

# 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

**Produção De Gás Hidrogênio: Síntese E Caracterização De Titanato De Bismuto Dopado Com Cobre E Magnésio Em Baixa Temperatura**

## AUTORES:

Ana Paula Gomes de Almeida<sup>1\*</sup>, Annelise Kopp Alves<sup>1</sup>, Tania Maria Basegio<sup>1</sup>, Ana Paula Garcia<sup>2</sup>, Carlos Pérez Bergmann<sup>1</sup>

## INSTITUIÇÃO:

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul, <sup>2</sup>Universidade Federal do Pampa.

## PRODUÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATO DE BISMUTO DOPADO COM COBRE E MAGNÉSIO EM BAIXA TEMPERATURA

### Resumo

O hidrogênio verde ( $H_2$ ), produzido pela divisão da molécula de água ( $H_2O$ ) com energia solar, surge como uma alternativa altamente promissora aos combustíveis fósseis, cujo impacto ambiental e social tem gerado crescente preocupação. Contudo, para viabilizar esse processo, são indispensáveis catalisadores que correspondam ao potencial redox da  $H_2O$ , já que a energia solar sozinha não é suficiente para catalisar as reações e gerar o combustível. Sendo assim, o desenvolvimento de materiais para serem aplicados como catalisadores é de suma importância para a futuro energético, e para que o catalisador seja efetivo ele precisa apresentar um conjunto de características específicas que o tornem aplicável na luz visível. Um dos materiais que atrai atenção por possuir essa característica é o titanato de bismuto (BTO). No entanto, embora os estudos indiquem o BTO como um material promissor, seu rendimento na produção de  $H_2$  a partir da água ainda é limitado, tornando necessária a investigação de alternativas que aprimorem o catalisador e o tornem mais eficiente. Neste estudo, foram sintetizadas perovskitas de titanato de bismuto puras e dopadas com cobre (Cu) e magnésio (Mg), tratadas termicamente na temperatura de  $500^\circ C$ , utilizando o método do citrato amorfo modificado. O objetivo foi obter titanato de bismuto cristalino em baixa temperatura, e avaliar a influência dos dopantes na estrutura do material com base nas propriedades observadas, para prever a viabilidade de sua aplicação como catalisador na produção de  $H_2$ . Através de análises de difração de raios x (DRX) foi possível comprovar a obtenção de material cristalino, sem presença de contaminantes nem fases intermediárias. As morfologias dos materiais puros e dopados foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), se mostrando semelhantes para todos os materiais sintetizados. Energias de *bandgap* foram calculadas com auxílio dos gráficos de reflectância difusa UV-Vis e apresentaram valores mais baixos nos materiais dopados em comparação ao material puro. A dopagem com Cu foi a que apresentou maior efeito nas propriedades do titanato de bismuto, causando um aumento significativo na área superficial específica - calculada pelo método BET - e menor energia de *bandgap* entre todos os materiais sintetizados. Por fim, foi possível concluir que tanto o titanato de bismuto puro quanto os dopados com Cu e Mg apresentam propriedades favoráveis à sua aplicação em produção de  $H_2$  fotocatalítico e são bastante promissores como catalisadores.

Palavras-chave: titanato de bismuto, cobre, magnésio, hidrogênio.

### Abstract

Green hydrogen ( $H_2$ ), produced by splitting water molecules ( $H_2O$ ) using solar energy, emerges as a highly promising alternative to fossil fuels, whose environmental and social impacts have raised growing concerns. However, to make this process viable, catalysts that match the redox potential of  $H_2O$  are essential, as solar energy alone is not sufficient to drive the reactions and generate the fuel. Therefore, the development of materials to be used as catalysts is crucial for the future of energy. For a catalyst to be effective, it needs to possess specific characteristics that make it applicable under visible light. One material that has gained attention for its potential in this regard is bismuth titanate (BTO). Although studies indicate BTO as a promising material, its efficiency in producing  $H_2$  from water is still limited, necessitating the exploration of alternatives to enhance the catalyst and make it more efficient. In this

