

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais(PPGE3M)

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATO DE
BISMUTO PURO E DOPADO COM COBRE E MAGNÉSIO
PELO MÉTODO DO CITRATO AMORFO MODIFICADO A
BAIXAS TEMPERATURAS E SUA APLICABILIDADE PARA
PRODUÇÃO DE GÁS H₂**

Ana Paula Gomes de Almeida Regio

Engenheira de Materiais

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, RS

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais(PPGE3M)

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATO DE
BISMUTO PURO E DOPADO COM COBRE E MAGNÉSIO
PELO MÉTODO DO CITRATO AMORFO MODIFICADO A
BAIXAS TEMPERATURAS E SUA APLICABILIDADE PARA
PRODUÇÃO DE GÁS H₂**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito
parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Ana Paula Gomes de Almeida Regio

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Prof.^a Dra. Ana Paula Garcia

Porto Alegre, RS

2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço, acima de tudo, a Deus pela oportunidade de estar realizando este trabalho, e por todas as facilidades e diversidades que Ele ordenou que eu enfrentasse, tendo a convicção de que tudo serviu para meu desenvolvimento espiritual e material.

Sou grata aos meus pais que me deram todo suporte financeiro e emocional ao longo da minha formação, e aos meus irmãos que sempre apoiaram meus estudos com admiração. Também agradeço ao meu sogro Júlio e minha sogra Rejane por incentivarem a minha dedicação aos estudos e meu grande desejo de cursar o mestrado.

Agradeço ao meu marido Gabriel pelos incontáveis momentos em que apoiou essa minha trajetória, ouvindo meus desabafos, comemorando minhas pequenas vitórias, e me auxiliando na compreensão das minhas dificuldades e amarguras. Nosso matrimônio foi a base para essa conquista, portanto ela também é sua.

À todos os amigos que me acompanharam, de perto ou de longe, e que torcem por mim e pela carreira que escolhi. Vocês sabem quem são. Obrigada!

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, que aceitou me orientar nessa pesquisa e sempre foi muito solícito comigo, e à minha coorientadora Prof. Dra. Ana Paula Garcia, pelos ensinamentos e acompanhamento nas diferentes etapas de desenvolvimento deste trabalho.

Também dedico um agradecimento especial à Prof. Dra Tania Maria Basegio por confiar e acreditar no meu potencial na realização deste trabalho, e à Prof. Dra. Annelise Kopp Alves pelo apoio de sempre. Muito obrigada!

À toda equipe do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), colegas de pós graduação e alunos de iniciação científica: lembrarei sempre de todos os momentos compartilhados e da contribuição de cada um na realização dessa pesquisa.

Agradeço também aos professores Marcelo Barbalho e Sherdil Khan, do Instituto de Física, que sempre se dispuseram a me ajudar com as análises de *bandgap* e produção de H₂. E um agradecimento especial À doutoranda Ariadne, do Laboratório de Nanomateriais para Energias Renováveis e Fotossíntese Artificial (NanoREAP), por ter dedicado tempo nas análises do meu material e compartilhado comigo, sempre com bom humor e compreensão, os resultados obtidos. Sou muito grata!

À equipe do Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da

Universidade Federal de Rio Grande (FURG) por todo suporte fornecido para as análises de MET.

E, por fim, agradeço à UFRGS por todo o suporte dado, e o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP 13.1) e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP.

*“Nada na vida deve ser
temido, somente compreendido. Agora
é hora de compreender mais para
temer menos.”*

Marie Curie (1867 – 1934)

SUMÁRIO

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. | OBJETIVOS | 4 |
| 2.1. | OBJETIVO GERAL | 4 |
| 2.2. | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 4 |
| 3. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 3.1. | SEMICONDUCTORES | 5 |
| 3.2. | TITANATO DE BISMUTO (BTO) | 6 |
| 3.2.1. | Estruturas cristalinas do BTO..... | 6 |
| 3.2.2. | Métodos de síntese do BTO | 8 |
| 3.3. | MECANISMOS E PRINCÍPIOS FOTOCATALÍTICOS | 11 |
| 3.3.1. | Produção fotocatalítica de hidrogênio (<i>water splitting</i>) | 13 |
| 3.4. | MECANISMO DE DOPAGEM EM SEMICONDUCTORES | 16 |
| 4. | MATERIAIS E MÉTODOS | 22 |
| 4.1. | SÍNTESE DAS PEROVSKITAS DE TITANATO DE BISMUTO | 23 |
| 4.2. | CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS | 24 |
| 4.2.1. | Difratometria de raios X (DRX)..... | 24 |
| 4.2.2. | Espectroscopia por reflectância difusa | 24 |
| 4.2.3. | Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 25 |
| 4.2.4. | Microscopia eletrônica de transmissão (MET)..... | 25 |
| 4.2.5. | Método Brunauer-Emmet-Teller (BET)..... | 25 |
| 4.2.6. | Análises Térmicas | 25 |
| 4.3. | AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H ₂ | 25 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 27 |
| 5.1. | CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA SÍNTESE | 27 |
| 5.1.1. | Influência da temperatura de tratamento térmico nos valores de <i>bandgap</i> | 41 |

| | |
|--|----|
| 5.1.2. Influência da adição de cobre e magnésio nos valores de <i>bandgap</i> | 43 |
| 5.2. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DOS MATERIAIS SINTETIZADOS | 50 |
| 5.2.1. Influência da temperatura de tratamento térmico na produção de H ₂ | 50 |
| 5.2.2. Influência da adição dos dopantes na produção de H ₂ | 53 |
| 6. CONCLUSÕES | 59 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 61 |
| 8. REFERÊNCIAS..... | 62 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: A adição global de capacidade de energia renovável desde 2010 (Adaptado de PATTANAYAK et al., 2022)..... | 1 |
| Figura 2: Número de publicações referentes à obtenção de gás hidrogênio com utilização de titanato de bismuto. (Banco de dados Science Direct. Acessado em 15 de Abril de 2024.)..... | 3 |
| Figura 3: Estrutura cristalina do titanato de bismuto na (a) fase perovskita, (b) selenita e (c) pirocloro. (HE et al., 2014)..... | 8 |
| Figura 4: Padrões de DRX dos pós de BTOs tratados térmicamente em (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, e (d) 700°C, obtidos via método de decomposição química. Fase metaestável representada pelo símbolo ●..... | 10 |
| Figura 5: Esquema representativo do mecanismo de fotocatalise (LEONARDO DA SILVA, 2016)..... | 12 |
| Figura 6: Rotas movidas à energia para separação da água. Adaptado de ((TAHIR; BATOOL, 2022)..... | 14 |
| Figura 7: (a) Evolução da produção de H ₂ em função do tempo de reação para amostras de NTs de TiO ₂ com diferentes doses de implantação iônica de Au tratados termicamente e (b) taxa de produção de H ₂ em função da dose de Au implantado nos NTs de TiO ₂ amorfo (MACHADO, 2012)..... | 16 |
| Figura 8: Cinética de fotocatalise de titanato de bismuto dopado com nióbio (a), lantânio (b), e chumbo (c). A nomenclatura dos materiais contém o número de acordo com a concentração do dopante. Quanto maior o número inserido na nomenclatura, maior a concentração..... | 18 |
| Figura 9: Separação fotocatalítica da água por BTNPs e BT dopada com CdS na presença de EDTA (AMIKA et al., 2023)..... | 19 |
| Figura 10: Espectros de absorção na região do UV-visível obtidos para os pós de (a) SrSnO ₃ :Cu ²⁺ e (b) SrSnO ₃ :Cu ²⁺ @ZrO ₂ . Adaptado de LUZIA; CASTRO, 2018..... | 21 |
| Figura 11: Fluxograma da metodologia geral empregada neste trabalho, abordando a síntese a partir dos precursores e ácido cítrico, obtenção das perovskitas e sua subsequente caracterização e aplicação. | 22 |
| Figura 12: Análise termogravimétrica (TGA) e a primeira derivada da TG (DTG) dos precursores de titanato de bismuto puro (a), dopado com magnésio (b) e dopados com cobre (c), em atmosfera de ar sintético..... | 27 |
| Figura 13: Difractogramas de raios X dos materiais puros (BTO), em temperaturas de 400°C a 800°C..... | 29 |
| Figura 14: Difractogramas de raios X dos materiais dopados com magnésio (a) e com cobre (b) e tratados termicamente em diferentes temperaturas..... | 29 |
| Figura 15: Efeito de deslocamento dos picos gerados pela adição de dopante na estrutura cristalina de BTO..... | 31 |
| Figura 16: Espectros com mapeamento dos elementos por análise EDS das amostras (a) BTMO5 e (b) BTCO5. | 32 |
| Figura 17: Espectros com mapeamento dos elementos por análise EDS das amostras (a) BTMO7 e (b) BTCO7. | 32 |

| | |
|---|----|
| Figura 18: Micrografias obtidas por MEV para BTOs tratados em (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C e (e) 800°C por 2 horas. | 34 |
| Figura 19: Micrografia obtida por MEV para BTOs tratados em 700°C por 2 horas, com destaque para a região onde as partículas apresentam a coalescência típica do processo de sinterização. | 35 |
| Figura 20: Micrografias obtidas por MEV para BTMOs tratados em (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C e (e) 800°C por 2 horas | 36 |
| Figura 21: Micrografias obtidas por MEV para BTCOs tratados em (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C e (e) 800°C por 2 horas. | 37 |
| Figura 22: Micrografias obtidas por MEV para BTCOs tratados em 700°C por 2 horas, evidenciando aglomeração com coalescência de partículas em formato irregular..... | 38 |
| Figura 23: Micrografias obtidas por MET para materiais puros (a) e (b), dopados com magnésio (c) e (d), e dopados com cobre (e) e (f) em 600°C e 700° respectivamente. | 39 |
| Figura 24: Espectros de reflectância difusa para obtenção de valores de <i>bandgap</i> dos materiais puros nas temperaturas de 400°C a 800°C (BTO4, BTO5, BTO6, BTO7 e BTO8)..... | 41 |
| Figura 25: Espectros de reflectância difusa para obtenção de valores de <i>bandgap</i> dos materiais dopados com magnésio nas temperaturas de 400°C a 800°C (BTMO4, BTMO5, BTMO6, BTMO7 e BTMO8). | 42 |
| Figura 26: Espectros de reflectância difusa para obtenção de valores de <i>bandgap</i> dos materiais dopados com cobre nas temperaturas de 400°C a 800°C (BTCO4, BTCO5, BTCO6, BTCO7 e BTCO8) | 43 |
| Figura 27: Espectros de reflectância difusa para obtenção de valores de <i>bandgap</i> dos materiais puros (BTO) e dopados com Mg (BTMO) e Cu (BTCO) tratados termicamente em (a) 400°C e (b) 500°C. | 44 |
| Figura 28: Espectros de reflectância difusa para obtenção de valores de <i>bandgap</i> dos materiais puros (BTO6) e dopados com Mg (BTMO6) e Cu (BTCO6) tratados termicamente em 600°C. | 45 |
| Figura 29: Espectro UV-vis ampliado de BTCO tratado em 600°C destacando as regiões visível e de infravermelho onde estão os <i>bandgaps</i> primários e secundários, respectivamente. | 45 |
| Figura 30: Espectros de reflectância difusa para obtenção de valores de <i>bandgap</i> dos materiais puros (BTO) e dopados com Mg (BTMO) e Cu (BTCO) tratados termicamente em (a) 700°C e (b) 800°C. | 46 |
| Figura 31: Espectro UV-vis ampliado de BTCO tratado em 700°C destacando as regiões visível e de infravermelho onde estão os <i>bandgaps</i> primários e secundários, respectivamente. | 47 |
| Figura 32: Coloração das amostras de pó de titanato de bismuto dopado com cobre (BTCO), dopado com magnésio (BTMO) e puro (BTO). | 47 |
| Figura 33: Produção de H ₂ utilizando como catalisador o titanato de bismuto puro e tratado em 500°C (BTO5), 600°C (BTO6) e 700°C (BTO7) ao longo de 4 horas. | 51 |
| Figura 34: Produção de H ₂ utilizando como catalisador o titanato de bismuto dopado com magnésio e tratado em 500°C (BTMO5), 600°C (BTMO6) e 700°C (BTMO7) ao longo de 4 horas | 52 |
| Figura 35: Produção de H ₂ utilizando como catalisador o titanato de bismuto dopado com | |

| | |
|--|----|
| cobre e tratado em 500°C (BTCO5), 600°C (BTCO6) e 700°C (BTCO7) ao longo de 4 horas | 53 |
| Figura 36: Produção de H ₂ utilizando catalisador de titanato de bismuto tratado em 500°C, puro (BTO5) e dopado com magnésio (BTMO5) e cobre (BTCO5). | 54 |
| Figura 37: Produção de H ₂ utilizando catalisador de titanato de bismuto tratado em 600°C, puro (BTO6) e dopado com magnésio (BTMO6) e cobre (BTCO6). | 55 |
| Figura 38: Produção de H ₂ utilizando catalisador de titanato de bismuto tratado em 700°C, puro (BTO7) e dopado com magnésio (BTMO7) e cobre (BTCO7). | 56 |
| Figura 39: Diagrama de barras mostrando a eficiência dos materiais tratados em 600°C e 700°C na produção de H ₂ | 56 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Rotas de síntese comuns encontradas na literatura..... | 9 |
| Tabela 2: Identificação das amostras para cada tratamento térmico, com e sem dopantes..... | 24 |
| Tabela 3: Valores de tamanho médio de cristalito para as amostras puras e dopadas nas temperaturas de 400°C a 800°C, considerando a posição dos picos de maior intensidade..... | 30 |
| Tabela 4: Valores de % atômica de dopantes obtidos experimentalmente por análise EDS.... | 33 |
| Tabela 5: Valores de área específica para os materiais puros e dopados, tratados de 400°C a 800°C..... | 40 |
| Tabela 6: Valores de energia <i>bandgap</i> para os materiais puros e dopados, tratados termicamente a 400°C, 500, 600, 700 e 800°C. | 48 |
| Tabela 7: Parâmetros de síntese e valores de energia de <i>bandgap</i> obtidos para BTOs encontrados na literatura..... | 49 |
| Tabela 8: Parâmetros de síntese e valores de energia de <i>bandgap</i> para o material de referência TiO ₂ dopados com N, Tl, Mg e P. | 50 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|--------------------------|--|
| EA | International Energy Agency |
| β | Medida da meia altura do pico no difratograma |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| BET | Brunauer, Emmett e Teller |
| DRX | Difração de raios X |
| TGA | Análise Termogravimétrica |
| DTG | Termogravimetria Derivada |
| BV | Banda de valência |
| BC | Banda de condução |
| h^+ | Lacuna |
| \overline{Tc} | Tamanho médio de cristalito |
| e^- | Elétron |
| E_g | Energia de <i>bandgap</i> |
| eV | Elétron-volt (unidade de medida de energia) |
| hν | Energia do fóton |
| K | Constante utilizada para cálculos de tamanho médio de cristalito |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| OPM | Método dos peróxidos oxidantes |
| BTO | Titanato de bismuto puro |
| BTMO | Titanato de bismuto dopado com magnésio |
| BTMO | Titanato de bismuto dopado com cobre |
| NTs | Nanotubos |
| UV | Ultravioleta |
| UV-Vis | Ultravioleta-visível |
| EDS | Espectroscopia por energia dispersiva |
| K/S | Coeficiente de absorção e de espalhamento da luz |
| λ | Comprimento de onda |
| θ | Ângulo de difração de Bragg |
| R | Reflectância da amostra |
| BTNPs | Nanopartículas de titanato de bismuto |
| •OH | Radiciais hidroxila |

| | |
|-------------|----------------------|
| EDTA | Ácido etilenodiamino |
| N | Nitrogênio |
| Tl | Tálio |
| GO | Óxido de Grafeno |
| P | Fósforo |

RESUMO

O intenso consumo de energia e poluição ambiental ampliou o interesse do setor energético pelo desenvolvimento de tecnologias sustentáveis. A produção de hidrogênio (H_2) a partir da quebra da molécula de água por ação da energia solar (*Water Splitting*) é uma das alternativas promissoras que têm sido extensivamente estudadas. No entanto, o desenvolvimento da técnica ainda é limitado pelos materiais utilizados no processo de fotocatalise: para que o catalisador seja efetivo na separação da molécula de água, ele precisa apresentar um conjunto de características específicas que o tornem aplicável na luz visível. Um dos materiais que atrai atenção por possuir atividade em luz visível 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. Este trabalho sintetizou titanato de bismuto puro e dopado com cobre (Cu) e magnésio (Mg) através de uma rota de síntese fácil e ambientalmente limpa, utilizando como base o Método Pechini. A influência da temperatura de tratamento térmico e da adição dos dopantes nas propriedades como cristalinidade, morfologia, composição de fase, área superficial e comportamento fotocatalítico na produção de H_2 foram investigadas. As amostras foram caracterizadas por análises térmicas, difração de raios X (DRX), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), espectroscopia por reflectância difusa, microscopia eletrônica de varredura, (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), e teoria Brunauer-Emmett-Teller (BET). A produção de H_2 foi realizada em água utilizando metanol como agente de sacrifício. Foi possível obter titanato de bismuto na estrutura perovskita com elevada cristalinidade em todas as sínteses, sem presença de contaminantes nem fases intermediárias. A dopagem foi efetiva mesmo utilizando baixas concentrações de dopante. As morfologias de materiais puros e dopados foram muito semelhantes, aumentando a densificação das partículas com o aumento de temperatura. O *bandgap* e a área superficial das amostras foram influenciados de diferentes maneiras com a adição do dopante. A inserção de Mg nas amostras de BTO praticamente não alterou a área superficial e os valores de energia de *bandgap* dos materiais dopados em nenhuma temperatura de tratamento térmico. A adição de Cu, por sua vez, causou mudanças na área superficial ao longo de todas as temperaturas analisadas, com um aumento nas amostras menos cristalinas e uma diminuição significativa na amostra tratada em 700°C . Essas variações de área superficial são devido à maior densificação das amostras dopadas em comparação às puras nessa temperatura. Os valores de energia de *bandgap* dos materiais dopados com Cu foram significativamente mais baixos do que os observados para os materiais puros, sugerindo boa aplicação como catalisadores. A atividade fotocatalítica na

produção de H_2 foi, de fato, superior para materiais dopados com Cu em $700^\circ C$. É possível concluir com este trabalho que os titanatos de bismuto puros são promissores para aplicação na produção de hidrogênio, e que a dopagem com cobre pode potencializar sua aplicação.

Palavras-chave: titanato de bismuto, produção de H_2 , cobre, magnésio, método do citrato amorfo modificado, catalisador.

ABSTRACT

The intense energy consumption and environmental pollution have heightened the interest of the energy sector in the development of sustainable technologies. Hydrogen (H₂) production from the breakdown of water molecules by the action of solar energy (*Water Splitting*) is one promising alternative that has been extensively studied. However, the development of this technique is still limited by the materials used in the photocatalysis process: for the catalyst to be effective in splitting the water molecule, it needs to possess a specific set of characteristics that make it applicable to visible light. One material that has attracted attention for its activity under visible light is bismuth titanate (BTO). However, although studies indicate BTO as a promising material, its yield in H₂ production from water is still limited, necessitating the investigation of alternatives to enhance the catalyst and make it more efficient. This study synthesized pure bismuth titanate and doped it with copper (Cu) and magnesium (Mg) through an environmentally friendly and facile synthesis route, based on the Pechini Method. The influence of the thermal treatment temperature and the addition of dopants on properties such as crystallinity, morphology, phase composition, surface area, and photocatalytic behavior in H₂ production were investigated. The samples were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive spectroscopy (EDS), diffuse reflectance spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) theory. H₂ production was carried out in water using methanol as a sacrificial agent. It was possible to obtain bismuth titanate in the perovskite structure with high crystallinity in all syntheses, without the presence of contaminants or intermediate phases. Doping was effective even at low dopant concentrations. The morphologies of pure and doped materials were very similar, with particle densification increasing with temperature. The *bandgap* and surface area of the samples were influenced differently by the addition of dopants. The insertion of Mg into BTO samples practically did not alter the surface area and *bandgap* energy values of the doped materials at any thermal treatment temperature. The addition of Cu, however, caused changes in the surface area across all analyzed temperatures, with an increase in the less crystalline samples and a significant decrease in the sample treated at 700°C. These variations in surface area are due to the higher densification of the doped samples compared to the pure ones at this temperature. The *bandgap* energy values of Cu-doped materials were significantly lower than those observed for the pure materials, suggesting good application as catalysts. The photocatalytic activity in H₂ production was indeed superior for Cu-doped materials at 700°C. It can be concluded from this study that pure bismuth titanates are promising for application in hydrogen production, and that doping with copper can enhance their application.

Keywords: bismuth titanate, H₂ production, copper, magnesium, modified amorphous citrate method, catalyst.

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental, a emissão dos gases do efeito estufa e o esgotamento dos combustíveis fósseis são fatores que geraram preocupações ambientais na sociedade nos últimos anos e inspiraram pesquisadores a concentrar a atenção no estudo de fontes de energia que venham a ser mais abundantes, duradouras e ecologicamente mais adequadas do que as tradicionalmente conhecidas (HAMDANI; BHASKARWAR, 2020; LI *et al.*, 2022). O gás hidrogênio (H_2) como energia limpa é uma das alternativas mais encorajadoras para substituir os combustíveis fósseis convencionais e tratar as questões ambientais. No entanto, o H_2 não é naturalmente acessível - é necessário que ele seja extraído de fontes como hidrocarbonetos e moléculas de água, por exemplo. Nesse sentido, a energia solar, por ser renovável e sustentável, se apresenta como uma boa opção. No planejamento futuro da International Energy Agency (IEA), a proporção de produção de H_2 a partir de fontes renováveis aumentará gradualmente, especialmente com o uso da tecnologia a partir do emprego de luz solar. A Figura 1 apresenta o crescimento global da capacidade de energia renovável desde 2010, segundo o relatório da IEA. (BAHAR; MOORHOUSE, 2021; PATTANAYAK *et al.*, 2022; YANG *et al.*, 2022)

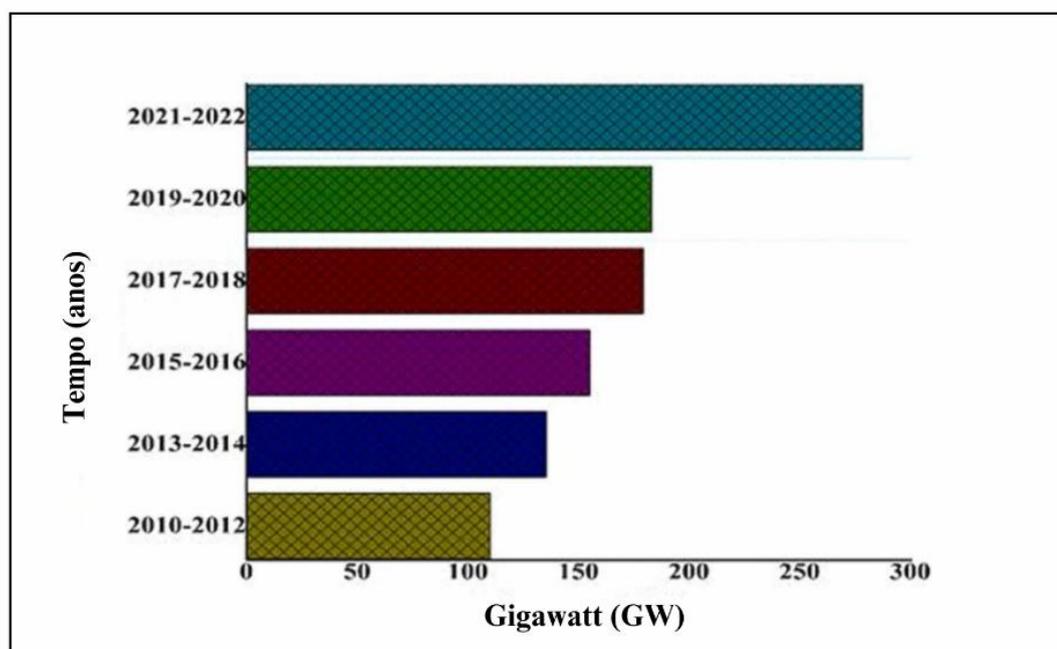


Figura 1: A adição global de capacidade de energia renovável desde 2010 (Adaptado de PATTANAYAK *et al.*, 2022).

A produção de H₂ livre de carbono através da quebra de uma molécula de água (H₂O) é um processo denominado *water splitting*. A técnica chama cada vez mais a atenção pela simplicidade dos procedimentos operacionais e pelas abordagens econômicas que ela pode fornecer. O processo, no entanto, requer fotocatalisadores que satisfaçam o potencial redox para H⁺/H₂ e H₂O/O₂, tornando necessário o desenvolvimento de novos materiais fotoativos e aprimoramento daqueles já existentes (PATTANAYAK *et al.*, 2022). Entre os potenciais fotocatalisadores de luz visível, tem-se os óxidos compostos à base de bismuto, como Bi₂O₃, Bi₂MO₆ (M = Cr, Mo e W), BiFeO₃, e outros (ARON WALSH *et al.*, 2006; LUO; MAGGARD, 2006; WANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2010a). Ainda que os intervalos entre suas bandas não costumem satisfazer naturalmente o potencial de redução de H⁺ para H₂, pesquisas apontaram que a modulação dos seus níveis de energia pode torná-los mais eficientes na geração de H₂, e isso pode ser feito a partir do processo de dopagem, controle de tamanho de partícula, modificações de superfície e outros métodos (FANG; SHANGGUAN, 2019).

Um dos óxidos de bismuto para este fim é o titanato de bismuto. Assim como os demais óxidos, o estudo de suas modificações para aplicação em atividades fotocatalíticas se tornou importante e necessário. A sua obtenção tem sido extensivamente pesquisada e explorada com o intuito de encontrar uma rota que permita sua produção de maneira favorável ao meio ambiente e que ofereça, ao mesmo tempo, um material com características apropriadas para a aplicações na geração de energia. Algumas rotas de síntese já estudadas são processamento sol-gel, síntese por reação de combustão, rota dos peróxidos oxidantes, reação do estado sólido, entre outras. (NOGUEIRA, 2014). A Figura 2 mostra o número de artigos publicados desde 2015, indicando um crescente interesse no titanato de bismuto para a produção de H₂ nos últimos anos.

Na presente pesquisa, foram produzidos pós de titanato de bismuto utilizando a rota do citrato amorfo modificado, uma variante do Método Pechini. Após a obtenção do material, este foi submetido a diferentes temperaturas em um forno de mufla para alcançar a cristalização desejada na fase perovskita. Posteriormente, os pós foram submetidos à caracterização utilizando técnicas analíticas, tais como análises térmicas, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Esses materiais foram então aplicados na produção de hidrogênio fotocatalítico, visando avaliar sua viabilidade para aplicações no setor energético.

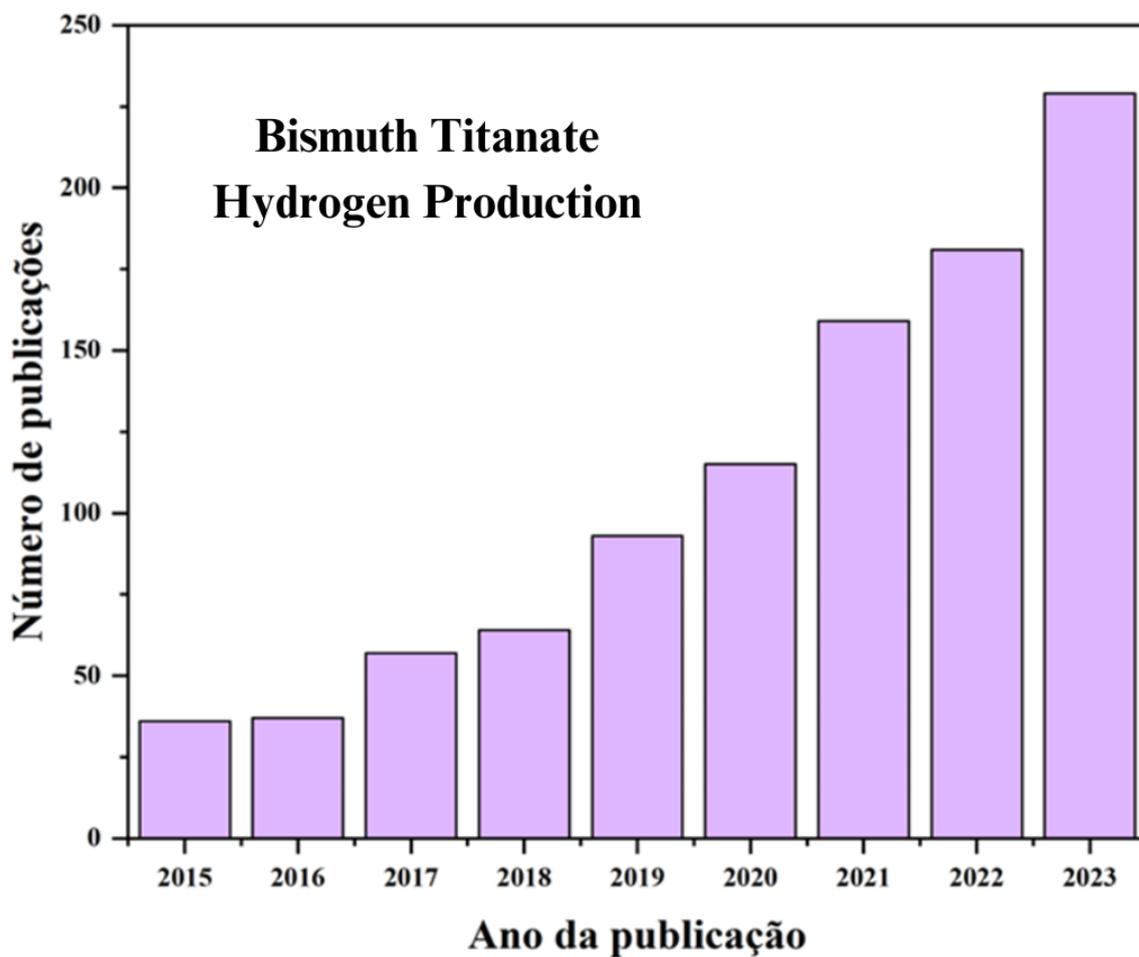


Figura 2: Número de publicações referentes à obtenção de gás hidrogênio com utilização de titanato de bismuto. (Banco de dados Science Direct. Acesso em: 15 de Abril de 2024.)

