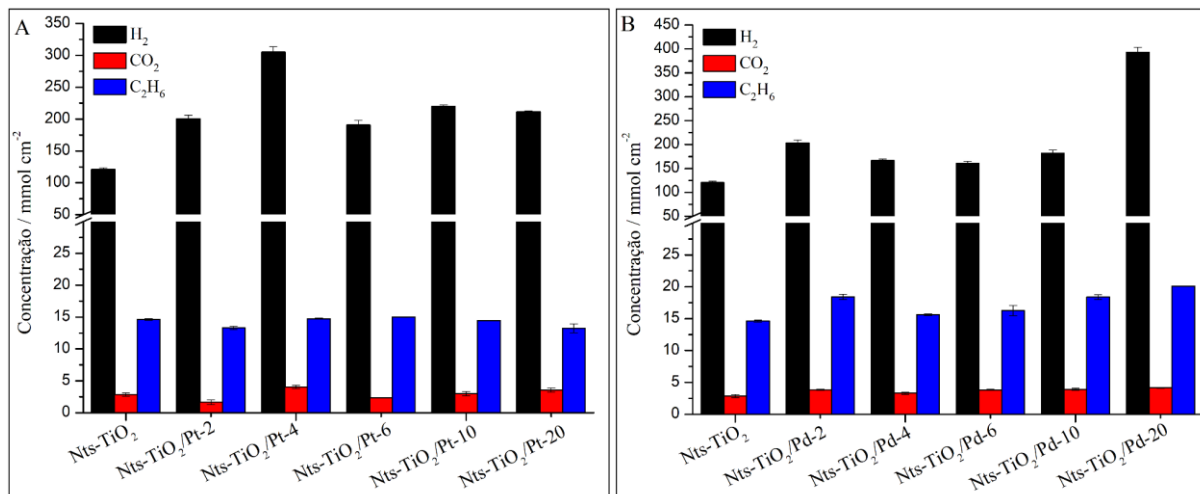
5.2.3 Conversão fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio sobre os nanotubos de Ti/TiO₂ modificados com Pt e Pd

Anteriormente, o papel do biometano na produção fotoeletrocatalítica de hidrogênio foi confirmado experimentalmente através de ensaios FEC sobre nanotubos de TiO₂, onde a água

foi a única fonte de hidrogênio (sem a inserção do gás) e resultou em um máximo de 21,78 mmol de H_2 , sendo este valor aproximadamente 23,7 vezes menor que o valor obtido na presença de biometano. Foi discutido anteriormente que o metano pode servir como um eliminador de lacunas e que os processos de recombinação dos pares de e^-/h^+ são minimizados na sua presença, aumentando assim a disponibilidade dos elétrons para as reações. Com isso, o CH_4 pode ser utilizado como agente de sacrifício para as lacunas, bem como um reagente útil para ser convertido em outro hidrocarboneto. Assim, os elétrons e as lacunas fotoinduzidas podem ser eficientemente separados e adequadamente utilizados (YU; SHAO; LI, 2017; YU; LI, 2017), aumentando a eficiência do processo fotoeletrocatalítico.

Desta forma, a atividade fotoeletrocatalítica dos nanotubos de TiO_2 modificados com Pt e Pd foi avaliada pela quantidade de H_2 produzido a partir da conversão de biometano em meio aquoso de Na_2SO_4 0,1 M, com irradiação em lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W e aplicação de +0,1 V. Este potencial foi definido a partir dos ensaios preliminares discutidos no item 4.1.3, que, nas condições testadas, a flexão das bandas de condução foi mais efetiva em +0,1 V, favorecendo a geração e separação dos pares de e^-/h^+ na superfície do eletrodo e reduzindo sua recombinação. Além do hidrogênio, pequenas quantidades CO_2 e de C_2H_6 foram detectadas como subprodutos da reação na fase gasosa (YOSHIDA et al., 2008; YU; SHAO; LI, 2017; YU; LI, 2017). Ao contrário do que foi relatado na literatura sobre a conversão de CH_4 em meio líquido (VILLA et al., 2016; LIU et al., 2019; ZHOU et al., 2020; KADOSH; KORIN; BETTELHEIM, 2021; LIU et al., 2021; MA et al., 2021), nenhum produto foi detectado na fase líquida desse sistema. Os resultados obtidos são significativamente diferentes (ANOVA) e estão apresentados na Figura 27.

Figura 27 - Quantidades de H_2 , CO_2 e C_2H_6 obtidas a partir da conversão fotoeletrocatalítica de biometano em meio aquoso de Na_2SO_4 0,1M, com aplicação de +0,1 V e irradiação de lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W para os eletrodos de A) Nts-TiO₂/Pt e B) Nts-TiO₂/Pd



Fonte: Da autora.

Verificou-se que a introdução de Pt melhora a quantidade de hidrogênio obtido e um máximo de 304,7 mmol.cm⁻² de H_2 foi obtido com a utilização do eletrodo de Nts-TiO₂/Pt-4, sendo este resultado cerca de 3,2 vezes maior do que o obtido com o Nts-TiO₂ puro (Figura 27A). Mais Pt não resulta em aumento contínuo da produção de H_2 . A distribuição dos produtos carbonosos apresentou pouca variação para os diferentes eletrodos, onde se observa que a concentração de C_2H_6 permaneceu quase constante, enquanto que a concentração de CO_2 foi maior com a utilização do eletrodo de Nts-TiO₂/Pt-4. A introdução de Pd também melhora a quantidade de hidrogênio obtido em relação ao Nts-TiO₂ puro e um máximo de 393 mmol.cm⁻² de H_2 foi obtido com a utilização do eletrodo de Nts-TiO₂/Pd-20 (Figura 27B). O mesmo comportamento é observado na distribuição dos produtos carbonosos, que apresentaram pouca variação entre os diferentes eletrodos, mas com quantidades maiores para o eletrodo de Nts-TiO₂/Pd-20.

O aumento na quantidade de hidrogênio obtido a partir da conversão fotoeletrocatalítica de metano sobre os eletrodos decorados com as nanopartículas metálicas em relação ao eletrodo não decorado pode ser explicado pelo fato de que, ao acoplar Pt ou Pd com os nanotubos de TiO₂, os elétrons foto gerados podem fluir do semicondutor para as nanopartículas metálicas formando a barreira Schottky na interface semicondutor-metal devido à maior energia da banda de condução dos Nts-TiO₂ (não decorados) em comparação com o novo nível Fermi formado do Nts-TiO₂/metal (ALMEIDA; ZANONI, 2014). Além disso, devido ao efeito plasmônico, a

absorção dos fótons pelas nanopartículas metálicas depositadas sobre os nanotubos de TiO_2 faz com que os elétrons do metal passem para a banda de condução do TiO_2 ao cruzar a junção da barreira Schottky, podendo fluir no circuito externo em direção ao contra eletrodo, resultando em mais elétrons disponíveis para as reações de redução.

Estudos anteriores (YU; SHAO; LI, 2017; YU; LI, 2017) confirmaram experimentalmente que o elétron participa da reação fotocatalítica para produzir H_2 , enquanto que as lacunas fotogeradas reagem com a água para formar $\cdot\text{OH}$ e H^+ , e também podem ativar a ligação C—H do metano para formar $\cdot\text{CH}_3$ e H^+ , como já foi discutido no mecanismo proposto em nosso estudo anterior (BRESCIANI; STÜLP, 2022). Os radicais metila formados pela oxidação do metano pelos buracos participam de reações para formar subprodutos, nesse caso C_2H_6 , e os hidrions adsorvidos (H^+) são então reduzidos a hidrogênio pelos elétrons fotoexcitados no contra eletrodo da célula fotoeletrocatalítica (ZHANG et al., 2020).

Resumidamente, as nanopartículas metálicas de Pt e Pd depositadas sobre os nanotubos de TiO_2 serviram como uma armadilha de elétrons eficiente para minimizar a recombinação das cargas, tendo uma maior disponibilidade de lacunas disponíveis para ativar a ligação do CH_4 . Além disso, o maior número de elétrons disponíveis para fluir pelo circuito externo devido ao efeito plasmônico das nanopartículas metálicas leva a uma maior quantidade de H_2 produzido pela reação entre os fotoelétrons no cátodo e os prótons de hidrogênio resultantes dos processos de oxidação da água e do metano. Quantidades muito pequenas de Pt ou Pd sobre a superfície dos Nts- TiO_2 não poderia capturar elétrons suficientes para realizar a melhor separação dos portadores de carga, enquanto uma quantidade excessiva das nanopartículas metálicas pode fazer com que os elétrons se aglomerem e se tornem centros de recombinação dos elétrons e lacunas.

Além disso, esses estudos (YU; SHAO; LI, 2017; YU; LI, 2017) demonstraram que o carregamento de Pt e Pd sobre os Nts- TiO_2 aumenta consideravelmente a quantidade de $\cdot\text{CH}_3$, indicando que a Pt ou Pd na superfície dos nanotubos de TiO_2 é favorável à ativação do CH_4 . O carregamento das nanopartículas metálicas pode melhorar a ativação de CH_4 , mas também pode reduzir a quantidade de $\cdot\text{OH}$ uma vez que a cobertura de Pt ou Pd da hidroxila superficial pode inibir a desidrogenização. Com a redução de $\cdot\text{OH}$ haverá uma redução na geração de H^+ e, conseqüentemente, uma redução na produção de H_2 que se forma pela reação dos elétrons com os hydrions formados, conforme será discutido posteriormente.

No caso dos eletrodos modificados com Pt, o aumento da atividade fotoeletrocatalítica do eletrodo de Nts- $\text{TiO}_2/\text{Pt-4}$ em relação aos demais pode ser explicado devido a um campo eletromagnético mais alto e a formação de nanopartículas de Pt menores e mais

uniformemente distribuídas pela superfície dos Nts-TiO₂, que serviram como armadilhas de elétrons mais eficientes, minimizando assim a recombinação dos pares de e^-/h^+ presentes na superfície do semicondutor e levando à formação de uma maior quantidade de H₂. Além disso, mais Pt pode estar reduzindo a geração de $\cdot OH$ e, conseqüentemente, de H⁺, o que resulta em uma redução na quantidade de H₂ produzido. Em relação aos eletrodos modificados com Pd, o aumento da concentração de H₂ obtido para o eletrodo de Nts-TiO₂/Pd-20 pode ser devido à formação das nanopartículas de Pd, que se encontram distribuídas de maneira homogênea sobre toda superfície dos nanotubos de TiO₂, e serviram como uma armadilha de elétrons mais eficientes, melhorando assim a eficiência de separação dos portadores de carga, bem como pelo campo eletromagnético mais alto, de modo que uma maior eficiência da produção de hidrogênio fosse alcançada.

Dos metais utilizados para modificar a superfície dos nanotubos de TiO₂, o Pd apresentou o melhor rendimento em termos de produção de H₂, sendo a concentração obtida cerca de 1,3 vezes maior em relação ao eletrodo modificado com Pt estando de acordo com o que foi observado na caracterização dos materiais, onde o eletrodo de Nts-TiO₂/Pd-20 apresentou a maior fotoatividade e a menor resistência à transferência das cargas. O aumento da atividade fotocatalítica na interface metal-semicondutor geralmente tem sido atribuída a um efeito geométrico (isto é, superfície metálica carregada na interface) ou ao efeito eletrônico (transferência de carga entre o metal e o semicondutor) (KIM et al., 2015). A transferência de cargas é facilitada de um material de menor função de trabalho, no nosso caso TiO₂ (4,2 eV), para outro que tenha uma função de trabalho maior, por exemplo, tanto Pt (5,93 eV) quanto Pd (5,60 eV) (SHARIFI et al., 2021; BEASLEY et al., 2020). Esses estudos relataram ainda que, por ter uma função de trabalho maior, a Pt fornece baixo sobrepotencial para separação de água e, por isso, tem se mostrado como co-catalisador mais eficaz. Apesar disso, um *band gap* estreito facilita o processo de recombinação dos pares de e^-/h^+ e a introdução de partículas metálicas na superfície do TiO₂ diminui o *band gap* de energia do semicondutor (MOMA; BALOYI, 2018).

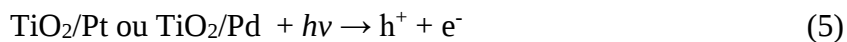
No caso dos eletrodos sintetizados neste estudo, os eletrodos modificados com Pt podem ter um *band gap* de energia menor em relação aos eletrodos modificados com Pd, como já foi relatado anteriormente (1,8–2,2 eV para Pt e 2,1–2,8 eV Pd) (SHARIFI et al., 2021), o que facilita o processo de recombinação das cargas levando a uma diminuição da eficiência fotocatalítica. Esse resultado é extremamente relevante, uma vez que o Pd representa uma alternativa viável para a Pt devido ao seu menor custo e maior abundância (LUNA et al., 2017). Estes resultados foram publicados em artigo científico na revista Electrocatalysis (Anexo B).

Poucos estudos são relatados na literatura sobre a conversão foto/fotoeletrocatalítica de metano em hidrogênio. Yu, Shao e Li (2017) e Yu e Li (2017) relataram a combinação direta da evolução do hidrogênio a partir da conversão de água e metano em um sistema fotocatalítico sobre TiO_2 carregado com 1,5 % de Pt e Pd e obtiveram cerca de 180 e 55 μmol de H_2 , respectivamente. Estes resultados demonstram a eficiência do sistema fotoeletrocatalítico aqui utilizado, bem como a fotoatividade dos eletrodos sintetizados para realizar a conversão de metano em hidrogênio em meio aquoso.

5.2.5 Mecanismo de reação

A conversão do metano depende da ativação termoquímica de sua molécula e consiste de um processo altamente endotérmico, restringido pela energia de entrada necessária para a quebra da ligação C—H. No processo fotoeletrocatalítico, ao irradiar a superfície de um fotoânodo há a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, deixando uma lacuna positiva na BV. A ativação do metano ocorre pelas lacunas fotogeradas que capturam um elétron na molécula de metano para formar hidrions (H^+) e radicais metil ($\cdot\text{CH}_3$) na superfície do semiconductor. Os radicais metil formados pela oxidação do metano pelas lacunas participam de reações para formação de subprodutos e os hidrions adsorvidos são então reduzidos a hidrogênio pelos elétrons fotoexcitados no cátodo (MEHMOOD; CHAE; PARK, 2021; LIN et al., 2021).

No sistema fotoeletrocatalítico estudado, a ativação dos nanotubos de Ti/TiO₂ modificados com Pt e Pd pela irradiação UV-Vis levou à geração e a separação dos pares de elétrons e lacunas presentes na superfície dos eletrodos. Está demonstrado que as nanopartículas de Pt e Pd podem ativar a ligação C—H do metano para formar $\cdot\text{CH}_3$. Os buracos fotogerados reagem com a água para formar radicais hidroxila e H^+ , e também podem ativar a ligação C—H do metano para formar $\cdot\text{CH}_3$. A formação de H_2 ocorre pela redução de H^+ a partir da reação com os elétrons fotogerados. O acoplamento subsequente de $\cdot\text{CH}_3$ resulta na formação de C_2H_6 e como nenhum outro produto foi detectado no sistema estudado, considerou-se difícil gerar CH_2 de CH_3 , e, conseqüentemente, CH de CH_2 , conforme relatado em alguns estudos (YU; SHAO; LI, 2017; YU; LI, 2017). Portanto, a geração de CO_2 poderia ser atribuída à oxidação do CH_4 pela molécula de oxigênio gerada a partir da separação da água. O mecanismo fotoeletrocatalítico foi proposto considerando estudos anteriores (YU; SHAO; LI, 2017; YU; LI, 2017; LIN et al., 2021) e os processos envolvidos na geração dos produtos detectados no sistema fotoeletrocatalítico aqui investigado são descritos da seguinte forma:



(8)



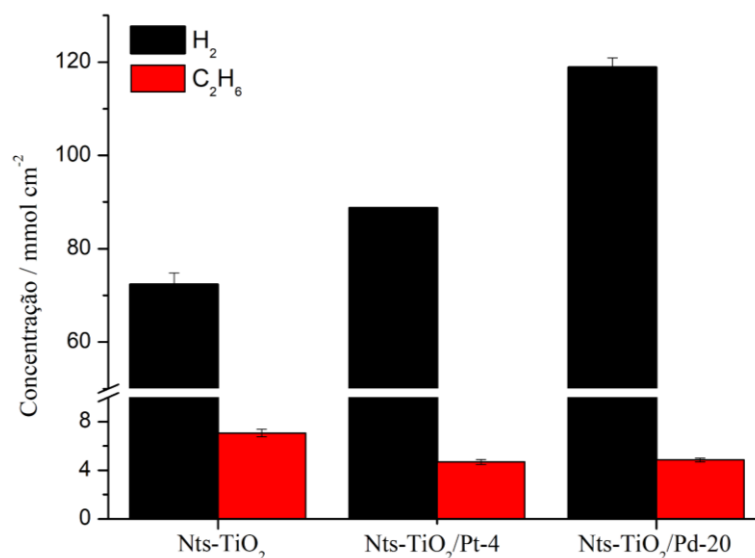
5.2.6 Conversão fotoeletrocatalítica de biogás em hidrogênio sobre os nanotubos de Ti/TiO₂ modificados com Pt e Pd

Uma vez definida as melhores condições experimentais e após a confirmação experimental do papel do metano na produção fotoeletrocatalítica de hidrogênio, bem como a fotoatividade dos nanotubos de TiO₂ modificados eletroquimicamente com Pt e Pd, estudou-se a conversão fotoeletrocatalítica de biogás, em temperatura ambiente, como uma alternativa sustentável para a produção de hidrogênio verde sobre os eletrodos que apresentaram os melhores rendimentos em termos de produção de hidrogênio. Produzido a partir da digestão anaeróbica de matéria orgânica (MAURYA et al., 2019) e composto basicamente por CH₄ e CO₂ (moléculas inertes) (MEHMOOD; CHAE; PARK, 2021; WANG et al., 2021), a reforma do biogás em hidrogênio é termodinamicamente desfavorável e, por isso, altas temperaturas são necessárias para realizar a conversão do biogás em hidrogênio (CAI; HU, 2019; NISHIMURA et al., 2021; KUMAR; KUMAR; PAL, 2021). Por esse motivo, estudou-se a conversão fotoeletrocatalítica de biogás em hidrogênio sobre os eletrodos sintetizados, em temperatura ambiente e meio aquoso de Na₂SO₄ 0,1M, com aplicação de +0,1V e irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W e os resultados estão apresentados na Figura 28.