study, pure and copper (Cu) and magnesium (Mg) doped bismuth titanate perovskites were synthesized, thermally treated at 500°C, using the modified amorphous citrate method. The objective was to obtain crystalline bismuth titanate at a low temperature and to evaluate the influence of dopants on the material's structure based on observed properties, to predict the feasibility of its application as a catalyst in H<sub>2</sub> production. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the crystalline nature of the material, with no contaminants or intermediate phases. The morphologies of the pure and doped materials were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), revealing similar structures for all synthesized materials. *Bandgap* energies were calculated using UV-Vis diffuse reflectance spectra, showing lower values for the doped materials compared to the pure material. Cu doping had the most significant effect on the properties of bismuth titanate, causing a substantial increase in specific surface area, calculated by the BET method, and the lowest *bandgap* energy among all synthesized materials. In conclusion, both pure and Cu and Mg doped bismuth titanate exhibit favorable properties for application in photocatalytic H<sub>2</sub> production and are very promising as catalysts.

Keywords: bismuth titanate, magnesium, copper, hydrogen.

## **Introdução**

O gás H<sub>2</sub> como energia limpa é uma das alternativas mais encorajadoras para substituir os combustíveis fósseis convencionais e tratar questões ambientais. No entanto, o H<sub>2</sub> não é naturalmente acessível - é necessário que ele seja extraído de fontes como hidrocarbonetos e moléculas de H<sub>2</sub>O, por exemplo. Nesse sentido, o método *Water Splitting* - produção de H<sub>2</sub> a partir da quebra da molécula H<sub>2</sub>O - chama atenção, visto que utiliza fonte de energia eficiente, natural e ecologicamente correta. O processo, no entanto, requer fotocatalisadores que satisfaçam o potencial redox da H<sub>2</sub>O, tornando necessário o desenvolvimento de novos materiais fotoativos e aprimoramento daqueles já existentes.

Nesse cenário, o estudo de modificações do titanato de bismuto para aplicação em atividades fotocatalíticas se tornou importante e necessário, além de bastante promissor, tendo em vista que esse material já apresentou elevada atividade fotocatalítica na descontaminação de águas e degradação de compostos orgânicos em estudos anteriores (ARIF *et al.*, 2022; CHEN *et al.*, 2017). Uma das alternativas para melhorar seu desempenho é a dopagem desses materiais com o objetivo de diminuir seus valores de energia de bandas – *bandgap* – e pode ser feito introduzindo íons metálicos na sua rede cristalina.

Neste estudo preparamos titanato de bismuto puro e dopados com íons de Mg e Cu através do método do citrato amorfo modificado (TINTI *et al.*, 2021). O objetivo foi investigar como a dopagem afeta as propriedades do material resultante e determinar se ela oferece vantagens significativas para a aplicação do material na produção de H<sub>2</sub> por meio da divisão da água.

## **Metodologia**

A metodologia empregada nas reações de síntese dos catalisadores foi adaptada do trabalho de Tinti e colaboradores (2021). Foram utilizados os reagentes ácido cítrico (99,9%, Sigma Aldrich), ácido nítrico (65%, Sigma Aldrich), óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99,9%, Sigma Aldrich) e propóxido de titânio (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> 99,9%, Sigma Aldrich). Como Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> são pouco solúveis em água em pH básico ou neutro, foi necessário acidificar a água para dissolver os reagentes. Para isso, o ácido nítrico foi empregado durante a preparação das soluções contendo os íons metálicos.

