

DANIELA CRISTINA MANFROI RODRIGUES

**Obtenção e caracterização de nanoestruturas puras
e dopadas a base de TiO_2 para a aplicação em
fotocatálise**

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutora
em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria A. Zaghete Bertochi
Co-orientador: Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro

**Araraquara
2014**

FICHA CATALOGRÁFICA

R696o Rodrigues, Daniela Cristina Manfro
Obtenção e caracterização de nanoestruturas puras e
dopadas a base de TiO_2 para a aplicação em fotocatalise /
Daniela Cristina Manfro Rodrigues. –
Araraquara : [s.n], 2014
137 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Maria Aparecida Zaghet Bertochi
Coorientador: Alberto Adriano Cavalheiro

1. Nanotubos. 2. Titanato. 3. Semicondutores dopados.
4. Fotoluminescência. 5. Fotocatálise. I. Título.

Dados Curriculares

Daniela Cristina Manfro Rodrigues

Nascimento: 17/09/1985, Naviraí – MS

Endereço para acessar este CV: <http://lattes.cnpq.br/1449329892644423>

Nome em citações bibliográficas

- MANFROI, D. C.;
- RODRIGUES, D. C. M.;
- MANFROI, Daniela C.

Formação acadêmica/titulação

2011 – 2014

Doutorado em Química (Conceito CAPES 7).

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Título: Obtenção e caracterização de nanoestruturas puras e dopadas a base de TiO₂ para a aplicação em fotocatalise

Orientadora: Maria Aparecida Zaghete Bertochi.

Co-orientador: Alberto Adriano Cavalheiro.

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

Palavras-chave: síntese; métodos químicos; materiais; semicondutores; fotocatalise.

2007 – 2009

Mestrado em Ciência dos Materiais (Conceito CAPES 3).

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Título: Síntese de filmes finos ferroelétricos do sistema PMN-PT pelo método dos precursores óxidos, Ano de Obtenção: 2009.

Orientador: Eudes Borges de Araújo.

Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil.

Palavras-chave: ferroelétricos; Pechini; PMN-PT; síntese; filmes finos.

2003 – 2006

Graduação em Química.

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Brasil.

Título: Screening fitoquímico do extrato etanólico das raízes, e estudo da composição do óleo essencial das raízes de minâncora do campo.

Orientador: Sandro Minguzzi.

Artigos completos publicados em periódicos

1. MANFROI, D. C. ; dos ANJOS, A. ; CAVALHEIRO, A. A. ; PERAZOLLI, L. A. ; Varela, J. A. ; Zaghete, M.A. . Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties. *Ceramics International*, v. 40, p. 14483-14491, 2014.
2. LOPES, S.A ; CRUZ, N. A. ; MANFROI, D. C. ; DIAS, R. G. ; SILVA, M. S. ; Zaghete, M.A. ; dos ANJOS, A. ; CAVALHEIRO, A. A. ; OLIVEIRA, L.C.S. .

Effect of the Iron Doping on the Thermal Decomposition of the Polymeric Precursor for the Titanium Dioxide Powder Synthesis. Materials Science Forum (Online), v. 798-799, p. 211-216, 2014.

3. Washington, D. S ; MANFROI, D. C. ; TEIXEIRA, G. F. ; PERAZOLLI, L. A. ; Zaghete, M.A. ; CAVALHEIRO, A. A. . Photocatalytic Decomposition of Rhodamine-B Using Scandium and Silver-modified TiO₂ Powders. Advanced Materials Research (Online), v. 975, p. 213-218, 2014.
4. TEIXEIRA, Guilhermina Ferreira ; WRIGHT, THIAGO RAGO ; MANFROI, DANIELA CRISTINA ; LONGO, ELSON ; VARELA, JOSÉ ARANA ; ZAGHETE, MARIA APARECIDA . Photoluminescence in NaNbO₃ particles and films. Materials Letters (General ed.), v. 139, p. 443–446, 2015.
5. Santos, A.F. ; BROTTTO, D.F. ; FAVARIN, L. R. V. ; CABEZA, N. A. ; Andrade, G.R. ; BATISTOTE, M. ; CAVALHEIRO, A. A. ; Neves, A. ; MANFROI, D. C. ; dos ANJOS, A. . Study of the antimicrobial activity of metal complexes and their ligands through bioassays applied to plant extracts. Revista Brasileira de Farmacognosia (Impresso), v. 24, p. 309-315, 2014.
6. SIMOES, V. N. ; FAVARIN, L. R. V. ; CABEZA, N. A. ; OLIVEIRA, T. D. ; FIORUCCI, A. R. ; STROPA, J. M. ; MANFROI, D. C. ; CAVALHEIRO, A. A. ; dos ANJOS, A. . Síntese, caracterização e estudo das propriedades de um novo complexo mononuclear contendo quercetina e íon Ga(III). Química Nova (Impresso), v. 36, p. 495-501, 2013.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. MANFROI, D. C. ; ANDRADE, L. P. ; CAVALHEIRO, A. A. ; dos ANJOS, A. ; TEIXEIRA, G. F. ; PERAZOLLI, L. A. ; Varela, J. A. ; Zaghete, M.A. . Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Cu-doped titanate nanotubes: photoluminescence and photocatalysis properties.. In: Nanotech Advanced Materials and Applications, 2014, Washington D.C.. TechConnect World Innovation Conference & Expo (2014 Proceedings). New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2014. v. CTSI. p. 360-363.
2. Washington, D. S ; SANTOS, M. ; SOUZA, E. F. ; CRUZ, N. A. ; MANFROI, D. C. ; PERAZOLLI, L. A. ; CAVALHEIRO, A. A. . Performance Fotocatalítica do Semicondutor Dióxido de Titânio Modificado com Escândio e Prata. In: 3ª JORNADA CIENTÍFICA DA UEMS/NAVIRAÍ, 2013, Naviraí. Anais da 3ª JORNADA CIENTÍFICA DA UEMS/NAVIRAÍ, 2013. p. 49-52.
3. BEZERRA, E. A. ; CAVALHEIRO, A. A. ; Washington, D. S ; Zanata, C. R. ; MANFROI, D. C. . UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA UV-VIS PARA CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO SOBRE SUBSTRATOS DE VIDRO BOROSILICATO COMUM POR DIP-COATING. In: X Encontro de Iniciação Científica da UEMS, 2012, Dourados. ANAIS DO X ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - ENIC. Dourados: UEMS, 2012. v. 4.
4. Washington, D. S ; CAVALHEIRO, A. A. ; Zanata, C. R. ; MANFROI, D. C. . ESTUDO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO POR DIP-COATING. In: X ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - ENIC, 2012, Dourados. ANAIS DO X ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - ENIC. Dourados: UEMS, 2012. v. 4.

5. OLIVEIRA, C. T. ; CAVALHEIRO, A. A. ; LOPES, S.A ; Stropa, J.M. ; MANFROI, D. C. . Síntese e Caracterização de Pós de TiO_2 Modificados com Silício e Zircônio Preparados pelo Método dos Precursores Poliméricos.. In: II EPEX -Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão/UEMS, 2011, Dourados. ANAIS DO 9º ENIC 2011. Dourados: UEMS, 2011. v. 1.
6. LOPES, S.A ; CAVALHEIRO, A. A. ; Ciola, R. A. ; MANFROI, D. C. . Síntese e Caracterização de Pós de TiO_2 Modificados com Silício e Zircônio Preparados pelo Método Sol-Gel.. In: II EPEX -Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão/UEMS, 2011, Dourados. ANAIS DO 9º ENIC 2011. Dourados: UEMS, 2011. v. 1.
7. Ciola, R. A. ; CAVALHEIRO, A. A. ; Washington, D. S ; MANFROI, D. C. . SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES DE TiO_2 MODIFICADOS COM ESCÂNDIO E PRATA. In: II EPEX -Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão/UEMS, 2011, Dourados. ANAIS DO 9º ENIC 2011. Dourados: UEMS, 2011. v. 1.
8. Washington, D. S ; CAVALHEIRO, A. A. ; Ciola, R. A. ; Stropa, J.M. ; MANFROI, D. C. . Síntese e Caracterização de Pós de TiO_2 Modificados com Escândio e Prata Preparados pelo Método dos Precursores Poliméricos. In: II EPEX -Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão/UEMS, 2011, Dourados. ANAIS DO 9º ENIC 2011. Dourados: UEMS, 2011. v. 1.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1. CAVALHEIRO, A. A. ; MANFROI, D. C. ; Zaghete, M.A. . CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR ADSORÇÃO DE N_2 A 77K DE COMPÓSITOS CERMET DE Ni/SiO_2 MODIFICADOS COM ALUMINA. In: X Encontro Regional de Catálise, 2012, Araraquara. Anais do XERCat, 2012. p. 196-197.
2. MANFROI, D. C. ; Zaghete, M.A. ; CAVALHEIRO, A. A. . ESTUDO DA FORMAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO_2 VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICROONDAS. In: X Encontro Regional de Catálise, 2012, Araraquara. Anais do XERCat, 2012. p. 198-199.

Resumos publicados em anais de congressos

1. MANFROI, D. C. ; ANDRADE, L. P. ; CAVALHEIRO, A. A. ; dos ANJOS, A. ; TEIXEIRA, G. F. ; PERAZOLLI, L. A. ; Varela, J. A. ; Zaghete, M.A. . Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Cu-doped titanate nanotubes: photoluminescence and photocatalysis properties. In: TechConnect World Conference and Expo 2014, 2014, Washington DC. Abstract, 2014. v. 1086.
2. RODRIGUES, D. C. M. ; ANDRADE, L. P. ; CAVALHEIRO, A. A. ; dos ANJOS, A. ; PERAZOLLI, L. A. ; Zaghete, M.A. . Synthesis of v-doped titanate nanotubes prepared via alkaline microwave assisted hydrothermal treatment from v-doped nanoparticulate. In: XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2014, João Pessoa. Anais do XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2014. p. 232.
3. Washington, D. S ; RODRIGUES, D. C. M. ; LOPES, S.A ; CAVALHEIRO, A. A. ; FOLGUERAS, M. V. . Structural investigation of the scandium and silver doped titanium dioxide powders obtained by polymeric precursor method. In: XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2014, João Pessoa. Anais do XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2014. p. 223.
4. CAVALHEIRO, A. A. ; CABEZA, N. A. ; RODRIGUES, D. C. M. ; dos ANJOS, A. . Synthesis of silver embedded nanoparticles immobilized within silica alumina porous matrix to sensor applications. In: XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais,

2014, João Pessoa. Anais do XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2014. p. 696.

