



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Suellen Battiston

**Produção de Biogás: Dessulfurização por Microaeração e Purificação com Hidrogênio
Exógeno por Eletrólise da Água**

Florianópolis

2024

Suellen Battiston

**Produção de Biogás: Dessulfurização por Microaeração e Purificação com Hidrogênio
Exógeno por Eletrólise da Água**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Coorientadores: Prof. Dr. Fabrício Luiz Faita
Prof. Dr. Odorico Konrad

Florianópolis

2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Battiston, Suellen

Produção de Biogás: Dessulfurização por Microaeração e Purificação com Hidrogênio Exógeno por Eletrólise da Água / Suellen Battiston ; orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado, coorientador, Fabrício Luiz Faíta, coorientador, Odorico Konrad, 2024.

117 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. biogás. 3. hidrogênio exógeno. 4. purificação. 5. materiais ferroelétricos. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco. II. Faíta, Fabrício Luiz. III. Konrad, Odorico IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Suellen Battiston

**Produção de Biogás: Dessulfurização por Microaeração e Purificação com Hidrogênio
Exógeno por Eletrólise da Água**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 07 de maio de 2024,
pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. João Inácio Soletti, Dr.
Universidade Federal de Alagoas

Prof. Luiz Fernando Belchior Ribeiro, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Karina Luzia Andrade, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado
adequado para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr.
Orientador(a)

Florianópolis, 2024

Por todo amor e suporte nessa jornada, dedico este trabalho ao meu amor, meus familiares, amigos e professores que sempre me apoiaram e incentivaram incondicionalmente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar força para superar as dificuldades durante esta trajetória. Agradeço ao meu companheiro Agustin, que sempre esteve ao meu lado, me encorajando a não desistir, me dando suporte diário e por compreender minha dedicação a este projeto de pesquisa, obrigada por ter tornado tudo isso mais leve. Agradeço à minha família por sempre estarem presentes, me apoiando e incentivando quando mais precisei, em especial a minha mãe, por todo o amor incondicional e todo suporte emocional ao longo desses anos. Gratidão é o meu sentimento para com todos vocês, porque vocês foram essenciais em todas as minhas conquistas e superações. Agradeço ao meu orientador, Prof. Ricardo Machado, por ter aceitado supervisionar meu trabalho, pela oportunidade de ingressar no doutorado, pelos ensinamentos e confiança, e por acreditar em minha trajetória. Aos meus coorientadores, Prof. Fabricio Faita e Prof. Odorico Konrad, por toda dedicação, paciência, auxílio, aprendizado e parceria, agradeço pelos ensinamentos, orientações, colaboração e conselhos dados. Vocês foram essenciais para meu desenvolvimento profissional. Um agradecimento especial a minha amiga, que mesmo longe, acompanhou de perto o desenvolvimento dessa tese e foi fundamental nos momentos decisivos que me fizeram continuar nesse caminho, acreditando que no final tudo isso seria possível. Aos meus colegas e amigos de trabalho na COMERC pela compreensão, sempre estiveram presentes com palavras de incentivo e força, vocês também fazem parte da minha jornada neste momento da minha vida. Muito obrigado aos meus colegas e amigos do laboratório do Centro de Pesquisa em Energias e Tecnologias (CPETS) da Univates e do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados da UFRGS pela amizade, conhecimento e conquistas compartilhadas. Por fim, às pessoas com quem convivi ao longo destes anos, que me incentivaram e impactaram a minha formação acadêmica e profissional.

“A idade da pedra não terminou por falta de pedras e a idade do petróleo terminará muito antes do fim do petróleo”
(Zaki Yamani).

RESUMO

A produção de energia atualmente, em sua maior parte, advém de combustíveis fósseis, a utilização de fontes não renováveis, além de serem limitadas, implicam na liberação de toneladas de gás carbônico, que está diretamente relacionado com o aquecimento global. Nesse contexto, a geração de biogás surge como uma alternativa de energia limpa e uma das ferramentas mais discutida nos últimos anos para emissões negativas de carbono. A utilização do biogás é bastante versátil e novas alternativas para aproveitamento do biogás precisam ser exploradas estrategicamente para consolidar o seu potencial e significado de geração de energia. Nessa linha, o biometano, maior constituinte do biogás, pode se tornar um fornecedor e transportador de hidrogênio. Entretanto, as impurezas no biogás são um problema significativo afetando seu desempenho, sendo as duas principais impurezas o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio. Assim, a purificação do biogás com hidrogênio exógeno é promissora numa perspectiva de longo prazo, aumentando o teor de metano do biogás por meio da conversão do gás carbônico. Além disso, o hidrogênio utilizado seria uma forma de armazenar e transportar a energia excedente proveniente de usinas intermitentes. Dessa forma, o presente estudo trabalhou com a purificação do biogás, avaliando desde o processo de dessulfurização por microaeração em plantas reais até o aumento do teor de biometano por meio da adição de hidrogênio exógeno. Com pequenas quantidades de ar ambiente adicionados aos biorreatores com capacidade volumétrica de 4000 m³ cada foi possível obter uma eficiência de 99,5% de remoção do sulfeto de hidrogênio, sem redução significativa do teor final de metano. A adição de hidrogênio exógeno, avaliada em escala laboratorial, também contribuiu com a purificação do biogás, aumentando o teor de metano em torno de 11% a 16% nos reatores que receberam hidrogênio. Para o fornecimento do hidrogênio aos biorreatores, avaliou-se o potencial das células fotoeletroquímicas, as quais vêm ganhando espaço na medida em que estudos são conduzidos para aumentar a eficiência da conversão. Para tanto, nesse estudo sintetizou-se os materiais ferroelétricos KNbO₃ e KBNNO com diferentes teores de dopagem, com objetivo de investigar as propriedades do grupo perovskita e avaliar a contribuição desses nas estruturas híbridas para formação de fotocátodos. Assim, em termos de desenvolvimento tecnológico esse trabalho contribuiu no campo das energias limpas, em especial o hidrogênio e o biogás, como alternativas para a transição energética.

Palavras-Chave: biogás, purificação, hidrogênio exógeno, dessulfurização, microaeração, materiais ferroelétricos, células fotoeletroquímicas.

ABSTRACT

Currently, most part of energy comes from fossil fuels and the use of non-renewable sources implies the release of tons of CO₂, which is related to the global warming. In this context, biogas emerges as a clean energy alternative and one of the most discussed paths in recent years for negative carbon emissions. Biogas has great versatility and can be use in different ways, but new alternatives need to be strategically explored to consolidate biogas potential. For instance, biomethane, the largest constituent of biogas, can become a supplier and transporter of H₂. Based on that, one of the greatest challenges is to increase the biogas value by removing its impurities, once they are a significant problem affecting its performance. The main impurities of biogas are carbon dioxide and hydrogen sulfide. In this context, the biogas upgrading with exogenous hydrogen is promising in a long-term perspective, increasing the methane content in biogas through the conversion of CO₂. Moreover, the hydrogen used could be a way to store and transport the energy from intermittent power plants. Therefore, this work aims to evaluate the biogas production by monitoring the desulfurization process using microaeration technique in a real plant and to study in lab scale the biogas upgrading by adding exogenous hydrogen. To monitor the desulfurization process, small amounts of ambient air were added to bioreactors with a volumetric capacity of 4000 m³ each, it was possible to obtain a 99.5% hydrogen sulfide removal efficiency, without a significant reduction in the final methane content. The addition of exogenous hydrogen, evaluated on a laboratory scale, also contributed to the purification of biogas, increasing the methane content by around 11% to 16% in the reactors that received hydrogen. Furthermore, the present study evaluates the potential supply of hydrogen by photoelectrochemical cells, process that is receiving attention in literature and more studies are being developed to increase the efficiency of the conversion. To this end, in this study the ferroelectric materials KNbO₃ and KBNNO were synthesized with different doping levels, with the aim of investigating the properties of the perovskite group and evaluating their contribution to hybrid structures for the formation of photocathodes. Thus, in terms of technological development, this work aims to contribute to the field of clean energy, especially hydrogen and biogas, as alternatives to the energy transition.

Keywords: biogas, biogas upgrading, exogenous hydrogen, desulfurization, microaeration, ferroelectric materials, photoelectrochemical cells.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Matriz Energética Mundial 2021	16
Figura 2 - Diagrama esquemático da purificação do biogás utilizando Hidrogênio exógeno..	19
Figura 3 – Estrutura da Tese.....	21
Figura 4 - Etapas da Digestão Anaeróbica	23
Figura 5 - Representação esquemática da planta de biogás.....	28
Figura 6 - Representação Gráfica de todos os dados coletados durante o período de monitoramento.....	30
Figura 7 - Histograma dos dados coletados da composição do gás: CH ₄ , CO ₂ , H ₂ , O ₂ e H ₂ S.	31
Figura 8 - A) Representação esquemática dos reatores B) Foto dos reatores em operação a 37°C	45
Figura 9 - A) Sistema Automatizado de Medição de Biogás (SAMB) B) Advanced Gasmeter C) seringa calibrada da marca Fortuna Germany	46
Figura 10 - Produção acumulativa do biogás e percentual de metano ao longo do período de incubação.....	47
Figura 11 - A) Percentual de metano ao longo do período analisado B) Dados do pH ao longo do período analisado C) Produção diária de biogás ao longo do período analisado.	48
Figura 12 - Percentual de metano e dióxido de carbono ao longo do período analisado	53
Figura 13 - Volume diário de biogás produzido ao longo do período analisado.....	54
Figura 14 - Bandas de energia para materiais metálicos, semicondutores e isolantes.	57
Figura 15 - Ilustração de uma célula fotoeletroquímica formada por eletrodo semicondutor tipo p.....	59
Figura 16 - Diagrama de bandas de energia para o Cu ₂ O nas condições padrões de pH 0 e temperatura 25°C (298K). Os potenciais de reações químicas de interesse estão representados por linhas horizontais pontilhadas. A abreviação NHE significa normal hydrogen electrode utilizado como referência padrão em reações eletroquímicas.	62
Figura 17 - Orientação dos domínios num ciclo de histerese ferroelétrica:	66
Figura 18 - Cella unitária de uma estrutura tipo perovskita e visualizada a partir dos octaedros BO ₆	68
Figura 19 - Representação esquemática das câmeras toroidais e da célula de reação.....	78
Figura 20 - Fluxograma do processo para síntese e processamento do KNbO ₃ e KBNNNO.....	79
Figura 21 - A) difratogramas S0 (KNbO ₃), S1, S2 e S3 (KBNNNO); B difratogramas S0 e S1 calcinadas em diferentes temperaturas 1000°C/1100°C/1300°C; C difratogramas S0 submetidas	

a diferentes condições de pressão e temperatura; D difratogramas S3 submetidas a diferentes condições de pressão e temperatura.....	82
Figura 22 - Padrões de difração medido e a representação de cada um dos três polimorfos do KNbO ₃	85
Figura 23 - A) difratogramas S0 e S1 calcinadas em diferentes temperaturas 1000°C/1100°C/1300°C; B) difratogramas S0 submetidas a diferentes condições de pressão e temperatura; C) difratogramas S3 submetidas a diferentes condições de pressão e temperatura.	86
Figura 24 - A) espectros Raman para as amostras S0, S1, S2 e S3; B) espectros Raman para as amostras com variação na temperatura de calcinação; C) espectros Raman para as amostras submetidas a alta pressão.....	94
Figura 25 - Espectros Raman para as amostras S0 e S3 submetidas a alta pressão e temperatura de 1300°C.	96
Figura 26 - Espectros de absorção das amostras e valores do band gap com regressão linear com extrapolação da região linear para $(F(R) \times (hv))^2$ para o eixo de energia.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo estatístico dos 310 dados coletados durante o período monitorado	29
Tabela 2 - Resumo comparativo dos principais estudos reportados com a adição de hidrogênio exógeno no biogás	37
Tabela 3 - Características do Inóculo e Substrato utilizados no processo.....	44
Tabela 4 - Condições de operação dos reatores.....	45
Tabela 5 - Dados da análise de Cromatografia Gasosa	53
Tabela 6 - Dados dos Sólidos Totais e Voláteis dos Reatores.....	55
Tabela 7 - Band gap das soluções sólidas com KNbO_3 relatados na literatura.....	73
Tabela 8 - Condição de processamento de cada amostra	79
Tabela 9 - Resultado da Análise de Rietveld de cada amostra processada	90
Tabela 10 - Valores do band gap das amostras sintetizadas.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLA

<i>ABPE</i>	<i>applied-bias-photon-to-current</i>
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i>
CB	Banda de Condução
CPETS	Centro de Pesquisa em Energias e Tecnologias
RHE	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
LFFS	Laboratório de Filmes Finos e Superfícies
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEC	Células Fotoeletroquímicas
SF	Sólidos Fixos
SOB	Bactérias Oxidantes de Sulfeto
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
VB	Banda de Valência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	16
1.2	OBJETIVOS DA PESQUISA	20
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
1.4	ESTRUTURA DA TESE.....	21
2	MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DE UMA PLANTA DE BIOGÁS COM PROCESSO DE DESSULFURIZAÇÃO POR MICROAERAÇÃO	22
2.1	INTRODUÇÃO	22
2.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
2.2.1	<i>Configuração da Planta de Biogás.....</i>	<i>27</i>
2.2.2	<i>Laboratório Móvel</i>	<i>28</i>
2.2.3	<i>Análise Estatística.....</i>	<i>29</i>
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
2.3.1	<i>Monitoramento em Tempo Real da Composição do Biogás</i>	<i>29</i>
2.4	CONCLUSÃO	32
3	PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS COM HIDROGÊNIO EXÓGENO	34
3.1	INTRODUÇÃO	34
3.1.1	<i>Fornecimento Direto de Hidrogênio Exógeno para Purificação do Biogás</i>	<i>35</i>
3.1.2	<i>Condições Operacionais do Biorreator</i>	<i>38</i>
3.1.2.1	<i>Substrato</i>	<i>38</i>
3.1.2.2	<i>Sólidos Totais e Sólidos Voláteis.....</i>	<i>40</i>
3.1.2.3	<i>Temperatura.....</i>	<i>41</i>
3.1.2.4	<i>Agitação</i>	<i>41</i>
3.1.2.5	<i>Condições do pH.....</i>	<i>42</i>
3.2	MATERIAS E MÉTODOS	43
3.2.1	<i>Inóculo e Matéria-prima.....</i>	<i>43</i>
3.2.2	<i>Configuração experimental.....</i>	<i>44</i>
3.2.3	<i>Métodos Analíticos.....</i>	<i>45</i>
3.3	DISCUSSÃO E RESULTADOS	46
3.3.1	<i>Substrato Vinhaça.....</i>	<i>47</i>
3.3.2	<i>Substrato Dejetos Suínos</i>	<i>50</i>
3.4	CONCLUSÃO	55

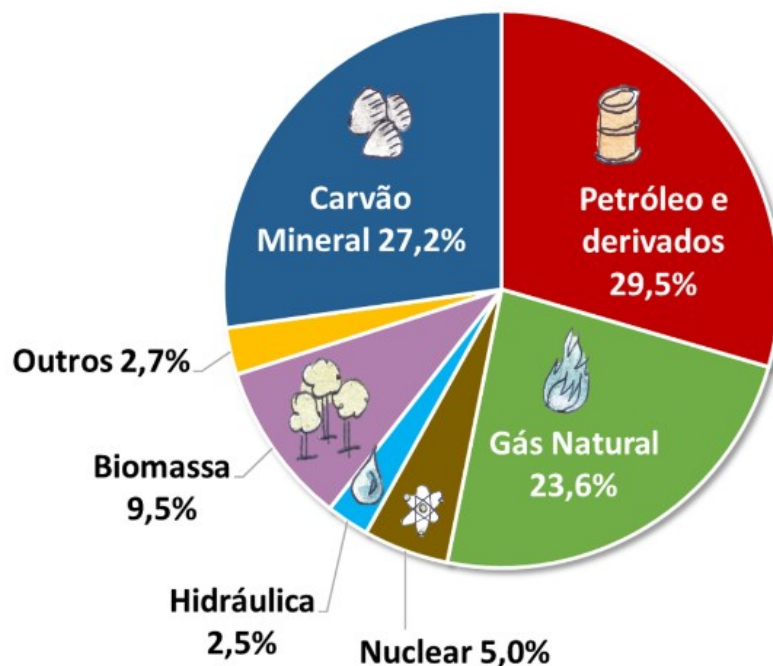
4 MATERIAIS FERROELÉTRICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA ELETRÓLISE DA ÁGUA.....	56
4.1 INTRODUÇÃO	56
4.1.1 <i>Propriedade dos Semicondutores</i>	56
4.1.2 <i>Produção Fotoeletroquímica de H₂</i>	57
4.1.3 <i>Fotoeletrodos</i>	60
4.1.4 <i>Materiais Ferroelétricos</i>	64
4.1.4.1 <i>Fundamentos e propriedades físicas</i>	64
4.1.4.2 <i>Estrutura Perovskita</i>	67
4.1.4.3 <i>Estruturas Binárias de Perovskita com outros semicondutores</i>	73
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	76
4.2.1 <i>Síntese</i>	77
4.2.2 <i>Alta Pressão</i>	77
4.2.3 <i>Fluxograma</i>	78
4.2.4 <i>Caracterização do Material</i>	80
4.2.4.1 <i>Difração de Raios X e Método de Rietveld</i>	80
4.2.4.2 <i>Espectroscopia Raman</i>	80
4.2.4.3 <i>Espectroscopia na região do UV-Vis na forma de pó</i>	81
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
4.3.1 <i>Análise DRX</i>	82
4.3.2 <i>Análise Raman</i>	93
4.3.3 <i>Propriedade Óptica</i>	96
4.4 CONCLUSÃO	99
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
5.1 CONCLUSÕES	101
5.2 RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	102

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1 MOTIVAÇÃO

A demanda energética mundial vem crescendo dia após dia, o desenvolvimento de novas tecnologias e a industrialização demandam cada vez mais processos energéticos. Pontos esses que trazem a tona as questões do crescimento sustentável e do progresso econômico. A produção de energia atualmente, em sua maior parte, advém de combustíveis fósseis tais como carvão, petróleo e gás natural. Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE) a matriz energética mundial é composta, principalmente, por fontes não renováveis, conforme pode ser observado na Figura 1. As fontes renováveis como solar, eólica, biomassa e energia hidráulica representam apenas 14,7% da matriz energética mundial (EPE/IEA, 2023). A utilização de fontes não renováveis, além de serem limitadas, implicam na liberação de toneladas de dióxido de carbono (CO₂), que está diretamente relacionado com o efeito estufa.

Figura 1- Matriz Energética Mundial 2021



Fonte: adaptado de EPE/IEA, 2023

Nesse contexto, a geração de biogás surge como uma alternativa de energia limpa e uma das ferramentas mais discutida nos últimos anos para emissões negativas de carbono, sendo capaz de capturar, armazenar e reutilizar o carbono (FARGHALI et al., 2022). Globalmente, o potencial de geração de energia a partir das matérias-primas disponíveis pode corresponder a aproximadamente 6-9% da energia consumida ou 23-32% do carvão consumido globalmente (FARGHALI et al., 2022). Apesar de todo esse potencial, a capacidade instalada das usinas no mundo que utilizam biogás para produzir eletricidade atingiu apenas 21,5GW em 2022, correspondendo a 0,63% de todas as tecnologias de energia renovável, com a Alemanha, os EUA, o Reino Unido e a China tendo a maior capacidade instalada (IRENA, 2023). Atualmente, conforme relatado na literatura (AZIZI et al., 2022; BECKER et al., 2022), faltam informações sobre o gerenciamento adequado das plantas e o tratamento do biogás, como, por exemplo, o processo de dessulfurização, o que pode intimidar o desenvolvimento dessas operações.

A utilização do biogás é bastante versátil podendo ser utilizado para gerar energia elétrica, para gerar energia térmica em processos de cogeração ou ainda como combustível em veículos (FARGHALI et al., 2022). Embora existam vários tipos de aplicações, novas alternativas de biogás precisam ser exploradas estrategicamente para consolidar o seu potencial e significado de geração de energia, uma possibilidade promissora é obter H_2 a partir do biogás. Nessa linha, o biometano, maior constituinte do biogás, pode se tornar um fornecedor e transportador de H_2 (BRESCIANI; STÜLP, 2022).

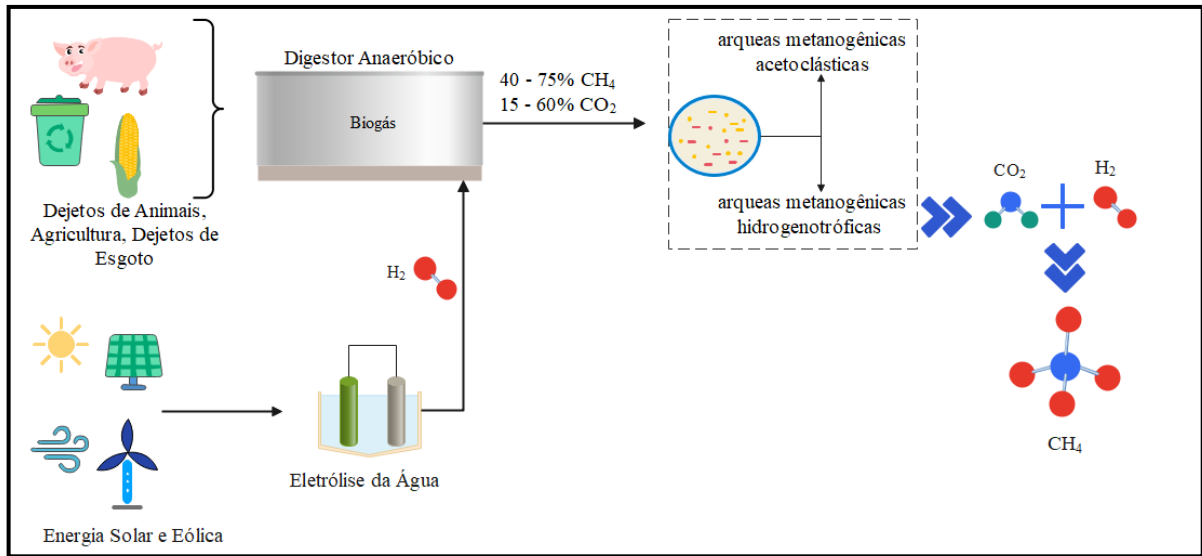
O Hidrogênio (H_2) tem alta capacidade energética, com a maior quantidade de energia por unidade de massa do que qualquer outra substância conhecida (121.000kJ/kg) (ALVES et al., 2013). Para a produção do hidrogênio existem diversas alternativas via eletrólise utilizando eletricidade renovável, eletrólise utilizando energia nuclear, fotoeletrólise ou ainda por meio da pirólise do Metano (CH_4), a partir de hidrocarbonetos (principalmente gás natural) com a reforma a vapor do CH_4 , oxidação parcial ou ainda reforma autotérmica (PRATO-GARCIA; ROBAYO-AVENDAÑO; VASQUEZ-MEDRANO, 2023). Porém, para ser considerado verdadeiramente sustentável, o hidrogênio deve ser produzido a partir de fontes renováveis e evitar a liberação de grandes quantidades de gases de efeito estufa, o que é o caso dos processos convencionais de produção do H_2 , como ocorre com a reforma a vapor do gás natural (BRESCIANI; STÜLP, 2022). No entanto, a produção do hidrogênio utilizando gás natural é uma tecnologia madura e já possui toda uma infraestrutura disponível (PRATO-GARCIA; ROBAYO-AVENDAÑO; VASQUEZ-MEDRANO, 2023). Nesse cenário, o

biometano derivado do biogás é uma alternativa para a produção do H_2 , acelerando a sua produção e podendo ser uma solução imediata na corrida da transição energética.

Entretanto, as impurezas no biogás são um problema significativo afetando seu desempenho, sendo as duas principais impurezas o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio (PRATO-GARCIA; ROBAYO-AVENDAÑO; VASQUEZ-MEDRANO, 2023). O sulfeto de hidrogênio é frequentemente a causa da corrosão dos equipamentos, bem como, sua presença pode provocar danos à saúde (FARGHALI et al., 2022). Além do mais, a presença de dióxido de carbono no biogás produzido é outro grande desafio, a injeção do biogás bruto contendo impurezas na tubulação de gás diminui o poder calorífico do biogás devido à presença do dióxido de carbono (FARGHALI et al., 2022). Depois que o dióxido de carbono e outras impurezas, como água e sulfeto de hidrogênio, são removidos, o gás residual é identificado como biometano, que possui propriedades semelhantes ao gás natural purificado.

A purificação do biogás pode ser realizada por tecnologias físico-química (adsorção de gás) ou tecnologia biológica (conversão de gás) (SUN et al., 2022). As abordagens biológicas são consideradas uma das formas mais promissoras de purificar o biogás. Nessa linha, os processos quimioautotróficos usam dióxido de carbono como fonte de energia para a produção de metano (SUN et al., 2022). A purificação quimioautotrófica do biogás, Figura 2, utiliza as metanogênicas hidrogenotróficas, que são microrganismos funcionais que usam hidrogênio como doador de elétrons para converter dióxido de carbono em metano (ADNAN et al., 2019; LAI et al., 2021; SUN et al., 2022). Assim, a purificação do biogás com hidrogênio exógeno é promissora numa perspectiva de longo prazo, considerando que o custo de H_2 proveniente da eletrólise da água (alimentada por energia eólica e/ou solar) está diminuindo consistentemente (LAI et al., 2021). Além disso, outras formas para o fornecimento desse hidrogênio podem ser estudadas como as células fotoeletroquímicas, que também vem ganhando espaço na medida em que estudos são conduzidos no sentido de melhorar a eficiência da conversão (TASLEEM; TAHIR, 2020). Contudo, as baixas eficiências e degradação ainda são problemas que requerem investigação a fim de tornar as células fotoeletroquímicas economicamente competitivas para produção de H_2 (TASLEEM; TAHIR, 2020).

Figura 2 - Diagrama esquemático da purificação do biogás utilizando Hidrogênio exógeno.



Fonte: Adaptado de LAI et al., (2021)

Dessa forma, o hidrogênio utilizado para purificação do biogás seria uma forma de armazenar a energia solar ou excedente de eletricidade proveniente de usinas intermitentes, objetivando aproveitar ao máximo as fontes disponíveis, as quais são difíceis de controlar a oferta e demanda (LAI et al., 2021). A conversão de energia solar e eólica em H₂ ou a própria geração de H₂ a partir de células fotoeletroquímicas é atraente, uma vez que o H₂ é uma energia limpa que pode ser derivada diretamente da eletrolise da água. No entanto, em termos de armazenamento o H₂ tem uma densidade energética muito baixa, o que dificulta o seu armazenamento e a sua utilização como combustível para transportes. Em comparação volumétrica, o CH₄ tem um conteúdo energético notavelmente mais elevado e conta com infraestrutura existentes para armazenamento (rede de gás natural), tendo aplicações extensas e consolidadas (LAI et al., 2021). Assim, as tecnologias de purificação do biogás quimioautotróficos assistido por H₂ têm excelente potencial para converter energia intermitente (eólica, solar e biogás bruto) em vetores de energia estáveis (biometano) que podem ser facilmente armazenados, contribuindo para o desenvolvimento de uma economia sustentável (LAI et al., 2021).

Os benefícios econômicos e energéticos de aplicações práticas e comerciais são o foco da atenção. A transformação do biogás bruto em biometano por meio da reação de dióxido de carbono e hidrogênio é mais cara do que simplesmente remoção de dióxido de carbono, porque os custos de armazenamento e transporte de hidrogênio são maiores (SUN et al., 2022).

Conforme já mencionado, atualmente o hidrogênio usado para purificação do biogás é produzido principalmente por eletrólise da água, transferindo a energia elétrica para o metano. Este tipo de processo pode compensar parte dos custos de armazenamento e transporte de hidrogênio, simplificando o processo de armazenamento de energia, e resolvendo o problema técnico da baixa densidade de energia do biogás (SUN et al., 2022). Além disso, a redução dos preços da produção de energia, bem como a aumento potencial nos preços da biomassa e do gás natural em relação aos preços da eletricidade também indicam que a valorização do biogás hidrogenado (SUN et al., 2022).

1.2 OBJETIVOS DA PESQUISA

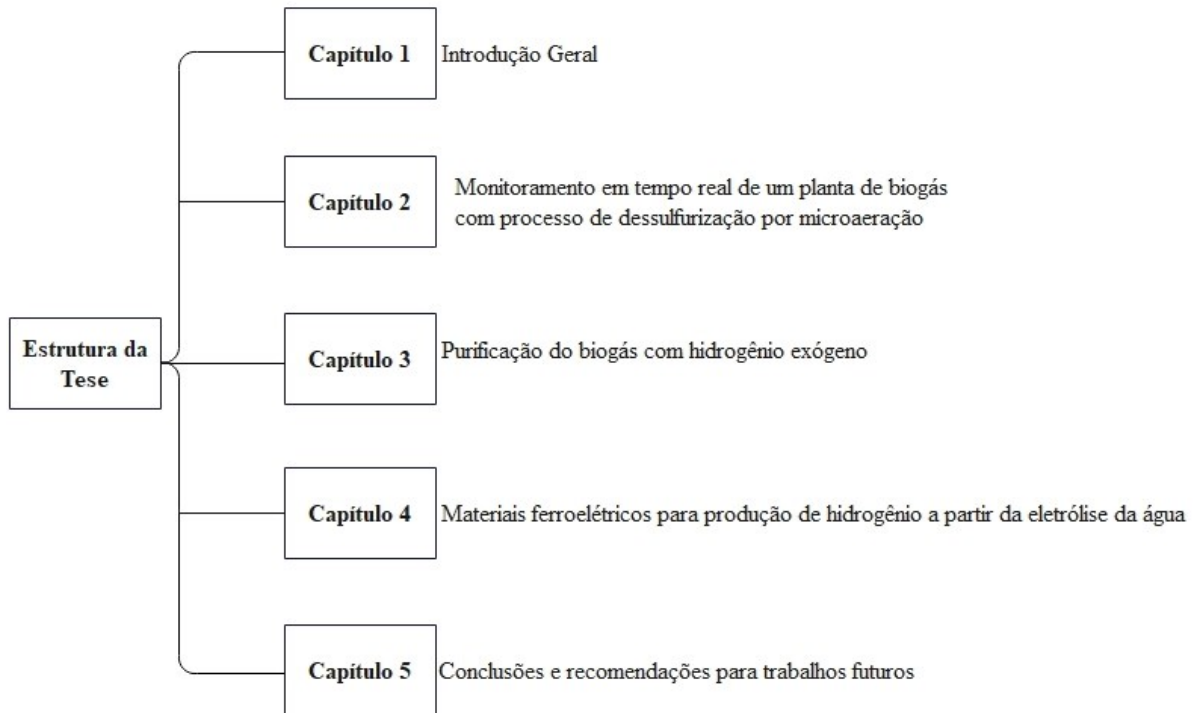
Aumentar o teor de metano do biogás por meio da adição de hidrogênio exógeno, avaliando todas as etapas do processo, desde a dessulfurização até o fornecimento do hidrogênio por meio de células fotoeletroquímicas.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Monitorar a composição e qualidade do biogás ao longo do tempo em escala real para verificar a eficiência do processo de dessulfurização por microaeração;
- b) Aumentar o teor de biometano do biogás por meio da adição de hidrogênio exógeno em escala laboratorial;
- c) Determinar os melhores parâmetros para a adição do hidrogênio no processo de produção biogás;
- d) Sintetizar os materiais KNbO_3 e KBNNNO para avaliação das características desses na formação de fotocados com a heteroestrutura semicondutores/ferroelétrico para as células fotoeletroquímicas;
- e) Avaliar as condições de síntese dos materiais focos desse trabalho e investigar o comportamento desses sob alta pressão;
- f) Realizar a caracterização dos materiais obtidos para verificar modificações estruturais que impactem nas propriedades ferroelétricas e no band gap.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

Figura 3 – Estrutura da Tese



2 MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DE UMA PLANTA DE BIOGÁS COM PROCESSO DE DESSULFURIZAÇÃO POR MICROAERAÇÃO

O capítulo 2 tem como objetivo fornecer ao leitor uma visão geral do processo de produção do biogás em escala real. Os dados apresentados nesse capítulo foram obtidos a partir do monitoramento dos reatores referentes à qualidade do biogás e ao processo de dessulfurização por microaeração. O capítulo está dividido em uma introdução do processo de produção do biogás, seguido por uma apresentação da planta e da metodologia do monitoramento e, por fim, os resultados obtidos e as conclusões. Nesse capítulo estão relatados dados parciais do processo de dessulfurização, os dados completos do processo estão em publicação conforme artigo publicado pelo grupo.

2.1 INTRODUÇÃO

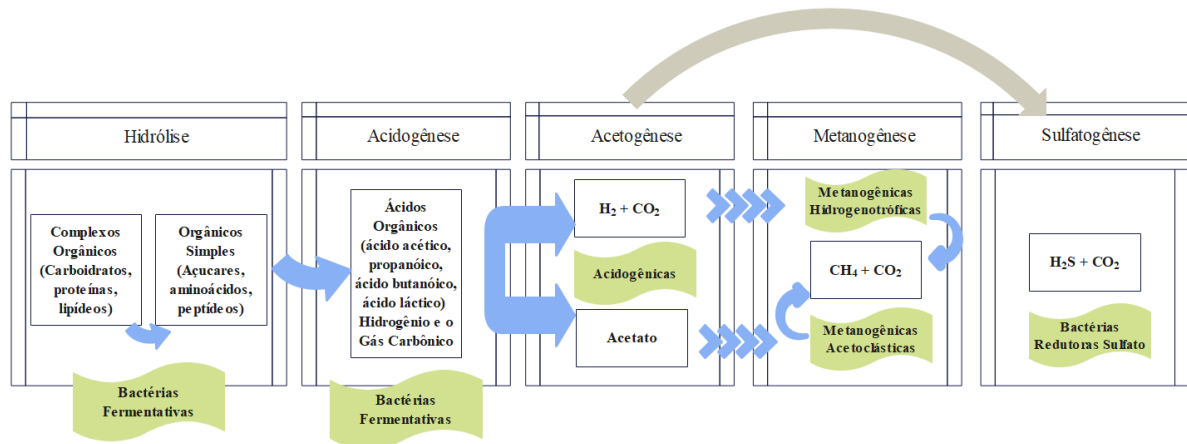
2.1.1 Etapas do Processo Metabólico da Produção do Biogás

A digestão anaeróbica é um processo metabólico complexo e para o biogás ser produzido, a partir de materiais orgânicos, são necessários diferentes grupos de microrganismos que atuam juntamente com uma série de fatores, como, por exemplo: pH, temperatura e tipo de substrato (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014), todos esses fatores afetam a composição do biogás produzido. O processo pode ser dividido em quatro fases, sendo: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014). Na Figura 4 tem-se uma representação esquemática das etapas do processo de digestão anaeróbica, ou seja, a conversão da matéria orgânica em gases.

A primeira etapa é a hidrólise, nessa etapa o material orgânico de alta massa molecular é quebrado em substâncias orgânicas mais simples para que os microrganismos consigam se alimentar delas. As bactérias hidrolíticas disponíveis no biodigestor segregam enzimas que rompem, por exemplo, as moléculas de proteína e as transformam em aminoácidos ou os álcoois e graxas em ácidos graxos (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; JINGURA; KAMUSOKO, 2017; KARLSSON et al., 2014). A velocidade de degradação é dependente da característica do substrato envolvido, sendo de poucas horas para carboidratos e alguns dias para proteínas e lipídios (JINGURA; KAMUSOKO, 2017). Quando a matéria orgânica presente é complexa e de difícil degradação, a hidrólise tem grande importância na velocidade global de

degradação, podendo ser considerada como etapa limitante da velocidade da digestão anaeróbia (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014).