Os reagentes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  foram dissolvidos separadamente em solução aquosa de ácido nítrico (30% v/v) com controle de temperatura (30°C) e sob agitação. Solução aquosa de ácido cítrico 0.5M foi preparada. As três soluções foram misturadas na razão molar ácido cítrico:íons metálicos 2:1. A solução resultante foi mantida sob agitação em 80°C por aproximadamente 4 horas. Após as reações de síntese, o material resultante passou por uma etapa de pré-tratamento em forno mufla ao ar a 250°C por 5 horas para reduzir o excesso de solventes e compostos voláteis, tornando-se uma espuma preta. Essa espuma é então triturada em almofariz de ágata para posteriormente ser tratada termicamente na temperatura de 500°C. Na síntese dos materiais dopados acrescenta-se a etapa de adição do nitrato de Mg nos materiais dopados com Mg (BTMO), e acetato de Cu para o caso dos materiais dopados com Cu (BTCO), na solução final, logo após a mistura das três soluções precursoras. A quantidade de dopante foi calculada seguindo a razão molar Bi:X:Ti de 3:1:3 (X = Mg ou Cu).

As propriedades estruturais dos catalisadores produzidos foram analisadas pela técnica de difração de raios X (DRX) com o difratômetro PHILIPS com tubo de raios-X de Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). As medidas de DRX foram realizadas a um passo de  $0,025^\circ/2\theta$  na faixa de  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ . As medidas de reflectância difusa foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo Cary 5000, equipado com uma esfera integradora modelo DRA-1800. Para o cálculo das energias de *bandgap* foi usada a função de Kubelka-Munk. A morfologia das amostras foi investigada através de imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizando um equipamento modelo EVO MA10, Zeiss.

## Resultados e Discussão

A Figura 1a. mostra os picos de DRX dos pós de BTO, BTMO e BTCO tratados na temperatura de 500°C. O padrão de difração mostra a presença da fase perovskita ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) sem picos de contaminantes (ICSD n° 070000 e 024735). Ao ampliar a região entre  $25^\circ$ -  $30^\circ$  (Figura 1b.) também é possível verificar um pequeno deslocamento dos picos, o que sugere a substituição dos átomos da rede pelo átomo dopante (MOURA *et al.*, 2017; RIBEIRO, 2011). A maioria dos picos são bem definidos, indicando um alto grau de cristalinidade.

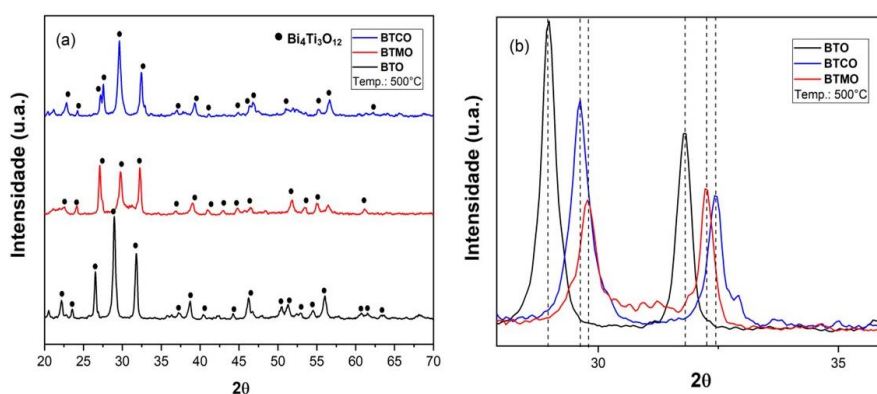


Figura 1: Padrões de difração dos pós de titanato de bismuto puro e dopado após tratamento térmico a 500°C.

A Figura 2 mostra as micrografias e os valores de área superficial dos pós BTO, BTMO e BTCO tratados em 500°C. Todos os materiais apresentaram morfologia de partículas aglomeradas e irregulares, formando placas. A formação dessas placas é comum em materiais sintetizados quimicamente pela rota

de síntese adotada, especialmente os tratados termicamente em temperaturas mais baixas, pois as partículas micrométricas tendem a se aglomerar copiando o modelo de morfologia do pó pré-tratado (CARTAXO *et al.*, 2017; TINTI *et al.*, 2021).