5. CAVALHEIRO, A. A. ; Zanata, C. R. ; LOPES, S.A ; MANFROI, D. C. ; dos ANJOS, A. . Caracterização morfológicas de matrizes mesoporosas de sílica-alumina obtida pelo método dos Precursores Poliméricos. In: II Simpósio de Nanomateriais do Centro-Oeste - II Sinaco, 2013, Bonito. Anais do II Sinaco, 2013. p. 23.

6. MANFROI, D. C. ; Zaghete, M.A. ; CAVALHEIRO, A. A. ; dos ANJOS, A. ; LONGO, E. ; Varela, J. A. . Efeito estrutural e fotônico da inserção de prata em nanotubos de óxido de titânio obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM). In: II Simpósio de Nanomateriais do Centro-Oeste - II Sinaco, 2013, Bonito. Anais do II Sinaco, 2013. p. 46.

7. LOPES, S.A ; CRUZ, N. A. ; MANFROI, D. C. ; Zaghete, M.A. ; CAVALHEIRO, A. A. ; OLIVEIRA, L.C.S. . O modificador Silicato de Zircônio como estabilizador da fase anatase TiO₂. In: II Simpósio de Nanomateriais do Centro-Oeste - II Sinaco, 2013, Bonito. Anais do II Sinaco, 2013. p. 69.

8. SANTOS, M. ; OLIVEIRA, G. H. A. ; SOUZA, E. F. ; MANFROI, D. C. ; Zaghete, M.A. ; CAVALHEIRO, A. A. . Vanadium doped TiO₂ powder samples synthesized by Polymeric Precursor Method. In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2013, Campos do Jordão. Anais da XII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2013.

9. CRUZ, N. A. ; LOPES, S.A ; OLIVEIRA, L.C.S. ; MANFROI, D. C. ; Zaghete, M.A. ; CAVALHEIRO, A. A. . Anatase phase stabilization through the iron oxide modifying in TiO₂ powder samples. In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2013, Campos do Jordão. Anais da XII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2013.

10. Washington, D. S ; CRUZ, N. A. ; MANFROI, D. C. ; PERAZOLLI, L. A. ; Zaghete, M.A. ; CAVALHEIRO, A. A. . Silver doped Sc_{0,01}Ti_{0,99}O_{1,995} nanoparticles obtained by polymeric precursor method. In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2013, Campos do Jordão. Anais da XII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2013.

11. SOUZA, E. F. ; SANTOS, M. ; Washington, D. S ; MANFROI, D. C. ; Zaghete, M.A. ; CAVALHEIRO, A. A. . Effect of manganese on anatase TiO₂ phase formation. In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2013, Campos do Jordão. Anais da XII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2013.

12. MANFROI, D. C. ; TEIXEIRA, G. F. ; Washington, D. S ; PERAZOLLI, L. A. ; CAVALHEIRO, A. A. ; Zaghete, M.A. . Photocatalytic decomposition of Rhodamine B using Scandium and Silver modified TiO₂ powders. In: 6th International Conference on Electroceramics, 2013, João Pessoa. Abstract, 2013.

13. TEIXEIRA, G. F. ; MANFROI, D. C. ; LONGO, E. ; Varela, J. A. ; Zaghete, M.A. . Photoluminescence properties of NaNbO₃ for applications in piezophotonics and piezo-phototronics devices. In: 6th International Conference on Electroceramics, 2013, João Pessoa. Abstract, 2013.

14. LOPES, S.A ; OLIVEIRA, L.C.S. ; CAVALHEIRO, A. A. ; Zanata, C. R. ; MANFROI, D. C. ; Zaghete, M.A. . Uso de Silicato de Zircônio como Modificador de Estabilização da Fase Anatase TiO₂ Obtida pelo Método Sol-Gel.. In: 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville. Anais do 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012. p. 755.

15. MANFROI, D. C. ; CAVALHEIRO, A. A. ; Zaghete, M.A. ; LONGO, E. ; Varela, J. A. . Influence of heat treatment of anatase formation in powders obtained by polymeric precursors synthesis. In: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2012, Florianópolis. Anais do XI Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2012.
16. Zanata, C. R. ; CAVALHEIRO, A. A. ; MANFROI, D. C. ; Washington, D. S . PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DE RECOBRIMENTO DE SUBSTRATOS DE VIDRO COM TiO₂ MODIFICADOS COM MOLIBDÊNIO OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS.. In: X ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - ENIC, 2012, Dourados. ANAIS DO ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - ENIC. Dourados: UEMS, 2012. v. 4.
17. Zanata, C. R. ; MANFROI, D. C. ; Stropa, J.M. ; Washington, D. S ; CAVALHEIRO, A. A. . Efeito da Modificação com Molibdênio em Pós de Dióxido de Titânio Obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos. In: 2ª JORNADA CIENTÍFICA DA UEMS/NAVIRAÍ, 2012, Naviraí. Anais da 2ª JORNADA CIENTÍFICA DA UEMS/NAVIRAÍ, 2012.
18. LOPES, S.A ; OLIVEIRA, L.C.S. ; MANFROI, D. C. ; Zaghete, M.A. ; Zanata, C. R. ; CAVALHEIRO, A. A. . Effect on the anatase-rutile phase transition in the titanium dioxide modified with zircon and silicon. In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis. Abstract, 2012.
19. Pereira, S. P. ; MANFROI, D. C. ; FAVARIN, L. R. V. ; dos ANJOS, A. . Estudo da Síntese do Biodiesel Modificado Através do Uso de Diferentes Alcoois e Diferentes Catalisadores. In: 34a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. Livro de Resumos, 2011. v. CAT006.

Trabalho de conclusão de curso de graduação

1. Vinícius Teodoro da Silva. SÍNTESE E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICAS DE NANOTUBOS DE TITANATO DE SÓDIO. Trabalho de Conclusão de Curso. (Curso de Tecnologia em Biocombustíveis) – FATEC Jaboticabal, Centro Paula Souza. Orientador: Leinig A. Perazolli; Co-orientadora: Daniela C. Manfro Rodrigues.
2. Douglas Washington da Silva. Performance fotocatalítica de pós de dióxido de titânio modificados com escândio e prata. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Química) - Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul. Orientador: Alberto A. Cavalheiro; Co-orientadora: Daniela C. Manfro Rodrigues.
3. Rafael Aparecido Ciola Amoresi. Filmes finos de dióxido de titânio sintetizado pelo método sol-gel e depositados por dip-coating. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Química) - Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul. Orientador: Alberto A. Cavalheiro; Co-orientadora: Daniela C. Manfro Rodrigues.

Outras informações relevantes:

1. Aprovada em 1º Lugar no concurso docente UEMS – 2014 para a vaga de professor de Físico-Química, conforme publicado no EDITAL Nº 52/2014-RTR/UEMS (http://www.uems.br/portal/editais/1765_22_24-09-2014_08_29_40.pdf)
2. Aprovada em 2º Lugar no Concurso Docente UFGD-2014 para a vaga de Professor de Físico-Química conforme publicado no EDITAL CCS Nº 27, DE 6 DE JUNHO DE 2014 no Diário Oficial da União (<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/servlet/INPDFViewer?jornal=3&pagina=29&data=10/06/2014&captchafield=firistAccess>).

Dedicatória

*Dedico este trabalho à minha Família, que me ensinou a ser quem eu sou:
Meu pai e mãe, João e Margarete,
minha irmã e avó, Mariana e Helena,
e ao meu noivo, Ademir.
Com vocês aprendi a ser "gente" e o sentido real da palavra amor.*

Agradecimentos

Para concretizar mais esta etapa de minha vida foram necessários muitos esforços e muitas pessoas estiveram ao meu lado me dando o suporte necessário. Aqui estão apenas algumas delas, as que estiveram mais próximas, e desde já peço desculpas se por acaso deixar de mencionar alguém.

Primeiramente agradeço a Deus por ter me concedido a dádiva de viver todos esses momentos, por ter me dado perseverança para concluir a caminhada e por ter colocado no meu caminho muitas pessoas que me ajudaram e incentivaram.

Agradeço a minha orientadora profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete por ter me oferecido, ao longo desses anos, sua amizade, por ter partilhado um pouco do seu conhecimento e por ter me ensinado alguns caminhos da Ciência.

Ao meu co-orientador prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro pelos anos de amizade e valiosos ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Diogo P. Volanti e a Profa. Dra. Milady A. Silva, muito obrigada por todas considerações feitas durante as bancas de qualificação e de defesa.

A Dra. Talita Mazon e Dra. Sônia Zanetti, que participaram da banca de defesa acrescentando ainda mais a essência deste trabalho

Ao prof. Dr. Leinig pela disponibilização da infraestrutura do laboratório de fotocatalise, pelos palpites e pela convivência. Aos professores Elson, Marcelo, Varela, Máximo e Mário por todo subsídio que proporcionaram para a execução deste projeto.

A todos os professores das disciplinas cursadas durante toda minha vida acadêmica. Aos funcionários do Instituto de Química, as secretárias da Pós-Graduação, as meninas da Biblioteca, e também aos mais próximos: Luisa, Rose, Neide, Sônia, Maria do Carmo e Gabriel por toda a ajuda. Ao Ademir Costalonga que foi uma peça importante no desenvolvimento do trabalho buscando soluções, mas principalmente trazendo dúvidas.

Aos meus primos Felipe, Carol e Bruna que foram a minha família longe de casa. Só nós sabemos o que passamos nesses anos, e companhia de vocês ajudou muito a superar as dificuldades e a saudade.

A permanência em Araraquara foi mais fácil, pois no grupo encontrei pessoas que, além de serem bons colegas de trabalho, se tornaram amigos. Foram 4 anos de muitos chopinhos, cervejinhas, pasteizinhos, escondidinhos, churrasquinhos e uma

mãozinha na hora do sufoco com as dúvidas. A vocês muito obrigada!!! As meninas Cibele, Lidiane, Gisane, Gisele, Glenda, Guilhermina, Silvia, Natália. Aos meninos Rafael, João, Glauco, Vinícius, Marcelo, Eurípedes, Tarek, Ranilson, Fernando, Pedro, Ederson e Anderson. Também aos amigos queridos “*de outros carnavais*” Acelino, Sílvia, Olavinho e André. Também a minha família postiça: Willian e Luiza Salviano.

Não poderia deixar de agradecer também à “Turma da Hidro” (que eu não fazia tanta hidro assim) com os *happy hours* sempre como desculpa pra dar muitas risadas.