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é sintetizar pós de titanatos de bismuto puros e dopados com Cu e Mg pelo Método do Citrato Amorfo Modificado para avaliar a relação entre parâmetros de síntese e as características estruturais, morfológicas e ópticas dos pós obtidos, bem como seu potencial para aplicação na produção de gás hidrogênio por *water splitting*.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar pós de titanato de bismuto puros e dopados com Cu e Mg pelo Método do Citrato Amorfo Modificado em diferentes temperaturas;
- Caracterizar os produtos obtidos por meio das técnicas: difração de raios X – DRX, método BRUNAUER, EMMETT E TELLER – BET, análises térmicas, microscopia eletrônica de varredura – MEV, microscopia eletrônica de transmissão – MET, Espectroscopia por Dispersão de Elétrons – EDS, e espectroscopia por reflectância difusa;
- Avaliar a influência da temperatura de tratamento térmico na morfologia, fases, cristalinidade, área superficial e *bandgap* dos materiais obtidos;
- Comparar valores de energia de *bandgap* dos materiais obtidos puros e dopados com Cu e Mg com aqueles encontrados na literatura tanto para titanatos de bismuto, como para o catalisador atualmente mais utilizado – dióxido de titânio (TiO₂);
- Avaliar o desempenho dos catalisadores puros e dopados com Cu e Mg na produção de H₂ por *Water Splitting*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. SEMICONDUTORES

Materiais com condutividade elétrica intermediária (geralmente entre 10^{-6} e 10^4 ($\Omega\cdot\text{m}$)¹) são conhecidos como semicondutores (CALLISTER, 2020). Nestes materiais, a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) são separadas por um *gap* de energia (*bandgap*), e quando o material semicondutor absorve fótons com energia igual ou superior ao seu *bandgap*, os elétrons migram da BV para a BC, deixando um "buraco" na banda de valência (h^+) (FARHAN HANAFI; SAPAWE, 2020). A geração dos pares elétron-buraco é o princípio básico para a utilização de semicondutores como catalisadores.

Os catalisadores semicondutores são materiais com excelentes características de transporte de cargas, boas propriedades ópticas e maior capacidade de adsorção, tornando possível sua aplicação na indústria eletrônica e ambiental. Podem ser utilizados como materiais em dispositivos baseados em sensores, como sensores eletroquímicos e ópticos, e também como fotocatalisadores em diferentes aplicações (DEY; DAS, 2020; FARHANA JAAFAR *et al.*, 2016; FARHAN HANAFI; SAPAWE, 2019; KUNA *et al.*, 2022). A degradação de corantes altamente cancerígenos liberados pela indústria têxtil é um exemplo de aplicação importante de semicondutores fotocatalíticos. Hassan U. e colaboradores (2023) utilizaram materiais à base de zircônia para degradar o corante azul brilhante de remazol sob radiação de luz visível, e obtiveram rendimento de atividade fotocatalítica em percentuais acima de 99%. Além disso, pesquisas recentes apontam grande relevância de semicondutores para uma perspectiva de futuro sustentável, uma vez que eles são fundamentais na geração fotocatalítica de gás hidrogênio (COŞKUNER FILIZ; KANTÜRK FIGEN, 2023; HASSAN *et al.*, 2023; NAVARRO YERGA *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2024).

Atualmente, o catalisador semicondutor mais utilizado é o dióxido de titânio (TiO_2). Esse material apresenta boas características para aplicação catalítica, como alta atividade e boa estabilidade, além de baixo custo de produção. Esses atributos lhe conferem, num primeiro momento, o *status* de "catalisador ideal". No entanto, sua energia de *bandgap* é consideravelmente alta (entre 3,0 e 3,2 eV) e limita seu uso apenas na região ultravioleta do espectro (UV), tornando necessário o desenvolvimento de novos materiais que possuam características tão boas quanto TiO_2 e *bandgap* de energia na região do visível do espectro eletromagnético (LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, 2012; SKOCAJ *et al.*, 2011; SUN *et al.*,

2024). Um dos materiais promissores na substituição do TiO_2 é o titanato de bismuto.

3.2. TITANATO DE BISMUTO (BTO)

O bismuto (Bi) é um dos elementos químicos importantes em materiais catalisadores para otimização e melhora no rendimento fotocatalítico. Recentemente, diversos óxidos à base de titanato de bismuto (BTO) têm chamado atenção dos pesquisadores por possuírem estrutura de bandas de orbitais híbridos de O 2p e Bi 6s, o que contribui para o aumento da mobilidade de portadores de carga e redução da sua energia de *bandgap* em comparação com o dióxido de titânio (TiO_2) que possui banda de valência (BV) inteiramente composta por orbitais O 2p (ALMEIDA, 2021; GANESHKUMAR *et al.*, 2022; GUO *et al.*, 2016). Isso faz com que esses materiais apresentem elevada absorção de radiação na região do visível e se tornem inovadores e favoráveis para aplicação em fotocatalise.

Além dos titanatos, há outros compostos à base de bismuto que já foram investigados - Bi_2S_3 , Bi_2WO_6 e BiOCl são alguns deles - . A maioria é ativa na região da luz visível com um *bandgap* menor que 3,0 eV. No entanto, a atividade fotocatalítica de semicondutores não é afetada apenas por seu *bandgap*, mas também por suas estruturas, o que faz com que a escolha da rota de síntese e seus parâmetros assumam um papel importante no desempenho final do material produzido. (HE *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2013; WANG; HUANG; LIN, 2007; ZHANG *et al.*, 2010b)

3.2.1. Estruturas cristalinas do BTO

Dentre os óxidos de titanato de bismuto mais conhecidos e explorados pode-se citar $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ que correspondem, respectivamente, às fases selenita, pirocloro e perovskita (HE *et al.*, 2014). A Figura 3 ilustra essas três estruturas.

O titanato de bismuto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, representado na Figura 3a, pertence à família de ferroelétricos Aurivillius. Ele consiste de uma estrutura de simetria cúbica, formada por camadas do tipo perovskita $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{+2}$ intercalada com camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{-2}$. Sua fórmula geral $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, onde A é um cátion mono, di ou tri valente, B um cátion de elemento de transição e *m* o número de camadas octaédricas de BO_6 . No entanto, as estruturas do tipo perovskitas podem cristalizar em todas as simetrias possíveis, desde cúbica até triclínica, e a variação na rota de síntese para obtenção do material pode gerar perovskitas com mesma

fórmula química mas diferentes simetrias. Por isso, é importante o controle de processos de síntese, pois assim se garante, conforme o interesse, a obtenção de materiais puros e cristalinos (MOURE; PEÑA, 2015). As perovskitas, em geral, apresentam potencial de aplicação na indústria eletrônica e do meio ambiente, sendo utilizados em capacitores, dispositivos de armazenamento de memória e degradação de compostos orgânicos no tratamento de efluentes (NOGUEIRA, 2014; PADMANABAN *et al.*, 2019; WEI; DAI; HUANG, 2009).

A fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ do titanato de bismuto pertence a uma família de compósitos denominados silenitos que apresentam a fórmula $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$, em que M é um íon tetravalente ou uma combinação de íons com cargas +4 (Figura 3b). Sua estrutura é formada por poliedros do tipo Bi-O, onde a ligação de bismuto com o oxigênio forma um arranjo octaédrico junto com o par de elétrons do Bi^{3+} . Esses poliedros são ligados a tetraedros de TiO_4 e desempenham um papel importante na estrutura do material devido ao seu caráter doador que melhora a transição de elétrons e diminui a recombinação de cargas geradas. Sua estrutura resulta em um arranjo cristalino bastante complexo, mas de forma geral pode ser descrita como poliedros de Bi coordenados com sete oxigênios, que compartilham cantos com outros poliedros de Bi idênticos e com tetraedros de TiO_4 (FENG YAO *et al.*, 2003). Materiais nessa fase apresentam propriedades eletroópticas, fotocatalíticas e piezoelétricas, sendo também utilizados em tratamento de efluentes e em sensores (FRANCATTO, 2016; HE *et al.*, 2014; NOGUEIRA, 2014).

E, por fim, o catalisador $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pertence à família de compostos de fórmula geral $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, com estrutura cúbica piroclorada $\text{A}^{23+}\text{B}^{34+}\text{O}_7$ (Figura 3c), compostas por ligações Ti-O octaédricas e unidades Bi-O tetraédricas. Suas propriedades podem ser influenciadas pela escolha dos cátions A e B, bem como pela dopagem adicional das posições A e B. Tem sido cada vez mais explorado em atividades fotocatalíticas, sendo já observada uma forte dependência da atividade catalítica na composição (JÖERISSEN, 2009; WEI; DAI; HUANG, 2009).

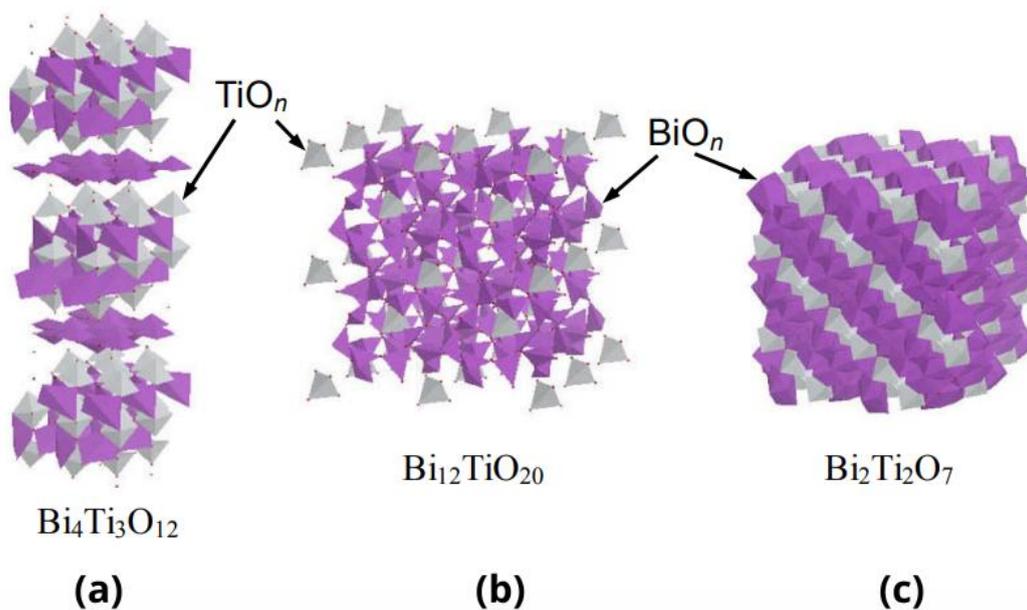


Figura 3: Estrutura cristalina do titanato de bismuto na (a) fase perovskita, (b) selenita e (c) pirocloro. (HE *et al.*, 2014).

Para a obtenção dessas diferentes estruturas é necessário, portanto, optar por uma rota de síntese adequada, que permita a obtenção de pós cristalinos estáveis e com a estequiometria desejada. Para isso, é necessário avaliar os parâmetros de cada método, os quais serão abordados a seguir.

3.2.2. Métodos de síntese do BTO

Titanatos de bismuto podem ser obtidos com diferentes fases que variam conforme a razão estequiométrica entre titânio e bismuto. Para sua obtenção, diversas rotas de síntese já foram desenvolvidas e comprovaram serem eficientes na produção de pós nanoestruturados e cristalinos. Os parâmetros de síntese – como temperatura do processo, presença de solventes, entre outros - são de tamanha importância a ponto de influenciar nas morfologias e propriedades do material, que por sua vez definem o desempenho do mesmo como fotocatalisador. Algumas das rotas de síntese mais comumente utilizadas e seus parâmetros são descritos na Tabela 1 (NOGUEIRA, 2014; QUEIROZ SILVA, 2016).

Tabela 1: Rotas de síntese comuns encontradas na literatura.

| Rota de Síntese | Reagentes | Parâmetros de síntese | | | Referência |
|---------------------------|---|-----------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| | | Tempo | Temperatura | Tratamento Térmico | |
| Sol-Gel | -Isopropóxido de titânio; - Nitrato de bismuto pentahidratado; - Isopropanol. | Aprox. 24h | T _{amb} | 800°C por 4h. | (BADGE; DESHPAN DE, 2018) |
| Sol-gel + hidrotermal | - Butóxido de titânio; - Dimetilformamida; - Bi (NO ₃).3.5H ₂ O - PVP | Aprox. 40h | T _{amb} + 80°C | 700°C por 2h. | (GANESHK UMAR <i>et al.</i> , 2022) |
| Combustão | - Dióxido de titânio; - Nitrato de bismuto pentahidratado; - Ureia | Aprox. 20min | 450°C | 750°C por 30min. | (SUBOHI; KUMAR; MALIK, 2013) |
| OPM | - Titânio metálico; - Peróxido de H ₂ ; - Amônia; - Óxido de bismuto; - Ácido nítrico; | Aprox. 40h. | 100°C | Acima de 700°C por 1h. | (NOGUEIRA, 2014) |
| Citrato amorfo modificado | Ácido cítrico; Óxido de bismuto; Isopropóxido de titânio; | Aprox. 48h. | 80°C | 800°C por 2h. | (TINTI <i>et al.</i> , 2021) |

No entanto, em toda síntese deve ser levados em consideração os possíveis inconvenientes do processo, como o uso de reagentes tóxicos e altas temperaturas de cristalização. Por esse motivo, embora diferentes rotas tenham sido exploradas e atestadas na sua eficácia, encontrar um meio de obter esses pós de forma ambientalmente favorável e com o menor gasto energético ainda é uma meta a ser alcançada (FRANCATTO, 2016; GARCIA, 2016).

Um dos principais desafios que precisam ser superados quando se pensa em uma rota de síntese é o controle da estequiometria e das fases cristalinas – uma dificuldade que existe em função da volatilidade do bismuto em baixas temperaturas, que acaba por alterar a estequiometria do material final e também suas propriedades (GADEA *et al.*, 2018). Em

trabalho realizado anteriormente, titanatos de bismuto foram sintetizados via método dos peróxidos oxidantes (OPM) na intenção de se obter pós de BTO nas fases selenita e perovskita, e no entanto, em função da volatilidade dos bismuto e o pouco controle do processo, uma fase piroclorada ($\text{Bi}_{1,74}\text{Ti}_2\text{O}_{6,624}$) foi obtida (ALMEIDA, 2021). Yao e colaboradores (2004) também relataram, em um estudo sobre perovskitas, a presença de uma fase metaestável de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ na obtenção dos pós de BTO em baixas temperaturas via método de decomposição química; fase essa que some no difratograma conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico (Figura 4) (YAO *et al.*, 2004).

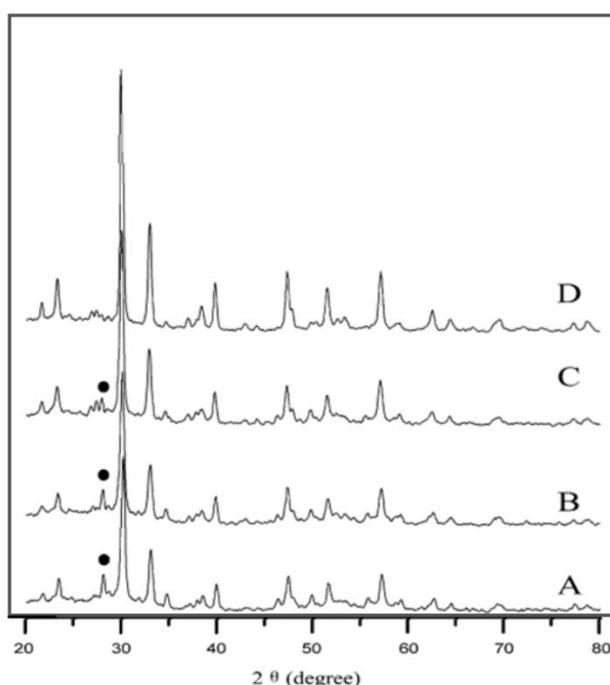


Figura 4: Padrões de DRX dos pós de BTOs tratados térmicamente em (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, e (d) 700°C, obtidos via método de decomposição química. Fase metaestável representada pelo símbolo ●.

Esses são exemplos de como é possível obter diferentes estruturas de acordo com a rota de síntese escolhida, pois é necessário que haja equilíbrio dos parâmetros e controle do processo para que se obtenha os BTOs desejados. Para evitar o problema da volatilidade do bismuto comumente se utiliza um excesso do precursor durante as sínteses, mas o desenvolvimento de metodologias é um caminho importante para a resolução do problema, o que tem feito com que novas rotas sejam desenvolvidas (GADEA *et al.*, 2018; MACEDO; FERRARI; HERNANDES, 2004; NAVARRO-ROJERO *et al.*, 2010).

3.2.2.1. Método do citrato amorfo modificado

Partindo-se de uma reação onde os elementos de interesse estão ambos em forma catiônica, o Método do Citrato Amorfo Modificado é o resultado da combinação do método de citrato amorfo com reação sol-gel (GADEA *et al.*, 2018). O óxido de bismuto (Bi_2O_3) é dissolvido com auxílio de ácido nítrico (HNO_3) na presença de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) para promover a complexação do bismuto. Simultaneamente, um alcóxido de titânio é adicionado como precursor dos oxo-complexos de titânio (POOKMANEE; PHANICHPHANT, 2007). A complexação metalorgânica é a mesma da conhecida rota do método Pechini, e o citrato tem tanto o papel de quelante quanto de agente de polimerização (PECHINI, 1967).

A rota conta com a presença simultânea dos quelatos de bismuto e das estruturas sol-gel de titânio, favorecendo a distribuição homogênea dos elementos e superando o inconveniente de controle estequiométrico existente em outras rotas (TINTI *et al.*, 2021). Também é possível, por este meio, adicionar quantidades controladas de dopante – o que é imprescindível quando o objetivo é explorar maior eficiência dos materiais em processos fotocatalíticos –, além de utilizar precursores e solventes baratos, disponíveis e de baixa toxicidade, produzindo pós cerâmicos nanoestruturados com temperaturas de síntese e tratamento térmico razoavelmente baixas (MUCCILLO; ROCHA; MUCCILLO, 2002; XU *et al.*, 2006). O método é, portanto, de caráter inovador, competitivo e ambientalmente favorável, sendo a rota escolhida para se obter os pós de titanato de bismuto no presente trabalho.

3.3. MECANISMOS E PRINCÍPIOS FOTOCATALÍTICOS

A tecnologia fotocatalítica é de energia renovável que usa fótons como fonte de ativação (NACIRI *et al.*, 2022). Como visto, os semicondutores à base de bismuto são considerados candidatos promissores para fotocatalisadores responsivos à luz visível e, portanto, tornaram-se o foco em aplicações de fotocatalise (NACIRI *et al.*, 2020). Isso acontece porque o *bandgap* desses compostos é geralmente menor que o do TiO_2 – o material de referência mais utilizado atualmente – e diversos estudos já demonstraram seu desempenho excepcional nesse campo de aplicação, como remoção de corantes e gases poluentes (ZHU; ZHANG; CHEN, 2010) (WU *et al.*, 2017), fotoredução de CO_2 (KARAMIAN; SHARIFNIA, 2018) e também produção fotocatalítica de H_2 a partir da água (H_2O) (YU *et al.*, 2018).

O processo de fotocatalise se inicia na superfície do material catalisador. Essa superfície é ativada pela luz e entra em contato com moléculas de H_2O que posteriormente geram os

radicais hidroxilas responsáveis pela degradação fotocatalítica dos compostos (WACHS, 2005). Quando a luz incide na superfície, os elétrons (e^-) presentes na banda de valência (BV) são automaticamente excitados em direção à banda de condução (BC) do semiconductor, deixando as lacunas e produzindo pares e^-/h^+ (NACIRI *et al.*, 2022). Os potenciais positivos das lacunas geram radicais OH^\bullet a partir de H_2O adsorvida na BV, enquanto os elétrons na BC reagem com o oxigênio do ar, gerando espécies reativas como o H_2O_2 (ELLER; LACEY; SCHIRMER, 2008; MONTAGNER; PASCHOALINO; JARDIM, 2005). Esse mecanismo pode ser observado na Figura 5. A transferência de elétrons entre o semiconductor e os reagentes adsorvidos é, portanto, condição necessária para que ocorram reações de fotocatalise, e essa condição está diretamente relacionada com o potencial da BV e BC no meio reacional (XU; SCHOONEN, 2000). Termodinamicamente, as bandas devem estar posicionadas de forma que o potencial de oxidação/redução (redox) dos radicais reativos fique dentro do intervalo de banda do semiconductor. Ou seja, o potencial redox da lacuna na BV deve ser suficientemente positivo para gerar radicais OH^\bullet , e o potencial do elétron na BC deve ser suficientemente negativo para gerar radicais $\bullet O_2^-$ (NACIRI *et al.*, 2022).

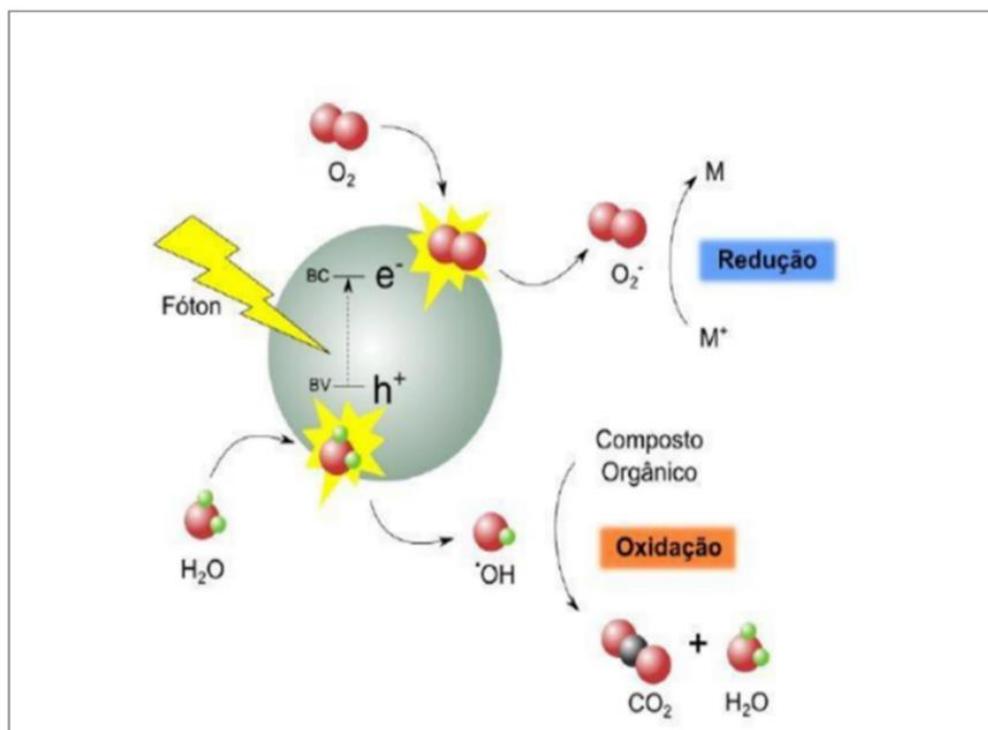


Figura 5: Esquema representativo do mecanismo de fotocatalise (DA SILVA, 2016)

A eficiência dos processos fotocatalíticos está relacionada à taxa de recombinação destes pares elétron-lacuna. Num primeiro momento, é comum que a geração de e^-/h^+ não seja

energeticamente estável e ocorra a recombinação, dissipando energia e comprometendo o rendimento do processo. No entanto, em caso de não-recombinação, os pares podem participar de subseqüentes reações de oxidação e redução com espécies que se encontrem adsorvidas na superfície do semicondutor, causando a desejosa degradação dos compostos orgânicos presentes do meio reacional (CHATTERJEE; DASGUPTA, 2005). Por isso, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com enfoque em diminuir os efeitos de possíveis recombinações em processos fotocatalíticos (ESPINDOLA, 2010; LEE; LEE; LEE, 2001; ROSSELER *et al.*, 2010).

O rendimento final das reações de fotocatalise estão relacionados com a geração e destruição de pares e^-/h^+ , mas também com fatores como pH, concentração do catalisador, concentração do poluente e temperatura do meio reacional (DO AMARAL, 2016; SERWAY; JEWETT, 2012). O efeito do pH, por exemplo, está associado à interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o substrato. O aumento na concentração do catalisador pode aglomerar as partículas e diminuir a área superficial específica disponível para fotoativação; já a temperatura tem sua influência variando de acordo com as características físico-químicas do composto a ser degradado (COMPARELLI *et al.*, 2005; EVGENIDOU *et al.*, 2007; WU; TSENG, 2006).

3.3.1. Produção fotocatalítica de hidrogênio (*water splitting*)

A separação da H_2O – processo denominado *water splitting* – visa a quebra da molécula em H_2 e O_2 e tem atraído atenção por representar uma alternativa em potencial para produção de energia renovável. Diferentes métodos podem ser seguidos para se obter gás H_2 a partir da quebra da molécula de H_2O , que variam conforme as fontes de energia utilizadas no processo. A Figura 6 apresenta um esquema com as diferentes fontes e métodos derivados delas.



Figura 6: Rotas movidas à energia para separação da água. Adaptado de ((TAHIR; BATOOL, 2022)

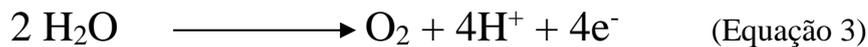
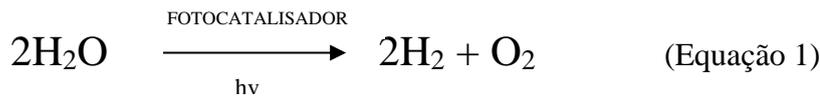
A divisão da H_2O é investigada, de maneira geral, de acordo com 3 diferentes sistemas:

- Eletrolítico: Ocorre a quebra da molécula de H_2O em H_2 e O_2 por meio da aplicação de corrente elétrica e reação redox. Neste caso, a emissão de gases de efeito estufa dependerá da fonte de energia utilizada para proceder com a reação;
- Térmico: Neste sistema, há conversão de fontes de energia em gás H_2 (reação termoquímica);
- Fotônico: Energia solar é usada para converter H_2O em moléculas de H_2 e O_2 . É o sistema de produção de H_2 mais sustentável, sendo a fotoeletroquímica um exemplo desse processo (TAHIR; BATOOL, 2022).

Fujishima e Honda foram os pioneiros no estudo do método *water splitting*, e na década de 70 utilizaram TiO_2 como eletrodo, obtendo um aumento na eficiência fotocatalítica. (FUJISHIMA; HONDA, 1972). A partir de então, muitos materiais foram, e ainda são, testados como possíveis fotocatalisadores (BHUYAN; AHMARUZZAMAN, 2024; CHEN *et al.*, 2014; GAMAGE MCEVOY; ZHANG, 2014; WANG; YANG; XU, 2024).

A produção de H_2 a partir da quebra da molécula de H_2O acontece com a absorção da energia de radiação eletromagnética por um material semicondutor, promovendo a formação de H_2 e O_2 conforme mostra a Equação 1. O mecanismo fotocatalítico segue o mesmo descrito

anteriormente na seção 3.3, e é representado pelas Equações 2 e 3 (MACHADO, 2012). Para que isso ocorra de maneira eficiente, no entanto, é necessário que o nível de energia da BC seja mais negativo que o nível de energia necessário para redução do H₂, enquanto o nível de energia da BV deve ser mais positivo que o nível de energia necessário para a oxidação da H₂O (ESPINDOLA, 2010). Além disso, o material a ser empregado como fotocatalisador precisa ter estabilidade química para não comprometer suas propriedades fotocatalíticas.



A reação fotocatalítica de quebra da H₂O depende, no entanto, de outros fatores além das características dos semicondutores. Baseando-se nas reações já estudadas e identificadas na literatura utilizando TiO₂ – material catalisador de referência – é possível entender que ocorrem 3 estágios entre o momento que o material absorve o fóton até se chegar à redução do H⁺. (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008) Todos ocorrem em intervalos de tempo distintos:

- I. Formação do par e⁻/h⁺ após a absorção da radiação pelo semicondutor;
- II. Difusão do elétron e buraco até a superfície do semicondutor;
- III. Reações de redução e oxidação.