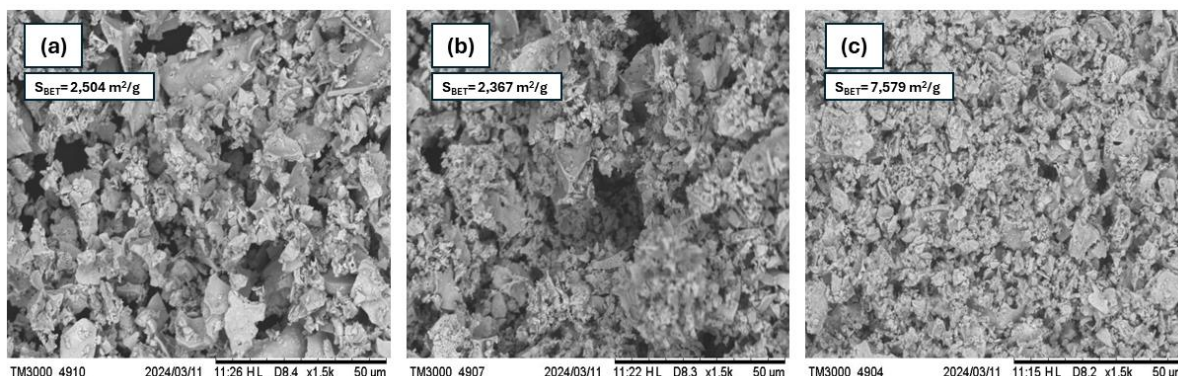


Figura 2: Micrografias e valores de área superficial das amostras (a) BTO, (b) BTMO e (c) BTCO sintetizadas e tratadas termicamente a 500°C.

As áreas superficiais ( $S_{BET}$ ) dos pós puro e dopados estão apresentadas na Figura 2. É possível observar, na Figura 2b., que a dopagem com Mg não influenciou de maneira significativa nos valores de área superficial. Já os materiais dopados com Cu (Figura 2c.) apresentam o triplo do valor obtido para o material puro. Esse aumento considerável de área superficial nos BTCOs pode ser devido ao Cu não ter ocupado completamente os poros das estruturas do titanato de bismuto, ou então à maior quantidade de defeitos na rede cristalina gerados pela inserção do dopante (DANIEL; SANTOS, 2013; MAIA *et al.*, 2007). O aumento deste valor, no entanto, representa um possível benefício para a aplicação posterior do material, visto que quanto maior a área superficial, maior também a quantidade de sítios ativos na superfície do catalisador, o que colabora para o aumento da velocidade das reações catalíticas (MERKA; BAHNEMANN; WARK, 2014).

Os espectros de reflectância difusa UV-Vis de BTO, BTMO e BTCO são mostrados na Figura 3. Os resultados apresentados na figura mostram que houve uma sutil mudança de *bandgap* com a adição de Mg, enquanto a adição de Cu gerou considerável decréscimo no valor de *bandgap*, passando de 3,1 eV para 2,6 eV.

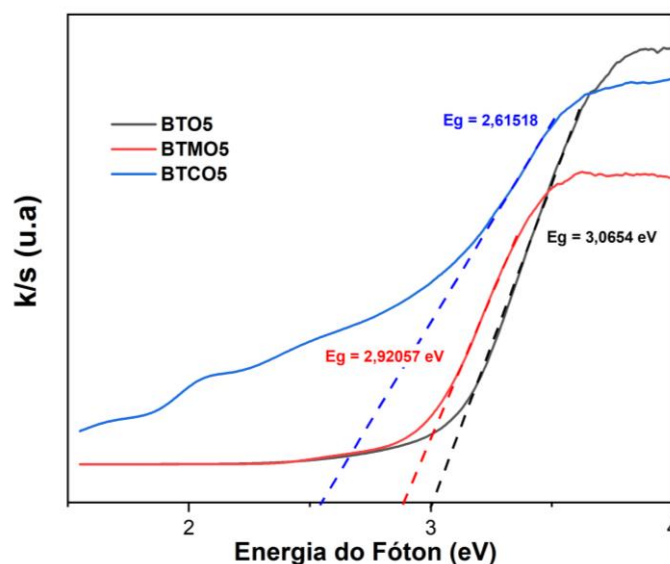


Figura 3: Espectros de reflectância difusa para obtenção de valores de *bandgap* dos materiais puros (BTO) e dopados com Mg (BTMO) e Cu (BTCO) tratados termicamente em 500°C.