A todos os professores e funcionários da UEMS - Unidade de Naviraí, onde eu me formei em Química, desenvolvi um pedaço deste trabalho, e voltarei para dar a minha contribuição ao seu desenvolvimento. Em todos esses anos eu tenho a certeza de que vocês sempre torceram por mim. A todos os alunos e alunas do laboratório do Prof. Alberto A. Cavaleiro que foram companheiros durante os experimentos, principalmente aos IC (muitos dos quais agora são mestrandos e alguns doutorandos). E também aos amigos: Euclésio, Janaína e Luiza, Molina e Sueli, Gleison e Tairine, Michela, Thays, Thales e Airton, Graciele e Alberto, e Rogério.

Aos meus queridos amigos de infância, há muito tempo estamos seguindo nossos caminhos, mas sempre torcendo uns pelos outros: Carol e Alexandre, Clesiane e Alex, Clislaine, Giovani e Giovana, Rafaela, Maria Cecília e Rodrigo, Aninha, Fabiana e Flávio.

Quero também agradecer grandemente a família e amigos do Ademir, que me acolheram, incentivaram, torceram e rezaram por mim: muito obrigada!!! Dona Beatriz, Adélia, Dani e Douglas, Denise e Gabriel, a todos os cunhados e as cunhadas. Aos amigos: Ronaldo e Paola, Joe, Kimura, César, Zanchi, Carin, Heitor e Giovana, Willian, Rafael e Louise.

Especialmente a minha “Grande Família” com todas as suas maluquices e também afeto, sempre torcendo por mim: avô, tios, tias, cunhado (Willian), primos, priminhos, primas e agregados. As minhas queridinhas priminhas: Maria Eduarda, Bruninha, Amandinha, Ana Luisa e, principalmente, a Maria Luisa minhas princesinhas que fazem tanta falta. A tia Cris e ao Ademir por me acolher na casa de vocês, principalmente para a realização das provas do concurso.

Agradeço à CAPES, pela bolsa, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto.

A Fé

Quando perseguimos um objetivo arrojado em nossas vidas temos que ter a convicção de que encontraremos muitos obstáculos pelo caminho.

Para vencer esses obstáculos é necessário que cultivemos dentro de nós a Fé. Católicos, evangélicos, judeus, ateus, agnósticos e inclusive a ciência reconhecem que a Fé é uma condição que tem bastante importância na vida das pessoas.

Existem pessoas que não acreditam em um Mistério Maior da Vida, elas possuem uma grande capacidade de simplificar sua caminhada na terra à sua existência humana, e com isso sua Fé na humanidade e nos seus caminhos é combustível para alcançar seus objetivos.

Eu, como não consigo caminhar desacompanhada, além de ter Fé que a Ciência é uma ferramenta concreta para melhorar a vida das pessoas eu tenho também a Fé em Deus e em Maria.

E para percorrer esse objetivo que coloquei em minha vida precisei de muito apoio Divino e de muito colo de Mãe.

E cada vez que percebi que os meus objetivos eram muito além das minhas capacidades e me veio a vontade de desistir, eu encontrei a sustentação que eu precisava no colo da Mãe Maria e em minha Fé em Deus.

"Ninguém pode dizer que o estudo e a Ciência fizeram com que
ele e seu amor por Deus e pelo próximo diminuíssem.
Ao contrário, o conhecimento, a sabedoria e a oração
ampliaram seu coração e seu espírito."

Papa Francisco, 27-10-2014.

Resumo

Este trabalho tem como principal objetivo obter nanoestruturas de titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) puras e dopadas usando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, visando aplicação fotocatalítica na descoloração do corante rodamina B. No processo de síntese hidrotérmica os parâmetros potência de irradiação de micro-ondas (450W), volume de solução (50 mL), concentração de TiO_2 (~0,5 g) e NaOH (10 M) foram mantidos fixos. Na primeira etapa do trabalho utilizou-se o TiO_2 (anatase) comercial como precursor para a formação dos nanotubos. Nesta etapa foi avaliado o efeito da temperatura e do tempo de reação nas características do produto formado. A faixa de temperatura usada para a obtenção dos nanotubos foi de 130 a 200 °C enquanto que o tempo de reação variou de 0,5 a 4h. Em todas as sínteses o produto formado foi o titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) identificado pela presença de picos em 2θ iguais a 10, 24, 28, 48°, quando analisados por difratometria de raios X, DRX. Por análises de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, MEV, observou-se a morfologia de nanoestruturas 1D, que pelas imagens de microscopia de transmissão, MET, associada a análise de área superficial (BET), da ordem de 300 – 400 m² g⁻¹, ficou evidenciado serem nanotubos. Todas as amostras, preparadas nesta etapa, apresentaram atividade na descoloração da rodamina B, com destaque para as obtidas a 130 °C por 3 h e 180 °C por 1 h. A caracterização óptica destas amostras indicou emissão na região visível dos espectros de fotoluminescência, principalmente no azul (proporção relativa de 3 a 7%), e também emissão no verde maior ou igual a do laranja. Também foi usado o isopropóxido de titânio como precursor, mantendo-se todas as condições da primeira etapa, obtendo-se amostras com os mesmos perfis estruturais e ópticos, as quais também se mostraram ativas para a fotocatalise. Os nanotubos obtidos foram modificados com prata, a qual foi adicionada a solução precursora da síntese (dopante) ou após a síntese (modificador de superfície). Verificou-se que a presença de prata na superfície promove um deslocamento batocrômico no espectro UV-Vis e melhora a atividade fotocatalítica do material, enquanto a prata como dopante não melhora a atividade. Também foram usadas nanopartículas de TiO_2 (anatase) dopadas com vanádio, obtidas pelo método dos precursores poliméricos, como precursoras para se obter nanotubos de titanato de sódio modificados com vanádio. Os nanotubos modificados com vanádio apresentaram estrutura cristalina e morfologia idêntica aos obtidos na primeira etapa (precursor TiO_2 – anatase puro). Porém, com características ópticas bastante distintas, o espectro no UV-Vis indicou maior absorção na região do visível e o espectro de fotoluminescência mostrou emissão no azul, com valores de 31 e 40 % para as amostras obtidas a 130 °C em 2 e 4 h, respectivamente. Estas amostras apresentaram atividade fotocatalítica muito semelhante ao fotocatalisador comercial (TiO_2 anatase). Por este estudo é possível inferir que existem defeitos que implementam o processo, verificou-se que os defeitos superficiais e intermediários, emissão no laranja (L) e verde (V), respectivamente, devem estar na razão $V \geq L$. Este estudo também mostrou a importância da presença das vacâncias de oxigênio (emissão azul), que melhoram a atividade fotocatalítica, quando presentes numa razão de 2 a 7% do espectro.

Palavras chave: síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas; nanotubos de titanatos; fotocatalise, fotoluminescência, nanotubos dopados com vanádio.

Abstract

This work aims to obtain sodium titanate nanostructures ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), pure and doped, using the microwave assisted hydrothermal method, aiming photocatalytic application in rhodamine B dye discoloration. In hydrothermal synthesis process, parameters such power microwave irradiation (450W), volume (50 mL), TiO_2 concentration (~ 0.5 g) and NaOH (10 M) were kept fixed. In the first stage of this study TiO_2 (anatase) commercial was used as a precursor for nanotubes formation. In this step, the effects of temperature and reaction time in the product characteristics. The temperature range used for obtaining the nanotubes was 130 to 200 ° C while the reaction time varied from 0.5 to 4 hours. In all syntheses the product formed was sodium titanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) identified by the presence of peaks at 2θ equal to 10, 24, 28, 48 °, when analyzed by X-ray diffraction, XRD. For high-resolution electron microscopic analysis, SEM, it was observed that the morphology of 1D nanostructures, which by transmission microscopy images, MET, associated surface area analysis (BET), in the range 300-400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, be evidenced nanotubes. All samples prepared at this stage, were active in the rhodamine B discoloration, and that obtained at 130 ° C for 3 h and 180 ° C for 1 h were better. The optical characteristics of these samples showed emission in the visible region of the photoluminescence spectra, particularly in the blue (relative proportion of 3 to 7%) and also green emission that was greater than or equal to orange. The titanium isopropoxide was also used as a precursor, keeping all the conditions established at the first stage, obtaining samples with the same structural and optical profiles, which were also active for photocatalysis. The nanotubes obtained were modified with silver, which was added to the precursor solution synthesis (dopant) or after synthesis (surface modifier). It has been found that the presence of silver on the surface promoting a bathochromic shift in the UV-Vis spectrum and improve the material photocatalytic activity, while silver as a dopant does not. Also vanadium doped TiO_2 nanoparticles (anatase) were used, obtained by the polymeric precursors, to obtain vanadium modified sodium titanate nanotubes. The vanadium modified sodium titanate nanotubes showed similar crystalline structure and morphology to those obtained in the first step (precursor TiO_2 - pure anatase). However, with very different optical properties, the UV-Vis spectrum indicated a greater visible absorption and the photoluminescence spectrum showed emission in blue, with values of 31 and 40% for the samples obtained at 130 ° C in 2:04 h, respectively. These samples showed photocatalytic activity very similar to commercial photocatalyst (TiO_2 anatase). In this study, it can be inferred that there are some defects that improve the process, it was found that surface and intermediates defects, the orange (O) and green (G) emission, must be in the ratio $G \geq O$. This study also showed the importance of oxygen vacancies (blue emission) which improve the photocatalytic activity, when present in a ratio of 2 to 7% of spectrum.

Key words: microwave assisted hydrothermal synthesis; titanate nanotubes; photocatalysis, photoluminescence, vanadium doped nanotubes.