A diferença de velocidade entre esses estágios favorecem uma recombinação dos pares elétron-buraco, e também do H⁺ com OH⁻. A partir da identificação desse inconveniente, muitos trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de minimizá-los, e uma das alternativas encontradas foi a adição de compostos orgânicos que atuam como agentes de sacrifício (EL OUARDI *et al.*, 2024; LÓPEZ *et al.*, 2015; MARTÍN-GÓMEZ *et al.*, 2023; NICHELE *et al.*, 2012; NI *et al.*, 2007).

Etanol, metanol e glicerol são os alcoóis mais comumente utilizados como agentes de sacrifício nos mecanismos de *water splitting*. Quando misturados à H₂O, seus componentes orgânicos “ocupam” os buracos fotogerados no semicondutor, diminuindo as recombinações e

permitindo que uma maior quantidade de elétrons esteja disponível na superfície para as reações de redução de H^+ . Consequentemente, há o aumento da efetividade das reações. (CRAIG A.; OOMMAN K.; SUDHIR, 2007; *apud* MACHADO, 2012).

Machado e colaboradores (2012) produziram nanotubos (NTs) de TiO_2 modificados com nanopartículas de Au para a aplicação em produção de H_2 via *water splitting*. Através deste estudo, foi possível comprovar a eficiência do semiconductor na produção do gás, conforme mostra a Figura 7 (a) e (b) (MACHADO, 2012).

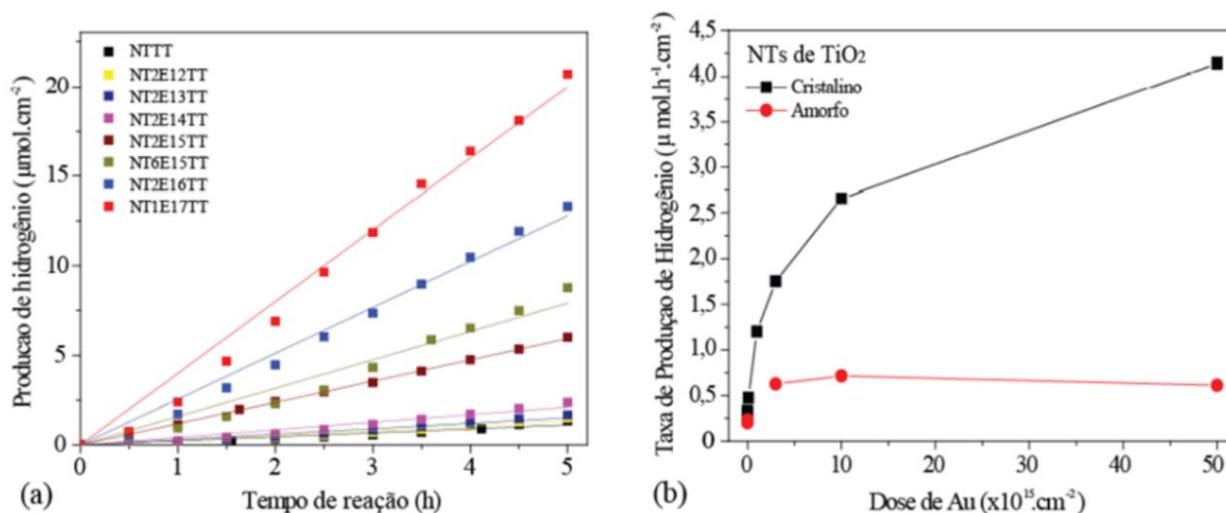


Figura 7: (a) Evolução da produção de H_2 em função do tempo de reação para amostras de NTs de TiO_2 com diferentes doses de implantação iônica de Au tratados termicamente e (b) taxa de produção de H_2 em função da dose de Au implantado nos NTs de TiO_2 amorfo (MACHADO, 2012).

Um aspecto interessante deste trabalho referenciado na Figura 7 é a análise da relação existente entre o rendimento energético da técnica e a concentração de nanopartículas de Au inseridas no material. Foi possível identificar um aumento de aproximadamente 20 vezes na produção de H_2 entre a amostra pura (amostra NT) e a de maior concentração de Au (amostra NT1E17TT). Esse é o efeito gerado no processo de dopagem – fundamental para a obtenção de materiais com maior capacidade energética –, o qual será mais bem abordado no próximo tópico.

3.4. MECANISMO DE DOPAGEM EM SEMICONDUTORES

A adição de pequenas quantidades de impurezas ao cristal é o que se denomina de dopagem: um mecanismo realizado com o intuito de alterar as propriedades de um material a partir da modificação da sua estrutura de bandas. Nos semicondutores, o grau de condutividade

irá depender da concentração e natureza do dopante introduzido na rede cristalina, e eles também serão denominados e classificados como semicondutores extrínsecos do tipo *n* ou tipo *p*. (COTTON, 1999; PRIMO; GARCÍA, 2013; apud NOGUEIRA, 2014;). Os semicondutores do tipo *n* são formados quando o elemento introduzido na rede cristalina apresenta mais elétrons de valência do que o elemento constituinte, fazendo com que haja um elétron em excesso que não faz parte, por sua vez, de uma ligação covalente e portanto, está fracamente ligado ao seu átomo. É um elétron livre, com pouca energia, facilmente se deslocará para a banda de condução e causará, assim, um aumento na concentração de elétrons. Este é o caso em que os elétrons serão portadores majoritários e as lacunas portadores minoritários; e como a condução elétrica deste material será feita predominantemente por cargas negativas (elétrons) o mesmo é chamado de material tipo *n* (de negativo) (SWART, 2007). Os semicondutores tipo *p* são formados quando os elementos constituintes da rede cristalina são substituídos por elementos com menor número de elétrons de valência. Neste caso, haverá ligação química com orbital incompleto, podendo facilmente receber um elétron de uma ligação química vizinha, formando uma lacuna. Nesse caso, as lacunas são os portadores majoritários e como a condução elétrica se dará por cargas positivas (lacunas), o semicondutor será chamado de tipo *p* (de positivo) (SWART, 2007). Com a dopagem, espera-se uma melhora nas propriedades fotocatalíticas dos materiais. Essa melhora se dá por 3 fatores principais: i) o aumento da eficiência na separação de cargas devido ao aprisionamento dos portadores de carga pelos dopantes; ii) mediações de transferência de carga entre semicondutor e molécula, e iii) melhoria na absorção de luz devido à inserção de estados eletrônicos no *bandgap* (NOGUEIRA, 2014). Portanto o processo de dopagem de semicondutores é um tópico importante e deve ser abordado sempre que houver a intenção de desenvolver materiais para aplicações fotocatalíticas. Mesmo para o material puro que apresenta boas características/propriedades, a inserção de dopantes é o que pode ser decisivo para o aumento do seu desempenho em determinadas aplicações.

Pesquisas envolvendo dopagem de TiO₂ foram extensivamente feitas nos últimos anos devido ao potencial desse material como catalisador. Dopantes das mais diferentes naturezas foram aplicados e resultados promissores foram obtidos (CAMPOS GUAGLIANONI, 2019; DE ANTONI, 2021; LAL; SHARMA; RAM, 2022; SUKHADEVE et al., 2023; VALADARES, 2017). No que diz respeito ao titanato de bismuto, Nogueira e colaboradores (2014) sintetizaram um material a partir da rota dos peróxidos oxidantes – processo baseado nos processos oxidativos avançados – e investigaram a ação de nióbio, lantânio e chumbo como dopantes (NOGUEIRA, 2014) . Para o material dopado com nióbio, houve um aumento

considerável de rendimento na atividade fotocatalítica sob radiação UV com o aumento da concentração do dopante. Isso pode ser relacionado diretamente com a formação de vacâncias na estrutura do titanato de bismuto devido ao átomo dopante (Nb^{+5}) ter menos elétrons na sua camada de valência do que o átomo substituído (Ti^{+4}), conforme previsão teórica. (Figura 8(a)). No que diz respeito aos materiais dopados com lantânio e chumbo, os resultados apresentaram a atividade fotocatalítica ligeiramente melhorada com lantânio, mas pouco efetiva com chumbo (Figura 8 (b) e (c)). Com este estudo, foi possível concluir que a inserção de diferentes íons na estrutura do titanato de bismuto pode alterar de maneira diferente as estruturas de bandas desses catalisadores, mostrando a importância de mais pesquisas por dopantes que melhorem as propriedades dos materiais.

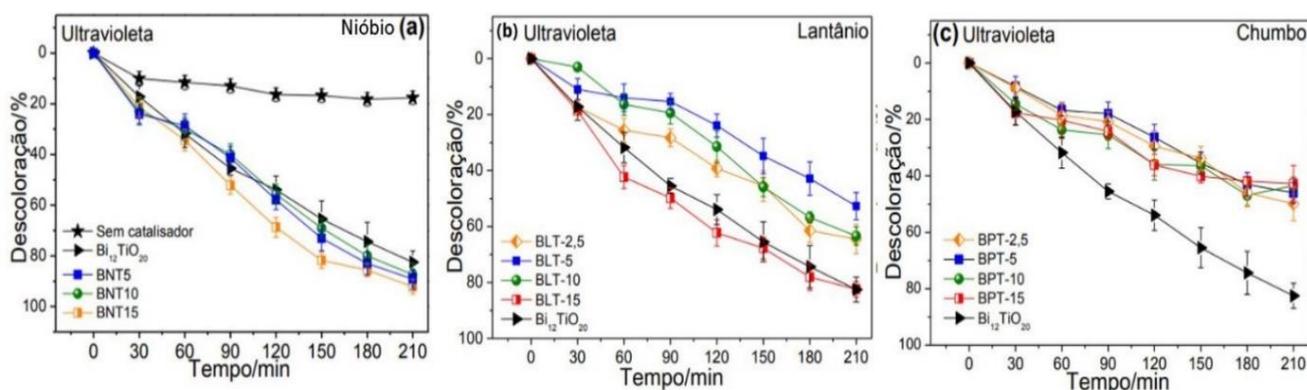


Figura 8: Cinética de fotocatalise de titanato de bismuto dopado com nióbio (a), lantânio (b), e chumbo (c). A nomenclatura dos materiais contém o número de acordo com a concentração do dopante. Quanto maior o número inserido na nomenclatura, maior a concentração (NOGUEIRA, 2014).

Quando a síntese de BTOs tem por objetivo a aplicação desses materiais em produção de H_2 , a pesquisa de dopantes que potencializam a atividade fotocatalítica é fundamental, tendo em vista que energia das bandas BC e BV precisam estar adequadas com os potenciais de redução e oxidação da H_2O (ESPINDOLA, 2010). Um estudo recente relatou a síntese de perovskitas de BTOs dopadas com nanopartículas de sulfeto de cádmio (CdS) para essa aplicação (AMIKA *et al.*, 2023). Neste caso, a dopagem aumentou os portadores de carga através da mudança na posição das bandas, mudando a capacidade de oxidação e redução dos elétrons e buracos fotogerados e resultando no aumento significativo das reações fotocatalíticas. A Figura 9 retrata a produção de H_2 desse material com diferentes concentrações de dopante.

Apesar do estudo mostrar um aumento de rendimento com o aumento da concentração de dopante, não há garantias de que isso sempre ocorra. Mayfiel e colaboradores (2015) relatam que titanato de bismuto dopado com ferro (Fe-BTO) teve seu pico de rendimento na produção de H_2 em amostras carregadas com concentração de 1% de Fe, mas em concentrações superiores teve a produção do gás diminuída devido à formação de óxido de ferro (Fe_2O_3). O estudo ainda

relata a possibilidade de transições morfológicas devido ao acréscimo do Fe, pois quando substituir o átomo de bismuto, a rede covalente se ajusta para comportar o dopante, enquanto ao substituir o titânio há mudança de caráter das ligações (MAYFIELD; SUBRAMANIAN; HUDA, 2015). O estudo reforça a importância de levar em consideração a natureza e concentração do dopante no desenvolvimento de novos catalisadores.

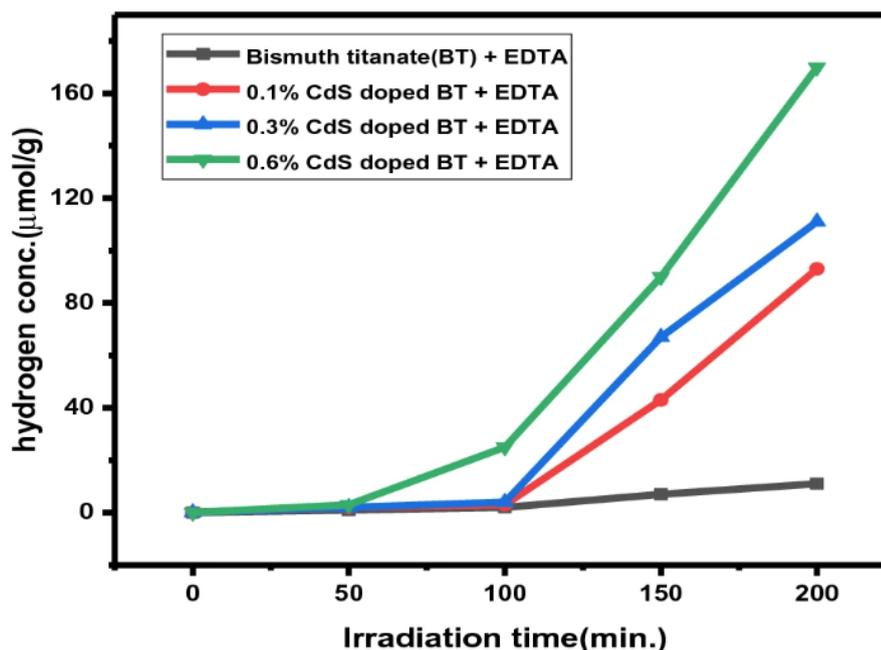


Figura 9: Separação fotocatalítica da água por BTNPs e BT dopada com CdS na presença de EDTA (AMIKA *et al.*, 2023)

Outros estudos de dopagem já foram realizados para o titanato de bismuto, na intenção de avaliar propriedades em geral que ultrapassam a atividade fotocatalítica. Miao e colaboradores (2015) sintetizaram filmes de titanato de bismuto dopados com neodímio para avaliação da viabilidade de aplicação dos filmes em dispositivos eletrônicos e detectores de UV. Com o estudo, conseguiram comprovar que a inserção do dopante em diferentes concentrações provocou a modificação do *bandgap* dos filmes e foi fator fundamental para modificação da microestrutura e propriedades ópticas (MIAO; TAO; CHU, 2015). Em outro estudo, Kavitha e colaboradores (2022) doparam titanato de bismuto com cério para aplicação como pigmento em tintas de resina acrílica termofixa e revestimento em painéis. O estudo teve enfoque no impacto das diferentes concentrações do dopante na sua morfologia e propriedades ópticas (KAVITHA; SIVAKUMAR, 2022). As diferentes aplicações do titanato de bismuto exigem cada vez mais estudos direcionados a melhorias nas propriedades ópticas do material,

e a investigação dos mais diferentes dopantes é parte fundamental do desenvolvimento desses materiais.

Uma escolha interessante de dopantes para perovskitas de BTOs são cátions bivalentes: eles são de especial interesse por se comportarem como dopantes aceptores. Esses dopantes podem levar à formação de portadores de carga positiva ou lacunas de oxigênio, gerando modificações nas suas propriedades (AMBRIZ-VARGAS *et al.*, 2019). Tendo isso em vista e considerando a dopagem um mecanismo importante para se obter BTOs mais eficazes, especialmente em aplicações fotocatalíticas, o presente trabalho adotará dois elementos principais como dopantes: o magnésio e o cobre.

Estudos já apontam a utilização de compostos à base de magnésio para armazenamento de H₂, visto que é um elemento abundante, de baixa densidade e com boa capacidade de armazenamento (LI *et al.*, 2018; OUYANG *et al.*, 2020; ZHU *et al.*, 2006). Liu e colaboradores (2011) repararam um sensor para detecção de H₂ baseado em filme fino de ZnO dopado com magnésio, e os resultados revelaram uma melhoria considerável na detecção do gás em uma ampla faixa de concentração e de temperatura (JABALLAH *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2011). Outro estudo reportou que a água é preferencialmente dissociada nas bordas da superfície de óxidos de magnésio (MgO) ao investigar a produção de H₂ a partir do processo *water-gas shift* (WGS) em catalisadores convencionais suportados pelo MgO (JIN *et al.*, 2021). No que diz respeito ao magnésio como dopante de estruturas BTOs, o foco dos estudos tem sido direcionado, predominantemente, para aplicações elétricas (KRASNOV; PISKAIKINA; PIIR, 2016; SUBOHI *et al.*, 2016; XIE *et al.*, 2019, 2020). A investigação de magnésio em titanato de bismuto para processos fotocatalíticos, especialmente em produção de H₂, ainda se mostra escassa e necessária.

Dashora e colaboradores (2014) reportaram a dopagem de TiO₂ com cobre (Cu) e o deslocamento da região de absorção de luz que indicou a possibilidade de aplicações solares do material (DASHORA *et al.*, 2014). Aliás, a aplicação do Cu tem sido estudada extensivamente como dopante em diferentes aplicações, com resultados que indicam diminuição de *bandgap* dos materiais e melhorias na atividade fotocatalítica dos mesmos (DA SILVA, 2012; MACEDO. SOUTO, 2017; THONGPOOL *et al.*, 2020; VELLOSO LELO, 2016). Um estudo de estannatos de estrôncio dopado com cobre e suportados por ZrO₂ revelou que o dopante gera defeitos eletrônicos e estruturais, facilitando a diminuição do *bandgap* e fazendo surgir *bandgaps* secundários em torno de 1,4 e 2,0 eV, conforme a Figura 10. Essa característica sugere a coexistência de níveis intermediários no interior do *bandgap* nos materiais dopados

com cobre, o que pode facilitar as transições eletrônicas e influenciar nos processos fotocatalíticos (LUZIA; CASTRO, 2018).

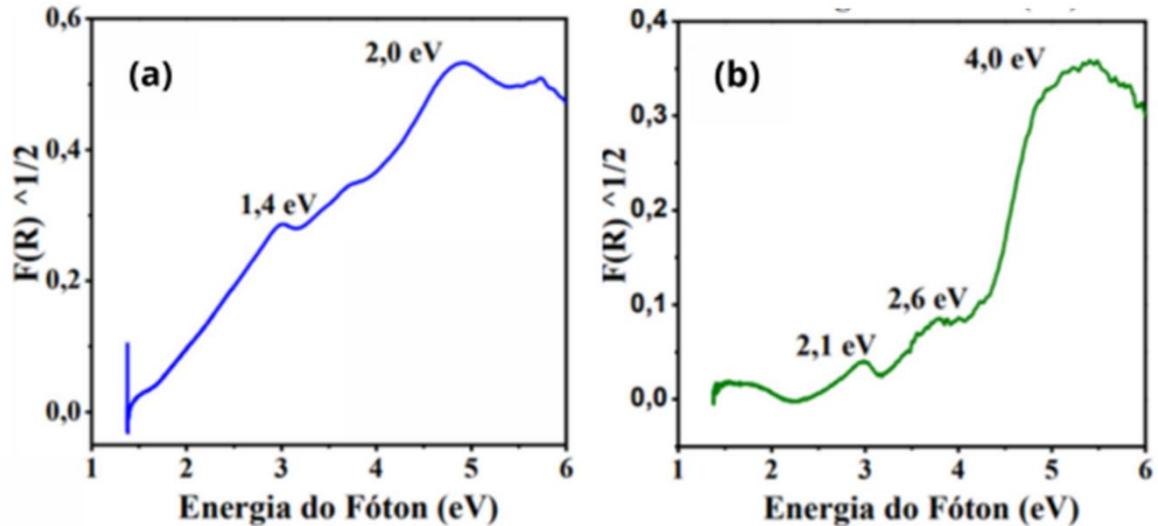


Figura 10: Espectros de absorção na região do UV-visível obtidos para os pós de (a) $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}^{2+}$ e (b) $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}^{2+}@\text{ZrO}_2$. Adaptado de LUZIA; CASTRO, 2018.

Para colaborar com as pesquisas no âmbito da fotocatalise, Kurra e colaboradores (2019) utilizaram dopagem com íons de cobre em BTOs de sódio para alcançar melhor rendimento fotocatalítico e obtiveram resultados promissores (KURRA *et al.*, 2019). Além disso, estruturas e propriedades elétricas também têm sido exploradas em materiais dopados com cobre: um estudo recente de perovskitas de BTOs substituídas com Cu relatou a influência da concentração de dopante na estrutura dos materiais, e revelou condutividade iônica elevada nos catalisadores dopados (LONG; DU; REN, 2020).

Os estudos sugerem, portanto, a boa viabilidade do desenvolvimento de BTOs dopados com cobre e magnésio para produção de H_2 , uma vez que existem registros que indicam que a dopagem com esses elementos promove diminuição no *bandgap* e melhor atividade fotocatalítica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 11 apresenta um fluxograma da metodologia empregada neste trabalho, contemplando desde o processo de síntese do material desenvolvido até a avaliação da sua atividade fotocatalítica.

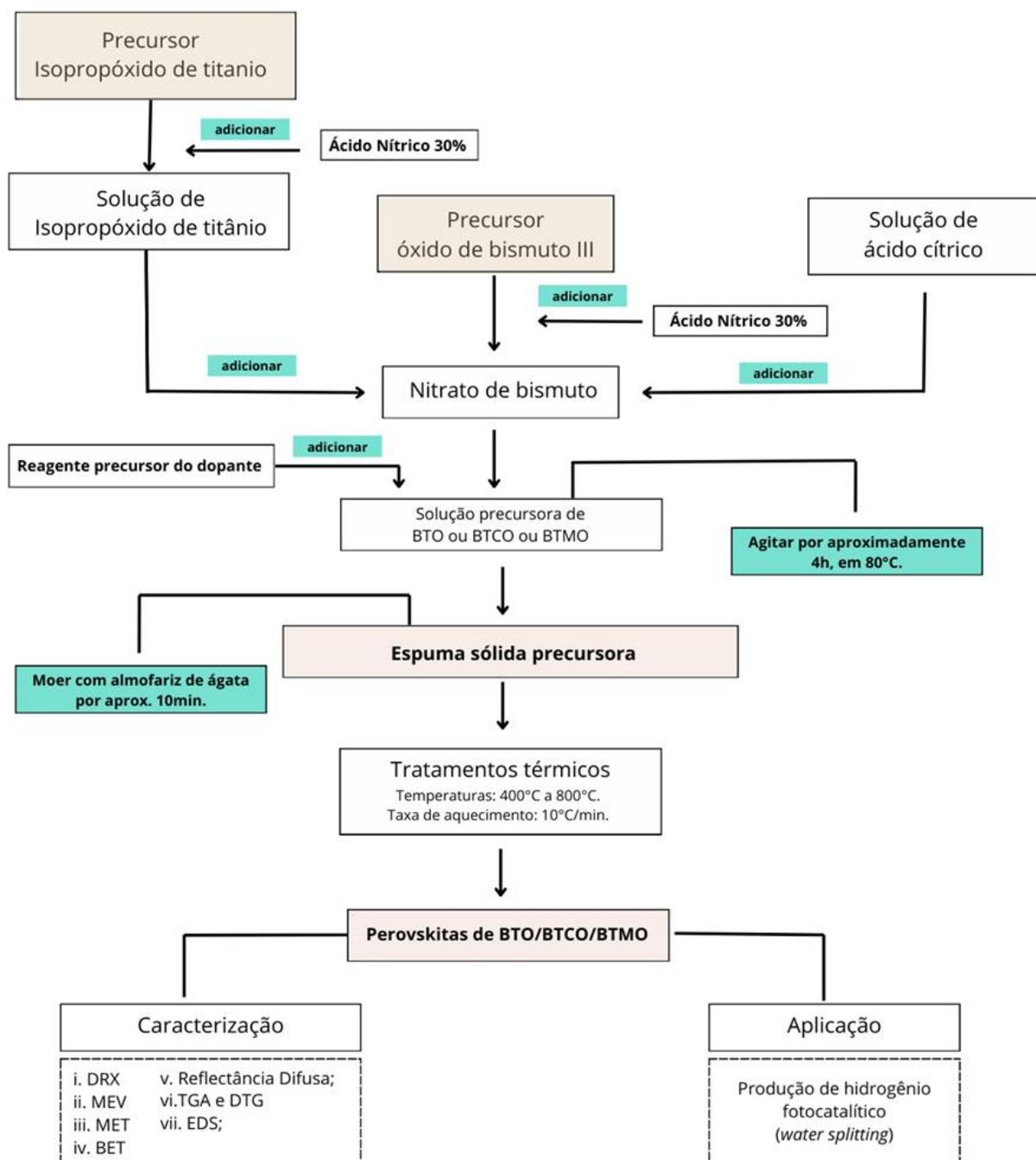


Figura 11: Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho, contemplando desde o processo de síntese do material desenvolvido até a avaliação da sua atividade fotocatalítica..

4.1. SÍNTESE DAS PEROVSKITAS DE TITANATO DE BISMUTO

A metodologia empregada nas reações de síntese dos catalisadores foi adaptada do trabalho de Tinti e colaboradores (2021). Para isso, foram utilizados os reagentes ácido cítrico (99,9%, Sigma Aldrich), ácido nítrico (65%, Sigma Aldrich), óxido de bismuto (Bi_2O_3 , 99,9%, Sigma Aldrich) e isopropóxido de titânio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 99,9%, Sigma Aldrich). Devido à baixa solubilidade de Bi_2O_3 e $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ em água sob condições de pH básico ou neutro, os reagentes foram solubilizados em água sob $\text{pH} < 1$. Para isso, o ácido nítrico foi utilizado para ajustar a acidez do solvente durante o preparo das soluções contendo os íons metálicos (TINTI *et al.*, 2021).

Inicialmente, os reagentes Bi_2O_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. Uma solução aquosa de ácido cítrico 0,5M foi preparada. Após, 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, todas as amostras passaram por uma etapa de pré-tratamento em forno mufla ao ar a 250°C por 5 horas. Essa etapa é importante para reduzir o excesso de solventes e compostos voláteis. Após esse processo, o material tornou-se uma espuma preta que foi moída manualmente em almofariz de ágata por aproximadamente 10 minutos. Posteriormente, as amostras foram tratadas termicamente em 400°C a 800°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto.

Nas sínteses de titanato de bismuto dopados com cobre (BTCO) e magnésio (BTMO) acrescenta-se a etapa de adição do precursor do dopante na solução final, logo após a mistura das três soluções precursoras. Acetato de cobre II monohidratado ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich 99,0% de pureza, CAS 6046-93-1), e nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich 98% PA CAS 13446-18-9) foram utilizados como precursores dos íons de cobre (Cu) e magnésio (Mg). A quantidade de acetato de cobre e nitrato de magnésio foi calculada seguindo a razão molar Bi:M:Ti de 3:1:3, onde M é o material dopante. As amostras produzidas foram submetidas ao mesmo processo de secagem e tratamento térmico descrito anteriormente para o material não dopado. A identificação de todas as amostras está descrita na Tabela 2.

Tabela 2: Identificação das amostras para cada tratamento térmico, com e sem dopantes.

| Temperatura de tratamento térmico | Amostras | | |
|-----------------------------------|----------|---------|----------|
| | Puras | Dopadas | |
| | | Cobre | Magnésio |
| 400°C | BTO4 | BTCO4 | BTMO4 |
| 500°C | BTO5 | BTCO5 | BTMO5 |
| 600°C | BTO6 | BTCO6 | BTMO6 |
| 700°C | BTO7 | BTCO7 | BTMO7 |
| 800°C | BTO8 | BTCO8 | BTMO8 |

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.2.1. Difratometria de raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas nos materiais foi realizada por DRX. Para tanto, foi utilizado difratômetro PHILIPS com tubo de raios X de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). As medidas de DRX foram realizadas a um passo de $0,025^\circ/2s$ na faixa de 2θ de 20 a 80° . O banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Data) foi usado para a identificação das fases.

4.2.1.1. Cálculo de tamanho de cristalito

O tamanho dos cristalitos foi obtido através da equação de Debye-Scherrer (Equação 4).

$$L = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde L é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu ($\lambda = 0,154060 \text{ nm}$), θ é o ângulo de difração de Bragg, e β é a largura a meia altura do plano de difração (h k l) no qual 2θ apresenta o pico de intensidade relativa de 100%.

4.2.2. Espectroscopia por reflectância difusa

As medidas de reflectância difusa foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo Cary 5000, equipado com uma esfera integradora modelo DRA-1800. O intervalo de medida foi de 200 a 800 nm. Para o cálculo das energias de *bandgap* foi usada a

função de Kubelka-Munk (Equação 5), onde K e S representam os coeficientes de absorção e de espalhamento da luz, respectivamente, e R representa a reflectância da amostra.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Equação 5})$$

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi investigada através de imagens obtidas a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando dois equipamentos: um de modelo EVO MA10, Zeiss, operando a 10 kV e outro marca Hitachi, modelo TM3000.

4.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada em um microscópio da marca Jeol, modelo JEM-1400, operando a 120 kV. As amostras foram previamente preparadas, sendo dispersas com auxílio de ultrassom e depositadas sobre um *grid* de cobre com filme de carbono.

4.2.5. Método Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Para determinar a área superficial específica pelo método Brunauer-Emmet-Teller, utilizou-se um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000e. As medidas foram realizadas utilizando nitrogênio líquido e gasoso 5.0 a temperatura de 77K.

4.2.6. Análises Térmicas

As análises térmicas – termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) - foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50. Os pós pré-calcinados foram colocados em cadinhos de alumina. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de 10°C/min em fluxo constante de ar sintético (80% de O₂: 20% de N₂).