Como pode ser observado, a introdução de Pt e Pd melhora a quantidade de hidrogênio obtido em relação aos nanotubos de TiO₂ puro, conforme discutido anteriormente. Além disso, pode-se observar que o eletrodo de Nts-TiO₂/Pd-20 apresentou o melhor rendimento em termos de produção de hidrogênio e um máximo de 118.86 mmol cm⁻² de H₂ foi obtido com a utilização deste eletrodo, valor este cerca de 1,3 vezes maior em relação ao obtido com a utilização do

eletrodo de Nts-TiO₂/Pt-4, corroborando com o que foi apresentado e discutido anteriormente na conversão fotocatalítica de metano.

Figura 28 - Quantidades de H₂ e C₂H₆ obtidas a partir da conversão fotoeletrocatalítica de biogás em meio aquoso de Na₂SO₄ 0,1M, com aplicação de +0,1 V e irradiação de lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W para os eletrodos de Nts-TiO₂, Nts-TiO₂/Pt-4 e Nts-TiO₂/Pd-20



Fonte: Da autora.

Apesar disso, observa-se que as quantidades de H₂ obtidas na conversão fotoeletrocatalítica do biogás com a utilização dos eletrodos de Nts-TiO₂, Nts-TiO₂/Pt-4 e Nts-TiO₂/Pd-20 são cerca de, respectivamente, 1,7, 3,4 e 3,3 vezes menor do que foi obtido na conversão do metano, podendo estar relacionado com a menor quantidade de CH₄ presente na mistura gasosa do biogás (BRESCIANI; STÜLP, 2022). No entanto, observa-se que a introdução de Pt e Pd sobre os Nts-TiO₂ levou a uma maior redução na quantidade de H₂ obtido, indicando que reações adicionais podem estar ocorrendo sobre estes eletrodos, como a redução fotoeletrocatalítica do CO₂ presente na mistura gasosa, em função da maior disponibilidade de elétrons sobre estes eletrodos pela formação de uma barreira Schottky entre os Nts-TiO₂ e as nanopartículas metálicas (TIAN et al., 2020).

Com isso, para discutir possíveis reações adicionais, estudou-se a redução fotoeletrocatalítica de CO₂, nas mesmas condições relatadas acima, e obteve-se a formação de CH₄ na fase gasosa para ambos os eletrodos. A redução de CO₂ a hidrocarbonetos é altamente sensível às propriedades do material, condições de reação e potencial aplicado (CHENG et al., 2014). Nenhum produto foi detectado na fase líquida deste sistema, podendo estar relacionado

com a alta temperatura do sistema utilizado que atinge 55°C (BRITO; ZANONI, et al., 2017), com o potencial aplicado entre os eletrodos (BRITO et al., 2022), com o tempo de reação (BRITO et al., 2015; STÜLP et al., 2017) e com as propriedades dos eletrodos utilizados (CHENG et al., 2014).

Os resultados obtidos mostraram que a conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ resultou em um máximo de 0,27 mmol.cm⁻² de CH₄ com a utilização dos nanotubos de TiO₂, e que após a deposição eletroquímica de Pt e Pd obteve-se um aumento na taxa de formação do metano. Zhang et al. (2009) estudaram uma reação heterogênea gás-sólido para conversão fotocatalítica de CO₂ com vapor de água em fotocatalisadores de TiO₂ carregados com Pt. O TiO₂ puro não apresentou atividade na redução fotocatalítica de CO₂, enquanto que o carregamento de Pt sobre o TiO₂ resultou na formação de metano. Para os autores, como a Pt tem a função de trabalho maior do que o TiO₂, alguns elétrons são transferidos para o CO₂ através do metal e evitam a recombinação com buracos efetivamente para estender a vida útil dos pares elétron-buraco, resultando no aumento da atividade fotocatalítica. Mais recentemente, Shtyka et al. (2020) relataram que a modificação do TiO₂ com partículas metálicas levou a um aumento na taxa de formação de metanol e de pequenas quantidades de metano pela redução fotocatalítica de CO₂ devido a capacidade do metal em servir como uma eficiente armadilha de elétrons, evitando a recombinação elétron-buraco e, assim, favorecendo a atividade fotocatalítica.

Segundo a literatura, a reação de redução fotoeletrocatalítica do CO₂ pode ocorrer por diferentes vias formando diferentes produtos (DEY et al., 2017; YANG et al., 2018). A reação global para o metano, produto identificado neste estudo, é descrita pela Equação 4 (CHENG et al., 2014).



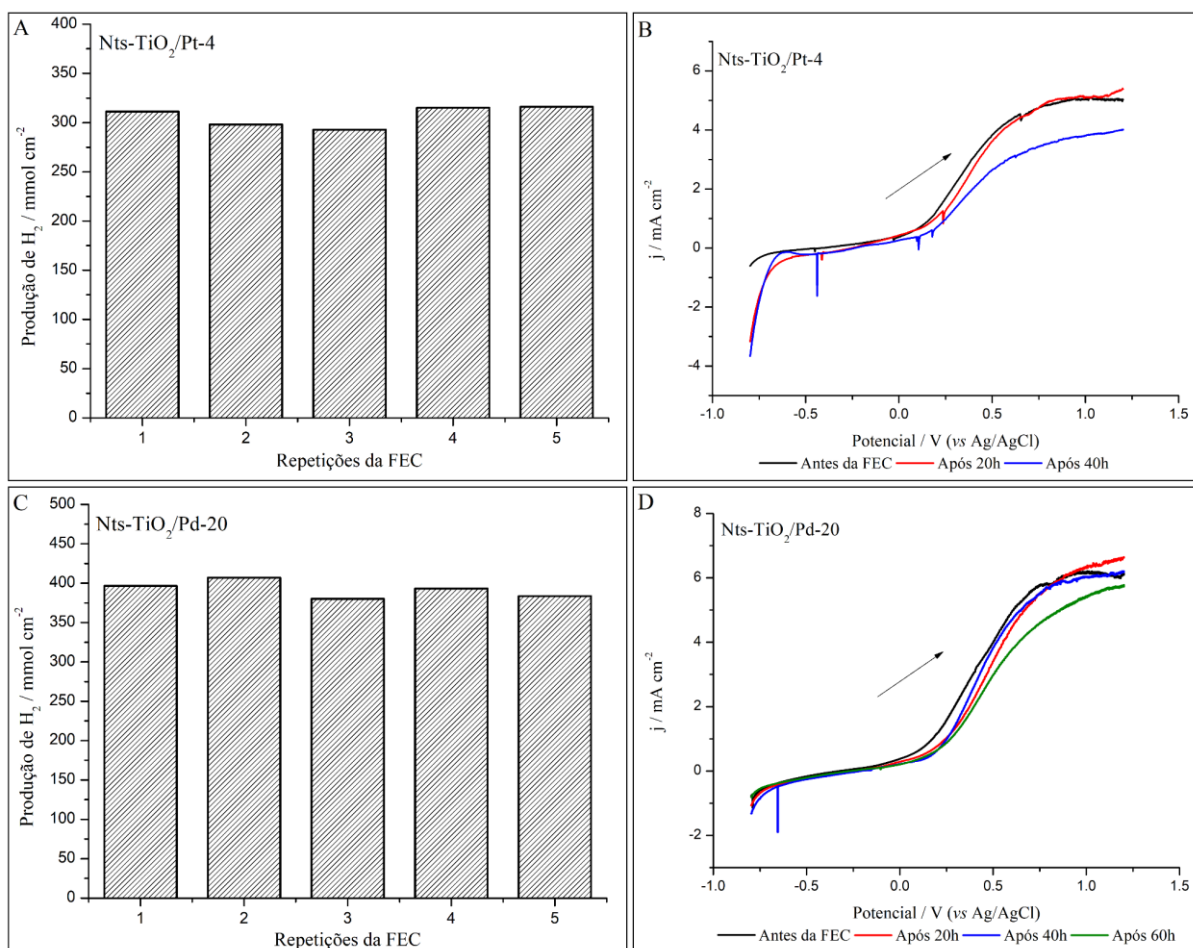
Após a fotoativação, pares de e⁻/h⁺ são gerados na superfície do eletrodo, que podem se recombinar ou podem ser aprisionados pelo metal dopado para participar do processo de oxidação e redução. Nas reações de redução de CO₂ em meio aquoso ou com vapor d'água, as lacunas fotogeradas podem oxidar a água enquanto os elétrons fotoexcitados podem reduzir CO₂ para formar CO, CH₄ e CH₃OH (TAHIR et al., 2016). No sistema fotoeletrocatalítico do biogás, a conversão do metano em hidrogênio, que ocorre pela reação dos elétrons fotogerados com o H⁺ resultante da quebra da molécula de água e da molécula do CH₄ (BRESCHIANI; STÜLP, 2022), ocorre concomitantemente com as reações de redução do CO₂ e, por isso, menos H₂ é obtido neste sistema em razão da quantidade de elétrons necessários para reduzir o CO₂ em CH₄.

5.2.5 Estabilidade dos eletrodos

Para avaliar a durabilidade dos eletrodos de Nts-TiO₂/Pt-4 e Nts-TiO₂/Pd-20, avaliou-se o rendimento da produção de H₂ após repetir cinco vezes o procedimento de fotoeletrocatalise adotado no item 3.3.1 (LI et al., 2016) e determinou-se suas fotoatividades antes e após 20, 40 e 60 horas de processo. A fotoatividade é considerada um fator crucial que influencia a estabilidade dos eletrodos e, portanto, afeta o desempenho da FEC (MARTINS; NUÑEZ; LANZA, 2017). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 29.

Como pode ser observado, a produção de H₂ obtido a partir da conversão fotoeletrocatalítica de metano sobre os eletrodos de Nts-TiO₂/Pt-4 e Nts-TiO₂/Pd-20 permaneceu constante durante os cinco diferentes experimentos realizados (Figuras 29A e 29C), indicando a eficiência e estabilidade fotoeletrocatalítica dos eletrodos após uma reação de longo prazo. Esse comportamento foi confirmado através da fotoatividade dos eletrodos, onde pode-se observar, nas Figuras 29B e 29D, que ambos os eletrodos foram altamente estáveis mesmo após aplicação exaustiva (20 h) em PEC. No entanto, em tempos maiores de PEC (40 horas para o eletrodo de Nts-TiO₂/Pt-4 e 60 horas para o eletrodo de Nts-TiO₂/Pd-20) observa-se uma redução da densidade de corrente obtida, podendo haver uma redução na quantidade de hidrogênio obtido a partir da conversão fotoeletrocatalítica de metano.

Figura 29 - Avaliação da estabilidade dos eletrodos pela repetibilidade dos experimentos de FEC para a produção de H_2 a partir da conversão do CH_4 e pela fotoatividade, realizada pela LSV, antes e após 20, 40 e 60 horas de processo para os eletrodos de A,B) Nts-TiO₂/Pt-4 e C,D) Nts-TiO₂/Pd-20



Fonte: Da autora.

Em um estudo anterior, a estabilidade de eletrodos de nanotubos de TiO₂ carregados com nanopartículas de Pd foi avaliada na oxidação fotocatalítica de propileno após repetir o processo por quatro vezes. Como resultado, o rendimento da remoção de C₃H₆ nos nanotubos de TiO₂ carregado com 1% de Pd foi mantido em 64% após os quatro ciclos, indicando que a eficiência fotocatalítica permaneceu acima de 90% após uma reação de longo prazo, indicando a excelente estabilidade do fotocatalisador (LI et al., 2016).

Em outro estudo, Martins, Nuñez e Lanza (2017) determinaram a durabilidade de nanotubos de TiO₂ modificados com WO₃ através da avaliação da sua fotoatividade antes e após 20 horas de processo de degradação fotoeletrocatalítica de propil parabeno. Como resultado, a

fotoatividade dos eletrodos sintetizados se manteve estável após aplicação exaustiva de FEC, demonstrando a sua excelente estabilidade.

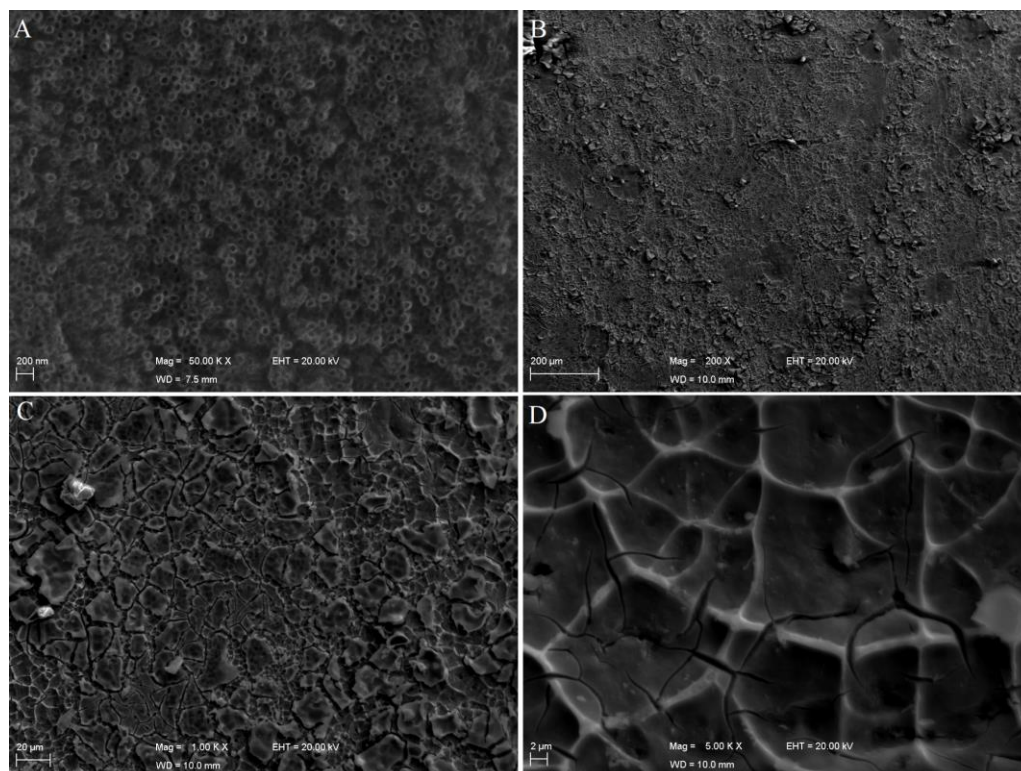
Com base nos estudos apresentados e nos resultados obtidos neste estudo, a excelente durabilidade e estabilidade dos eletrodos e, conseqüentemente, sua aplicabilidade em processos fotoeletrocatalíticos foi confirmada, sendo que o eletrodo de Nts-TiO₂/Pd-20 se mostrou mais estável em relação ao eletrodo de Nts-TiO₂/Pt-4.

5.3 Nanotubos de Ti/TiO₂ modificados com BiVO₄

5.3.1 Caracterização morfológica e de composição

A morfologia da superfície dos semicondutores de Ti/TiO₂ sintetizados antes e após a deposição térmica de BiVO₄ podem ser observadas nas imagens de MEV apresentadas na Figura 30. Ao analisar as imagens, observa-se que há um recobrimento total da superfície dos Nts-TiO₂ após a deposição térmica com BiVO₄, onde observa-se a formação de um filme típico de BiVO₄ nos diferentes aumentos observados (Fig 30B, 30C e 30D) (PRADO et al., 2019). A nanoestrutura dos nanotubos de TiO₂ não é mais observada.

Figura 30 - Morfologia superficial dos Nts-TiO₂ obtidos A) antes (aumento de 50.000 vezes) e após a deposição térmica de BiVO₄ com diferentes aumentos: B) 200, C) 1000 e D) 5000 vezes



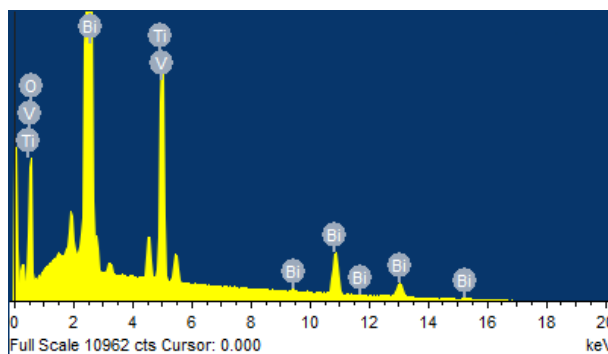
Fonte: Da autora.