Lista de Figuras

Figura 1 – Exemplo da tintura de uma peça de algodão realizada por um corante reativo.	31
Figura 2 – Gráfico ilustrando, numa reação hipotética, a variação da energia de ativação necessária para uma reação que se processa com e sem a presença de um catalisador.	32
Figura 3 – Esquema da diferença de energia entre a banda de condução e banda de valência de um semicondutor. É possível verificar a absorção de um fóton pelo material e a excitação do elétron da BV para a BC.	34
Figura 6 – Projeções estruturais geradas pelo programa VESTA: (a) anatase a partir do CIF 24276 e (b) rutilo a partir do CIF 31321.	38
Figura 7 – Representação da estrutura das camadas de titanatos que formam os nanotubos titanato de sódio na composição $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (CIF 23877).	41
Figura 6 – Representação de uma célula cristalina de CaTiO_2 : (a) ordenada e (b) desordenada, com uma vacância de oxigênio.	44
Figura 7 – Processo de emissão e decaimento radiativo e não radiativo de um material hipotético.	45
Figura 8 – Ilustração esquemática das dimensões estruturais dos materiais e algumas de suas propriedades esperadas.	46
Figura 9 – Esquema das reações químicas que envolvem o método dos Precursores Poliméricos.	47
Figura 10 – Esquema dos processos que acontecem durante a pirólise da resina polimérica com o aumento da temperatura.	48
Figura 11 – Quantidade de fase rutilo obtida pelo tratamento térmico de diversas resinas poliméricas com diferentes razões estequiométricas entre o Ti^{4+} , o ácido cítrico e o etilenoglicol.	49
Figura 12 – Diagrama de fases das morfologias obtidas pelo tratamento hidrotérmico, de 20 horas, do Degussa P25, mistura de TiO_2 na anatase (70%) e rutilo (30%) e vendido comercialmente.	51
Figura 13 – Diagrama esquemático de um dos mecanismos de formação dos nanotubos.	52
Figura 14 – Esquema do reator de teflon utilizado para as sínteses, indicando a incidência da radiação e o aquecimento da solução.	54
Figura 15 – Fluxograma da síntese das amostras de nanotubos modificadas, a partir do precursor TiO_2 anatase (comercial).	56
Figura 16 – Fluxograma da síntese das amostras de nanotubos modificadas, a partir do precursor isopropóxido de titânio.	58
Figura 17 – Molécula de rodamina B e seu espectro de absorbância no UV-Vis de sua solução aquosa na concentração de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$	64
Figura 18 – Esquema do reator fotocatalítico utilizado nos experimentos de descoloração do corante rodamina B.	65
Figura 19 – (a) Imagem de FE-MEV das partículas e (b) DRX da matriz de TiO_2 utilizada como material de partida para todas as sínteses hidrotérmicas assistidas por micro-ondas.	68
Figura 20 – DRX das amostras obtidas via SHM a 130°C em tempos de 1 a 4 horas, utilizando como matriz TiO_2 na fase anatase.	69

Figura 21 – Imagens de FE-MEV das amostras obtidas via SHM a partir do precursor TiO_2 anatase comercial: (a) 13-NaNT-1h, (b) 13-NaNT-2 h, (c) 13-NaNT-3 h e (d) 13-NaNT-4 h.....	71
Figura 22 – Imagens de FE-MEV das amostras obtidas via SHM: 15-NaNT-1h, (b) 15-NaNT-4 h; (c) 18-NaNT-1h, e (d) 18-NaNT-4 h.	72
Figura 23 – DRX das amostras (a) 15-NaNT, (b) 18-NaNT e (c) 20-NaNT, obtidas via SHM em diferentes tempos (0,5 - 4 horas), utilizando como precursor TiO_2 comercial.....	73
Figura 24 – Imagens de HR-TEM das amostras (a) TiO_2 comercial, (b) 13-NaNT-4h e (c) 15-NaNT-4h. As figuras <i>inset</i> mostram o padrão de difração de elétrons.	75
Figura 25 – Espectros Raman das amostras: TiO_2 – comercial, 13-NaNT-2 h, 13-NaNT-4 h, 15-NaNT-1 h e 15-NaNT-4 h.....	77
Figura 26 – Espectros de reflectância difusa no UV–Vis de TiO_2 e nanotubos obtidos via SHM para as amostras: (a) TiO_2 -comercial, (b) 15-NaNT-1h, (c) 13-NaNT-2h, (d) 13-NaNT-4h e (e) 15-NaNT-4h.	79
Figura 27 – Espectros de fotoluminescência, a temperatura ambiente, e decomposição das bandas de emissão para as amostras de nanotubos e da matriz da síntese, TiO_2 comercial. Ao lado de cada espectro está o gráfico de distribuição da emissão das amostras.	81
Figura 28 – Gráficos dos estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de rodamina B (concentração inicial de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$), sob irradiação ultravioleta, com a adição de 100 mg L^{-1} de fotocatalisador: (a) variação da concentração com o tempo de experimento e (b) estudo cinético da descoloração.....	83
Figura 29 – Gráficos dos estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de rodamina B (concentração inicial de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$), sob irradiação ultravioleta, com a adição de 100 mg L^{-1} de fotocatalisador: (a) variação da concentração com o tempo de experimento e (b) estudo cinético da descoloração.....	84
Figura 30 – Espectros EDS da região das amostras (a) 13-NT-3h-H e (b) 13-NT-3h- Ag^0 . Nestes gráficos os picos assinalados como “Si” são referentes ao substrato de silício.....	87
Figura 31 – Imagens de FE-MEV das amostras: (a) NaNT-3h, (b) NT-3h- H^+ , (c) NT-3h- Ag^0 (elétrons retroespalhados); e da amostra 13-AgNaNT-3h utilizando os (d) elétrons secundários e (e) os elétrons retroespalhados.	88
Figura 32 – (a) Difrátogramas de raios X e (b) espectros Raman das amostras 13-NaNT-3h, 13-Ag-NaNT-3h e 13-NT-3h- Ag^0	90
Figura 33 – Espectro no UV-Vis das amostras obtidas.....	91
Figura 34 – Espectros de fotoluminescência, a temperatura ambiente, e decomposição das bandas de emissão para as amostras de nanotubos puros e dopados, nas etapas pré e pós-síntese. Ao lado de cada espectro está o gráfico de distribuição da emissão das amostras.	93
Figura 35 – Gráficos dos estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de rodamina B (concentração inicial de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$), sob irradiação ultravioleta, com a adição de 100 mg L^{-1} de fotocatalisador: (a) variação da concentração com o tempo de experimento e (b) estudo cinético da descoloração.....	95

Figura 36	– Gráficos dos estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de rodamina B (concentração inicial de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$), sob irradiação ultravioleta, com a adição de 100 mg L^{-1} de fotocatalisador: (a) variação da concentração com o tempo de experimento e (b) estudo cinético da descoloração.....	97
Figura 37	– (a) Difrátogramas de raios X e (b) espectros Raman das amostras obtidas via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando o precursor isopropóxido de titânio.....	98
Figura 38	– Imagens de FE-MEV das amostras: (a) ISO-NaOH, (b) ISO-3h, (c) ISO-3h-H, (f) AgISO-3h; e as amostras (d) ISO-3h-Ag e (e) AgISO-3h (capturadas utilizando o detector de elétrons retroespalhados).....	101
Figura 39	– Espectros de reflectância difusa no UV-Vis das amostras: ISO-NaOH, ISO-3h, ISO-3h-H, ISO-3h-Ag e Ag-ISO-3h.....	102
Figura 40	– Espectros de fotoluminescência, a temperatura ambiente, e decomposição das bandas de emissão para as amostras de nanotubos produzidos pela hidrólise do isopropóxido de titânio. Ao lado de cada espectro está o gráfico de distribuição da emissão das amostras.	104
Figura 41	– Gráficos dos estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de rodamina B (concentração inicial de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$), sob irradiação ultravioleta, com a adição de 100 mg L^{-1} de fotocatalisador: (a) variação da concentração com o tempo de experimento e (b) estudo cinético da descoloração.....	105
Figura 42	– DRX das amostras obtidas via precursores poliméricos cristalizadas em $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e com diferentes pré-tratamentos térmicos. Nestes gráficos o símbolo “*” foi utilizado para sinalizar o pico de 100% da fase anatase (25°) e “#” para referenciar a fase rutilo (28°).	107
Figura 43	– Imagens de FE-MEV das amostras de obtidas via MPP: (a) $\text{TiO}_2 - 40$, (b) $\text{TiO}_2 - 35-50$ e (c) $\text{TiO}_2 - 40-50$	108
Figura 44	– Gráficos de TG/DTA das amostras (a) $\text{TiO}_2 - 25$, (b) $\text{TiO}_2 - 30$, (c) $\text{TiO}_2 - 35$, (d) $\text{TiO}_2 - 40$ por 4 horas e (e) gráfico DTA comparativo de todas as amostras.	109
Figura 45	– Espectros de fotoluminescência, a temperatura ambiente, e decomposição das bandas de emissão para as amostras de nanopartículas de TiO_2 produzidas pelo MPP com diferentes pré-tratamentos térmicos. Ao lado de cada espectro está o gráfico de distribuição da emissão das amostras.....	112
Figura 46	– Gráficos dos estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de rodamina B (concentração inicial de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$), sob irradiação ultravioleta, com a adição de 100 mg L^{-1} de fotocatalisador: (a) variação da concentração com o tempo de experimento e (b) estudo cinético da descoloração.....	113
Figura 47	– DRX das amostras V- TiO_2 -30-50 e V- TiO_2 -35-50. Na imagem segue a indicação do pico principal da fase anatase, em 25° indicado pelo símbolo “*”, e o da fase rutilo em 28° representado pelo “#”.....	115
Figura 48	– Curvas das análises TG/DTA das amostras que receberam apenas o pré-tratamento térmico: (a) V- TiO_2 -30 e (b) V- TiO_2 -35.	116
Figura 49	– (a) Imagem de FE-MEV e (b) espectro EDS da amostra V- TiO_2 -35-50, obtida pelo MPP.	117
Figura 50	– Espectro Raman das amostras TiO_2 -35-50 e V- TiO_2 -35-50 preparadas via MPP.....	118

Figura 51 – Espectro de reflectância difusa das amostras TiO_2 -35-50 e V-TiO_2 -35-50.....	119
Figura 52 – Difractogramas de raios X das amostras-NaNT-2h e V-NaNT-4h.	120
Figura 53 – Imagens de FE-MEV das amostras (a) V-NaNT-2h e (b) V-NaNT-4h.	121
Figura 54 – Espectro de EDS da amostra V-NaNT-2h.	121
Figura 55 – Espectros Raman da amostra dos nanotubos dopados com vanádio V-NaNT-2h e V-NaNT-4h.....	122
Figura 56 – Espectro de reflectância Difusa no UV-Vis para as amostras V-NaNT-2h e V-NaNT-4h.	123
Figura 57 – Espectros de fotoluminescência, a temperatura ambiente, e decomposição das bandas de emissão para as amostras de nanotubos dopados com vanádio e da matriz da síntese, V-TiO_2 produzida por MPP. Ao lado de cada espectro está o gráfico de distribuição da emissão das amostras.....	124
Figura 58 – Gráficos dos estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de rodamina B (concentração inicial de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$), sob irradiação ultravioleta, com a adição de 100 mg.L^{-1} de fotocatalisador: (a) Variação da concentração com o tempo de experimento e (b) estudo cinético da descoloração.....	126