4.3. AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H₂

A avaliação da produção fotocatalítica de H₂ via *water splitting* foi realizada utilizando

um reator de quartzo onde foram adicionados 50 mL de uma solução 10% (v/v) de metanol, contendo onde 50 mg da amostra dispersa. A temperatura foi mantida constante em 25°C utilizando um filtro de água em frente a lâmpada. A lâmpada utilizada foi de xenônio (Xe) de 300 W, com filtro AM 1.5 G (para simular o efeito filtro da atmosfera terrestre). A evolução dos gases foi monitorada por cromatografia gasosa (Shimadzu, GC-2014) com um detector de condutividade térmica (TCD) acoplado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA SÍNTESE

A estabilidade térmica dos precipitados obtidos pelo Método do Citrato Amorfo para obtenção de perovskitas de titanato de bismuto puro e dopados com cobre e magnésio foi avaliada por meio da análise termogravimétrica. A Figura 12 apresenta os gráficos obtidos.

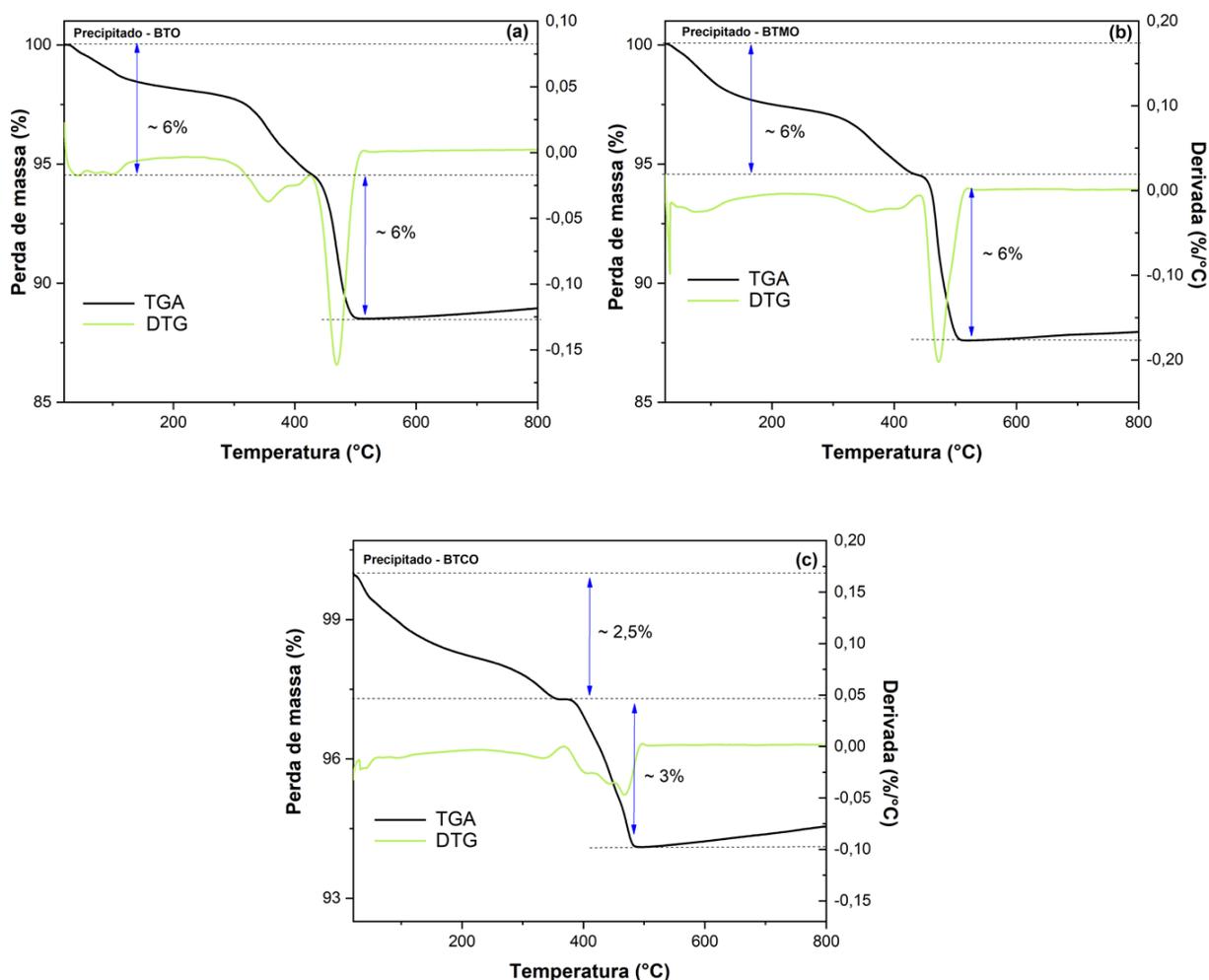


Figura 12: Análise termogravimétrica (TGA) e a primeira derivada da TG (DTG) dos precursores de titanato de bismuto puro (a), dopado com magnésio (b) e dopados com cobre (c), em atmosfera de ar sintético.

Os resultados indicam que os precipitados puros (BTO) e dopados com magnésio (BTMO) sofrem perda de massa de aproximadamente 12%, enquanto o precipitado dopado com cobre (BTCO) perde a metade desse valor (6%). Esses resultados demonstram uma estabilidade térmica dos pós sintetizados. Para os três precipitados, a taxa máxima inicial é apresentada em

torno de 95°C e está relacionada à dessorção da água superficial. A partir de 390°C, há um segundo estágio de perda de massa, sendo entre 440°C em 500°C a faixa de maior perda.

Tinti e colaboradores (2021) conduziram a síntese de pós de titanato de bismuto usando o método descrito neste estudo. A análise TGA revelou que a formação de um óxido estável ocorria a partir de 600°C. No entanto, os resultados mostrados na Figura 12 sugerem que, para cristalizar os BTOs deste estudo, os precipitados podem ser tratados termicamente a partir de 500°C, já que acima dessa temperatura não houve mais perda de massa. Entretanto, para monitorar a evolução da formação das fases, este estudo optou por iniciar a análise em precipitados tratados a partir de 400°C. A síntese de BTOs, BTMOs e BTCOs ocorreu, portanto, em temperaturas mais baixas em comparação com o estudo de referência, o que representa uma vantagem significativa.

Para verificar as fases cristalinas obtidas após cada tratamento térmico, os materiais passaram por análises de difração de raios X.

A Figura 13 apresenta o difratograma de raios X das amostras de titanato de bismuto puras (BTO), pré-tratada e tratadas termicamente em temperaturas de 400°C a 800°C. Todos os picos são indexados à fase perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) de sistema predominantemente ortorrômbico (ICSD n° 087810), com alguns picos de sistema tetragonal (ICSD n° 087811) e monoclinico (ICSD n° 070000). Os picos deslocados na temperatura de 500°C estão relacionados à perovskita monoclinica, única observada nessa temperatura (ICSD n° 070000). Esse sutil deslocamento dos picos dos BTOs tratados em 500°C pode estar relacionado aos planos cristalinos desse sistema. Não há indicação de picos contaminantes em nenhuma temperatura de tratamento térmico.

Os pós dopados com magnésio (BTMO) apresentaram fases puras de perovskita, com todos os picos relacionados à $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ de estrutura totalmente ortorrômbica (ICSD n° 024735), conforme pode ser visto na Figura 14a. Os materiais dopados com cobre (BTCO), por sua vez, apresentam picos de sistema ortorrômbico, tetragonal e monoclinico, sendo o ortorrômbico predominante (Figura 14b.) Para todas as amostras, puras e dopadas, os difratogramas apresentam picos mais definidos, conforme aumento de temperatura. Isso indica um maior grau de cristalinidade nos pós em temperaturas mais elevadas, sendo este efeito mais evidente a partir de 600°C.

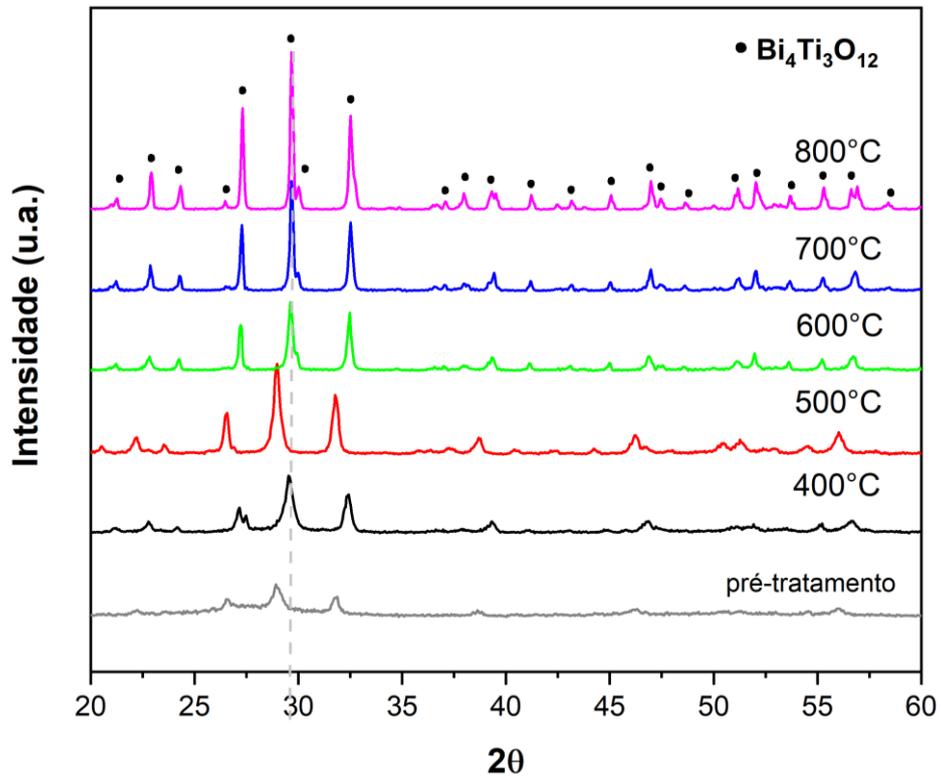


Figura 13: Difratomogramas de raios X dos materiais puros (BTO), em temperaturas de 400°C a 800°C.

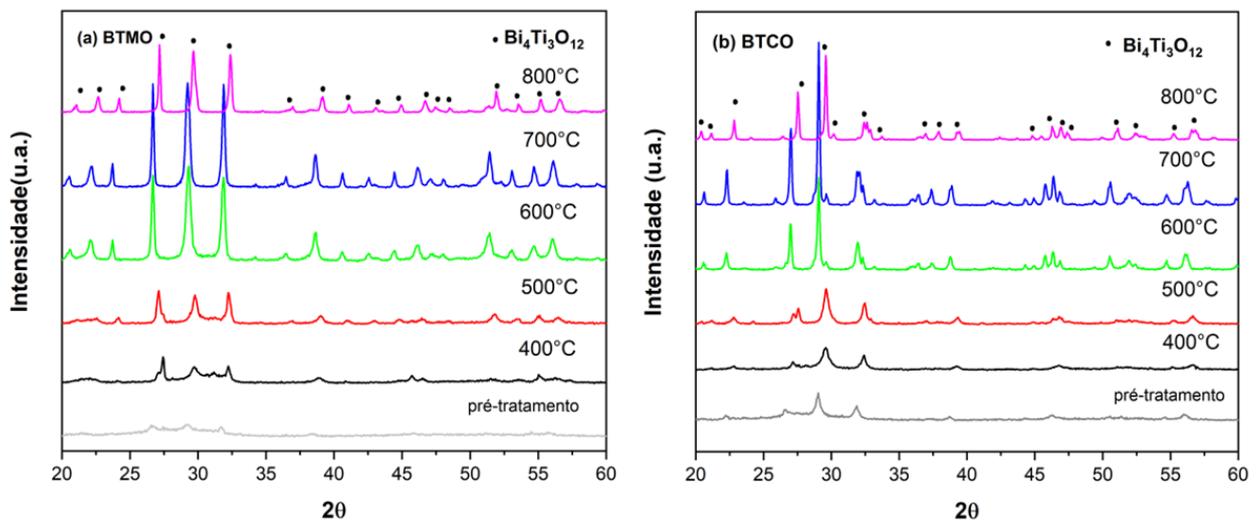


Figura 14: Difratomogramas de raios X dos materiais dopados com magnésio (a) e com cobre (b) e tratados termicamente em diferentes temperaturas.

Ao aplicar a equação de Scherrer para os três picos de maior intensidade, obtém-se o tamanho médio do cristalito ($\bar{T}c$) de cada amostra, cujos valores são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de tamanho médio de cristalito para as amostras puras e dopadas nas temperaturas de 400°C a 800°C, considerando a posição dos picos de maior intensidade.

| Material | Tamanho médio de cristalito \overline{Tc} (nm) | | | | |
|-------------|--|-------|-------|-------|-------|
| | 400°C | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C |
| BTO | 31,47 | 24,82 | 36,24 | 46,45 | 32,68 |
| BTMO | 12,27 | 19,98 | 29,92 | 40,93 | 46,34 |
| BTCO | 13,23 | 17,79 | 33,64 | 55,23 | 45,41 |

Conforme apresentado na Tabela 3, é possível observar de maneira mais evidente a influência da temperatura na cristalinidade do material, pois o cristalito aumenta com o aumento de temperatura. Isso não é observado de maneira linear em BTO e BTCO, pois nestes dois materiais as perovskitas apresentam mais de um sistema cristalino - ortorrômbico, tetraédrico e monoclinico - de maneira a variar o tamanho médio dos cristalitos. Neste caso, o menor tamanho de cristalito em temperaturas mais elevadas não significa, necessariamente, menor cristalinidade. Apenas os catalisadores BTMO possuem unicamente o sistema cristalino do tipo ortorrômbico, podendo expressar mais fielmente a influência da temperatura no tamanho de cristalito e, conseqüentemente, na cristalinidade do material (COSTA *et al.*, 2007).

Em temperaturas abaixo de 700°C, a adição do dopante – seja ele Cu ou Mg – ocasiona diminuição no \overline{Tc} , o que pode indicar um menor grau de cristalinidade nos materiais dopados em comparação aos puros abaixo dessa temperatura. No entanto, a partir de 700°C, é possível observar uma tendência de aumento no tamanho médio do cristalito, o que sugere uma maior taxa de difusão dos átomos com a adição dos dopantes, tornando os materiais dopados mais cristalinos do que os puros em temperaturas elevadas (CALLISTER, 2020).

A Figura 15 (a) e (b) mostram um recorte ampliado do padrão de DRX das amostras dopadas com Cu e Mg e tratadas termicamente a 700°C, respectivamente, referente à região de 2θ entre 25° e 30°. De acordo com a figura, é possível observar um pequeno deslocamento do pico presente na região de 2θ entre 25° e 30° para ambos BTOs dopados e tratados termicamente em 700°C em comparação ao BTO sem *doping*. Isso sugere a inserção dos átomos dopantes na rede cristalina (DE OLIVEIRA *et al.*, 2013; MOURA *et al.*, 2017; RIBEIRO, 2011). A Figura 15 (a) e 15 (b) destacam o efeito da inserção de Mg e Cu na temperatura de tratamento térmico de 700°C, mas o deslocamento pode ser observado em todas as temperaturas às quais os materiais dopados foram submetidos.

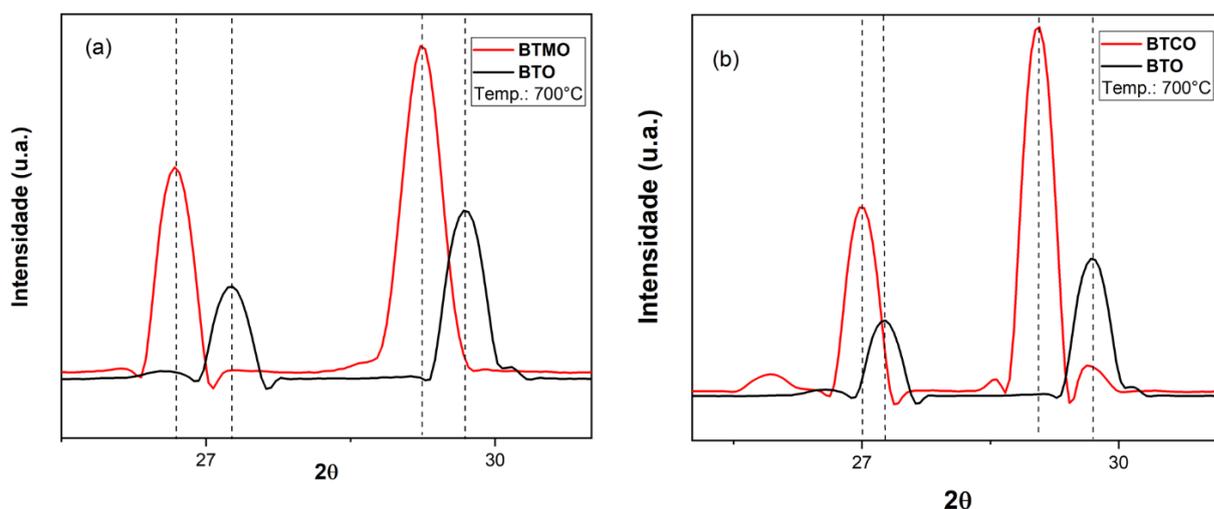


Figura 15: Efeito de deslocamento dos picos gerados pela adição de dopante na estrutura cristalina de BTO.

Para confirmar que os BTOs foram dopados, realizou-se a microanálise por EDS, onde foi possível identificar os picos dos elementos presentes nas amostras. As Figuras 16 (a) e (b) mostram os espectros de EDS para as amostras dopadas com Mg e Cu, respectivamente, tratadas termicamente a 500°C. Já a Figura 17 (a) e (b) apresentam os espectros de EDS para as amostras dopadas com Mg e Cu, respectivamente, tratadas termicamente a 700°C. Para todas as temperaturas de tratamento térmico (demais resultados no apêndice A), picos de Cu e Mg foram encontrados nos espectros.

A Tabela 4 apresenta a porcentagem atômica experimental de cada elemento dopante nas amostras analisadas pela análise EDS para todas as temperaturas de tratamento térmico investigadas. Todos os titanatos de bismuto dopados mostraram proporção baixa de dopantes nas amostras, o que é desejável quando o objetivo é inserir uma impureza substitucional ou intersticial sem alterar a natureza do material. É possível concluir, portanto, que a rota de síntese adotada permite uma dopagem efetiva em baixas quantidades, independente da temperatura de tratamento térmico a ser aplicada.

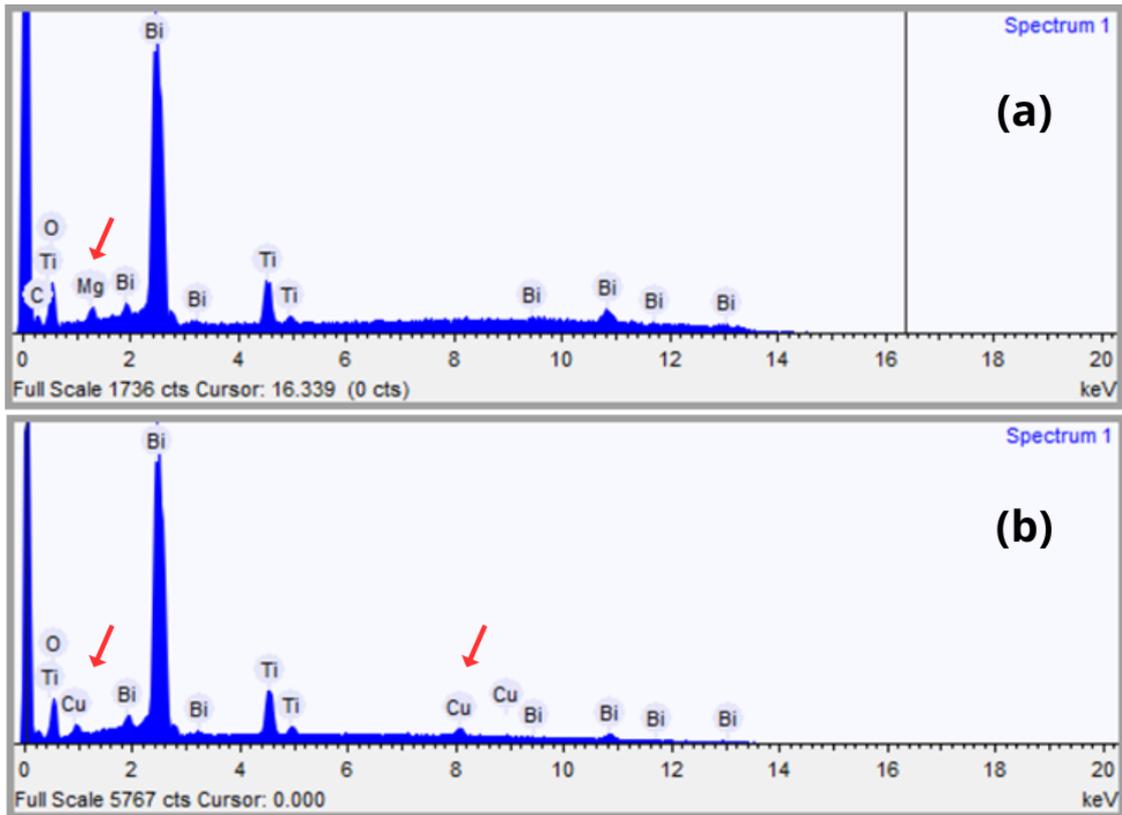


Figura 16: Espectros com mapeamento dos elementos por análise EDS das amostras (a) BTMO5 e (b) BTCO5.

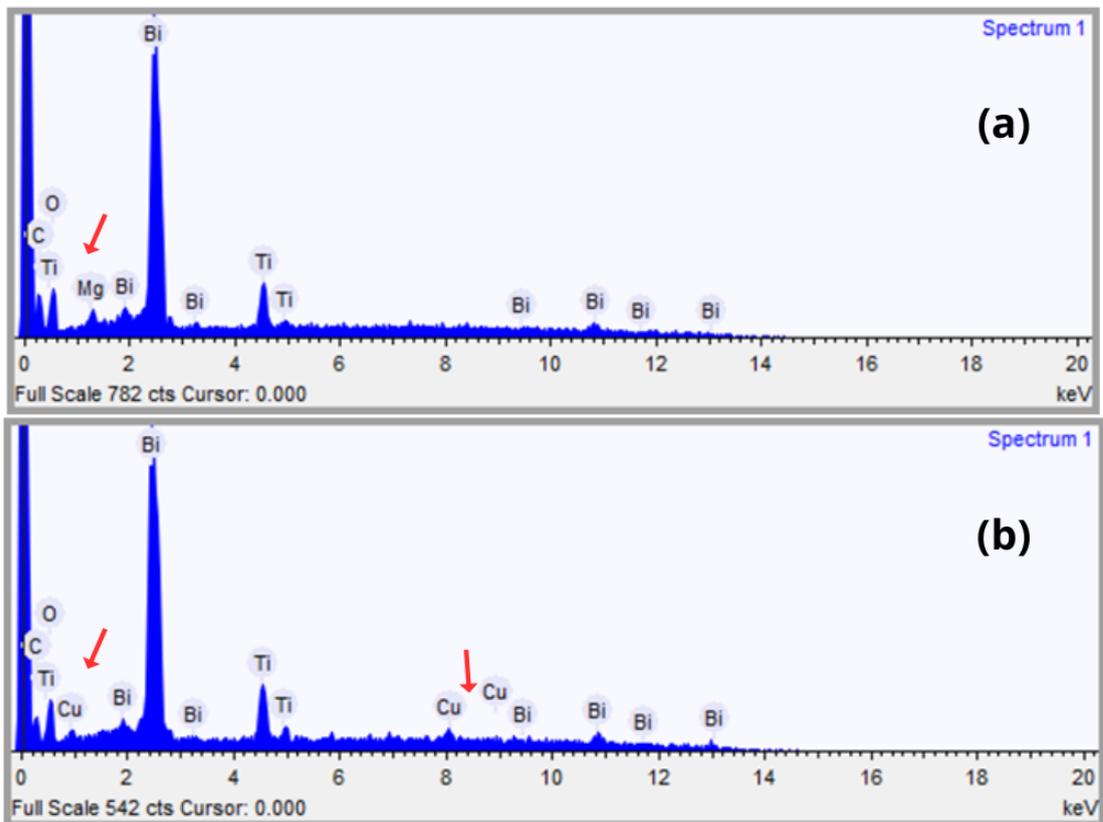


Figura 17: Espectros com mapeamento dos elementos por análise EDS das amostras (a) BTMO7 e (b) BTCO7.

Tabela 4: Valores de % atômica de dopantes obtidos experimentalmente por análise EDS.

| Material | % Cu atômica experimental | Material | % Mg atômica experimental |
|-----------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| BTCO4 | 1.912 | BTMO4 | 1.542 |
| BTCO5 | 3.094 | BTMO5 | 1.591 |
| BTCO6 | 0.709 | BTMO6 | 1.036 |
| BTCO7 | 0.822 | BTMO7 | 0.841 |
| BTCO8 | 2.661 | BTMO8 | 2.822 |

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar a morfologia do material e a influência da adição dos dopantes na mesma. A Figura 18 (a) – (e) apresenta as imagens de MEV dos catalisadores à base de titanato de bismuto puros em todas as temperaturas de tratamento térmico. Titanatos de bismuto puros apresentaram partículas aglomeradas majoritariamente em formato de placas definidas nas temperaturas inferiores, o que é típico da estrutura de BTOs (Figura 18 (a) e (b)) (FERREIRA, 2013). Ao elevar-se a temperatura de tratamento térmico, a presença das placas se torna menor e estas parecem ser substituídas por um aglomerado de partículas em formatos irregulares e indefinidos (Figura 18 (c), (d) e (e)). Isso ocorre possivelmente por causa do processo de sinterização parcial, onde as partículas tendem a se aglomerar mais com a elevação da temperatura em função do aumento na taxa de difusão. Esse efeito é mais evidente na amostra tratada termicamente em 700°C, onde há partículas com aspecto morfológico típico do processo de sinterização, conforme mostrado na Figura 19 (NOGUEIRA *et al.*, 2014).

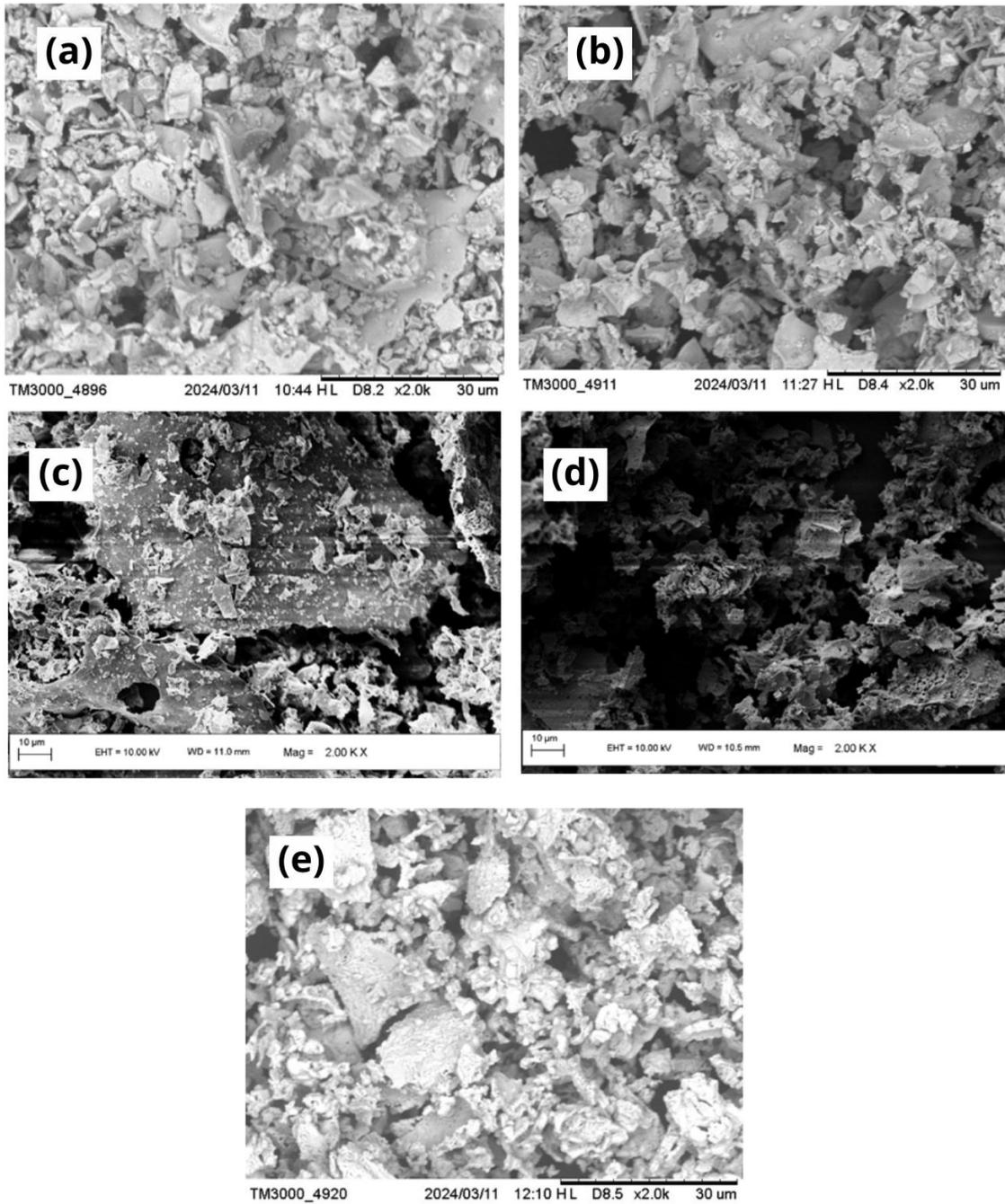


Figura 18: Micrografias obtidas por MEV para BTOs tratados em (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C e (e) 800°C por 2 horas.