Resultados semelhantes foram obtidos por Wang e colaboradores (2017), que revestiram a superfície de nanotubos de TiO₂ por *spin coating* e observaram um recobrimento total dos nanotubos pela formação de um filme de BiVO₄, demonstrando assim a estrutura de heterojunção dos semicondutores, onde nanopartículas de BiVO₄ foram claramente observadas nos Nts-TiO₂. Hongxing et al. (2018) também relataram o recobrimento total de nanotubos de TiO₂ com BiVO₄ obtido por eletrodeposição durante 500 s, com a formação de aproximadamente 200 nm. O aumento do tempo de eletrodeposição para 1000 s resultou na formação de um filme de BiVO₄ nanoporoso sobre os Nts-TiO₂, com espessura do filme de aproximadamente 1 μm e tamanho de partícula de quase 100 nm.

A composição do semiconductor de Nts-TiO₂/BiVO₄ foi confirmada através da análise de EDS e o resultado obtido está apresentado na Figura 31. A análise do espectro evidencia a ocorrência de picos atribuídos aos elementos de bismuto, vanadato, titânio e oxigênio, sendo que a porcentagem em massa dos elementos presentes na superfície do semiconductor de Ti/TiO₂/BiVO₄ é de 65,14 % de Bi, 14,08 % de V, 18,39 % de O e 2,39 % de Ti. Esses resultados confirmam que o filme formado sobre a superfície dos nanotubos de TiO₂ é de BiVO₄ e indicam que não há a presença de interferentes na superfície do eletrodo. Apesar disso, observa-se que

apenas um pouco dos elementos de Ti e O são observados, indicando a sobreposição do filme de BiVO_4 sobre os nanotubos de TiO_2 .

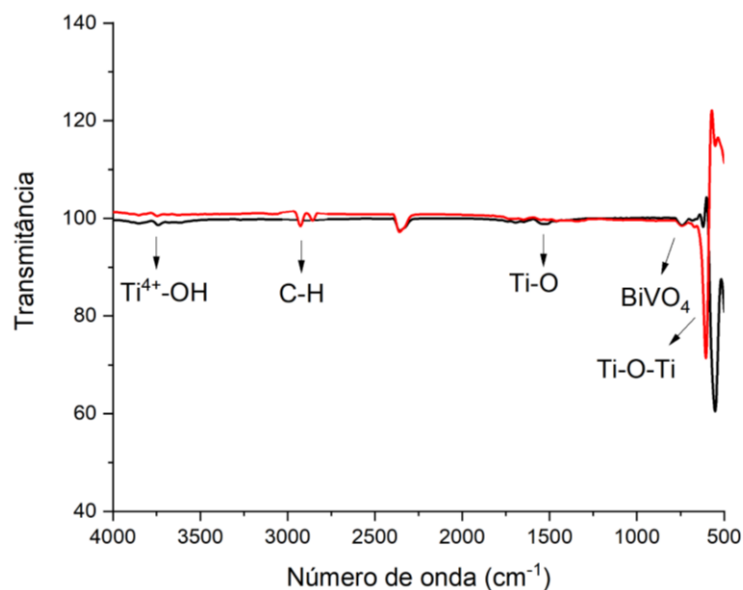
Figura 31 - Espectro de EDS do semiconductor de $\text{Ti/TiO}_2/\text{BiVO}_4$



Fonte: Da autora.

A seguir, experimentos de FTIR-ATR foram realizados para avaliar se, mesmo com o recobrimento total dos Nts- TiO_2 com o filme de BiVO_4 , há a interação entre o metano e o eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{BiVO}_4$ sintetizado. Os espectros foram obtidos antes e após a exposição do material ao metano a 10 psi por 5 h e podem ser vistos na Figura 32. Ao analisar o espectro, observa-se a presença das bandas de absorção características do TiO_2 , como discutido anteriormente na Figura 13, mas menos intensas em função do recobrimento total da superfície com BiVO_4 , que apresentou uma banda característica em 740 cm^{-1} . Essa banda é característica do BiVO_4 na fase monoclinica devido ao alongamento assimétrico da ligação vanadato (ORIMOLADE; AROTIBA, 2019). Após a exposição ao metano por 5 horas, observa-se a formação de novas bandas na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} , características dos modos de vibração das ligações C—H (BARBOSA, 2007), indicando a adsorção do gás na superfície do semiconductor.

Figura 32 - FTIR-ATR para o semiconductor de Nts-TiO₂/BiVO₄ — antes e — após a exposição com metano a 10 psi por 5 horas



Fonte: Da autora.

Ainda, com o intuito de verificar as propriedades ópticas dos eletrodos e estimar os valores de energia de *band gap*, análises de reflectância difusa na região UV-Vis foram realizadas e os resultados estão apresentados na Figura 33A. Ao analisar a imagem, pode-se observar que o semiconductor de Nts-TiO₂ (curva I) apresenta absorção óptica na região do ultravioleta (200 a ~380 nm), como esperado (BESSEGATO; CARDOSO; ZANONI, 2014), e que após a deposição térmica de BiVO₄ (curva II), a absorção óptica do material se estendeu para a região do visível (200 a ~550 nm) (HONGXING; QIUPING; YUEHUI, 2018). Esse resultado indica que o filme de BiVO₄ formado sobre os Nts-TiO₂ está absorvendo praticamente toda luz que chega ao material e corresponde à energia de *band gap* de 2,4 eV relatada na literatura e, demonstra ainda, a formação da fase monoclinica do BiVO₄ (WANG et al., 2017).

A determinação da energia de band gap dos semicondutores foi realizada aplicando a função Kubelka – Munk (BESSEGATO; CARDOSO; ZANONI, 2014) de acordo com a Equação 13 apresentada a seguir:

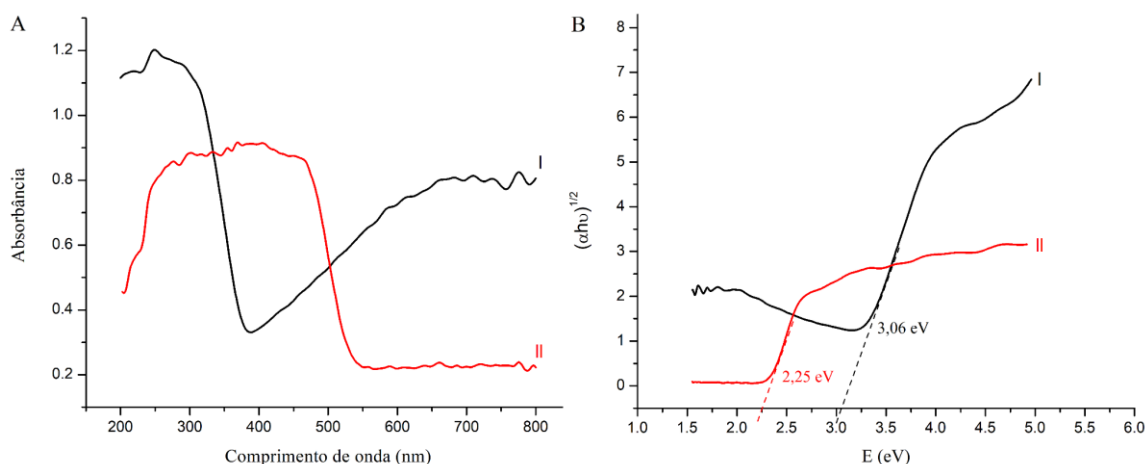
$$A = (1 - R)^{1/\gamma} / 2R \quad (13)$$

onde α é o coeficiente de absorção do material e R é a reflectância, e os resultados estão apresentados na Figura 33B. Este método consiste em plotar o gráfico $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$ em função de $h\nu$ (eV) e extrapolando a inclinação da curva para $\alpha = 0$ (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012).

Com base nisso, o eletrodo de Nts-TiO₂ (curva I, linha preta) apresentou valor de energia de *band gap* de 3,06 eV e o semiconductor de Ti/TiO₂/BiVO₄ (curva II, linha vermelha)

apresentou valor de energia de *band gap* de 2,25 eV. Este resultado confirma que a modificação superficial dos Ti/TiO₂-NTs com BiVO₄ resultou em um semicondutor que apresenta características de absorção direcionadas à luz visível, como esperado.

Figura 33 - A) Curva de Reflectância Difusa na região do UV-Vis obtida para os semicondutores de Ti/TiO₂ (curva I) e Ti/TiO₂/BiVO₄ (curva II) e B) Relação de Kubelka – Munk



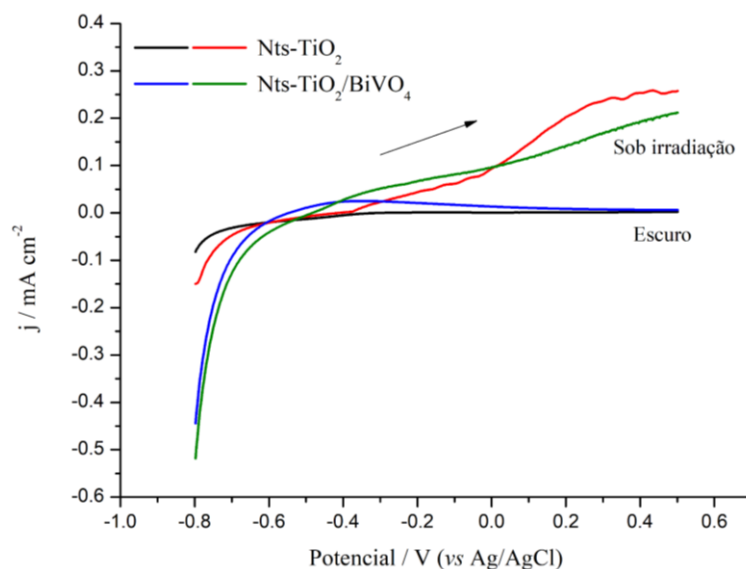
Fonte: Da autora.

5.3.2 Caracterização eletroquímica

Com o objetivo de verificar as propriedades fotoativas do material em meio aquoso, foram realizados ensaios de fotocorrente *versus* potencial sob irradiação UV-Vis com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, em meio de Na₂SO₄ 0,1 M, utilizando a técnica de voltametria de varredura linear sob velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. As curvas de fotocorrente foram obtidas para ambos semicondutores, com e sem a modificação com BiVO₄, para fins de comparação, e os resultados estão apresentados na Figura 34.

Ao analisar as curvas obtidas, observa-se que, na região catódica, os nanotubos de TiO₂ modificados com BiVO₄ apresentaram curvas de redução que são causadas pela redução da água e pela evolução de hidrogênio tanto na ausência (curva azul) como na presença de irradiação UV-Vis (curva verde). Sob ação conjunta de aplicação de luz e de potencial, observa-se um pequeno deslocamento da curva de redução (curva verde) para potenciais menos negativos quando comparado com a curva no escuro. Isso ocorre em função de uma melhora na separação dos pares de e⁻/h⁺ devido a ativação do semicondutor por luz com energia maior que sua energia de *band gap*.

Figura 34 - Voltamogramas de varredura linear para os Nts-TiO₂, condições escuro (curva I) e claro (curva II), e para o semiconductor de Ti/TiO₂/BiVO₄, condições escuro (curva III) e claro (curva IV)



Fonte: Da autora.

Ainda, em potenciais mais positivos que -0,4 V, há um aumento da corrente quando o semiconductor de Ti/TiO₂/BiVO₄ é ativado por luz UV-Vis. Esse aumento é mais pronunciado em torno de +0,2 V e demonstra a eficiência de separação e geração dos pares de e^-/h^+ na superfície do material quando este é ativado por irradiação UV-Vis com aplicação conjunta de potencial. No entanto, a fotocorrente do eletrodo de Ti/TiO₂/BiVO₄ na região anódica é menor do que a fotocorrente do eletrodo de Nts-TiO₂ puro. Provavelmente, a deposição térmica do filme de BiVO₄ forma uma barreira sobre os Nts-TiO₂ que impede que uma grande quantidade de fótons sejam absorvidos na superfície dos Nts-TiO₂, o que resulta em uma fotocorrente menos elevada (ÖZCAN; MUTLU; YURDAKAL, 2018).

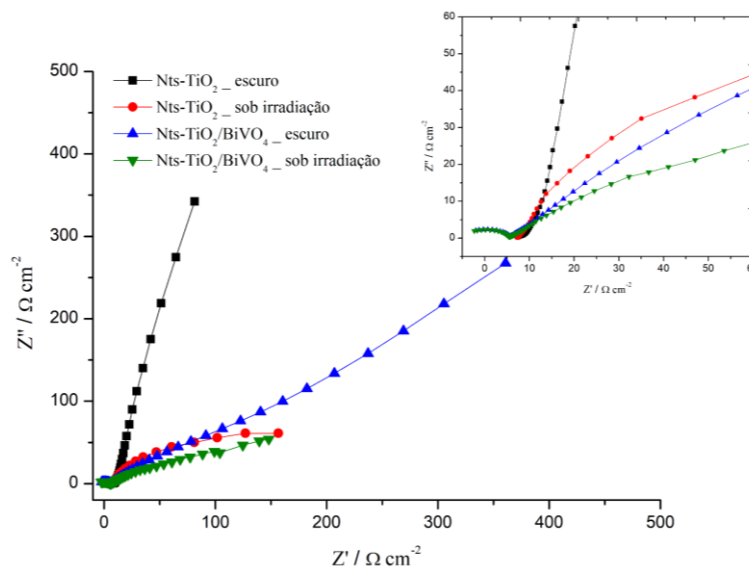
Além disso, sabe-se que as principais desvantagens do BiVO₄ são as altas taxas de recombinação dos pares de e^-/h^+ (entre 60 e 80% antes de atingir a interface) (SOLTANI; TAYYEBI; LEE, 2018), que podem ser superadas pela formação de heterojunções (semicondutores *p-n* ou *n-n*) para aumentar a eficiência da separação das cargas (LEE et al., 2016). Apesar disso, a ausência de uma boa nanoestrutura cristalina na heterojunção *n-n* do TiO₂ nanoestruturado com BiVO₄ pode resultar em uma piora no desempenho fotoeletroquímico, provavelmente pelo aumento adicional do número de sítios de recombinação de cargas (PERINI et al., 2021). Nesse caso, pode-se observar que o método de deposição do

BiVO₄ sobre os nanotubos de TiO₂, que resultou no recobrimento total da superfície com o filme de BiVO₄, não leva a um bom contato eletrônico específico entre os dois semicondutores, o que resulta em um aumento dos centros de recombinação das cargas e resulta em uma diminuição da fotocorrente gerada.

Para complementar as características eletroquímicas mencionadas, a cinética do processo de separação e transferência de cargas dos fotoeletrodos de Nts-TiO₂ sintetizados antes e após a deposição térmica de BiVO₄ foi avaliada por meio de experimentos de EIE em meio de Na₂SO₄ 0,1 M, com e sem irradiação UV-Vis, e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 35. Os diagramas de Nyquist indicam a cinética de transferência das cargas na interface do fotoeletrodo / eletrólito e a redução do tamanho do raio do arco indica a menor resistência do eletrodo à geração, separação e transferência dos pares de e⁻/h⁺ (LI et al., 2016).

Ao analisar as curvas de EIE obtidas, observa-se que, para ambos eletrodos, há uma redução do tamanho do raio do arco quando estes materiais são submetidos à irradiação UV-Vis em relação ao arco no escuro, indicando uma menor resistência à geração e a separação das cargas na superfície dos eletrodos na presença de luz. Ao comparar as curvas obtidas na presença de irradiação para os nanotubos de TiO₂ antes e após a modificação térmica com BiVO₄, observa-se que o tamanho do raio do arco para os dois eletrodos são muito similares, com valores de RTC estimados em aproximadamente 300 Ω.

Figura 35 - Espectroscopia de impedância eletroquímica do eletrodo de Nts-TiO₂ antes e após a deposição térmica de BiVO₄ nas condições escuro e sob irradiação UV-Vis com intervalo de frequência de 100 kHz a 100 mHz



Fonte: Da autora.

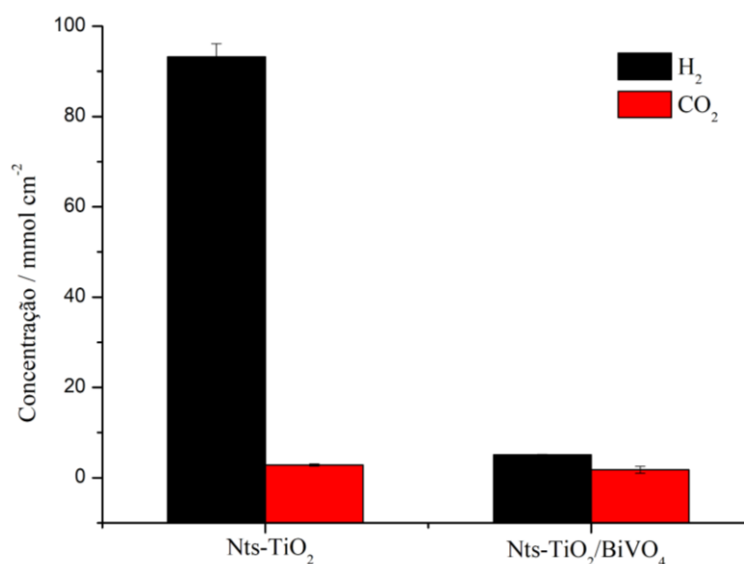
Esses resultados confirmam o que foi discutido anteriormente sobre a piora do desempenho dos materiais quando a heterojunção de semicondutores do tipo *n-n* não resulta em uma boa nanoestrutura cristalina, aumentando assim o número de sítios de recombinação das cargas (PERINI et al., 2021), ao invés de minimizá-las. Ou seja, a deposição térmica, que resultou na formação de um filme de BiVO₄ sobre os nanotubos de TiO₂, não é viável pois os resultados demonstraram que não houve uma melhora das características eletroquímicas do eletrodo modificado em relação ao Nts-TiO₂ puro, que são desejáveis para as aplicações fotoeletrocatalíticas.