Figura 4 - Etapas da Digestão Anaeróbica

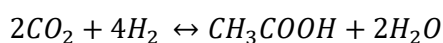


Fonte: adaptado de AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, (2019)

A segunda etapa do processo de digestão é a acidogênese. Nessa etapa, os componentes menores derivados da ruptura de moléculas grandes na hidrólise continuam a ser quebrado em moléculas sempre menores por diferentes bactérias anaeróbias, sendo degradados na fase acidogênica a ácidos orgânicos de cadeia curta (ex. ácidos butírico, propionico e acético), álcoois, óxidos de nitrogênio, sulfeto de hidrogênio, hidrogênio e dióxido de carbono (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; JINGURA; KAMUSOKO, 2017; KARLSSON et al., 2014). A acidogênese ajuda a reduzir a carga orgânica dos substratos e, conseqüentemente, reduzir a demanda de oxigênio no ambiente. Portanto, a acidogênese é uma etapa fundamental na biodigestão anaeróbia e influencia diretamente a eficiência e a qualidade da produção de biogás. A pressão parcial de hidrogênio durante o processo poderá afetar diretamente o estado de oxidação dos produtos. Se for muito elevada, resultarão em produtos com maior quantidade de carbono. Vale destacar que as bactérias acidogênicas se desenvolvem mais rapidamente do que as arqueas metanogênica, assim o controle das características físico-químicas do sistema é determinante para o equilíbrio do processo (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014).

A terceira etapa da digestão anaeróbia é considerada crítica ao processo, sendo conduzida por um grupo de bactérias denominadas acetogênicas. Nesta etapa, pela oxidação anaeróbias, moléculas rompidas durante as fases anteriores rompem-se em moléculas ainda menores, ácidos com apenas um ou dois átomos de carbono (fórmico e acético), com a

concomitante produção de hidrogênio e dióxido de carbono (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014). As bactérias homoacetogênicas regem o equilíbrio da direção da reação de consumo de hidrogênio e gás carbônico para produção de acetado (Equação 1). Nessa etapa é necessário que haja boa interação entre os microrganismos produtores de metano, para que a formação de ácidos de cadeia curta seja termodinamicamente favorável, esta deve ocorrer associada ao consumo de hidrogênio gasoso pelas arqueas metanogênicas (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014). A sintonia entre organismos dos grupos microbianos distintos possibilita que ambos apresentem crescimento, assegurando a viabilidade de produção de acetato a partir de ácidos orgânicos (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014).



Equação 1

Na última etapa, também conhecida como metanogênese, tem-se a fase de formação de metano, a metanogênese, ocorre em condições estritamente anaeróbias. Deste modo, o carbono contido na biomassa é convertido a dióxido de carbono e metano através da ação das arqueas metanogênicas (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014). Muitos autores relatam a colaboração de 70/30% na produção de metano entre as arqueas metanogênicas acetoclásticas/hidrogenotróficas (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). Os microrganismos metanogênicos são mais sensíveis a interferências do que os microrganismos que atuaram em fases anteriores da digestão anaeróbia. Assim, às perturbações de alterações como, por exemplo, no pH podem impactar na atividade principalmente das arqueas metanogênicas acetoclásticas que são mais sensíveis até que as arqueas metanogênicas hidrogenotróficas (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014).

Outro ponto de atenção é em relação à concentração de hidrogênio no meio que deve ser balanceada, pois os microrganismos metanogênicos necessitam de hidrogênio para produção de metano (arqueas metanogênicas hidrogenotróficas) (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). Por outro lado, a pressão parcial de hidrogênio deve ser baixa suficiente (10^{-4} a 10^{-6} bar) para que as bactérias acetogênicas não sejam inibidas pelo excesso de hidrogênio, paralisando a produção de ácidos de cadeia curta (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

No início de um biodigestor, os microrganismos adicionados devem ter tempo para se adaptar ao substrato, pois tanto estes quanto o meio ambiente onde estão inseridos são diferentes do ambiente original, sendo importante os organismos poderem se adaptar ao processo para que a estabilidade seja obtida. Durante o período de adaptação, os microrganismos presentes no

inóculo devem apresentar capacidade de sobreviver no novo ambiente, para que possam crescer (KARLSSON et al., 2014). Embora os microrganismos que são fornecidos no inóculo desempenham um papel no processo, quanto mais semelhantes forem as características do inóculo em comparação ao tipo de substrato adicionado ao biodigestor, mais rapidamente iniciará o processo de biodigestão. Para que haja um processo que inicie rapidamente e de forma segura, é bom que, desde o início, se tenha uma comunidade microbiana estabelecida, adaptada a um substrato semelhante. Uma maneira de conseguir isso é iniciando o processo de biodigestão a partir de um processo que já está em funcionamento, ou seja, que utiliza um substrato semelhante (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014).

2.1.2 Processo de Dessulfurização do Biogás por Microaeração

O produto sulfeto de hidrogênio (H_2S) pode ser formado durante o processo de digestão anaeróbica através da degradação de compostos orgânicos contendo enxofre, resultando na geração associada de H_2S juntamente com o biometano (OKORO; SUN, 2019). Porém, concentrações elevadas de H_2S no biogás são indesejáveis, uma vez que há consequências negativas para a saúde humana, por exemplo, quando inaladas têm o potencial de causar edema pulmonar além de afetarem a durabilidade dos equipamentos, pois a utilização de biogás contendo H_2S leva à corrosão dos motores e à rápida degradação do óleo lubrificante do motor (TANG et al., 2004). Outro ponto é em relação à formação de dióxido de enxofre (SO_2) durante a combustão do biogás contendo H_2S . O SO_2 é um precursor da formação de chuva ácida responsável por diversos impactos negativos ao meio ambiente, como a destruição da vegetação agrícola e a poluição do ambiente aquático circundante. Também é possível a formação de H_2SO_4 , que é um ácido fortemente corrosivo que pode ser formado quando o H_2S reage com a água, levando a efeitos corrosivos nos equipamentos (TANG et al., 2004).

Assim, a dessulfurização do biogás é necessária e muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas nesta área para superar este problema. Portanto, é necessário, com estratégias adequadas, garantir que o teor de H_2S no biogás seja minimizado, limitando assim a ocorrência dos efeitos negativos discutidos acima (TANG et al., 2004). Uma alternativa à dessulfurização é a microaeração *in-situ*, como o nome indica, esta tecnologia limita a formação de H_2S através da aeração do digestor. Este método é considerado altamente eficiente, uma vez que estudos anteriores (GIORDANO et al., 2019; JENÍČEK et al., 2017; KOBAYASHI et al., 2012) relataram a possibilidade de alcançar eficiências de remoção de H_2S superiores a 99% quando operado em escala laboratorial.

Os principais benefícios da remoção de sulfeto por microaeração são a capacidade de remover sulfeto dentro do reator anaeróbico sem a necessidade de construir uma nova unidade de dessulfurização separada e sem produtos químicos adicionais. A aplicação das condições de microaeração é um método simples, altamente eficiente e estável para remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás (JENÍČEK et al., 2017). A microaeração consiste na dosagem de quantidades muito pequenas de oxigênio em um espaço superior do digestor anaeróbico, convertendo H_2S em enxofre elementar, sulfato ou tiosulfato (HUERTAS et al., 2020; KRAYZELOVA et al., 2015). Durante a microaeração, o oxigênio é transportado por bactérias oxidantes de sulfeto, responsáveis por oxidar o sulfeto em enxofre elementar em baixas concentrações de oxigênio. Assim, a bioconversão mais importantes envolvidas na remoção de sulfeto aeróbico pode ser observada na Equação 2 (KRAYZELOVA et al., 2015).



Sob condições limitantes de oxigênio (microaeróbica), o enxofre é o principal produto final da oxidação do sulfeto (de acordo com a Equação 2). Teoricamente, 0,5 mol O_2 /mol S^{-2} são necessários para a oxidação do sulfeto em enxofre elementar (KRAYZELOVA et al., 2015). As bactérias oxidantes de sulfeto (SOB) são o principal grupo envolvido na oxidação de sulfeto em condições microaeróbicas. SOBs foram encontrados quase exclusivamente no espaço superior dos reatores ou na interfase gás-líquido, sugerindo que a oxidação do sulfeto ocorre lá (KRAYZELOVA et al., 2015). Tanto a concentração total de sulfeto no efluente quanto a concentração de sulfeto de hidrogênio no biogás podem ser significativamente diminuídas com este processo (POKORNA-KRAYZELOVA et al., 2018).

No entanto, conforme relatado por Azizi et. al (2022) e Becker et. al (2022) falta uma revisão abrangente de estudos piloto e em escala real de dessulfurização de biogás por meio de microaeração, a maioria desses experimentos foi realizada em escala de laboratório e apenas alguns foram em escala real (BECKER et al., 2022). Outra carência da tecnologia do biogás é a expertise e manutenção desses reatores em escala real (BECKER et al., 2022), apenas 700.000 usinas de biogás estão operando em todo o mundo (ARCHANA et al., 2024). A falta de gestão adequada e de modelos de negócios apropriados pode resultar no fracasso dos projetos de biogás (ARCHANA et al., 2024). Portanto, a viabilidade econômica e de expansão dessas técnicas precisa ser mais estudada, uma vez que há necessidade de relatórios de monitoramento e controle dos sistemas das usinas de biogás.

Conseqüentemente, o objetivo deste capítulo é fornecer uma visão sobre o processo de produção de biogás e técnicas de microaeração e dessulfurização *in-situ*, analisando a composição do biogás em tempo real a partir de biodigestores na Fazenda Confinamento, Brasil. Para esse capítulo, o processo foi monitorado durante 90 dias e os parâmetros de medição, analisados a cada 3 horas, foram vazão de biogás (m^3/h) e composição qualitativa do gás CH_4 (% Vol.), CO_2 (% Vol.), O_2 (% Vol.), H_2S (ppm) e H_2 (ppm).

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

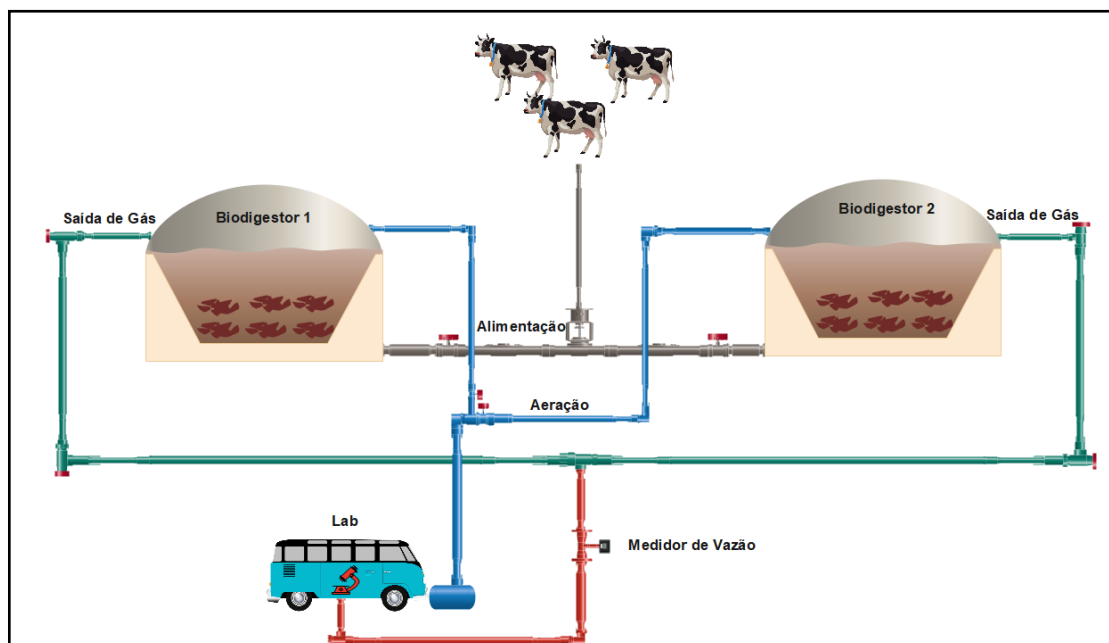
O monitoramento do processo de biogás foi realizado na planta de biogás da Fazenda Confinamento em parceria com o Centro de Pesquisa em Energias e Tecnologias (CPETS) da Univates.

2.2.1 Configuração da Planta de Biogás

Um sistema de digestão em escala real foi construído utilizando polietileno de alta densidade (PEAD) na Fazenda Confinamento, Paraná, Brasil. Conforme apresentado na Figura 5, o sistema possui dois biodigestores com capacidade volumétrica total cada um de 4000m^3 de volume líquido e espaço superior de 1000m^3 de biogás cada um. Os reatores foram carregados diariamente com uma média de 180m^3 de esterco provenientes de 1.500 bovinos da Fazenda Confinamento em Marilena, Paraná, Brasil. Os ST (sólidos totais) e SV (sólidos voláteis) não foram controlados diariamente uma vez que era um processo em escala real e esses parâmetros dependiam das condições de operação da fazenda e das condições climáticas diárias. Com base no substrato para o processo de biogás os teores médios de ST (sólidos totais) e SV (sólidos voláteis) foram de 1,58% e 1,17%, respectivamente. O ST, SV foram medidos de acordo com os métodos padrão (APHA, 1998).

A planta, mostrada esquematicamente na Figura 5, é composta por dois biodigestores. O biogás armazenado na parte superior dos biodigestores é utilizado no gerador de acordo com a necessidade do processo agrícola. A planta possui um equipamento de dessulfurização de biogás (AwiDesulf), um ponto de coleta para análise da composição do biogás (Awiflex) e um controle de vazão (Awiflow).

Figura 5 - Representação esquemática da planta de biogás



Fonte: autor

2.2.2 Laboratório Móvel

Ao sair do digestor e antes de entrar no gerador, o biogás foi analisado quanto a CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2 e H_2S utilizando um laboratório móvel. O laboratório móvel está localizado dentro de um veículo Volkswagen Kombi com um conjunto de sensores para análise da composição do biogás instalados em um painel elétrico. O equipamento é desenvolvido pela empresa Awite.

O laboratório móvel é composto por equipamentos de vazão (Awiflow), equipamento de qualidade (Awiflex) e de dessulfurização de biogás (AwiDesulf). Com essas tecnologias é possível monitorar, controlar e avaliar o processo de produção de biogás em biodigestores em grande escala. O Awiflow faz a leitura da vazão (m^3/h) de biogás no biodigestor e o A Awiflex analisa a composição do biogás (Metano - CH_4 ; Dióxido de Carbono - CO_2 ; Oxigênio - O_2 ; Sulfeto de Hidrogênio - H_2S ; e Hidrogênio - H_2). A avaliação da composição e vazão do biogás foi realizada com analisadores de gases da marca Awite. Os sensores do laboratório são CH_4 (0-100%), CO_2 (0-100%), O_2 (0-25%), H_2 (0 -2.000 ppm) e H_2S (0-5.000 ppm). A análise leva aproximadamente 10 minutos, utiliza 3 litros de gás e apresenta resultados para os 5 componentes descritos. O equipamento possui alta resistência devido à composição do biogás, que pode conter compostos corrosivos.

A microaeração do biogás foi realizada utilizando o dessulfurizador do biogás (AwiDesulf). Conforme mostrado na Figura 5, o ar ambiente foi dosado no espaço superior. De

acordo com a literatura, dosar ar no *headspace* é mais eficiente quando comparado à fase líquida, uma vez que no *headspace* o oxigênio pode reagir diretamente com o sulfeto de hidrogênio gasoso (KRAYZELOVA et al., 2015). A vazão de ar manteve-se estável com média de 40L/min dosados nos dois biodigestores, em torno de 20L/min cada.

A análise da composição e vazão do biogás ocorreu durante 90 dias. Para esse período, foram coletadas as leituras para análise a cada 3 horas, totalizando 310 medidas.

2.2.3 Análise Estatística

O software Statistica 13 foi utilizado para análise básicas de estatísticas, com apresentação no formato de histograma para representar dados da composição do biogás.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse tópico serão apresentados os resultados dos dados coletados durante o processo de monitoramento da produção do biogás.

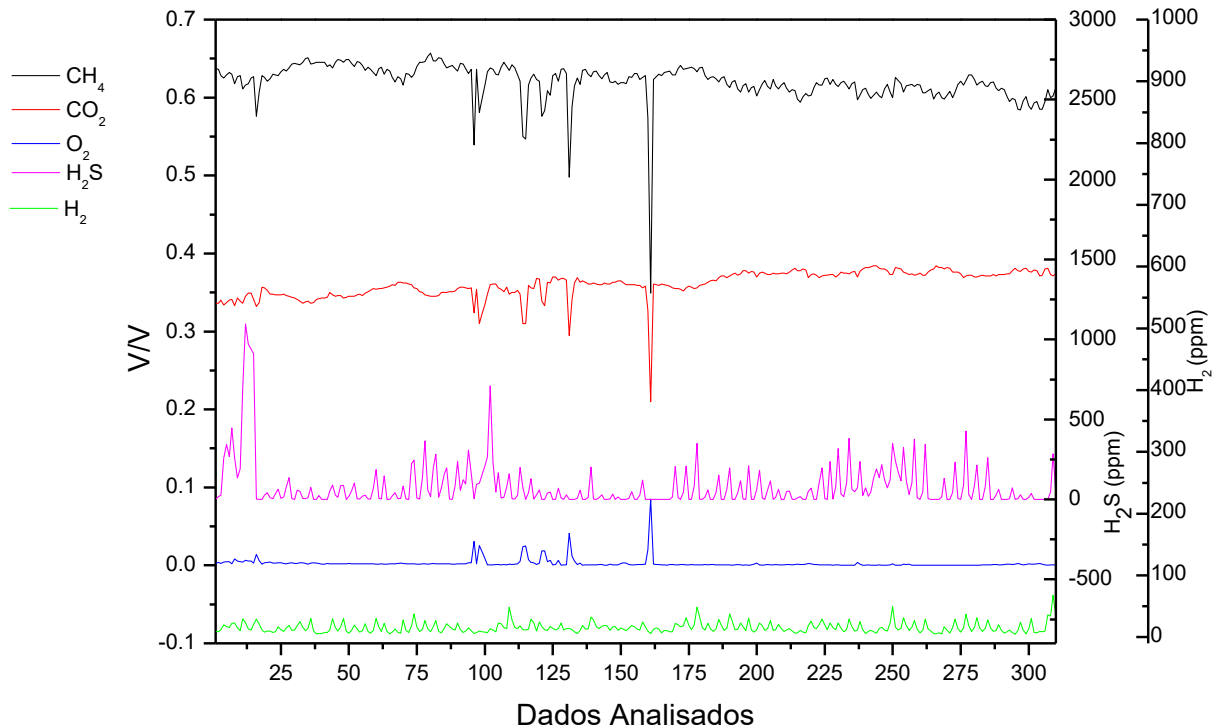
2.3.1 Monitoramento em Tempo Real da Composição do Biogás

Os biodigestores foram monitorados para esse capítulo por mais de 90 dias com coleta dos dados a cada 6 horas. A Tabela 1 apresenta os fatores de controle do processo monitorados e os parâmetros de produção de biogás. A Figura 6 apresenta graficamente os parâmetros analisados durante todo o período.

Tabela 1 - Resumo estatístico dos 310 dados coletados durante o período monitorado

Leituras Coletadas	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
CH ₄ (%)	62,03	34,90	65,70	2,45
CO ₂ (%)	36,05	21,00	38,40	1,74
H ₂ S ppm	80,94	0,00	1098	148
O ₂ (%)	0,25	0,00	8,49	0,64
H ₂ ppm	15,57	4,85	67,70	8,44

Figura 6 - Representação Gráfica de todos os dados coletados durante o período de monitoramento.



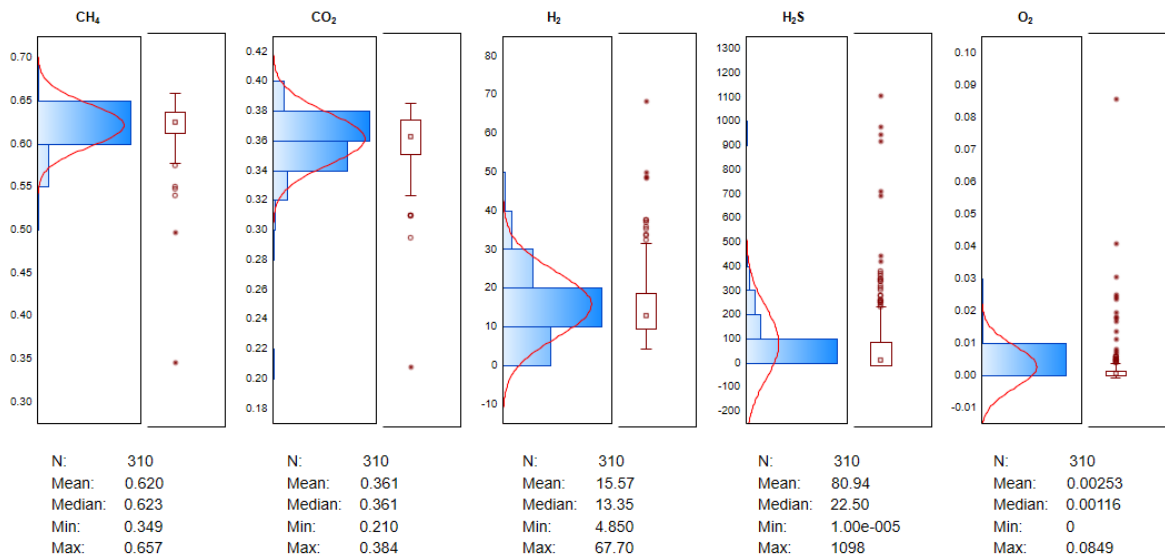
Fonte: autor

Para uma melhor visualização destes dados foram utilizados histogramas para representar as distribuições estatísticas, conforme mostrado na Figura 7. Conforme observado, a distribuição do sulfeto de hidrogênio concentrou-se principalmente entre 0ppm e 100ppm, porém atingiu o pico de 1098ppm. A média de H₂S foi de 80,94ppm, mantendo estável a produção de biogás com concentração de CH₄ em torno de 62,03% e vazão diária de biogás em torno de 65,36m³/h.

Nos digestores avaliados as doses de ar foram em média 40L/min (20L/min cada reator) em geral não foi necessário limpeza ou pré-tratamento do ar. Tanto o ar quanto o oxigênio podem ser injetados nos reatores para promover condições de microaeração. Embora seja mais barato que o oxigênio, o uso do ar pode diluir o poder calorífico do biogás devido ao seu teor de nitrogênio (KHOSHNEVISAN et al., 2017). Nos digestores microaeróbios monitorados no presente trabalho a dose volumétrica de ar variou entre 2% e 3% da produção de biogás. Nestes casos o efeito do N₂ remanescente na composição do biogás foi insignificante, mantendo a média de metano em 62,03%, não indicando diluição significativa. Especificamente, foram

quatro momentos do período monitorado que foi observada diluição significativa na concentração de metano, no ponto 160 a concentração de metano foi de 34,90% com concentração de O₂ de 8,49%, no ponto 130 com concentração de metano de 50,06% e concentração de O₂ de 3,71%, no ponto 114 com concentração de metano de 54,68% e O₂ de 2,59% e, por fim, no ponto 96 com concentração de metano de 54,19% e O₂ com 2,77%, conforme mostrado na Figura 6. Portanto, neste estudo não foi necessário considerar a substituição do ar por oxigênio puro, o que tornaria o processo mais caro. Isto também foi confirmado por outros trabalhos na literatura, indicando eficiências de remoção semelhantes usando oxigênio e ar (DÍAZ et al., 2010, 2011; GUERRERO et al., 2015; JENÍČEK et al., 2017).

Figura 7 - Histograma dos dados coletados da composição do gás: CH₄, CO₂, H₂, O₂ e H₂S.



Fonte: autor

Outro parâmetro importante para uma dessulfurização microaeróbica bem-sucedida é o tempo de residência. Huertas et al. (2020) mostraram que um tempo de retenção mais longo (4 h) resultou em uma maior eficiência média de remoção (99,8%) em comparação com 2 h (91,5%) (HUERTAS et al., 2020). Khoshnevisan et al. (2017) compararam alguns tempos de residência relatados na literatura e concluíram que um tempo de residência do biogás superior a 5h garante eficiência de remoção de até 90% (KHOSHNEVISAN et al., 2017). Neste estudo, por se tratar de uma planta em operação real, não foi aplicado controle de tempo de residência, o consumo do gás ocorre de acordo com a necessidade da planta. Portanto, é possível observar nos pontos que houve aumento na concentração de O₂ no gás, não necessariamente houve

diminuição do H_2S e provavelmente isso ocorre porque o gás não teve tempo de residência suficiente em contato com o O_2 para converter eficientemente o H_2S ao enxofre elementar.

Na literatura tem sido relatado o uso de diferentes dosagens de ar/oxigênio variando de acordo com o volume de alimentação, sendo a faixa mais comum de 0,03 a 218L de O_2L^{-1} de alimentação (KHOSHNEVISAN et al., 2017). Porém, vale ressaltar que devido a planta estar configurada em escala real, o reator foi alimentado de acordo com a vazão de produção. Todos estes pontos reforçam a dificuldade de manter o processo de dessulfurização em escala real com elevados níveis de eficiência ao longo de todo o processo.

Alguns estudos também relataram dosagem de ar/oxigênio com base na vazão do biogás. Díaz et al., (2011) relataram que a relação taxa de O_2 /taxa de produção de biogás seria um parâmetro adequado para controlar a dose de O_2 no digestor. Por exemplo, no estudo em questão, foi necessário um fornecimento de ar de 1–3% de biogás para remover ~90% de H_2S (771–7580 ppm) do biogás em digestores de grande escala, onde o ar foi injetado na linha de recirculação de lodo. Jeníček et al., (2017) também relataram a injeção no *headspace* com um suprimento de ar de 0,2–2% de biogás, e o resultado foi 99% de remoção de H_2S (1200–2500ppm a 10ppm). Na planta referência para esse trabalho, a taxa de dose de ar/oxigênio foi mantida a mesma durante todo o período monitorado, portanto, quando naturalmente o processo aumentou a vazão de biogás, seja pela temperatura ou pela qualidade da alimentação, a taxa de dose de ar/oxigênio não aumentou. Porém, mesmo sem o controle da relação taxa de O_2 /taxa de produção de biogás foi possível manter uma média de concentração de H_2S de 80,94ppm obtidos a partir do conjunto de dados analisados para esse capítulo. Estudos prévios desse monitoramento (apêndice 3) indicaram uma remoção de 99,5% do H_2S do processo.

2.4 CONCLUSÃO

O estudo apresenta os reais desafios de uma planta de biogás com sistema de dessulfurização por microaeração. Os principais benefícios da remoção microaeróbica de sulfeto são a capacidade de remover sulfeto dentro do reator anaeróbico sem a necessidade de construir uma nova unidade de dessulfurização separada e sem produtos químicos adicionais. A introdução de pequenas quantidades de ar ambiente (2–3%) no armazenamento de biogás permitiu a remoção diária do H_2S do biogás produzido. A média de H_2S no reator já estabilizado pelo processo de microaeração foi de 80,94ppm, mantendo estável a produção de biogás com a concentração de CH_4 em torno de 62,03% e com 0,25% de O_2 . A partir das informações dos

dados que estão em publicação, relata-se a eficiências de remoção de H_2S dessa planta em 99,5%. Por se tratar de uma planta real, a alimentação e a vazão de biogás não foram controladas, bem como a dosagem de ar/oxigênio foi mantida estável durante o processo, sem variação devido à concentração de H_2S . Assim a eficiência de remoção provou ser de alta eficiência para plantas reais de biogás mantendo em média o nível de H_2S inferior a 100ppm por mais de 90 dias. Além disso, a diminuição do teor de metano no biogás devido à presença de nitrogênio do ar dosado não foi significativa, comprovando que não é necessário utilizar oxigênio puro. Este estudo ajudará ilustrar os benefícios quantificáveis da microaeração para remoção de H_2S e sua aplicação em escala real.

3 PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS COM HIDROGÊNIO EXÓGENO

O capítulo 3 tem como objetivo fornecer ao leitor o desenvolvimento metodológico em escala laboratorial e avaliação do processo de purificação do biogás com utilização de hidrogênio exógeno. Para tanto, o capítulo está dividido em uma introdução com os principais conceitos fundamentais da adição de hidrogênio exógeno ao processo de produção do biogás, informações dos materiais e metodologias utilizados e, por fim, os resultados obtidos com a introdução do hidrogênio no processo e as conclusões observadas.

3.1 INTRODUÇÃO

O biogás compreende principalmente metano (CH_4 – 40% a 70%) e dióxido de carbono (CO_2 30% a 50%), além de outros gases como H_2S , O_2 e NH_3 . Entretanto, o elevado teor de dióxido de carbono (CO_2) limita o valor do biogás como combustível (ARCHANA et al., 2024; SUN et al., 2022). A presença desse componente reduz o poder calorífico tornando o biogás adequado apenas para aplicações com baixa eficiência. Assim, a purificação é um processo avançado que remove CO_2 do biogás, convertendo o biogás em biometano, que tem um valor comercial mais elevado (SUN et al., 2022).

A tecnologia de purificação do biogás inclui tecnologias físico-química (adsorção de gás) e tecnologia biológica (conversão de gás) (SUN et al., 2022). Atualmente, as abordagens físico-químicas incluem adsorção, absorção química, separação por membrana e separação criogênica. Embora muitas destas tecnologias tenham sido bem desenvolvidas, existe uma série de desvantagens como: elevados custos de investimentos, operação e manutenção, elevadas exigências de energia ou regeneração de adsorventes dispendiosos, bem como, produção de resíduos químicos que são tóxicos para os seres humanos (lavagem química) (SUN et al., 2022).

As abordagens biológicas são consideradas uma das formas mais promissoras de purificar o biogás. Os processos autotróficos fotossintéticos têm sido eficazes nesse sentido, como por exemplo, os fotobiorreator utilizando as microalgas que podem fixar o dióxido de carbono com o auxílio da luz e convertê-lo em biocombustíveis, como bioetanol e lipídios (VUPPALADADIYAM et al., 2018).

Em comparação com a purificação fotossintética do biogás autotrófico, os processos quimioautotróficos usam dióxido de carbono como fonte de energia para a produção de metano (SUN et al., 2022). A purificação quimioautotrófica do biogás utiliza as metanogênicas hidrogenotróficas, que são microrganismos funcionais que usam hidrogênio como doador de elétrons para converter dióxido de carbono em metano (ADNAN et al., 2019; SUN et al., 2022). Os processos quimioautotróficos podem ser realizados em condições ambientais, pressão atmosférica e temperaturas moderadas, sem a utilização de catalisadores ou produtos químicos (SUN et al., 2022). Sendo a injeção direta uma das maneiras mais comuns de alimentar hidrogênio em um reator para purificação do biogás (SUN et al., 2022).

3.1.1 Fornecimento Direto de Hidrogênio Exógeno para Purificação do Biogás

O fornecimento adequado de hidrogênio é um dos principais desafios da purificação do biogás. Como o processo biológico ocorre principalmente na fase líquida, o hidrogênio deve ser transferido do gás para o líquido para poder ser utilizado pelos microrganismos (SUN et al., 2022). Assim, num biorreator é necessário aumentar a área de contato gás-líquido e prolongar a tempo de residência do gás (JENSEN et al., 2018). Para tanto, a configuração do reator é importante e, algumas técnicas podem ser desenvolvidas para melhorar esse ponto, como por exemplo, adicionar agitadores em um reator e colocar dispositivos para geração de microbolhas (SUN et al., 2022). Adicionar um dispositivo de recirculação de gás fora do biorreator também é alternativa viável para aumentar a eficiência do consumo de gás. A partir dos relatos da literatura, um fluxo razoável de hidrogênio combinado com uma taxa moderada de recirculação de gás pode aumentar a eficiência da purificação do biogás (CHOI et al., 2022). Além disso, outros parâmetros também são importantes e devem ser observados para o sucesso do processo, como a temperatura, condições de pH e o substrato utilizado (SUN et al., 2022). Portanto, no desenvolvimento do processo de purificação do biogás com hidrogênio exógeno é importante a otimização desses parâmetros.

Mulat et al., (2017) injetaram de forma pulsada hidrogênio diretamente em um reator de digestão anaeróbica. Conforme os autores relataram, a adição de hidrogênio resultou em um consumo completo do CO_2 e um aumento do metano, atingindo CH_4 89%. A comunidade microbiana foi analisada e houve um enriquecimento das metanogênicas hidrogenotróficas, ressaltando a importância dessas para um maior teor de CH_4 . Os autores avaliaram também o excesso de H_2 no meio, que resultou num acúmulo e na inibição da degradação do acetato e

outros ácidos graxos voláteis. A inibição, no estudo em questão, foi temporária e a degradação do acetato foi retomada quando o excesso de H_2 também foi removido. Este mecanismo ressalta a importância de regular cuidadosamente a taxa de adição de H_2 com a taxa de produção do CO_2 , bem como, a taxa de crescimento das metanogênicas hidrogenotróficas para atingir um maior teor de CH_4 sem o acúmulo de acetato e outros ácidos graxos voláteis. O experimento de Mulat et al., (2017) foi conduzido com folha de milho como substrato, adicionado apenas no início do experimento em reatores de batelada de 120ml. O hidrogênio foi adicionado durante 15 dias de forma intercalada e crescente iniciando em 44ml até 100ml, ficando em média com uma taxa de 507ml/L.

Agneessens et al., (2017) também avaliaram o desempenho do reator e a resposta da população das metanogênicas durante a injeção pulsada de hidrogênio. Conforme os autores relataram, as taxas iniciais de absorção de hidrogênio aumentaram imediatamente e linearmente durante injeções consecutivas de pulsos para todas as taxas de injeção testadas (0,3 a 1,7L de Hidrogênio/Llodo/d). Houve acúmulo de acetato quando as injeções excederam uma concentração de 4:1 $H_2:CO_2$, além disso, os autores observaram uma queda na produção diária de metano quando as concentrações de CO_2 diminuíram abaixo de 12%, podendo indicar uma alta sensibilidade das metanogênicas hidrogenotróficas à limitação de CO_2 . Para esse estudo os autores utilizaram como inóculo lodo mesofílico de um reator em operação, que foram adicionados em reatores de 2 L e alimentados com palha com carga orgânica de 0,77 g SV/Llodo/dia com um tempo de retenção de 20 dias. Os reatores funcionaram por 6 dias para permitir a estabilização da produção do biogás antes das adições de H_2 . A adição do hidrogênio aconteceu em pulso diretamente na tampa de alimentação do reator. Cada taxa de injeção de hidrogênio foi aplicada durante 5 dias consecutivos, após as injeções foram pausadas entre 10 a 21 dias antes de novas injeções. Segundo os autores, com a taxa de 0,9L de Hidrogênio/Llodo/d, foi possível atingir uma purificação de 100%.

Zhu et al., (2019) avaliaram a purificação do biogás e os efeitos na estrutura da comunidade microbiana com a injeção de hidrogênio num sistema de digestão termofílico de dejetos suínos em um reator CSTR com volume de 11,2L e taxa de carregamento orgânico de 2,0g de SV/Ld. Com esses sistemas o rendimento de metano foi mantido em aproximadamente 80%, sob condições de mistura contínua com uma taxa de injeção de H_2 0,66ml/L/min e uma proporção de $H_2:CO_2$ de 4:1. Conforme os autores pontuaram, o H_2 adicionado inibiu a produção de acetato, mas não a produção de propionato durante a fase acidogênica. Em relação

à estrutura da comunidade microbiana, as metanogênicas hidrogenotróficas foram predominantes no sistema.

Jiang et al., (2021) realizaram experimentos, com duração 91 dias em condições respectivamente, mesofílicas (37°C) e termofílicas (55°), para investigar os impactos da alimentação de hidrogênio nas condições operacionais de desempenho dos reatores e na comunidade microbiana. Segundo os autores, os resultados mostraram que as metanogênicas hidrogenotróficas tiveram melhor desempenho em condições termofílicas. Nesse estudo a alimentação foi realizada com H₂ individualmente e em uma mistura de H₂ e CO₂, sendo o maior teor de metano obtido pelos autores foi quando a alimentação foi mantida na proporção de 4:1 de H₂:CO₂. Os reatores utilizados neste estudo foram CSTRs de 5 L e o volume de trabalho foi de 3,5 L. O inóculo foi proveniente de um reator anaeróbico termofílico/mesofílico de dois estágios em escala laboratorial usando esterco de galinha como substrato. Os reatores operaram de forma estável por 3 meses. Neste estudo, o teor máximo de CH₄ foi de 97,04% e 96,93% em reatores termofílicos e mesofílicos, respectivamente.