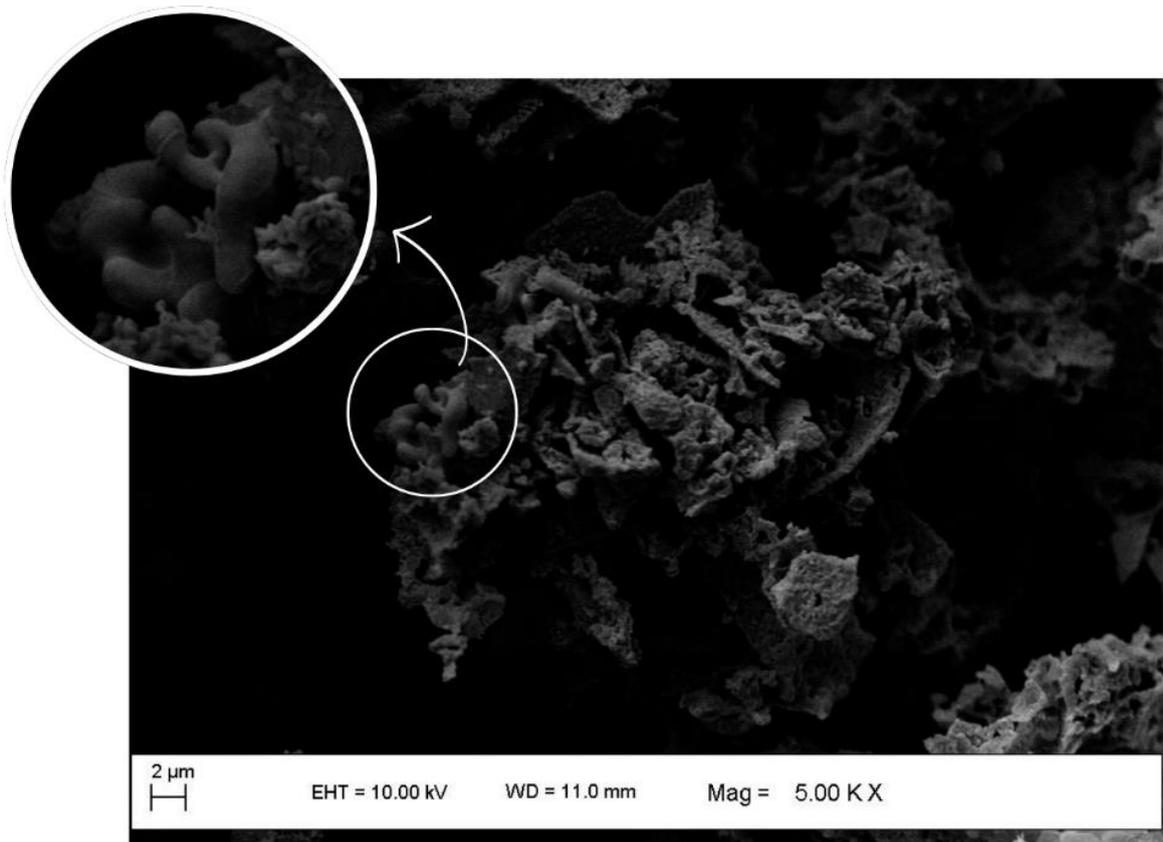


Figura 19: Micrografia obtida por MEV para BTOs tratados em 700°C por 2 horas, com destaque para a região onde as partículas apresentam a coalescência típica do processo de sinterização.

Nos materiais dopados com Mg (Figura 20 (a) – (e)), a morfologia apresentou as mesmas características dos materiais puros: aumentando a temperatura de tratamento térmico, as placas formadas vão sendo substituídas por partículas aglomeradas de maneira aleatória e formato indefinido. Ainda que seja possível encontrar placas na morfologia dos materiais, elas aparecem em menor proporção, o que indica o aumento de difusão e o início de sinterização parcial com o aumento de temperatura.

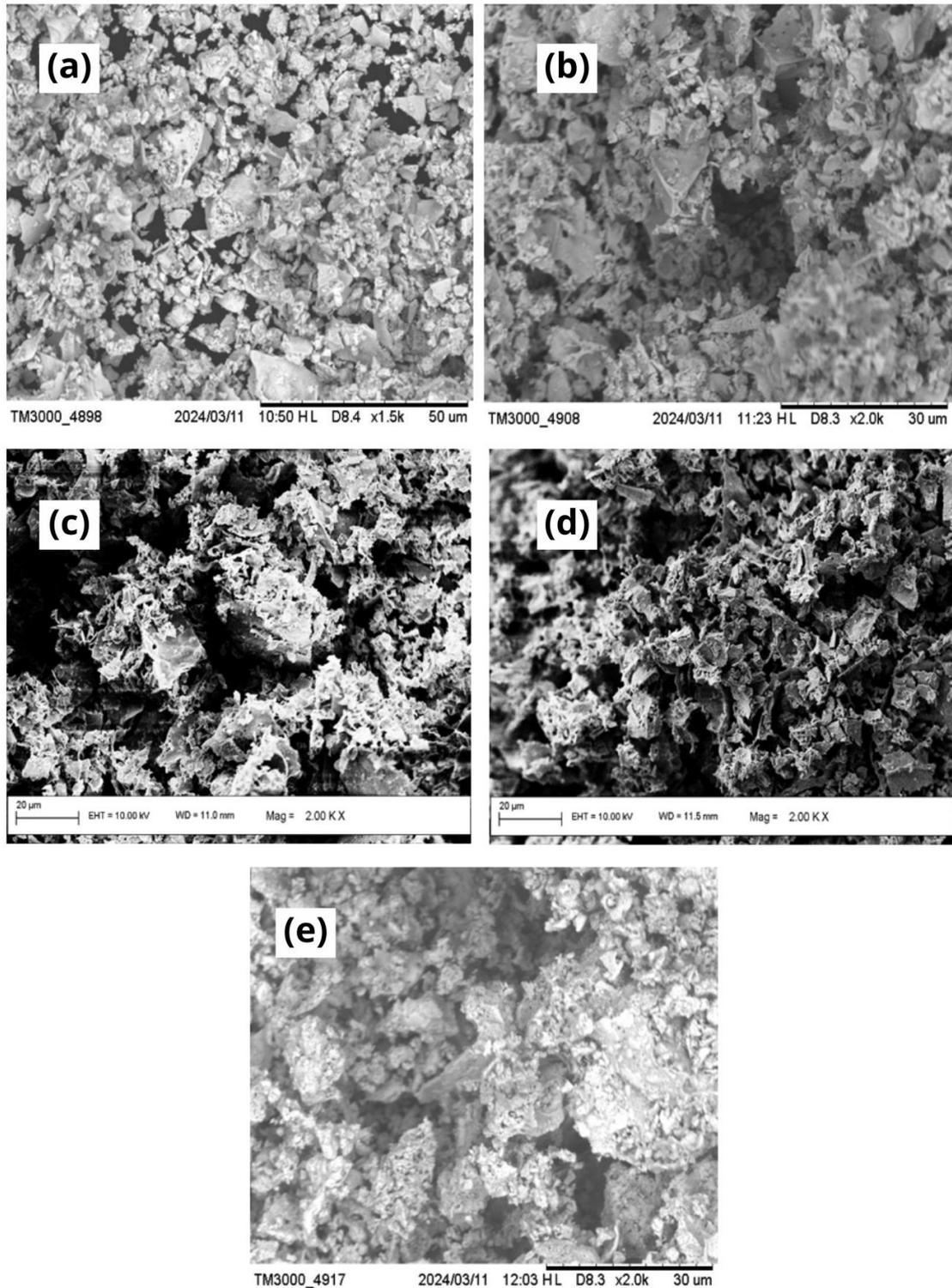


Figura 20: Micrografias obtidas por MEV para BTMOs tratados em (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C e (e) 800°C por 2 horas

Para os materiais dopados com Cu (Figura 21 (a) – (e)), é observado o mesmo processo de sinterização ocorrido nos materiais puros e dopados com Mg. Em BTMO7 é possível ver este efeito mais evidente, com as partículas visivelmente aglomeradas em formatos irregulares, típico do processo de coalescência (Figura 22).

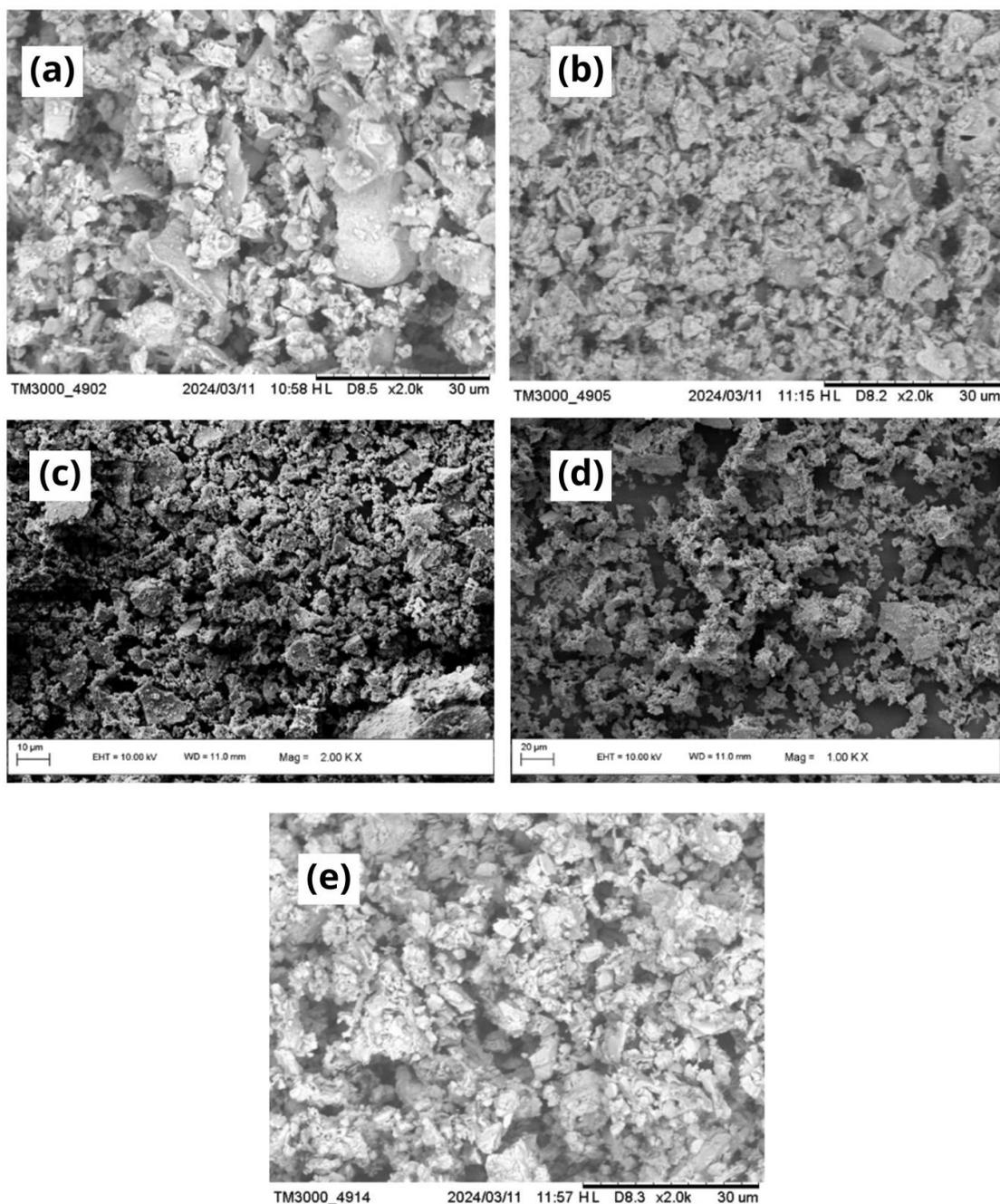


Figura 21: Micrografias obtidas por MEV para BTCOs tratados em (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C e (e) 800°C por 2 horas.

De acordo com as imagens de MEV para todos os parâmetros investigados (Figuras 18, 20 e 21), não há evidências de mudanças morfológicas com a adição dos dopantes. Tanto os materiais puros como os dopados apresentam um comportamento semelhante: partículas aglomeradas em formatos de placas bem definidas em temperaturas inferiores, sendo substituídas por uma aglomeração de formato irregular e indefinido ao elevar-se a temperatura. Essa aglomeração é tipicamente encontrada em materiais obtidos via método Pechini, que é a base do método de síntese empregado neste trabalho (CARTAXO *et al.*, 2017; PECHINI,

1967). As placas mais evidentes nas temperaturas de 400°C e 500°C (subfiguras (a) e (b) das Figuras 18, 20 e 21) são formadas nessas temperaturas porque as partículas tendem a se aglomerar replicando o modelo morfológico dos pós obtidos antes dos tratamentos térmicos, que é justamente em formato de placas (TINTI *et al.*, 2021).

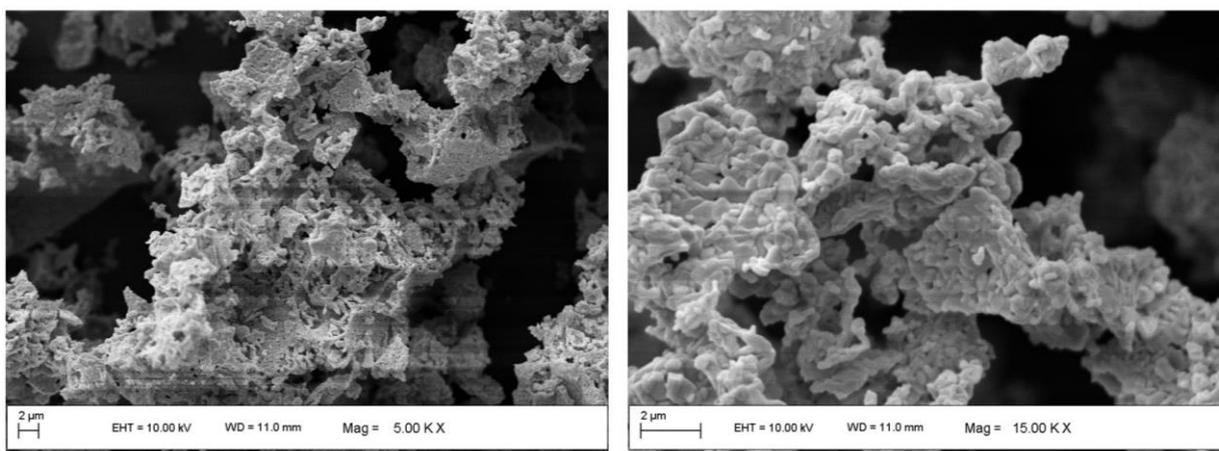


Figura 22: Micrografias obtidas por MEV para BTCo tratados em 700°C por 2 horas, evidenciando aglomeração com coalescência de partículas em formato irregular.

Considerando que os pós tratados em 600°C e 700°C, conforme apresentado nas Figuras 18 a 22, mostram uma morfologia com difusão de partículas mais evidente, optou-se por fazer análises de MET para os catalisadores obtidos nessas condições. As imagens de MET para as amostras puras e dopadas com Cu e Mg, tratadas termicamente a 600 e 700°C, são mostradas na Figura 23. É possível identificar partículas sinterizadas, aglomeradas, com contornos de grãos definidos e formação de pescoço, que pode estar associado à menor energia livre do sistema (Figura 23 (a) - (c)). Nas imagens obtidas para os catalisadores dopados com Cu (Figura 23 (e) e (f)) é possível notar áreas com maior densificação de partículas, em comparação aos materiais puros e dopados com Mg. Essas características indicam que os materiais estão na etapa inicial do processo de sinterização, pois coexistem placas com partículas sinterizadas e não sinterizadas. Para que se torne completo o processo de sinterização, é necessário que os “pescoços” interfiram uns com os outros, ocasionando o crescimento de grão e consequentemente maior densificação das partículas, conforme destacado por Balzer e colaboradores (2007) no trabalho que visou relacionar o crescimento de grãos com a influência da temperatura em um sistema de SnO₂ dopado com MnO₂.

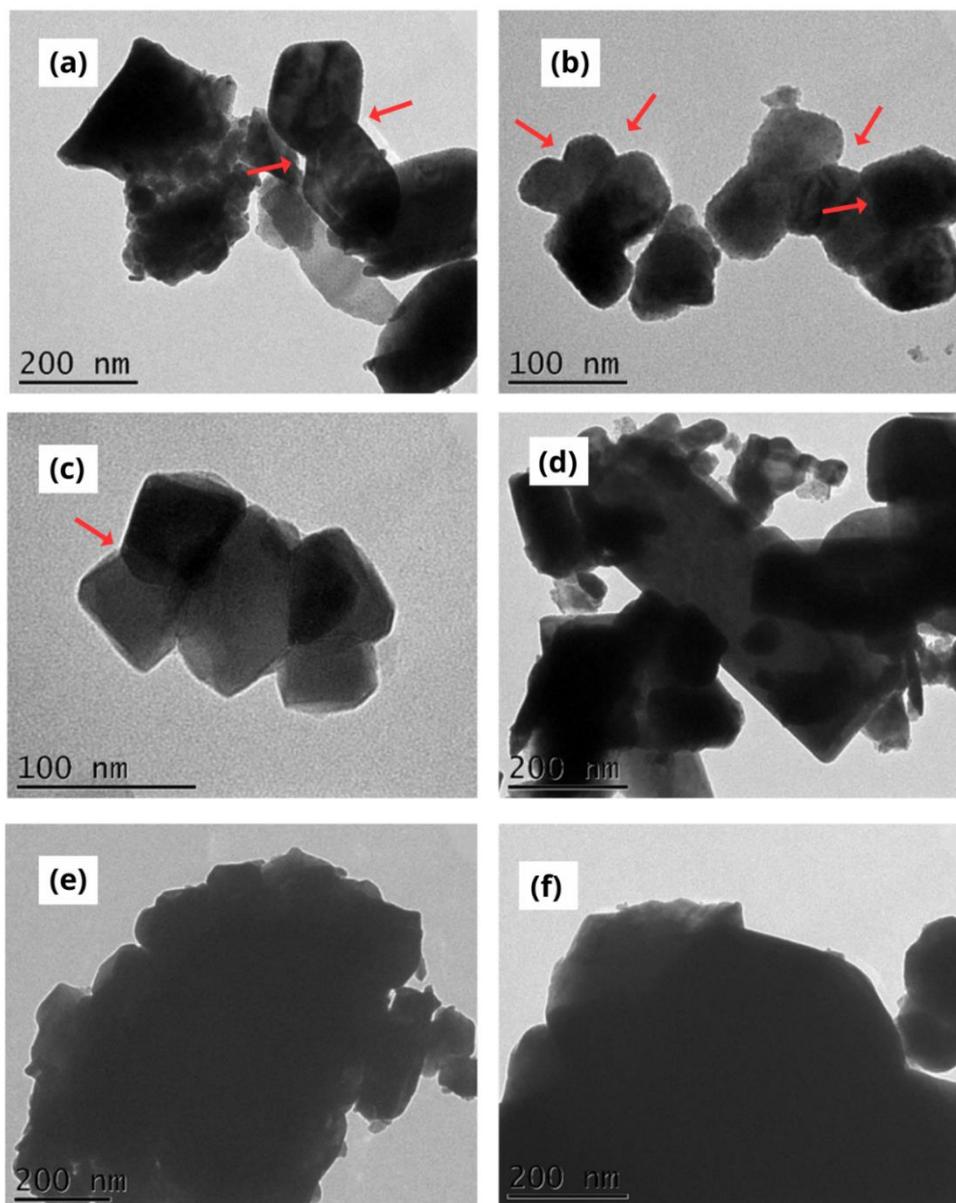


Figura 23: Micrografias obtidas por MET para materiais puros (a) e (b), dopados com magnésio (c) e (d), e dopados com cobre (e) e (f) em 600°C e 700° respectivamente.

O transporte de massa ocorrido no processo de sinterização pode ser feito por diferentes caminhos: difusão via retículo cristalino, superficial ou através de contornos de grão; fluência plástica e viscosa, e processos como evaporação e condensação. Mas de qualquer forma, a força termodinâmica para ocorrer a sinterização é a redução da energia livre total do sistema, sendo a energia livre de superfície a de maior influência (BALZER *et al.*, 2007). Na Tabela 5, estão dispostos os valores de área superficial específica dos titanatos de bismuto puros e dopados. É possível perceber que apenas a adição do Cu causou efeito significativo na área específica dos materiais, com valores mais altos nas temperaturas de 400°C, 500°C e 800°C. A adição de magnésio não causou variação significativa na área superficial dos materiais em nenhuma

temperatura de tratamento térmico.

O efeito causado pela adição do Cu nos valores de área superficial nas amostras tratadas termicamente em 400°C e 500°C, como apresentado na Tabela 5, pode ser justificado pelo menor grau de cristalinidade dos materiais tratados nessas temperaturas. Neste caso, o Cu pode não ter ocupado completamente os poros das estruturas do titanato de bismuto, o que ocasiona valores maiores de área superficial (MAIA *et al.*, 2007). Com o aumento da temperatura e consequentemente do grau de cristalinidade, os valores de área superficial específica tendem a se aproximar dos encontrados para BTOs e BTMOs. Em 800°C, no entanto, há novamente um aumento de área em BTCO, que pode estar relacionado, neste caso, a um aumento de porosidade ou ao efeito dos contornos de grão (GOUVÊA, 2004).

Tabela 5: Valores de área específica para os materiais puros e dopados, tratados de 400°C a 800°C.

| Material | Área superficial específica (m²/g) | Material | Área superficial específica (m²/g) | Material | Área superficial específica (m²/g) |
|-----------------|--|-----------------|--|-----------------|--|
| BTO4 | 6,075 | BTMO4 | 5,419 | BTCO4 | 11,495 |
| BTO5 | 2,504 | BTMO5 | 2,367 | BTCO5 | 7,579 |
| BTO6 | 3,335 | BTMO6 | 2,202 | BTCO6 | 3,192 |
| BTO7 | 3,24 | BTMO7 | 1,507 | BTCO7 | 1,941 |
| BTO8 | 3,145 | BTMO8 | 2,958 | BTCO8 | 6,971 |

A área superficial de um catalisador influencia no seu desempenho final, pois quanto maior a área, maior também a quantidade de sítios ativos na superfície do material, o que colabora para o aumento da velocidade das reações catalíticas (MERKA; BAHNEMANN; WARK, 2014). Sendo assim, e considerando que a dopagem tende a diminuir a área superficial pela obstrução dos poros, os resultados obtidos são bastante promissores, pois não há diminuição da área superficial ao adicionarmos os elementos dopantes. Além disso, o aumento de área superficial ocasionada pela adição de Cu nas temperaturas de tratamento térmico 400°C e 500°C pode ser considerada estratégica se analisada sob o ponto de vista da aplicação do material como catalisador. No entanto, não é recomendável destacar apenas essa variável na previsão de desempenho de um catalisador pois há outros fatores que influenciam conjuntamente como, por exemplo, rota de síntese e tratamento térmico. É necessário estabelecer uma análise equilibrada entre todos os fatores que influenciam no desempenho final do catalisador.

Outro fator muito importante a ser considerado na aplicação de um material como fotocatalisador é sua energia de *bandgap*. Para isso, medidas de absorção dos materiais foram realizadas por espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis. Essa técnica permite obter as estruturas de bandas nos materiais e estimar os valores de energia de *bandgap* dos mesmos através da extrapolação das curvas nos gráficos de reflectância difusa que relacionam a função Kubelka Munk (Equação 5) com a energia do fóton. Para uma melhor compreensão, serão analisadas separadamente a influência da temperatura e da adição de dopantes nas energias de *bandgap*.

5.1.1. Influência da temperatura de tratamento térmico nos valores de *bandgap*

A análise do espectro de reflectância difusa para as amostras puras de titanato de bismuto (Figura 24) mostra que não há uma variação significativa da energia de *bandgap* para os materiais puros, independente da temperatura de tratamento térmico, apresentando valor para energia do *bandgap* próximo a 3,0 eV.

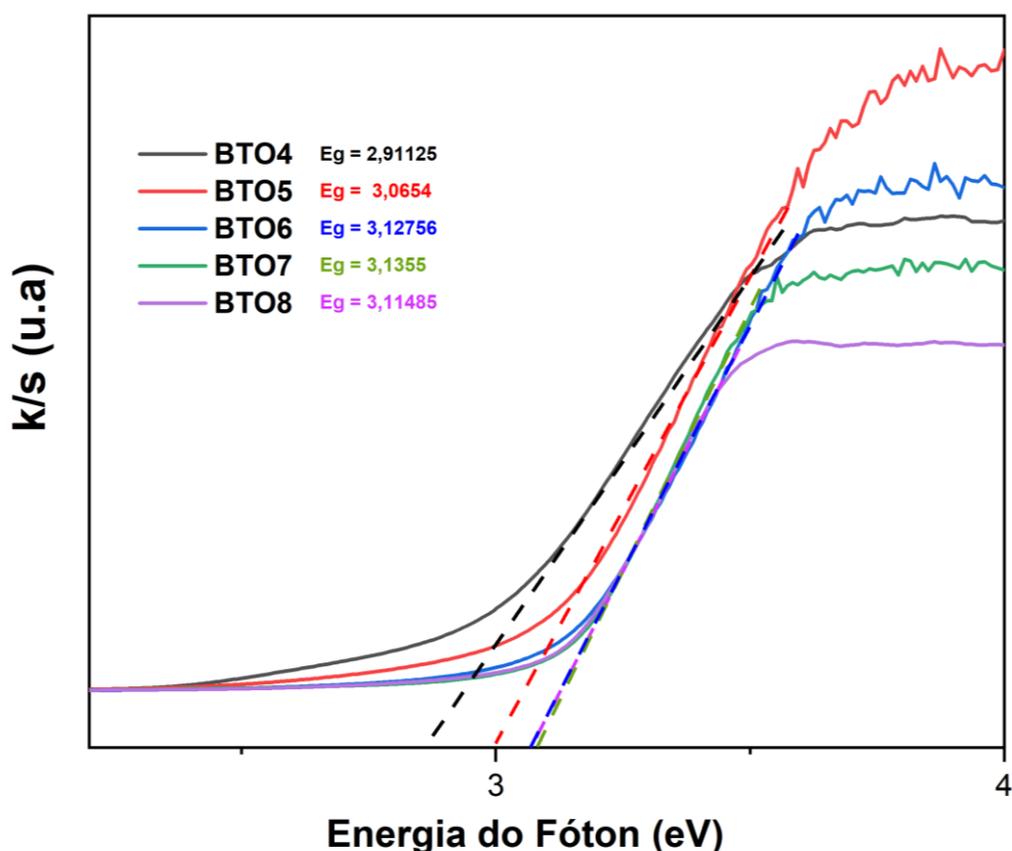


Figura 24: Espectros de reflectância difusa para obtenção de valores de *bandgap* dos materiais puros nas temperaturas de 400°C a 800°C (BTO4, BTO5, BTO6, BTO7 e BTO8).

Os resultados para energia de *bandgap* apresentados na Figura 25 para as amostras de titanato de bismuto dopadas com Mg mostram que, assim como para as amostras puras, não houve variação significativa nos valores obtidos para este parâmetro. No entanto, é importante destacar que no caso destas amostras dopadas com Mg, a diferença do valor para energia de *bandgap* da amostra tratada termicamente a 400°C e da amostra tratada a 800°C foi ligeiramente maior do que o observado para para as amostras puras.

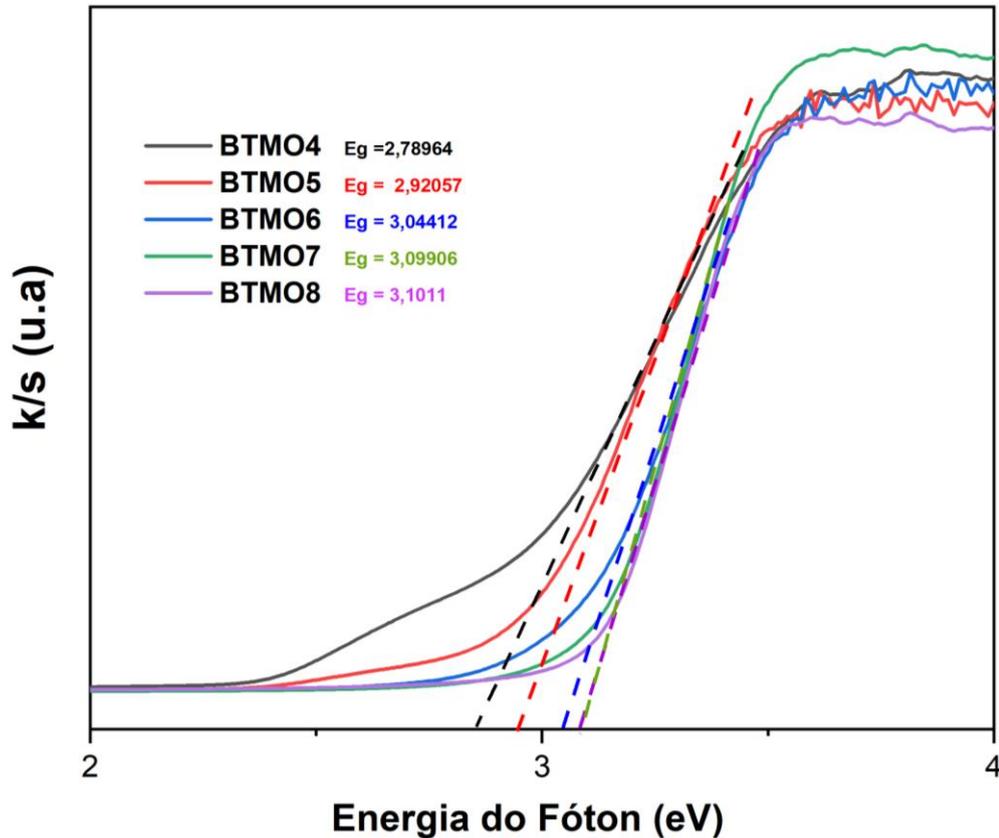


Figura 25: Espectros de reflectância difusa para obtenção de valores de *bandgap* dos materiais dopados com magnésio nas temperaturas de 400°C a 800°C (BTMO4, BTMO5, BTMO6, BTMO7 e BTMO8).