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Padrão de potabilidade para algumas substâncias químicas que representam risco à saúde segundo Anexo VII da Portaria no. 2.914 do Ministério da Saúde (2011).	30
Tabela 2 – Dados estruturais do TiO_2 nas estruturas anatase e rutilo.	39
Tabela 3 – Composições químicas e parâmetros estruturais propostos para os nanotubos de titanatos.	40
Tabela 4 – Relação dos códigos de referência com as diferentes condições de síntese para as amostras obtidas via método SHM com matriz TiO_2 comercial.....	55
Tabela 5 – Relação dos códigos de referência com as diferentes condições de síntese para as amostras obtidas via método SHM com matriz isopropóxido de titânio.	59
Tabela 6 – Relação dos códigos de referência com as diferentes condições de síntese para as amostras obtidas via MPP.....	60
Tabela 7 – Relação dos códigos de referência com as diferentes condições de síntese para as amostras obtidas via MPP.....	61
Tabela 8 – Relação dos códigos de referência com as diferentes condições de síntese para as amostras obtidas via método SHM com matriz a amostra V- TiO_2 -35-50.	62
Tabela 9 – Resultado da análise quantitativa das fases, obtida via refinamento Rietveld.	70
Tabela 10 – Valores de área superficial específica das amostras obtidas por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.	76
Tabela 11 – Valores de Band gap calculado para as amostras obtidas via SHM em diversas condições:.....	80
Tabela 12 – Dados quantitativos da descoloração da rodamina B e constante cinética do processo (k).	85
Tabela 13 – Valores de band gap para as amostras sintetizadas via SHM e modificadas.	92
Tabela 14 – Resultados das análises de decomposição térmica (TG/DTA) das amostras de TiO_2 puro obtida via MPP e pré-tratadas a diferentes temperaturas.	110
Tabela 15 – Valores de band gap para as amostras obtidas via MPP em diversas condições.	111
Tabela 16 – Resultados da análise de decomposição térmica (TG/DTA) das amostras de V- TiO_2 pré-tratadas a diferentes temperaturas.....	116

Lista de abreviaturas e siglas

ETA – Estação de tratamento de água
ETE – Estação de tratamento de esgoto
TG-DTA – Termogravimetria/ Análise térmica diferencial
PL – fotoluminescência
NaNT – nanotubos de titanato de sódio
NT – nanotubos de titanato de hidrogênio
EDS – Espectroscopia de raios X de energia dispersiva
MPP – Método dos Precursores Poliméricos
SHM – Síntese Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas
DRX – Difractometria de raios X
FE-MEV – Microscopia eletrônica de varredura com microscópio de emissão de campo
TEM – microscopia eletrônica de transmissão
ICSD – Inorganic Crystal Structure Database (banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas)
 e^-/h^+ – par elétron buraco
UV-Vis – ultravioleta visível
UV – ultravioleta
BC – banda de condução
BV – banda de valência

Sumário

1	INTRODUÇÃO	23
2	OBJETIVOS.....	26
2.1	Objetivos Específicos	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1	As alternativas para a purificação da água	27
3.2	A fotocatalise heterogênea.....	32
3.3	As propriedades dos fotocatalisadores.....	37
3.3.1	<i>A estrutura cristalina.....</i>	37
3.3.2	<i>As propriedades eletrônicas</i>	41
3.3.3	<i>A superfície</i>	42
3.3.4	<i>Os defeitos em materiais nanoestruturados</i>	43
3.4	A síntese de materiais nanoestruturados por métodos químicos....	45
3.4.1	<i>O método dos precursores poliméricos</i>	47
3.4.2	<i>O método hidrotérmico</i>	50
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	54
4.1	Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM) utilizando o TiO₂ como matriz.....	55
4.1.1	<i>Síntese das amostras NaNT.....</i>	55
4.1.2	<i>Modificação dos nanotubos de titanatos.....</i>	56
4.2	Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM) utilizando o isopropóxido de titânio como matriz.....	57
4.2.1	<i>Síntese das amostras ISSO</i>	58
4.2.2	<i>Síntese da amostra ISO-3h-Ag⁰ e H-ISO-3h.....</i>	59
4.2.3	<i>Síntese da amostra Ag-ISO-3h.....</i>	59
4.3	Preparo de matrizes dopadas para a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando o Método dos Precursores Poliméricos	60
4.3.1	<i>Amostras de TiO₂</i>	60
4.3.2	<i>Amostras de V-TiO₂.....</i>	61
4.4	Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando nanopartículas de V-TiO₂ como precursor	61
4.4.1	<i>Síntese das amostras V-NaNT</i>	61
4.5	Caracterização das amostras	62
4.6	Experimentos fotocatalíticos de descoloração do corante rodamina B.....	64

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1	Síntese, caracterização e estudos fotocatalíticos das amostras obtidas via SHM utilizando TiO₂ comercial como precursor	67
5.1.1	<i>Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica das amostras NaNT...</i>	67
5.1.2	<i>Sínteses, caracterização e atividade fotocatalítica das amostras Ag-NaNT-3h, 13-NT-3h-H e NT-3h-Ag⁰</i>	86
5.2	Síntese, caracterização e estudos fotocatalíticos das amostras obtidas via SHM com isopropóxido de titânio	97
5.2.1	<i>Sínteses, caracterização e atividade fotocatalítica das amostras ISO-NaOH, ISO-3h, ISO-3h-H, ISO-3h-Ag⁰ e Ag-ISO-3h.....</i>	97
5.2.2	<i>Experimento fotocatalítico das amostras obtidas via SHM a partir do precursor isopropóxido de titânio.</i>	104
5.3	Síntese, caracterização e estudos fotocatalíticos das amostras obtidas pelo Método dos Precursores Poliméricos	106
5.3.1	<i>Sínteses, caracterização e atividade fotocatalítica das amostras TiO₂ .</i>	106
5.3.2	<i>Síntese e caracterização das amostras de V-TiO₂</i>	114
5.4	<i>Síntese, caracterização e estudo fotocatalítico de de nanotubos de V-NaNT obtidos a partir de nanopartículas dopadas</i>	119
5.4.1	<i>Testes fotocatalíticos das amostras V-NaNT.....</i>	125
6	CONCLUSÕES	128
	REFERÊNCIAS	129

1 INTRODUÇÃO

A população mundial viu, nas últimas décadas, ocorrerem muitas mudanças em seus cotidianos, desde sua migração da área rural para as cidades, a industrialização dos produtos e o crescimento econômico a todo custo, e, somente mais recentemente, é que observamos a preocupação ambiental.

Tanto o aumento da população nas cidades quanto a instalação de fábricas levou ao maior consumo de água nestas regiões. E com o advento dos conhecimentos acerca das doenças que acometiam estas pessoas, verificou-se que o consumo de água contaminada e a deposição de dejetos humanos e/ou industriais em locais inadequados contribuíam para a proliferação das mais diversas mazelas.

Então vimos o aumento da preocupação com o saneamento básico, e isso incluía: (1) instalar estações de tratamento de água, nas quais temos a desinfecção bacteriológica e o tratamento físico químico para adequá-la ao consumo humano; (2) instalar estações de tratamento de esgoto, as quais visam captar o esgoto doméstico e, utilizando processos biológicos, inativar organismos patológicos e converter em adubo orgânico.

Esses tipos de tratamentos, juntamente com outras medidas sanitárias, foram responsáveis por aumentar a expectativa de vida das pessoas e possibilitar o aumento populacional contribuindo dessa forma para o desenvolvimento ainda maior da sociedade e da industrialização dos produtos.

O Relatório de Conjuntura dos Recursos Hídricos, publicado pela Agência Nacional das Águas (2013), mostra o panorama completo da disponibilidade, usos e tratamentos, bem como avanços e necessidades no setor. Este relatório mostra a evolução das infraestruturas de saneamento no Brasil, em termos de estações de tratamento de água e de esgoto. Pelos dados apresentados verificou-se um pequeno aumento na disponibilidade destes serviços à população, no período de 2000 a 2010. Atualmente, cerca de 91% da população tem acesso à água tratada e cerca de 61% possuem rede de esgoto, entretanto, ressalta-se que a população tem maior acesso a estes serviços na região Sudeste ¹.

Apesar de ter sido apontado a ampliação da oferta de tratamento de esgoto, nota-se ainda que a rede está muito aquém das necessidades. Este tratamento é crucial no desenvolvimento da população pois evita a incidência de doenças de

veiculação hídrica, sendo que a sua ausência, além de comprometer a qualidade das águas superficiais, pode inclusive inviabilizar o uso dos recursos hídricos.

A região Sudeste apresenta a maior densidade populacional e o maior polo de produção do país, o que implica, conseqüentemente, um maior consumo de água. Diversas atividades industriais utilizam a captação de recursos hídricos para seu uso e, dentre estas, podem-se destacar a indústria têxtil, de vestuário, produtos alimentícios e de produtos químicos. Ao mesmo tempo, algumas dessas mesmas indústrias também fazem o uso de corantes, o que adicionalmente aumenta a problemática.

Os corantes quando descartados indiscriminadamente em corpos d'água acarretam danos ao ambiente aquático, dentre os quais podem ser citados: a modificação da cor da água e conseqüente diminuição da penetração da luz solar, ocasionando alteração da biota; a absorção por parte de organismos marinhos levando ao desenvolvimento de doenças nos mesmos. Além de muitas substâncias apresentarem um grau de toxicidade direta, a sua exposição levar à sensibilização e, por exemplo, ao desenvolvimento de alergia em algumas populações ².

Sabendo dessas implicações, a indústria brasileira tem buscado suprir sua demanda por água perfurando poços e também reutilizando-a em seus processos. As técnicas de reuso são uma alternativa para estas empresas, sendo que existem alguns projetos que visam a reutilização de esgoto doméstico, o qual é tratado por processos como ultrafiltração e osmose reversa, no qual a água purificada obtida é destinada ao uso na planta industrial; este tipo de projeto é utilizado, por exemplo, no Polo Petroquímica (Projeto Aquapolo) ¹.

Entretanto, ambos os processos citados anteriormente atuam na retirada do contaminante da água na sua retenção física em um determinado equipamento. Alternativamente, dentre as empresas que atuam em remediação ambiental, desenvolvendo processos de tratamento de água e efluentes, é possível encontrar a utilização de reatores baseados em oxidação avançada, os quais empregam óxido de titânio como catalisador. Este tipo de processo, denominado fotocatalise heterogênea, não só retira os poluentes do meio hídrico, como também os transforma quimicamente em espécies que não mais apresentam toxicidade ao meio ambiente. Porém, a disponibilidade comercial deste tipo de processo não é muito ampla ³.

As reações promovidas por estes processos de fotocatalise heterogênea ocorrem na superfície do catalisador, logo quanto maior a sua área superficial, maior será sua atividade. Obviamente que outras propriedades também são importantes, tais como estrutura, morfologia, defeitos e valor de band gap.