A Tabela 2 apresenta um resumo comparativo dos principais resultados obtidos na literatura com a adição de Hidrogênio Exógeno nos processos de produção do biogás.

Tabela 2 - Resumo comparativo dos principais estudos reportados com a adição de hidrogênio exógeno no biogás

Formato de Injeção do Hidrogênio	Taxa de Alimentação do Hidrogênio	Substrato	Percentual de CH₄	Referência
Seringa estanque	507ml/L	Folha de Milho	89,4%	Mulat et al., (2017)
Injeções Pulsadas	0,9L H ₂ /Llodo/d	Lodo e palha	100%	Agneessens et al., (2017)
CSTR com sistema de distribuição de gás	0,66ml/L/min	Dejetos Suínos	80%	Zhu et al., (2019)

CSTR com tubulação para dispersão do H ₂	800ml/d	Dejetos	97%	Jiang et al., (2021)
---	---------	---------	-----	----------------------

Embora as pesquisas na literatura tenham demonstrado que um fornecimento direto de hidrogênio tem a capacidade de melhorar o teor de metano no biogás, ainda há vários desafios a serem superados (SUN et al., 2022), como a baixa eficiência na transferência do gás hidrogênio para o líquido, o fornecimento excessivo de hidrogênio que também pode levar ao excesso da pressão parcial pelo hidrogênio, inibindo assim a atividade microbiana e suprimindo a digestão anaeróbica, além do próprio consumo do dióxido de carbono dissolvido, diminuindo o bicarbonato e a capacidade tampão (SUN et al., 2022). Outro ponto a ser avaliado é em relação ao fornecimento desse hidrogênio, que precisa ser de fonte limpa, sem que sua produção esteja atrelada a geração de CO₂.

3.1.2 Condições Operacionais do Biorreator

De acordo com a literatura diferentes substratos, inóculos (JINGURA; KAMUSOKO, 2017) e métodos de fornecimento do hidrogênio (SUN et al., 2022) podem alterar o teor de metano, que varia entre 80% a 100% após a purificação do biogás com fornecimento direto de hidrogênio exógeno, como mostrado na Tabela 2. Outras condições operacionais como temperatura, velocidade de mistura, taxa de alimentação, pH também podem afetar a produção e qualidade desse biogás. Dessa forma, serão abordados nos próximos tópicos as principais condições operacionais e seus efeitos no processo de produção do biogás.

3.1.2.1 Substrato

Existem alguns materiais que têm mais potencial que outros, por isso, a composição do substrato é muito importante para os microrganismos do processo e, portanto, para a estabilidade e a produção de gás (JINGURA; KAMUSOKO, 2017). Compostos de carbono que se degradam lentamente, como a celulose, tornam o meio menos ácido se comparado com a maior parte de carbono que é a glicose, a qual se decompõe rapidamente (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

As características da taxa de degradação dos carboidratos no processo de geração de biogás são bastante distintas. Açúcares simples e dissacarídeos são degradados de maneira fácil e rápida, o que pode levar a problemas de instabilidade devido à quantidade de ácidos graxos que são formados. As bactérias formadoras de metano não têm tempo para degradar os ácidos graxos na mesma proporção em que são formados, ocorrendo à acumulação desses ácidos. Devido à acumulação de ácidos graxos, os materiais ricos em hidratos de carbono muitas vezes têm fraca capacidade de tamponamento, ocasionando a diminuição da alcalinidade. Para obter um bom equilíbrio no processo, os materiais com elevado teor de açúcar deve ser misturados com um material que contenha compostos mais recalcitrantes e de preferência, nitrogênio. Isto acontece porque as etapas iniciais do processo não devem ocorrer de forma acelerada (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014).

As gorduras são compostas principalmente por ácidos graxos e glicerol. Um aspecto da gordura é que os ácidos graxos têm propriedades tensoativas, assim, durante o processo de biodigestão, as altas concentrações de ácidos graxos conduz à formação de espuma. Se os ácidos graxos são degradados lentamente durante a biodigestão, o risco de problemas de instabilidade é menor do que se o processo fosse diretamente carregado com altas concentrações de ácidos graxos de cadeia longa (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014).

Nesse trabalho, utilizaram-se dois substratos distintos para os testes com hidrogênio, a Vinhaça e Dejetos Suínos. A vinhaça é um subproduto que surge do processo industrial na transformação da cana de açúcar para a fabricação do álcool, esse subproduto é considerado um resíduo altamente poluente, devido ao seu pH baixo e sua grande carga orgânica. Tendo em vista que a quantidade de vinhaça gerada no Brasil é muito expressiva, a utilização da digestão anaeróbia para o tratamento é considerada interessante. A vinhaça é uma ótima fonte para a digestão anaeróbica devido a sua riqueza em matéria orgânica, no entanto, o considerável teor de açúcares provoca a acidificação rápida da vinhaça, sendo uma barreira para o sucesso do tratamento (BARROS, 2017; SANTOS, 2010).

O segundo substrato utilizado foi dejetos suínos, a grande quantidade de dejetos animais produzidas no setor de suinocultura representa uma biomassa residual de elevada carga orgânica e com um potencial impacto negativo no ambiente, se não for gerida de forma adequada (BÜHRING; SILVEIRA, 2016). A composição dos substratos oriundos de animais tem características diferentes e apresenta potenciais distintos para a geração de biogás. Geralmente, dejetos bovinos apresentam menor potencial de produção de biogás do que os de suínos e de aves. O motivo é que uma grande quantidade da matéria orgânica disponível no dejetos é degradada e

convertida em metano nos estômagos dos animais ruminantes. O dejetos de animais pode causar um efeito estabilizador no processo de biogás, quando há algum tipo de perturbação no processo. Dejetos de suínos contém mais proteína do que o dejetos bovino, o que pode resultar em inibição no processo causada pela amônia, quando eles são digeridos na ausência de material rico em carbono (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014).

3.1.2.2 *Sólidos Totais e Sólidos Voláteis*

A geração de biogás é resultante da decomposição biológica da matéria orgânica. Grande parte dos materiais orgânicos está sob forma líquida. Por isso, é difícil saber quanto material tem realmente disponível para degradação. Se nenhum novo material é adicionado, o processo irá cessar. A carga é um termo que indica a quantidade de material novo agregado no processo por unidade de tempo, normalmente chamado carga orgânica. É importante saber o teor de sólidos totais (ST) e de sólidos voláteis (SV) contidos no substrato, a fim de fornecer a carga orgânica ideal para o processo de biogás. Sólidos totais representa a quantidade de sólidos presentes no resíduo. Estes ainda podem ser divididos em sólidos voláteis (SV), que se caracteriza por corresponder a fração orgânica do resíduo responsável pela geração do biogás e, sólidos fixos (SF), que correspondem aos compostos inorgânicos. Desta forma, quanto maiores os níveis de SV presentes no resíduo, mais indicado serão os processos biológicos de tratamento, como a digestão anaeróbia. (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014).

O processo geralmente inicia com uma carga relativamente baixa, a qual aumenta gradualmente conforme há o crescimento dos microrganismos. Muitas vezes, podem-se levar vários meses até que se consiga obter a carga orgânica desejada, o que pode ser explicado pelo lento crescimento dos microrganismos anaeróbios. Se há poucos microrganismos presentes desde o início do processo e de repente é adicionada carga orgânica, os microrganismos presentes não são suficientes para degradar esse material, o que pode resultar na formação de ácidos graxos. Tal situação faz com que o processo de geração de biogás não seja estável porque o pH diminui, ocasionando desequilíbrio na cadeia de degradação (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014).

Para que seja obtido um bom funcionamento do processo de biogás na faixa de temperatura mesofílica, normalmente pode adicionar ao sistema cerca de 2-3Kg de sólidos voláteis por m³.dia. Quando a carga orgânica adicionada ao processo atingir a quantidade

necessária, deve-se continuar com o mesmo padrão de entrada. A carga deve ser mantida constante ao longo do processo e também é desejável que não haja variação na composição do substrato de entrada, porque os microrganismos estão adaptados às características do material de entrada antigo (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014).

3.1.2.3 Temperatura

A temperatura é um fator muito importante na digestão anaeróbia, ela influencia a velocidade de crescimento e metabolismo dos microrganismos, e com isso, a dinâmica populacional em um biodigestor. De acordo com as temperaturas, os microrganismos podem ser classificados em dois principais grupos: termofílicos e os mesofílicos, que possuem respectivamente as temperaturas ótimas de crescimento, de 60°C e 37°C. Os microrganismos que atuam na formação do metano, principalmente as *arqueas metanogênicas acetoclásticas*, são mais sensíveis ao aumento de temperatura (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014).

A temperatura tem um efeito na pressão parcial do hidrogênio e, com o aumento pode afetar sua solubilidade no meio, limitando sua utilização. Além disso, termodinamicamente, observa-se que as reações exotérmicas, por exemplo, as das metanogênicas hidrogenotróficas que utilizam o hidrogênio para produção de metano, são menos favorecidas em altas temperaturas. O aumento de temperatura tem alguns benefícios, principalmente se tratando do aumento da solubilidade de compostos orgânicos, melhorando a velocidade das reações. Em regiões com grande amplitude térmica, a produção de biogás pode ser comprometida, assim as temperaturas nos reatores não devem variar bruscamente mais do que 2°C (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014).

3.1.2.4 Agitação

O biodigestor deve estar equipado com algum tipo de agitador para misturar o substrato, como, por exemplo, diferentes tipos de misturadores mecânicos e bombas. A agitação facilita o contato entre o substrato, os microrganismos e os nutrientes, fornecendo temperatura uniforme ao longo do processo. A agitação também evita que o material se acumule no fundo do biodigestor e reduz o risco de formação de espuma. Além disso, facilita a transferência de hidrogênio a partir de metano e permite que os microrganismos realizem oxidação anaeróbia. A agitação não deve ser muito forte porque, muitas vezes, os microrganismos crescem juntos

em pequenos agregados, facilitando a sua cooperação estreita e de transferência de hidrogênio. A partir de uma agitação leve é promovida a formação de agregados e metano (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019; KARLSSON et al., 2014).

3.1.2.5 Condições do pH

A geração de biogás apresenta maior rendimento em pH neutros ou ligeiramente superior, uma vez que as *arqueas metanogênicas* são extremamente sensíveis ao pH, com um valor ótimo entre 6,7 e 7,5 (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). Vale destacar que dentro desse grupo as *arqueas metanogênicas hidrogenotróficas* são menos sensíveis a baixos valores de pH do que os *arqueas metanogênicas acetoclástica*. No entanto, durante a digestão anaeróbica 70% do metano é produzido a partir do ácido acético e 30% do hidrogênio (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

Os reatores de digestão anaeróbica, durante os períodos de inicialização e alta taxa de carga orgânica, frequentemente enfrentam condições de pH baixo, causando inibição e falha dos reatores (ALI et al., 2019). Isso ocorre porque nessa fase, os ácidos voláteis são produzidos em maior quantidade durante a biodigestão e tendem a reduzir o pH do meio reacional (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). Essa redução é normalmente combatida pela atividade das *arqueas metanogênicas*, que produzem alcalinidade na forma de dióxido de carbono, amônia e bicarbonato. Caso ocorra um distúrbio no crescimento *arqueas metanogênicas*, a acidificação causada pelos ácidos voláteis propicia ainda mais o crescimento das bactérias acidogênicas, que são menos sensíveis tendo o seu melhor crescimento entre pH 5,5 e 6, com isso pode ocorrer a falha dos reatores (ALI et al., 2019). Assim, a fim de manter um pH neutro e estável é necessário que a alcalinidade do meio seja constante e para isso é essencial que se tenha um equilíbrio entre produção de ácido e o consumo de ácidos para um processo anaeróbico estável funcionando na taxa mais alta possível (AĞDAĞ; SPONZA, 2005; AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

Nesse sentido, o distúrbio mais comum do processo é a acidificação excessiva/problema de acidificação causado pelo acúmulo excessivo de ácidos graxos voláteis por bactérias acidogênicas e acetogênicas, refletindo uma cinética desequilibrada entre a produção de ácido e a taxa de consumo. Este fenômeno geralmente leva a uma queda drástica do pH e à quebra da capacidade tampão do reator (ALAVI-BORAZJANI; CAPELA; TARELHO, 2020). Com isso, um declínio do pH abaixo dos níveis ideais através da concentração excessiva possivelmente causará redução da produção de biogás (ALAVI-BORAZJANI; CAPELA; TARELHO, 2020).

Vale notar que vários ácidos graxos voláteis podem ser produzidos durante o processo, no entanto, tem sido frequentemente relatado que o efeito do ácido propiônico na formação de biogás é mais forte do que outros ácidos devido à lentidão e alta sensibilidade atribuída ao processo de degradação deste ácido (ALAVI-BORAZJANI; CAPELA; TARELHO, 2020). Assim, o sucesso do reator depende do tipo de substrato e inoculante utilizado, bem como a configuração do reator e condições de operação (ALAVI-BORAZJANI; CAPELA; TARELHO, 2020).

O uso de produtos químicos alcalinos comerciais como bicarbonato de sódio (NaHCO_3) é uma das técnicas que pode ser utilizada para controle do pH. Por exemplo, Agdag e Sponza (AĞDAĞ; SPONZA, 2005) investigaram o efeito de duas doses diferentes de NaHCO_3 (3 e 6 g/L/d) no tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos. Após 65 dias de incubação, os reatores com adição alcalina apresentaram menores concentrações de AGVs e maiores níveis de pH comparados com o reator de controle. Além disso, o teor de metano dos reatores contendo 3 g/L e 6 g/L de NaHCO_3 foi de 64% e 65%, respectivamente, enquanto no reator sem adição alcalina foi 37%.

3.2 MATERIAS E MÉTODOS

Os ensaios de digestão anaeróbia e caracterização foram realizados no Centro de Pesquisa em Energias e Tecnologias (CPETS) da Univates.

3.2.1 Inóculo e Matéria-prima

O inóculo foi obtido a partir da planta piloto localizada no Centro de Pesquisa em Energias e Tecnologias (CPETS) da Univates, o material mesofílico foi coletado e deixado estabilizar até a produção de metano cair para níveis não significativos, em torno de 3 semanas. O sólido total (ST), sólido volátil (SV) e pH foram testados para o inóculo e para os substratos, respectivamente. O sistema foi testado com dois substratos diferentes, conforme descritos e caracterizados na Tabela 3. O H_2 foi adicionado com pureza de 99,99%.

Tabela 3 - Características do Inóculo e Substrato utilizados no processo

	Sólidos Totais (TS)	Sólidos Voláteis (VS)	pH
Inóculo	2,74%	55,49%	7,65
Vinhaça	2,65%	42,53%	4.42
Dejetos Suínos	6,89%	65,45%	7.54

3.2.2 Configuração experimental

O experimento foi conduzido em dois reatores em escala laboratorial com um volume de trabalho de 5L, um dos reatores não recebeu hidrogênio para fins de comparação do processo. Para tanto nesse experimento a denominação dos reatores será R1 para o reator que recebeu Hidrogênio e R2 para o reator comparativo Branco, sem hidrogênio. O diagrama esquemático e a foto do reator são mostrados na Fig. 8. Os reatores possuem um sistema de agitação centralizado com controle da velocidade de agitação, uma tubulação específica para alimentação do substrato e outra para alimentação do Hidrogênio, além de um sistema para retirada do material do reator. A velocidade de agitação foi mantida em 75 rpm e era ligada apenas durante a alimentação do substrato e do hidrogênio. Os sistemas de reatores ficavam localizados dentro de uma câmara com controle de temperatura, a temperatura média para todos os experimentos foi mantida em 37°C. O volume do gás de saída foi monitorado por um Sistema Automatizado de Medição de Biogás e, quando necessário, o gás era coletado em uma bolsa de gás para análise de composição

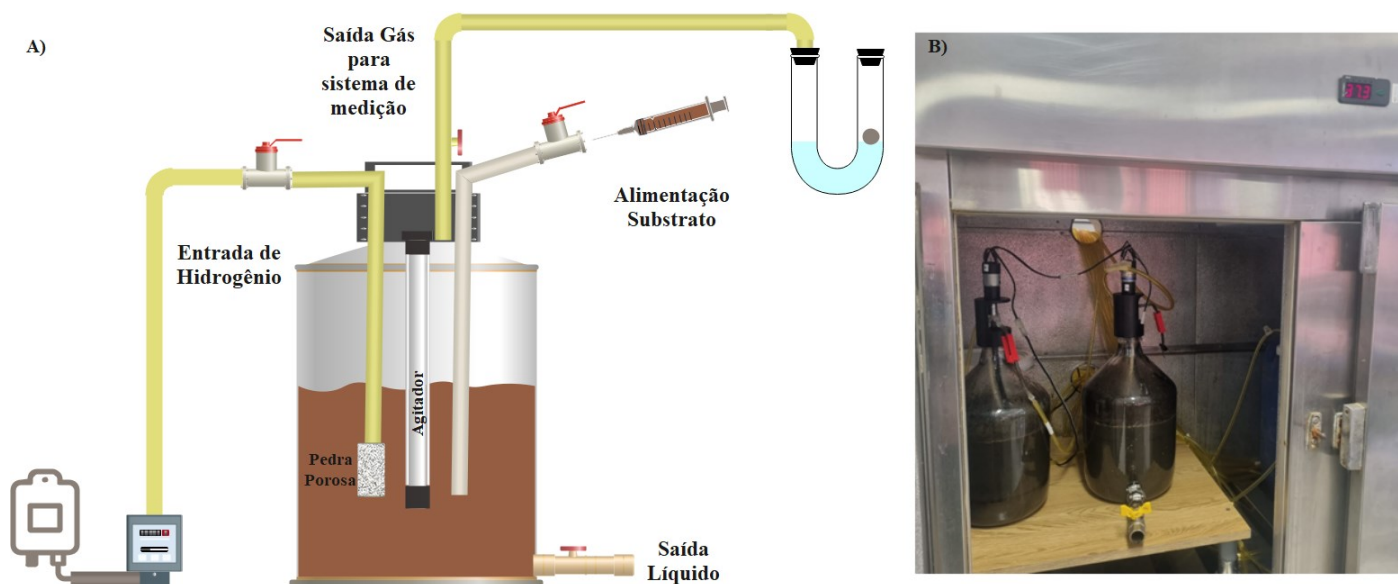
O hidrogênio foi injetado no bocal em apenas um dos reatores através de uma tubulação equipada com pedra porosa para melhor dispersão do hidrogênio no líquido. As taxas de fluxo de gás de H₂ foram calibradas utilizando uma seringa calibrada da marca Fortuna Germany, Figura 9c, e ajustadas para uma melhor dispersão. No sistema de Hidrogênio utilizou-se uma fonte de energia para bombear o hidrogênio, coletado em bolsas coletoras, para o interior dos reatores. Com a calibração realizada em 2.7V a vazão de hidrogênio foi de 26ml/mim. Além de H₂, nenhuma outra substância foi adicionada durante todo o processo.

O experimento foi realizado em temperatura média (37 °C) por um período total de 45 dias. As condições de operação dos reatores são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de operação dos reatores

	Volume Inicial Inóculo	Volume Alimentação	Alimentação H ₂ com 26ml/min	Fase	Período Fase
Vinhaça	3,5L	100 ml/dia	30min/dia	-	1° ao 15° dia
Dejetos		50ml/dia	-	Estabilização	1° ao 10° dia
Suínos	3,5L	100ml/dia	22min/dia	Enriquecimento	11° ao 22° dia
		150ml/dia	70min/dia	Experimento I	23° ao 34° dia
		0ml/dia	70min/dia	Experimento II	35° ao 41° dia

Figura 8 - A) Representação esquemática dos reatores B) Foto dos reatores em operação a 37°C



Fonte: autor

3.2.3 Métodos Analíticos

A quantificação da produção de biogás foi realizada no Sistema Automatizado de Medição de Biogás (SAMB), conforme descrito por Konrad et al. (2016), figura 9a. A qualificação do biogás obtido foi realizada por um sensor específico de medição de metano, denominado Advanced Gasmeter, figura 9b, produzido pela empresa PRONOVA Analysentechnik GmbH & Co e por Cromatografia Gasosa (GC), modelo Clarus 580 GC - ARNL5840 modificado, marca PerkinElmer. Para caracterização do processo também se utilizou da análise de sólidos totais e voláteis, por método gravimétrico de acordo com Standard

Methods (APHA, 1998) e pH pelo método potenciométrico com pHmetro da marca DIGIMED (DME-CV2). O pH e a concentração de metano foram medidas diariamente.

Figura 9 - A) Sistema Automatizado de Medição de Biogás (SAMB) B) Advanced Gasmitter C) seringa calibrada da marca Fortuna Germany



Fonte: autor

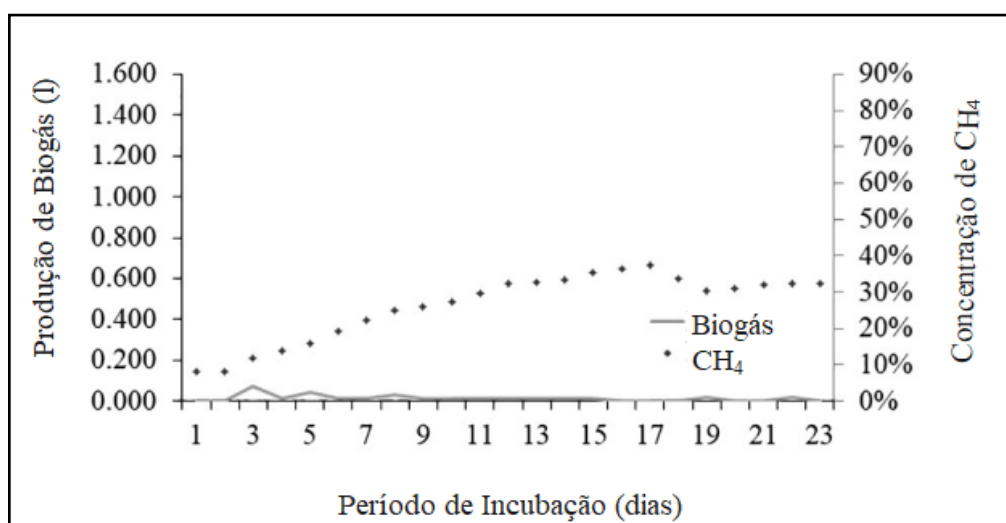
3.3 DISCUSSÃO E RESULTADOS

Nesse tópico serão apresentados os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados em laboratório.

3.3.1 Substrato Vinhaça

Conforme relatos anteriores do grupo (GUERINI FILHO et al., 2018), resíduos da indústria do vinho possuem uma importância social e econômica para o Rio Grande do Sul. Guerini Guerini Filho et al., (2018), reportaram o potencial dos subprodutos do vinho, no qual o mosto e o bagaço apresentaram resultados de produção de biogás com valores respectivamente de $1157 \text{ m}^3.\text{tonVS}^{-1}$ com 70% de CH_4 e $199 \text{ m}^3.\text{tonVS}^{-1}$ com 60% de CH_4 . Entretanto, os resíduos do lodo registraram resultados inferiores, com percentual de metano em torno de 30%, conforme pode ser observado na Figura 10. Os testes de Guerini Filho et al., (2018) foram realizados em batelada, sem adição de substrato ao longo dos dias em incubação.

Figura 10 - Produção acumulativa do biogás e percentual de metano ao longo do período de incubação.

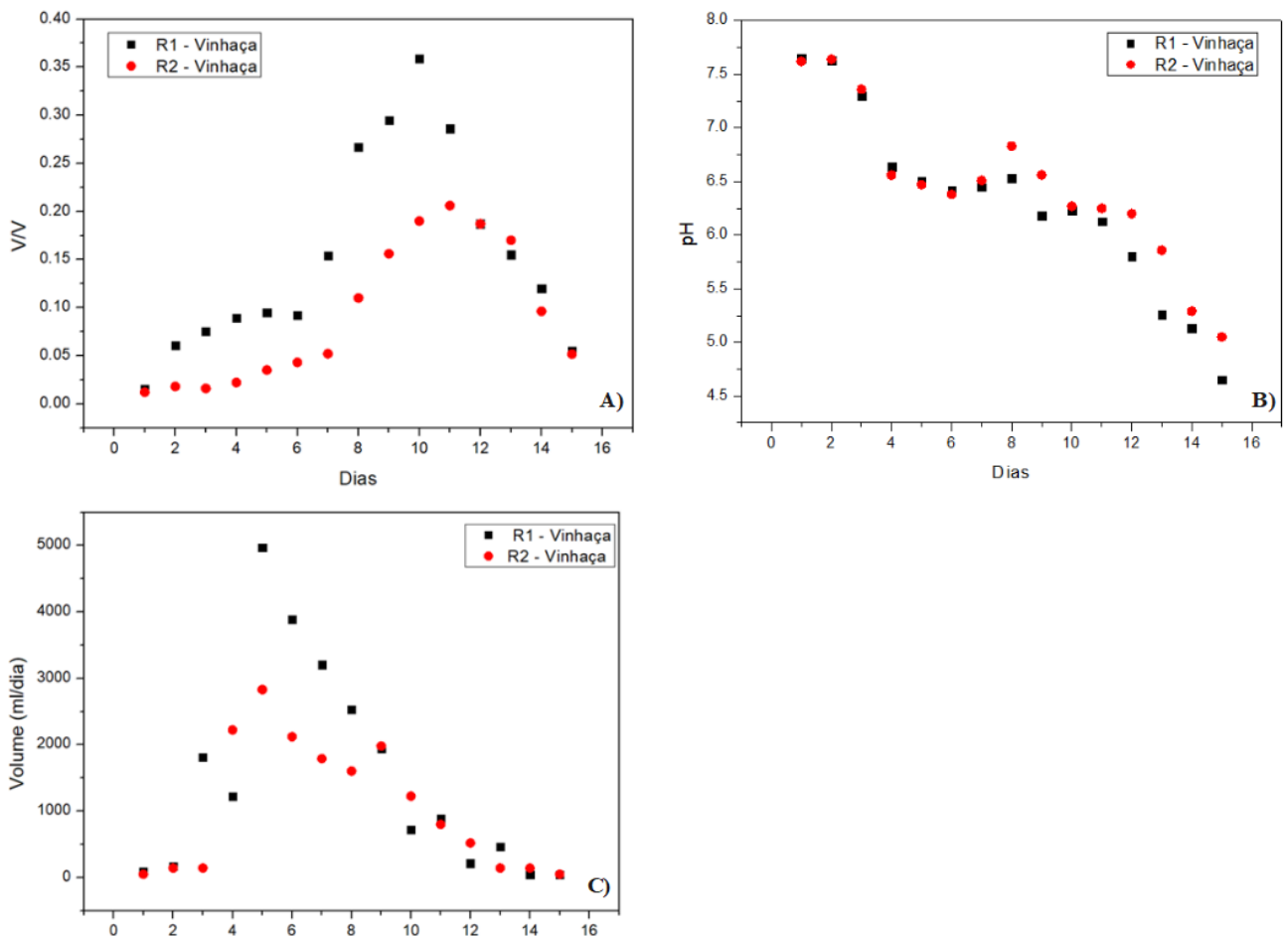


Fonte: adaptado de GUERINI FILHO et al., (2018)

Dessa forma, o primeiro ensaio foi realizado com a Vinhaça, resíduo do lodo, objetivando melhorar a concentração de metano por meio da adição de hidrogênio exógeno. Assim, após a estabilização do inóculo, iniciou-se a alimentação com uma carga de 100ml/d de vinhaça em ambos os reatores, com carga orgânica volumétrica de $0,323 \text{ kg}_{\text{sv}}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e o suprimento de H_2 apenas no reator R1, conforme parâmetros informados na Tabela 4. Com o substrato vinhaça não foi possível atingir a fase de estabilização do processo de produção do biogás, conforme pode ser observado na Figura 11A uma vez que o processo desestabilizou.

Ambos os reatores, R1 e R2, apresentaram uma curva de crescimento do percentual de metano, sendo de forma mais acentuada no reator R1, que estava recebendo hidrogênio, conforme pode ser observada na Figura 11A. No 10º dia do experimento, com os reatores já carregados com 1L de vinhaça, a produção de biogás registrou o melhor percentual de metano, com valores respectivamente para o R1 e R2 de 35,9% e 19% de CH₄. Porém, conforme pode ser observado na Figura 11B a partir do 10º dia iniciou uma queda drástica do pH em ambos os reatores, acompanhada de uma redução na produção de volume diária, caracterizando a falha no processo de produção de biogás em ambos os reatores.

Figura 11 - A) Percentual de metano ao longo do período analisado B) Dados do pH ao longo do período analisado C) Produção diária de biogás ao longo do período analisado.



Fonte: autor

Após a suspensão da alimentação no 15º dia do experimento, o sistema R1 continuou produzindo um volume reduzido de biogás, que foi analisado por cromatografia, registrando um percentual de 90% de CO₂ e 1,54% de CH₄, indicando com isso que a fase acidogênica/acetogênica ainda estava ativa, porém as arqueas metanogênicas estavam inibidas. Esse resultado também está de acordo com as observações realizadas por Deublein; Steinhäuser, (2011) em relação ao pH do sistema, conforme relatado pelos autores, o pH é controlado pela concentração de dióxido de carbono na fase gasosa e HCO₃⁻ na fase líquida. Se o pH do sistema diminuir muito, uma maior quantidade de CO₂ permanecerá dissolvida no meio reacional. Por exemplo, em pH 4, quase todo CO₂ estará na forma de molécula livre (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011).

Como é de conhecimento, o início do processo é uma fase muito importante e determinante para o sucesso da operação. Nessa etapa, estão ocorrendo a formação dos ácidos orgânicos que serão convertidos por bactérias acetogênicas em precursores do biogás (ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono). Como as bactérias acidogênicas se desenvolvem mais rapidamente do que as arqueas metanogênicas, é extremamente importante o controle das características físico-químicas do sistema o equilíbrio do processo, evitando eventuais mudanças drásticas nos valores de pH, bem como, altas cargas de sólidos voláteis no meio, permitindo assim o desenvolvimento desse grupo de bactérias. Para que assim as arqueas metanogênicas possam se desenvolver e consumir os acetatos, hidrogênio e dióxido de carbono formados no meio, evitando que se acumulem e inibam o processo (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

No caso da alimentação da vinhaça, como o substrato possui um valor muito baixo e devido ao sistema ter sido submetido a um curto tempo de retenção, após 9 dias, o reator já estava com mais de 25% de vinhaça, houve uma alteração muito brusca nas condições do pH e, possivelmente, um acúmulo de ácidos voláteis, uma vez que a fase acidogênica/acetogênica continuava ativa, intensificando a queda nos valores pH. Conforme a literatura, a diminuição do pH abaixo de 6,6, implica na inibição do crescimento das arqueas metanogênicas. No entanto, as bactérias acidogênicas continuam suas funções até pH 4,5, resultando em um rápido acúmulo de ácidos voláteis (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

Vale destacar ainda que no reator R1 houve uma maior produção de CH₄, atingindo percentuais mais elevados que o reator R2, sem a presença de hidrogênio. O hidrogênio desde o primeiro dia pode ter influenciado a formação das *arqueas metanogênicas hidrogenotróficas*

que são mais resistentes a variação do pH, o que explicaria uma maior concentração de metano nesse meio.

3.3.2 Substrato Dejetos Suínos

Com o objetivo do desenvolvimento metodológico para purificação do biogás com adição do hidrogênio exógeno, optou-se em utilizar um substrato que possui pH neutro para facilitar a estabilização do processo de forma mais rápida e com um tempo de retenção mais curto. De acordo com a operação e desempenho do reator, o processo experimental pode ser dividido em diferentes etapas, nesse estudo foram analisadas as seguintes etapas, conforme observado na Figura 12: a Estabilização (1º ao 10º dia), o Enriquecimento (11º ao 22º dia), Experimento I (23º ao 34º dia) e, por fim, o Experimento II (35º ao 41º dia). Durante todas as etapas, a agitação era ligada 30 minutos antes de iniciar a alimentação do substrato e do hidrogênio, e mantida ligada durante 1 hora após finalizar as alimentações. A velocidade da agitação foi mantida constante em 75rpm.

Em linha com o reportado na literatura por Agneessens et al., (2017), os reatores funcionaram por 10 dias para permitir a estabilização da produção do biogás antes da adição de H₂. Considerou-se que o sistema entrou em fase de estabilização quando a concentração de CH₄ detectada durante três dias consecutivos registrou valores acima de 35%. Na fase de estabilização os reatores foram alimentados com dejetos suínos com uma taxa de 50ml/d, resultando numa carga orgânica volumétrica inicial de 0,64kg_{sv}.m⁻³.d⁻¹. A carga orgânica volumétrica influencia toda a dinâmica do processo de digestão, uma ótima carga orgânica volumétrica proporciona condições adequadas para o crescimento dos microrganismos e conseqüentemente maior estabilidade do processo, assim normalmente o processo inicia com valores em torno de 0,5kg_{sv}.m⁻³.d⁻¹(KARLSSON et al., 2014). Valores muito baixos podem representar baixa relação alimento/microrganismo, o que resulta em baixa atividade biológica, por outro lado elevadas valores elevados pode levar ao acúmulo de ácidos orgânicos voláteis e falência do processo (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

No fim da etapa de estabilização, os reatores R1 e R2 estavam registrando, respectivamente, 35,90% e 36,40% de CH₄ com produção diária de biogás em torno de 1268ml/dia e 1449ml/dia, conforme observado na Figura 13. Nesse ponto foram coletadas amostras para análise dos Sólidos Totais e Voláteis do reator, bem como, parte da amostra coletada foi armazenada para análise da comunidade microbiana. O pH foi medido durante todo

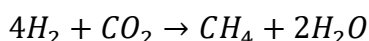
o período e se manteve estável, com média de 7,28 e 7,33 para os reatores R1 e R2, respectivamente.

Após o fim da fase de Estabilização, teve início à fase de Enriquecimento, que durou 12 dias. Nessa fase iniciou-se o processo de adição de hidrogênio lentamente no reator R1 para não desestabilizar o meio, assim utilizou a proporção de 2:1 H₂:CO₂, conforme estudo de Jiang et al., (2021). Para tanto, realizou-se a caracterização do gás de saída por meio de cromatografia gasosa no 1º dia dessa fase (11º dia do processo), com isso obteve-se os resultados apresentados na Tabela 5, registrando na amostra caracterizada 28,14% de CO₂. Nessa etapa, ambos os reatores ainda apresentavam uma concentração significativa de nitrogênio, na fase acidogênica, com a degradação dos compostos formados na fase hidrolíticas, ocorre à formação de amônia, que é um nutriente essencial para o crescimento dos microrganismos anaeróbios, mas também pode ser tóxica em concentrações elevadas. A fermentação de materiais ricos em ureia e proteínas libera amônia que pode ser oxidada anaerobiamente pelas bactérias e convertido a nitrogênio gasoso via óxido nítrico (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). Vale ressaltar que o dejetos suíno é reconhecido pelos elevados teores de nitrogênio e amônia, característicos de sua composição, em virtude do volume de urina excretado pelos animais (HASAN et al., 2019).

Com os dados da caracterização do gás de saída e a partir da média diária de produção de biogás, tem-se a média de volume diário CO₂ produzido, que ficou em torno de 282ml/dia. Portanto, utilizando a taxa de alimentação calibrada de 26ml/min estimou-se o tempo de alimentação de 22min/dia, bem como, aumentou-se a alimentação de substrato para 100ml/dia, com aumento da carga orgânica volumétrica para 1,28kg_{sv}.m⁻³.d⁻¹. Nessa fase o conteúdo de CH₄ passou de 35,9% para 64,20% no R1 e de 36,40% para 54,80% no R2, com produção diária de biogás em torno de 1347ml/dia e 1684ml/dia, respectivamente. Estes resultados indicam que as metanogênicas hidrogenotróficas foram efetivamente enriquecidas e exibiram boa atividade. Nesse ponto foram coletadas amostras para análise dos Sólidos Totais e Voláteis do reator, bem como, parte da amostra coletada foi armazenada para análise da comunidade microbiana. O pH foi medido durante todo o período e se manteve estável, com média de 7,21 e 7,28 para os reatores R1 e R2, respectivamente.