De acordo com a Figura 26, é possível observar que houve diminuição significativa dos valores para energia de *bandgap* das amostras dopadas com Cu em todas temperaturas de tratamento térmico quando comparados com os valores obtidos para as amostras puras, que estão por sua vez, apresentados na Figura 24. Em relação ao efeito da temperatura de tratamento térmico nos valores obtidos para as amostras BTCOs, observou-se o aparecimento de mais do que uma flexão no espectro de reflectância difusa para as amostras tratadas termicamente a partir de 600°C.

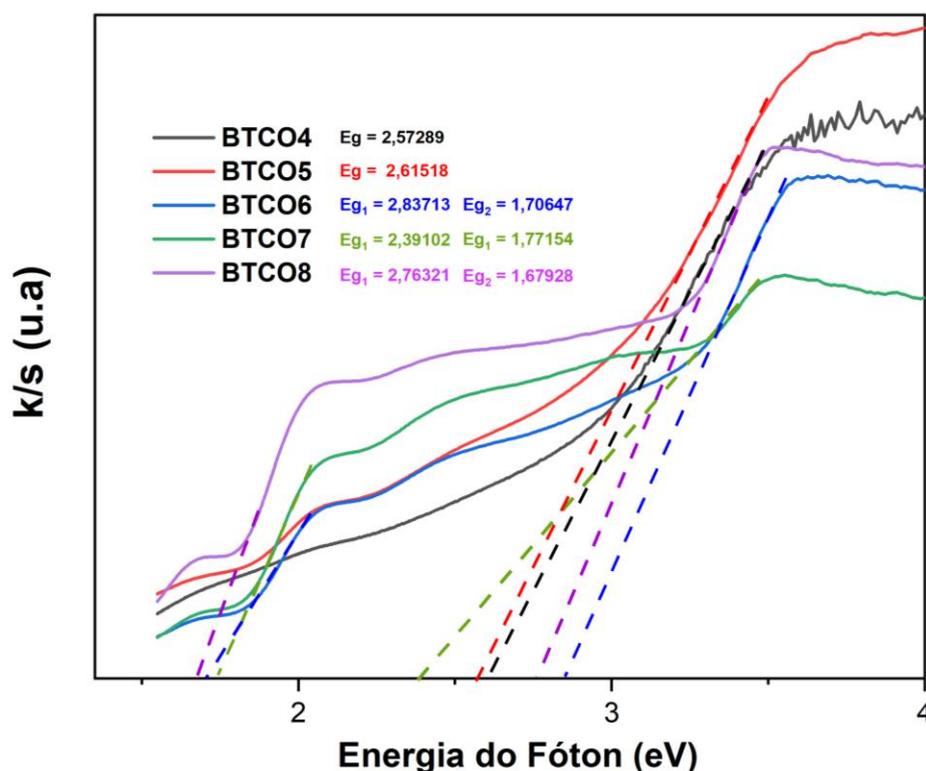


Figura 26: Espectros de reflectância difusa para obtenção de valores de *bandgap* dos materiais dopados com cobre nas temperaturas de 400°C a 800°C (BTMO4, BTMO5, BTMO6, BTMO7 e BTMO8)

5.1.2. Influência da adição de cobre e magnésio nos valores de *bandgap*

Uma das razões para a adição de dopantes na estrutura de um material é a melhora na absorção de luz devido à redução do intervalo de bandas de maneira adequada para absorção de energia luminosa visível (MARSCHALL; WANG, 2014; RAHAMAN; AKTHER HOSSAIN, 2018). Sendo assim, serão procedidas a análise e a comparação dos valores de *bandgap* dos materiais puros com os dopados, nas diferentes temperaturas de tratamento térmico.

As Figuras 27 (a) e (b) apresentam os gráficos para obtenção de *bandgap* das amostras puras e dopadas com Mg e Cu, tratadas termicamente a 400°C e 500°C. Os resultados apresentados nas Figuras 27 (a) e (b) mostram que para ambas temperaturas houve uma sutil mudança de *bandgap* com a adição de magnésio, enquanto a adição de cobre gerou considerável decréscimo no valor de *bandgap*, passando de 3,1 eV para 2,6 eV.

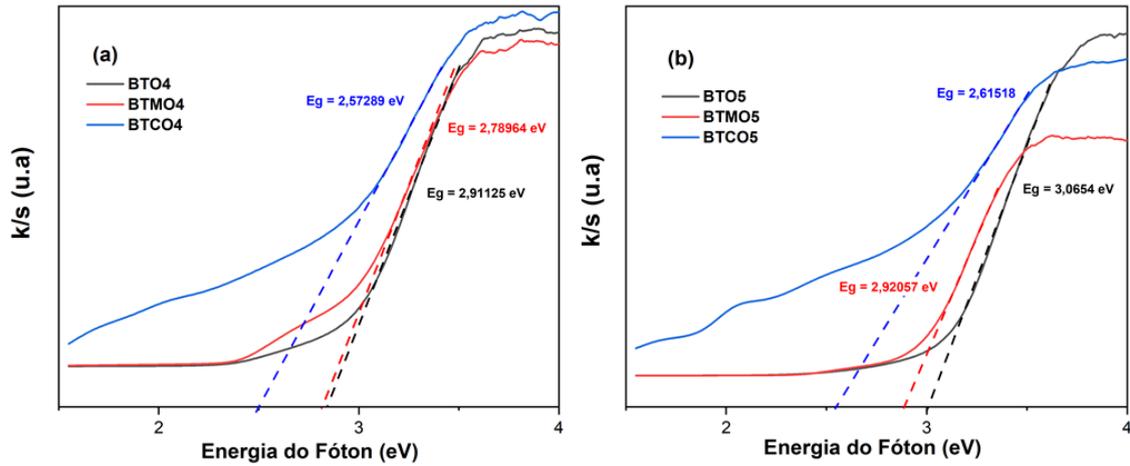


Figura 27: Espectros de reflectância difusa para obtenção de valores de *bandgap* dos materiais puros (BTO) e dopados com Mg (BTMO) e Cu (BTCO) tratados termicamente em (a) 400°C e (b) 500°C.

Para a amostra tratada termicamente a 600°C, o espectro de reflectância difusa confirma que há sutil variação no *bandgap* com a adição de Mg, mas a adição de Cu gera duas bandas indicando o surgimento de *bandgap* secundário (Figura 28). Ao ampliar a curva de absorbância do BTCO no espectro UV (Figura 29), é possível identificar essas duas regiões em intervalos diferentes de comprimento de onda, e ao aplicar a Equação 6 nos valores de *bandgap* estimados no gráfico da Figura 28, verifica-se que somente o *bandgap* primário está dentro da região do visível. Portanto, a adição do Cu na estrutura de titanato de bismuto diminuiu o *bandgap* de interesse de 3,1 eV para 2,8 eV.

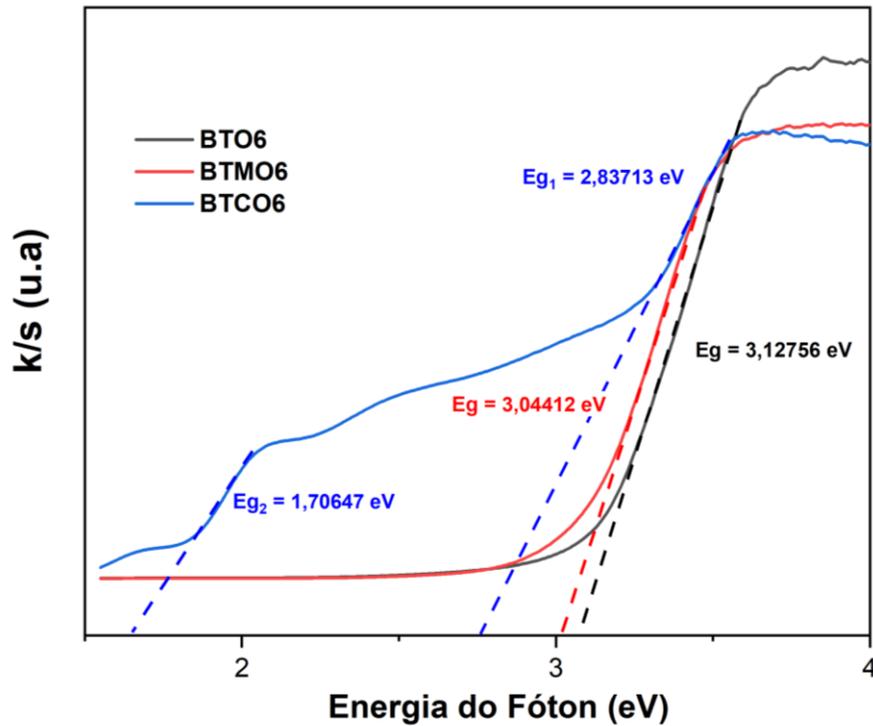


Figura 28: Espectros de reflectância difusa para obtenção de valores de *bandgap* dos materiais puros (BTO6) e dopados com Mg (BTMO6) e Cu (BTCO6) tratados termicamente em 600°C.

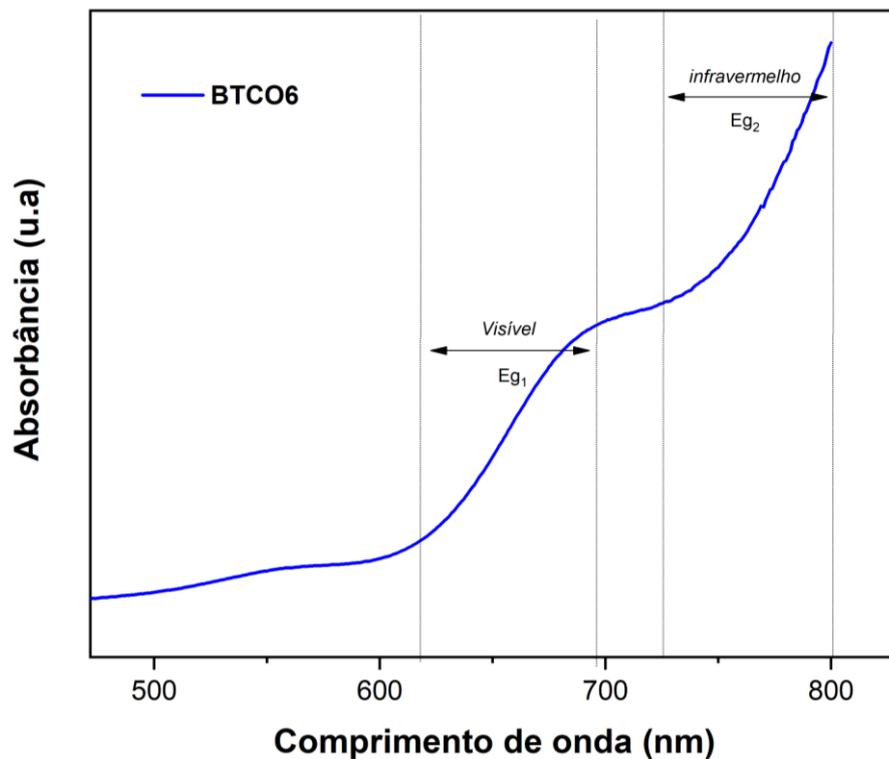


Figura 29: Espectro UV-vis ampliado de BTCO tratado em 600°C destacando as regiões visível e de infravermelho onde estão os *bandgaps* primários e secundários, respectivamente.

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (\text{Equação 6})$$

O mesmo efeito notado para as amostras tratadas termicamente a 600°C é observado para as amostras tratadas termicamente a 700°C e a 800°C, conforme mostra a Figura 30 (a) e (b), respectivamente. A adição de magnésio modifica sutilmente os valores de *bandgap*, enquanto o cobre causa surgimento de *bandgap* secundário dentro da região do infravermelho (Figura 31). O *bandgap* de BTCO na região visível, no entanto, se apresenta menor em comparação ao material puro. Há, portanto, uma diminuição de energia de *bandgap* ao se adicionar Cu na estrutura de titanatos de bismuto tratados termicamente a 700°C e a 800°C.

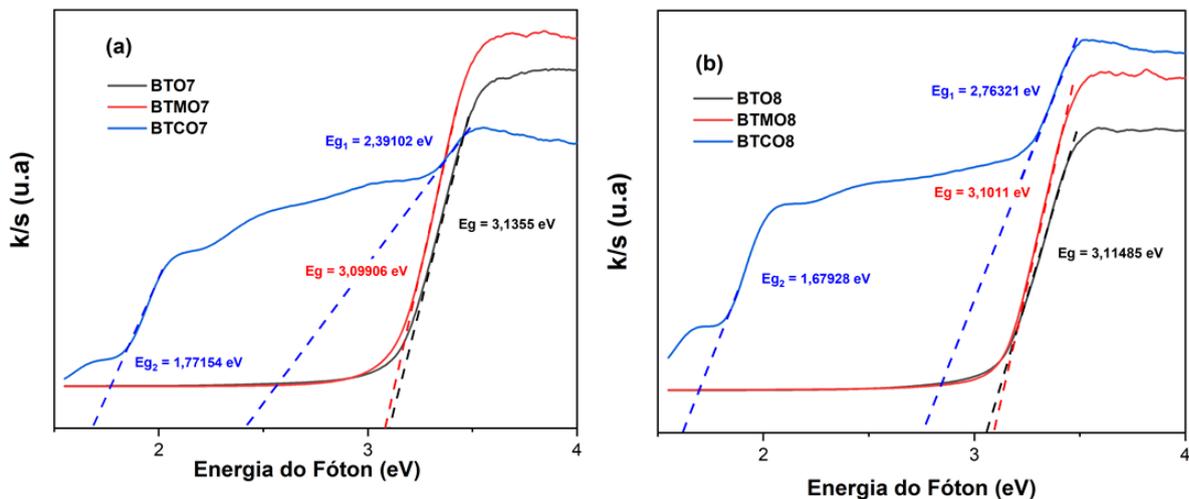


Figura 30: Espectros de reflectância difusa para obtenção de valores de *bandgap* dos materiais puros (BTO) e dopados com Mg (BTMO) e Cu (BTCO) tratados termicamente em (a) 700°C e (b) 800°C.

A Tabela 6 apresenta os valores de energia de *bandgap* para todas as amostras investigadas, puras e dopadas. É possível concluir, a partir da análise dos gráficos (Figuras 24 a 31) e dos valores obtidos, que a adição de Mg ao titanato de bismuto na concentração adotada não causou variação significativa no *bandgap* do material. A adição de Cu, por sua vez, causou o surgimento de *bandgaps* secundários a partir de 600°C. Esses *bandgaps* surgem porque a inserção do Cu na estrutura causa distorções na rede cristalina da perovskita e gera o que se denomina de defeitos estruturais. O *bandgap* secundário costuma ocorrer em uma energia de 1,4 eV a 2,0 eV, o que está de acordo com os valores obtidos por estimativa nos gráficos de reflectância difusa e por aplicação da Equação 6. Além disso, as amostras dopadas com Cu

apresentaram coloração mais escura que as demais em todas as temperaturas de tratamento térmico (Figura 32), o que é um indicativo para maior absorção de luz quando comparada às demais (LUZIA; CASTRO, 2018).

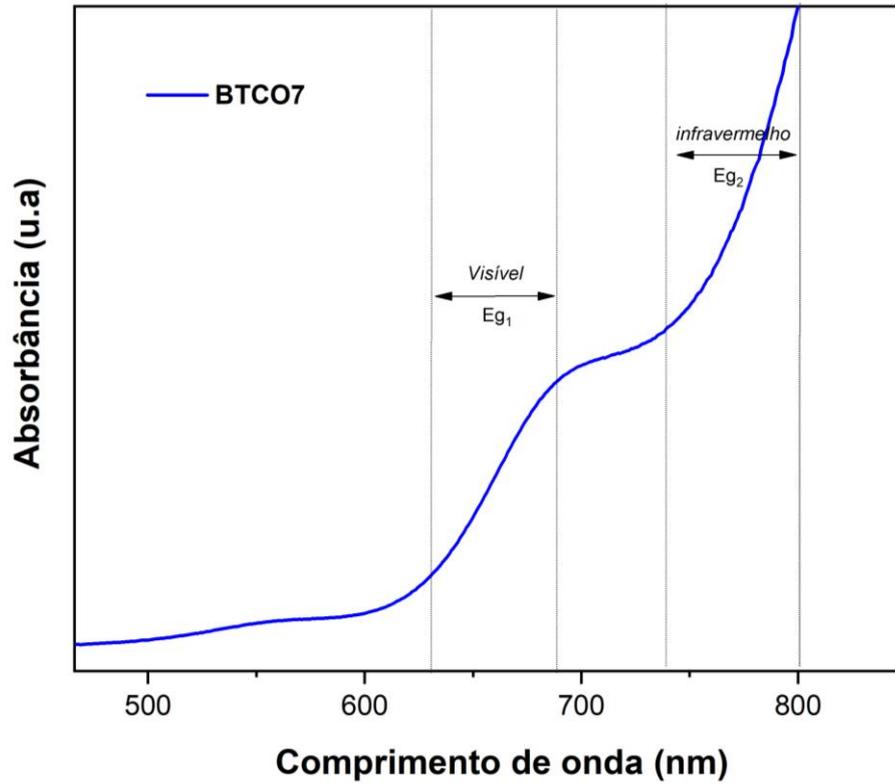


Figura 31: Espectro UV-vis ampliado de BTCO tratado em 700°C destacando as regiões visível e de infravermelho onde estão os *bandgaps* primários e secundários, respectivamente.

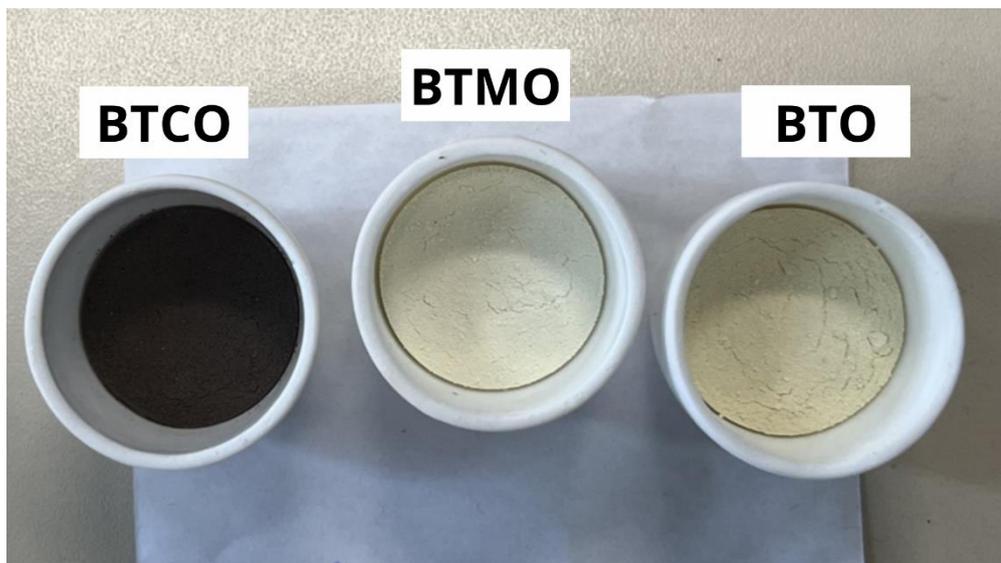


Figura 32: Coloração das amostras de pó de titanato de bismuto dopado com cobre (BTCO), dopado com magnésio (BTMO) e puro (BTO).

Tabela 6: Valores de energia *bandgap* para os materiais puros e dopados, tratados termicamente a 400°C, 500, 600, 700 e 800°C.

| Material | Eg (eV) | | | | |
|-------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | 400°C | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C |
| BTO | 2.91 | 3.07 | 3.13 | 3.13 | 3.11 |
| BTMO | 2.79 | 2.92 | 3.04 | 3.10 | 3.10 |
| BTCO | 2.57 | 2.61 | 2.84 | 2.39 | 2.76 |

A Tabela 7 apresenta parâmetros de síntese adotados e valores de energia de *bandgap* obtidos para titanatos de bismuto puro e dopados com carbono (C), ferro (Fe) e óxido de grafeno (GO) em trabalhos anteriores. É possível perceber que os BTOs puros sintetizados neste trabalho, nas temperaturas de 400°C a 600°C, apresentaram energias de *bandgap* semelhantes ou até mesmo inferiores aos BTOs puros e tratados em 700°C dos trabalhos referenciados na Tabela 7. Além disso, o material dopado com C e tratado a 700°C por 3h indicado na Tabela 7 apresentou *bandgap* de 2,76 eV, enquanto o BTO dopado com Cu e tratado em temperaturas de 400°C e 500°C apresentou os valores de 2,57 eV e 2,61 eV, respectivamente (Tabela 6). Ao comparar os dados da Tabela 7 com os da Tabela 6, nota-se, portanto, que o presente trabalho obteve para titanato de bismuto puro e dopado valores de energia de *bandgap* 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.

Tabela 7: Parâmetros de síntese e valores de energia de *bandgap* obtidos para BTOs encontrados na literatura.

| Método de Síntese | Parâmetros de Tratamento Térmico | BTO | <i>Bandgap</i> (eV) | Referência |
|-------------------|----------------------------------|--------|---------------------|------------------------------------|
| Método Pechini | 700°C por 3h | Puro | 3,10 | (HARINI <i>et al.</i> , 2019) |
| Hidrotérmico | 700°C por 2h | Puro | 2,96 | (GANESHKUMAR <i>et al.</i> , 2022) |
| Coprecipitação | 200°C por 8h | Puro | 3,25 | (GAHLAWAT <i>et al.</i> , 2023) |
| Método Pechini | 700°C por 3h | BTO-C | 2,76 | (HARINI <i>et al.</i> , 2019) |
| Sol-Gel | 600°C por 2h | BTO-Fe | 2,40 | (RAGSDALE, 2016) |
| Hidrotérmico | 700°C por 2h | BTO-GO | 2,78 | (SIVARAJ <i>et al.</i> , 2021) |

Os resultados de energia de *bandgap* obtidos para os materiais sintetizados neste trabalho (Tabela 6) também foram comparados aos obtidos para TiO₂ em trabalhos anteriores (Tabela 8), visto que atualmente TiO₂ é o material referência em aplicações fotocatalíticas em função do bom conjunto de suas propriedades. É comum que TiO₂ puro apresente valor de energia de *bandgap* em torno de 3,2 eV, ligeiramente superior à do BTO puro sintetizado neste trabalho. Os elementos nitrogênio, tálio, magnésio e fósforo são alguns dos diferentes dopantes já explorados na dopagem do TiO₂. Para os trabalhos avaliados e reportados na Tabela 8, todos os valores de energia de *bandgap* obtidos através da dopagem de TiO₂ com estes elementos são maiores que os valores obtidos para os catalisadores produzidos no presente trabalho, evidenciando que os BTOs obtidos são candidatos promissores para aplicações voltadas para produção de H₂.

Tabela 8: Parâmetros de síntese e valores de energia de *bandgap* para o material de referência TiO₂ dopados com N, Tl, Mg e P.

| Rota de síntese | Parâmetros de Tratamento térmico | TiO ₂ | Bandgap (eV) | Referência |
|------------------------|----------------------------------|----------------------|--------------|----------------------------------|
| Sol-gel | 500 por 2h | TiO ₂ -N | 3,29 | (KAREN; BORGES, 2015) |
| Eletrofição em solução | 500 por 5h | TiO ₂ -Tl | 2,93 | (MORSHEDY <i>et al.</i> , 2024) |
| Sol-Gel | 450 por 2h | TiO ₂ -Mg | 3,09 | (SHIVARAJU <i>et al.</i> , 2017) |
| Precipitação | 450 por 30min | TiO ₂ -P | 3,10 | (SADDIQUE <i>et al.</i> , 2024) |

5.2. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

A avaliação das propriedades fotocatalíticas dos materiais sintetizados foi realizada pelo emprego destes na produção de H₂ pelo processo *water splitting* sob radiação luminosa. Os materiais de BTO, sem e com *doping* de Cu e Mg, tratados termicamente a 500°C, a 600°C e a 700°C, foram avaliados sob 2 critérios: (i) a avaliação da influência da temperatura na produção de H₂ e (ii) avaliação do efeito de dopagem na produção de H₂.

5.2.1. Influência da temperatura de tratamento térmico na produção de H₂

A Figura 33 mostra a evolução de H₂ para BTO puro tratados termicamente a 500, 600 e 700°C. É possível notar que os materiais tratados em 500°C praticamente não produziram H₂. Em temperaturas superiores, a produção ocorre, ainda que seja com baixas taxas. Em 600°C, o BTO apresentou a maior produção ao longo das 4 horas de análise, concluindo com o dobro de rendimento obtido em 700°C. As duas amostras iniciaram produção de H₂ após 30 minutos de incidência de fonte luminosa.

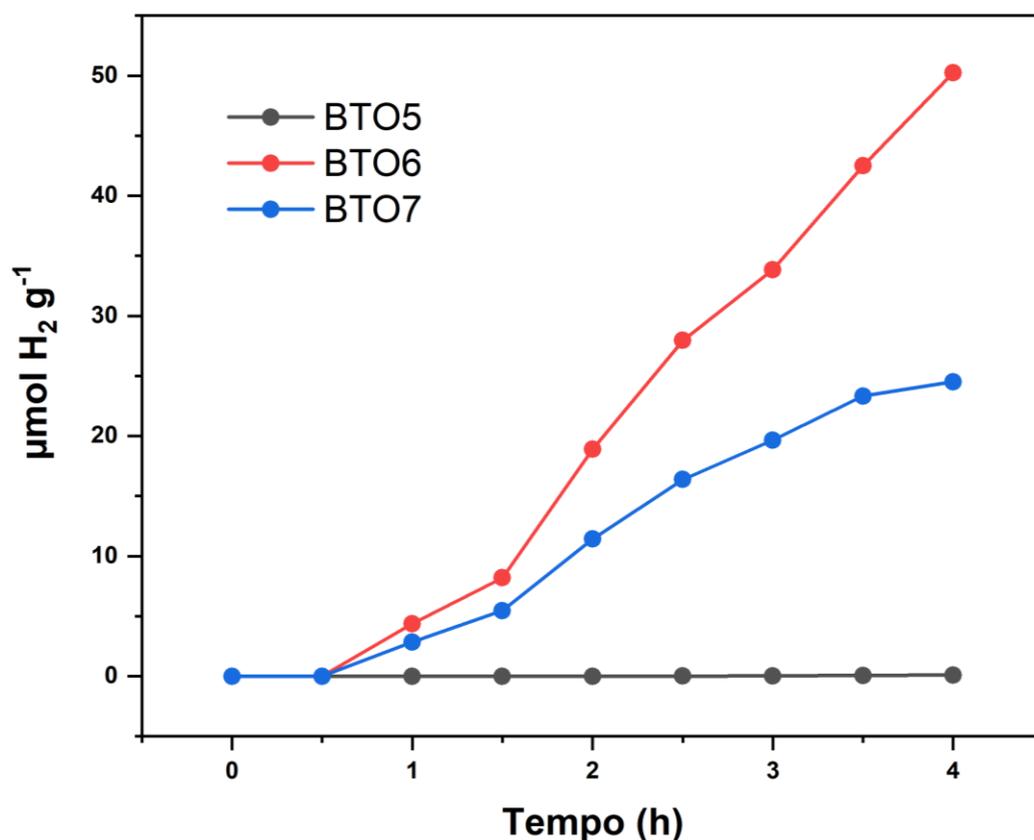


Figura 33: Produção de H₂ utilizando como catalisador o titanato de bismuto puro e tratado em 500°C (BTO5), 600°C (BTO6) e 700°C (BTO7) ao longo de 4 horas.

Para os titanatos de bismuto dopados com Mg (BTMO) (Figura 34), também não há indícios de produção de H₂ com as amostras tratadas em 500°C. Em temperaturas superiores, a produção é identificada, no entanto ainda se apresenta muito baixa, atingindo seu maior valor em 2,83 µmol/g em BTMO6. Assim como ocorreu para os BTOs sem *doping*, a amostra com melhor aplicação foi aquela tratada em 600°C, que registrou rendimento dobrado em comparação à amostra tratada em 700°C após 4 horas de reação.