Exatamente aí que ocorre a limitação do emprego destes processos: o desenvolvimento de materiais que apresentem estas propriedades, tornando-os produtos eficientes na degradação das moléculas orgânicas. Neste sentido, um dos poucos catalisadores que é empregado comercialmente é o TiO_2 .

Dessa forma, verifica-se a carência do desenvolvimento de nanocatalisadores, ou seja, materiais nanoestruturados que possuem uma superfície mais disponível, além de, como são produzidos “átomo a átomo”, apresentarem propriedades diferenciadas que impulsionam suas atividades na degradação ⁴.

Dentro deste contexto, este projeto de pesquisa se insere visando suprir a lacuna de novos materiais para a aplicação em fotodegradação. Com isso foi proposto a construção de materiais nanoestruturados, a partir de técnicas químicas de síntese e sua posterior aplicação na descoloração de corantes.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem o objetivo central de sintetizar nanotubos à base de TiO_2 , puro e modificado, utilizando métodos químicos, como o hidrotérmico assistido por micro-ondas e precursores poliméricos. Caracterizar estes materiais e testar sua eficiência como fotocatalisador na descoloração de soluções aquosas de rodamina B sob irradiação ultravioleta.

2.1 Objetivos Específicos

- Estabelecer as condições de síntese para obter os nanotubos de titanato a partir de diferentes precursores, comerciais, cristalinos, amorfos e dopados.
- Verificar a eficiência do método hidrotermal assistido por micro-ondas na síntese das nanoestruturas.
- Avaliar o efeito de modificadores, de rede e de superfície, como prata e vanádio, nas propriedades fotocatalíticas do material.
- Estabelecer correlação entre as propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas dos materiais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo irá discorrer sobre o “estado da arte” da síntese de materiais nanoestruturados, utilizando métodos químicos, com foco em sua aplicação em fotocatalise em meio aquoso. Os materiais à base de óxido titânio são muito pesquisados para este tipo de aplicação. Aqui seguirá uma revisão minuciosa das características requeridas e das metodologias de síntese destes materiais nanoestruturados como alternativa para a recuperação de recursos hídricos.

3.1 As alternativas para a purificação da água

O Brasil abrange uma grande área territorial, e a disponibilidade de recursos hídricos é diferenciada em cada região, como o contraste entre a Amazônia e o Nordeste, por exemplo, e essa grande diversidade de situações impede que sejam adotadas medidas uniformes para todas as regiões do país. Para algumas sociedades o desperdício de água é fato recorrente, tido como uso normal, e somente quando ocorre um desabastecimento, como o que ocorre atualmente no estado de São Paulo, é que são tomadas medidas para conter essas atitudes ^{5,6}.

As empresas de saneamento básico, como a SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado De São Paulo) e SANESUL (Empresa de Saneamento de Mato Grosso do Sul), são responsáveis pelo tratamento de água destinada ao consumo e também, em muitos casos, pelo tratamento de esgoto doméstico. Para a SANESUL: “O tratamento da água tem por objetivo condicionar as características da água bruta, isto é, da água como encontrada na natureza, a fim de atender a qualidade necessária a um determinado uso.” ⁷ E a prática adotada em quase todo território nacional contempla algumas etapas: clarificação, desinfecção, fluoretação e controle de corrosão. No Quadro 1 estão ilustrados os tratamentos de água que são mais frequentes nas estações de tratamento de água (ETAs) e seus principais objetivos, bem como aqueles menos comuns.

Quadro 1 – Processos de tratamento de água para consumo humano.

Mais Comuns	Menos comuns	Objetivos
Clarificação		Remoção de turbidez, de microrganismos e de metais pesados.
Desinfecção		Remoção de microrganismos patogênicos.
Fluoretação		Proteção da cárie dentária infantil.
Controle de corrosão e/ou de incrustação		Acondicionar a água, de tal maneira a evitar feitos corrosivos ou incrustantes no sistema abastecedor e nas instalações domiciliares.
	Abrandamento	Redução da dureza, remoção de alguns contaminantes inorgânicos.
	Adsorção	Remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, controle de sabor e odor.
	Aeração	Remoção de contaminantes orgânicos e oxidação de substâncias inorgânicas, como o Fe e o Mn.
	Oxidação	Remoção de contaminantes orgânicos e de substâncias inorgânicas, como o Fe e o Mn.
	Tratamento com membranas	Remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos.
	Troca iônica	Remoção de contaminantes inorgânicos.

Fonte: SANESUL ⁷.

Dois tratamentos menos frequentes nas ETAs são aqueles que visam a redução de contaminantes orgânicos e inorgânicos, isto ocorre em virtude da necessidade de se implantar processos especiais, com elevado custo e operação complexa. Dentre as alternativas que as empresas de saneamento utilizam, para evitar esse tipo de tratamento mais oneroso, ressalta-se a seleção do manancial ou um apropriado gerenciamento da sua bacia contribuinte para prevenir à presença destes componentes indesejáveis ⁷.

No país, a legislação atualizada que dispõe sobre a qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade é a Portaria no. 2.914 do Ministério da Saúde (12 de dezembro de 2011). Esta portaria que enumera os critérios, as responsabilidades, os procedimentos padrões de tratamento e de manejo de

estações de tratamento é uma atualização de normas anteriores que objetiva a incorporação de novos conhecimentos, em especial fruto dos avanços científicos conquistados. Essas revisões acomodam, também, possibilidades técnicas e institucionais próprias de cada momento de revisão da norma ⁸.

A portaria do Ministério da Saúde n. 2.914 ⁹ se aplica à água destinada ao consumo humano, e entre as normatizações, é possível destacar, na página 2:

Art. 3º. Toda água destinada ao consumo humano, distribuída coletivamente por meio de sistema ou solução alternativa coletiva de abastecimento de água, deve ser objeto de controle e vigilância da qualidade da água.

Art. 5º. Para os fins desta Portaria, são adotadas as seguintes definições:

I - água para consumo humano: água potável destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem;

II - água potável: água que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido nesta Portaria e que não ofereça riscos à saúde;

Os valores máximos permitidos de cada substância na água foram definidos com base na abordagem de avaliação quantitativa de risco químico, que permite estimar a concentração limite que, em tese, poderia ser ingerida continuamente ao longo de toda a vida sem risco considerável à saúde. Estimativa esta feita com largas margens de segurança ⁸.

Essa normatização busca inibir a presença de compostos prejudiciais e patogênicos nas águas que são destinadas a consumo humano. Além desses parâmetros gerais, cabe ressaltar ainda alguns valores de concentração de alguns compostos orgânicos e inorgânicos nocivos, acima dos quais, a água não pode ser considerada água doce potável, valores estes expressos na Tabela 1.

Por esta tabela verifica-se que as concentrações permitidas dessas substâncias em mananciais é muito pequena. Entretanto, com o aumento da atividade industrial é possível imaginar que, no cenário atual de desenvolvimento social e o uso de insumos e produtos químicos, os corpos hídricos são passíveis a serem contaminados com resíduos destes produtos. Levando-se em conta esses fatos apresentados, verificou-se a necessidade do desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes.

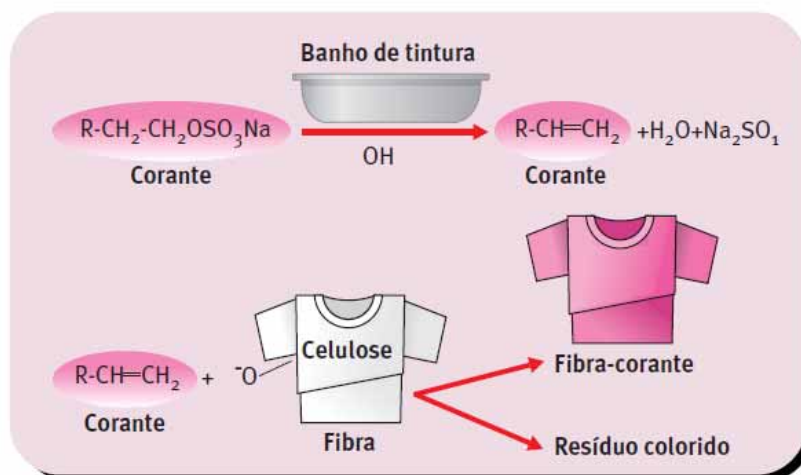
Tabela 1 – Padrão de potabilidade para algumas substâncias químicas que representam risco à saúde segundo Anexo VII da Portaria no. 2.914 do Ministério da Saúde (2011).

Substâncias	Valor Máximo Permitido
INORGÂNICAS	
Antimônio	0,005 mg L ⁻¹
Arsênio	0,01 mg L ⁻¹
Bário	0,7 mg L ⁻¹
Cádmio	0,005 mg L ⁻¹
Chumbo	0,01 mg L ⁻¹
Cianeto	0,07 mg L ⁻¹
Cobre	2,0 mg L ⁻¹
Cromo	0,05 mg L ⁻¹
Mercúrio	0,001 mg L ⁻¹
Nitrato (como N)	10,0 mg L ⁻¹
Nitrito (como N)	1,0 mg L ⁻¹
ORGÂNICAS	
Acrilamida	0,5 µg L ⁻¹
Benzeno	5,0 µg L ⁻¹
Cloreto de vinila	2,0 µg L ⁻¹
1,2-Dicloroetano	10,0 µg L ⁻¹
Diclorometano	20,0 µg L ⁻¹
Estireno	20,0 µg L ⁻¹
Pentaclorofenol	9,0 µg L ⁻¹
Tetracloroeto de carbono	4,0 µg L ⁻¹

Fonte: Ministério da saúde, 2011 ⁹.

Os corantes são uma classe de substâncias químicas amplamente utilizadas na indústria têxtil e alimentícia utilizadas com a função de colorir. Alguns corantes tem um elevado poder de fixação e são utilizados para o tingimento de tecidos de algodão ou de seda. São divididos em diversas classes dependendo de sua estrutura química ou pelo método ao qual se liga na fibra, podem ser: reativos, diretos, azoicos, ácidos, à cuba, enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores. Um esquema de como ocorre o processo de tingimento destas peças pode ser visualizado na Figura 1 ^{2, 10}.

Figura 1 – Exemplo da tintura de uma peça de algodão realizada por um corante reativo.



Fonte: ZANONI, M. V. B. ; CARNEIRO, P. A., 2001 ².