Na etapa denominada de Experimento I, o objetivo era aumentar a razão de H₂/CO₂ para atingir a proporção de 4:1, que é a razão estequiométrica da reação de metanação, conforme Equação 3. Da mesma forma que na etapa anterior, realizou-se a caracterização do gás de saída por meio de cromatografia gasosa no 21º dia do processo, com isso obtivemos os resultados

apresentados na Tabela 5. Na amostra caracterizada obteve-se 33,93% de CO₂, assim, a partir da média diária de produção de biogás tem-se a média de volume diário CO₂ produzido, que ficou em torno de 457ml/dia. Com esses resultados, a partir do 23º dia aumentou-se a taxa de alimentação do substrato para 150ml/dia, com carga orgânica volumétrica de 1,93kg_{sv}.m⁻³.d⁻¹, e o tempo de alimentação do hidrogênio, que passou a ser de 70min/dia para atender a demanda de hidrogênio. Nessa fase o conteúdo de CH₄ passou de 64,20% para o pico máximo de 76,80% no R1 e de 54,80% para 65,70% no R2, com produção diária de biogás em torno de 1470ml/dia e 1401ml/dia, respectivamente. Nesse ponto foram coletadas amostras para análise dos Sólidos Totais e Voláteis do reator, bem como, parte da amostra coletada foi armazenada para análise da comunidade microbiana. O pH foi medido durante todo o período e se manteve estável, com média de 7,18 e 7,12 para os reatores R1 e R2, respectivamente.



Equação 3

Por fim, na última etapa, interrompeu-se a alimentação e manteve-se alimentando hidrogênio com taxa de 70min/dia. No momento que houve a interrupção da alimentação, observou-se uma queda no teor de metano do gás em ambos os reatores, porém de forma mais acentuada no reator que não estava recebendo hidrogênio. Além disso, observou-se que o volume de gás produzido diminuiu, também de forma mais intensa no reator que não recebeu hidrogênio. Nessa fase o conteúdo de CH₄ passou de uma média 71,20% para 66,54% no R1 e de 62,23% para 56,18% no R2, com produção diária de biogás em torno de 483ml/dia e 112ml/dia, respectivamente. Nesse ponto foram coletadas amostras para análise dos Sólidos Totais e Voláteis do reator, bem como, parte da amostra coletada foi armazenada para análise da comunidade microbiana. O pH foi medido durante todo o período e se manteve estável, com média de 7,08 e 7,23 para os reatores R1 e R2, respectivamente.

Com a amostra coletada em determinados períodos e analisada por meio de cromatografia, foi possível caracterizar a composição do gás ao longo do experimento, com isso, observou-se uma concentração maior de H₂S em quase todas as amostras coletadas no R1 em relação ao R2, bem como, um teor de hidrogênio bem mais expressivo no reator R1. A concentração de oxigênio manteve-se baixa em ambos os reatores, indicando que o processo não apresentou contaminação por ar.

Tabela 5 - Dados da análise de Cromatografia Gasosa

Dia	Reator	CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂	H ₂ S	H ₂
11° Dia	R1	42,17	28,14	29,04	0,51	1489ppm	60ppm
11° Dia	R2	41,28	33,60	24,58	0,41	812ppm	41ppm
21° Dia	R1	62,82	33,93	2,59	0,39	970ppm	1750ppm
21° Dia	R2	54,09	39,49	5,68	0,70	383ppm	3ppm
24° Dia	R1	64,77	31,38	2,60	0,40	740ppm	7763ppm
24° Dia	R2	57,28	35,41	5,74	1,51	563ppm	3ppm
26° Dia	R1	69,91	25,87	3,95	0,41	236ppm	1406ppm
26° Dia	R2	60,07	34,11	4,97	0,77	622ppm	2ppm
35° Dia	R1	69,44	26,67	3,19	0,35	789ppm	2660ppm
35° Dia	R2	60,66	36,03	2,85	0,41	516ppm	3ppm

Figura 12 - Percentual de metano e dióxido de carbono ao longo do período analisado

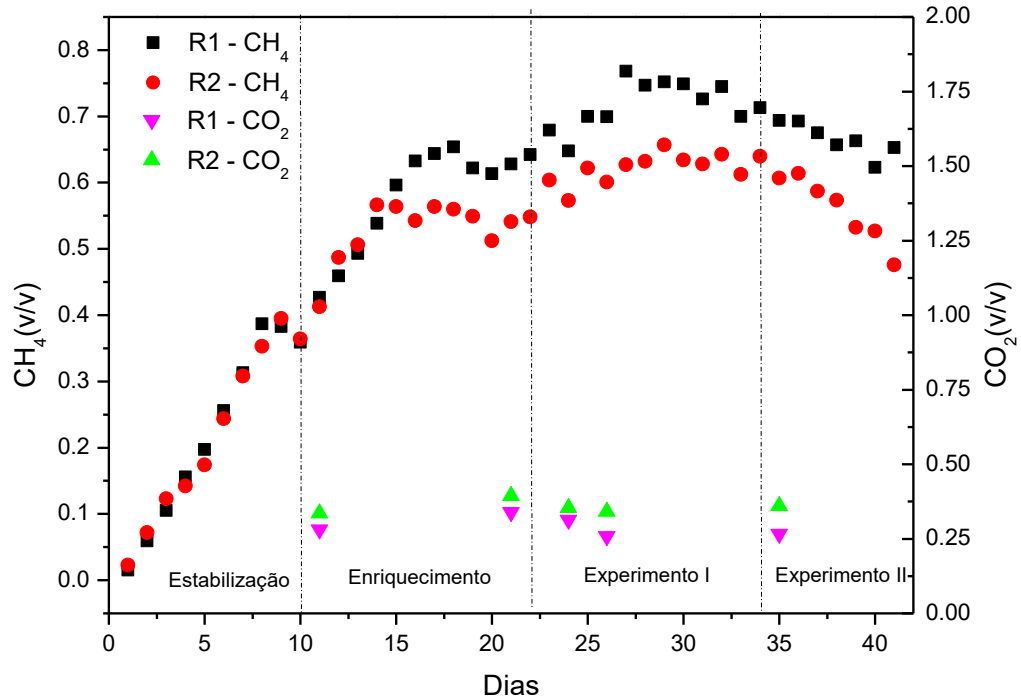
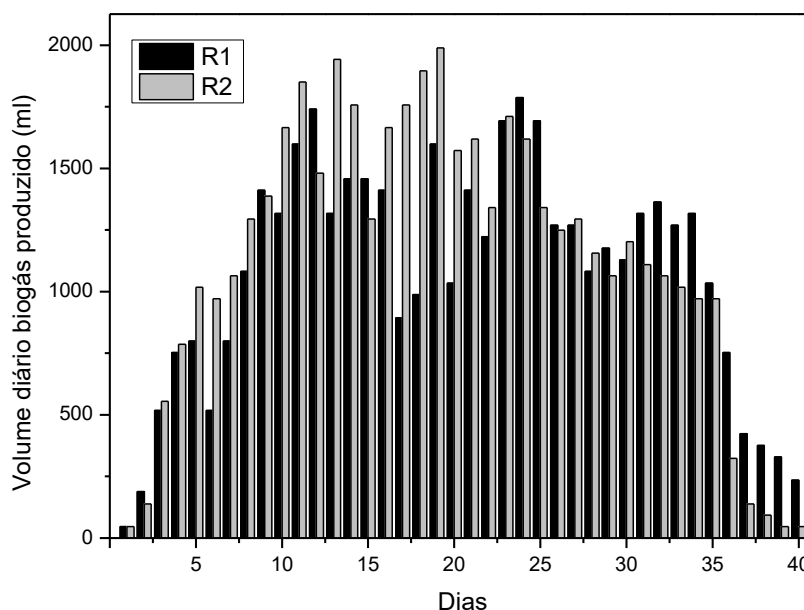


Figura 13 - Volume diário de biogás produzido ao longo do período analisado



O acompanhamento da matéria orgânica de entrada se faz importante a fim de evitar instabilidades, uma vez que os processos fermentativos podem ser alterados por choques de carga orgânica, prejudicando principalmente a metanogênese, pois a população metanogênica é mais sensível a variações de pH, temperatura e carga orgânica (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019). Assim, durante todo o processo foram feitas 5 coletas, no início de cada fase, para acompanhamento dos sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV), conforme dados apresentados na Tabela 6. Com isso, pode-se observar que durante o período de alimentação, que durou até o 35º dia, o reator R2 apresentou um aumento no teor de sólidos totais e sólidos voláteis, relacionada principalmente ao fato da carga orgânica do substrato ser maior que a carga orgânica do inóculo, quando a alimentação foi suspensa, ocorreu a degradação dos Sólidos Voláteis, que no R2 foi de 28,05% no 41º dia em relação ao 35º dia. Já no R1, observa-se um aumento no teor de sólidos totais e sólidos voláteis até o 24º dia, antes mesmo de suspender a alimentação, observou-se que a intensidade da degradação dos sólidos voláteis no reator R1 estava mais intensa, registrando degradação dos Sólidos Voláteis de 20,26% no 35º dia em relação ao 24º dia e de 17,19% no 41º dia em relação ao 35º dia.

Tabela 6 - Dados dos Sólidos Totais e Voláteis dos Reatores

Reator		Dejetos Suínos	Início Inóculo	11° Dia	24° Dia	35° Dia	41° Dia
R1	Sólidos	6,89%	2,74%	3,64%	4,56%	3,86%	3,25%
R2	Totais			3,86%	4,25%	4,80%	3,60%
R1	Sólidos	65,45%	55,49%	61,56%	57,69%	56,34%	53,36%
R2	Voláteis			59,68%	62,35%	61,46%	58,96%

3.4 CONCLUSÃO

Nesse capítulo foi analisado o processo de adição de hidrogênio exógeno para purificação do biogás em relação ao CO₂ utilizando substratos oriundo de resíduos agroindustriais abundantes na região do Vale do Taquari, como a vinhaça e os dejetos suínos. Uma vez que a metanação biológica é um sistema complexo com competição e sinergia entre diferentes reações e microrganismos, ocorrem muitas variações na característica do gás obtido, dependendo de inúmeros fatores, entre eles o substrato utilizado, por isso, nesse estudo todos os testes foram realizados utilizando para fins de comparação um reator branco, nas mesmas condições, porém sem a adição de hidrogênio. Com relação ao teor de metano, observou-se a tendência de que nos reatores com presença de hidrogênio houve uma produção de biogás com maior percentual de metano, para ambos os substratos utilizados, sendo de aproximadamente 16% maior para o caso da vinhaça e em torno de 11% para os reatores alimentados com dejetos suínos. Pode-se verificar que a adição de hidrogênio tem sim potencial de intensificar a concentração de metano no meio em processos com alimentação contínua, garantindo uma produção estável e de longo prazo do CH₄ com operação simples, sem aditivos externos. No entanto, mais estudos precisam ser desenvolvidos para verificar o maior percentual de geração de H₂S e residual de H₂ no gás. Além disso, precisa ser analisado o custo e a origem do hidrogênio utilizado na purificação em relação ao ganho do processo. A metodologia desenvolvida nesse capítulo pode servir de base para novos estudos com adição de hidrogênio exógeno, testando diferentes tipos e percentuais de biomassas residuais, a fim de fomentar o seu uso no incremento e na obtenção de uma fonte alternativa de energia que pode ampliar a participação das energias renováveis na matriz energética brasileira.

4 MATERIAIS FERROELÉTRICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA ELETRÓLISE DA ÁGUA

Estão descritas nesse capítulo informações relevantes a respeito dos materiais ferroelétricos, com foco principal no grupo da perovskita, que serão utilizados para o desenvolvimento futuro de fotocátodos formando heteroestruturas no formato semicondutor/ferroelétrico para a produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água. Ao longo do capítulo, encontram-se conceitos da célula fotoeletroquímica e dos materiais em estudo para a produção do fotocátodo, assim como, alguns trabalhos utilizando essas heteroestruturas. Por último, são detalhadas as informações da síntese e caracterização do material ferroelétrico KNbO_3 e KBNNO e conclusões desse capítulo.

4.1 INTRODUÇÃO

4.1.1 Propriedade dos Semicondutores

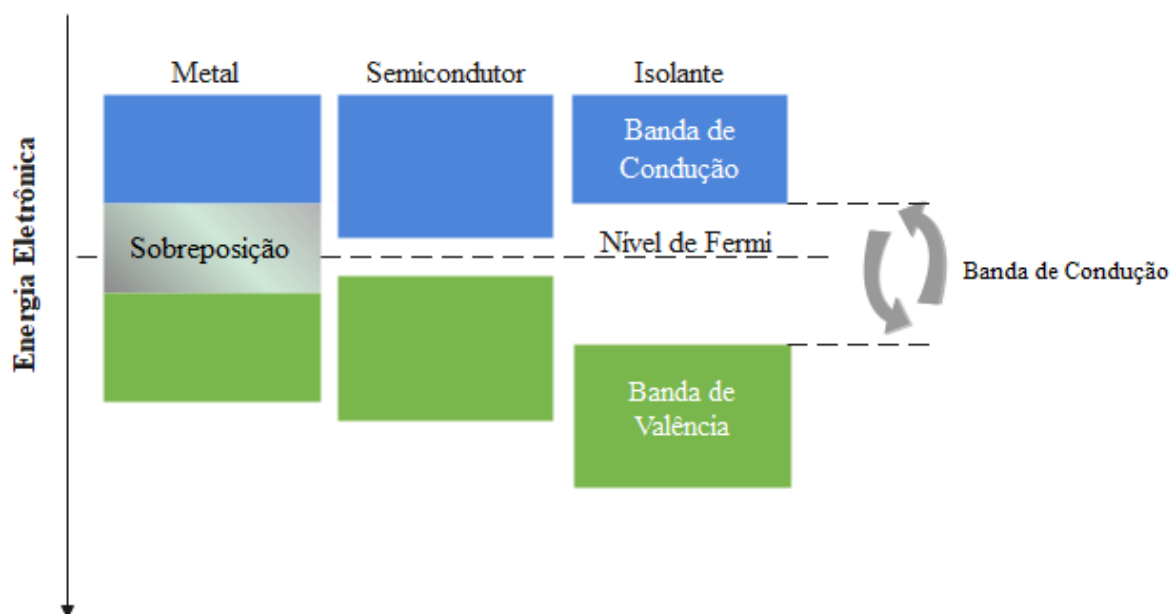
A teoria das bandas baseia-se no fato de que cada orbital do átomo corresponde a um nível energético isolado até uma determinada distância interatômica. Porém a partir da formação de ligações químicas em uma rede tridimensional, os átomos vizinhos passam a influenciar os níveis de energia uns dos outros, gerando uma banda de energia. As bandas de energia completamente ocupadas por elétrons são chamadas de bandas de valência, essas não possuem mobilidade eletrônica. A banda parcialmente preenchida é chamada de banda de condução (SCHMAL, 2012).

As propriedades elétricas de um dado material dependem diretamente da configuração de suas bandas de energia e do tamanho do band gap, que é a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Num material isolante, a banda de valência está totalmente ocupada pelos elétrons e a banda de condução totalmente vazia, ambos separados pelo band gap com um valor muito alto (maiores que 3eV), de forma que é necessário fornecer uma energia muito alta a um elétron para que ele passe para a banda de condução, caracterizando um tipo de material sem movimento de elétrons (SCHMAL, 2012).

Por outro lado, os condutores são materiais caracterizados por sua última banda não estar totalmente preenchida, permitindo que os elétrons sejam acelerados livremente, dando

origem à corrente elétrica. Nos condutores como, por exemplo, os metais, as faixas de valência e de condução se superpõem, o que permite sempre a existência de elétrons na banda de condução. Por fim, os materiais semicondutores são um caso particular dos materiais isolantes, sendo a única diferença a magnitude do band gap (SCHMAL, 2012). As bandas de energia estão ilustradas na Figura 14 para cada tipo de material.

Figura 14 - Bandas de energia para materiais metálicos, semicondutores e isolantes.



Fonte: adaptado de SCHMAL, (2012)

4.1.2 Produção Fotoeletroquímica de H₂

Em geral, as células fotoeletroquímicas (PEC) consistem de um fotoeletrodo e um contra eletrodo imersos em um eletrólito (LI et al., 2013). Nessa configuração, a absorção da luz é feita por meio do material semicondutor, que permite a oxidação ou redução da água no fotoeletrodo. Os eletrodos semicondutores têm a função de absorver radiação solar gerando formação de pares elétron-buraco (BAGAL et al., 2019). As células PEC são baseadas no comportamento de um fotoanodo (evolução do oxigênio) ou num fotocátodo (evolução do hidrogênio).

Basicamente, o mecanismo de fotocatalise de um semicondutor compreende cinco etapas: absorção, excitação, recombinação, migração e reações na superfície com elétrons

doadores ou aceitadores. A primeira etapa consiste de uma absorção efetiva da energia solar pelo material dependendo do seu band gap. A segunda etapa consiste da excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, desse modo, gerando um par de elétron-buraco (SINGH et al., 2020).

A terceira etapa consiste no processo de recombinação, nas quais as cargas excitadas, devido ao seu tempo de vida curto, voltam para o estado original. A terceira etapa ocorre em paralelo com a quarta etapa, onde as cargas excitadas migram para a superfície do semicondutor. Apenas as cargas que migraram para a superfície são direcionadas para o processo de redução ou oxidação. A quinta etapa, que envolve as reações na superfície, pode ter diferentes mecanismos de reações dependendo do tipo de aplicação para a qual o semicondutor está sendo utilizado, por exemplo, podem ocorrer um mecanismo diferente ao ser utilizado um semicondutor tipo n ou tipo p (SINGH et al., 2020).

A definição de um semicondutor do tipo n ou do tipo p está relacionada à energia de Fermi, que é o nível máximo de energia que é transferido de um nível para o outro. A posição do nível de Fermi (E_F) em um semicondutor influencia diretamente nas propriedades deste semicondutor. Num semicondutor intrínseco, sem impurezas, o nível de Fermi fica próximo do centro do band gap. Para esse semicondutor a concentração (n) de portadores de carga negativa (elétrons) por unidade de volume na banda de condução é igual a concentração (p) de portadores de cargas positivas (buracos) por unidade de volume na banda de valência (SCHMAL, 2012). O semicondutor extrínseco possui adição de impurezas podendo ser doadoras ou aceitadoras, quando essas impurezas alteram a concentração de portadores do tipo “n”, o semicondutor passa a possuir uma concentração maior de portadores negativos do que de positivos ($n \gg p$) e possui uma concentração de estados doadores, logo abaixo da banda de condução. Já o semicondutor do tipo “p”, com adição de impurezas aceitadoras, apresenta uma concentração maior de buracos do que de elétrons ($p \gg n$) e possui uma concentração de estados aceitadores, logo acima da banda de valência (SCHMAL, 2012). Com a adição de impurezas é como se mudasse o nível energético (nível de Fermi), aproximando-o mais do nível de valência ou de condução, diminuindo o espaço entre a banda de valência e a banda de condução (SCHMAL, 2012).

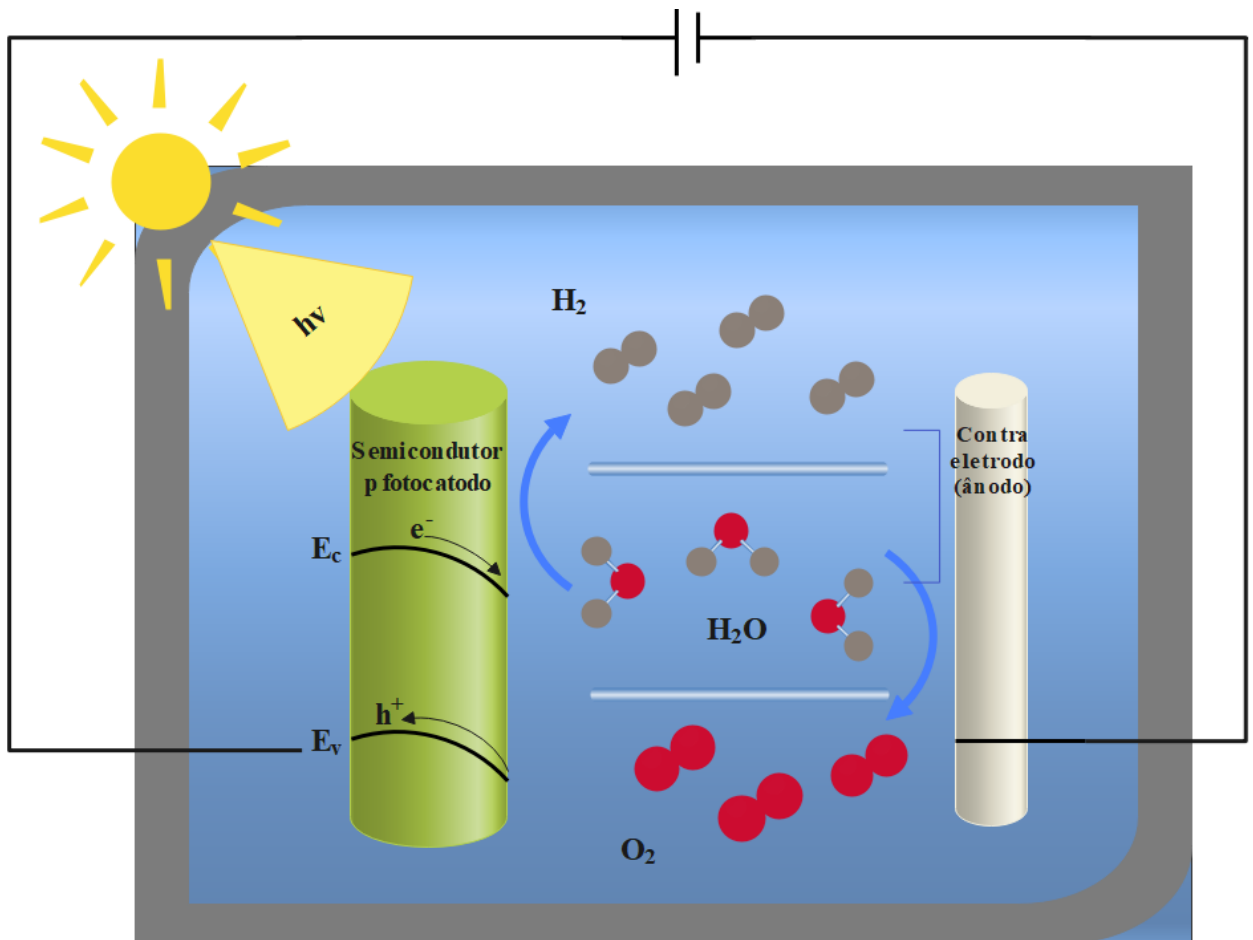
Quando um semicondutor tipo n é usado no fotoeletrodo, esse exerce a função de um fotoanodo. Os buracos fotogerados migram para a interface do eletrólito/fotoeletrodo e provocam a oxidação da água, enquanto isso, elétrons fotoexcitados vão no sentido contrário por meio do circuito externo para o contra eletrodo, no qual eles reduzem a água. A banda de

valência dos semicondutores tipo n deve ser mais positiva que o potencial de H_2/O_2 para permitir a eficiente evolução do oxigênio (LI et al., 2013).

Por outro lado, o semiconductor tipo p funciona com um fotocátodo para a evolução do hidrogênio. Nesse caso, elétrons fotogerados migram para a interface do eletrólito/fotoeletrodo e provocam a redução do hidrogênio, enquanto, os buracos são empurrados na direção contrária. Para uma redução eficiente, o nível da banda de condução dos semicondutores deve ser mais negativo que o potencial redox do $\text{H}_2(\text{H}^+/\text{H})$ (LI et al., 2013).

A Figura 15 apresenta esquematicamente uma célula fotoeletroquímica, composta por um eletrodo tipo p (cátodo) e um eletrólito aquoso para a produção de H_2 . A luz solar absorvida pelo eletrodo é convertida em portador de carga (e^-) que possibilitam as reações de redução do hidrogênio (WOOD; OGITSU; SCHWEGLER, 2011).

Figura 15 - Ilustração de uma célula fotoeletroquímica formada por eletrodo semiconductor tipo p.



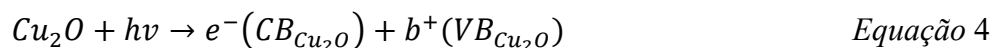
Fonte: adaptado de WOOD; OGITSU; SCHWEGLER, (2016)

4.1.3 Fotoeletrodos

Fotoeletrodos utilizando materiais semicondutores tem apresentado grande potencial e se tornando alternativas atrativas para as PEC's. O Dióxido de Titânio foi um dos primeiros materiais estudados para a produção de hidrogênio por meio das PEC's, investigação essa conduzida por Fujishima; Honda, (1972). Entretanto, o TiO_2 só absorve luz ultravioleta, que representa apenas 4% da energia solar, isso devido ao seu elevado band gap de aproximadamente 3,2eV. Dessa forma, a eficiência de células utilizando o fotoeletrodo o TiO_2 é baixa. Para aumentar a conversão é necessário ampliar a extensão do comprimento da luz absorvido, visando assim atingir a radiação visível (LI et al., 2013).

Dessa forma, desde que o Ti_2O foi reportado por exibir a habilidade de reduzir a água utilizando a luz solar e obtendo como produto o H_2 , estudos nessa área vêm crescendo e se intensificando na busca de materiais que melhorem a conversão (LI et al., 2013). Nesse sentido, o emprego de semicondutores para a produção de H_2 vem se destacando nesse campo (LI et al., 2013). Para fabricar um fotocátodo eficiente existem alguns pontos de atenção, como por exemplo, o nível da banda de condução que deve ser mais negativo que o potencial de evolução do Hidrogênio, o material deve ser sensível a luz visível, bem como, utilizar radiação solar para atingir a maior eficiência na conversão (BAGAL et al., 2019).

Em uma PEC para produção de hidrogênio, pares de elétron-buraco (e^-/b^+) são gerados pela excitação de elétrons da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB). Por exemplo, o semicondutor Cu_2O , o qual quando iluminados por fótons que possuem uma frequência que corresponde ao seu band gap, comportam-se conforme Equação 4.



onde, $h\nu$ corresponde a energia do fóton com frequência ν , h é a constante de Planck, e $e^-(\text{CB}_{\text{Cu}_2\text{O}})$ e $b^+(\text{VB}_{\text{Cu}_2\text{O}})$ representam a fotogeração de elétrons e buracos respectivamente (YANG et al., 2016a).

Nesse cenário, o óxido de cobre Cu_2O vem se destacando, por ser um material não tóxico e abundante, podendo ser produzido em larga escala, com um baixo custo de fabricação (BAGAL et al., 2019). Dessa forma, devido às suas propriedades eletrônicas e ópticas, esse material apresenta potencial de aplicação em diferentes tecnologias, como por exemplo, em

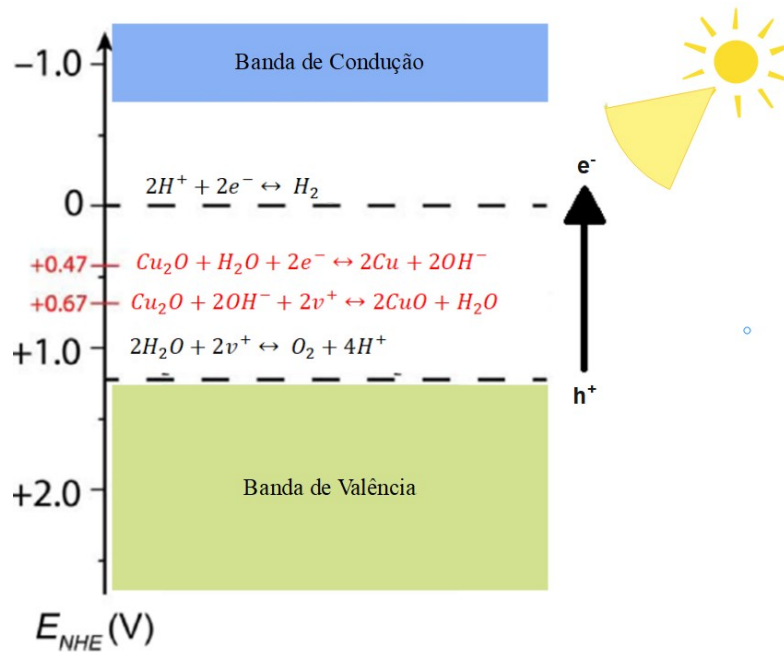
transmissores (DELATORRE et al., 2006), dispositivos ópticos (MITTIGA et al., 2006) e catálise (NAGASE et al., 1999). Além disso, o Cu_2O é um óxido metálico semiconductor, estando em uma das fases mais estáveis.

A condução elétrica do Cu_2O é do tipo “p” (BAGAL et al., 2019; MUSCETTA et al., 2020) possuindo estados aceitadores dentro do gap atribuídos principalmente a presença de vacâncias de Cu. A densidade desses portadores de carga no óxido de cobre, vacâncias de Cu, pode ser controlada através da concentração de oxigênio no processo de eletrodeposição, dessa forma, o pH do eletrólito empregado pode direcionar a reação (KUNHEE; TAO, 2009). O band gap de energia do Cu_2O é direto e com valores aproximados de 2eV (1,90eV a 2,17eV), o que permite absorver radiação solar na faixa de 300 a 620nm, que cobre cerca de 50% dos fótons do espectro solar visível (BAGAL et al., 2019; HU; NIAN; TENG, 2008; WU et al., 2010). Apesar de possuir um band gap relativamente estreito, quando comparado com outros óxidos tais como ZnO e TiO_2 , mesmo assim, a reação de evolução do hidrogênio se encontram dentro do banda gap, ou seja, as posições das bandas de energia do Cu_2O são favoráveis a evolução do hidrogênio, favorecendo a reação (BAGAL et al., 2019).

Essas características fazem com que o Cu_2O esteja credenciado como um bom material para ser utilizado em aplicações de fotocátodo, entregando um desempenho impressionante em termos de fotocorrente ($14,5\text{mA}/\text{cm}^2$) e uma eficiência em conversão teórica de luz solar em H_2 de 18% (BAGAL et al., 2019; LUO et al., 2016; WU et al., 2010). Entretanto, os primeiros relatos do uso de Cu_2O em células fotoeletroquímicas indicaram ser um óxido de uso limitado devido instabilidade em meio aquoso (MARUSKA; GHOSH, 1979; TACHIBANA et al., 2006). Esse semiconductor tem uma baixa estabilidade em soluções aquosas, principalmente devido ao seu potencial redox possuir valores mais positivos na NHE (*normal hydrogen electrode*) do que o potencial de redução da água (BAGAL et al., 2019).

Assim, tanto a redução quanto a oxidação do material estão dentro da faixa do band gap. Em condições padrões de pH 0 e temperatura a 25°C (298K), a redução ocorrerá em 0,471V vs NHE e a oxidação em 0,669V vs NHE (YANG et al., 2016a), conforme observado na Figura 16, esse ponto é uma problemática uma vez que torna o Cu_2O não durável em meio aquoso impactando no custo de produção (PARACCHINO et al., 2011; WICK; TILLEY, 2015).

Figura 16 - Diagrama de bandas de energia para o Cu₂O nas condições padrões de pH 0 e temperatura 25°C (298K). Os potenciais de reações químicas de interesse estão representados por linhas horizontais pontilhadas. A abreviação NHE significa normal hydrogen electrode utilizado como referência padrão em reações eletroquímicas.



Fonte: adaptado de WICK; TILLEY, 2015

Diante disso, a estabilidade do Cu₂O é um dos principais desafios das pesquisas referente ao uso desse semiconductor para produção de H₂. Sendo necessário evitar o contato direto do eletrólito com o fotocátodo de Cu₂O. Para isso, uma solução possível é utilizar uma camada protetora para a superfície do Cu₂O, permitindo o avanço das aplicações.

Wick; Tilley, (2015) comenta em seu trabalho que devido a instabilidade do Cu₂O houve um gap nas publicações de células solares utilizando esse semiconductor. Somente em meados dos anos 2000 a atenção se voltou para células utilizando heterojunções do Cu₂O com camadas de outros semicondutores. Para solucionar esse problema muitos estudos estão sendo realizados para melhorar a performance do Cu₂O.

Uma alternativa é recobrir o Cu₂O com camadas semicondutoras mais estáveis nesses meios aquosos. Um importante parâmetro para medir a performance desses sistemas é a densidade da fotocorrente que está diretamente relacionada as reações de redox da água. Altas densidades de fotocorrente correspondem a uma alta capacidade catalítica do fotocatalisador, bem como, alto rendimento da produção de hidrogênio e oxigênio (ZHENG et al., 2020).

Um dos primeiros trabalhos de revestimento do fotocátodo de Cu₂O foi publicado por Katayama et al., (2004). Nesse trabalho, o grupo preparou a heteroestrutura Cu₂O/ZnO/NESA

em duas etapas, uma vez que o ZnO não poderia ser depositado diretamente sobre o Cu₂O devido à uma redução parcial desse para Cobre metálico durante a eletrodeposição do ZnO, foi utilizado uma técnica de deposição galvanostática de Cu₂O seguida de uma deposição potencioestática da camada de ZnO no vidro revestido com óxido de estanho (NESA glass). Nesse estudo foi obtido uma eficiência na conversão da energia solar de 0,117%, a qual segundo os autores é insuficiente para uso prático.

Paracchino et al., (2011) estudaram o semicondutor Cu₂O, revestindo o filme com nanocamadas de ZnO dopado com Al e uma segunda camada de TiO₂. Em seguida foram eletrodepositadas nanopartículas de Pt como ativador para a evolução do hidrogênio. O trabalho focava em melhorar a estabilidade e a fotocorrente do composto. O resultado obtido mostrou que foto-resposta foi melhorada chegando a 7,6 mA/cm² com iluminação AM 1.5 G e no potencial de 0 V vs RHE (Eletrodo Reversível de Hidrogênio). No teste de fotodegradação, o fotocátodo Cu₂O protegido com TiO₂/ZnO apresentou produção de hidrogênio durante 20 min com uma taxa de estabilidade de 33%, por outro lado, o fotocátodo de Cu₂O desprotegido e o fotocátodo protegido apenas com TiO₂ apresentaram taxa de estabilidade de 0%. O autor relatou que apesar da fotocorrente do fotocátodo protegido ter diminuído em 20 min, nenhuma corrosão do material foi observado. A degradação no desempenho foi atribuída ao aprisionamento de elétrons na camada amorfa do TiO₂. A taxa de estabilidade é calculada pelo quociente entre a fotocorrente final e inicial.

Nesse sentido, outros materiais já foram testados como camadas protetoras, como por exemplo, Al₂O₃ (HO-KIMURA et al., 2015), CuS (DUBALE et al., 2016), CuO (YANG et al., 2016b), Grafeno (DUBALE et al., 2014). Recentemente LI et al., (2019b) estudaram a utilização de uma camada de material hidrofóbico (acrilato de uretano UA) na superfície do Cu₂O a fim de evitar o efeito da capilaridade e prevenir a penetração do eletrólitos pela camada protetora. Os autores compararam o material com a utilização de uma camada pura de TiO₂ por esse material ser relativamente hidrofílico. O revestimento de UA/ Cu₂O produziu uma fotocorrente de 1,6mA/cm² no potencial de 0 V vs RHE, similar ao Cu₂O puro. Porém, o fotocátodo puro apresentou uma queda na fotocorrente de 90% após 1000s, enquanto que o UA/ Cu₂O não apresentou diminuição significativa no mesmo intervalo de tempo. Para melhorar as reações de evolução do hidrogênio, uma camada de TiO₂ foi pulverizada no UA a fim de formar uma heterojunção de semicondutores acelerando a separação de carga, com isso foi possível atingir uma fotocorrente de 2,8mA/cm² no potencial de 0 V vs RHE. Por fim, adicionou-se uma camada de catalisador de Pt aumentando a fotocorrente de 5,5mA/cm² com iluminação AM 1.5

G e no potencial de 0 V VS RHE, a fotocorrente foi mantida por 6 horas. A estabilidade obtida nesse trabalho foi de 98% em 6 horas.