5.3.3 Conversão fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio sobre os nanotubos de Ti/TiO₂ modificados com BiVO₄

O desempenho dos eletrodos de Nts-TiO₂ obtidos antes e após a modificação térmica com BiVO₄ foi avaliado em relação à quantidade de hidrogênio produzido a partir da conversão fotoeletrocatalítica do biometano em meio de Na₂SO₄ 0,1M com irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W e aplicação de +0,1 V durante 5h. Além do H₂, pequenas quantidades de CO₂ e traços de C₂H₆ foram detectadas como subprodutos da reação na fase

gasosa. Os resultados obtidos são significativamente diferentes ($p=0,013$) e estão apresentados na Figura 36.

Figura 36 - Concentração de H_2 obtido a partir da conversão fotoeletrocatalítica de biometano em meio aquoso de Na_2SO_4 0,1 M com aplicação de +0,1 V e irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W por 5 h



Fonte: Da autora.

Ao analisar os resultados obtidos, observa-se uma redução significativa na quantidade de hidrogênio produzido na conversão fotoeletrocatalítica de biometano com a utilização do eletrodo modificado com $BiVO_4$ em relação ao Nts-TiO₂ puro, onde obteve-se 5,03 mmol.cm⁻² de H_2 , resultado este cerca de 18,5 vezes menor do obtido com a utilização dos Nts-TiO₂. Esse resultado é decorrente do aumento da recombinação dos pares de e^-/h^+ fotogerados pela ausência da formação de uma boa nanoestrutura cristalina na heterojunção *n-n* dos nanotubos de TiO₂ com o $BiVO_4$, resultando em uma piora no desempenho fotoeletrocatalítico do eletrodo.

Outra explicação para a redução expressiva na produção de H_2 com a utilização do eletrodo de Nts-TiO₂ modificado com $BiVO_4$ se deve ao fato da banda de condução de um semiconductor de $BiVO_4$ ser ligeiramente inferior ao nível de redução do hidrogênio, indicando que ele não pode ser usado diretamente para a produção de H_2 fotocatalítico acionado por luz visível (HOU et al., 2019). Como a superfície dos nanotubos de TiO₂ foi totalmente recoberta com o filme de $BiVO_4$ depositado e as características de uma heterojunção do tipo *n-n* não foi observada, a geração e separação das cargas após a fotoativação ocorre apenas no filme de $BiVO_4$, que tem como características as altas taxas de recombinação dos pares de e^-/h^+ e banda

de condução inferior ao nível de redução do hidrogênio, o que resultou em uma baixa produção de H_2 .

Resultados semelhantes foram obtidos por Perini e colaboradores (2021), que apesar das diferenças na deposição do $BiVO_4$ sobre nanotubos de TiO_2 e também no tipo de célula e nas condições experimentais utilizadas, observaram uma piora na produção de H_2 obtido partir da separação da água com o eletrodo modificado em relação ao Nts- TiO_2 puro em razão da ausência de uma boa nanoestrutura cristalina, provavelmente pelo aumento adicional do número de sítios de recombinação de carga. Apenas o eletrodo de $Ti/TiO_2/BiVO_4$ preparado por *spin coating* apresentou melhores desempenhos em relação ao Ti/TiO_2 , tanto com espectro aberto quanto com iluminação filtrada AM 1.5G. Neste caso, os autores concluíram que há um efeito sinérgico do $BiVO_4$ com os Nts- TiO_2 , que pode ocorrer, no entanto, apenas quando uma nanoestrutura cristalina para o substrato Nts- TiO_2 está presente e quando o método de deposição leva a um bom contato eletrônico específico entre os dois semicondutores, o que resulta em uma minimização dos centros de recombinação de carga.

Com isso, com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o desempenho do eletrodo de $Ti/TiO_2/BiVO_4$, preparado por meio de deposição térmica, não é viável para a aplicação na conversão fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio pois este material apresentou características que não são favoráveis para as aplicações fotoeletrocatalíticas, como por exemplo, as altas taxas de recombinação das cargas e a ausência da formação de uma boa nanoestrutura cristalina na heterojunção *n-n*.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A busca incessante por tecnologias alternativas para produção de energias renováveis em substituição aos combustíveis fósseis aumenta a cada ano e a produção de hidrogênio verde tornou-se uma ação necessária para atender alguns dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável de diversos países em função das suas propriedades altamente desejáveis e possibilidades de aplicação. Neste contexto, os resultados obtidos neste estudo são extremamente relevantes em termos de produção de energias alternativas, onde, a partir do desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais semicondutores, obtém-se a produção de hidrogênio a partir da conversão fotoeletrocatalítica de biometano e biogás.

Na parte inicial deste trabalho, nanotubos de TiO_2 foram sintetizados através de oxidação anódica seguido de calcinação em mufla. A caracterização do eletrodo demonstrou sua fotoatividade para as reações fotoeletrocatalíticas, especialmente na presença de metano, indicando sua aplicabilidade nos processos de FEC. Após, a conversão fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio foi avaliada com a aplicação de diferentes potenciais em diferentes tempos, sendo que a flexão das bandas de condução e de valência foi mais efetiva em +0,1 V, favorecendo a geração e separação das cargas na superfície do eletrodo levando a uma maior produção de H_2 . Além disso, o papel do biometano na produção de hidrogênio foi confirmado através da avaliação de experimentos de fotoeletrocatalise sem a inserção de gás no reator, onde obteve-se um máximo de $1,02 \text{ mmol.cm}^{-2}$ de hidrogênio, resultado cerca de 211 vezes menor que o valor obtido na presença de biometano.

Apesar dos resultados obtidos, modificações na superfície de nanotubos de TiO_2 com Pt, Pd e BiVO_4 foram realizadas com o intuito de minimizar a recombinação das cargas e de aumentar a absorção de fótons para a região do visível com o objetivo de minimizar as desvantagens fotoeletrocatalíticas dos Nts- TiO_2 .

A deposição eletroquímica de Pt e Pd realizada através de voltametria cíclica com diferentes números de ciclos resultou em eletrodos que apresentaram diferenças morfológicas e fotoeletrocatalíticas, podendo estar relacionados às diferentes interações devido a diferenças na massa atômica, densidade e ponto de fusão de ambos os metais. Dos eletrodos modificados com Pt, observou-se um aumento da quantidade de nanopartículas de Pt depositadas sobre os Nts-TiO₂ com o aumento do número de ciclos de deposição. Em relação aos eletrodos modificados com Pd, observou-se a formação de nanopartículas de Pd apenas com a deposição durante 10 e 20 ciclos, sendo mais expressivo com o aumento do número de ciclos.

Em relação à fotoatividade dos materiais, observou-se que a introdução de Pt e Pd sobre os nanotubos de TiO₂ levou a um aumento da densidade de corrente obtida em relação ao Nts-TiO₂ puro devido à formação de uma barreira Schottky e ao efeito plasmônico. Dos eletrodos sintetizados, um aumento na fotoatividade dos eletrodos de Nts-TiO₂/Pt-4 e de Nts-TiO₂/Pd-20, foi observado e está relacionado com a menor recombinação das cargas na superfície destes eletrodos pela formação da barreira Schottky que se forma na superfície entre os nanotubos de TiO₂ e as nanopartículas metálicas, bem como pelo “efeito plasmônico” das nanopartículas metálicas. Dentre eles, o eletrodo de Nts-TiO₂/Pd-20 apresentou a maior fotocorrente em relação ao Nts-TiO₂/Pt-4, com densidades de corrente de saturação de 6,21 e 5,05 mA.cm⁻², respectivamente, indicando a melhor fotoatividade para o eletrodo de TiO₂ carregado com Pd. Na presença de metano, para ambos os eletrodos, observou-se um aumento significativo na densidade de corrente indicando que o metano pode servir como um eliminador de lacunas e que os processos de recombinação são provavelmente inibidos por sua presença, levando a uma fotocorrente mais elevada.

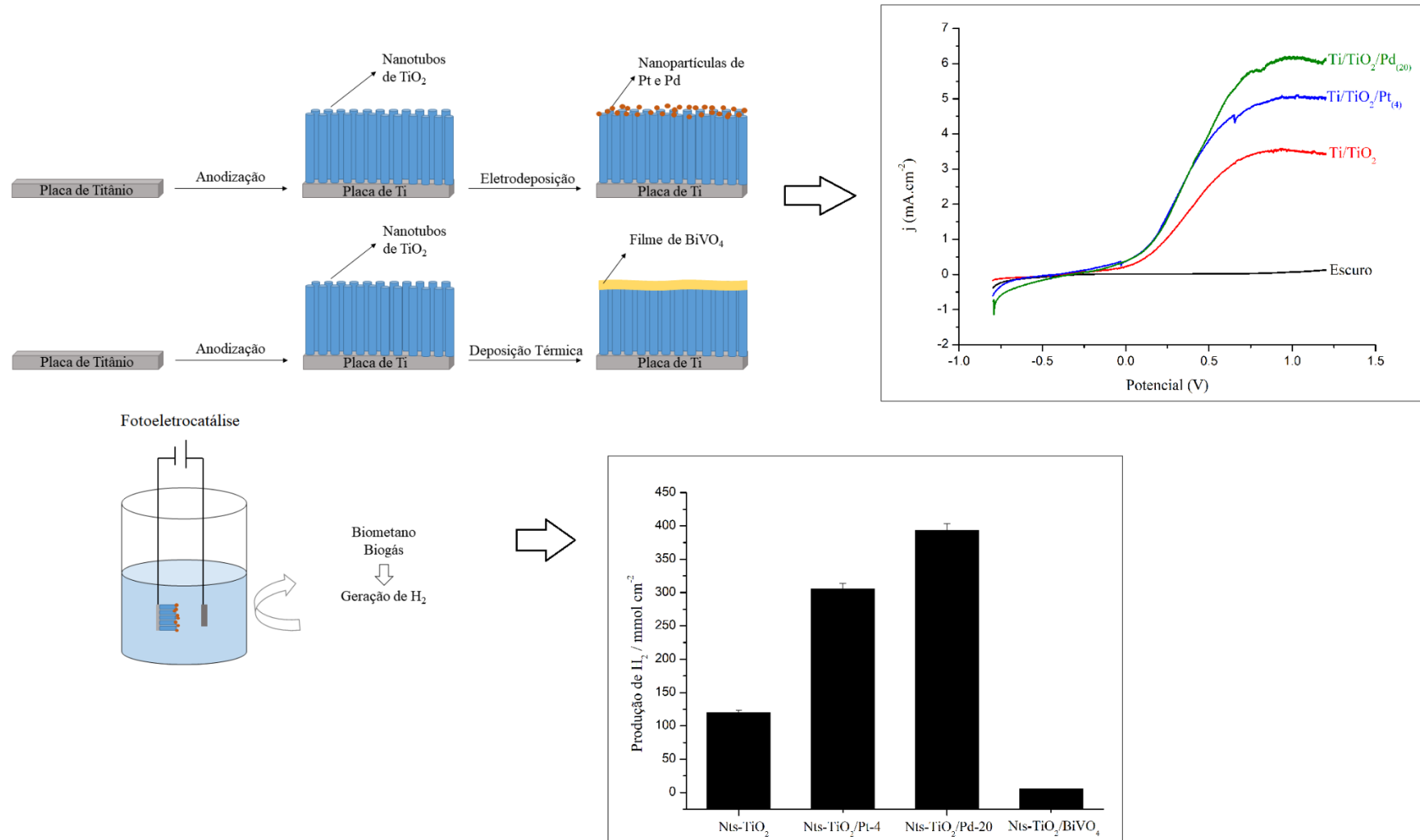
Os eletrodos que apresentaram a maior atividade fotoeletrocatalítica foram mais eficientes em termos de produção de H₂ a partir da conversão do biometano, onde um máximo de 304,7 mmol.cm⁻² de H₂ foi obtido com a utilização do eletrodo de Nts-TiO₂/Pt-4 e um máximo de 393 mmol.cm⁻² de H₂ foi obtido com a utilização do eletrodo de Nts-TiO₂/Pd-20. Esses resultados são cerca de, respectivamente, 2,5 e 3,2 vezes maior do que o obtido com o Nts-TiO₂ puro e confirmam a fotoatividade e eficiência dos materiais sintetizados. A conversão fotoeletrocatalítica do biogás sobre os eletrodos de Nts-TiO₂/Pt-4 e Nts-TiO₂/Pd-20 também resultou na produção de H₂ mas em menor quantidade em função da menor quantidade de CH₄ presente na mistura gasosa do biogás e pelas reações adicionais de redução do CO₂ presente na mistura.

Diferentemente do que foi observado na modificação dos Nts-TiO₂ com Pt e Pd, a deposição térmica de BiVO₄ sobre os Nts-TiO₂ resultou em uma diminuição da atividade

fotoeletrocatalítica deste material em relação ao Nts-TiO₂ puro devido à formação de uma barreira de BiVO₄ sobre os nanotubos de TiO₂, que impede que uma grande quantidade de fótons sejam absorvidos na superfície dos Nts-TiO₂, o que resulta em uma fotocorrente menos elevada. Além disso, a ausência de uma boa nanoestrutura cristalina na heterojunção *n-n* do TiO₂ nanoestruturado com BiVO₄ pode resultar em uma piora no desempenho fotoeletroquímico, provavelmente pelo aumento adicional do número de sítios de recombinação de cargas. Com isso, observou-se uma redução na quantidade de H₂ produzido, sendo este material considerado inviável para as reações fotoeletrocatalíticas.

Vale ressaltar que os resultados obtidos contribuem na busca por materiais semicondutores eficientes para aplicações fotoeletrocatalíticas na conversão de biometano e biogás em hidrogênio verde, sendo considerado altamente relevante na busca por energias renováveis mais eficientes. A Figura 37 apresenta um esquema resumido da síntese e dos principais resultados obtidos com a aplicação dos diferentes eletrodos para a conversão de biometano/biogás em hidrogênio. Por ter uma fotocorrente muito inferior, a curva de LSV do eletrodo de Nts-TiO₂/BiVO₄ não foi apresentada.

Figura 37 - Esquema representativo da síntese dos eletrodos de Nts-TiO₂ modificados com Pt, Pd e BiVO₄ e os principais resultados obtidos



Fonte: Da autora.

7 CONCLUSÃO

Resultados promissores em termos de fotoatividade aprimorada para aplicações em fotoeletrocatalise, especialmente na conversão de biometano/biogás em hidrogênio verde, foram obtidos com a utilização de nanotubos de TiO_2 sintetizados por meio de oxidação anódica seguido de calcinação em mufla. Verificou-se que a introdução de Pt e Pd através de deposição eletroquímica sobre os Nts- TiO_2 levou à formação de eletrodos que apresentaram excelentes propriedades de separação e transferência das cargas fotogeradas devido a formação da barreira Schottky entre os nanotubos de TiO_2 e as nanopartículas metálicas, bem como pelo “efeito plasmônico” característico das nanopartículas metálicas. Estes eletrodos apresentaram excelente fotoatividade e fotoestabilidade para aplicações na conversão de biometano/biogás em hidrogênio, sendo mais efetivos do que os Nts- TiO_2 puro. Além disso, verificou-se que a deposição térmica de BiVO_4 nos nanotubos de TiO_2 não foi eficiente pois levou à formação de um eletrodo com propriedades fotoeletrocatalíticas inferiores devido.

Como mencionado anteriormente, poucos trabalhos são relatados na literatura referentes à conversão de metano em hidrogênio (YU; SHAO; LI, 2017; YU; LI, 2017) através da foto/fotoeletrocatalise na busca por energias renováveis mais eficientes e os resultados obtidos nestes estudos são bem inferiores se comparados com o que foi apresentado neste trabalho. Além disso, os estudos atuais estão voltados na produção de hidrogênio verde a partir da eletrólise da água. Aqui, provamos experimentalmente a capacidade do metano em servir como eliminador de lacunas, o que minimiza a taxa de recombinação das cargas na fotoeletrocatalise e aumenta a eficiência dos processos, sendo comprovado que a conversão de biometano em meio aquoso é mais eficiente em termos de geração de H_2 em relação à conversão fotoeletrocatalítica da água. Esses resultados são extremamente relevantes, uma vez que contribuem na busca por materiais semicondutores eficientes, que apresentem alta atividade, estabilidade e fotoatividade aprimorada para aplicações fotoeletrocatalíticas de conversão de

biometano/biogás em hidrogênio como alternativa renovável em substituição aos combustíveis fósseis.