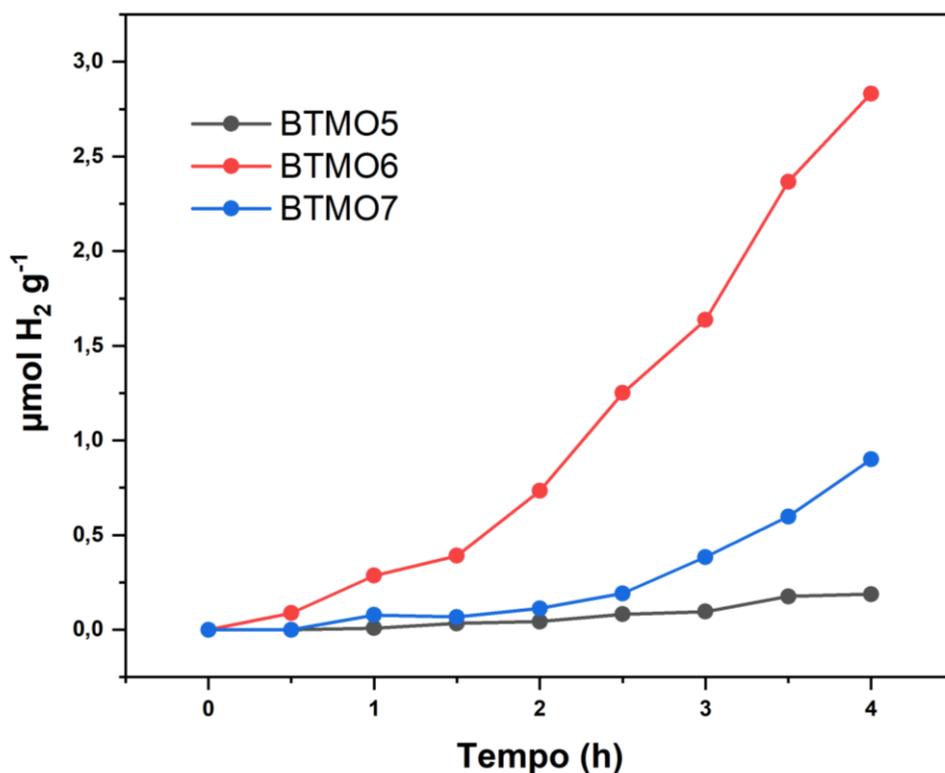


Figura 34: Produção de H₂ utilizando como catalisador o titanato de bismuto dopado com magnésio e tratado em 500°C (BTMO5), 600°C (BTMO6) e 700°C (BTMO7) ao longo de 4 horas

A Figura 35 mostra a produção de gás H₂ para os titanatos de bismuto dopados com Cu (BTCO) ao longo de 4 horas de reação. Neste caso, a produção do gás parece aumentar com o aumento da temperatura de tratamento térmico ao qual a amostra foi submetida. Assim como ocorreu nos materiais puros e dopados com Mg, os materiais tratados em 500°C praticamente não produziram H₂. A amostra BTCO7, no entanto, apresentou alta taxa de produção a partir de 1 hora e meia de processo reacional, atingindo rendimento de 109,4 µmol/g ao final da reação. A amostra tratada termicamente em 600°C, BTCO6, por sua vez, foi ativa para produção do gás apenas após 2 horas de incidência de luz, tendo rendimento final inferior ao demonstrado pela BTCO7, cerca de 16,10 µmol/g.

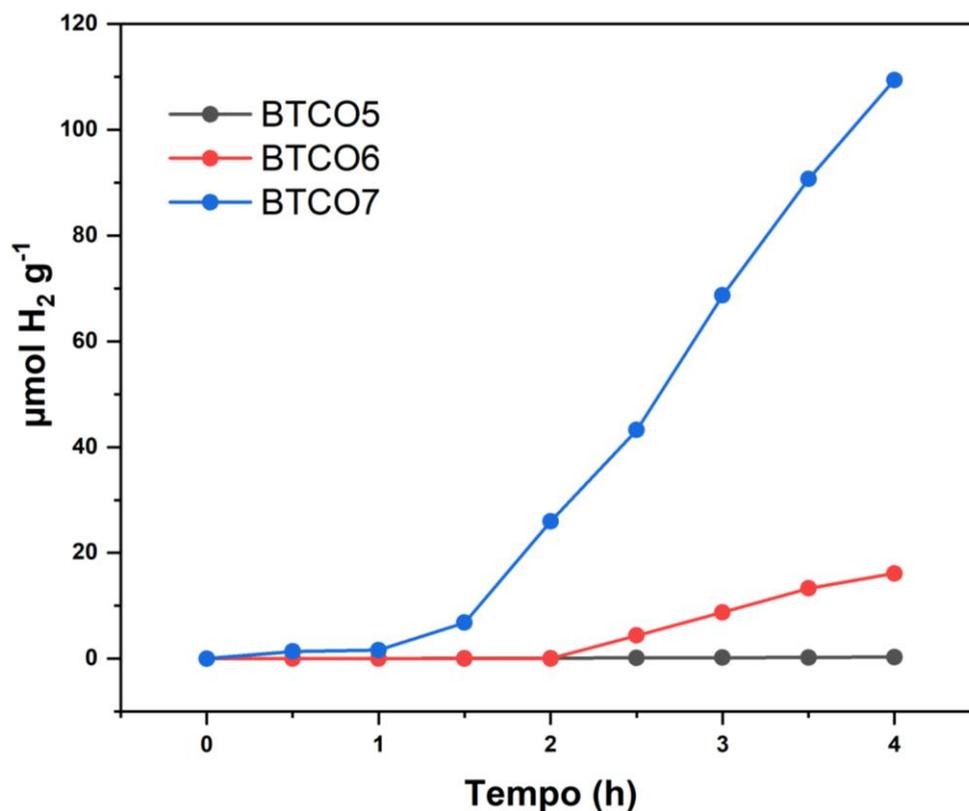


Figura 35: Produção de H₂ utilizando como catalisador o titanato de bismuto dopado com cobre e tratado em 500°C (BTCO5), 600°C (BTCO6) e 700°C (BTCO7) ao longo de 4 horas

Os resultados apresentados nas Figuras 33, 34 e 35 sugerem que não há produção de gás H₂ significativa nas reações que utilizaram as amostras pura e dopadas tratadas termicamente a 500°C. Além disso, o aumento da temperatura de tratamento térmico causa aumento de produção de H₂, mas não de forma necessariamente linear. Isso porque tanto para os materiais puros como para os dopados com Mg as amostras com melhor desempenho foram aquelas tratadas em 600°C. Isso indicaria que além da cristalinidade há outros fatores que influenciam na aplicação do material como catalisador. Neste caso, tanto BTO quanto BTMO apresentam valores semelhantes para energia de *bandgap* nas duas temperaturas de tratamento térmico, assim como morfologias similares. No entanto, os valores para área superficial das amostras tratadas termicamente a 600°C são maiores do que para as amostras tratadas termicamente a 700°C (Tabela 5), e isso pode ter sido responsável pelo melhor desempenho dos materiais tratados termicamente a 600°C enquanto fotocatalisadores, porque nestas amostras haveria maior quantidade de sítios ativos.

5.2.2. Influência da adição dos dopantes na produção de H₂

A Figura 36 mostra a evolução de H₂ para as amostras puras e dopadas tratadas em

500°C. Como mencionado anteriormente, todas as amostras apresentaram baixo rendimento na produção de gás ao longo das 4 horas de análise, sendo a amostra BTCO5 a que produziu a maior quantidade entre as demais nessa temperatura (0,29 $\mu\text{mol/g}$). Esse resultado está em consonância com os valores obtidos para as energias de *bandgap* (Tabela 6) e de área superficial (Tabela 5) para as amostras tratadas termicamente a 500°C: embora os valores sejam muito próximos, nessa temperatura o material dopado com Cu é o que apresentou menor valor de energia de *bandgap* (2,61 eV) e maior valor de área superficial, que são duas características que contribuem para que a atividade fotocatalítica seja favorecida. Em relação ao material dopado com Mg, este apresentou produção de H₂ ligeiramente maior do que a observada quando o material puro foi utilizado, e isso se deve provavelmente a uma sutil diferença morfológica, já que tanto o valor de energia de *bandgap* quanto de área superficial são muito semelhantes. O baixo valor de rendimento dos materiais nessa temperatura pode ser devido à baixa cristalinidade do material. Materiais menos cristalinos podem ter uma maior taxa de recombinação dos pares elétron-buraco, o que afeta diretamente no rendimento como catalisador (DOS SANTOS, 2017; KÉRI *et al.*, 2021).

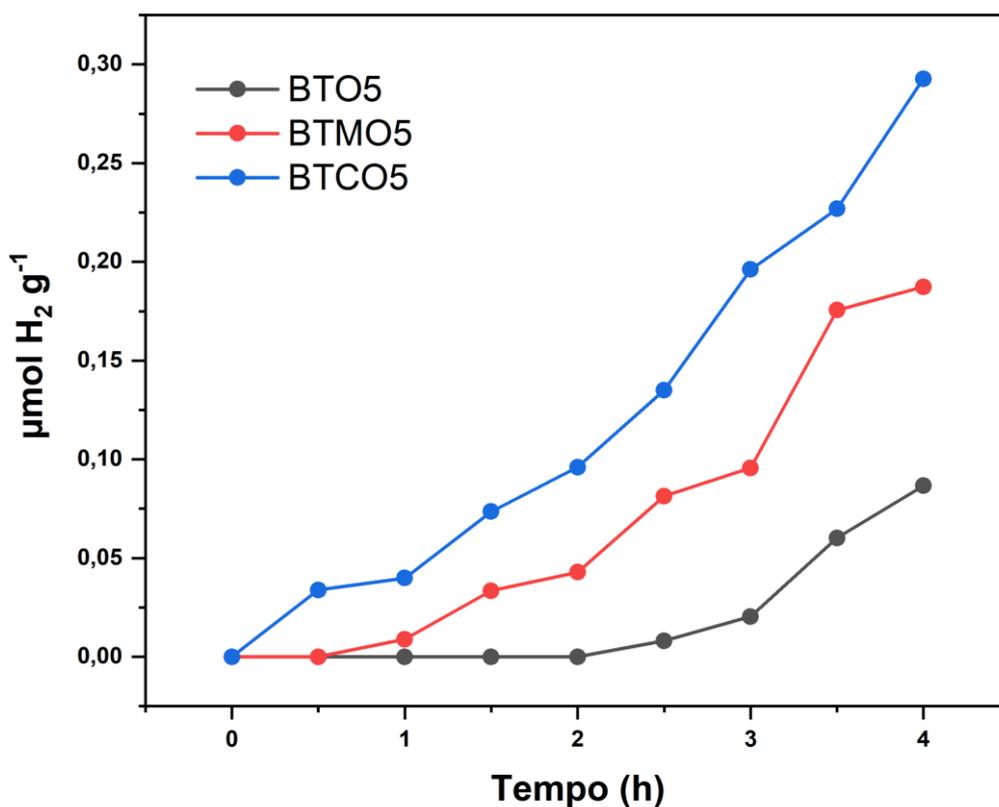


Figura 36: Produção de H₂ utilizando catalisador de titanato de bismuto tratado em 500°C, puro (BTO5) e dopado com magnésio (BTMO5) e cobre (BTCO5).

Para os materiais tratados em 600°C, o melhor desempenho como catalisador foi designado ao titanato de bismuto puro (BTO6), como pode ser observado na Figura 37, que apresenta as curvas de produção fotocatalítica de H₂ em função do tempo de reação para todos os materiais tratados nessa temperatura. É notável que a adição de Mg e Cu na estrutura de titanato de bismuto não favoreceu a produção do gás significativamente. Isso se deve, provavelmente, à diminuição significativa de área superficial que os materiais dopados apresentaram com a adição de Mg e Cu na estrutura cristalina do material, provavelmente em consequência de uma eventual diminuição da quantidade de sítios ativos, o que teria concorrido para uma menor atividade fotocatalítica.

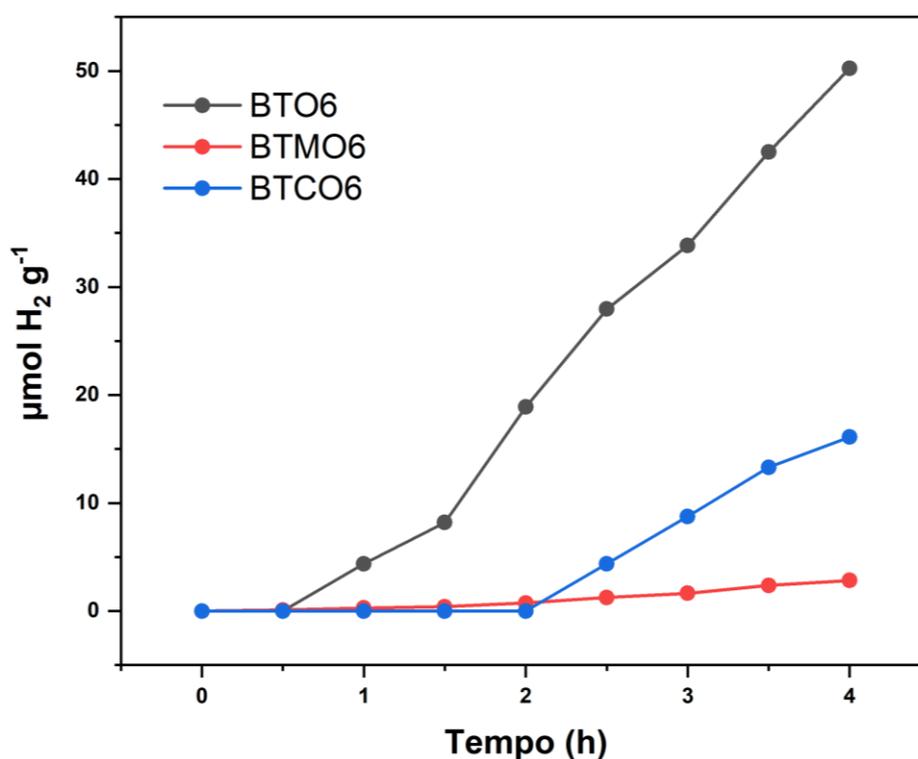


Figura 37: Produção de H₂ utilizando catalisador de titanato de bismuto tratado em 600°C, puro (BTO6) e dopado com magnésio (BTMO6) e cobre (BTCO6).

A Figura 38 mostra o rendimento de produção de H₂ para todas as amostras tratadas em 700°C. A adição do Mg, assim como ocorreu em 600°C, não favoreceu o rendimento da produção do gás com o uso das amostras dopadas com este elemento. Novamente, há uma discrepância nos valores de área superficial de BTO e BTMO em 700°C, que justifica essa queda de rendimento (Tabela 5). No entanto, a adição de Cu na estrutura cristalina de titanato de bismuto melhorou consideravelmente a produção do gás, passando de 24,5 µmol/g quando BTO foi utilizado para 109,4 µmol/g após o uso de BTCO nas reações fotocatalíticas.

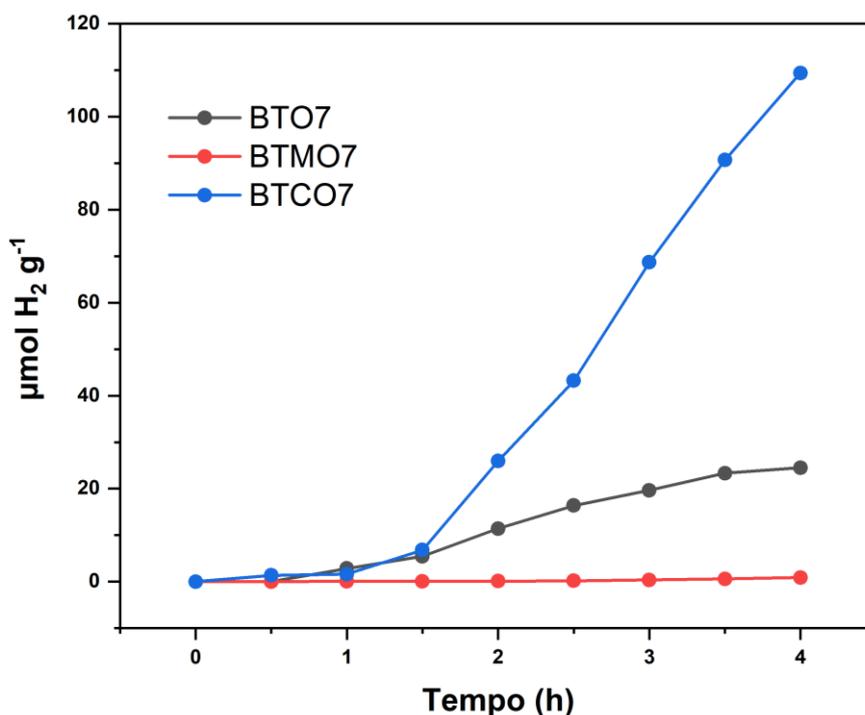


Figura 38: Produção de H₂ utilizando catalisador de titanato de bismuto tratado em 700°C, puro (BTO7) e dopado com magnésio (BTMO7) e cobre (BTCO7).

O rendimento superior para produção de H₂ com o uso da amostra BTCO7 nas reações fotocatalíticas pode ser justificado pela diminuição da energia de *bandgap* do material dopado quando comparado com os demais catalisadores tratados na mesma temperatura de tratamento térmico (Tabela 6). Além disso, o aspecto morfológico dos pós tratados nessa temperatura deixa mais evidente o processo de sinterização das partículas, que também pode contribuir na eficiência fotocatalítica (Figuras 18-22). É possível inferir, portanto, que a adição de Cu às amostras de titanato de bismuto nesta condição de tratamento térmico gerou defeitos estruturais que contribuíram significativamente com as características eletrônicas do material, fazendo com que elas se sobressaíam em relação às outras, e gerando maior rendimento na produção de H₂.

De modo geral, a adição dos dopantes influenciou de maneira diferente em cada temperatura de tratamento térmico. Em 500°C, com os materiais semicristalinos, a adição de Mg e Cu melhorou o rendimento dos catalisadores dopados de maneira discreta quanto à produção de H₂. As temperaturas de tratamento térmico 600°C e 700°C resultaram apenas para o BTO dopado com Cu em uma melhora significativa no desempenho como catalisador na produção de H₂.

A Figura 39 apresenta as taxas médias de produção do gás para todos os materiais investigados após tratamento térmico em 500, 600 e 700°C. De acordo com o apresentado na

Figura 39, fica evidente que a dopagem com Cu tratado termicamente em 600°C tornou o material mais eficiente que o material puro tratado em 700°C. Ou seja: é possível obter um melhor rendimento fotocatalítico em temperaturas inferiores a 700°C por *doping* do BTO com Cu. A taxa de produção de H₂ para o BTCO6 não é tão inferior à do material puro nessa mesma temperatura, o que sugere que esse resultado talvez possa ser revertido com um melhor manuseio das propriedades do material.

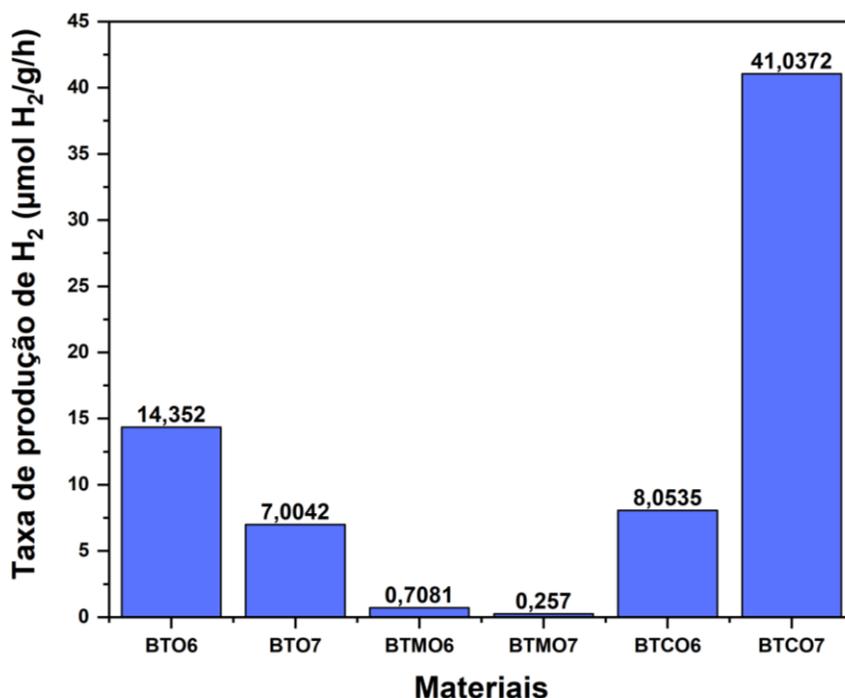


Figura 39: Diagrama de barras mostrando a eficiência dos materiais tratados em 600°C e 700°C na produção de H₂

Merka *et al.* (2014) aplicaram titanato de bismuto puro na produção de H₂ com a utilização de platina como cocatalisador, e ainda assim o material se apresentou praticamente inativo. Em contrapartida, as perovskitas de titanato de bismuto dopadas com Cu aqui relatadas apresentaram alta eficiência sem a necessidade de utilizar cocatalisadores como recurso, o que configura uma vantagem. Além disso, considerando que a concentração do dopante pode influenciar no rendimento, e que no presente trabalho analisou-se apenas uma concentração, a dopagem com Cu em maior quantidade ou com a utilização de um cocatalisador pode vir a tornar a atividade fotocatalítica do BTCO superior para todas as temperaturas de tratamento térmico (MANZINI DE OLIVEIRA, 2015; SUN *et al.*, 2022). Ademais, a análise da produção de H₂ nas temperaturas de 600°C e 700°C pôde comprovar que um bom catalisador deve apresentar equilíbrio de diferentes propriedades, e que não é possível chegar a conclusões

definitivas analisando apenas uma característica. Neste caso, o material com melhor equilíbrio de cristalinidade, morfologia e estrutura eletrônica foi o BTCO7.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- O Método do Citrato Amorfo Modificado é uma rota simples, permitindo a obtenção de titanato de bismuto na fase perovskita sem presença de contaminantes, e com a adição efetiva e controlada de dopantes;
- Foi possível, através da rota e dos parâmetros de síntese adotados, obter titanato de bismuto na fase desejada com alto grau de cristalinidade após tratamento térmico em temperaturas abaixo de 700°C, diferentemente de outros meios de síntese;
- A estabilidade dos pós sintetizados é obtida a partir de 500°C, indicando a possibilidade de diminuição efetiva de temperatura de tratamento térmico necessária para obtenção do material cristalizado;
- A dopagem do material foi efetiva nas condições empregadas;
- Tanto BTOs sem ou os dopados com Cu apresentaram sistemas cristalinos ortorrômbico, monoclinico e tetragonal, o que influenciou nos valores de tamanho de cristalito. BTO dopado com Mg apresentou unicamente o sistema ortorrômbico, com valores de tamanho de cristalito maiores após tratamentos térmicos em temperaturas mais elevadas, evidenciando o aumento de cristalinidade com o aumento de temperatura de tratamento térmico;
- Tanto em BTO puro, quanto nos dopados, a morfologia encontrada foi de partículas aglomeradas em formato de placas, que foram substituídas por aglomerados em formatos irregulares e partículas mais sinterizadas com o aumento de temperatura. Os materiais dopados com Cu apresentaram partículas mais densificadas que os materiais puros e dopados com Mg. Após tratamentos térmicos nas temperaturas de 600°C e 700°C, foi possível perceber esse efeito de maneira mais evidente através das análises por MET.
- A adição de Mg no titanato de bismuto não causou uma variação significativa no *bandgap* do material. A adição de cobre, no entanto, causou diminuição dos valores e o surgimento de *bandgaps* secundários. Os *bandgaps* secundários estão dentro da região de infravermelho do espectro de luz, sendo assim, somente o *bandgap* primário destes catalisadores é de interesse para este trabalho. Além disso, as amostras dopadas com Cu apresentaram coloração escura, indicando sua maior absorção de luz. A dopagem que causou maior diminuição de *bandgap* foi feita com Cu nos materiais tratados termicamente em 700°C;

- A produção de gás H₂ mostrou-se baixa com a utilização de todos os materiais tratados termicamente em 500°C, quando comparada aos tratados em temperaturas superiores.
- A adição de dopantes influenciou de maneira diferente a atividade fotocatalítica do BTO, variando seu efeito conforme a temperatura de tratamento térmico aplicada durante sua síntese. As amostras dopadas com Cu e tratadas termicamente a 700°C apresentaram melhor desempenho na produção de H₂, pois sua produção foi significativamente maior do que as demais;
- O equilíbrio das propriedades dos BTOs sintetizados mostrou-se determinante na sua aplicabilidade como fotocatalisadores. Propriedades como área superficial, cristalinidade, e o *bandgap* influenciaram no seu conjunto o desempenho dos materiais investigados, em particular neste trabalho, quando empregados na produção H₂ por *water splitting*.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, é possível sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Avaliar os efeitos de diferentes concentrações de cobre na estrutura do titanato de bismuto;
- Aplicar os materiais dopados com cobre em outras atividades fotocatalíticas, como em fotodegradação de moléculas;
- Estudar a cinética das reações para compreender o processo de sinterização nesses materiais e a influência desse processo em aplicações fotocatalíticas;
- Verificar a influência da utilização de cocatalisadores na eficiência dos processos fotocatalíticos, utilizando titanato de bismuto puro e dopado com cobre;
- Explorar outros elementos como dopantes pelo Método do Citrato Amorfo modificado, e comparar seus resultados aos obtidos para titanato de bismuto dopado com cobre e magnésio;

8. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A. P. **Síntese e Caracterização de catalisadores à base de titanato de bismuto via rota OPM com potencial para aplicação em fotocatalise e produção de hidrogênio.**

Trabalho de Graduação—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.

AMBRIZ-VARGAS, F. *et al.* Point defect chemistry of donor-doped bismuth titanate ceramic. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 3, p. 2763–2771, 15 fev. 2019.

AMIKA *et al.* Facile Synthesis of CdS Doped Bismuth Titanate Perovskites: A Cocatalyst-Free Promising Photocatalyst for Hydrogen Generation. **Chemistry Africa**, v. 6, n. 6, p. 3109–3117, 1 dez. 2023.

ARON WALSH *et al.* Electronic structure of the α and δ phases of Bi_2O_3 : A combined ab initio and x-ray spectroscopy study. **Phys. Rev. B**, 2006.

BADGE, S. K.; DESHPANDE, A. V. Effect of pressure of pelletization on dielectric properties of Bismuth Titanate prepared by sol-gel synthesis. **Advanced Powder Technology**, v. 29, n. 3, p. 555–562, 1 mar. 2018.

BAHAR, H.; MOORHOUSE, J. **Renewable Energy Market Update - Outlook for 2021 and 2022.** New York: [s.n.]. Disponível em: <www.iea.org>. Acesso em: 27 abr. 2024.

BALZER, R. *et al.* Estudo da dependência do crescimento de grãos pela influência da temperatura para sistema $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$. 26 set. 2007.

BHUYAN, A.; AHMARUZZAMAN, MD. Recent advances in MOF-5-based photocatalysts for efficient degradation of toxic organic dyes in aqueous medium. **Next Sustainability**, v. 3, p. 100016, 2024.

CALLISTER, W. JR. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução.** 10^o ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2020.

CAMPOS GUAGLIANONI, W. **Nanoarquiteturas de Nanotubos de Carbono e Nanotubos de TiO₂ Dopados com Cobalto: Síntese, Caracterização Microestrutural e de Propriedades Fotoeletroquímicas para Aplicação na Produção de H₂ por *Water Splitting***. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

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.

CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. **Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants**. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, out. 2005.

CHEN, S. *et al.* Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts g-C₃N₄-WO₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, p. 564–573, 5 maio 2014.

COMPARELLI, R. *et al.* UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 60, n. 1–2, p. 1–11, 1 set. 2005.

COŞKUNER FILIZ, B.; KANTÜRK FIGEN, A. Photo-enhanced catalytic hydrogen production from ammonia borane dehydrogenation over cobalt doped n-type semiconductors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 60, p. 22954–22966, 15 jul. 2023.

COSTA, A. C. F. M. *et al.* Avaliação do tamanho de partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 1–19, 2007.

COTTON, A. F. ; W. G. ; M. C. & B. M. **Advanced Inorganic Chemistry**. 3. ed. New York: Interscience Publishers, 1999. v. 3

CRAIG A., G.; OOMMAN K., V.; SUDHIR, R. **Light, Water, Hydrogen The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis**. 2008^a ed. New York: Springer, 2007.

DASHORA, A. *et al.* Formation of an intermediate band in the energy gap of TiO₂ by Cu-N-codoping: First principles study and experimental evidence. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 125, p. 120–126, 2014.

DA SILVA, W. **Síntese, Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Catalisadores Nanoestruturados de TiO₂ Dopados com Metais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Porto Alegre - Rio Grande do Sul: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

DA SILVA, W. L. **Resíduos Industriais e Agro-industriais: uma abordagem ecotecnológica na produção de fotocatalisadores suportados**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Porto Alegre, RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

DE ANTONI, L. **Estudo de Nanopartículas de TiO₂ Dopado por Nitrogênio para Obtenção de Perovskitas SrTiO₃-N**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, abr. 2021.

DE OLIVEIRA, A. L. M. *et al.* Effect of the composition on the thermal behaviour of the SrSn_{1-x}Ti_xO₃ precursor prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, n. 2, p. 565–572, nov. 2013.