Wang et al., (2020), estudaram os efeitos do fotocátodo de Cu₂O/ TiO₂. A camada protetora de TiO₂ foi depositada utilizando a técnica de *atomic layer deposition (ALD)*. A fotocorrente observada foi 1,4mA/cm² no potencial de 0 V vs RHE e a eficiência da conversão fotoelétrica foi de 0,12% em 0,22V vs RHE com iluminação AM 1.5 G. Durante o transporte de portadores ópticos, a recombinação de elétrons-buracos é um fator crítico que afeta a eficiência. Para solucionar esse ponto, os autores adicionaram pelo método hidrotérmico o GO/NiFe-LDH (layered double hydroxides - LDHs) como cocatalizador, melhorando os resultados obtidos. A fotocorrente observada após a adição do GO/NiFe-LDH foi de 3,71mA/cm² no potencial de 0 V vs RHE e a eficiência da conversão fotoelétrica foi de 0,41% em 0,25V vs RHE . A eficiência na conversão da energia solar foi calculada conforme Equação 5.

$$\eta (\%) = \frac{V \times J}{P} \times 100\% \quad \text{Equação 5}$$

onde: V é o potencial aplicado, J é a densidade da fotocorrente e P é a irradiação.

Tawfik et al., (2019) abordou em seu trabalho os problemas relacionados à baixa condutividade e a dificuldade gerada pelo transporte das cargas fotogeradas no Cu₂O, reduzindo severamente o desempenho da PEC. No estudo, o grupo trabalhou com fotocátodos de Cu₂O crescidos diretamente em um substrato metálico com uma nanocamada protetora de ZnO, a qual servia para reduzir a resistência do transporte das cargas fotogeradas na interface do eletrodo-substrato, bem como, para melhorar a eficiência de separação no eletrodo-eletrólito. A fotocorrente observada foi 7,23mA/cm² no potencial de 0 V vs RHE e a eficiência da conversão da energia solar foi de 1,77% em 0 vs RHE com iluminação AM 1.5 G. A eficiência nesse estudo foi calculada utilizando o método *applied-bias-photon-to-current (ABPE)*.

4.1.4 Materiais Ferroelétricos

4.1.4.1 Fundamentos e propriedades físicas

Os materiais ferroelétricos recentemente vêm atraindo atenção como fortes candidatos para uso em dispositivos fotovoltaicos devido à suas propriedades, que auxiliam na separação

desejável dos portadores fotoexcitados e que permite melhorar a eficiência das células (GRINBERG et al., 2013). Esses materiais apresentam simultaneamente duas propriedades importantes, a pizoelétrica e a piroelétrica. O efeito pizoelétrico é caracterizado pela capacidade de alguns cristais gerarem carga elétrica quando submetidos a uma pressão mecânica. Alguns grupos especiais de materiais pizoelétricos, que são polarizados naturalmente nas condições normais de pressão e temperatura, possuem também propriedades piroelétricas, ou seja, se despolarizam mediante efeito térmico. Assim, o material ferroelétrico por possuir essas propriedades tem a sua polarização dependente da temperatura e alguns outros fatores, como campo externo aplicado (OLIVEIRA, 2017).

Portanto, materiais ferroelétricos possuem uma polarização elétrica espontânea abaixo da temperatura crítica denominada de temperatura de Curie (T_c). Dessa forma, em temperaturas inferiores à temperatura de transição T_c , entre a fase paraelétrica (sem polarização espontânea) e ferroelétrica (com polarização espontânea), os dipolos elétricos não estão orientados numa mesma direção por toda a estrutura cristalina. Neste caso, eles estão somente orientados uniformemente dentro de uma região de muitos dipolos elétricos (ou celas), denominada domínio ferroelétrico. Dentro da rede cristalina, os domínios estão dispostos aleatoriamente, anulando-se, de maneira que a polarização total macroscópica seja nula (MESQUITA, 2011).

Essa polarização pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo, gerando assim uma histerese semelhante aos materiais ferromagnéticos. Desta forma, para ser classificado como ferroelétrico, o material deve possuir polarização espontânea e reversibilidade da polarização. Esse efeito em camadas ferroelétricas finas induz cargas superficiais de interface, que por sua vez, induzem um campo despolarizante que atua contra a polarização (SILVA, 2018).

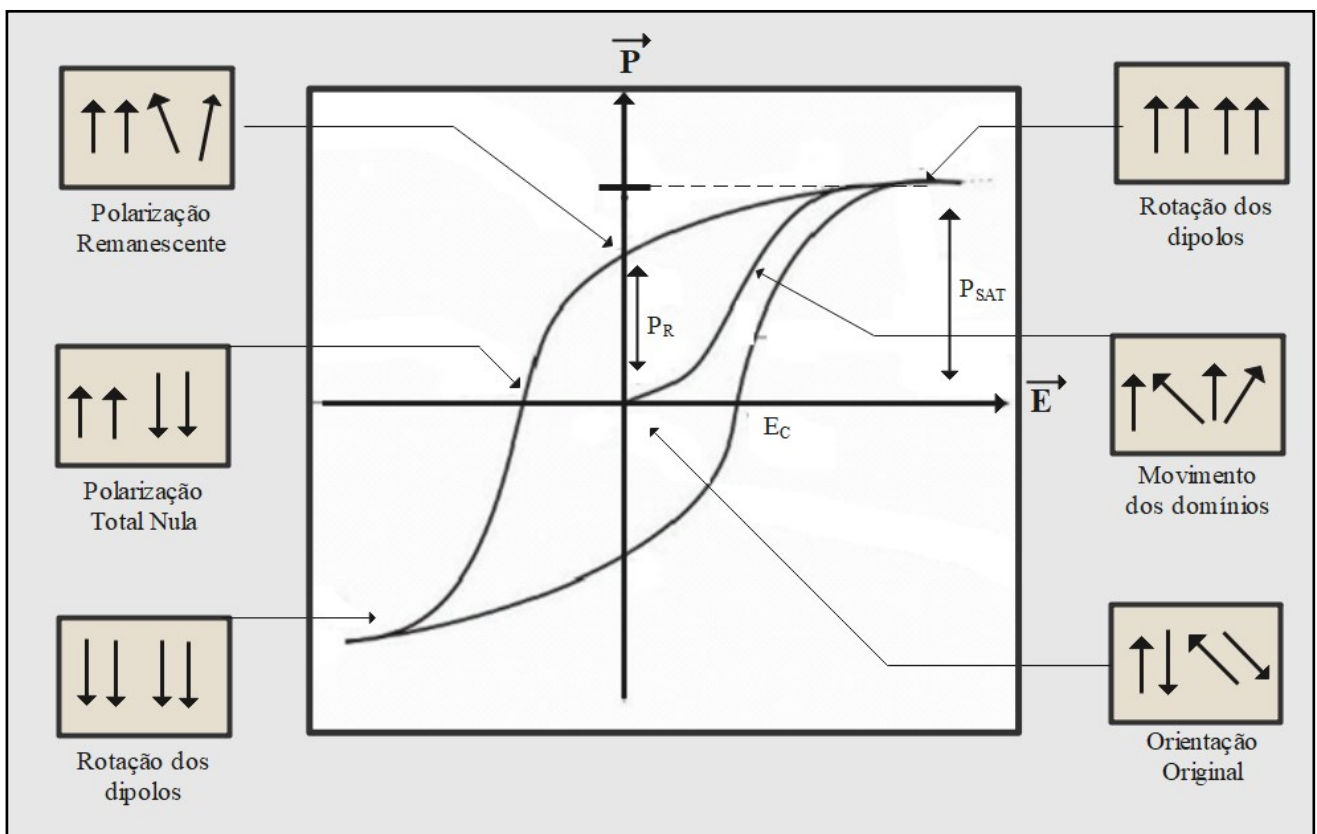
A ferroeletricidade é caracterizada principalmente pela curva de histerese da polarização do material em função de um campo elétrico externo alternado, tendo como característica uma resposta não linear entre a polarização (P) e o campo elétrico externo aplicado (E). A Figura 17 mostra esquematicamente o ciclo de histere típico para um material ferroelétrico. No seu estado virgem (sem aplicação do campo elétrico) o material apresenta os dipolos orientados de forma aleatória, de modo que a polarização total é nula. Após aplicar um campo elétrico alternado de baixa intensidade, haverá apenas um comportamento linear onde os dipolos do material acompanham o campo elétrico externo, e com o aumento do campo elétrico aumenta o número de dipolos que se orienta com o campo elétrico até atingir o estado de saturação, em que não é possível atingir estados superiores de polarização. A extrapolação do segmento reto desde o

ponto de máximo campo elétrico até o eixo y dá a polarização de saturação (P_{SAT}) do material (MESQUITA, 2011).

Nesta situação, a grande maioria dos dipolos elétricos (ou domínios) estão orientados na mesma direção. Observa-se que ao retirar o campo elétrico alguns dipolos são desorientados, porém a grande maioria dos dipolos permanece orientada na direção anterior. O valor da polarização nessa situação é conhecido como polarização remanescente (P_R). (OLIVEIRA, 2017). A polarização remanescente, após a remoção do campo elétrico externo, é conhecida como efeito de memória, devido à grande parte dos domínios tenderem a permanecer orientada numa mesma direção. (MESQUITA, 2011)

Para destruir completamente a polarização, ou seja, atingir um estado de polarização nula aplica-se um campo na direção oposta (negativa). O valor do campo para tornar a polarização nula é chamado de coercitivo (E_C). Outro aumento do campo elétrico, na direção negativa, tenderá a alinhar os dipolos na direção oposta, atingindo o estado de saturação na outra direção. Invertendo novamente a direção do campo completa-se o ciclo de histerese, porém exibindo polarização remanescente ($-P_R$), invertida com relação a polarização remanescente inicial, fechando assim o ciclo de histerese. (OLIVEIRA, 2017).

Figura 17 - Orientação dos domínios num ciclo de histerese ferroelétrica:



Fonte: adaptado de MESQUITA, (2011)

Portanto, devido às propriedades físicas dos ferroelétricos, esse material vem despertando interesse no meio científico pelas grandes possibilidades de aplicações práticas (OLIVEIRA, 2017). Os óxidos ferroelétricos são também estáveis em uma ampla gama de condições mecânica, química e térmica e podem ser fabricados por métodos de baixo custo (GRINBERG et al., 2013). Os materiais que apresentam propriedades ferroelétricas são encontrados em quatro tipos de configurações estruturais. Essa diferenciação ocorre com respeito à cela unitária do cristal, onde são observadas as estruturas cristalinas do tipo tungstênio-bronze, pirocloro, camadas de bismuto e octaedros de oxigênio, mais conhecido como perovskita (SINGH et al., 2020). Atualmente o material ferroelétrico de maior importância é o Titanato de Bário, este material adota a estrutura cristalina da Perovskita. Outros materiais ferroelétricos que adotam a mesma estrutura são o Titanato de Chumbo, o Niobato de Potássio, o Bismutato de Ferro. (SILVA, 2018)

Nesse sentido, materiais ferroelétricos são um forte candidato para o uso em dispositivos fotovoltaicos. O uso de materiais ferroelétricos em estruturas de fotocatalisadores semicondutores está atraindo muita atenção e sendo considerado como um novo caminho para a hidrólise solar da água. O efeito da polarização elétrica espontânea pode gerar um campo elétrico que auxilia na separação eficiente de portadores de carga fotogerada (GRINBERG et al., 2013). Ou seja, em estruturas de semicondutor/ferroelétrico a camadas semicondutora é fotogeradora de carga e a interação com a camada ferroelétrica irá gerar um campo elétrico que desassociará as cargas fotogeradas segundo a polarização assumida (SINGH et al., 2020). A sinergia das vantagens dos materiais ferroelétrico e do semicondutor em sistemas de heteroestrutura demonstraram ser uma abordagem potencial para alcançar fotocorrentes mais altas (SINGH et al., 2020). Entretanto, o obstáculo para a aplicação de materiais fotovoltaicos é o band gap e sua correspondente absorção limitada da luz visível. Para superar essa barreira, esforços estão sendo feitos no sentido de melhorar o band gap sem alterar as características ferroelétricas do material.

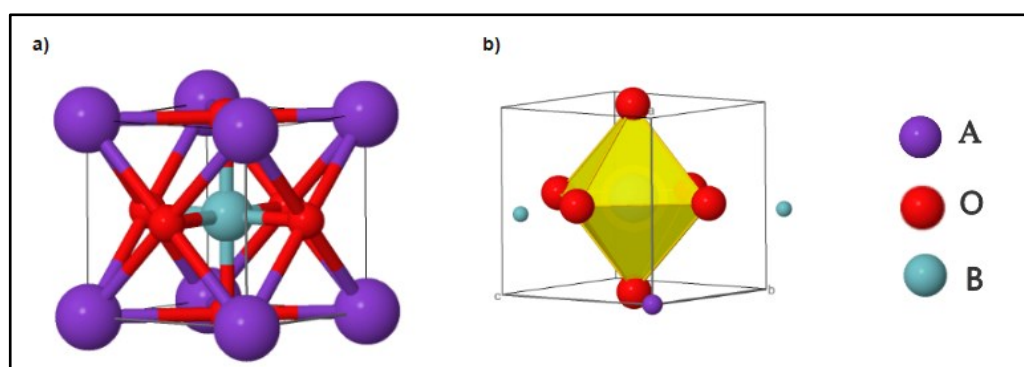
4.1.4.2 Estrutura Perovskita

A perovskita é uma das configurações estruturais dos materiais que apresentam as propriedades ferroelétricas. Recentemente, entre muitos materiais fotocatalíticos, os óxidos de perovskita estão recebendo considerável atenção devido à sua eficiência na produção de

hidrogênio. Fato esse relacionado principalmente as propriedades eletroquímica desses materiais, bem como, o band de gap da estrutura cristalina da perovskita, que pode ser alterada conforme necessidade específica das reações catalíticas (TASLEEM; TAHIR, 2020; MESQUITA, 2011). Em sua forma básica as ligações metal-oxigênio apresentam uma faixa larga da banda de energia. Isso ocorre principalmente devido à diferença de eletronegatividade entre o oxigênio e o átomo do metal de transição. Nesse sentido, atualmente existem várias pesquisas buscando estudar a engenharia do band gap desses materiais por meio das modificações estruturais para potencializar a aplicação em fotocatalise. (GRINBERG et al., 2013; KONG et al., 2019)

A estrutura cristalina básica da perovskita é ABO_3 , onde A é um metal alcalino ou metal alcalino terroso, o B é a primeira linha dos metais de transição e O é o átomo de oxigênio. Os metais do sítio A possuem o raio atômico maior que os do sítio B e são coordenados por 12 átomos de oxigênio, enquanto que os cátions situados no sítio B são coordenados por 6 átomos de oxigênio (GRABOWSKA, 2016). Um modelo ideal da estrutura de perovskita consiste em um cristal de rede cúbica. (TASLEEM; TAHIR, 2020) Neste tipo de estrutura, na fase cúbica, os átomos do sítio A ocupam os vértices do cubo, ao passo que os cátions B ocupam seu centro. Os ânions oxigênio se situam no centro das faces do cubo, formando, junto aos átomos do sítio B, a estrutura dos octaedros BO_6 . (MESQUITA, 2011). Outra maneira de visualizar a estrutura cúbica perovskita é em termos dos octaedros, Figura 18, na qual estes têm seus centros situados nos oito vértices do cubo e unidos entre si por seus vértices, este tipo de estrutura forma um sítio em seu centro, ocupado pelo cátion A. (MESQUITA, 2011)

Figura 18 - Cela unitária de uma estrutura tipo perovskita e visualizada a partir dos octaedros BO_6



Fonte: Criado a partir do ICSD #190920 usando o 3D molecule viewer Jmol ("Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D". See <http://jmol.sourceforge.net>)

Contudo, a estrutura cúbica é apenas observada na fase paraelétrica para a maioria dos materiais ferroelétricos de estrutura perovskita. Em baixas temperaturas, este tipo de simetria é

alterado em função de deslocamentos do cátion menor em relação ao eixo do octaedro de oxigênio. (MESQUITA, 2011). Dessa forma, pode-se inferir que o grau de simetria do material na fase ferroelétrica é sempre menor que na fase paraelétrica. Por exemplo, em estruturas do tipo perovskita, o material possui uma estrutura cúbica em temperaturas superiores à temperatura de Curie. Com o decréscimo da temperatura, ocorre uma distorção com os átomos na cela unitária se deslocando de sua posição centro-simétrica, provocando o surgimento de dipolos elétricos responsáveis pela ferroeletricidade no material. A redução de simetria na cela unitária é de extrema importância no que diz respeito à propriedade ferroelétrica uma vez que esta redução de simetria é responsável pelo fenômeno da ferroeletricidade (MESQUITA, 2011). Assim, em contraste com uma estrutura ideal cúbica, a perovskita após a distorção de rede pode apresentar estrutura ortogonal, tetragonal, monoclinica, entre outras fases do cristal. Essa variação acontece devido aos vários graus de distorção da rede, afetando o cristal e provocando mudanças na banda eletrônica da estrutura e nos dipolos da perovskita. Essa mudança na estrutura da banda eletrônica influencia a excitação, a transferência e as reações redox das cargas fotogeradas (LI et al., 2012; TASLEEM; TAHIR, 2020).

Uma vasta gama de outros compostos com propriedades otimizadas ou mesmo novas pode ser obtida a partir da adição de outros íons à composição destes materiais. (MESQUITA, 2011). A introdução de diferentes íons numa estrutura perovskita ocasiona mudanças na estrutura destes compostos responsáveis por alterações nas suas propriedades físicas modificando suas características piezoelétricas, dielétricas e ferroelétricas (MESQUITA, 2011).

Entre estas mudanças estruturais estão os defeitos decorrentes de diferenças de valência entre os cátions substituintes e os formadores de rede. Para manter a neutralidade do material e o balanço entre cargas, ocorre a formação de vacâncias e dependendo do tipo de substituição, o elemento dopante pode ser denominado doador ou aceitador. Doadores seriam os elementos que são incorporados na estrutura com valência maior que o cátion substituído, induzindo a formação de vacâncias no sítio A e/ou B (MESQUITA, 2011; TASLEEM; TAHIR, 2020). No caso de uma substituição em que o elemento substituinte apresenta valência menor que o cátion substituído, ocorre a formação de vacâncias de oxigênio e este tipo de elemento substituinte é denominado aceitador (MESQUITA, 2011; TASLEEM; TAHIR, 2020).

Dessa forma, pode-se ter diferentes grupos de estruturas como $AA'BO_3$, $ABB'O_3$, entre outras, o que leva à classificação estrutural, baseada nas distorções da rede, as perovskita possuem a estrutura básica, a estrutura de camadas, a inclusão de nitrogênio entre outras que

apresentam modificações na base ABO_3 , (TASLEEM; TAHIR, 2020). Assim, as variações de distorção na estrutura, como distorções do octaedro, deslocamento de cátions dentro do octaedro e inclinação do octaedro, causam instabilidade eletrônica. Essas distorções podem gerar propriedades físicas únicas, incluindo alta polarização ferroelétrica/ferromagnética, bem como, propriedades ópticas e elétricas interessantes. (GAO et al., 2020). No estado de oxidação básico, a estrutura ABO_3 da perovskita, pode ser classificada como $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_3$ e $A^{+3}B^{+3}O_3$. Entre os compostos clássicos que apresentam a estrutura ABO_3 estão os materiais de composição $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ e $SrTiO_3$.

Nesse trabalho, o foco principal foi os niobatos ($ANbO_3$), pertencentes ao grupo $A^{+1}B^{+5}O_3$ e que apresentam significativa atividade fotocatalítica. O band gap do composto $KNbO_3$ é de 3,3 a 3,8eV (MONDAL et al., 2017) (GRINBERG et al., 2013), o que permite sua atividade apenas sob luz UV, entretanto, modificações podem ser feitas para melhorar a eficiência da atividade fotocatalítica sob luz visível (LIU et al., 2007).

Mondal et al., (2017) relatou a síntese de perovskita $KNbO_3$ dopada com Zr na forma $KNb(Zr)O_3$ visando melhorar a atividade fotocatalítica do material para a produção de hidrogênio e degradação de corante. Nesse estudo foi observado que a substituição do Zr (IV) por Nb (V) levou a uma diminuição no band gap devido à inclusão de um novo nível aceitador próximo à banda de valência. Os resultados desse estudo mostraram que a estrutura dopada com 20% molar de Zr, com band gap de 3,08eV foi 13 vezes mais eficiente em comparação com $KNbO_3$ puro em termos de taxa de evolução do H_2 .

Outra modificação estrutural está relacionada aos óxidos de perovskita na fórmula $(ABO_3)_x(A'B'O_3)_{(1-x)}$, os quais são capazes de formar um fotocatalisador por meio de uma solução sólida devido a sua capacidade de acomodar uma grande variedade de cátions equivalente nos sítios A e B.

Grinberg et al., (2013) investigaram a engenharia de band gap de uma solução de óxidos sólidos monofásica feitas de elementos de baixo custo e não tóxicos. Os autores relataram que a solução sólida proposta tem absorção significativa na região do visível e características ferroelétrica à temperatura ambiente. Nesse estudo foi utilizado a estrutura Perovskita $KNbO_3$ - KNO com dopagem de $BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-\delta}$ – BNNO, na seguinte fórmula estrutural: $[KNbO_3]_{1-x}[BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-\delta}]_x$ (KBNNO). Os dois membros $KNbO_3$ e $Ba(Ni_{1/2}Nb_{1/2})O_{2.75}$ foram escolhidos para promover ferroeletricidade e induzir um band gap na faixa do visível. A escolha de $KNbO_3$ foi feita com base na maior tolerância das perovskita de nióbio para a formação de vacâncias de oxigênio. Para uma eficiente e prática separação de cargas, materiais ferroelétricos

devem ser polares na temperatura ambiente. Nesse estudo, os autores observaram que com essa modificação foi possível reduzir o band gap do KNO puro de 3.8eV para um faixa de 1,1 a 2eV dependendo do percentual de BNNO. Conforme relatado no estudo, esse foi o menor valor já observado para uma Perovskita ou um material ferroelétrico. A composição com $x=0,1$ apresentou-se polar à temperatura ambiente e um gap de 1,39eV. Entretanto, à medida que houve o aumento da dopagem, percebeu-se uma redução na polarização do material. Como isso, a combinação surge como um importante material emergente no campo dos ferroelétricos fotovoltaicos para absorção de luz visível, mantendo as características ferroelétricas do material. A capacidade do KBNNO de absorver três a seis vezes mais energia solar do que os materiais ferroelétricos atuais sugere a viabilidade da utilização desse material para conversão de energia solar em células fotocatalíticas.

Mais tarde, Wu et al., (2016) contestaram os valores de band gap relatados por Grinberg et al., (2013). Wu et al., (2016) propuseram que a dopagem por BNNO afetam apenas ligeiramente o band gap e que os resultados relatados por Grinberg et al., 2013, podem resultar em má interpretação por se tratar do band gap intrínseco. Wu et al., (2016) investigou os nanocristais de KNbO_3 modificados com Ba e Ni (KBNNO) sintetizados pelo método sol-gel. Nesse estudo, o KBNNO com dopagem de $x=0,2$ exibiu a maior fotoatividade comparada com KNbO_3 e P25 TiO_2 . Os espectros de absorção óptica do KBNNO mostram aprimorada absorção de luz visível em comparação com KNbO_3 puro sintetizado nas mesmas condições. O band gap direto do KNbO_3 foi estimado em 3,25 eV. Os valores de band gap obtidos para KBNNO foram de cerca de 3,1 eV. Para o mecanismo responsável pelo aumento da absorção na luz visível, o autor destacou o papel crucial que os íons Ni^{2+} nos níveis de sub-energia do KBNNO. Como conclusão final, o autor relatou que o Ba e o Ni afetaram ligeiramente o valor do band gap do KBNNO, apresentando uma melhora de apenas 0,15eV. Assim, o estudo anterior de Grinberg et al., 2013 podem ter interpretado erroneamente a banda de absorção de 720 nm de KBNNO como a absorção de banda intrínseca. Dessa forma, nesse trabalho os intermediários induzidos por Ni nos níveis de energia ajudaram a melhorar a absorção óptica geral de KBNNO e fizeram o desempenho fotocatalítico de luz visível melhor em comparação com P25 TiO_2 e KNbO_3 sintetizados sob a mesma condição. Os autores testaram fotocataliticamente o material na degradação do azul de metileno e o KBNNO com $x=0,2$ apresentou o melhor desempenho em comparação com KNbO_3 e pós comerciais de P25 TiO_2 .

Abhinay et al. (2020) investigaram a síntese do pó KBNNO por meio de processo hidrotérmico a 200°C. Nesse estudo o efeito da concentração alcalina de KOH (1M-18M) e o

efeito do tempo de reação (30min-12h) na evolução de fase e morfologia do pó foram investigados, bem como, as propriedades ópticas e o comportamento fotocatalítico dos pós sintetizados. Os resultados do estudo indicaram que o melhor cenário com a maior quantidade de perovskita (KBNNO) com simetria cristalina ortorrômbica do grupo espacial $Amm2$ foi formado na concentração de 10M KOH com 12h de tempo de imersão. A difração de raios X e a espectroscopia Raman mostraram estrutura ortorrômbica de KBNNO e, de fato, indicou a natureza polar do composto. Nesse estudo o autor ainda concluiu que, o KBNNO cresce através de uma formação de fase intermediária ($K_4Nb_6O_{17}$). Na sequência, foram realizados pelo grupo testes ópticos no material e observou-se que para as amostras de 10M de KBNNO houve um pequeno desvio para o vermelho na absorção ~ 430 nm (2,9 eV) e para a amostra de $KNbO_3$ não houve absorção na região do visível. Os resultados acima sugerem que o KBNNO pode desempenhar um papel significativo na absorção da luz visível. Testes com o KBNNO degradaram 63% da solução de corante RhB dentro de 120 min sob irradiação de luz visível. No entanto, $KNbO_3$ pode degradar 33% do RhB sob condições de irradiação semelhantes. A atividade fotocatalítica aprimorada de amostras KBNNO pode ser atribuída a absorção óptica aumentada na região visível e supressão de buraco de elétron recombinação de pares. Além disso, o teste de degradação fotocatalítica cíclica mostra que apenas 5% de redução na eficiência observada após 5 ciclos confirma a estabilidade do fotocatalisador composto (ABHINAY; MAZUMDER, 2020).

Wang et al., (2020) avaliaram os impactos de algumas estratégias de doping que foram utilizadas na literatura para reduzir o band gap do $KNbO_3$. Por exemplo, Si et al., 2018 (SI et al., 2018) investigaram um novo tipo de cerâmica $[KNbO_3]_{1-x}[BaCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3]_x$ – KBCNO sintetizado usando o método de estados sólidos. Os autores investigaram a dependência da composição das microestruturas, absorção óptica e propriedades ferroelétricas do KBCNO. Como resultado, os autores obtiveram uma redução significativa do band gap com a dopagem do $KNbO_3$. A condição ótima de ferroeletricidade e band gap foi obtida com a dopagem de $x=0,25$ de BCNO, obtendo um band gap de 2,44eV para o KBCNO versus 3,26eV para o $KNbO_3$ (WANG et al., 2020).

Na Tabela 7 é apresentando um comparativo dos band gaps relatados na literatura referente às modificações.

Tabela 7 - Band gap das soluções sólidas com KNbO₃ relatados na literatura

Solução sólida base	Agente Dopante	Band gap	Referência
KNbO ₃	[BaNi _{1/2} Nb _{1/2} O _{3-δ}] _x (x=0,1)	1,39eV	(GRINBERG et al., 2013)
KNbO ₃	[BaNi _{1/2} Nb _{1/2} O _{3-δ}] _x (x=0,2)	3,10eV	(WU et al., 2016)
KNbO ₃	[BaNi _{1/2} Nb _{1/2} O _{3-δ}] _x (x=0,1)	2,90eV	(ABHINAY; MAZUMDER, 2020)
KNbO ₃	[BaCo _{1/3} Nb _{2/3} O ₃] _x (x=0,25)	2,44eV	(SI et al., 2018)

4.1.4.3 Estruturas Binárias de Perovskita com outros semicondutores

Conforme relatado na literatura, existem algumas limitações na utilização individual de semicondutores como baixa absorção de luz visível, alta taxa de recombinação das cargas, aglomeração das partículas, baixa estabilidade, entre outras (TASLEEM; TAHIR, 2020). Essas limitações causam baixa eficiência em sistemas fotocatalíticos. Um dos grandes problemas apresentados pelos semicondutores é a relativamente baixa mobilidade das cargas fotogeradas, as quais naturalmente dificultam uma separação natural de pares de elétron-buracos e consomem mais energia solar, diminuindo a eficiência (TASLEEM; TAHIR, 2020). Assim, a utilização de materiais ferroelétricos, os quais podem produzir uma polarização espontânea, estão sendo considerados para formar heteroestruturas para facilitar a fotogeração e migração das cargas (LI et al., 2019a). Baseados nisso, alguns estudos estão sendo desenvolvidos com a Perovskita na formação de heteroestruturas para melhorar a produção fotocatalítica de H₂. Na sequência serão apresentadas algumas heteroestruturas que utilizam na combinação um material ferroelétrico objetivando melhorar a eficiência da célula fotoeletroquímica.

Ng et al., (2010) foram um dos primeiros a relatar com sucesso a eletrólise da água usando o material híbrido TiO₂ – SrTiO₃. Os autores estudaram a síntese por meio da técnica hidrotérmica e os resultados mostraram notável eficiência na geração de hidrogênio, atribuída a sinergias da heterojunção dos materiais que melhorou a separação eficiente de cargas fotogeradas, a taxa de geração de hidrogênio na amostra TiO₂ – SrTiO₃ foi de 386,6 μmol h⁻¹ enquanto a amostra pura de TiO₂ registrou apenas 85 μmolh⁻¹ no período de 5h. O band gap da amostra TiO₂ – SrTiO₃ foi de 3,47eV, enquanto dos materiais puros de TiO₂ foi de 3,25eV na fase anastase e para o SrTiO₃ de 3,75eV (NG et al., 2010).

Chen et al., (2019) investigaram a estrutura binária formada pelo semicondutor TiO_2 e a perovskita SrTiO_3 (STO) no formato de nanofios. A heteroestrutura foi fabricada com diferentes espessuras de SrTiO_3 pelo processo hidrotérmico realizado em duas etapas. A caracterização demonstrou que os nanofios de TiO_2 foram revestidos uniformemente pela perovskita. Com isso, foi possível melhorar significativamente o processo de eletrólise para as amostras com espessuras de 5-10nm, obtendo uma fotocorrente de $0,78\text{mA}/\text{cm}^2$ a $1,23\text{V}$ vs. RHE, fotocorrente maior em comparação com o TiO_2 puro que registrou uma fotocorrente de apenas $0,38\text{mA}/\text{cm}^2$ a $1,23\text{V}$ vs. RHE. Assim, houve uma melhora na propriedade fotoeletroquímica atribuídas a uma eficiente separação de cargas promovido pela utilização da perovskita SrTiO_3 . As características da corrente foram medidas sob condições simuladas de AM 1,5 com lâmpada de 300W Xe a $100\text{mW}/\text{cm}^2$. A amostra 10nm mostrou a máxima eficiência da fotocorrente de 0,18% em $0,82\text{V}$ (vs RHE) (CHEN et al., 2019).

Outro ponto importante relatado pelos autores está na melhoria da eficiência da PEC devido ao alinhamento de bandas entre o TiO_2 e SrTiO_3 . Assim, na interface do TiO_2/STO os elétrons gerados fluem da camada STO para TiO_2 espontaneamente, devido à diferença entre os níveis de energia. Enquanto os buracos fotogerados fluem na direção oposta, o que reduz a possibilidade de recombinação das cargas. Com isso, os elétrons no TiO_2 são transferidos para o contra-eletródo para redução da água e os buracos no STO reagem na superfície dos fotoanodos para a oxidação da água. Portanto, a estrutura da banda é a principal razão para o aumento da separação em comparação com o fotoanodo puro TiO_2 (CHEN et al., 2019).

Sharma et al., (2016) em seu trabalho estudaram a heteroestrutura $\text{BaTiO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ e avaliaram a espessura dos filmes finos de Cu_2O . As heteroestruturas foram obtidas pela deposição de uma camada de filme fino de Cu_2O com espessura variável sobre o filme fino de BaTiO_3 utilizando a técnica de deposição por spray. O estudo concluiu que a heteroestrutura exibiu uma melhora na separação dos portadores de carga fotogeradas na interface $\text{BaTiO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$. O valor máximo observado da densidade da fotocorrente para a heteroestrutura $\text{BaTiO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ com espessura de 442 nm foi de $1,44\text{mA}/\text{cm}^2$ a $0,95\text{V}/\text{SCE}$, maior que o valor obtido de $0,35\text{mA}/\text{cm}^2$ a $0,95\text{V}/\text{SCE}$ gerado pelo puro Cu_2O . Segundo os autores, os portadores de carga fotogerados se transferem mais facilmente na heteroestrutura de $\text{BaTiO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ do que no Cu_2O puro. Além disso, os autores também observaram as propriedades ópticas, a heteroestrutura exibiu um aumento na intensidade de absorção em comparação com o BaTiO_3 puro, apresentando uma faixa de 375nm a 570nm com o aumento da espessura do Cu_2O . As

características da fotocorrente foram medidas usando uma lâmpada de 150W Xe, e a intensidade da iluminação foi de $150\text{mW}/\text{cm}^2$ (SHARMA et al., 2016).

Toupin et al., (2017) investigaram a eletrodeposição para sintetizar fotoeletrodos de Cu/Cu₂O/CuO protegido com uma camada de 200 a 300nm de Perovskita BaTiO₃ (3,19eV) depositada pelo método de sol-gel acoplado com a técnica de revestimento por imersão. Conforme relatado pelos autores, a utilização do BaTiO₃ na estrutura favoreceu o transporte de elétrons graças a um alinhamento das bandas, fornecendo mais uma força motriz para a evolução do hidrogênio na superfície do eletrodo. Esses efeitos aumentaram a atividade fotoeletroquímica enquanto a fotocorrosão foi limitada. A fotocorrente observada foi de $3,7\text{mA}/\text{cm}^2$ no potencial de 0 V vs RHE para a amostra Cu/Cu₂O/CuO/BaTiO₃ maior que o valor obtido para a Cu/Cu₂O/CuO que registrou fotocorrente de $2,5\text{mA}/\text{cm}^2$ no potencial de 0V vs RHE. Referente à estabilidade a heteroestrutura de BaTiO₃/Cu₂O reduziu apenas 10% da fotocorrente inicial depois de 20min, enquanto o fotoeletrodo não protegido apresentou uma rápida queda na atividade. A fotocorrente foi medida utilizando uma lâmpada de Xe com 280W equipada com filtro de luz ultravioleta (400nm) e filtro de radiação infravermelho (maior que 950nm) e a intensidade da luz foi medida e estimada na condição padrão de irradiação de luz visível (3 Sun) em $240\text{mW}/\text{cm}^2$ (TOUPIN et al., 2017).