A problemática ambiental envolvida no emprego dessas substâncias é o seu descarte, visto que muitas vezes ocorre a perda de parte dos corantes durante o processo de fixação em tecidos. Sua remoção dos rejeitos industriais é um grande problema enfrentado pela indústria, um dos motivos é a diferença química que existe entre os utilizados nos mais diversos ramos. A complexidade destes efluentes não permite que sejam tratados por métodos convencionais. ¹¹

A presença dos corantes em efluentes hídricos pode ser facilmente detectada, pois são visíveis mesmo em baixas concentrações, pois se lançados nos corpos aquáticos receptores, alteram a coloração natural dos rios, resultando em graves problemas estéticos além de reduzir alguns processos fotossintéticos ¹².

Com isso, são necessários diversos processos para levar a remoção dos mesmos dos efluentes hídricos. O desenvolvimento de uma série de processos para levar a oxidação da matéria orgânica, dentre estes se destaca os Processos Oxidativos Avançados (POA's). São baseados principalmente na geração do radical hidroxila ($\text{OH}^\cdot$), um poderoso oxidante que leva a degradação destes corantes ^{2, 10, 11, 12, 13}.

Atraem grande atenção devido principalmente ao interesse por sua maior sustentabilidade a longo prazo. Esses processos buscam oxidar matéria orgânica, e também compostos inorgânicos, em solução aquosa, transformando potenciais poluidores em moléculas mais simples, ou mesmo, sua completa mineralização. São divididos em duas classes: homogêneos (H_2O_2 ; O_3 ; Fenton; Foto-Fenton; ultrassom;

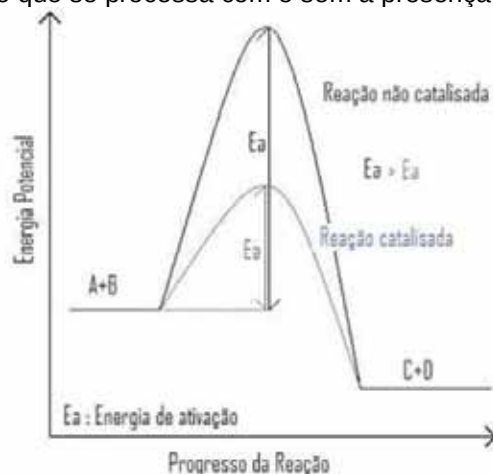
UV, feixe de elétrons) e heterogêneo (H_2O_2 /Semicondutor; H_2O_2 /Semicondutor/UV)^{2, 10, 11, 12, 13}.

A fotocatalise heterogênea para a degradação de compostos orgânicos em solução aquosa foi o objeto de estudo deste trabalho. No tópico a seguir, será feito um aprofundamento neste tema, abordando as principais reações químicas que ocorrem para a descoloração do corante e também os tipos de semicondutores que podem ser utilizados para essa aplicação.

3.2 A fotocatalise heterogênea

Antes de iniciar a discussão sobre a fotocatalise heterogênea, é necessário explorar um fenômeno mais simples, o da catálise heterogênea. Para modificar a velocidade de uma reação, sem que se modifiquem os produtos, são muito empregados os catalisadores, principalmente em termos industriais. Estes materiais agem diretamente na diminuição da energia de ativação necessária para que sejam formados os produtos da reação, com isto, aumentando sua velocidade, como pode ser visto na Figura 2¹⁴.

Figura 2 – Gráfico ilustrando, numa reação hipotética, a variação da energia de ativação necessária para uma reação que se processa com e sem a presença de um catalisador.

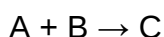


Fonte: RIBEIRO et al.⁴

Na catálise heterogênea, os catalisadores utilizados estão no estado sólido, estado físico diferente das espécies reagentes, que podem ser líquidas ou gasosas, sendo que as reações são processadas em sua superfície. Numa breve descrição, simplificada, das etapas que envolvem este processo é possível destacar: (1) a

aproximação das moléculas dos reagentes da superfície do catalisador; (2) a adsorção (interação) nos sítios disponíveis; (3) movimentam-se pela superfície (mobilidade) enquanto as reações ocorrem; (4) dessorção dos produtos formados. Os mecanismos possíveis para a catálise heterogênea dependem de que pelo menos um dos reagentes esteja adsorvido na superfície do catalisador. Dentre os mecanismos possíveis podemos destacar o mecanismo de *Langmuir-Hinshewood (L-H)* ¹⁴.

Neste mecanismo de reação, verifica-se o encontro entre os fragmentos moleculares previamente adsorvidos com as outras espécies que também estão adsorvidas na superfície do catalisador. Por isso, a velocidade depende do recobrimento da superfície pelas duas espécies, como as equações abaixo demonstram:



$$\vartheta = k\theta_A \cdot \theta_B$$

Equação 1

Onde: θ é o grau de recobrimento da superfície, k é a constante da velocidade de adsorção e ϑ é a velocidade da reação ¹⁴.

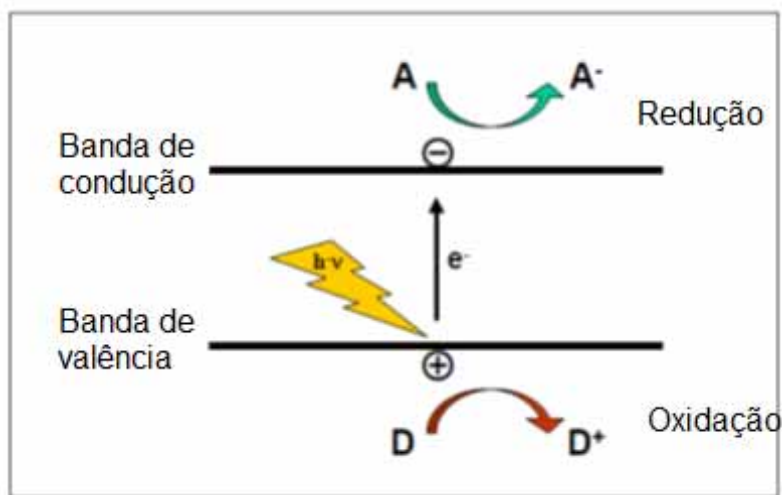
É amplamente aceito que este mecanismo também descreve as interações das moléculas com a superfície dos fotocatalisadores, pois esta descrição se ajusta a muitos resultados experimentais descritos na literatura. Entretanto, o modelo *L-H* é somente uma descrição macroscópica da fotocatalise, pois a nível microscópico não consegue explicar todos os processos que ocorrem na superfície do fotocatalisador ¹⁶.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a interação dos reagentes com a superfície do fotocatalisador, como foi discutido anteriormente, e a transformação destes em produtos através da ativação do material após a absorção de luz. Ou seja, para o fotocatalisador se ativar e processar uma reação química, é necessário que este material absorva um fóton ($h \cdot \nu$) para isso.

Os semicondutores, principalmente o TiO_2 , são os materiais indicados para o uso como fotocatalisadores, pois tem em sua estrutura uma diferença energética entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), o chamado *band gap*, ou $\Delta E_{\text{BC-BV}}$. A absorção de fótons com energia superior a esse $\Delta E_{\text{BC-BV}}$,

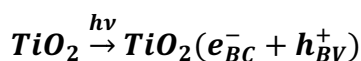
característico da estrutura do material semiconductor, leva à promoção de um elétron da BV para a BC, deixando para trás um buraco com carga positiva, denominado h^+ . No caso do TiO_2 este buraco tem um eletropotencial altamente positivo, e pode iniciar uma transferência de carga, para promover reações com as espécies adsorvidas na superfície do catalisador, como no caso dos OH adsorvidos que são convertidos em $\bullet OH$ ^{16, 17}. A Figura 3 mostra o esquema de bandas dos semicondutores e o fenômeno que ocorre quando um material é irradiado com uma luz de energia superior a energia de seu *band gap*.

Figura 3 – Esquema da diferença de energia entre a banda de condução e banda de valência de um semiconductor. É possível verificar a absorção de um fóton pelo material e a excitação do elétron da BV para a BC.

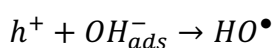
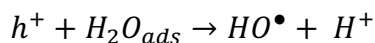


Fonte: Traduzido e adaptado de MÖRTERS ¹⁸

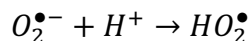
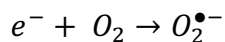
A partir da irradiação do semiconductor com luz, diversas reações acontecem. Se o ambiente no qual essas reações ocorrem é aquoso existe uma forte interação destas espécies com a superfície dos materiais. Uma descrição para a irradiação do TiO_2 bastante aceita envolve as seguintes reações:



Reações de oxidação envolvendo os buracos:



Reações de redução envolvendo os elétrons foto gerados:



Por esta descrição, verificamos que as espécies geradas a partir da interação com a água e também com o oxigênio são altamente reativas e são de extrema importância no processo global de degradação de uma molécula orgânica, por exemplo.

A excitação do elétron da BV para a BC depende da absorção de uma quantidade de energia superior ao seu band gap, como já foi explicado anteriormente. Esses valores de band gap são diferentes para cada tipo de semicondutor, característicos de sua estrutura. Diversos tipos de materiais são estudados para este fim, dentre estes, alguns podem ser destacados como: TiO_2 ($E_{bandgap}=3,0$ eV), ZnS ($E=3,6$ eV), CdS ($E=2,4$ eV), WO_3 ($E=2,8$ eV) e Fe_2O_3 ($E=2,3$ eV). Entretanto o mais pesquisado, pois alia fotoatividade com estabilidade química, é o TiO_2 , um dos objetos deste estudo ^{16,17}.

Em termos de energia do processo, descrição termodinâmica acerca da promoção do elétron da BV para a BC descreve bem o processo, entretanto não é possível diferenciar os elétrons promovidos pela excitação pela luz ($h\nu$) ou aqueles induzidos pelo aquecimento, que também são capazes de decompor as moléculas orgânicas. De um modo geral, esta transferência de uma banda a outra faz com que ΔG menor que zero, o que faz com que o potencial do elétron seja maior do que o da lacuna, devido a isto é possível observar o efeito fotocatalítico após a iluminação do semicondutor ¹⁶.