DEY, P. CH.; DAS, R. Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange dye on interaction with synthesized ligand free CdS nanocrystals under visible light illumination. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 231, 15 abr. 2020.

DO AMARAL, R. **Síntese e caracterização de fotocatalisadores nanoestruturados de TTNT e Ag₃PO₄ ativos no espectro visível**. Trabalho de Graduação—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

DOS SANTOS, L. M. **Síntese e Caracterização de TiO₂ com Modificações Superficiais para Aplicação em Fotocatálise Heterogênea**. Tese (Doutorado em Química) — Uberlândia : Universidade Federal de Uberlândia, 21 fev. 2017.

ELLER, M.; LACEY, Q.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, p. 309–325, 2008.

EL OUARDI, M. *et al.* Review of photoelectrochemical *water splitting*: From quantitative approaches to effect of sacrificial agents, oxygen vacancies, thermal and magnetic field on (photo)electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 51, p. 1044–1067, 2 jan. 2024.

ESPINDOLA, J. **Produção Fotocatalítica de Hidrogênio a partir de Soluções de Etanol em Água**. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) — Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

EVGENIDOU, E. *et al.* Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v. 124, n. 3–4, p. 156–162, 30 jun. 2007.

FANG, W.; SHANGGUAN, W. A review on bismuth-based composite oxides for photocatalytic hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 2, p. 895–912, 8 jan. 2019.

FARHANA JAAFAR, N. *et al.* Significant Effect of pH on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Using Semiconductor Catalysts. **Jurnal Teknologi**, v. 78, p. 2180–3722, 1 maio 2016.

FARHAN HANAFI, M.; SAPAWE, N. Electrogenated Zirconia (EGZrO₂) Nanoparticles as Recyclable Catalyst for Effective Photocatalytic Degradation of Phenol. **Materials Today Proceedings**, v. 19, 2019.

FARHAN HANAFI, M.; SAPAWE, N. An overview of recent developments on semiconductor catalyst synthesis and modification used in photocatalytic reaction. **Materials Today: Proceedings**, v. 31, p. A151–A157, 2020.

FENG YAO, W. *et al.* Photocatalytic property of bismuth titanate Bi₁₂TiO₂₀ crystals. **Applied**

Catalysis A: General, v. 243, p. 185–190, 2003.

FERREIRA, R. DA C. **Produção de Bi₄Ti₃O₁₂ Via Rota Sol-Gel Modificada**. Dissertação (Mestrado em Física)—São Cristovão: Universidade Federal de Sergipe, 2013.

FRANCATTO, P. **Reatividade de Nanopartículas de Dióxido de Titânio com Superfície Modificada por Grupos Peróxido**. Dissertação (Mestrado em Química) — São Carlos - SP: Universidade Federal de São Carlos, 2016.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 15 dez. 2008.

GADEA, C. *et al.* Stoichiometric control in Bi₄Ti₃O₁₂ synthesis by novel hybrid solid state reaction. **Materials Letters**, v. 221, p. 101–103, 15 jun. 2018.

GAHLAWAT, A. *et al.* Synthesis and characterization of Bismuth titanate perovskite materials for hydrogen production. **Materials Letters**, v. 342, 1 jul. 2023.

GAMAGE MCEVOY, J.; ZHANG, Z. Antimicrobial and photocatalytic disinfection mechanisms in silver-modified photocatalysts under dark and light conditions. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 19, n. 1, p. 62–75, 2014.

GANESHKUMAR, A. *et al.* Sunlight-irradiated bismuth titanate nanoparticles mediated degradation of methylene blue—Ecological perspectives. **Environmental Technology & Innovation**, v. 27, p. 102749, ago. 2022.

GARCIA, A. P. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas de TiO₂ de Alta Eficiência Fotocatalítica Obtidas pelo Método dos Peróxidos Oxidantes combinado com Tratamento Solvotermal Assistido por Microondas**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) —Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

GOUVÊA, D. Influência das energias de superfícies e interfaces na densificação durante a sinterização-um modelo geométrico. **Cerâmica**, v. 50, abr. 2004.

GUO, Y. *et al.* A simple and effective method for fabricating novel p-n heterojunction photocatalyst g-C₃N₄/Bi₄Ti₃O₁₂ and its photocatalytic performances. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p. 57–71, 5 set. 2016.

HAMDANI, I. R.; BHASKARWAR, A. N. Recent progress in material selection and device designs for photoelectrochemical water-splitting. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. October, p. 110503, 2020.

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.

HASSAN, I. U. *et al.* Advances in photochemical splitting of seawater over semiconductor nano-catalysts for hydrogen production: A critical review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 121, p. 1–14, 25 maio 2023.

HE, R. *et al.* Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 7, p. 989–1007, 2014.

JABALLAH, S. *et al.* Facile synthesis of Al–Mg co-doped ZnO nanoparticles and their high hydrogen sensing performances. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 58, p. 34268–34280, 27 nov. 2020.

JIN, S. *et al.* Revisiting magnesium oxide to boost hydrogen production via water-gas shift reaction: Mechanistic study to economic evaluation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 284, 5 maio 2021.

JÖERISSEN, L. SECONDARY BATTERIES – METAL-AIR SYSTEMS | Bifunctional Oxygen Electrodes. Em: GARCHE, J. (Ed.). **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**. Amsterdam: Elsevier, 2009. p. 356–371.

KARAMIAN, E.; SHARIFNIA, S. Enhanced visible light photocatalytic activity of BiFeO₃-ZnO p-n heterojunction for CO₂ reduction. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 238–239, p. 142–148, 1 dez. 2018.

KAREN, M. S.; BORGES, A. **Síntese, Otimização e Caracterização da Atividade Fotocatalítica de TiO₂ Dopado com Nitrogênio**. Tese (Doutorado em Química)—Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 17 jul. 2015.

KAVITHA, K.; SIVAKUMAR, A. Synthesis and characterisation of cerium doped bismuth titanate proficient UV shielding and NIR reflective reddish brown pigment by citrate autocombustion synthesis. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 136, 1 fev. 2022.

KÉRI, O. *et al.* Photocatalytic crystalline and amorphous TiO₂ nanotubes prepared by electrospinning and atomic layer deposition. **Molecules**, v. 26, n. 19, 1 out. 2021.

KIM, H. *et al.* Structure and optical properties of Bi₂S₃ and Bi₂O₃ nanostructures synthesized via thermal evaporation and thermal oxidation routes. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 151–156, 5 jan. 2013.

KRASNOV, A. G.; PISKAIKINA, M. M.; PIIR, I. V. Synthesis and properties of Sc- and Mg-doped bismuth titanates with the pyrochlore structure. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 86, n. 2, p. 205–212, 1 fev. 2016.

KUNA, E. *et al.* Semiconductor catalysts based on surface-modified nanomaterials (SMNs) for sensors. Em: GAWANDE, M. B.; MUSTANSAR HUSSAIN, C.; YAMAUCHI, Y. (Eds.). **Surface Modified Nanomaterials for Applications in Catalysis**. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2022. p. 197–222.

KURRA, S. *et al.* Enhancement of Photocatalytic Activity of Sodium Bismuth Titanate by Doping with Copper, Silver, and Tin Ions. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 645, n. 5, p. 529–536, 2019.

LAL, M.; SHARMA, P.; RAM, C. Synthesis and photocatalytic potential of Nd-doped TiO₂ under UV and solar light irradiation using a sol-gel ultrasonication method. **Results in**

Materials, v. 15, 1 set. 2022.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 19, p. 195503, abr. 2012.

LEE, S. GI.; LEE, S.; LEE, H.-I. Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN – as a hole scavenger. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, p. 173–181, 19 maio 2001.

LI, J. *et al.* Catalysis and Downsizing in Mg-based Hydrogen Storage Materials. **Catalysts**, v. 8, n. 2, 23 fev. 2018.

LI, M. *et al.* Perovskite oxide for emerging photo(electro)catalysis in energy and environment. **Environmental Research**, v. 205, 1 abr. 2022.

LIU, Y. *et al.* Effect of Mg doping on the hydrogen-sensing characteristics of ZnO thin films. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 160, n. 1, p. 266–270, 15 dez. 2011.

LONG, C.; DU, T.; REN, W. Significant ion conduction in Cu acceptor-substituted bismuth titanate polycrystalline ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 14, p. 5715–5729, 1 maio 2020.

LÓPEZ, C. R. *et al.* Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H₂ production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO₂ catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 312, p. 45–54, 1 nov. 2015.

LUO, J.; MAGGARD, P. A. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activities of SrTiO₃-Coated Fe₂O₃ and BiFeO₃. **Advanced Materials**, v. 18, n. 4, p. 514–517, 2006.

LUZIA, M.; CASTRO, H. **Propriedade fotocatalítica de SrSnO₃ e derivados: Eficiência na degradação de corantes, otimização nos parâmetros de reação e avaliação toxicológica.** Tese (Doutorado em Química)—João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, nov. 2018.

MACEDO. SOUTO, M. V. **Estudo de Métodos de Dopagem para Obtenção e Caracterização de Óxido e Carbetos de Nióbio com Cobre e sua Aplicação em Compósitos Sinterizados (Cu-NbC)**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)—Natal - RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, dez. 2017.

MACEDO, Z. S.; FERRARI, C. R.; HERNANDES, A. C. Self-propagation high-temperature synthesis of bismuth titanate. **Powder Technology**, v. 139, n. 2, p. 175–179, 14 jan. 2004.

MACHADO, G. J. **Otimização de Fotocatalisadores Nanoestruturados de TiO₂ + Au para Produção de H₂**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)—Porto Alegre, RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, jun. 2012.

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.

MANZINI DE OLIVEIRA, S. **Produção fotocatalítica de Hidrogênio utilizando catalisadores baseados no dióxido de titânio**. Dissertação (Mestrado em Química)—Uberlândia: Universidade Federal da Uberlândia, 2015.

MARSCHALL, R.; WANG, L. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 225, p. 111–135, 15 abr. 2014.

MARTÍN-GÓMEZ, J. *et al.* Influence of sacrificial agent on Cu photodeposition over TiO₂/MCH composites for photocatalytic hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 413–415, 15 mar. 2023.

MAYFIELD, C. L.; SUBRAMANIAN, V.; HUDA, M. N. Free energy dependence of pure phase iron doped bismuth titanate from first principles calculations. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 27, n. 31, 12 ago. 2015.

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.

MIAO, F.; TAO, B.; CHU, P. K. Synthesis, microstructure, and electronic band structure properties of nanocrystalline neodymium-doped bismuth titanate ferroelectric films fabricated by the sol-gel method. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 238–244, 2015.

MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Água e Ar. Caderno Temático, Volume 4.** Campinas, fev. 2005. Disponível em: <<https://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno4.pdf>>. Acesso em: 27 abr. 2024.

MORSHEDY, A. S. *et al.* Solar-powered commercial diesel fuel desulfurization: Exploring the factors affecting and recyclability of mesoporous Tl-doped TiO₂ nanofiber photocatalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 449, 10 abr. 2024.

MOURA, K. F. *et al.* Effect of Fe³⁺ doping in the photocatalytic properties of BaSnO₃ perovskite. **Materials Research**, v. 20, p. 317–324, 2017.

MOURE, C.; PEÑA, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, n. 4, p. 123–148, 1 dez. 2015.

MUCCILLO, E. N. S.; ROCHA, R. A.; MUCCILLO, R. Preparation of Gd₂O₃-doped ZrO₂ by polymeric precursor techniques. **Materials Letters**, v. 53, p. 353–358, 2002.

NACIRI, Y. *et al.* Recent Progress on the Enhancement of Photocatalytic Properties of BiPO₄ Using π -Conjugated Materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 280, 1 jun. 2020.

NACIRI, Y. *et al.* Recent advances of bismuth titanate based photocatalysts engineering for enhanced organic contaminates oxidation in water: A review. **Chemosphere**, v. 300, 1 ago. 2022.

NAVARRO-ROJERO, M. G. *et al.* Intermediate phases formation during the synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂ by solid state reaction. **Ceramics International**, v. 36, n. 4, p. 1319–1325, maio 2010.

NAVARRO YERGA, R. M. *et al.* Hydrogen Production from *Water Splitting* Using Photo-Semiconductor Catalysts. Em: GANDÍA, L. M.; ARZAMENDI, G.; DIÉGUEZ, P. M. (Eds.). **Renewable Hydrogen Technologies**. Amsterdam: Elsevier, 2013. p. 43–61.

NICHELE, V. *et al.* Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of Ni supported catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111–112, p. 225–232, 12 jan. 2012.

NI, M. *et al.* A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, p. 401–425, abr. 2007.

NOGUEIRA, A. E. **Síntese E Propriedades Fotocatalíticas Do Titanato De Bismuto Obtido Pela Rota Dos Complexos Oxidantes De Peróxido**. Tese (Doutorado em Química) — São Carlos : Universidade Federal de São Carlos, 2014.

NOGUEIRA, A. E. *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of bismuth titanate with different structures via oxidant peroxo method (OPM). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 415, p. 89–94, 2014.

OUYANG, L. *et al.* Magnesium-Based Hydrogen Storage Compounds: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 832, 15 ago. 2020.

PADMANABAN, A. *et al.* Catalytic activity of Bismuth Titanate. **Materials Today Proceedings**, v. 14, 2019.

PATTANAYAK, P. *et al.* Recent progress in perovskite transition metal oxide-based photocatalyst and photoelectrode materials for solar-driven *water splitting*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108429, out. 2022.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. Google Patents, 11 jul. 1967.

POOKMANEE, P.; PHANICHPHANT, S. Characterization of Bismuth Titanate Powders.

Advanced Materials and Processing, Advanced Materials Research. v. 26, p. 247–250, nov. 2007.

PRIMO, A.; GARCÍA, H. Solar Photocatalysis for Environment Remediation. Em: SUIB, S. L. (Ed.). **New and Future Developments in Catalysis**. Amsterdam: Elsevier, 2013. p. 145–165.

QUEIROZ SILVA, A. R. **Síntese e caracterização das perovskitas CaTiO_3 E $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Y}_y\text{TiO}_3$** . Dissertação (Mestrado e Engenharia de Materiais)—Imperatriz : Universidade Federal do Maranhão, 2016.

RAGSDALE, W. C. **Iron Modified Bismuth Titanate Pyrochlore Photocatalysts for Environmental Remediation and Solar Fuel Production**. Reno: University of Nevada, maio 2016.

RAHAMAN, M. Z.; AKTHER HOSSAIN, A. K. M. Effect of metal doping on the visible light absorption, electronic structure and mechanical properties of non-toxic metal halide CsGeCl_3 . **RSC Advances**, v. 8, n. 58, p. 33010–33018, 2018.

RIBEIRO, D. DE M. **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.

ROSSELER, O. *et al.* Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/ TiO_2 (anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion. **Journal of Catalysis**, v. 269, n. 1, p. 179–190, 1 jan. 2010.

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.

SERWAY, R. A.; JEWETT, J. W. **Physics for Scientists and Engineers**. 9. ed. Boston: Brooks/Cole, 2012. v. 9

SHIVARAJU, H. P. *et al.* Degradation of selected industrial dyes using Mg-doped TiO₂ 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.

SKOCAJ, M. *et al.* Titanium dioxide in our everyday life; Is it safe? **Radiology and Oncology**, v. 45, n. 4, p. 227 – 247, 2011.

SUBOHI, O. *et al.* Dielectric spectroscopy and ferroelectric properties of magnesium modified bismuth titanate ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 27–36, 2016.

SUBOHI, O.; KUMAR, G. S.; MALIK, M. M. Optical properties and preparation of Bismuth Titanate (Bi₁₂TiO₂₀) using combustion synthesis technique. **Optik**, v. 124, n. 17, p. 2963–2965, 2013.

SUKHADEVE, G. K. *et al.* Photocatalytic hydrogen production, dye degradation, and antimicrobial activity by Ag-Fe co-doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 369, p. 120948, jan. 2023.

SUN, H. *et al.* High-crystalline/amorphous g-C₃N₄ S-scheme homojunction for boosted photocatalytic H₂ production in water/simulated seawater: Interfacial charge transfer and mechanism insight. **Applied Surface Science**, v. 593, 15 ago. 2022.

SUN, N. *et al.* Strategies for enhancing the photocatalytic activity of semiconductors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 58, p. 1249–1265, mar. 2024.

SWART, J. W. **Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações. Apostila de Materiais Elétricos**, 2007.

TAHIR, M. B.; BATOOL, A. Recent development in sustainable technologies for clean

hydrogen evolution: Current scenario and future perspectives. Em: CHEONG, K. Y.; APBLETT, A. (Eds.). **Sustainable Materials and Green Processing for Energy Conversion**. Elsevier, 2022. p. 97–130.

THONGPOOL, V. *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of copper and nitrogen co-doped titanium dioxide nanoparticles. **Results in Physics**, v. 16, 1 mar. 2020.

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.

VALADARES, D. **Estudos de Síntese e Dopagem de TiO₂ Nanoparticulado**. Trabalho de Graduação — Brasília: Universidade de Brasília, jul. 2017.

VELLOSO LELO, R. **Síntese de Óxidos de Ferro Magnéticos Dopados com Cobre ou Níquel Suportados em Sílica: Uso como Catalisadores Redox**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) — Lavras - MG: Universidade Federal de Lavras, 2016.

WACHS, I. E. Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials. **Catalysis Today**, v. 100, n. 1–2, p. 79–94, 15 fev. 2005.

WANG, B. C. *et al.* Band gap engineering in BiNbO₄ for visible-light photocatalysis. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 18, p. 182102, 2012.

WANG, H.; YANG, D.; XU, L. Magnetic photocatalyst Bi₃O₄Cl/Mn_xZn_{1-x}Fe₂O₄: Facile synthesis and its photocatalytic activity. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 17, n. 4, 1 abr. 2024.

WANG, W.; HUANG, F.; LIN, X. *x*BiOI-(1 - *x*)BiOCl as efficient visible-light-driven photocatalysts. **Scripta Materialia**, v. 56, n. 8, p. 669–672, abr. 2007.

WEI, W.; DAI, Y.; HUANG, B. First-principles characterization of Bi-based photocatalysts: Bi₁₂TiO₂₀, Bi₂Ti₂O₇, and Bi₄Ti₃O₁₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 14, p. 5658–5663, 9 abr. 2009.

WU, J. J.; TSENG, C. H. Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites.

Applied Catalysis B: Environmental, v. 66, n. 1–2, p. 51–57, 20 jun. 2006.

WU, X. *et al.* Facile preparation of BiOX (X = Cl, Br, I) nanoparticles and up-conversion phosphors/BiOBr composites for efficient degradation of NO gas: Oxygen vacancy effect and near infrared light responsive mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 325, p. 59–70, 2017.

XIE, J. *et al.* Achieving ultrahigh energy storage performance in bismuth magnesium titanate film capacitors via amorphous-structure engineering. **J. Mater. Chem. C**, v. 7, n. 43, p. 13632–13639, 2019.

XIE, J. *et al.* Performance optimization of Mg-rich bismuth-magnesium-titanium thin films for energy storage applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 4, p. 1243–1249, 1 abr. 2020.

XU, Q. *et al.* Synthesis of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ and $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ powders by a citrate method. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 18, p. 6146–6149, ago. 2006.

XU, Y.; SCHOONEN, M. The Absolute Energy Position of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals. **American Mineralogist**, v. 85, 1 abr. 2000.

YANG, Y. *et al.* Continuous hydrogen production characteristics and environmental analysis of a pilot-scale hydrogen production system by photocatalytic *water splitting*. **Energy Conversion and Management**, v. 268, 14 jul. 2022.

YAO, W. F. *et al.* Photocatalytic property of perovskite bismuth titanate. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 52, n. 2, p. 109–116, 15 set. 2004.

YU, S. *et al.* Readily achieving concentration-tunable oxygen vacancies in $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$: Triple-functional role for efficient visible-light photocatalytic redox performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 226, p. 441–450, 15 jun. 2018.

YU, X. *et al.* Single-layer semiconductor-decorated flexible 2D protein nanosheets by engineered anchoring for efficient photocatalytic hydrogen production. **International**

Journal of Biological Macromolecules, v. 261, p. 129819, mar. 2024.

ZHANG, L. *et al.* Controllable synthesis of Bi_2MoO_6 and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 3–4, p. 138–146, ago. 2010.

ZHANG, Z. *et al.* Low-temperature combustion synthesis of Bi_2WO_6 nanoparticles as a visible-light-driven photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 1013–1018, maio 2010.

ZHU, M. *et al.* **Composite structure and hydrogen storage properties in Mg-base alloys.** International Journal of Hydrogen Energy. **Anais** [...] fev. 2006.

ZHU, X.; ZHANG, J.; CHEN, F. Hydrothermal synthesis of nanostructures $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and their photocatalytic activity on acid orange 7 under visible light. **Chemosphere**, v. 78, n. 11, p. 1350–1355, 2010.

APÊNDICE A – Espectros de Energia Dispersiva (EDS)

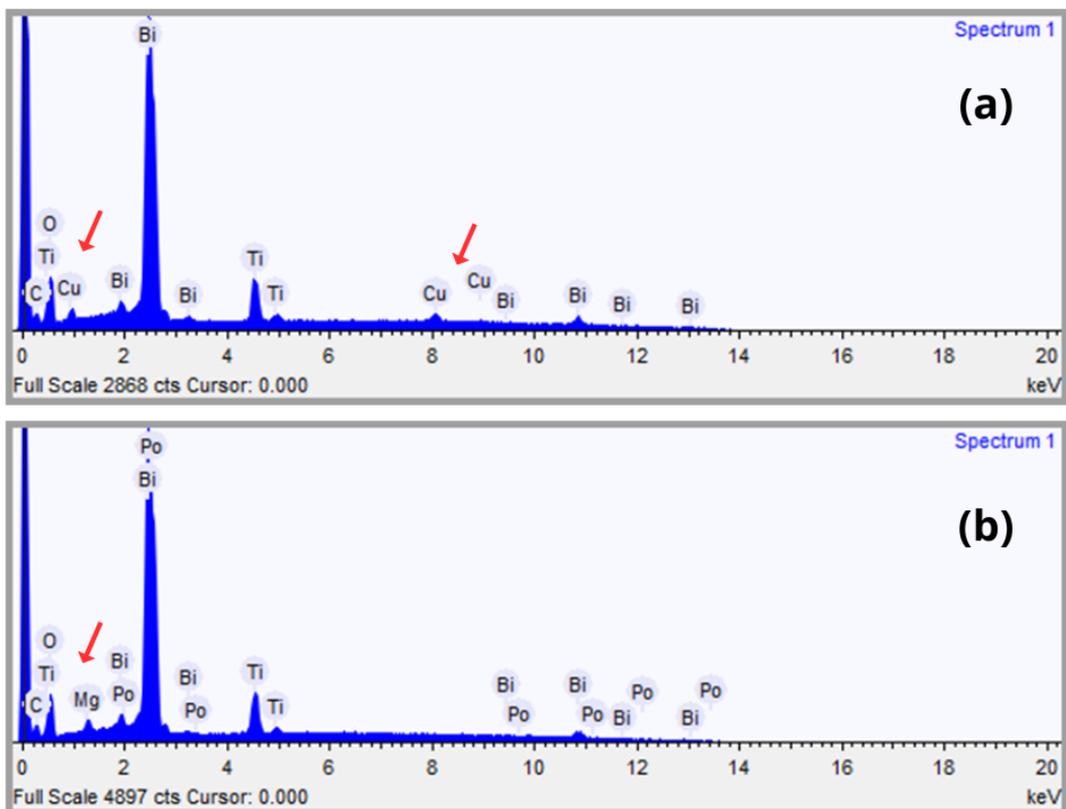


Figura A.1: Espectros com mapeamento dos elementos por análise EDS das amostras (a) BTMO4 e (b) BTMO4.

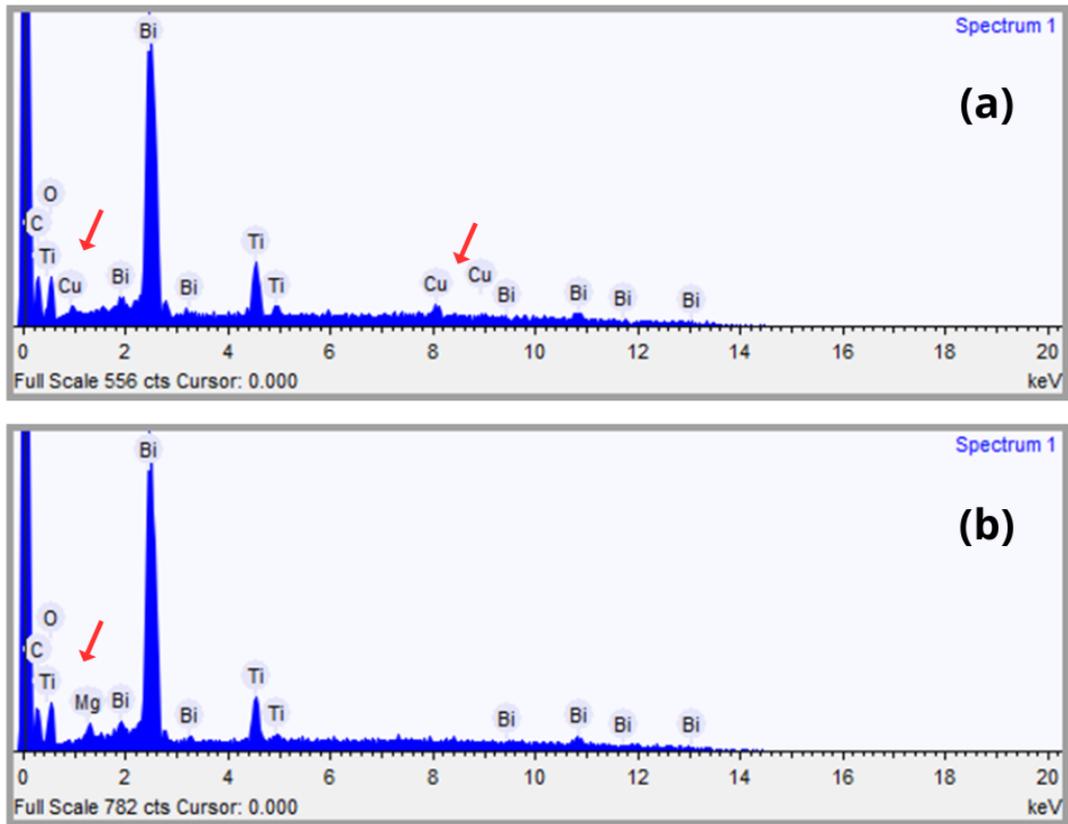


Figura A.2. Espectros com mapeamento dos elementos por análise EDS das amostras (a) BTMO6 e (b) BTMO6.

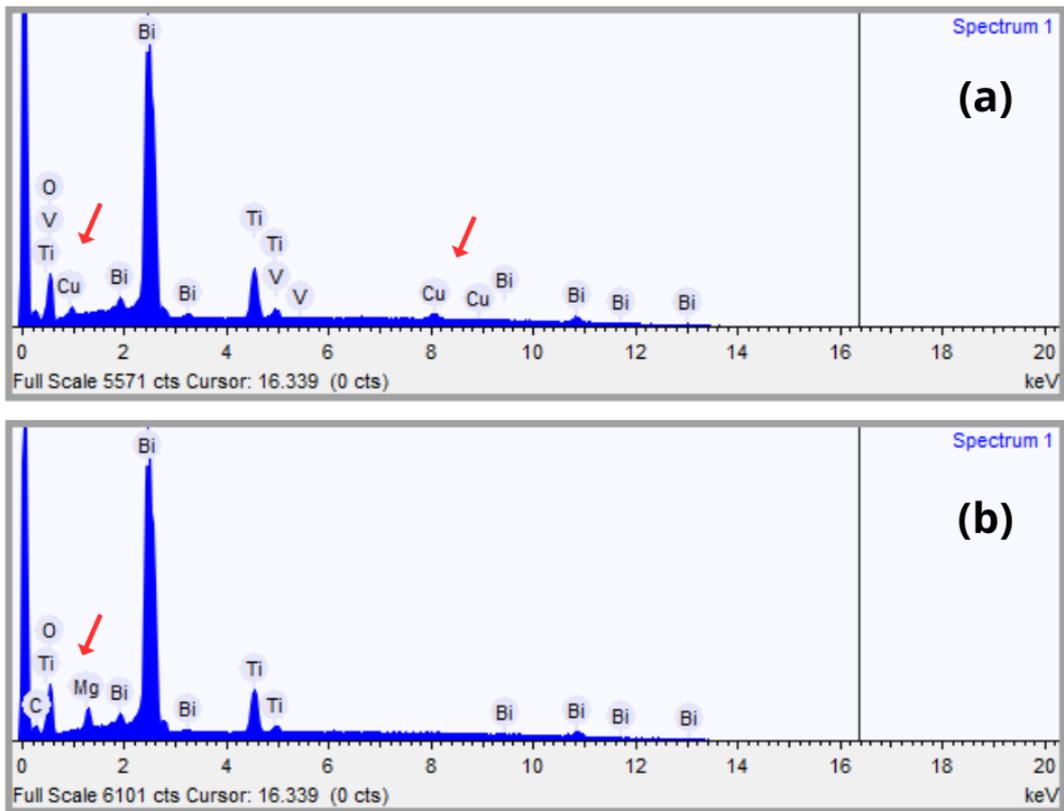


Figura A.3. Espectros com mapeamento dos elementos por análise EDS das amostras (a) BTCO8 e (b) BTMO8.