Li et al., (2021) investigaram a heteroestrutura de BaTiO₃ (BTO) e Cu₂O, a qual foi preparada pelo método de deposição eletroquímica com o objetivo de crescer nanopartículas de Cu₂O na superfície do BaTiO₃ (BTO). Segundo os autores, em comparação com o fotoanodo de BTO puro, as heteroestrutura de Cu₂O mostram excelente capacidade de absorção de luz visível e melhor desempenho na eletrólise da água. Ao otimizar a quantidade de nanopartículas de Cu₂O na heteroestrutura, a densidade da fotocorrente alcançada no fotoanodo BTO/Cu₂O foi de $0,26\text{mA}/\text{cm}^2$ a 0V versus Ag/AgCl, sendo 2,6 vezes maior do que o fotoanodo BTO normal ($0,1\text{mA}/\text{cm}^2$). A fotocorrente foi medida utilizando como fonte de luz para irradiar os fotoanodos uma lâmpada de Xe com 300W (AM 1.5G) e com intensidade controlada de $100\text{mW}/\text{cm}^2$. Além disso, os autores mediram a eficiência máxima de conversão solar em hidrogênio do fotoanodo de heteroestrutura BTO/Cu₂O, obtendo 0,11% a 0,72 V versus eletrodo de hidrogênio reversível, aproximadamente o dobro do fotoanodo BTO (0,05% a 0,72V versus eletrodo de hidrogênio reversível). Segundo os autores, a melhora no desempenho fotoeletroquímico está relacionada com a capacidade de absorção de luz visível das nanopartículas Cu₂O e transporte e separação eficientes de pares elétron-buraco fotogerados,

que são induzidos pelo campo elétrico de polarização espontânea do material ferroelétrico BTO (LI et al., 2021).

Sharma et al., (2017) também investigaram uma heteroestrutura de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BaZrO}_3$, no estudo os autores mostraram que as bandas de valência e condução dessa heteroestrutura estavam alinhadas de forma favorável para absorver a luz e catalisar o hidrogênio, garantindo com isso uma interface entre o $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BaZrO}_3$ bastante favorável à separação elétron-valência. As camadas de BaZrO_3 foram depositadas sobre os filmes finos de Cu_2O usando a técnica de spin-coating. A heteroestrutura demonstrou excelente absorção na faixa de irradiação visível, apresentando uma densidade fotocorrente máxima de $1,25\text{mA}/\text{cm}^2$ a $0,95\text{ V/SCE}$ maior que o valor obtido de $0,1\text{mA}/\text{cm}^2$ a $0,95\text{ V/SCE}$ gerado pelo puro Cu_2O . Outro ponto analisado foi à estabilidade da fotocorrente, que permaneceu estável sob potencial de $0,95\text{V/SCE}$ aplicado por 60min em iluminação de luz visível, nesse período não houve nenhuma perda na geração da fotocorrente (SHARMA et al., 2017).

Choi et al., (2022) relataram em seu estudo uma célula fotoeletroquímica, que segundo os autores apresentaram um das maiores fotocorrentes já registradas na literatura para a produção de hidrogênio utilizando perovskita. Os autores obtiveram uma densidade de fotocorrente de $19,8\text{ mA}/\text{cm}^2$ a 0V vs RHE , que corresponde a produção de hidrogênio de $512\text{ }\mu\text{molh}^{-1}\text{cm}^{-2}$. A célula fotoeletroquímica combinou a perovskita $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}(\text{PbI}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ (CsFAMA) e biomassa lignocelulósica. A fotocorrente foi medida em condições simuladas de AM 1,5G ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) utilizando uma lâmpada de Xe com 300W equipada com filtro (CHOI et al., 2022).

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais e de caracterização do material para a síntese da perovskita KNbO_3 e $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}]_x$ reduzindo o montante da dopagem e alterando parâmetros de temperatura e pressão, com o objetivo de avaliar possíveis alterações estruturais no material e as características do band gap. Os estudos foram conduzidos no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados da UFRGS.

4.2.1 Síntese

O trabalho em questão teve como objetivo principal o estudo da perovskita KNbO_3 e da dopagem na estrutura $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}]_x$, respectivamente denominado KNO e BNNO. Nesse estudo sintetizou-se o material utilizando técnicas de síntese no estado sólido (pó), seguido por sinterização, baseado nos trabalhos de Grinberg et al., (2013). Para a síntese foram utilizados de forma estequiométrica os seguintes pós secos: K_2CO_3 , BaCO_3 , NiO e Nb_2O_5 . Os pós foram misturados e moídos utilizando para isso um moinho de bolas, a moagem foi conduzida em etanol por 2h. Após a secagem, os pós foram calcinados em cadinhos de alumina a 1000°C por 12h, para a calcinação utilizou-se pó de sacrifício para inibir a volatilização de potássio. Para a amostra denominada de S0 e S1 testaram-se três diferentes temperaturas de calcinação (1000°C ; 1100°C e 1300°C) para verificar possíveis alterações estruturais na amostra. A descrição das condições utilizadas em cada amostra estão descritas na Tabela 8.

4.2.2 Alta Pressão

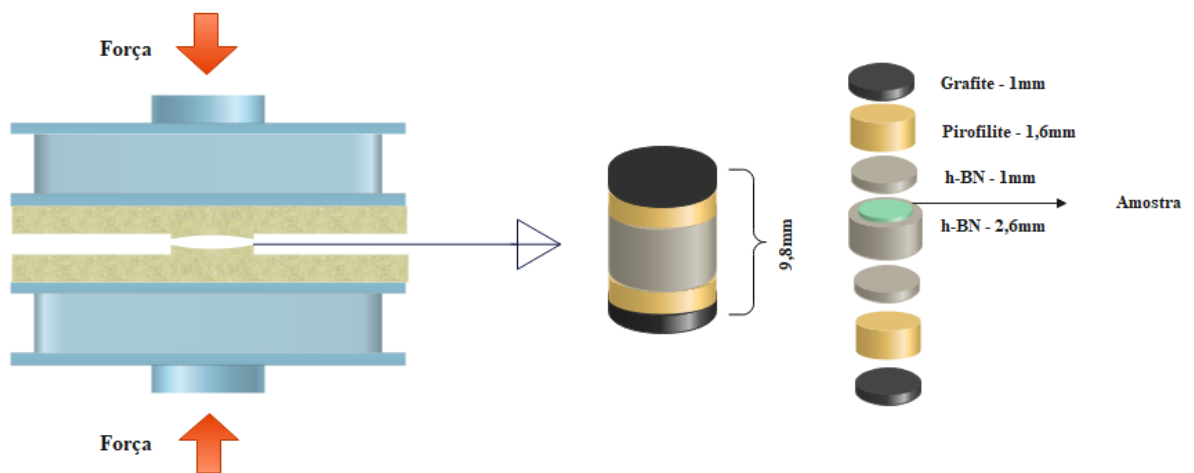
Após a síntese, a amostra S0, sem dopagem, e a amostra S3, com maior percentual de dopagem, foram submetidas a altas pressões. Os experimentos em alta pressão foram realizados em câmaras de perfil toroidal, que possuem alta resistência mecânica e propriedades térmicas adequadas, que permitem chegar a pressões da ordem de 8 GPa e temperatura desde a ambiente até aproximadamente 2000°C .

A Figura 19 mostra uma representação esquemática das câmaras toroidais, que são basicamente dois pistões construídos em metal-duro, com um cintamento feito com anéis concêntricos (VILLANUEVA, 2003). Na Figura 19 também são apresentadas um conjunto de elementos especiais, denominado de célula de reação, que permitirá o processamento adequado do material, com a transmissão da pressão para a amostra. Esse conjunto é formado por um cilindro oco feitos em grafite, em contato com o grafite encontram-se dois discos de pirofilite e, na parte mais interna, um cilindro oco feito de nitreto de boro hexagonal (h-BN). No interior desse cilindro de h-BN é colocada a amostra a ser processada. A célula de reação é colocada dentro da gaxeta, que são materiais cerâmicos com a função de selo mecânico e de sustentação mecânica ao sistema. As gaxetas, usadas nas câmaras toroidais, foram feitas pelo Laboratório

de Altas Pressões e Materiais Avançados da UFRGS e utilizam como matéria base o CaCO_3 , misturado com 15% de Al_2O_3 e 20% de PVA (dependendo do peso dos materiais).

Para os experimentos em alta pressão foi utilizada uma prensa hidráulica de 400 tonf para a aplicação de força no conjunto gaxeta e célula de reação/processamento, de modo a obter uma pressão de até 7,7 GPa (210kgf/cm^3). Acoplado à prensa, há um variador de tensão (Variac) que pode gerar uma corrente de até 1000 A, para aplicar a temperatura no interior da célula de reação. Os experimentos consistiram em elevar a pressão em valores da ordem de GPa, previamente calibrados, e quando necessário, elevar a temperatura a valores que variam da temperatura ambiente até a temperatura desejada, no caso deste trabalho, até $1300\text{ }^\circ\text{C}$. O tempo de cada amostra submetido a pressão foi de 15min.

Figura 19 - Representação esquemática das câmaras toroidais e da célula de reação



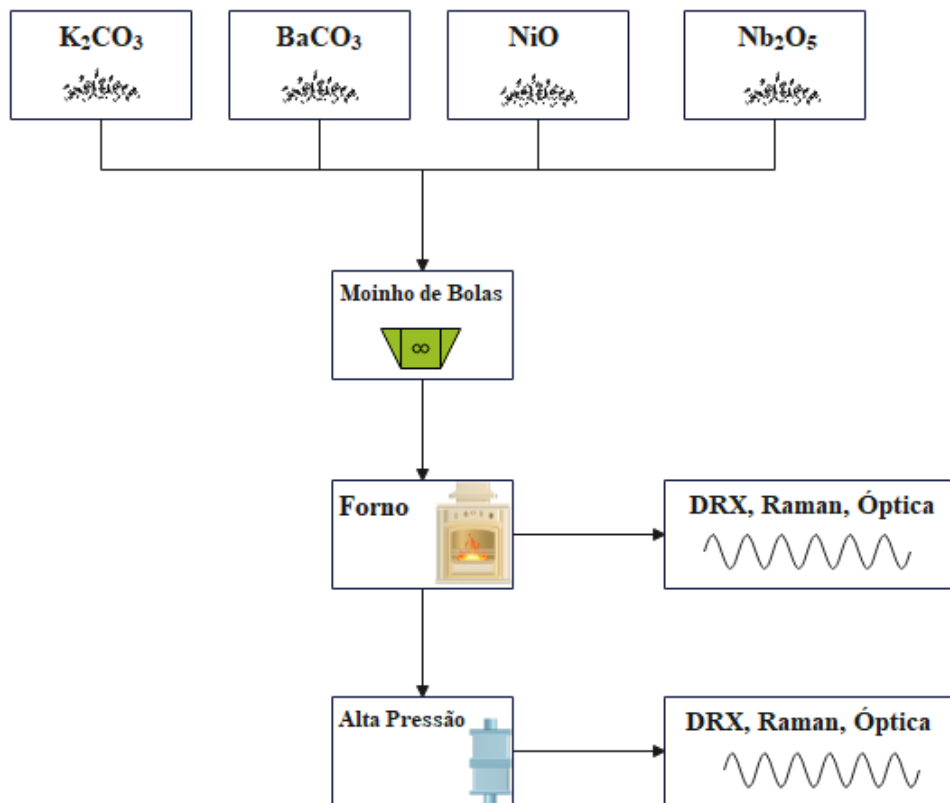
Fonte: adaptado de Villanueva, (2003) (VILLANUEVA, 2003)

4.2.3 Fluxograma

Na Figura 20 é representado de forma esquemática as etapas envolvidas na síntese e processamento do material de interesse desse capítulo. Bem como, na Tabela 8 estão resumidas as condições aplicadas em cada amostra.

Tabela 8 - Condição de processamento de cada amostra

Amostra	BNNO (x=)	Temperatura Calcinação	Pressão
S0	0,00	1000°C	
S1	0,03	1000°C	
S2	0,05	1000°C	
S3	0,10	1000°C	
S0T1	0,00	1100°C	
S0T2	0,00	1300°C	
S1T1	0,03	1100°C	
S0P1	0,00	1000°C	7,7GPa
S0P2	0,00	1300°C	7,7GPa
S3P1	0,10	1000°C	7,7GPa
S3P2	0,10	1300°C	7,7GPa

Figura 20 - Fluxograma do processo para síntese e processamento do KNbO₃ e KBNNO

Fonte: autor

4.2.4 Caracterização do Material

4.2.4.1 Difração de Raios X e Método de Rietveld

A difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais, além de muito eficiente e de aplicação simples é uma técnica não destrutiva. Combinada a ajustes teóricos, por exemplo, método de Rietveld, possibilita a obtenção de inúmeras informações cristalográficas.

Após a síntese, as amostras foram caracterizadas utilizando a técnica de difração de raios X para identificar as fases formadas. Para essa análise foi utilizado um Difratorômetro Siemens D500. A medida foi realizada em pó, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ e α com radiação CuK. As medidas foram realizadas de 10° a $90^\circ(2\theta)$ com tamanho de passo $0,01^\circ$, tempo de contagem de 1 s, e a geometria utilizada foi $\theta/2\theta$.

Com os padrões de DRX, além das informações estruturais, foi possível obter informações da dimensão/morfologia (tamanho médio de cristalitos) dos cristais com o Método de Rietveld, que é um dos principais métodos de ajuste que possibilita obter com essas análises informações como: quantidade relativa de fases, orientações preferenciais, tamanho médio de cristalitos e microdeformações estrutural. Existem diversos programas computacionais que utilizam o Método de Rietveld para refinamento estrutural, para esse estudo foi utilizado o GSAS + EXPGUI e HighScore Plus. A qualidade dos ajustes é verificada pelos indicadores numéricos (estatísticos), utilizados durante os cálculos no processo de refinamento e após a conclusão deste. A observação contínua destes indicadores revela se o refinamento está ocorrendo de maneira satisfatória. Os principais indicadores estatísticos utilizados pelo pacote de programas GSAS são: χ^2 *Goodness of fit*; $R_p(\%)$ *R de perfil*; $R_{wp}(\%)$ *R de perfil ponderado*.

4.2.4.2 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman (ER) é uma técnica que permite obter informações químicas e estruturais do material. Neste trabalho, os espectros de Raman foram obtidos em uma microsonda Raman, construída no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados. Foram

realizadas medidas de Espectroscopia Raman (ER) para todas as amostras. Como fonte de excitação foi utilizado um laser He-Ne com potência nominal de 10 mW e comprimento de onda de $\lambda = 632,8$ nm. A composição espectral dessa luz é então analisada usando um monocromador Horiba Jobin-Yvon HR 320 conectado a um detector tipo CCD (charged coupled device) de 1024 canais, refrigerado por nitrogênio líquido. Para as amostras foi utilizado lentes ópticas com aumentos $\geq 50x$.

4.2.4.3 Espectroscopia na região do UV-Vis na forma de pó

Utilizou-se um espectrofotômetro Agilent CARY 5000 para obtenção dos espectros na região do UV-Visível, por refletância difusa (R). Foi analisada a janela espectral entre 200 nm a 800 nm. Considerando que os grãos apresentam diâmetro muito maior que o comprimento de onda incidente, é possível assumir que o coeficiente de espalhamento de luz (s) é constante em todo o espectro. Assim, utilizou-se a função de Kubelka-Munk, representada na Equação 6, a qual permite que as bandas observadas sejam atribuídas majoritariamente à absorção de luz do sistema a partir do seu coeficiente de extinção (k). A refletância medida foi transformada em espectros de absorção de acordo com a função Kubelka-Munk (KM) definida como:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Equação 6}$$

onde: R é a refletância.

A transição óptica foi modelada utilizando a lei de Tauc, conforme Equação 7.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Equação 7}$$

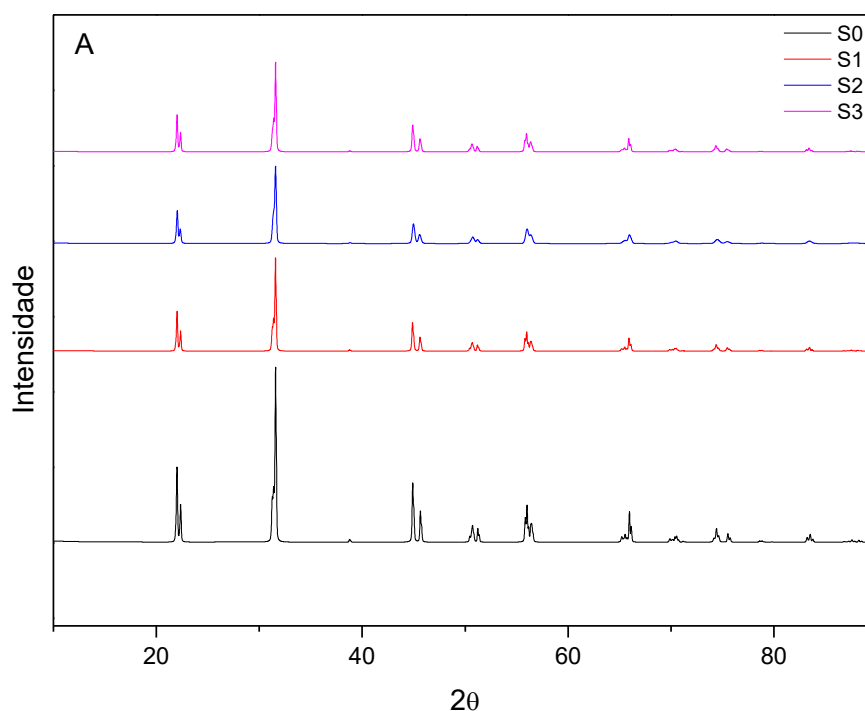
onde α = coeficiente de absorção, $h\nu$ = energia do fóton, A é uma constante e n representa o tipo de transição ($n = \frac{1}{2}$ para transição direta e 2 para transição indireta). No Espectroscopia de Refletância Difusa, α é substituído pela função F(R). Os correspondentes gaps ópticos diretos E_g foram obtidos por extrapolação da região linear para $(F(R) \times (h\nu))^2$ para o eixo de energia do fóton.

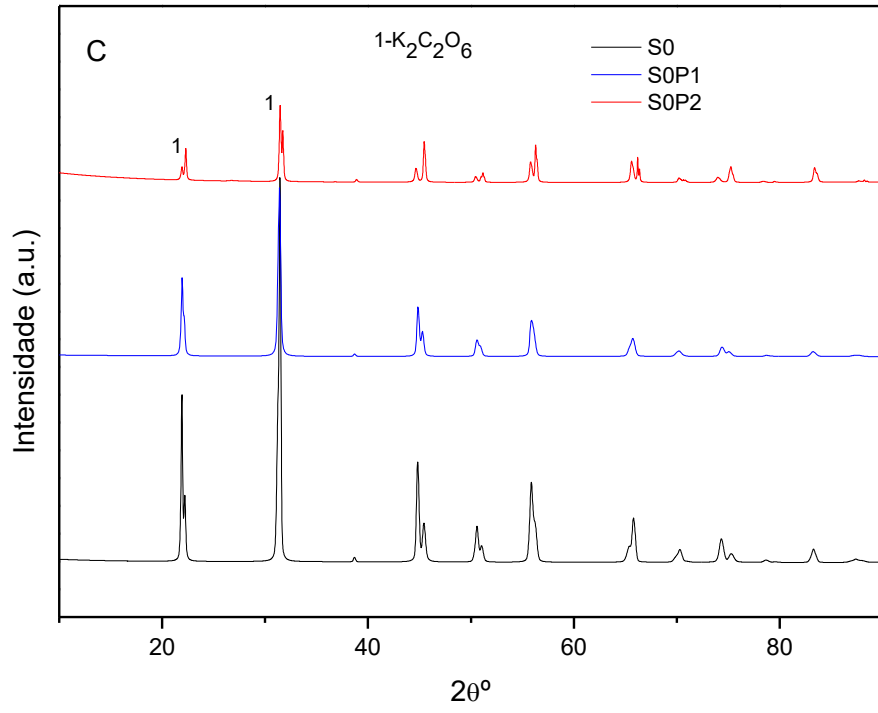
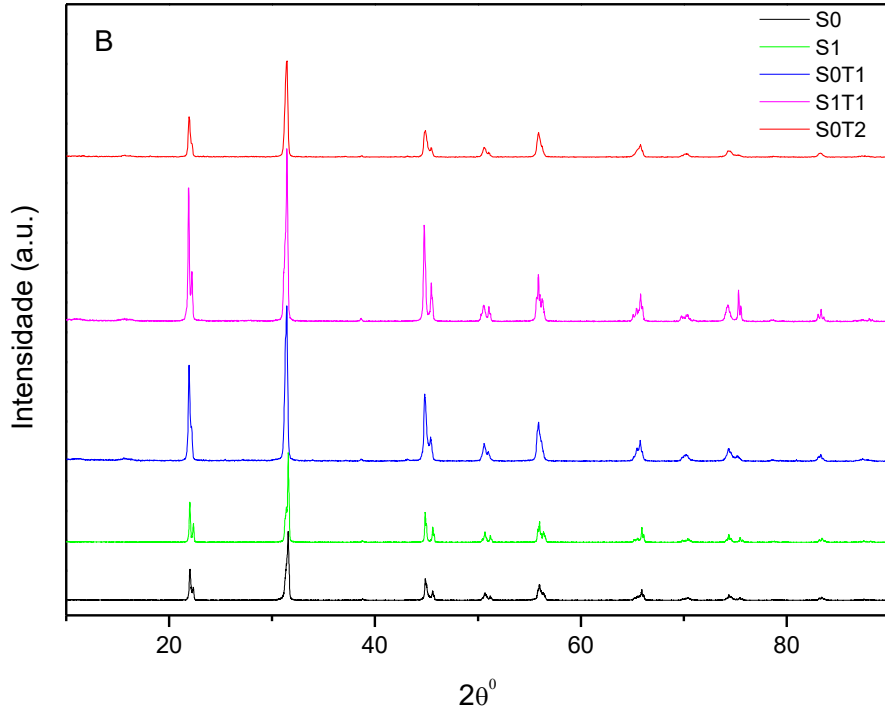
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

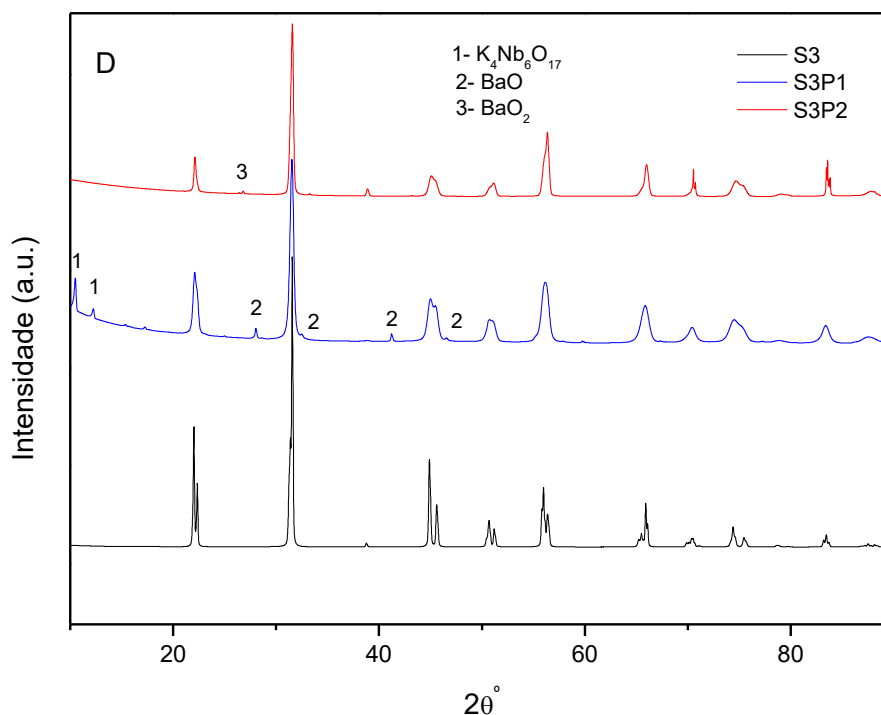
4.3.1 Análise DRX

A Figura 21 está dividida no item A que apresenta os difratogramas obtidos para as amostras S0 (KNbO_3), S1, S2 e S3 (KBNNNO), o item B que apresentam o resultado das amostras S0 e S1 calcinadas em diferentes temperaturas $1000^\circ\text{C}/1100^\circ\text{C}/1300^\circ\text{C}$, e por fim, o item C e D, que mostram os difratogramas das amostras S0 e S3 submetidas a diferentes condições de pressão e temperatura. A amostra S1 não suportou ser submetidas à temperatura extrema de 1300°C em condições normais de pressão.

Figura 21 - A) difratogramas S0 (KNbO_3), S1, S2 e S3 (KBNNNO); B) difratogramas S0 e S1 calcinadas em diferentes temperaturas $1000^\circ\text{C}/1100^\circ\text{C}/1300^\circ\text{C}$; C) difratogramas S0 submetidas a diferentes condições de pressão e temperatura; D) difratogramas S3 submetidas a diferentes condições de pressão e temperatura.







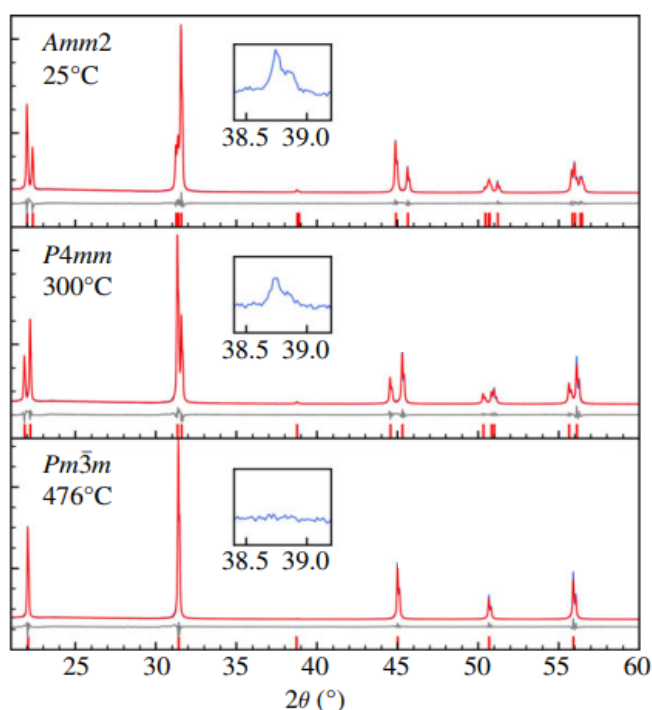
Fonte: autor

Todos os resultados de DRX, apresentados por meio dos difratogramas na Figura 21, foram ajustados pelo método de Rietveld. O refinamento de parâmetros pelo método de Rietveld ocorre em todo o difratogramas, ponto a ponto, onde as diferenças são ajustadas utilizando o método de mínimos quadrados, visando minimizar as diferenças entre os difratogramas observados (experimental) e calculados (teórico). Os resultados dos ajustes estão apresentados na Tabela 9 e os padrões correspondentes foram detalhados no anexo 1. A composição de fase e as propriedades de cristalinidade das amostras preparadas podem ser observadas a partir desses padrões.

Para todas as amostras calcinadas na temperatura de 1000°C os picos correspondem à estrutura cristalina ortorrômbica do grupo espacial $Amm2$, de acordo com os padrões do cartão ICSD nº 009533. As alterações na temperatura de calcinação não provocaram alterações significativas na estrutura cristalina, que se manteve ortorrômbica do grupo espacial $Amm2$ (cartão ICSD nº 009533). Análises utilizando o método Rietveld revelaram similaridade entre as amostras nas diferentes condições.

Skjærvø et al, (2018) (SKJÆRVØ et al., 2018) apresentaram em seu estudo os padrões representativos de difração de raio X do KNbO_3 . O objetivo do estudo foi avaliar a transição de fase do KNbO_3 , conforme apresentado na Figura 22, que apresenta o padrão de difração calculado a partir dos modelos obtidos pelo refinamento de Rietveld e os padrões experimentais. Os autores compararam os parâmetros da célula unitária nos três grupos espaciais diferentes, o ortorrômbico $\text{Amm}2$, tetragonal $\text{P}4\text{mm}$, cúbico simétrico $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Conforme pode ser observado nos difratogramas da Figura 22, a alteração de fase pode ser observada por mudanças nas intensidades dos picos, como por exemplo, na posição 2θ 45° .

Figura 22 - Padrões de difração medido e a representação de cada um dos três polimorfos do KNbO_3 .



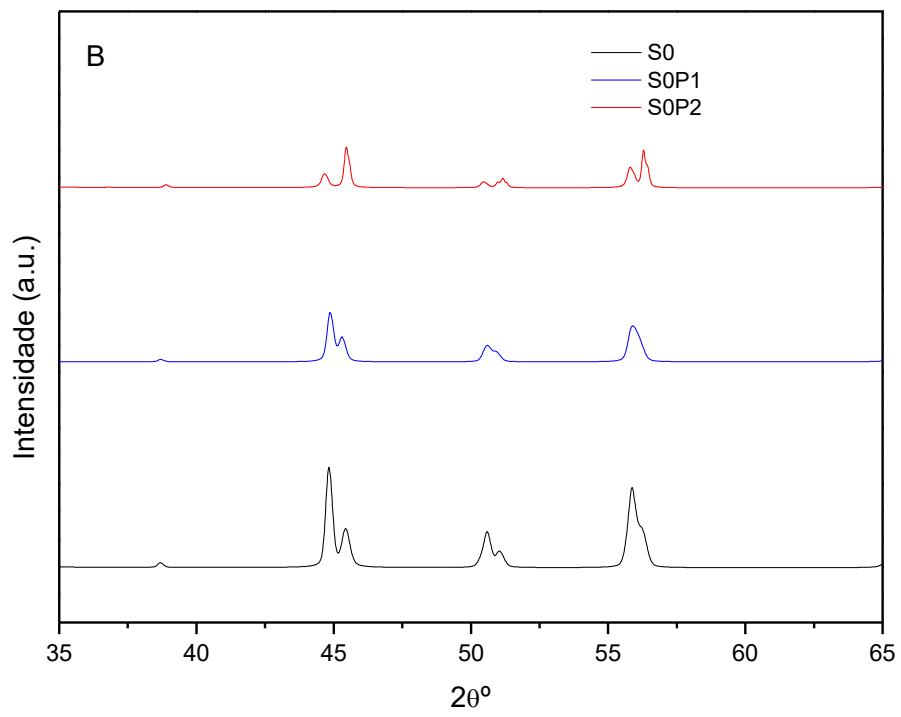
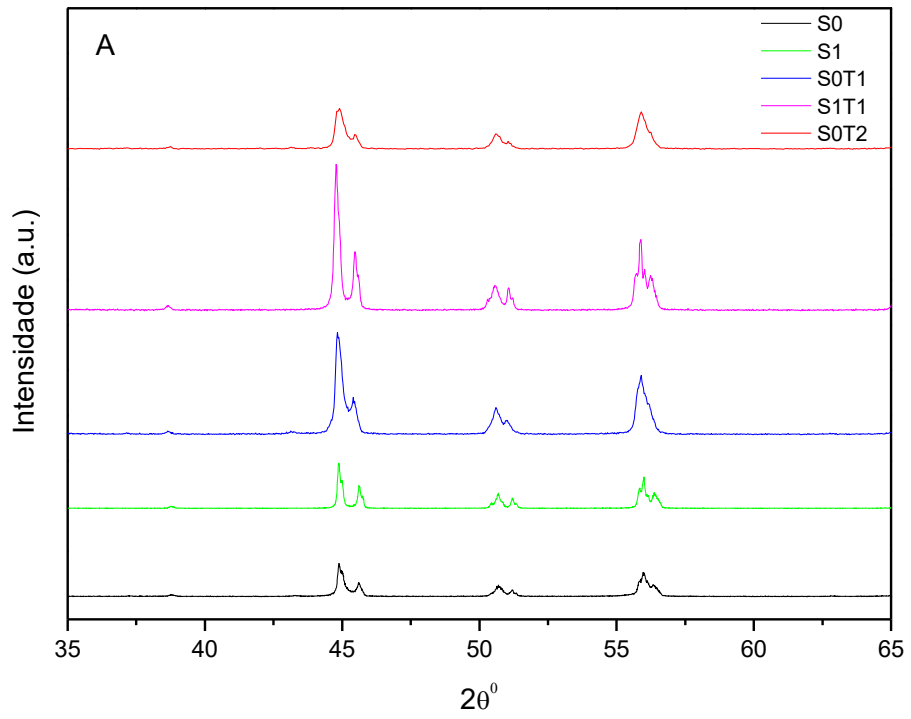
Fonte: adaptado de Skjærvø et al, (2018) (SKJÆRVØ et al., 2018)

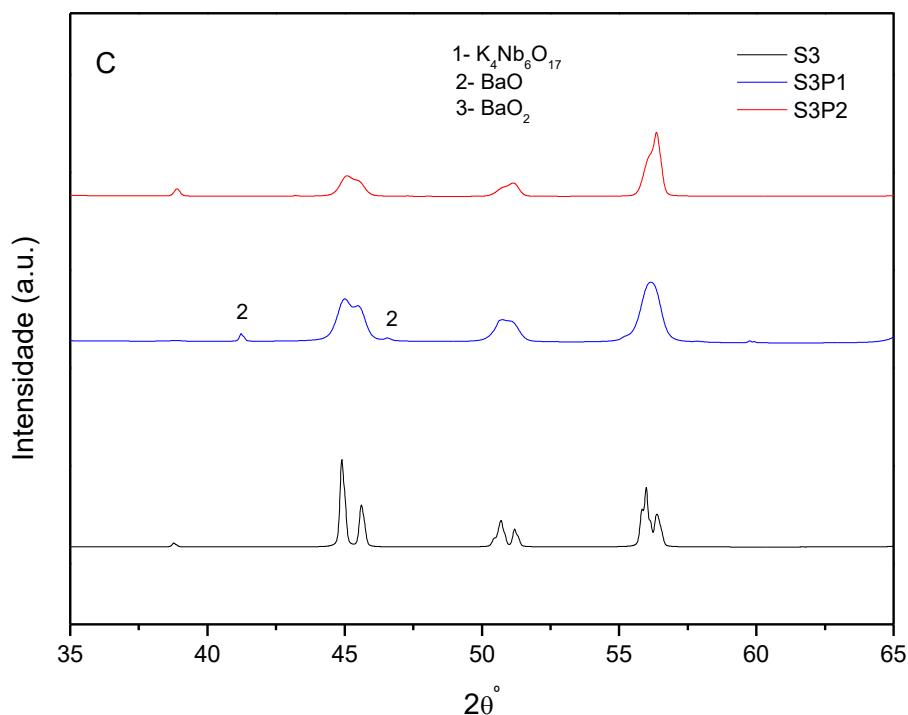
Nos dados obtidos nesse estudo pode-se observar o comportamento da evolução da fase apenas na amostra KNbO_3 quando submetida submetidas as condições extremas de pressão de 7.7GPa e a temperatura de 1300°C. Conforme apresentado na Figura 23B, com o aumento da pressão e temperaturas de 1300°C, ocorre a inversão da intensidade dos picos localizados em $2\theta=45^\circ$, característica essa atribuído à transição da fase ortorrômbica $\text{Amm}2$ para a fase tetragonal ($\text{P}4\text{mm}$), ocorrendo uma transição de fase definitiva no material. Para a amostra S3, submetida às mesmas condições de pressão e temperatura, percebe-se nos picos uma alteração no formato, porém, ao serem refinados confirmaram que a estrutura se manteve na fase ortorrômbica do grupo espacial $\text{Amm}2$.

Nakamoto et al., (2006) também investigaram a estrutura do KNbO_3 submetida até pressões de 11,4GPa em temperatura ambiente. Conforme observado pelos autores, houve a transformação do KNbO_3 de ortorrômbico para tetragonal perto da pressão de 6GPa e posteriormente para cúbico em 9.2GPa. Frenkel et al., (1997), por sua vez, observaram um deslocamento monotônico induzido por pressão do átomo de Nb em direção ao centro do octaedro de oxigênio, os resultados dos autores mostram que à temperatura ambiente, a estrutura local permanece distorcida romboedricamente em todas as pressões até 15,8GPa.

