



Estudo de materiais de bismuto preparados via método hidrotérmico

Anna J. L. Pereira (G),^{1*} Maikon R. A. Alexandre (PG),¹ Gonçalves J. Marrenjo (PG),¹ Osmando F. Lopes (PQ),¹

Renata C. Lima (PQ)¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia, MG, Brasil, 38400-902.

*anna.luciano@ufu.br

RESUMO

No presente trabalho, foram obtidas nanoestruturas de oxi-carbonato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas a baixa temperatura em diferentes tempos de reação. A estrutura dos materiais foi caracterizada por difração de raios X e espectroscopia Raman caracterizando a estrutura lamelar do material de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ formado. Esses materiais foram aplicados como eletrocatalisadores para a redução de CO_2 demonstrando que as amostras foram seletivas para a formação de ácido fórmico (HCOOH).

Palavras-chave: $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, Nanopartículas, Micro-ondas, Eletrocatalise, Redução de CO_2 .

Introdução

O oxi-carbonato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) é um material semiconductor à base de bismuto de estrutura cristalina tetragonal constituída por camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ e grupos planares irregulares de $(\text{CO}_3)^{2-}$. Esse material tem potencial para ser aplicado em larga escala em campos tecnológicos e industriais, tanto em eletrocatalise, quanto em dispositivos de armazenamento de energia devido a sua excelente estabilidade química e fácil ajuste de propriedades morfológicas (1). As emissões de gases poluentes na atmosfera têm causado sérios problemas ao meio ambiente, como o dióxido de carbono (CO_2) é o principal gás do efeito estufa pela quantidade excessiva presente na atmosfera, é importante desenvolver abordagens eficazes para promover a redução e reutilização do CO_2 . A abordagem eletroquímica de redução de CO_2 é altamente promissora pois é operado em temperatura e pressão ambientes (2). De acordo com a literatura, alguns métodos de síntese necessitam de um longo tempo de síntese favorecendo um alto consumo de energia (3). O método hidrotérmico assistido por micro-ondas é uma alternativa simples e ecológica, possibilitando que a reação aconteça a baixas temperaturas e tempos curtos de síntese, promovendo um aquecimento rápido e homogêneo da solução. Neste trabalho, obteve-se materiais de oxi-carbonato de bismuto, visando a sustentabilidade na otimização do tempo, redução de gasto energético e baixo custo de trabalho, além da aplicação dos materiais na diminuição de poluentes como CO_2 da atmosfera.

Experimental

Síntese do oxi-carbonato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)

As amostras foram preparadas pelo método hidrotérmico de micro-ondas. Foram adicionados a um béquer, 0,0002 mols de nitrato de

bismuto penta-hidratado, 9,0 mL de água, 9,0 mL de etanol e 2,0 mL de ácido nítrico, sob agitação constante. Após a dissolução completa do sal, foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} até atingir pH igual a 7, sendo a solução agitada por mais 5 min.. A solução obtida foi transferida para um recipiente de politetrafluoretileno e colocada em um reator. Em seguida, o reator foi selado e aquecido a uma temperatura de 120 °C por 2, 4 e 8 minutos. Os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água e etanol e secos em uma estufa à 60 °C.

Teste para redução de CO_2

Na primeira etapa, de deposição do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ na superfície de carbono, foi preparada uma suspensão contendo 7,50 mg da amostra, 3,75 mg de carbon black (CB), 1,0 mL de álcool isopropílico, 1,0 mL de água destilada e 17,0.10⁻³ mL de Sustainion®. A suspensão obtida foi misturada e agitada em um sonificador de ponteiros por 15 minutos, com intervalos de 10 segundos. Na segunda etapa, na obtenção do eletrodo de trabalho, a suspensão já homogeneizada foi depositada na superfície de um papel carbono de área igual a 4 cm^2 e seco em estufa a 60 °C por 24 horas. Nesta etapa foi realizada a construção da célula de fluxo e após a montagem da célula, fez-se a curva de polarização em potenciais que variaram de -1,2 a -2,2 V, em intervalos de 0,2 V, durante 100 segundos para cada potencial aplicado. Em seguida, para a execução da reação de redução eletroquímica, introduziu-se à célula um fluxo de 30 mL min^{-1} de CO_2 e aplicou-se os potenciais de -0,8V e -1,0 V, durante o tempo de reação de 1800 segundos para cada um dos dois potenciais aplicados. O produto formado ao final de cada reação foi coletado em uma bag conectada à saída de gases do eletrodo de trabalho e uma alíquota de 500 mL desses gases coletados foi injetada em um cromatógrafo gasoso.