REFERÊNCIAS

- ABAS, Naeem; KALAIR, Esmat; KALAIR, Anam; HASAN, Qadeer ul; KHAN, Nasrullah. Nature inspired artificial photosynthesis technologies for hydrogen production: Barriers and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 20787-20799, 2020.
- ACAR, Canan; DINCER, Ibrahim. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 835-849, 2019.
- ADAMOPOULOS, Panagiotis Marios; PAPAGIANNIS, Ioannis; RAPTIS, Dimitrios; LIANOS, Panagiotis. Photoelectrocatalytic Hydrogen Production Using a TiO_2/WO_3 Bilayer Photocatalyst in the Presence of Ethanol as a Fuel. **Catalysts**, v. 9, p. 976- 988, 2019.
- AFP (2023). **Setor de hidrogênio atrai investimentos em massa nos EUA**. Estado de Minas, Internacional. Disponível em: https://www.em.com.br/app/noticia/internacional/2023/03/16/interna_internacional,1469578/s-etor-de-hidrogenio-atrai-investimentos-em-massa-nos-eua.shtml.
- AGYEKUM, Ephraim Bonah; NUTAKOR, Christabel; AGWA, Ahmed M.; KAMEL, Salah. A Critical Review of Renewable Hydrogen Production Methods: Factors Affecting Their Scale-Up and Its Role in Future Energy Generation. **Membranes**, v. 12, p. 173, 2022.
- AHMED, Luma M.; IVANOVA, Irina; HUSSEIN, Falah H.; BAHNEMANN, Detlef W. Role of Platinum Deposited on TiO_2 in Photocatalytic Methanol Oxidation and Dehydrogenation Reactions. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, p. 1-9, 2014.
- AJANOVIC, A.; SAYER, M.; HAAS, R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.47, p. 24136-24154, 2022.
- ALMEIDA, Lucio C.; ZANONI, Maria V. B. Decoration of Ti/TiO_2 nanotubes with Pt nanoparticles for enhanced UV-Vis light absorption in photoelectrocatalytic process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 3, p. 579-588, 2014.

AMANO, Fumiaki; SHINTANI, Ayami; TSURUI, Kenyou; MUKOHARA, Hyosuke; OHNO, Teruhisa; TAKENAKA, Sakae. Photoelectrochemical Homocoupling of Methane under Blue Light Irradiation. **ACS Energy Letters**, v. 4, p. 502–507, 2019.

AMOS, R. D. An accurate *ab initio* study of the multipole moments and polarizabilities of methane. **Molecular Physics**, v. 38, p. 33-45, 1979.

AJANOVIC, A.; SAYER, M.; HAAS, R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, p. 24136-24154, 2022.

ANSER, Muhammad Khalid; HANIF, Imran; ALHARTHI, Majed; CHAUDHRY, Imran Sharif. Impact of fossil fuels, renewable energy consumption and industrial growth on carbon emissions in Latin American and Caribbean economies. **Atmósfera**, v. 33 n. 3, p. 201-213, 2020.

ARCOS, Jose M. Marín; SANTOS, Diogo M. F.. The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production. **Gases**, v. 3, n. 1, p. 25-46, 2023.

AYERS, William. **PHOTOLYTIC PRODUCTION OF HYDROGEN**. Energy Conversion Devices, Inc., Troy, Mich. Appl. No.: 523,251, 1983.

BAIRRÃO, Diego; SOARES, João; ALMEIDA, José; FRANCO, John F.; VALE, Zita. Green Hydrogen and Energy Transition: Current State and Prospects in Portugal. **Energies**, v. 16, p. 551-574, 2023.

BALAT, Havva; KIRTAY, Elif. Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 7416-7426, 2010.

BALTRUSAITIS, J.; JANSENC, I.; SCHUTTLEFIELD CHRISTUS, J. D. Renewable energy based catalytic CH₄ conversion to fuels. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, p. 2397-2411, 2014.

BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Ed, UFV, 2007.

BARRETO, Raul A. Fossil fuels, alternative energy and economic growth. **Economic Modelling**, v. 75, p. 196-220, 2018.

BEASLEY, Charles; GNANAMANI, Muthu Kumaran; SANTILLAN-JIMENEZ, Eduardo; MARTINELLI, Michela; SHAFER, Wilson D.; HOPPS, Shelley D.; WANNINAYAKE, Namal; KIM, Doo-Young. Effect of Metal Work Function on Hydrogen Production from Photocatalytic Water Splitting with MTiO₂ Catalysts. **Chemistry Select**, v. 5, p. 1013-1019, 2020.

BERKOWITZ, J.; GREENE, J. P.; CHO, H. The ionization potentials of CH₄ and CD₄. **The Journal of Chemical Physics**, v. 86, p. 674-676, 1987.

BESSEGATO, Guilherme Garcia; CARDOSO, Juliano Carvalho; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes. **Catalysis Today**, v. 240, p. 100-106, 2015.

BESSEGATO, Guilherme Garcia; GUARALDO, Thaís Tasso; BRITO, Juliana Ferreira de; BRUGNERA, Michelle Fernanda; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. **Electrocatalysis**, v. 6, p. 415–441, 2015.

BESSEGATO, Guilherme G.; GUARALDO, Thaís T.; ZANONI, Maria V. B. **Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes**. In: MAHMOOD, Aliofkhazraei. Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science. Mahmood Aliofkhazraei, IntechOpen, 2014.

BESSEGATO, Guilherme Garcia; HUDARI, Felipe Fantinato; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Self-doped TiO₂ nanotube electrodes: A powerful tool as a sensor platform for electroanalytical applications. **Electrochimica Acta**, v. 235, p. 527-533, 2017.

BEZERRA, Carlos André Gomes; SANTOS, João Paulo Tenório da Silva; BESSEGATO, Guilherme Garcia; ZANTA, Carmem Lúcia de Paiva e Silva; DEL COLLE, Vinicius; TREMILIOSI-FILHO, Germano. Photo- and electro-oxidation of tetracycline hydrochloride on self-doped titanium dioxide nanotubes modified by Pt sub-monolayers. **Electrochimica Acta**, v. 404, p. 139712, 2022.

BRESCIANI, Laís; STÜLP, Simone. Photoelectrocatalytic conversion of biomethane and biogas to hydrogen over a nanostructured Ti/TiO₂ semiconductor. **Energy Research**, v. 46, p. 24332-24342.

BRESCIANI, Laís; VOGNACH, Letícia.; LAGEMANN, Carlos H.; STÜLP, Simone. Conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ e biogás em produtos de interesse energético utilizando semicondutores nanoestruturados de Ti/TiO₂ modificados com óxido de cobre. **Química Nova**, v. 43, n. 2, p. 140-145, 2020.

BRITO, Juliana Ferreira de; ANDRADE JR, Marcos Antonio Santana; ZANONI, Maria Valnice Boldrin; MASCARO, Lucia Helena. All-solution processed CuGaS₂-based photoelectrodes for CO₂ reduction. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 57, p. 101902, 2022.

BRITO, Juliana Ferreira de; ARAUJO, Angela Regina; RAJESHWAR, Krishnan; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Photoelectrochemical reduction of CO₂ on Cu/Cu₂O films: Product distribution and pH effects. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 302-309, 2015.

BRITO, Juliana Ferreira de; TAVELLA, Francesco; GENOVESE, Chiara; AMPELLI, Claudio; ZANONI, Maria Valnice Boldrin; CENTI, Gabriele; PERATHONER, Siglinda. Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO₂ nanotube thin films. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 136-145, 2018.

BRITO, Juliana Ferreira de; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. On the application of Ti/TiO₂/CuO n-p junction semiconductor: A case study of electrolyte, temperature and potential influence on CO₂ reduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 264-271, 2017.

BRUGNERA, Michelle Fernanda et al. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. **Chemosphere**, v. 78, p. 569-575, 2010.

BURATTINI, Maria Paula T. de Castro. A busca por alternativas. In: BURATTINI, Maria Paula T. de Castro. **Energia: Uma abordagem multidisciplinar**. 1. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2008. p. 84.

BVMI (2023). **Brasil terá cinco novas plantas industriais de Hidrogênio Verde com investimento de R\$ 26 Bilhões**. InvestSP - Agência Paulista de Promoção de Investimentos e Competitividade. Disponível em: <https://www.investe.sp.gov.br/noticia/brasil-tera-cinco-novas-plantas-industriais-de-hidrogenio-verde-com-investimento-de-r-26-bilhoes/>.

CAETANO, Rodrigo. **Investidores colocarão US\$ 6 trilhões em hidrogênio verde, mas querem subsídios e garantias**. **Exame**, 2023. Disponível em: <https://exame.com/esg/investidores-colocarao-us-6-trilhoes-em-hidrogenio-verde-mas-querem-subsidios-e-garantias/>. Acesso em: 24 ago. 2023.

CAI, Xiaojiao; HU, Yun Hang. Advances in catalytic conversion of methane and carbon dioxide to highly valuable products. *Energy Science Engineering*, v. 7, p. 4-29, 2019.

CARDOSO, Juliano Carvalho; LIZIER, Thiago Mescoloto; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 96-102, 2010.

CARDOSO, J.C.; STULP, S.; BRITO, J.F.DE; FLOR, J.B.S.; FREM, R.C.G.; ZANONI, M.V.B. MOFs based on ZIF-8 deposited on TiO₂ nanotubes increase the surface adsorption of CO₂ and its photoelectrocatalytic reduction to alcohols in aqueous media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 563-573, 2018.

CHEN, Dong.; LU, Yanting.; WU, Jiaojiao.; LI, Nan.; ZHENG, Yan-Zhen.; TAO, Xia. Perovskite solar cells-TiO₂ tandem assembly for photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 132, p. 204-212, 2019.

CHEN, Xiaobo; MAO, Samuel S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2891-2959, 2007.

CHEN, Xiaobo; SHEN, Shaohua; GUO, Liejin; MAO, Samuel S. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 6503-6570, 2010.

CHEN, Yajing; LI, Xubing; TUNG, Chenho; WU, Lizhu. Artificial Photosynthesis for Hydrogen Production. **Progress in Chemistry**, v. 31, p. 38-49, 2019.

CHEN, Yihan; BIAN, Juanjuan; QI Lulu; LIU, Enzhou; FAN, Jun. Efficient Degradation of Methylene Blue over Two-Dimensional Au/TiO₂ Nanosheet Films with Overlapped Light Harvesting Nanostructures. **Journal of Nanomaterials**, 2015.

CHENG, Jun; ZHANG, Meng; WU, Gai; WANG, Xin; ZHOU, Junhu; CEN, Kefa. Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ into Chemicals Using Pt-Modified Reduced

Graphene Oxide Combined with Pt-Modified TiO₂ Nanotubes. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 7076-7084, 2014.

CHESHIDEH, Hamed; NASIRPOURI, Farzad. Cyclic voltammetry deposition of nickel nanoparticles on TiO₂ nanotubes and their enhanced properties for electro-oxidation of methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 797, p. 121-133, 2017.

CHIAPPINI, Gabriel. **China anuncia metas de produção de hidrogênio verde**. EPBR, 2023. Disponível em: <https://epbr.com.br/china-anuncia-metas-de-producao-de-hidrogenio-verde/#:~:text=Hoje%2C%20o%20pa%C3%ADs%20%C3%A9%20o,sua%20totalidade%20de%20origem%20f%C3%B3ssil>.

CHIN, Ya-Huei; RESASCO, Daniel E. Catalytic Oxidation of Methane on Supported Palladium Under Lean Conditions: Kinetics, Structure and Properties. **Catalysis**, v. 14, p. 1-39, 1999.

CHOWDHURY, Pankaj; GOMAA, Hassan; RAY, Ajay K. Sacrificial hydrogen generation from aqueous triethanolamine with Eosin Y-sensitized Pt/TiO₂ photocatalyst in UV, visible and solar light irradiation. **Chemosphere**, v. 121, p. 54-61, 2015.

CH2V. **O hidrogênio verde (H2V)**. CH2V, Itajubá, MG, 2019. Disponível em: <https://ch2v.unifei.edu.br/o-hidrogenio-verde-h2v/>. Acesso em: 13 set. 2022.

CRUZ, Pedro L.; NAVAS-ANGUITA, Zaira; IRIBARREN, Diego; DUFOUR, Javier. Exergy analysis of hydrogen production via biogas dry reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 11688-11695, 2018.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 238, p. 41-52, 2012.

DAI, Wenrui; TAO, Ying; ZOU, Hangjun; XIAO, Shuning; LI, Guisheng; ZHANG, Dieqing; LI, Hexing. Gas-Phase Photoelectrocatalytic Oxidation of NO via TiO₂ Nanorod Array/FTO Photoanodes. **Environmental Science & Technology**, v. 54, p. 5902–5912, 2020.

DAVIS, Kayla Alicia; YOO, Sunghoon; SHULER, Eric W.; SHERMAN, Benjamin D.; LEE, Seunghyun; LEEM, Gyu. Photocatalytic hydrogen evolution from biomass conversion. **Nano Convergence**, v. 8, 2021.

DEMIRBAŞ, A. Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples. **Fuel**, v. 80, p. 1885-1891, 2001.

DEY, Aniruddha; MAITI, Debabrata; LAHIRI, Goutam Kumar. Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ into C1 Products by Using Modified-Semiconductor-Based Catalyst Systems. **Asian Journal of Organic Chemistry**, v. 12, p. 1519-1530, 2017.

DIMITRIOU, Pavlos; TSUJIMURA, Taku. A review of hydrogen as a compression ignition engine fuel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 24470-24486, 2017.

DINCER, Ibrahim; HEPBASIL, Arif; MIDILLI, Adnan; KARAKOC, T. Hikmet. **Global warming: engineering solutions**, New York: Springer Science & Business Media, 2010.

DINCER, Ibrahim; AYDIN, Muhammed Iberia. New paradigms in sustainable energy systems with hydrogen. *Energy Conversion and Management*, p. 283, p. 116950, 2023.

DING, Chunmei; SHI, Jingying; WANG, Zhiliang; LI, Can. Photoelectrocatalytic Water Splitting: Significance of Cocatalysts, Electrolyte, and Interfaces. *ACS Catalysis*, v. 7, n. 1, p. 675–688, 2017.

DIVYA, D.; GOPINATH, L. R.; CHRISTY, P. M. A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 690-699, 2015.

DO, Ha Huu; NGUYEN, Dang Le Tri; NGUYEN, Xuan Cuong; LE, Thu-Ha; NGUYEN, Thang Phan; TRINH, Quang Thang; AHN, Sang Hyun; VO, Dai-Viet N.; KIM, Soo Young; LE, Quyet Van. Recent progress in TiO₂-based photocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, p. 3653-3671, 2020.

DOU, Binlin; ZHANG, Hua; SONG, Yongchen; ZHAO, Longfei; JIANG, Bo; HE, Mingxing; RUAN, Chenjie; CHEN, Haisheng; XUC, Yujie. Hydrogen production from the thermochemical conversion of biomass: issues and challenges. *Sustainable Energy Fuels*, v.3, p. 314-342, 2019.

DRISYA, K. T.; SOLÍS-LÓPEZ, M.; RÍOS-RAMÍREZ, J. J.; DURÁN-ÁLVAREZ, J. C.; ROUSSEAU, A.; VELUMANI, S.; ASOMOZA, R.; KASSIBA, A.; JANTRANIA, A.; CASTANEDA, H. Electronic and optical competence of TiO₂/BiVO₄ nanocomposites in the photocatalytic processes. *Scientific Reports*, v. 10, n. 13507, 2020.

DUTTA, Suman. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20. p.1148-1156, 2014.

EL-SHAFIE, Mostafa; KAMBARA, Shinji; HAYAKAWA, Yukio. Hydrogen Production Technologies Overview. *Journal of Power and Energy Engineering*, v. 7, n. 1, 2019.

ENNACERI, Houda; FISCHER, Kristina; HANUS, Kevin; CHEMSEDDINE, Abdelkrim; PRAGER, Andrea; GRIEBEL, Jan; KÜHNERT, Mathias; SCHULZE, Agnes; ABEL, Bernd. Effect of Morphology on the Photoelectrochemical Activity of TiO₂ Self-Organized Nanotube Arrays. *Catalysts*, v. 10, n. 3, p. 279, 2020

FARAJI, Monireh; YOUSEFI, Mahdieh; YOUSEFZADEH, Samira; ZIRAK, Mohammad; NASERI, Naimeh; JEON, Tae Hwa; CHOI, Wonyong; MOSHFEGH, Alireza Z. Two-dimensional materials in semiconductor photoelectrocatalytic systems for water splitting. *Energy & Environmental Science*, v. 12, p. 59-95, 2019.

FREITAS, R.G.; SANTANNA, M.A.; PEREIRA, E.C. Preparation and Characterization of TiO₂ Nanotube Arrays in Ionic Liquid for Water Splitting. *Electrochimica Acta*, v.136, p.404-11, 2014.

FU, Yanming.; DONG, Chung-Li.; ZHOU, Wu.; LU, Ying-Rui.; HUANG, Yu-Cheng.; LIU, Ya.; GUO, Penghui.; ZHAO, Liang.; CHOU, Wu-Ching.; SHEN, Shaohua. A ternary nanostructured -Fe₂O₃/Au/TiO₂ photoanode with reconstructed interfaces for efficient photoelectrocatalytic water splitting. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 260, 2020.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.

GASPARATOS, Alexandros; DOLL, Christopher N.H.; ESTEBAN, Miguel; AHMED, Abubakari; OLANG, Tabitha A. Renewable energy and biodiversity: Implications for transitioning to a Green Economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. Pages 161-184, 2017.

GE, Ming-Zheng; CAO, Chun-Yan; HUANG, Jian-Ying; LI, Shu-Hui; ZHANG, Song-Nan; DENG, Shu; LI, Qing-Song; ZHANG, Ke-Qin; LAI, Yue-Kun. Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: a review. **Nanotechnology Reviews**, v. 5, p. 75-112, 2016.