Conforme pontuado na literatura, a simetria é alterada em função de deslocamentos do cátion menor em relação ao eixo do octaedro de oxigênio. Dessa forma, pode-se inferir que o grau de simetria do material na fase ferroelétrica é sempre menor que na fase paraelétrica (MESQUITA, 2011). Assim, a estrutura cúbica é apenas observada na fase paraelétrica para a maioria dos materiais ferroelétricos de estrutura perovskita (MESQUITA, 2011). A redução de simetria na célula unitária é de extrema importância no que diz respeito à propriedade ferroelétrica uma vez que esta redução de simetria é responsável pelo fenômeno da ferroeletricidade. Assim, em contraste com uma estrutura ideal cúbica, a perovskita após a distorção de rede pode apresentar estrutura ortogonal, tetragonal, monoclinica, entre outras fases do cristal. Essa variação acontece devido aos vários graus de distorção da rede, afetando o cristal e provocando mudanças na banda eletrônica da estrutura e nos dipolos da perovskita. Essa mudança na estrutura da banda eletrônica influencia a excitação, a transferência e as reações redox das cargas fotogeradas (LI et al., 2012; TASLEEM; TAHIR, 2020). Dito isso, a alteração da fase de ortorrômbica $\text{Amm}2$ para a fase tetragonal ($\text{P}4\text{mm}$) na amostra S0P2 pode impactar nas características ferroelétricas do material.

Figura 23 - A) difratogramas S0 e S1 calcinadas em diferentes temperaturas 1000°C/1100°C/1300°C; B) difratogramas S0 submetidas a diferentes condições de pressão e temperatura; C) difratogramas S3 submetidas a diferentes condições de pressão e temperatura.





Fonte: autor

Além disso, nas amostras sob pressão, as análises utilizando o método de Rietveld revelaram um percentual de outras fases na amostra S0P2 sendo 88,93 \pm 0,04 %wt da fase tetragonal (P4mm) e 11,07% \pm 1,54 para a fase $K_2C_2O_6$. A formação de duas fases também ocorreu para as amostras S3P1 e S3P2, com respectivamente, 68,3% \pm 0,10% e 98,02 \pm 0,01%wt da fase ortorrômbica (Amm2) do $KNbO_3$ e 30,37% \pm 1,52 da fase $K_4Nb_6O_{17}$ e 1,977% \pm 0,21 da Fase BaO_2 . O padrão de DRX da amostra S0P1 é praticamente idêntico ao da amostra sem pressão, não sendo observados indícios de novas nucleações de fase. Além disso, é possível observar pela análise de Rietveld que as amostras mantiveram um volume (Å^3) similar, com exceção da amostra S0P2, que apresentou alteração para a fase tetragonal (P4mm), sendo, portanto, esperado uma redução no volume pelas características dessa fase.

Abhinay et al. (2020) investigaram a síntese do pó KBNNO por meio de processo hidrotérmico a 200°C. Conforme pontuado pelos autores, o composto $K_4Nb_6O_{17}$ é uma fase intermediária na formação do KBNNO. Mesma fase observada quando a amostra S3P1 foi submetida a pressão de 7,7GPa, possivelmente, com a pressão houve um rearranjo na estrutura

e ocorreu a formação das fases intermediárias. Entretanto, tal fase não foi observada com o aumento da temperatura para 1300°C (ABHINAY; MAZUMDER, 2020).

Outro ponto comentado pelo autores no trabalho de Abhinay et al. (2020) foi em relação ao controle da microestrutura, ponto esse importante uma vez que tanto o tamanho quanto a morfologia da partícula têm um papel importante na atividade fotocatalítica do óxido semiconductor. Pela análise de Rietveld é possível observar que o tamanho médio do cristalito sofre uma redução com a pressão, especialmente nas amostras S0P1 e S3P1. A microdeformação teve pouca alteração entre as amostras, se mantendo com valor mais baixo nas amostras sem dopagem S0 ou com valor reduzido de dopagem S1.

Tabela 9 - Resultado da Análise de Rietveld de cada amostra processada

	S0	S1	S2	S3	S0T1	S0T2	S1T1
χ^2	1.57	1.42	1.68	1.67	2.24	3.10	5.05
$R_p(\%)$	9.86	12.44	14.03	14.35	13.34	12.69	15.14
$R_{wp}(\%)$	14.78	19.90	21.53	21.41	18.11	15.97	19.05
Parâmetros de Rede							
a (Å)	3.97227	3.973441	3.976806	3.973695	3.991874	3.977487	3.977804
b (Å)	5.693288	5.693584	5.689639	5.692445	5.691701	5.688544	5.694312
c (Å)	5.718565	5.716604	5.706772	5.714619	5.707335	5.704887	5.717811
Volume (Å³)	129.326	129.327	129.125	129.265	129.674	129.404	129.513
Densidade (g/cm³)	4.622	4.622	4.630	4.625	4.61	4.62	4.616
Tamanho Médio do Cristalito (Å)	206.6385	365.4248	169.3808	202.2674	94.5502	206.4260	170.8217
Microdeformação σ (%)	0.09%	0.07%	0.12%	0.10%	0.12%	0.13%	0.10%

Tratamento Pressão	S0P1	S0P2	S3P1	S3P2
χ^2	3.14	2.91	4.17	3.63
R_p (%)	15.82	16.33	13.18	17.38
R_{wp} (%)	21.45	21.22	17.31	22.94
Parâmetros de Rede	Fase Principal			
a (Å)	3.992976	3.99319	3.987241	3.974784
b (Å)	5.695083	3.99319	5.699212	5.67254
c (Å)	5.702174	4.059824	5.712616	5.682207
Volume (Å)	129.669	64.736	139.814	128.117
Densidade (g/cm³)	4.610	4.617	4.605	4.251
wt (%)	100%	88.93 +/- 0.04	68.3% +/- 0.10	98.022% +/- 0.01
Tamanho Médio do Cristalito (Å)	66.3257	108.4484	68.9291	157.2541
Microdeformação σ (%)	0.12%	0.10%	0.14%	0.11%

Parâmetros de Rede	Fase $K_2C_2O_6$	Fase $K_4Nb_6O_{17}$	Fase BaO_2
a (Å)	8.217465	7.787202	5.315195
b (Å)	10.598033	32.65905	5.315195
c (Å)	6.908717	6.39446	6.632381
Volume (Å³)	562.545	1626.256	187.373
Densidade (g/cm³)	2.319	4.025	6.002
wt (%)	11.07% +/- 1.54	30.37% +/- 1.52	1.977% +/- 0.21

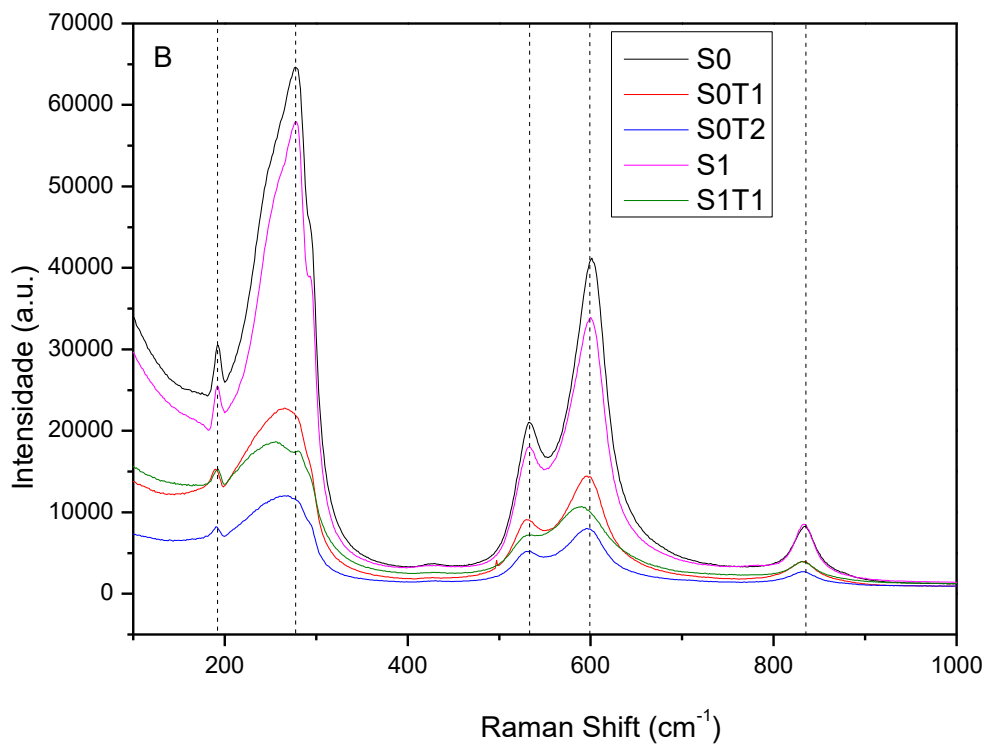
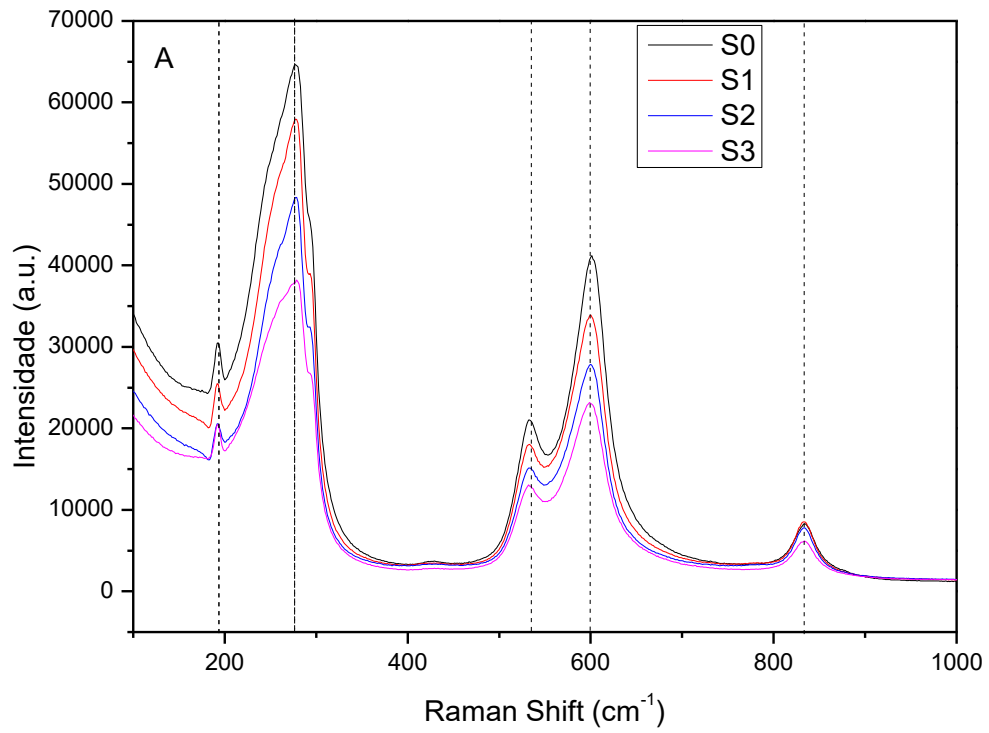
4.3.2 Análise Raman

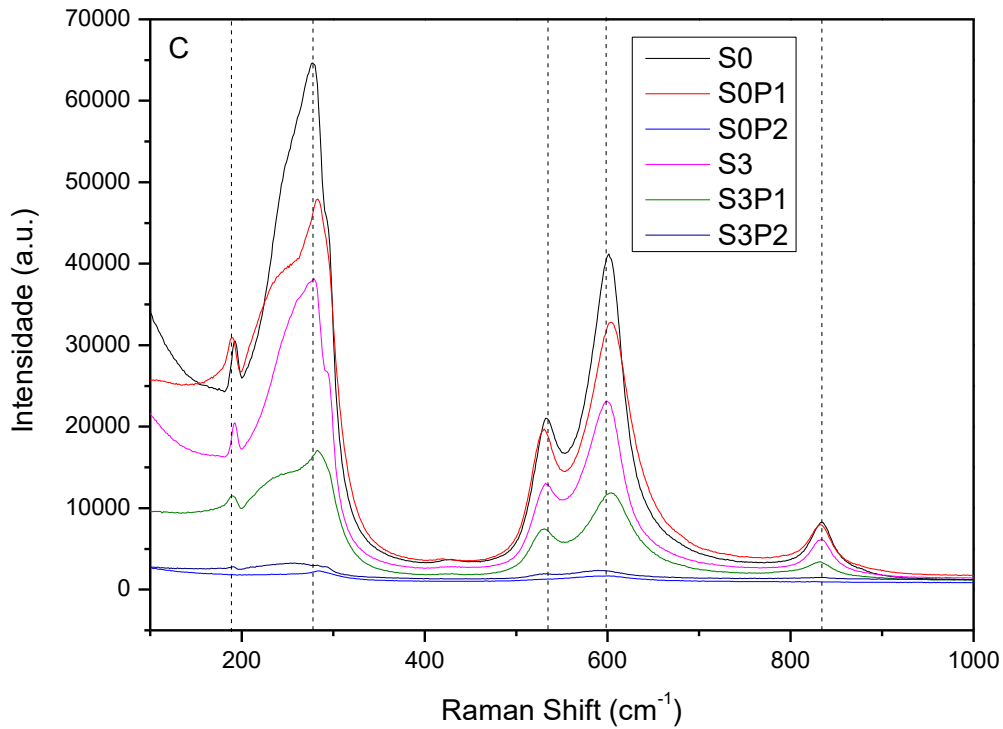
A Espectroscopia Raman é um método competente para analisar a evolução da fase e a mudança da estrutura. A Figura 24A mostra os espectros Raman para todas as amostras de KNbO_3 e de KBNNNO , a 24B com as variações na temperatura de calcinação e a 24C nas condições submetidas de alta pressão. Modos semelhantes foram observados nas amostras nos estudos (GRINBERG et al., 2013; YU et al., 2018).

Yu et al, (2018) avaliaram detalhadamente o Espectro Raman das amostras de KNbO_3 e de KBNNNO , os autores observaram que os picos 188 cm^{-1} seguido da queda acentuada no espectro Raman em 190 cm^{-1} e o pico 275 cm^{-1} seja uma impressão digital para a ocorrência de ordem polar de longo alcance. No estudo dos autores com o aumento da dopagem essa queda foi sendo amenizada, se tornando menos intensa. No caso desse trabalho, como as dopagens foram em menor proporção, não houve diferenciação nesses picos para as amostras S0, S1, S2 e S3. Entretanto, nota-se tal evidência para as amostras submetidas a temperaturas de calcinação mais elevadas, principalmente na amostra S0 submetida a 1300°C , bem como, de forma mais acentuada nas amostras submetidas à pressão na condição 7.7GPa a 1300°C . Luisman et al. (2013) (LUISMAN et al., 2013) também observou com o aumento de dopagem uma ausência da queda acentuada no Espectro Raman no pico 190 cm^{-1} , sugerindo uma falta de polarização de longo alcance para essas amostras (YU et al., 2018).

Grinberg et al. (2013) também avaliou por meio da espectroscopia Raman as amostras de KNbO_3 e KBNNNO as quais apresentaram o pico de 200 cm^{-1} para composições $x \leq 0,3$. Estes foram identificados como assinaturas de ferroeletricidade em KNbO_3 . Conforme os autores, esses recursos foram mais nítidos para a posição $x \leq 0,1$. Por sua vez, Yu et al, (2018) observou que o pico KNbO_3 das amostras sem dopagem aparecem em 275 cm^{-1} , nas amostras dopadas pelos autores, houve um deslocamento desses picos, que ficaram localizados em 263 cm^{-1} para KBNNNO . No caso desse trabalho, as amostras dopadas e calcinadas a 1000°C não apresentaram deslocamento de pico, entretanto, pode ser observado que o deslocamento desses picos nas amostras calcinadas a temperaturas mais elevadas, bem como, nas amostras submetidas a altas pressões. Esse fato pode ser atribuído ao modo de flexão do $\text{Nb} - \text{O}_6$, no caso desse trabalho, tanto a temperatura quanto a pressão podem estar promovendo vibrações nas ligações $\text{O} - \text{Nb} - \text{O}$.

Figura 24 - A) espectros Raman para as amostras S0, S1, S2 e S3; B) espectros Raman para as amostras com variação na temperatura de calcinação; C) espectros Raman para as amostras submetidas a alta pressão.

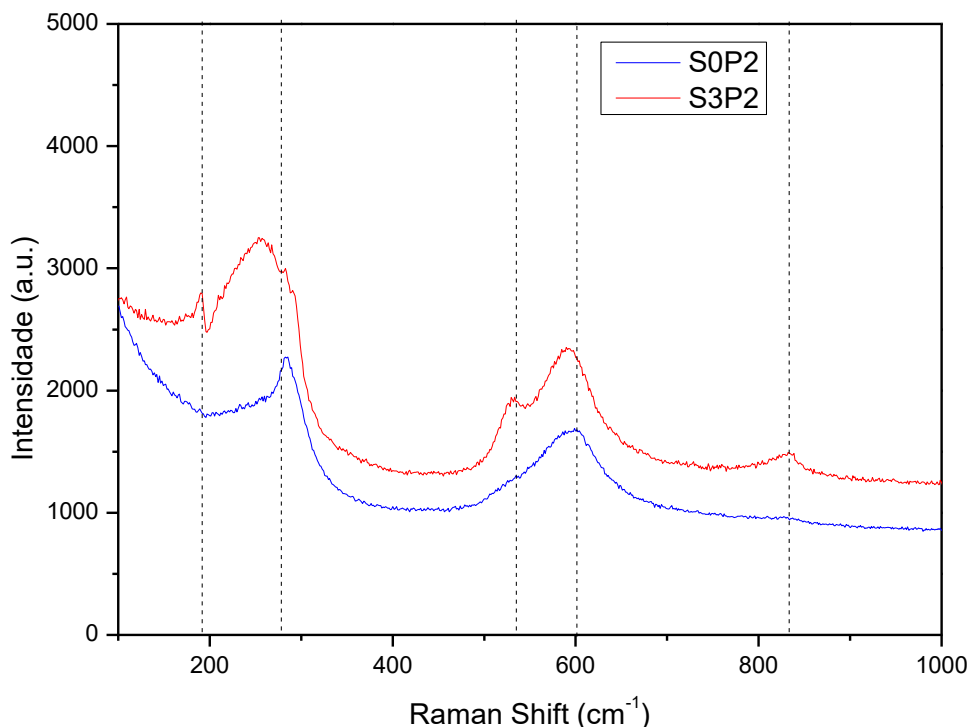




Fonte: autor

Bartasyte et al. 2014 observaram os Espectros Raman para avaliar uma transição de fases em filmes de perovskita, conforme observado pelo autor uma redução acentuada no pico de 560cm^{-1} pode indicar uma transição da fase ortorrômbica para a fase tetragonal, o que foi observado nesse estudo de forma intensa apenas para as amostras S0 e S3 sob pressão de 7.7GPa a 1300°C . Além disso, (BARTASYTE et al., 2014) observaram que na fase cúbica ocorre o desaparecimento quase que total do pico 190cm^{-1} . Essa alteração foi observada nesse estudo apenas nas amostras S0 submetidas a alta pressão e temperatura de 1300°C , conforme Figura 25.

Figura 25 - Espectros Raman para as amostras S0 e S3 submetidas a alta pressão e temperatura de 1300°C.



Fonte: autor

4.3.3 Propriedade Óptica

Os espectros de absorção das amostras com diferentes taxas de dopagem e em diferentes condições de temperatura e pressão são mostrados na Figura 26. No apêndice 2 são apresentados no detalhe os espectros de absorção das amostras com regressão linear e extrapolação da região linear para o eixo de energia. Todas as amostras apresentaram apenas absorção na faixa de luz UV. O intervalo de bandas do KNbO_3 foi direto e estimado em 3,465eV, o que corresponde bem aos relatos apresentados na literatura. Não houve redução significativa nos valores do band gap, conforme observado na Tabela 10, para a faixa do visível em nenhuma das amostras sintetizadas. As maiores reduções foram nas amostras S0 tratada em 1300°C, em comparação com o KNbO_3 , houve redução 0,11eV e na amostra S1 tratada em 1100°C, na qual houve redução de 0,12eV.

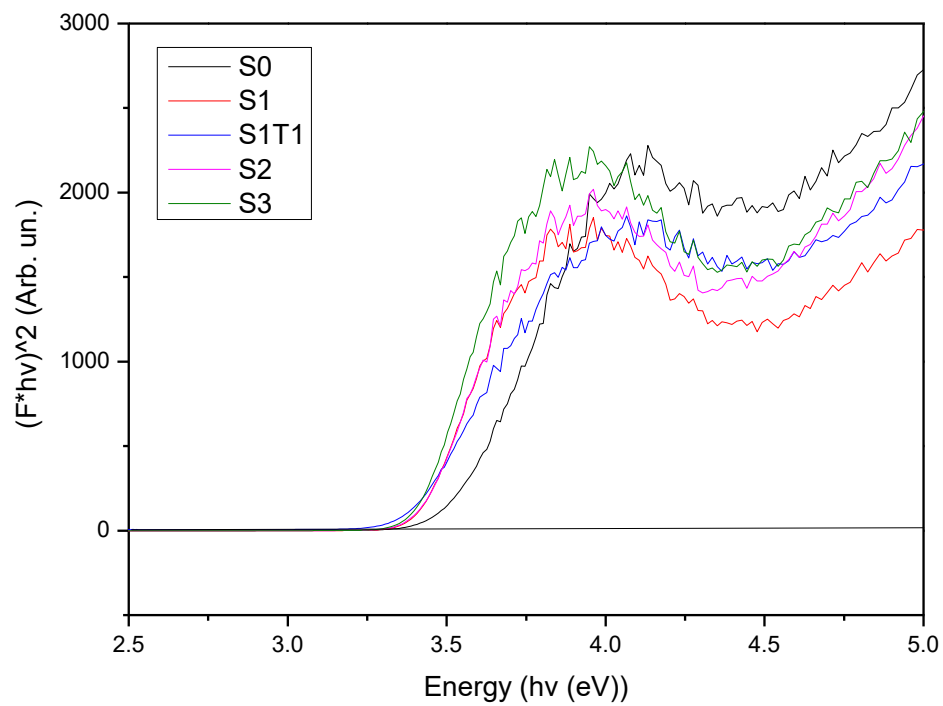
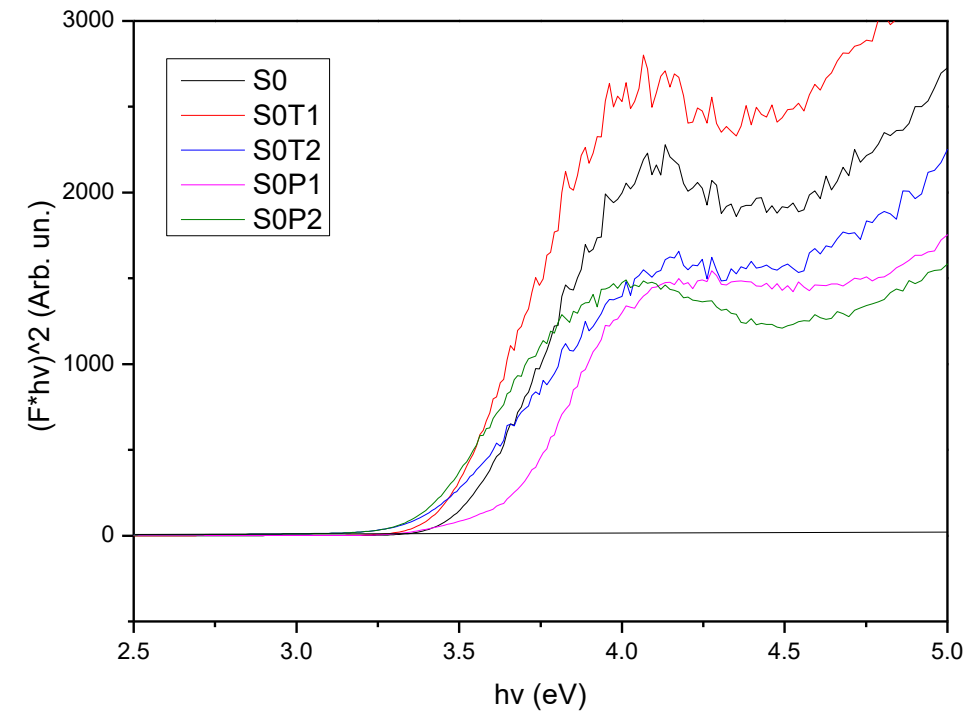
WU et al., (2016) estudaram a estrutura do KBNNNO , mas sendo sintetizado pelo método sol-gel. No trabalho dos autores houve redução 0,15eV da estrutura KBNNNO com $x = 0,2$ em relação ao KNbO_3 , obtendo um band gap de 3,1eV para o KBNNNO . Segundo os autores, o

mecanismo responsável pelo aumento da absorção da luz visível foi discutido pelos autores, destacando o papel crucial que os íons Ni^{+2} desempenham nos níveis de subenergia do KBNNO. Segundo os autores, eles afirmaram que relatos anteriores do valor do band gap que registraram valores de 1,1eV a 1,5eV para o KBNNO podem ser uma interpretação incorreta dos espectros de absorção. Abhinay; Mazumder, (2020) sintetizaram o KBNNO pelo método hidrotérmico de uma etapa a 200°C e observaram uma melhoria fotocatalítica do KBNNO em comparação ao KNbO_3 . No estudo dos autores, o KNbO_3 sintetizado apresentou band gap de 3,1eV em comparação com a condição ideal de KBNNO (amostra 10 M KOH/12 h) que registrou apenas 2,9eV.

Tabela 10 - Valores do band gap das amostras sintetizadas

Amostra	Band gap	Amostra	Band Gap	Amostra	Band gap
S0	3,465 eV	S0T1	3,425 eV	S0P1	3,525 eV
		S0T2	3,352 eV	S0P2	3,307 eV
S1	3,389 eV	S1T1	3,346 eV		
S2	3,367 eV				
S3	3,375 eV			S3P1	-
				S3P2	-

Figura 26 - Espectros de absorção das amostras e valores do band gap com regressão linear com extrapolação da região linear para $(F(R) \times (hv))^2$ para o eixo de energia.



Fonte: autor

4.4 CONCLUSÃO

No presente trabalho buscou-se na literatura informações relevantes a respeito dos materiais ferroelétricos dando um foco especial para os Óxidos de Perovskita. O principal objetivo desse capítulo foi avaliar o potencial dos materiais ferroelétricos na formação de heteroestruturas, na qual a camada de semicondutor tem o papel de atuar como fotogeradora e o material ferroelétrico como camada protetora auxiliando na separação das cargas mediante polarização elétrica.

A revisão teórica desenvolvida nesse capítulo permitiu compreender o processo de produção de hidrogênio utilizando as células fotoeletroquímicas e o potencial dos materiais ferroelétricos para esse fim. Nessa linha, sintetizaram-se os materiais KNbO_3 e $(\text{KNbO}_3)_{(1-x)}(\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3)_x$ utilizando técnicas de síntese no estado sólido. Com o objetivo de investigar mais a fundo a classe das perovskitas, testaram-se reduções no percentual de dopagem, variações na temperatura de calcinação e altas pressões nas amostras a fim de entender o impacto dessas variações nas propriedades dos materiais.

Após as caracterizações dos materiais, observou-se que todas as amostras calcinadas na temperatura 1000°C apresentaram os picos correspondem à estrutura cristalina ortorrômbica do grupo espacial $\text{Amm}2$, de acordo com os padrões do cartão ICSD nº 009533 e que, diferente da amostra submetida a altas pressões, a variação de temperatura não apresentou alteração na estrutura cristalina das amostras KNbO_3 .

Em relação à estrutura das amostras quando submetidas às altas pressões, foi possível observar um comportamento da evolução da fase na amostra KNbO_3 quando submetida a pressão de 7.7GPa e a temperatura de 1300°C . Com o aumento da pressão e submetida a temperaturas de 1300°C , ocorre à transição da fase ortorrômbica $\text{Amm}2$ para a fase tetragonal $\text{P}4\text{mm}$. Para a amostra S3, submetida às mesmas condições de pressão e temperatura, percebe-se nos picos uma alteração no formato, porém ao serem refinados confirmaram que a estrutura se manteve na fase ortorrômbica do grupo espacial $\text{Amm}2$.

Outra análise realizada foi a Espectroscopia Raman, a qual indicou que nas amostras submetidas a temperaturas de calcinação mais elevadas, principalmente na amostra S0 submetida a 1300°C , bem como, nas amostras submetidas à pressão na condição 7.7GPa a 1300°C houve uma redução da polarização. Além disso, foi possível também identificar a transição da fase ortorrômbica para a fase tetragonal, que foi observado nesse estudo de forma intensa apenas para as amostras S0 e S3 sob pressão de 7.7GPa a 1300°C .

Por fim, a espectroscopia de absorção caracterizou e identificou os valores de band gap. Todas as amostras apresentaram apenas absorção na faixa de luz UV. Não houve redução significativa nos valores do band gap para a faixa do visível em nenhuma das amostras sintetizadas. As maiores reduções foram nas amostras S0 tratada em 1300°C, em comparação com o KNbO_3 , houve redução 0,11eV e na amostra S1 tratada em 1100°C, na qual houve redução de 0,12eV. Porém, em se tratando da aplicação desses materiais em heteroestruturas, a melhor atuação do material seria devido a sua polarização, que auxiliaria na separação das cargas fotogeradas. Dessa forma, alterações na estrutura que reduzem o band gap afetando a polarização do material para esse tipo específico de aplicação não seriam vantajosas.

Por fim, esse capítulo buscou contribuir no desenvolvimento de materiais para melhorar a eficiência das células fotoeletroquímicas. Contribuindo com o desenvolvimento de rotas de baixo custo na produção de hidrogênio com eficiente conversão de radiação solar.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo são apresentadas as conclusões gerais do presente trabalho e as recomendações para a continuidade do trabalho nesta área de estudo.

5.1 CONCLUSÕES

A produção do biogás é uma alternativa muito importante para a transição energética, com potencial de emissões negativas de carbono, sendo capaz de capturar, armazenar e reutilizar o carbono. Os processos em escala real vem crescendo globalmente, com destaque principal para os países como Alemanha, EUA, Reino Unido e China. O baixo custo, a disponibilidade e a diversidade de opções de matérias-primas que podem ser utilizadas no processo, faz com que o biogás se torne uma alternativa econômica para a produção de bioenergia em diversas áreas mundiais. Além disso, a ampla gama de usos para o biogás faz com que mais investimentos sejam feitos nessa área.

Assim, com o objetivo de purificar o biogás e utilizá-lo como transportador de hidrogênio, avaliou-se nesse presente trabalho a purificação com hidrogênio exógeno. Com o processo foi possível aumentar em 10% o teor de metano do biogás, utilizando as bactérias metanogênicas hidrogenotróficas para converter CO_2 e H_2 em CH_4 . Muitos estudos ainda precisam ser realizados para implementação do fornecimento do H_2 em escala real, principalmente sobre a limitação da transferência de massa do H_2 e o fornecimento desses, que precisa ser proveniente de fontes renováveis.

Até então, os relatos na literatura para fornecimento do hidrogênio exógeno para a purificação do biogás abordam eletrolisadores alimentados por excedente de energia eólica ou solar. Entretanto, nesse trabalho objetivou-se avaliar o fornecimento desse hidrogênio com a utilização e os avanços das células fotoeletroquímicas. Porém, verificou-se que o alto volume de hidrogênio em proporções estequiométricas necessário para realizar a purificação, nesse trabalho relatado em cerca de 0,6 L de Hidrogênio/Llodo/d e a baixa eficiência das células fotoeletroquímicas, sendo um dos melhores artigos reportando cerca $512 \mu\text{molh}^{-1}\text{cm}^{-2}$ correspondendo a 0,0114 L de Hidrogênio/h/cm² de hidrogênio, ainda trazem desafios para esse processo de fornecimento de hidrogênio por meio das células fotoeletroquímicas.

5.2 RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O processo de purificação com hidrogênio exógeno tem como um dos principais desafios o fornecimento de hidrogênio proveniente de fonte renovável. Dessa forma, o desenvolvimento de materiais para aumentar a eficiência das células fotoeletroquímicas é fundamental para o avanço e sustentabilidade econômica dessa operação. Em virtude do tempo para a conclusão dessa tese, recomenda-se como trabalho futuro testes fotoeletroquímicos com os materiais desenvolvidos no capítulo 4 em uma configuração híbrida com Cu_2O para avaliar o potencial e caracterização da fotocorrente.

Para realização dessa etapa futura será necessário a preparação do Cu_2O , a qual pode ser feita utilizando a técnica da eletrodeposição. Para tanto, pode-se utilizar como referência o trabalho de Innocente, (2017) desenvolvido pelo Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS). Nesse trabalho, a eletrodeposição foi conduzida utilizando o equipamento potenciostato, como contra-eletródo uma folha de platina e como eletródo de referência foi utilizado um eletródo de calomelano saturado. Conforme relatado por Innocente, (2017), em trabalhos previamente desenvolvidos pelo grupo LFFS asseguram a formação do Cu_2O tipo “p” em eletrodeposições conduzidas com pH maiores que 9 e potenciais entre -0,4 e -0,5 V com eletrólito em temperatura ambiente. Assim, o autor conduziu a eletrodeposição no eletrólito em pH 9, sendo realizada em modo potenciostático, com potencial de -0,45 V. No trabalho de referência foi controlada a carga eletrodepositada para obtenção de filmes com 300 nm de espessura. A eletrodeposição foi realizada em banho térmico para manter a temperatura do eletrólito em 26°C. Nas amostras eletrodepositadas por Innocente, (2017), o autor relatou uma etapa posterior de tratamento térmico com atmosfera de ar com o objetivo de diminuir a concentração de defeitos formados durante a eletrodeposição.

Referente à camada protetora da peroviskita para formação da estrutura híbrida, Bagal et al., 2019 apresenta uma série de técnicas empregadas na literatura, como técnicas mais simples de *dip-coating*; *drop casting* e *spin coating* e alguns outros métodos um pouco mais avançados como o método por feixe de elétrons e o processo RF *Sputtering*. Entretanto, conforme o autor, entre todas as técnicas a que melhor alcançou resultado para a deposição controlada das camadas foi a *atomic layer deposition* (ALD), apresentando excelentes resultados para depositar as camadas, inclusive em estruturas mais complexas, com notável melhoria no desempenho. (BAGAL et al., 2019).

As medidas da fotocorrente podem ser realizadas por meio de um simulador solar. Uma vez que a luz solar não tem a mesma intensidade e distribuição espectral em toda a Terra, para

comparações dos desempenhos dos dispositivos, geralmente são usados os espectros solares de referência padrão definidos pela Sociedade Americana de Ensaio e Materiais. Assim, o espectro padrão usado como referência na grande maioria dos trabalhos científicos é chamado de AM1,5 G, onde a sigla AM significa massa de ar (*air mass*) e a letra G significa global. O parâmetro 1,5 representa que o caminho da radiação através da atmosfera é 1,5 vezes o comprimento do menor caminho, em que o sol está no ápice. O equipamento para realizar a simulação solar será utilizado conforme disponibilidade do laboratório de física da UFRGS com lâmpada que simula o espectro solar.

Por fim, os teste fotoeletroquímico também podem ser realizados com base nos procedimentos adotados no trabalho Innocente, (2017). Para a caracterização da fotocorrente foi realizada no trabalho de referência uma varredura linear de -0,4 V a 0,4 V *vs* SCE numa taxa de 5mV/s com iluminação padrão AM1,5 G de período de 1,5 s (intercalando em iguais períodos de 1,5 s fechado e aberto para passagem da luz) seguida Voltametria cíclica de -0,4 V e +0,4 V *vs* SCE na taxa de 100mV/s sem incidência de luz e com incidência de luz. Para o teste de fotodegradação o autor de referência utilizou um potencial constante de -0,3 V *vs* SCE por um tempo determinado de 20min com incidência de luz periódica de 10s, calculando a taxa de estabilidade para o material.