Harini e colaboradores (2019) sintetizaram titanato de bismuto puro com energia de *bandgap* de 3,1 eV, utilizando 700°C como temperatura de tratamento térmico (HARINI *et al.*, 2019). BTOs dopados com carbono (C) e óxido de grafeno (GO) também foram obtidos em estudos anteriores, com valores de energia de *bandgap* de 2,76 e 2,78 eV, respectivamente, através de tratamentos térmicos em altas temperaturas (HARINI *et al.*, 2019; SIVARAJ *et al.*, 2021). Comparando os valores indicados no espectro da Figura 3 com aqueles obtidos em trabalhos anteriores, é possível concluir que os *bandgaps* obtidos no presente trabalho são semelhantes ou mais baixos que os relatados na literatura para esses materiais, com a vantagem de utilizar temperaturas de tratamento térmico inferiores às adotadas nos estudos precedentes.

Visto que atualmente  $\text{TiO}_2$  é o material referência em aplicações fotocatalíticas em função do bom conjunto de suas propriedades, os resultados de energia de *bandgap* obtidos para BTO, BTMO e BTCO foram também comparados aos obtidos para  $\text{TiO}_2$  em trabalhos anteriores (Tabela 2). É comum que  $\text{TiO}_2$  puro apresente energia de *bandgap* de aproximadamente 3,2 eV, o que é ligeiramente superior ao valor alcançado para o BTO aqui sintetizado. Quanto a  $\text{TiO}_2$  dopado, diversos dopantes já foram testados, entre eles o nitrogênio (N), tálio (Tl), Mg e fósforo (P). Todos os valores de energia de *bandgap* obtido para esses materiais, no entanto, são maiores que os obtidos para o BTMO e o BTCO, conforme pode ser evidenciado na Tabela 2. Os valores de energia de *bandgap* obtidos nos materiais sintetizados neste trabalho são, portanto, fortes indicativos de que é possível aplicar titanato de bismuto em atividades fotocatalíticas com nível de rendimento semelhante, ou até mesmo superior, ao obtido com  $\text{TiO}_2$  atualmente.

Tabela 1: Parâmetros de síntese e valores de energia de *bandgap* para o material obtido neste trabalho e o material de referência (TiO<sub>2</sub>).

| Presente Trabalho |                     | Trabalhos anteriores utilizando TiO <sub>2</sub> |                                  |                     |                                  |
|-------------------|---------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| Material          | <i>Bandgap</i> (eV) | Material                                         | Parâmetros de Tratamento Térmico | <i>Bandgap</i> (eV) | Referência                       |
| BTO               | 3,07                | TiO <sub>2</sub> -N                              | 500°C por 2h                     | 3,29                | (KAREN; BORGES, 2015)            |
| BTMO              | 2,92                | TiO <sub>2</sub> -Tl                             | 500°C por 5h                     | 2,93                | (MORSHEDY <i>et al.</i> , 2024)  |
| BTCO              | 2,61                | TiO <sub>2</sub> -Mg                             | 450°C por 2h                     | 3,09                | (SHIVARAJU <i>et al.</i> , 2017) |
|                   |                     | TiO <sub>2</sub> -P                              | 450°C por 30min                  | 3,10                | (SADDIQUE <i>et al.</i> , 2024)  |

## Conclusões

Foi possível sintetizar perovskitas de titanato de bismuto, puras e dopadas com Mg e Cu, em baixa temperatura e sem contaminantes, utilizando uma rota de síntese limpa e simples. Todos os materiais obtidos apresentaram alta cristalinidade e morfologia de partículas aglomeradas em formato de placas. A adição de Mg não alterou significativamente a área superficial e a energia de *bandgap* dos materiais. No entanto, a dopagem com Cu no titanato de bismuto resultou em um aumento significativo da área superficial e uma diminuição da energia de *bandgap*. Esses fatores são positivos para materiais que devem ser aplicados como catalisadores, pois uma maior área superficial oferece mais sítios ativos para reações de fotocatalise, e uma menor energia de *bandgap* facilita essas reações. Levando em consideração esses resultados, e os comparando com estudos anteriores, conclui-se que o material sintetizado, especialmente o dopado com Cu, é bastante promissor e representa uma alternativa inovadora para a produção fotocatalítica de H<sub>2</sub>.