GERMSCHIEDT, Rafael L.; MOREIRA, Daniel E. B.; YOSHIMURA, Rafael G.; GASBARRO, Nathália P.; DATTI, Evandro; SANTOS, Pâmyla L. dos; BONACIN, Juliano A.. Hydrogen Environmental Benefits Depend on the Way of Production: An Overview of the Main Processes Production and Challenges by 2050. **Advanced Energy and Sustainability Research**, v. 20, p. 2100093, 2021.

GRABOWSKA, E.; MARCHELEK, M.; KLIMCZUK, T.; TRYKOWSKI, G.; ZALESKA-MEDYNSKA, A. Noble metal modified TiO₂ microspheres: Surface properties and photocatalytic activity under UV–vis and visible light. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 191-206, 2016.

GRUSHEVSKAYA, Svetlana; BELYANSKAYA, Irina; KOZADEROV, Oleg. Approaches for Modifying Oxide-Semiconductor Materials to Increase the Efficiency of Photocatalytic Water Splitting. **Materials (Basel)**, v. 15, p. 4915, 2022.

GUARIEIRO, Lilian L. N. et al. Technological Perspectives and Economic Aspects of Green Hydrogen in the Energetic Transition: Challenges for Chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 8, p. 844-869, 2022.

GUO, Zhengang; WEI, Jindong; ZHANG, Bo; RUAN, Mengnan; LIU, Zhifeng. Construction and photoelectrocatalytic performance of TiO₂/BiVO₄ heterojunction modified with cobalt phosphate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 821, p. 153225, 2020.

GUST, Devens; MOORE, Thomas A.; MOORE, Ana L. Realizing artificial photosynthesis. **Faraday Discussions**, v. 155, 9–26, 2012.

H2Brasil, 2023. **O que é o projeto H2Brasil?** Portal Hidrogênio Verde: Aliança Brasil-Alemanha. Disponível em: <https://www.h2verdebrasil.com.br/h2brasil/>.

HAGA, C.; MAEDA, M.; HOTTA, W.; INOUE, T.; MATSUI, T.; MACHIMURA, T.; NAKAOKA, M.; MORIMOTO, J.; SHIBATA, H.; HASHIMOTO, S.; SAITO, O. Scenario Analysis of Renewable Energy–Biodiversity Nexuses Using a Forest Landscape. **Frontiers in Ecology and Evolution**, v. 8, p. 1-15, 2020.

HAGFELDT, Anders; LINDSTRÖM, Henrik; SÖDERGREN, Sven. Sten-Eric Lindquist Photoelectrochemical studies of colloidal TiO₂ films: The effect of oxygen studied by photocurrent transients. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 381, p. 39-46, 1995.

HARIRI, Armin; GILANI, Neda; PASIKHANI, Javad Vahabzadeh. Enhanced Photoelectrocatalytic Performance of TiO₂ Nanorods in Photoelectrochemical Water Splitting Cell by Using an Alcoholic Sacrificial Agent. **Preprints**, 2019.

HASTIK, Richard; BASSO, Stefano; GEITNER, Clemens; HAIDA, Christin; POLJANEC, Aleš; PORTACCIO, Alessia; VRŠČAJ, Borut; WALZER, Chris. Renewable energies and ecosystem service impacts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 48, p. 608-623, 2015.

HENDI, Abdulmajeed H.; OSMAN, Abdalghaffar M.; KHAN, Ibrahim; SALEH, Tawfik A.; KANDIEL, Tarek A.; QAHTAN, Talal F.; HOSSAIN, Mohammad K. Visible Light-Driven Photoelectrocatalytic Water Splitting Using Z-Scheme Ag-Decorated MoS₂/RGO/NiWO₄ Heterostructure. **ACS Omega**, v. 5, p. 31644–31656, 2020.

HONGXING, Dong; QIUPING, Liu; YUEHUI, He. Preparation of nanoporous BiVO₄/TiO₂/Ti film through electrodeposition for photoelectrochemical water splitting. **Royal Society Open Science**, v. 5, p. 180728, 2018.

HOU, Huilin; WANG, Lin; GAO, Fengmei; YANG, Xianfeng; YANG, Weiyu. BiVO₄@TiO₂ core-shell hybrid mesoporous nanofibers towards efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. **Journal of Materials Chemistry C**, v.7, p. 7858-7864, 2019.

HOWARTH, Robert W.; JACOBSON, Mark Z. How green is blue hydrogen? **Energy Science & Engineering**, v. 9, p. 1676- 1687, 2021.

HRYCAK, B.; CZYLKOWSKI, D.; JASIŃSKI, M.; DORS, M.; MIZERACZYK, J. Hydrogen Production via Synthetic Biogas Reforming in Atmospheric-Pressure Microwave (915 MHz) Plasma at High Gas-Flow Output. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 39, p. 695–711, 2019.

IEA (2019) **The Future of Hydrogen**. International Energy Agency: Paris, France, 2019. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.

IEA (2019) **Hydrogen in Latin America**: From near-term opportunities to large-scale deployment. International Energy Agency: Paris, France, 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/hydrogen-in-latin-america>.

IEA (2022) **World Energy Outlook 2022**. International Energy Agency: Paris, France, 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>.

IRENA (2020), **Green Hydrogen: A guide to policy making**. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi ISBN: 978-92-9260-286-4.

JIANG, Wenchao; JIANG, Yi; TONG, Jing; ZHANG, Qian; LI, Siyuan; TONG, Haili; XIA, Lixin. Efficient photoelectrochemical water oxidation using a TiO₂ nanosphere-decorated BiVO₄ heterojunction photoanode. *RSC Advances*, v. 8, p. 41439-41444, 2018.

JITPUTTI, Jaturong; SUZUKI, Yoshikazu; YOSHIKAWA, Susumu. Synthesis of TiO₂ nanowires and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Catalysis Communications*, v. 9, p. 1265-1271, 2008.

KADOSH, Yanir; KORIN, Eli; BETTELHEIM, Armand. Room-temperature conversion of the photoelectrochemical oxidation of methane into electricity at nanostructured TiO₂. *Sustainable Energy Fuels*, v. 5, p. 127-134, 2021.

KALAIR, Anam; ABAS, Naeem; SALEEM, Muhammad Shoaib; KALAIR, Ali Raza; KHAN, Nasrullah. Role of energy storage systems in energy transition from fossil fuels to renewables. *Energy Storage*, v. 3, p. 135-162, 2021.

KALINCI, Yildiz; HEPBASLI, Arif; DINCER, Ibrahim. Techno-economic analysis of a stand-alone hybrid renewable energy system with hydrogen production and storage options. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, p. 7652-7664, 2015.

KALONGA, Given; KATETE, Rodrick S.; MUSONDA, Ededias; MWENYA, Richard; ZULU, Luke N. K.. Artificial Photosynthesis for Production of Hydrogen Gas for Fuel. *To Physics Journal*, v. 5, p. 138-151, 2020.

KALTSCHMITT, Martin; STREICHER, Wolfgang; WIESE, Andreas. **Renewable energy: technology, economics and environment**. 1 ed. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007. E-book. ISBN 978-3-642-08994-7. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/3-540-70949-5#about>. Acesso em: 24 ago. 2021.

KATZNER, Todd; JOHNSON, Jeff A.; EVANS, Darren M.; GARNER, Trenton W.J.; GOMPPER, Matthew; ALTWEGG, Res; BRANCH, Trevor A.; GORDON, Iain James; PETTORELLI, Nathalie. Challenges and opportunities for animal conservation from renewable energy development. *Animal Conservation Editorials*, v. 16, n. 4, p. 367-369, 2013.

KE, Jun; YOUNIS, M. Adnan; KONG, Yan; ZHOU, Hongru; LIU, Jie; LEI, Lecheng; HOU, Yang. Nanostructured Ternary Metal Tungstate-Based Photocatalysts for Environmental Purification and Solar Water Splitting: A Review. *Nano-Micro Letters*, v. 10, n. 69, 2018.

KIM, Sun Mi; LEE, Hyosun; PARK, Jeong Young. Charge Transport in Metal–Oxide Interfaces: Genesis and Detection of Hot Electron Flow and Its Role in Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Letters*, v. 145, p. 299–308, 2015.

KINKARTZ, Sabine. Alemanha aposta no hidrogênio verde, emergentes fornecem. DW, 2023. Disponível em: <https://www.dw.com/pt-br/alemanha-aposta-no-hidrog%C3%AAnio-verde-emergentes-fornecem/a-66355156?maca=pt-br-Whatsapp-sharing>.

KOVAČ, Ankica; PARANOS, Matej; MARCIUŠ, Doria. Hydrogen in energy transition: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, p. 10016-10035, 2021.

KUDO, Akihiko; MISEKI, Yugo. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 253–278, 2009.

KUMAR, Mahesh. Social, Economic, and Environmental Impacts of Renewable Energy Resources. In: OKEDU, Kenneth Eloghene; TAHOUR, Ahmed; WIND, Abdel Ghani Aissaou. **Solar Hybrid Renewable Energy System**. EBOOK (PDF) ISBN: 978-1-83880-372-8, 2020. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/70874>. Acesso em: 20 out. 2022.

KUMAR, Ravindra; KUMAR, Anil; PAL, Amit. Hydrogen Production from Biogas: Methods and Economic Analysis. **Research Square**, 2021.

KUMAR, Ravindra; KUMAR, Anil; PAL, Amit. Overview of hydrogen production from biogas reforming: Technological advancement. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, p. 34831-34855, 2022.

KUMAR, S. Shiva; LIM, Hankwon. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. **Energy Reports**, v. 8, p. 13793-13813, 2022.

KUMARAVEL, Vignesh; IMAM, Muhammad Danyal; BADRELDIN, Ahmed; CHAVA, Rama Krishna; DO, Jeong Yeon; KANG, Misook; ABDEL-WAHAB, Ahmed. Photocatalytic Hydrogen Production: Role of Sacrificial Reagents on the Activity of Oxide, Carbon, and Sulfide Catalysts. **Catalysts**, v. 9, p. 276-311, 2019.

KUNZ, Airton; STEINMETZ, Ricardo Luis Radis; AMARAL, André Cestonaro do. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2022. 1ª edição (2019). ISBN 978-65-88155-03-5. Disponível em: <https://sbera.org.br/novo/fundamentals-of-anaerobic-digestion-biogas-purification-use-and-treatment-of-digestate/>.

KUSMIEREK, Elzbieta. Semiconductor Electrode Materials Applied in Photoelectrocatalytic Wastewater Treatment — an Overview. **Catalysts**, v. 10, p. 439-488, 2020.

KUVAREGA, Alex T.; MAMBA, Bhekhe B. TiO₂-based Photocatalysis: Toward Visible LightResponsive Photocatalysts Through Doping and Fabrication of Carbon-based Nanocomposites. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 42, p. 295-346, 2016.

LARA, Daniela Mueller de; RICHTER, Marc François. HIDROGÊNIO VERDE: A FONTE DE ENERGIA DO FUTURO. **Novos Cadernos NAEA**, v. 26, n. 1, p. 413-436, 2023.

LEE, Jong-Sik; LEE, Young-In; SONG, Hanbok; JANG, Dae-Hwan; CHOA, Yong-Ho. Synthesis and characterization of TiO₂ nanowires with controlled porosity and microstructure using electrospinning method. **Current Applied Physics**, v. 11, p. S210-S214, 2011.

LEE, Mi Gyoung; KIM, Do Hong; SOHN, Woonbae; MOON, Cheon Woo; PARK, Hoonkee; LEE, Sanghan; JANG, Ho Won. Conformally coated BiVO₄ nanodots on porosity-controlled WO₃ nanorods as highly efficient type II heterojunction photoanodes for water oxidation. **Nano Energy**, v. 28, p. 260-260, 2016.

LEÓN, Andrea; REUQUEN, Patricia; GARÍN, Carolina; SEGURA, Rodrigo; VARGAS, Patricio; ZAPATA, Paula; ORIHUELA, Pedro A. FTIR and Raman Characterization of TiO₂ Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2-Methoxyestradiol. **Applied Sciences**, v. 7, p. 49-58, 2017.

LI, Chen; ZONG, Lanlan; LI, Qiuye; ZHANG, Jiwei; YANG, Jianjun; JIN, Zhensheng. Photocatalytic Oxidation of Propylene on Pd-Loaded Anatase TiO₂ Nanotubes Under Visible Light Irradiation. *Nanoscale Research Letters*, v. 11, n. 271, 2016.

LI, Fang; HUANG, Haibao; LI, Guisheng; LEUNG, Dennis Y. C. TiO₂ nanotube arrays modified with nanoparticles of platinum group metals (Pt, Pd, Ru): enhancement on photoelectrochemical performance. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 21, 2019.

LIANOS, Panagiotis. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 210, p. 235-254, 2017.

LIN, Xiang-Yu; LI, Jing-Yu; QI, Ming-Yu; TANG, Zi-Rong; XU, Yi-Jun. Methane conversion over artificial photocatalysis. **Catalysis Communications**, v. 159, p. 106346, 2021.

LINSEBIGLER, Amy L.; LU, Guangquan; YATES, John T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735–758, 1995.

LINCHO, João; DOMINGUES, Eva; MAZIERSKI, Pawel; MIODYŃSKA, Magdalena; KLIMCZUK, Tomasz; ZALESKA-MEDYNSKA, Adriana; MARTINS, Rui C.; GOMES, João. The role of noble metals in TiO₂ nanotubes for the abatement of parabens by photocatalysis, catalytic and photocatalytic ozonation. **Separation and Purification Technology**, v. 326, p. 124747, 2023.

LIU, Jia; ZHANG, Yinghua; HUANG, Zhian; BAI, Zhiming; GAO, Yukun. Photoelectrocatalytic Oxidation of Methane into Methanol over ZnO Nanowire Arrays Decorated with Plasmonic Au Nanoparticles. **Nano**, v.14, p. 1950017, 2019.

LIU, Jia; ZHANG, Ying-hua; HUANG, Zhi-an; BAI, Zhi-ming; GAO, Yu-kun. Photoelectrocatalytic oxidation of methane over three-dimensional ZnO/CdS/NiFe layered double hydroxide. **Chinese Journal of Engineering**, v. 43, p. 1064-1072, 2021.

LIU, Zhaoyue; ZHANG, Xintong; NISHIMOTO, Shunsuke; JIN, Ming; TRYK, Donald A.; MURAKAMI, Taketoshi; FUJISHIMA, Akira. Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays with Controllable Length for Photoelectrocatalytic Degradation of Phenol. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 1, p. 253-259, 2008.

LORA, Electo E. S.; VENTURINI, Osvaldo J. **Biocombustíveis**, v. 1, Rio de Janeiro: Interciência, 2012a.

LORA, Electo E. S.; VENTURINI, Osvaldo J. **Biocombustíveis**, v. 2, Rio de Janeiro: Interciência, 2012b.

LUNA, Ana L.; DRAGOE, Diana; WANG, Kunlei; BEAUNIER, Patricia; KOWALSKA, Ewa; OHTANI, Bunsho; URIBE, Daniel Bahena; VALENZUELA, Miguel A.; REMITA, Hynd; COLBEAU-JUSTIN, Christophe. Photocatalytic Hydrogen Evolution Using Ni–Pd/TiO₂: Correlation of Light Absorption, Charge-Carrier Dynamics, and Quantum Efficiency. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, p. 14302–14311, 2017.

LUO, Yu-Ran. **Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies**. 1 ed. CRC Press, Boca Raton, 2007. E-book. ISBN: 9780429128684. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781420007282/comprehensive-handbook-chemical-bond-energies-yu-ran-luo>. Acesso em: 19 set. 2021.

LUTTRELL, Tim; HALPEGAMAGE, Sandamali; TAO, Junguang; KRAMER, Alan; SUTTER, Eli; BATZILL, Matthias. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 4043, 2014.

MA, Jun; MAO, Keke; LOW, Jingxiang; WANG, Zihao; XI, Dawei; ZHANG, Wenqing; JU, Huanxin; QI, Zeming; LONG, Ran; WU, Xiaojun; SONG, Li; XIONG, Yujie. Efficient Photoelectrochemical Conversion of Methane into Ethylene Glycol by WO₃ Nanobar Arrays. **Angewandte Chemie**, v. 60, p. 9357-9362, 2021.

MANDAL, Harahari; SHYAMAL, Sanjib; HAJRA, Paramita; BERA, Aparajita; SARIKET, Debasis; KUNDU, Sukumar; BHATTACHARYA, Chinmoy. Development of ternary iron vanadium oxide semiconductors for their applications in Photoelectrochemical Water Oxidation. **RSC Advances**, v. 6, p. 4992-4999, 2016.

MANSILLA, Christine; BOURASSEAU, Cyril; CANY, Camille; GUINOT, Benjamin; DUGOU, Alain Le; LUCHESE, Paul. **Hydrogen Applications: Overview of the Key Economic Issues and Perspectives**. In: Hydrogen Supply Chain. Design, Deployment and Operation. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, cap. 7, p. 271-292, 2018.

MAO, Duolu; PENG, Jianhong; XIN, Zhiyuan; TIAN, Yuan; WU, Jiang; HU, Shuqing; LV, Yi; TIAN, Shaopeng; LING, Yunhan. Pd decorated TiO₂ nanotube array Schottky barrier diodes for efficient hydrogen sensing application. **Journal of Applied Physics**, v. 128, p. 124503-124513, 2020.