REFERÊNCIAS

- ABHINAY, S.; MAZUMDER, R. Synthesis of ferroelectric $0.9\text{KNbO}_3\text{-}0.1\text{Ba}(\text{Nb}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})\text{O}_3\text{-}\delta$ through one step hydrothermal reaction: Characterization and photocatalytic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 289, p. 121362, 2020.
- ADNAN, A. I. et al. Technologies for biogas upgrading to biomethane: A review. **Bioengineering**, v. 6, n. 4, p. 1–23, 2019.
- AĞDAĞ, O. N.; SPONZA, D. T. Effect of alkalinity on the performance of a simulated landfill bioreactor digesting organic solid wastes. **Chemosphere**, v. 59, n. 6, p. 871–879, 2005.
- AGNEESSENS, L. M. et al. In-situ biogas upgrading with pulse H_2 additions: The relevance of methanogen adaption and inorganic carbon level. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 256–263, 2017.
- ALAVI-BORAZJANI, S. A.; CAPELA, I.; TARELHO, L. A. C. Over-acidification control strategies for enhanced biogas production from anaerobic digestion: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 143, n. October, p. 105833, 2020.
- ALI, S. et al. Effect of different initial low pH conditions on biogas production, composition, and shift in the acetoclastic methanogenic population. **Bioresource Technology**, v. 289, n. April, p. 121579, 2019.
- ALVES, H. J. et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5215–5225, 2013.
- AMARAL, A. C. DO; STEINMETZ, R. L. R.; KUNZ, A. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. [s.l.: s.n.].
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition**. [s.l.] APHA American Public Health Association, 1998.
- ARCHANA, K. et al. A review on recent technological breakthroughs in anaerobic digestion of organic biowaste for biogas generation: Challenges towards sustainable development goals. **Fuel**, v. 358, n. PB, p. 130298, 2024.
- AZIZI, S. M. M. et al. A critical review of prospects and operational challenges of microaeration and iron dosing for in-situ biogas desulfurization. **Bioresource Technology Reports**, v. 20, n. November, p. 101265, 2022.
- BAGAL, I. V. et al. Cu_2O as an emerging photocathode for solar water splitting - A status review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 39, p. 21351–21378, 2019.
- BARROS, V. G. DE. **Produção de metano de vinhaça com suplementação de torta de filtro em reatores UASB em série, mesofílicos e termofílicos: desempenho do processo e**

diversidade microbiana. [s.l.: s.n.].

BARTASYTE, A. et al. Temperature-dependent Raman scattering of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ thin films. v. 262903, n. 2010, p. 2012–2015, 2014.

BECKER, C. M. et al. Technologies for biogas desulfurization - An overview of recent studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 159, n. February, p. 112205, 2022.

BRESCIANI, L.; STÜLP, S. Photoelectrocatalytic conversion of biomethane and biogas to hydrogen over a nanostructured Ti/TiO₂ semiconductor. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 15, p. 24332–24342, 2022.

BÜHRING, G. M. B.; SILVEIRA, V. C. P. O Biogás e a Produção de Suínos no Brasil. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 1, n. October, p. 76–89, 2016.

CHEN, Y. et al. Single-crystal TiO₂/SrTiO₃ core-shell heterostructured nanowire arrays for enhanced photoelectrochemical performance. **Rare Metals**, v. 38, n. 5, p. 369–378, 2019.

CHOI, Y. et al. Bias-free solar hydrogen production photocathode and lignocellulosic biomass. 2022.

DELATORRE, R. G. et al. p-type metal-base transistor. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 233504, 2006.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources: an introduction.** [s.l.] Wiley-VCH, 2011.

DÍAZ, I. et al. Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, p. 7724–7730, 2010.

DÍAZ, I. et al. Determination of the optimal rate for the microaerobic treatment of several H₂S concentrations in biogas from sludge digesters. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 233–238, 2011.

DUBALE, A. A. et al. The synergetic effect of graphene on Cu₂O nanowire arrays as a highly efficient hydrogen evolution photocathode in water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 43, p. 18383–18397, 2014.

DUBALE, A. A. et al. A highly stable CuS and CuS-Pt modified Cu₂O/CuO heterostructure as an efficient photocathode for the hydrogen evolution reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 6, p. 2205–2216, 2016.

EPE/IEA. **No Title.** Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energ>>. Acesso em: 29 mar. 2024.

FARGHALI, M. et al. **Integration of biogas systems into a carbon zero and hydrogen economy: a review.** [s.l.] Springer International Publishing, 2022. v. 20

- FRENKEL, A. I. et al. Local structural changes in KNbO₃ under high pressure. v. 56, n. 17, p. 869–877, 1997.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.
- GAO, W. et al. A review of flexible perovskite oxide ferroelectric films and their application. **Journal of Materiomics**, v. 6, n. 1, p. 1–16, 2020.
- GIORDANO, A. et al. Long-term biogas desulfurization under different microaerobic conditions in full-scale thermophilic digesters co-digesting high-solid sewage sludge. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 142, n. March, p. 131–136, 2019.
- GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 97–126, 2016.
- GRINBERG, I. et al. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. **Nature**, v. 503, n. 7477, p. 509–512, 2013.
- GUERINI FILHO, M. et al. Energy recovery from wine sector wastes: A study about the biogas generation potential in a vineyard from Rio Grande do Sul, Brazil. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 29, n. June, p. 44–49, 2018.
- GUERRERO, L. et al. Advances in the biological removal of sulphides from aqueous phase in anaerobic processes: A review. **Environmental Reviews**, v. 24, n. 1, p. 84–100, 2015.
- HASAN, C. et al. Produção de biogás a partir de resíduos agroindustriais: análise dos teores de sólidos totais, voláteis e fixos em amostras pré e pós digestão anaeróbia. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, 2019.
- HO-KIMURA, S. et al. A method for synthesis of renewable Cu₂O junction composite electrodes and their photoelectrochemical properties. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 4, p. 710–717, 2015.
- HU, C. C.; NIAN, J. N.; TENG, H. Electrodeposited p-type Cu₂O as photocatalyst for H₂ evolution from water reduction in the presence of WO₃. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 9, p. 1071–1076, 2008.
- HUERTAS, J. K. et al. Comparing hydrogen sulfide removal efficiency in a field-scale digester using microaeration and iron filters. **Energies**, v. 13, n. 18, 2020.
- INNOCENTE, P. R. Fotocatodos de Cu₂O. **Universidade Federal de Santa Catarina**, 2017.
- IRENA. **Renewable Energy Statistics 2023**. [s.l.] International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2023.
- JENÍČEK, P. et al. Simple biogas desulfurization by microaeration – Full scale experience.

Anaerobe, v. 46, p. 41–45, 2017.

JENSEN, M. B. et al. Venturi-type injection system as a potential H₂ mass transfer technology for full-scale in situ biomethanation. **Applied Energy**, v. 222, n. October 2017, p. 840–846, 2018.

JIANG, H. et al. Characteristics of in-situ hydrogen biomethanation at mesophilic and thermophilic temperatures. **Bioresource Technology**, v. 337, n. May, p. 125455, 2021.

JINGURA, R. M.; KAMUSOKO, R. Methods for determination of biomethane potential of feedstocks: A review. **Biofuel Research Journal**, v. 4, n. 2, p. 573–586, 2017.

Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. See <http://jmol.sourceforge.net/>. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D., [s.d.]. Disponível em: <<http://jmol.sourceforge.net/>>

KARLSSON, T. et al. **MANUAL BÁSICO DE BIOGÁS 1ª edição.** [s.l: s.n.].

KATAYAMA, J. et al. Performance of Cu₂O/ZnO solar cell prepared by two-step electrodeposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 7, p. 687–692, 2004.

KHOSHNEVISAN, B. et al. A review on prospects and challenges of biological H₂S removal from biogas with focus on biotrickling filtration and microaerobic desulfurization. **Biofuel Research Journal**, v. 4, n. 4, p. 741–750, 2017.

KOBAYASHI, T. et al. Characterization of sulfide-oxidizing microbial mats developed inside a full-scale anaerobic digester employing biological desulfurization. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 93, n. 2, p. 847–857, 2012.

KONG, J. et al. Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: Current status and future perspectives. **Catalysis Today**, v. 327, p. 47–63, 2019.

KRAYZELOVA, L. et al. Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n. 4, p. 703–725, 2015.

KUNHEE, H.; TAO, M. Electrochemically deposited p – n homojunction cuprous oxide solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p. 153–157, 2009.

LAI, C. et al. Hydrogen-driven microbial biogas upgrading: Advances, challenges and solutions. **Water Research**, v. 197, p. 117120, 2021.

LI, C. et al. Synthesis and enhanced bias-free photoelectrochemical water-splitting activity of ferroelectric BaTiO₃/Cu₂O heterostructures under solar light irradiation. **Ceramics International**, v. 47, n. 8, p. 11379–11386, 2021.

LI, L. et al. Impact of Ferroelectric Polarization on Different Semiconductors for Photoelectrochemical Application. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 24,

p. 19640–19648, 2019a.

LI, P. et al. The effects of crystal structure and electronic structure on photocatalytic H₂ evolution and CO₂ reduction over two phases of perovskite-structured NaNbO₃. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 14, p. 7621–7628, 2012.

LI, Y. et al. A hydrophobic polymer stabilized p-Cu₂O nanocrystal photocathode for highly efficient solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 26, p. 15593–15598, 2019b.

LI, Z. et al. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook. **Energy and Environmental Science**, v. 6, n. 2, p. 347–370, 2013.

LIU, J. W. et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ATaO₃ and ANbO₃ (A = Na and K). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 13, p. 2269–2272, 2007.

LUISMAN, L. et al. Weak-relaxor behaviour in Bi / Yb-doped KNbO₃ ceramics Weak-relaxor behaviour in Bi / Yb-doped KNbO₃ ceramics. v. 192901, n. May 2014, p. 2012–2015, 2013.

LUO, J. et al. Cu₂O Nanowire Photocathodes for Efficient and Durable Solar Water Splitting. **Nano Letters**, v. 16, n. 3, p. 1848–1857, 2016.

MARUSKA, H. P.; GHOSH, A. K. A study of oxide-based heterostructure photoelectrodes. **Solar Energy Materials**, v. 1, n. 5–6, p. 411–429, 1979.

MESQUITA, A. Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O₃ (R = Ba, La). **UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**, 2011.

MITTIGA, A. et al. Heterojunction solar cell with 2 % efficiency based on a substrate. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 163502, p. 2005–2007, 2006.

MONDAL, I. et al. Understanding the Structural and Electronic Effect of Zr⁴⁺-Doped KNb(Zr)O₃ Perovskite for Enhanced Photoactivity: A Combined Experimental and Computational Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 5, p. 2597–2604, 2017.

MULAT, D. G. et al. Exogenous addition of H₂ for an in situ biogas upgrading through biological reduction of carbon dioxide into methane. **Waste Management**, v. 68, p. 146–156, 2017.

MUSCETTA, M. et al. Hydrogen production through photoreforming processes over Cu₂O/TiO₂ composite materials: A mini-review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 28531–28552, 2020.

NAGASE, K. et al. Dynamic Study of the Oxidation State of Copper in the Course of Carbon Monoxide Oxidation over Powdered CuO and Cu₂O. **Journal of Catalysis**, v. 187, n. 1, p.

123–130, 1999.

NAKAMOTO, Y. et al. The phase transitions of KNbO_3 under high pressure. **Ferroelectrics**, v. 337, p. 189–195, 2006.

NG, J. et al. Hybridized nanowires and cubes: A novel architecture of a heterojunctioned $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ thin film for efficient water splitting. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 24, p. 4287–4294, 2010.

OKORO, O. V.; SUN, Z. Desulphurisation of biogas: A systematic qualitative and economic-based quantitative review of alternative strategies. **ChemEngineering**, v. 3, n. 3, p. 1–29, 2019.

OLIVEIRA, M. A. DE. Investigação das propriedades físicas do sistema titanato de bário modificado com íons doadores nos sítios A e/ou B. **Universidade Estadual Paulista**, p. 175, 2017.

PARACCHINO, A. et al. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. **Nature Materials**, v. 10, n. 6, p. 456–461, 2011.

POKORNA-KRAYZELOVA, L. et al. Microaeration through a biomembrane for biogas desulfurization: lab-scale and pilot-scale experiences. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 4, n. 8, p. 1190–1200, 2018.

PRATO-GARCIA, D.; ROBAYO-AVENDAÑO, A.; VASQUEZ-MEDRANO, R. Hydrogen from natural gas and biogas: Building bridges for a sustainable transition to a green economy. **Gas Science and Engineering**, v. 111, n. December 2022, 2023.

SANTOS, L. DA S. **Digestão Anaeróbica da Vinhaça e Determinação de Parâmetros para Gerenciameto do Processo em Tempo Real**. [s.l: s.n.].

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea/Martin Schmal - COPPE/UFRJ**. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2012.

SHARMA, D. et al. Nanostructured $\text{BaTiO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunction with improved photoelectrochemical activity for H_2 evolution: Experimental and first-principles analysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 189, p. 75–85, 2016.

SHARMA, D. et al. Electronic band-offsets across $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BaZrO}_3$ heterojunction and its stable photo-electro-chemical response: First-principles theoretical analysis and experimental optimization. **Renewable Energy**, v. 113, p. 503–511, 2017.

SI, S. et al. Modified structure and optical band-gap in perovskite ferroelectric $(1-x)$. v. 44, n. March, p. 14638–14644, 2018.

SILVA, M. C. . Propriedades Estruturais e Microestruturais de eletro-cerâmicas baseadas em BaTiO_3 . **Universidade Federal de Uberlândia**, 2018.

SINGH, S. et al. Recent Advances in Semiconductor-Graphene and Semiconductor-

Ferroelectric/Ferromagnetic Nanoheterostructures for Efficient Hydrogen Generation and Environmental Remediation. **ACS Omega**, v. 5, n. 21, p. 11874–11882, 2020.

SKJÆRVØ, S. L. et al. Thermal evolution of the crystal structure and phase transitions of KNbO₃ Subject Category : Subject Areas : 2018.

SUN, Z. F. et al. Overview of recent progress in exogenous hydrogen supply biogas upgrading and future perspective. **Science of the Total Environment**, v. 848, n. August, p. 157824, 2022.

TACHIBANA, Y. et al. Photoelectrochemistry of p-type Cu₂O semiconductor. **Res. Chem. Intermed.**, v. 32, n. 5, p. 575–583, 2006.

TANG, Y. et al. The effects of micro-aeration on the phylogenetic diversity of microorganisms in a thermophilic anaerobic municipal solid-waste digester. **Water Research**, v. 38, n. 10, p. 2537–2550, 2004.

TASLEEM, S.; TAHIR, M. Recent progress in structural development and band engineering of perovskites materials for photocatalytic solar hydrogen production: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 38, p. 19078–19111, 2020.

TAWFIK, W. Z. et al. Highly conversion efficiency of solar water splitting over p-Cu₂O / ZnO photocatalyst grown on a metallic substrate. **Journal of Catalysis**, v. 374, p. 276–283, 2019.

TOUPIN, J. et al. Engineering n-p junction for photo-electrochemical hydrogen production. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 45, p. 30675–30682, 2017.

VILLANUEVA, A. E. L. Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões. p. 84, 2003.

VUPPALADADIYAM, A. K. et al. Impact of Flue Gas Compounds on Microalgae and Mechanisms for Carbon Assimilation and Utilization. **ChemSusChem**, v. 11, n. 2, p. 334–355, 2018.

WANG, Y. et al. The effect of composite catalyst on Cu₂O/TiO₂ heterojunction photocathodes for efficient water splitting. **Applied Surface Science**, v. 526, n. May, 2020.

WICK, R.; TILLEY, S. D. Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion with Cu₂O. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 47, p. 26243–26257, 2015.

WOOD, B. C.; OGITSU, T.; SCHWEGLER, E. Ab initio modeling of water – semiconductor interfaces for photocatalytic water splitting : role of surface oxygen and hydroxyl. **Journal of Photonics for Energy**, v. 1, p. 11, 2011.

WU, L. et al. Photoelectrochemical stability of electrodeposited Cu₂O films. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 26, p. 11551–11556, 2010.

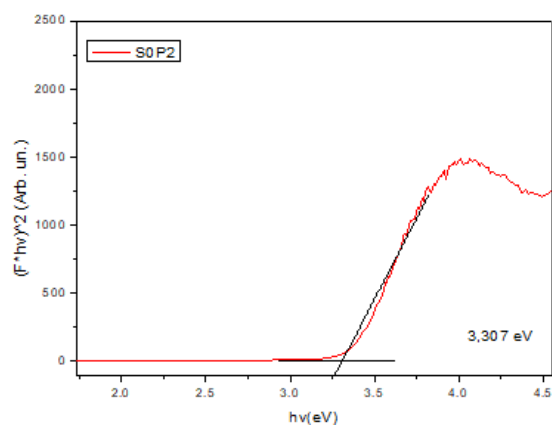
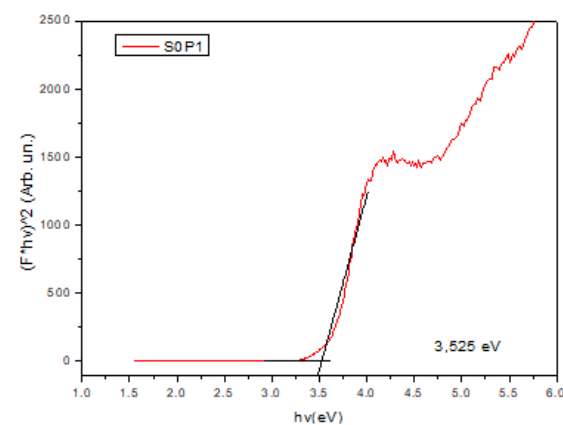
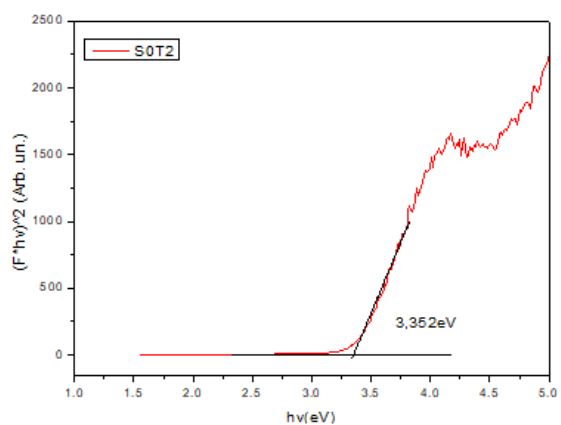
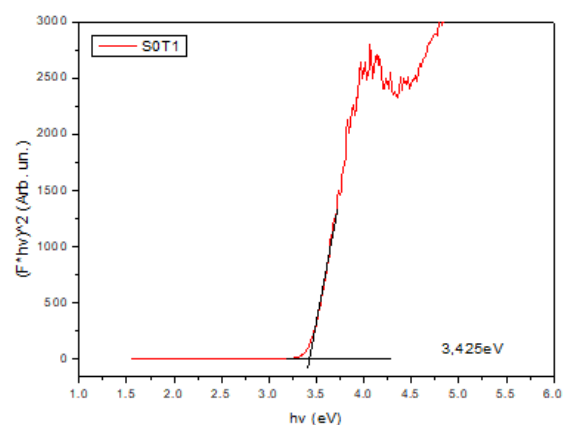
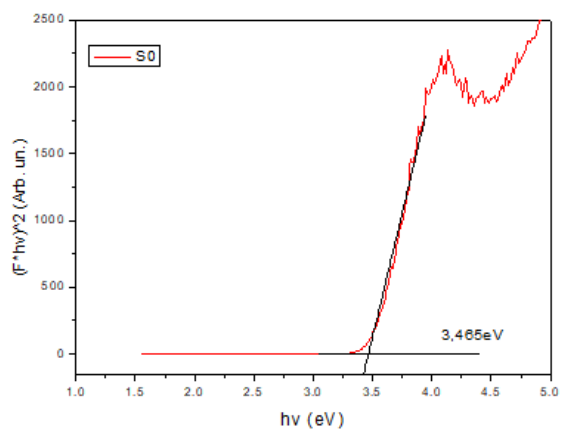
WU, P. et al. Enhanced visible light absorption and photocatalytic activity of [KNbO₃]_{1-x}:

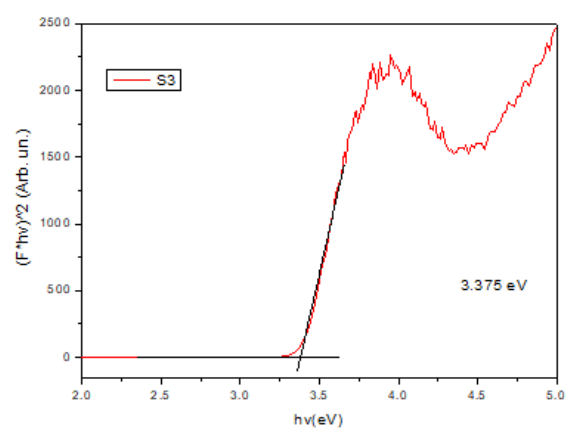
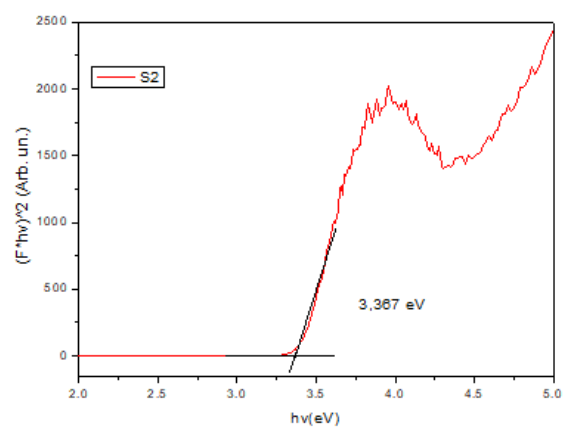
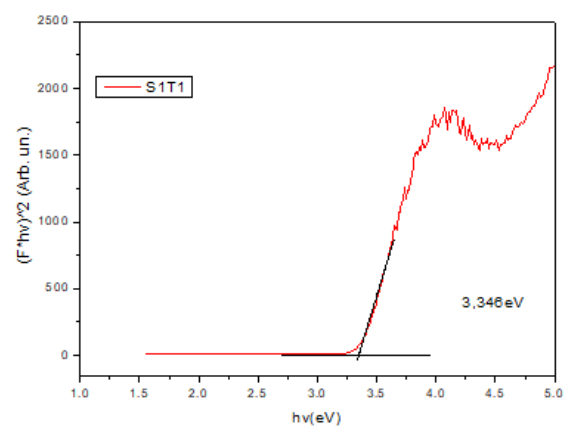
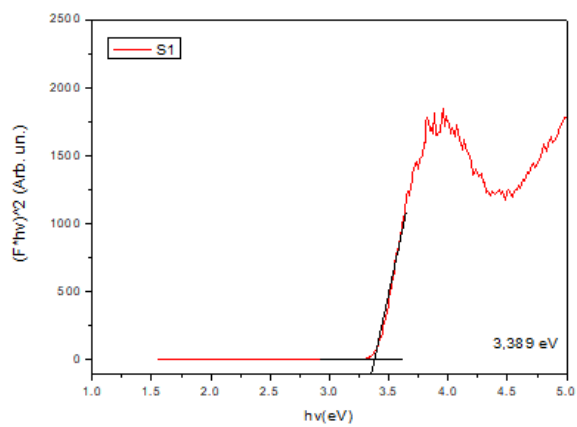
- X[BaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_{3-δ}]_x synthesized by sol-gel based Pechini method. **RSC Advances**, v. 6, n. 85, p. 82409–82416, 2016.
- YANG, Y. et al. Photoelectrochemical stability improvement of cuprous oxide (Cu₂O) thin films in aqueous solution. **International Journal of energy research**, v. 40, n. 4, p. 112–123, 2016a.
- YANG, Y. et al. Cu₂O/CuO bilayered composite as a high-efficiency photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction. **Scientific Reports**, v. 6, n. September, p. 1–13, 2016b.
- YU, L. et al. Ferroelectric Perovskite Oxide@TiO₂ Nanorod Heterostructures: Preparation, Characterization, and Application as a Platform for Photoelectrochemical Bioanalysis. 2018.
- ZHENG, G. et al. WO₃/Cu₂O heterojunction for the efficient photoelectrochemical property without external bias. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 265, n. December 2019, p. 118561, 2020.
- ZHU, X. et al. Effects of mixing and sodium formate on thermophilic in-situ biogas upgrading by H₂ addition. **Journal of Cleaner Production**, v. 216, p. 373–381, 2019.

APÊNDICE 1 - PRODUÇÕES CIENTÍFICAS RELEVANTES

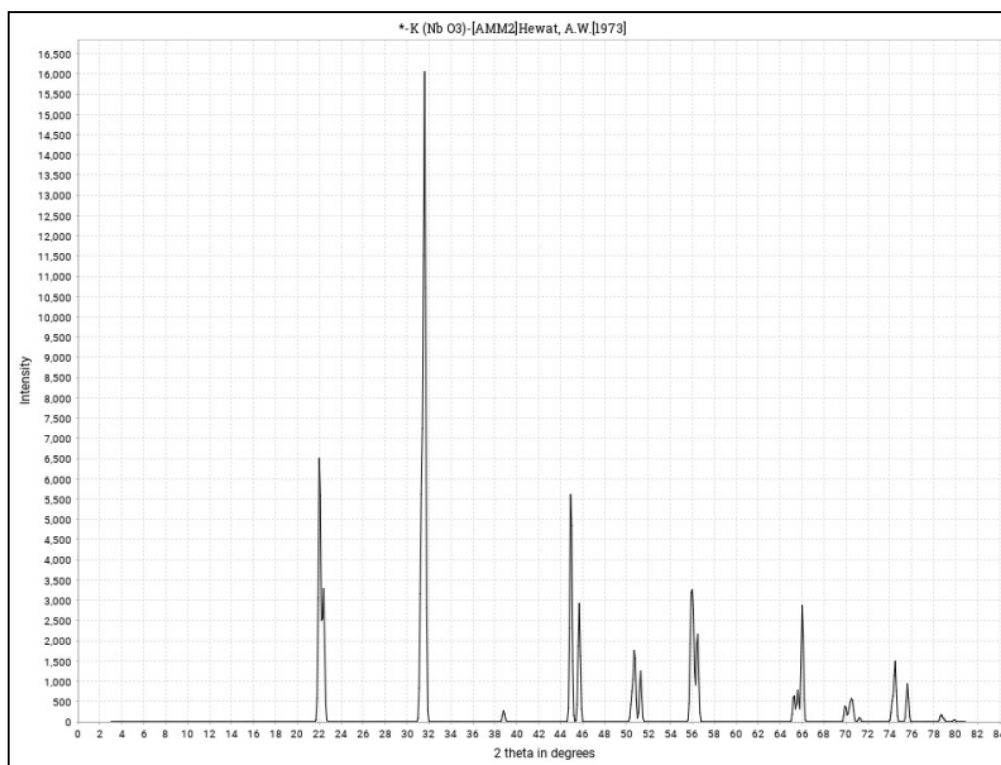
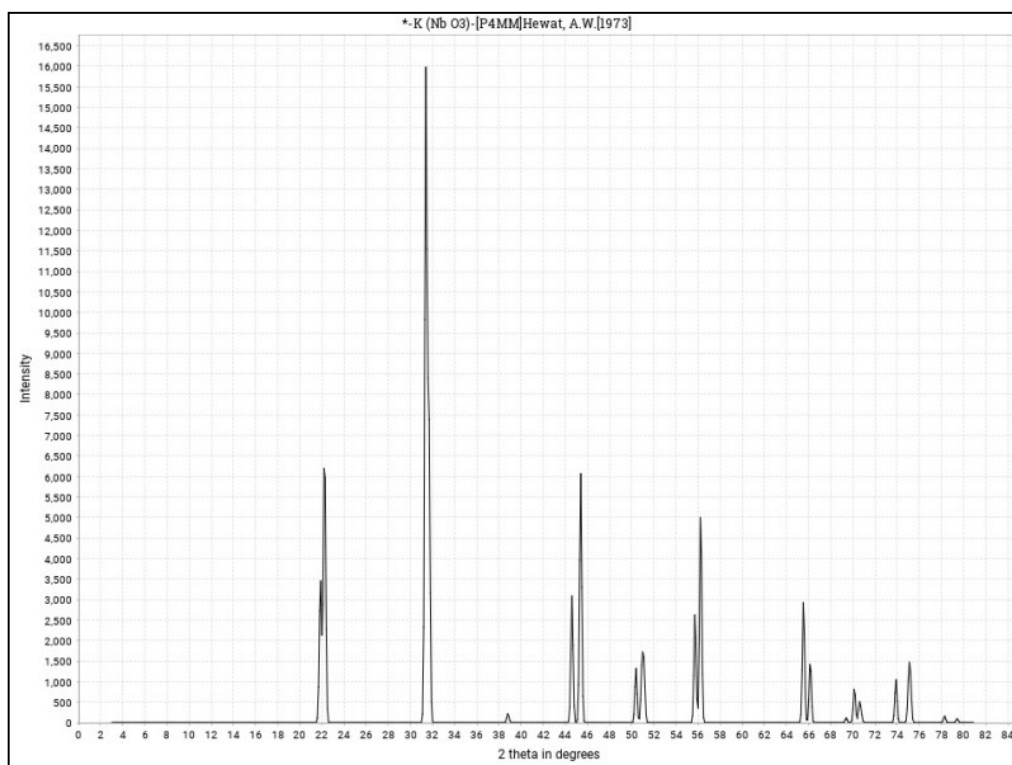
Publicação	Título	Autores
Journal of Materials Science: Materials in Electronics – Submetido Abril 2024	Ferroelectric interfaces for hydrogen production: An overview of perovskite and pyrochlore materials applied on heterostructure photoelectrochemical cells	Suellen Battiston, Fabrício Luiz Faixa, Ricardo Antonio Francisco Machado
Waste and Biomass Valorization Submetido - Março 2024	Full-Scale Biogas Plant using microaeration for hydrogen sulfide removal: a case study of real-time monitoring gas composition	Suellen Battiston, Munique Marder, Joice Mors, Odorico Konrad, Ricardo Antonio Francisco Machado
International Conference Progress in Biogas VI	Biogas Purification by Microalgae	Odorico Konrad; Joice Mörs; Munique Marder; Luana T. Junqueira; Camila N. G. Stacke; Juliana F. Barbosa; Suellen Battiston; Gustavo S. Colares
Journal of the Textile Institute – Outubro 2019 https://doi.org/10.1080/00405000.2020.1785071	Smart textiles: an overview of recent progress on chromic textiles	Heloisa Ramlow; Karina Luzia Andrade; Ana Paula Serafini Immich

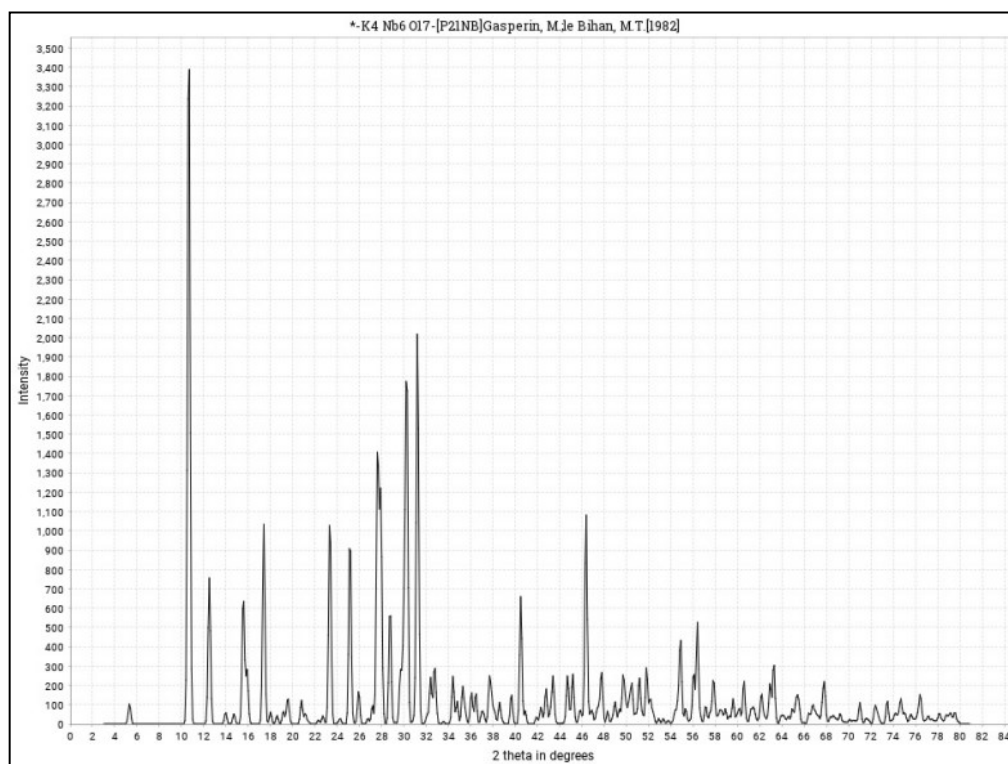
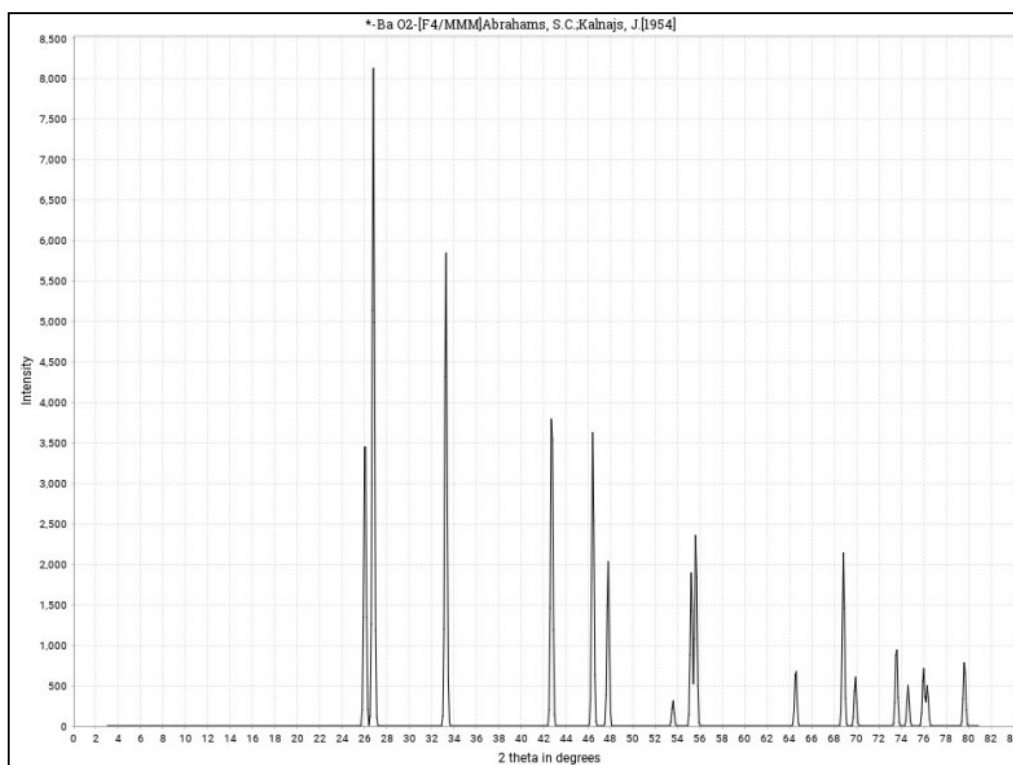
APÊNDICE 2 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE ACORDO COM A FUNÇÃO
KUBELKA-MUNK E REGRESSÃO LINEAR COM EXTRAPOLAÇÃO DA REGIÃO
LINEAR PARA O EIXO DE ENERGIA





ANEXO 1 – CARTÕES ICSD

ICSC n°009533 – KNbO_3 Ortorrômbico (Amm2)ICSD n° 9534 - KNbO_3 Tetragonal (P4mm)

ICSD n° 35030 – $K_4Nb_6O_{17}$ Ortorrômbico (P21nb)**ICSD n° 35030 – BaO_2 Tetragonal (F4/mmm)**

ICSC n°00412335 – $K_2C_2O_6$ Monoclínica (P121/c1)