## Agradecimentos

Pelo apoio financeiro ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH - ANP, projeto “Novas tecnologias ensino à eficiência energética no setor de petróleo, gás e biocombustíveis”, convênio ANP - PRH 13.1 UFRGS, processo nº 042319.

## Referências Bibliográficas

ARIF, M. et al. Highly visible-light active, eco-friendly artificial enzyme and 3D Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> biomimetic nanocomposite for efficient photocatalytic tetracycline hydrochloride degradation and Cr(VI) reduction. *Chemical Engineering Journal*, v. 434, 15 abr. 2022.

CARTAXO, A. et al. **Influência do Método de Síntese nas Características Estruturais do Titanato de Bismuto**. Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas - ENEMET, XVII. *Anais...*São Paulo : 2 out. 2017.

CHEN, Y. et al. Dielectric abnormality and ferroelectric asymmetry in W/Cr co-doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ceramics based on the effect of defect dipoles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, p. 746–753, 2017.

DANIEL, R.; SANTOS, S. **Modelagem Computacional de Defeitos Substitucionais na Hidroxiapatita**. São Cristóvão : Universidade Federal de Sergipe, 2013.

HARINI, R. S. et al. Enhanced visible light photocatalytic performance of sulphur doped nano bismuth titanate semiconductor. **Materials Research Express**, v. 6, n. 7, p. 75914, abr. 2019.

KAREN, M. S.; BORGES, A. **Síntese, Otimização e Caracterização da Atividade Fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  Dopado com Nitrogênio**. Tese (Doutorado em Química)—Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia , 17 jul. 2015.

MAIA, T. A. et al. Produção de Hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores. **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, p. 339–345, 2007.

MERKA, O.; BAHNEMANN, D. W.; WARK, M. Photocatalytic hydrogen production with non-stoichiometric pyrochlore bismuth titanate. **Catalysis Today**, v. 225, p. 102–110, 15 abr. 2014.

MORSHEDY, A. S. et al. Solar-powered commercial diesel fuel desulfurization: Exploring the factors affecting and recyclability of mesoporous Ti-doped  $\text{TiO}_2$  nanofiber photocatalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 449, 10 abr. 2024.

MOURA, K. F. et al. Effect of  $\text{Fe}^{3+}$  doping in the photocatalytic properties of  $\text{BaSnO}_3$  perovskite. **Materials Research**, v. 20, p. 317–324, 2017.

RIBEIRO, D. DE M.  **$\text{SrSnO}_3$ : Cu obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica de NO com CO**. Tese (Doutorado em Química)—João Pessoa : Universidade Federal da Paraíba, 9 dez. 2011.

SADDIQUE, Z. et al. Bismuth-based nanomaterials-assisted photocatalytic water splitting for sustainable hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 52, p. 594–611, 2 jan. 2024.

SHIVARAJU, H. P. et al. Degradation of selected industrial dyes using Mg-doped  $\text{TiO}_2$  polyscales under natural sun light as an alternative driving energy. **Applied Water Science**, v. 7, n. 7, p. 3937–3948, 1 nov. 2017.

SIVARAJ, D. et al. Graphene oxide reinforced bismuth titanate for photocatalytic degradation of azo dye (DB15) prepared by hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 47, n. 17, p. 25074–25080, 1 set. 2021.

TINTI, V. B. et al. Low-temperature synthesis of bismuth titanate by modified citrate amorphous method. **Ceramics International**, v. 47, n. 9, p. 12130–12136, 1 maio 2021.