MAROUFMASHAT, Azadeh; FOWLER, Michael; KHAVAS, Sourena Sattari; ELKAMEL, Ali; ROSHANDEL, Ramin; HAJIMIRAGHA, Amir. Mixed integer linear programming based approach for optimal planning and operation of a smart urban energy network to support the hydrogen economy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 7700-7716, 2016.

MARTINS, Alysson Stefan; NUÑEZ, Luciana; LANZA, Marcos Roberto de Vasconcelos. Enhanced photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanotube array modified with WO₃ applied to the degradation of the endocrine disruptor propyl paraben. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 802, p. 33-39, 2017.

MAURYA, Rahul Kumar; TIRKEY, Sushma Rani; RAJAPITAMAHUNI, Soundarya; GHOSH, Arup; MISHRA, Sandhya. Recent Advances and Future Prospective of Biogas Production. In: HOSSEINI, Majid. **Advances in Feedstock Conversion Technologies for Alternative Fuels and Bioproducts**. Copyright, 2019. p. 159-178. ISBN 978-0-12-817937-6.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128179376000096>.

MEGÍA, Pedro J.; VIZCAÍNO, Arturo J.; CALLES, José A.; CARRERO, Alicia. Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review. **Energy Fuels**, v. 35, p. 16403–16415, 2021.

MEHMOOD, Adeel; CHAE, Sang Youn; PARK, Eun Duck. Photoelectrochemical Conversion of Methane into Value-Added Products. **Catalysts**, v. 11, p. 1387-1405, 2021.

MEHTAB, Amir; ALSHEHRI, Saad M.; AHMAD, Tokeer. Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Water Splitting by Porous g-C₃N₄ Nanosheets for Hydrogen Generation. **Applied Nano Materials**, v. 5, p. 12656–12665, 2022.

MOHALLEM, Nelcy Della Santana; VIANA, Marcelo Machado; de JESUS, Magnum Augusto Moraes Lopes; GOMES, Gustavo Henrique de Magalhães; LIMA, Luiz Fernando de Sousa; ALVES, Ellen Denise Lopes. Pure and Nanocomposite Thin Films Based on TiO₂ Prepared by Sol-Gel Process: Characterization and Applications. In: YANG, Dongfang. **Titanium Dioxide: Material for a Sustainable Environment**. 2018. E-book. ISBN: 978-1-78923-327-8. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/59520>. Acesso em: 07 out. 2021.

MOMA, John; BALOYI, Jeffrey. Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications. In: KHAN, Sher Bahadar. **Photocatalysts: Applications and Attributes**. 2018. E-book. ISBN: 978-1-78985-476-3. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/62303>. Acesso em: 14 set. 2021.

MOHAMMADI, Kyana; MOSHAI, Ahmad; AZIMZADEHIRANI, Maryam; POURBAKHSH, Zahra-Sadat. Photoelectrochemical activity of Ag loaded TiO₂ nanotube arrays produced by sequential chemical bath deposition for water splitting. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.30, p. 1878–1884, 2019.

MOR, Gopal K.; VARGHESE, Oomman K.; PAULOSE, Maggie; SHANKAR, Karthik; GRIMES, Craig A. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, p. 2011-2075, 2006.

MOSTAFAEIPOUR, Ali; KHAYYAMI, Mohammad; SEDAGHAT, Ahmad; MOHAMMADI, Kasra; SHAMSHIRBAND, Shahaboddin; SEHATI, Mohammad-Ali; GORAKIFARD, Ehsan. Evaluating the wind energy potential for hydrogen production: A case study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 6200-6210, 2016.

MOURA, Carlos Henrique Silva; SILVEIRA, José Luz; LAMAS, Wendell de Queiróz. Dynamic production, storage, and use of renewable hydrogen: A technical-economic-environmental analysis in the public transport system in São Paulo state, Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 31585-31598, 2020.

MOURA, Emily. **Investimentos em hidrogênio verde devem movimentar US\$ 12 trilhões**. Portal Hidrogênio Verde. Aliança Brasil-Alemanha, 2023. Disponível em:

<https://www.h2verdebrasil.com.br/noticia/investimentos-em-hidrogenio-verde-devem-movimentar-us-12-trilhoes/>. Acesso em: 24 ago. 2023.

MURADOV, N. Low-carbon production of hydrogen from fossil fuels. In: SUBRAMANI, Velu; BASILE, Angelo; VEZIROĞLU, T. Nejat. **Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Production and Purification**. Copyright, p. 489-522, 2015. ISBN: 978-1-78242-361-4. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9781782423614000170>. Acesso em: 22 out. 2022.

NALBANT, Yagmur; COLPAN, C.Ozgur. **An Overview of Hydrogen Production from Biogas**. In: UYAR, T. (eds) *Accelerating the Transition to a 100% Renewable Energy Era*. Lecture Notes in Energy, v. 74. Springer, 2020.

NASSER, Mohamed; MEGAHED, Tamer F.; OOKAWARA, Shinichi; HASSAN, Hamdy. A review of water electrolysis-based systems for hydrogen production using hybrid/solar/wind energy systems. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 86994-87018, 2022.

NAZIR, Muhammad Shahzad; ALI, Ziad M.; BILAL, Muhammad; SOHAIL, Hafiz M.; IQBAL, Hafiz M. N. Environmental impacts and risk factors of renewable energy paradigm—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 33516-33526, 2020.

NAZIR, Muhammad Shahzad; MAHDI Ali Jafer; BILAL, Muhammad; SOHAIL, Hafiz M.; ALI, Nisar; IQBAL Hafiz M. Environmental impact and pollution-related challenges of renewable wind energy paradigm – A review. **Science of The Total Environment**, v. 683, p. 436-444, 2019.

NETO, José O. Marques; BELLATO, Carlos R.; SOUZA, Carlos H. F. de; SILVA, Renê C. da; ROCHA, Pablo A. Synthesis, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activity of Iron Oxide/Carbon Nanotube/Ag-doped TiO₂ Nanocomposites. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 12, p. 2301-2312, 2017.

NGUYEN, Nhat Truong; ALTOMARE, Marco; YOOJEONG, Eun; SCHMUKI, Patrik. Efficient Photocatalytic H₂ Evolution: Controlled Dewetting-Dealloying to Fabricate Site-Selective High-Activity Nanoporous Au Particles on Highly Ordered TiO₂. **Nanotube Arrays**, v. 27, p. 3208–3215, 2015.

NIE, Xin; CHEN, Jiangyao; LI, Guiying; SHI, Huixian; ZHAO, Huijun; WONG, Po-Keung; AN, Taicheng. Synthesis and characterization of TiO₂ nanotube photoanode and its application in photoelectrocatalytic degradation of model environmental pharmaceuticals. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, p. 1488-1497, 2013.

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

NISHIMURA, Akira; TAKADA, Tomohiro; OHATA, Satoshi; KOLHE, Mohan Lal. Biogas Dry Reforming for Hydrogen through Membrane Reactor Utilizing Negative Pressure. **Fuels**, v.2, p. 194-209, 2021.

NOAA National Centers for Environmental Information, **State of the Climate: Global Climate Report for Annual 2020**, published online January 2021, retrieved on October 27, 2021 Disponível em <<https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/202013>> . Acesso em 27/10/2021.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OLIVOS-SUAREZ, Alma I.; SZÉCSÉNYI, Àgnes; HENSEN, Emiel J. M.; RUIZ-MARTINEZ, Javier; PIDKO, Evgeny A.; GASCON, Jorge. Strategies for the Direct Catalytic Valorization of Methane Using Heterogeneous Catalysis: Challenges and Opportunities. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 5, p. 2965–2981, 2016.

ONU - Organização das Nações Unidas. **Acordo de Paris sobre o Clima**. 11 de dezembro de 2015. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/88191-acordo-de-paris-sobre-o-clima>. Acesso em: 12 dez. 2022.

ONU - Organização das Nações Unidas. **Concentração de gases de efeito estufa atinge recorde**. 25 outubro 2021. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2021/10/1767782>. Acesso em: 13 dez. 2022.

ONU - Organização das Nações Unidas. **OMM confirma 2021 entre os sete anos mais quentes da história**. 19 janeiro de 2022. Disponível em <<https://news.un.org/pt/story/2022/01/1776892>> Acesso em: 13/12/2022. b

ORIMOLADE, Benjamin O.; AROTIBA, Omotayo A.. An Exfoliated Graphite-Bismuth Vanadate Composite Photoanode for the Photoelectrochemical Degradation of Acid Orange 7 Dye. **Electrocatalysis**, v. 10, p. 429–435, 2019.

OSMAN, Ahmed I.; MEHTA, Neha; ELGARAHY, Ahmed M.; HEFNY, Mahmoud; AL-HINAI, Amer; AL-MUHTASEB, Ala'a H.; ROONEY, David W.. Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, p. 153-188, 2022.

ÖZCAN, Levent; MUTLU, Turan; YURDAKAL, Sedat. Photoelectrocatalytic Degradation of Paraquat by Pt Loaded TiO₂ Nanotubes on Ti Anodes. **Materials**, v. 11, p. 1715-1733, 2018.

PARAMASIVAM, Indhumati; JHA, Himendra; LIU, Ning; SCHMUKI, Patrik. A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. **Small**, v. 8, p. 3073-103, 2012.

PARK, Jong Hyeok; PARK, O Ok; KIM, Sungwook. Photoelectrochemical water splitting at titanium dioxide nanotubes coated with tungsten trioxide. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 163106, 2006.

PARTHASARATHY, Prakash; NARAYANAN, K. Sheeba; Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review. **Renewable Energy**, v. 66, p. 570-579, 2014.

PERILLO, Patricia M.; RODRÍGUEZ, Daniel F. Formation of TiO₂ Nanopores by Anodization of Ti-Films. **Open Access Library Journal**, v. 1, n. 3, p. 1-9, 2014.

PERINI, João Angelo Lima; TAVELLA, Francesco; NETO, Elias Paiva Ferreira; ZANONI, Maria Valnice Boldrin; RIBEIRO, Sidney José Lima; GIUSI, Daniele; CENTI, Gabriele; PERATHONER, Siglinda; AMPELLI, Claudio. Role of nanostructure in the behaviour of BiVO₄-TiO₂ nanotube photoanodes for solar water splitting in relation to operational conditions. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 223, p. 110980-110992, 2021.

PHILO, D., EL-HOSAINY, H., LUO, S., HUANG, H., ICHIHARA, F., YE, J. Artificial Photosynthesis: Fundamentals, Challenges, and Strategies. In: WAKAYAMA, Y., ARIGA, K. (eds) **System-Materials Nanoarchitectonics**. NIMS Monographs. Springer, Tokyo, 2022.

PISAREK, Marcin; KĘDZIERZAWSKI, Piotr; ANDRZEJCZUK, Mariusz; HOŁDYŃSKI, Marcin; MIKOŁAJCZUK-ZYCHORA, Anna; BORODZIŃSKI, Andrzej; JANIK-CZACHOR, Maria. TiO₂ Nanotubes with Pt and Pd Nanoparticles as Catalysts for Electro-Oxidation of Formic Acid. **Materials**, v. 13, p. 1195-1212, 2020.

PLODINEC, Milivoj; GRČIĆ, Ivana; WILLINGER, Marc G.; HAMMUD, Adnan; HUANG, Xing; PANŽIĆ, Ivana; GAJOVIĆ, Andreja. Black TiO₂ nanotube arrays decorated with Ag nanoparticles for enhanced visible-light photocatalytic oxidation of salicylic acid. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 776, p. 883-896, 2019.

PNH₂ (2023). **Programa Nacional do Hidrogênio**. Plano de Trabalho Trienal 2023-2025, Ministério de Minas e Energia - MME. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/PlanodeTrabalhoTrienalPNH2.pdf>.

POLO, Annalisa; GRIGIONI, Ivan; DOZZI, Maria Vittoria; SELLI, Elena. Sensitizing effects of BiVO₄ and visible light induced production of highly reductive electrons in the TiO₂/BiVO₄ heterojunction. **Catalysis Today**, v. 340, p. 19-25, 2020.

Portal H2V (2023). **Brasil Pode Despontar Na Produção De Hidrogênio Verde – H2V – O “Combustível Do Futuro”**. Disponível em: <https://www.h2verdebrasil.com.br/noticia/brasil-pode-despontar-na-producao-de-hidrogenio-verde-h2v-o-combustivel-do-futuro/>.

PRADO, Thiago M.; CARRICO, Amanda; CINCOTTO, Fernando H.; FATIBELLO-FILHO, Orlando; MORAES, Fernando C. Bismuth vanadate/graphene quantum dot: A new nanocomposite for photoelectrochemical determination of dopamine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 285, p. 248-253, 2019.

PRAVEEN, P; VIRUTHAGIRI, G; MUGUNDAN, S; SHANMUGAM, N. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles – Synthesized via sol-gel route. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 117, p. 622-629, 2014.

QIN, Junling; CAO, Zhiguang; LI, Hui, SU, Zixue. Formation of anodic TiO₂ nanotube arrays with ultra-small pore size. **Surface and Coatings Technology**, v. 405, p. 126661, 2021.

QIN, Yuanhang; YANG, Hou-Hua; LV, Ren-Liang; WANG, Weiguo; WANG, Cun-wen. TiO₂ nanotube arrays supported Pd nanoparticles for ethanol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 106, p. 372-377, 2013.

RAHMAN, Kazi Hasibur; BISWAS, Sayari; KAR, Asit Kumar. Optical properties of titanium-di-oxide (TiO₂) prepared by hydrothermal method. **AIP Conference Proceedings**, v. 1953, 2018.

RAJESHWAR, Krishnan. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. In: Licht S. **Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry**, Encyclopedia of Electrochemistry, Weinheim: Wiley 2007; 6: 1-51. Disponível em: http://www.wiley-vch.de/bard/eoe/pdf/v06_1.pdf. Acesso em: 24 ago. 2021.

RENUKA, N. K.; NIKHILA M.P. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Titania nanotube. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences**, p. 85-90, 2016.

RESCH, Gustav; HELD, Anne; FABER, Thomas; PANZER, Christian; TORO, Felipe; HAAS, Reinhard. Potentials and prospects for renewable energies at global scale. **Energy Policy, Elsevier**, v. 36, n. 11, p. 4048-4056, 2008.

REUTERS, 2020. **Germany Ermarks \$10 billion for Hydrogen Expansion**. Reuters, 2020. Disponível em: <https://www.reuters.com/article/us-health-coronavirus-germany-stimulus-idUSKBN23B10L>. Acesso em: 24 ago. 2023.

RIBEIRO, Francisco Wirley Paulino; GROMBONI, Murilo Fernando; MARKEN, Frank; MASCARO, Lucia H. Photoelectrocatalytic properties of BiVO₄ prepared with different alcohol solvents. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 17380-17389, 2016.

SALAMEH, Ziyad. **Factors Promoting Renewable Energy Applications**. In: Renewable Energy System Design, p. 1-32, 2014.

SCARLAT, Nicolae; DALLEMAND, Jean-François; FAHL, Fernando. Biogas: Developments and perspectives in Europe. **Renewable Energy**, v. 129, p. 457-472, 2018.

SEMA (2023). **Hidrogênio Verde - Um novo caminho para o Rio Grande do Sul**. Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Infraestrutura, Porto Alegre, 2023. Disponível em: <https://www.sema.rs.gov.br/h2v>. Acesso em: 25 ago. 2023.

SGOBBI, Alessandra; NIJS, Wouter; MIGLIO, RoccoDe; CHIODI, Alessandro; GARGIULO, Maurizio; THIEL, Christian. How far away is hydrogen? Its role in the medium and long-term decarbonisation of the European energy system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 19-35, 2016.

SHADIDI, Behdad; NAJAFI, Gholamhassan; YUSAF, Talal. A Review of Hydrogen as a Fuel in Internal Combustion Engines. **Energies**, v. 14, p. 6209, 2021.

SHARIFI, Tayebbeh; MOHAMMADI, Tecush; MOMENI, Mohamad Mohsen; KUSIC, Hrvoje; ROKOVIC, Marijana Kraljic; BOZIC, Ana Loncaric; GHAYEB, Yousef. Influence of Photo-Deposited Pt and Pd onto Chromium Doped TiO₂ Nanotubes in Photo-

Electrochemical Water Splitting for Hydrogen Generation. **Catalysts**, v. 11, p. 212-227, 2021.

SHI, Xinjian; CHOI, Il Yong; ZHANG, Kan; KWON, Jeong; KIM, Dong Yeong; LEE, Ja Kyung; OH, Sang Ho; KIM, Jong Kyu; PARK, Jong Hyeok. Efficient photoelectrochemical hydrogen production from bismuth vanadate-decorated tungsten trioxide helix nanostructures. **Nature Communications**, v. 5, n. 4775, 2014.

SHTYKA, Oleksandr; CIESIELSKI, Radoslaw; KEDZIORA, Adam; MANIUKIEWICZ, W.; DUBKOV, Sergey; GROMOV, Dmitry; MANIECKI, Tomasz. Photocatalytic Reduction of CO₂ Over Me (Pt, Pd, Ni, Cu)/TiO₂ Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 63, p. 113-120, 2020.

SHU, Zhan; CAI, Yandi; JI, Jiawei; TANG, Changjin; YU, Shuohan; ZOU, Weixin; DONG, Lin. Pt Deposits on TiO₂ for Photocatalytic H₂ Evolution: Pt Is Not Only the Cocatalyst, but Also the Defect Repair Agent. **Catalysts**, v. 10, p. 1047-1059, 2020.