Resultados e Discussão

Pelos difratogramas de raios X (DRX) das amostras observou-se que houve a formação da fase tetragonal do oxi-carbonato de bismuto, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 41-1488. Os espectros Raman das amostras obtidas são apresentados na Figura 1. Picos característicos da estrutura lamelar do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ em torno de 107 cm^{-1} , picos Raman que correspondem às ligações Bi-O em 115 cm^{-1} e picos associados aos modos de estiramento simétrico do grupo carbonato (CO_3^{2-}) em 1054 cm^{-1} são encontrados para as amostras obtidas após 2, 4 e 8 min de reação. Para a amostra obtida após 2 min, observa-se maior intensidade do pico característico dos modos de flexão das ligações Bi-O em 207 cm^{-1} e do pico associado aos modos de estiramento das ligações Bi-O em 406 cm^{-1} .

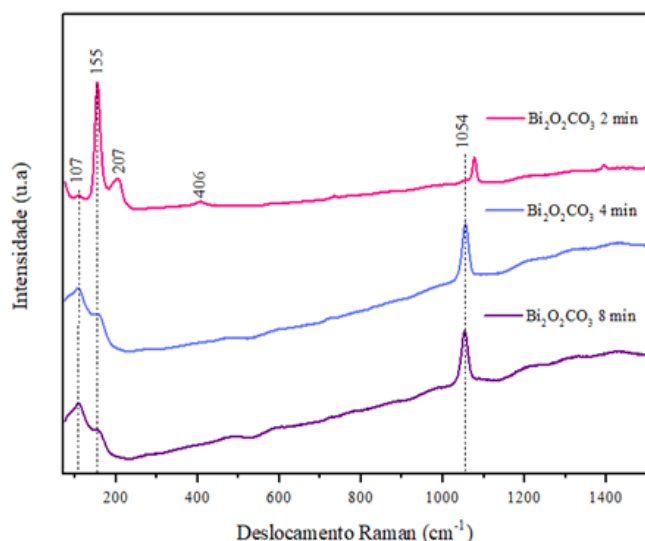


Figura 1. Espectros Raman das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de densidade de corrente aplicadas para as amostras obtidas. Os resultados mostram que o $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ é um material de condutividade de corrente excelente, pois à medida que o potencial foi aumentado de $-0,2\text{ V}$ a $-1,2\text{ V}$ a densidade de corrente aumentou. Os materiais obtidos indicaram bons resultados para a produção de ácido fórmico e, apesar de em menor quantidade, produção de hidrogênio nos potenciais de $-0,8\text{ V}$ e $-1,0\text{ V}$. Para a amostra de 2 min, foi possível observar que no maior potencial ($-1,0\text{ V}$) formou-se maior quantidade de ácido fórmico (91%). Para a amostra de 8 min, foi possível observar que no menor potencial ($-0,8\text{ V}$) foi formado maior quantidade de ácido fórmico (92%).

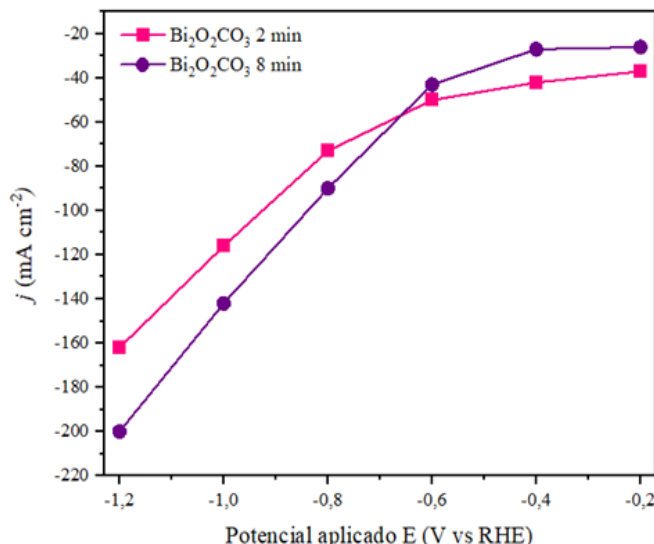


Figura 2. Curvas de densidade de corrente aplicadas em diferentes potenciais para o $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sintetizado em 2 e 8 minutos.

Conclusões

O método de síntese utilizado na obtenção de materiais de bismuto apresentou vantagens econômicas relacionadas ao baixo gasto energético, curtos tempos de reação, pouca formação de resíduos e fácil manuseio de reagentes e aparatos. A estrutura lamelar do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ foi caracterizada por DRX e Raman. Foi possível avaliar a seletividade dos nanomateriais de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ como eletrocatalisadores para a formação de ácido fórmico pela redução eletroquímica de CO_2 para os materiais obtidos sendo promissores os resultados de densidade de corrente na superfície catalítica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processo nº 314815/2023-6) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, processo nº APQ-01661-22) pelo apoio financeiro.

Referências

1. YANG, G. et al. *Materials Today Sustainability*, 22, 100380, 2023.
2. LIANG, X.-D. et al. *Materials Reports: Energy*, 3, 100191, 2023.
3. PLUBPHON, N. et al. *Inorganic Chemistry Communications*, 134, 109004, 2021.