SOLTANI, Teyyebah; TAYYEBI, Ahmad; LEE, Byeong-Kyu. Efficient promotion of charge separation with reduced graphene oxide (rGO) in BiVO₄/rGO photoanode for greatly enhanced photoelectrochemical water splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 185, p. 325-332, 2018.

SONG, Hui; MENG, Xianguang; WANG, Zhou-jun; LIU, Huimin; YE, Jinhua. Solar-Energy-Mediated Methane Conversion. **Joule**, v. 3, p. 1606-1636, 2019.

STEINFELD, Aldo. Solar thermochemical production of hydrogen – a review. *Solar Energy*, v. 78, p. 603-615, 2005.

STÜLP, Simone; CARDOSO, Juliano C.; BRITO, Juliana Ferreira de; FLOR, Jader Barbosa S.; FREM, Regina Céla Galvão; SAYÃO, Fabiana Avoilo; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. An Artificial Photosynthesis System Based on Ti/TiO₂ Coated with Cu(II) Aspirinate Complex for CO₂ Reduction to Methanol. **Electrocatalysis**, v. 8, p. 279-287, 2017.

SUN, Lan; CAI, Jianhuai; WU, Qi; HUANG, Pan; SU, Yufeng; LIN, Changjian. N-doped TiO₂ nanotube array photoelectrode for visible-light-induced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities. **Electrochimica Acta**, v. 108, p. 525-531, 2013.

SUN, Yan; WANG, Guixin; YAN, Kangping. TiO₂ nanotubes for hydrogen generation by photocatalytic water splitting in a two-compartment photoelectrochemical cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 15502-15508, 2011.

TEETS, Thomas S.; NOCERA, Daniel G.. Photocatalytic hydrogen production. **Chemical Communications**, v. 47, p. 9268-9274, 2011.

TEFERRA, Demsew Mitiku; WUBU, Wondwosen. Biogas for Clean Energy. In: JEYAKUMAR, Rajesh Banu. **Anaerobic Digestion**. 2018. E-book. ISBN: 978-1-83881-850-0. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/62959>. Acesso em: 30 ago. 2021.

TAHIR, Muhammad; TAHIR, Beenish; AMIN, Nor Aishah Saidina; ALIAS, Hajar. Selective photocatalytic reduction of CO₂ by H₂O/H₂ to CH₄ and CH₃OH over Cu-promoted In₂O₃/TiO₂ nanocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 389, p. 46-55, 2016.

TIAN, Jing; ZHAO, Peng; ZHANG, Shasha; HUO, Guona; SUO, Zhaochen; YUE, Zhao; ZHANG, Shoumin; HUANG, Weiping; Zhu, Baolin. Platinum and Iridium Oxide Co-modified TiO₂ Nanotubes Array Based Photoelectrochemical Sensors for Glutathione. **Nanomaterials**, v. 10, p. 522-532, 2020.

TSUCHIYA, Hiroaki; MACAK, Jan M.; GHICOV, Andrei; RÄDER, Arlindo S.; TAVEIRA, Luciano; SCHMUKI, Patrik. Characterization of electronic properties of TiO₂ nanotube films. **Corrosion Science**, v. 49, p. 203-210, 2007.

TUNA, Celso Eduardo et al. Biogas steam reformer for hydrogen production: Evaluation of the reformer prototype and catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 2108-2120, 2018.

UYAR, Tanay Sıdkı; BEŞIKCI, Doğançan. Integration of hydrogen energy systems into renewable energy systems for better design of 100% renewable energy communities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 2453-2456, 2017.

VALENTIM, Ana Claudia S.; TAVARES, Maria Inês Bruno; da SILVA, Emerson Oliveira. Efeito da adição de TiO₂ nas propriedades térmicas e na cristalinidade do copolímero de etileno/acetato de vinila. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 255-259, 2014.

VILLA, Katherine; MURCIA-LÓPEZ, Sebastián; MORANTE, Joan Ramón; ANDREU, Teresa. An insight on the role of La in mesoporous WO₃ for the photocatalytic conversion of methane into methanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 30-36, 2016.

VITA, A.; ITALIANO, C.; PINO, L. Distributed H₂ production from bioalcohols and biomethane in conventional steam reforming units. **Prospects for Biofuels and Biohydrogen**, p. 279-320, 2017.

XU, Yin; ZANGARI, Giovanni. TiO₂ Nanotubes Architectures for Solar Energy Conversion. **Coatings**, v. 11, p. 931-954, 2021.

WALKER, Sean B.; MUKHERJEE, Ushnik; FOWLER, Michael; ELKAMEL, Ali. Benchmarking and selection of Power-to-Gas utilizing electrolytic hydrogen as an energy storage alternative. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 7717-7731, 2016.

WANG, Mingjie; SHEN, Shuling; LI, Long; TANG, Zhihong; YANG, Junhe. Effects of sacrificial reagents on photocatalytic hydrogen evolution over different photocatalysts. **Journal of Materials Science**, v. 52, p. 5155–5164, 2017.

WANG, Rui; BAI, Jing; LI, Yunpo; ZENG, Qingyi; LI, Jinhua; ZHOU, Baoxue. BiVO₄/TiO₂(N₂) Nanotubes Heterojunction Photoanode for Highly Efficient Photoelectrocatalytic Applications. **Nano-Micro Letters**, v. 9, n. 14, 2017.

WANG, Ruijing; LIU, Gaoxiang; KIM, Seong Keun; BOWEN, Kit H.; ZHANG, Xinxing. Gas-phase CO₂ activation with single electrons, metal atoms, clusters, and molecules. **Journal of Energy Chemistry**, v. 63, p. 130-137, 2021.

WU, Zhi; SU, Yufeng; YU, Jiangdong, XIAO, Wang; SUN, Lan; LIN, Changjian. Enhanced photoelectrocatalytic hydrogen production activity of SrTiO₃-TiO₂ hetero-nanoparticle modified TiO₂ nanotube arrays. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 9704-9712, 2015.

XIAO, Yanjun; QIAN, Yao; CHEN, Anqi; QIN, Tian; ZHANG, Fan; TANG, Hehua; QIUA, Zetian; LIN, Bo-Lin. An artificial photosynthetic system with CO₂-reducing solar-to-fuel efficiency exceeding 20%. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, p. 18310-18317, 2020.

XU, Guangqing; LIU, Haipeng; WANG, Jinwen; LV, Jun; ZHENG, Zhixiang; WU, Yucheng. Photoelectrochemical Performances and Potential Applications of TiO₂ Nanotube Arrays Modified with Ag and Pt Nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 121, p. 194-202, 2014.

XUE, Jinbo; ZHANG, Han; SHEN, Qianqian; ZHANG, Wenjin; GAO, Jiaqi; LI, Qi; LIU, Xuguang; JIA, Husheng. Enhanced photoelectrocatalytic hydrogen production performance of porous MoS₂/PPy/ZnO film under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, p. 35219-35229, 2021.

YANG, Jih-Sheng; WU, Jih-Jen. Low-potential driven fully-depleted BiVO₄/ZnO heterojunction nanodendrite array photoanodes for photoelectrochemical water splitting. **Nano Energy**, v. 32, p. 232-240, 2017.

YANG, Yang; AJMAL, Saira; ZHENG, Xiuqian; ZHANG, Liwu. Efficient nanomaterials for harvesting clean fuels from electrochemical and photoelectrochemical CO₂ reduction. **Sustainable Energy Fuels**, 2018,2, 510-537

YAO, Ye; LI, Kan; CHEN, Si; JIA, Jinping; WANG, Yalin; WANG, Haowei. Decolorization of Rhodamine B in a thin-film photoelectrocatalytic (PEC) reactor with slant-placed TiO₂ nanotubes electrode. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 29-35, 2012.

YILDIZ, İlhami. Fossil Fuels. **Comprehensive Energy Systems**, v. 1, p. 521-567, 2018.

YOSHIDA, Hisao; HIRAO, Kazuhisa; NISHIMOTO, Jun-ichi; SHIMURA, Katsuya; KATO, Satoru; ITOH, Hideaki; HATTORI, Tadashi. Hydrogen Production from Methane and Water on Platinum Loaded Titanium Oxide Photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 5542-5551, 2008.

YU, Jianguo; DAI, Gaopeng; HUANG, Baibiao. Fabrication and Characterization of Visible-Light-Driven Plasmonic Photocatalyst Ag/AgCl/TiO₂ Nanotube Arrays. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 37, p. 16394-16401, 2009.

YU, Linhui; LI, Danzhen. Photocatalytic methane conversion coupled with hydrogen evolution from water over Pd/TiO₂. **Catalysis Science Technology**, v.7, p. 635-640, 2017.

YU, Linhui; SHAO, Yu; LI, Danzhen. Direct combination of hydrogen evolution from water and methane conversion in a photocatalytic system over Pt/TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 216-223, 2017.

YU, Qiaonan; LI, Guoqiang; ZHANG, Feng. Enhanced photocatalytic activity and charge transfer of a $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ nanostructured composite. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, p. 5333-5338, 2019.

YUE, Meiling; LAMBERT, Hugo; PAHON, Elodie; ROCHE, Robin; JEMEI, Samir; HISSEL, Daniel. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 146, p. 111180, 2021.

YULIATI, Leny; YOSHIDA, Hisao. Photocatalytic conversion of methane. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 1592-1602, 2008.

YURDAKAL, Sedat; ÇETINKAYA, Sıdıka; ÖZCAN, Levent; GÖK, Özer; PALMISANO, Leonardo. Partial photoelectrocatalytic oxidation of 3-pyridinemethanol by Pt, Au and Pd loaded TiO_2 nanotubes on Ti plate. **Catalysis Today**, v. 380, p. 248-258, 2021.

ZENG, Qingyi; LI, Jinhua; BAI, Jing; LI, Xuejin; XIA, Ligang; ZHOU, Baoxue. Preparation of vertically aligned WO_3 nanoplate array films based on peroxotungstate reduction reaction and their excellent photoelectrocatalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 388-396, 2017.

ZHAN, Chang-Guo; NICHOLS, Jeffrey A.; DIXON, David A. Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 20, p. 4184-4195, 2003.

ZHANG, Fan; ZHAO, Pengcheng; NIU, Meng; MADDY, Jon. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 14535-14552, 2016.

ZHANG, Li; PAN, Nengqian; LIN, Shiwei. Influence of Pt deposition on water-splitting hydrogen generation by highly-ordered TiO_2 nanotube arrays. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 13474-13480, 2014.

ZHANG, Liping; JARONIEC, Mietek. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 2-17, 2018.

ZHANG, Qin-Hui; HAN, Wen-Dong; HONG, Yi-Juan; YU, Jian-Guo. Photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O on Pt-loaded TiO_2 catalyst. **Catalysis Today**, v. 148, p. 335-340, 2009.

ZHANG, Yanwei; YING, Zhi; ZHOU, Junhu; LIU, Jianzhong; WANG, Zhihua; CEN, Kefa. Electrolysis of the Bunsen Reaction and Properties of the Membrane in the Sulfur-Iodine Thermochemical Cycle. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 13581-13588, 2014.

ZHAO, Xiaoyu; ZHU, Yuxiang; WANG, Yanfei; ZHU, Liang; YANG, Libin; SHA, Zuoliang. Influence of Anodic Oxidation Parameters of TiO_2 Nanotube Arrays on

Morphology and Photocatalytic Performance. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 1-10, 2015.

ZHAO, Yang.; CHANG, Wenkai.; HUANG, Zhiding.; FENG, Xugen.; MA, Lin.; QI, Xiaoxia.; LI, Zenghe. Enhanced removal of toxic Cr(VI) in tannery wastewater by photoelectrocatalysis with synthetic TiO₂ hollow spheres. **Applied Surface Science**, v. 405, p. 102-110, 2017.

ZHAO, Yunxia; CHEN, Jiabin; CAI, Wei; BU, Yunfei; HUANG, Qiong; TAO, Tao; LU, Jiangang. CuO-decorated dual-phase TiO₂ microspheres with enhanced activity for photocatalytic CO₂ reduction in liquid–solid regime. **Chemical Physics Letters**, v. 725, p. 66-74, 2019.

ZHOU, Wencai; QIU, Xueying; JIANG, Yuheng; FAN, Yingying; WEI, Shilei; HAN, Dongxue; NIU, Li; TANG, Zhiyong. Highly selective aerobic oxidation of methane to methanol over gold decorated zinc oxide via photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, p. 13277-13284, 2020.

ZHU, Baolin; LI, Kairong; WANG, Shurong; ZHANG, Shoumin; WU, Shihua; HUANG, Weiping. Influences of the H₂PtCl₆ solution's pH on the photocatalytic activities of platinum-loaded TiO₂ nanotubes. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 29, p. 1408-1411, 2008.

ZUBEN, Theodora W. Von; MOREIRA, Daniel E. B.; GERMSCHEIDT, Rafael L.; YOSHIMURA, Rafael G.; DORRETTO, Daniel S.; ARAUJO, Ana B. S. de; SALLES Jr., Ailton G.; BONACIN, Juliano A.. Is Hydrogen Indispensable for a Sustainable World? A Review of H₂ Applications and Perspectives for the Next Years. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 8, p. 824-843, 2022.

ANEXOS

A seguir, são apresentados os artigos publicados referente à realização desta pesquisa.

ANEXO A - Artigo 1:

Laís Bresciani, Simone Stülp. Photoelectrocatalytic conversion of biomethane and biogas to hydrogen over a nanostructured Ti/TiO₂ semiconductor. International Journal of Energy Research, v. 46, p. 24332-24342, 2022.

RESEARCH ARTICLE

INTERNATIONAL JOURNAL OF
ENERGY RESEARCH WILEY

Photoelectrocatalytic conversion of biomethane and biogas to hydrogen over a nanostructured Ti/TiO₂ semiconductor

Laís Bresciani | Simone Stülp

Center for Exact and Technological Sciences, University of Vale do Taquari Univates, Lajeado, Rio Grande do Sul, Brazil

Correspondence

Simone Stülp, Center for Exact and Technological Sciences, University of Vale do Taquari - Univates, Av. Avelino Talini, 171, Bairro Unifacknoversitário, Lajeado, Rio Grande do Sul 95914-014, Brazil. Email: stulp@univates.br

Funding information

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Grant/Award Number: 313694/2019-2; Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior; Instituto Nacional de Tecnologias Alternativas para Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de Contaminantes Emergentes e Radioativos (INCT-DATREM)

Summary

This work describes the synthesis of Ti/TiO₂ nanotubes by anodic oxidation of a Ti plate, followed by calcination in a muffle furnace, and their application in the photoelectrocatalytic conversion of biomethane and biogas to hydrogen. Morphological and compositional analysis confirmed that TiO₂ nanotubes were formed on the Ti plate, with internal diameter of approximately 41.7 nm, tube wall thickness of 10 nm, and length of approximately 2.4 μm. Electrochemical characterization demonstrated photoactivity of the Ti/TiO₂ in the photoelectrocatalytic reactions, with lower recombination of e⁻/h⁺ pairs in the presence of methane. The maximum values obtained for the conversion of biomethane and biogas using the Ti/TiO₂ nanotubes during 5 h of photoelectrocatalysis were 516.5 and 333.9 mmol of H₂ respectively. Investigation was made of the effects of parameters such as the applied potential and time on the photoelectrocatalytic conversion of CH₄ to H₂.

ANEXO 2 - Artigo 2:

Laís Bresciani, Simone Stülp. Electrochemical Deposition of Pt and Pd on TiO₂ Nanotubes for Application in the Photoelectrocatalytic Conversion of Biomethane and Biogas for Hydrogen Generation. **Electrocatalysis**, 2023. <https://doi.org/10.1007/s12678-023-00854-7>

Electrocatalysis
<https://doi.org/10.1007/s12678-023-00854-7>

RESEARCH



Electrochemical Deposition of Pt and Pd on TiO₂ Nanotubes for Application in the Photoelectrocatalytic Conversion of Biomethane and Biogas for Hydrogen Generation

Laís Bresciani¹ · Simone Stülp¹

Accepted: 2 November 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2023

Abstract

The photoelectrocatalytic conversion of biomethane/biogas using semiconductor materials is a promising method for production of green H₂, the fuel of the future. In this work, TiO₂ nanotubes (TiO₂NTs) prepared by electrochemical anodization were modified with Pt and Pd nanoparticles by electrochemical deposition using cyclic voltammetry, producing TiO₂NTs/Pt and TiO₂NTs/Pd catalysts, respectively. Evaluation of the morphology, composition, and crystallinity of the materials employed scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and X-ray diffraction. The photoactivities of the electrodes were studied using linear scanning voltammetry, chronoamperometry, and electrochemical impedance spectroscopy. The introduction of Pt and Pd on the TiO₂NTs resulted in electrodes that presented excellent photogenerated charge separation and transfer properties. In the presence of methane, the current densities obtained increased further, by around 2.23- and 2.95-fold for the TiO₂NTs/Pt and TiO₂NTs/Pd electrodes, respectively, compared to the pure TiO₂NTs, confirming the capacity of CH₄ to act as a hole scavenger. The maximum amounts of H₂ obtained from the photoelectrocatalytic conversion of methane were 120.7, 304.7, and 393 mmol.cm⁻² for the TiO₂NTs, TiO₂NTs/Pt, and TiO₂NTs/Pd electrodes, respectively, clearly showing the positive contribution of the metallic nanoparticles electrodeposited on the TiO₂NTs surface. A lower amount of H₂ was produced in the photoelectrocatalytic conversion of biogas, with the possible occurrence of additional reactions, such as the reduction of CO₂.