Para que ocorra a degradação de moléculas orgânicas em meio aquoso é necessário que no meio reacional, haja também a presença do oxigênio, considerada como constante, pois esta espécie reage com os elétrons da BC na superfície do catalisador formando espécies ainda mais reativas ^{17,18}. O mecanismo de catálise que descreve a ação dos fotocatalisadores sobre as moléculas orgânicas é o Langmuir-Heinshelwood (L-H). A reação que ocorre em sua superfície é do tipo “pseudo-primeira-ordem”, descrita pela Equação 2:

$$r = \frac{dC(t)}{dt} = k_{obs}C(t) \quad \text{Equação 2}$$

Nesta equação, k_{obs} é a constante de reação e $C(t)$ é a concentração de reagentes adsorvidos na superfície do fotocatalisador no tempo t . A adsorção das substâncias orgânicas na superfície do semiconductor, e o equilíbrio de adsorção-dessorção segue a isoterma de Langmuir, que pode ser escrita Equação 3:

$$r = \frac{k_{obs}k_{ad}C}{1+K_{ad}C} \quad \text{Equação 3}$$

Onde k_{ad} é a constante do equilíbrio de adsorção-dessorção e C é a concentração no tempo t . Considerando a concentração da substância orgânica muito baixa o denominador da equação se torna 1. Após isso, pela integralização da equação resultante no intervalo de tempo de 0 a t , é possível obter (Equação 4):

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k \cdot t \quad \text{Equação 4}$$

Nesta equação temos a concentração inicial (C_0) e a concentração no tempo t (C_t) e encontramos a constante que define a cinética do processo, k ¹⁶.

Neste trabalho, a substância orgânica estudada é o corante Rodamina B. Sua concentração é estimada pela intensidade da absorbância do pico em 554 nm, pois isto está de acordo com a Lei de Lambert Beer que infere que a intensidade da absorbância está relacionada à concentração do composto. Com isso, a Equação 4 toma a seguinte forma (Equação 5):

$$\ln \left(\frac{A_0}{A} \right) = kt \quad \text{Equação 5}$$

Considerando $C_0=A_0$ e $C_t=A$, onde A_0 é a absorbância da amostra no tempo $t=0$ e A é a absorbância no tempo t ²¹.

3.3 As propriedades dos fotocatalisadores

A partir das informações expostas anteriormente de como o fenômeno da fotocatalise heterogênea é uma ferramenta importante para a oxidação-redução de substâncias orgânicas, ao mesmo tempo em que existe uma necessidade de mais pesquisas sobre seu uso para a degradação de poluentes aquosos, então toma lugar a seguinte indagação:

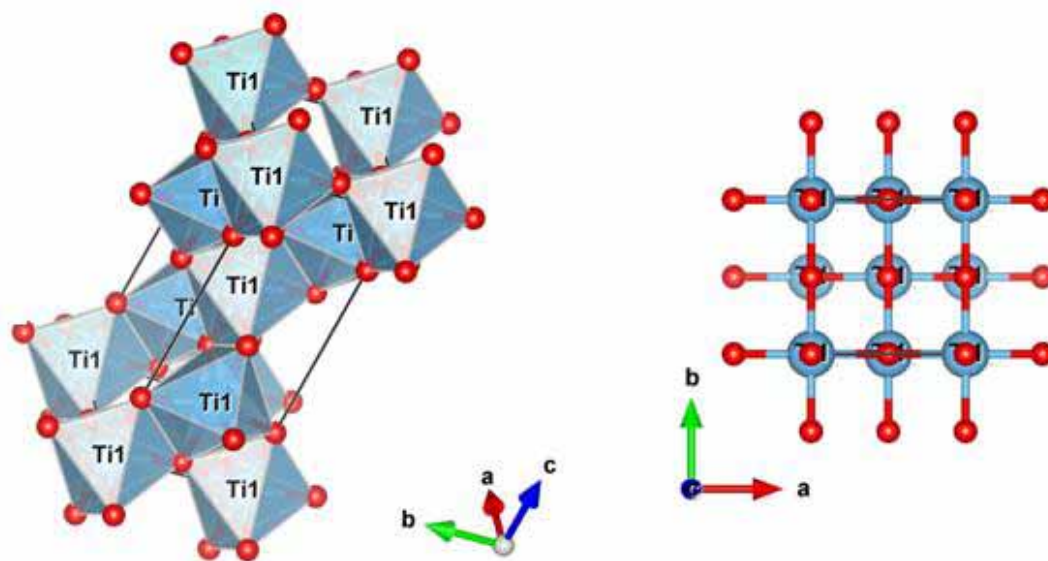
“Quais são os tipos e as características dos materiais mais adequados para esse processo?”

As pesquisas, no geral, apontam que o desempenho de um fotocatalisador depende muito da sua natureza química e física, que está diretamente relacionada com sua estrutura cristalina, o tamanho de grão, sua morfologia e sua estrutura de superfície ²². Além dessas propriedades também são importantes a área superficial, a distribuição dos poros, a presença de grupos hidroxilas em sua superfície, seu bandgap e também a taxa de recombinação de cargas (elétron-buraco), sendo estas últimas relacionadas diretamente ao fenômeno redox dos compostos orgânicos ²³. Nos tópicos a seguir serão explorados as características essenciais para um semicondutor ser um bom fotocatalisador, ressaltando que o enfoque será dado ao TiO_2 e também as estruturas derivadas, como os titanatos.

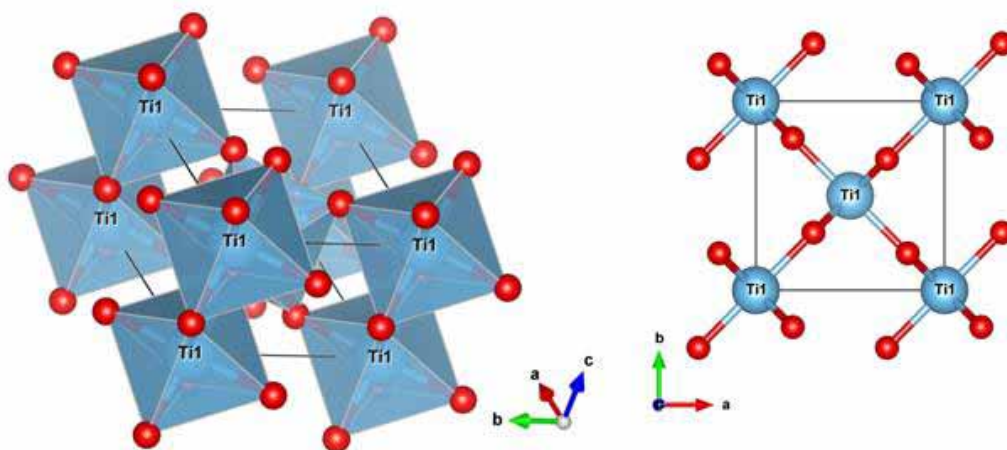
3.3.1 A estrutura cristalina

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido semicondutor, que também pode ser conhecido por: óxido de titânio(IV) ou titânia. Sua coloração é branca e pode se apresentar em três fases cristalinas diferentes: anatase, rutilo e brookita. É relativamente abundante na natureza e é reconhecido que para obter sua melhor atividade fotocatalítica o TiO_2 deve se apresentar preferencialmente na fase anatase, que possui um band gap de 3,20 eV ¹⁸. As imagens da Figura 6 mostram as fases cristalinas anatase e rutilo.

Figura 6 – Projeções estruturais geradas pelo programa VESTA: (a) anatase a partir do CIF 24276 e (b) rutilo a partir do CIF 31321.



(a) Anatase



(b) Rutilo

Fonte: VESTA ²⁴.

O TiO_2 , é constituído de íons de Ti^{4+} no centro de um octaedro formado por seis íons O^{2-} . Como pode ser visto nas imagens da Figura 5 um dos fatores que diferenciam as duas estruturas cristalinas é a quantidade de moléculas de TiO_2 por célula unitária, sendo quatro para a estrutura anatase e duas para a estrutura rutilo. Outra diferença encontrada é a distorção nos octaedros formados pelos átomos de oxigênio. Como pode ser visto em detalhes na Tabela 2, ambas as estruturas possuem simetria tetragonal, entretanto a anatase é notadamente mais alongada, nos eixos a e c , que a estrutura rutilo ²⁵.

Tabela 2 – Dados estruturais do TiO_2 nas estruturas anatase e rutilo.

Estrutura	Simetria	Grupo Espacial	Parâmetros de rede	Número de moléculas de TiO_2 por célula
Anatase (PDF# 4-477)	tetragonal	I41/amd (no. 141)	a: 3,783 nm c: 9,51 nm	4
Rutilo (PDF# 4-551)	tetragonal	P42/mnm (no. 136)	a: 4,594 nm c: 2,958 nm	2

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Essas diferenças na distribuição dos átomos pela estrutura cristalina levam a diferentes composições na superfície do cristal, ou seja, cada face tem características físicas e químicas diferentes. E isso pode ser tão determinante para a otimização das propriedades que algumas pesquisas são feitas no sentido de sintetizar nanoestruturas com predominância de determinada orientação cristalográfica.

A partir do entendimento da estrutura anatase no TiO_2 , verificou-se que a face $\{001\}$ é a mais fotoativa. As energias médias de superfície para as diferentes faces expostas do cristal de anatase, em ordem decrescente, são: $\gamma \{110\}$ ($1,09 \text{ Jm}^{-2}$) > $\gamma \{001\}$ ($0,90 \text{ Jm}^{-2}$) > $\gamma \{100\}$ ($0,53 \text{ Jm}^{-2}$) > $\gamma \{101\}$ ($0,44 \text{ Jm}^{-2}$). As faces $\{001\}$ são mais reativas para adsorção dissociativa de moléculas do reagente em comparação as faces $\{101\}$, o que explica a alta eficiência fotocatalítica. Entretanto, durante a síntese do cristal, o sistema tende a sempre diminuir sua energia, por isso, durante o processo de crescimento, essas faces de maior energia tendem a ser consumidas para formar outras, ou seja, ao invés de um cristal de anatase apresentar as faces $\{001\}$ e $\{100\}$ expostas, apresenta a face $\{101\}$ ²².

Além das nanopartículas de anatase e rutilo para aplicação em fotocatalise, uma nova classe de estruturas obtidas a partir do TiO_2 , conhecidas como titanato de estrutura em camadas, vem recebendo bastante atenção nos últimos anos, desde que foi reportada por Kasuga e colaboradores ^{26,27} a síntese de nanotubos de TiO_2 pelo método hidrotérmico. No primeiro relato feito por este grupo, mostrou-se a elevada reprodutibilidade da síntese hidrotérmico convencional a baixa temperatura (110°C) para a obtenção do produto que possuía uma morfologia unidimensional, de tubos, com 8 nm de diâmetro e 100 nm de comprimento. Este produto foi caracterizado como nanotubos de TiO_2 na fase anatase, até então como uma fase

metaestável, e somente posterior a este período é que sua estrutura cristalina foi estudada.

Atualmente é consenso que a estrutura cristalina destes nanotubos é muito difícil de ser elucidada, pois apresentam o padrão de difração de raios X com picos bastante alargados, dificultando sua identificação. Algumas das estruturas químicas propostas para estas nanoestruturas estão listadas na Tabela 3.

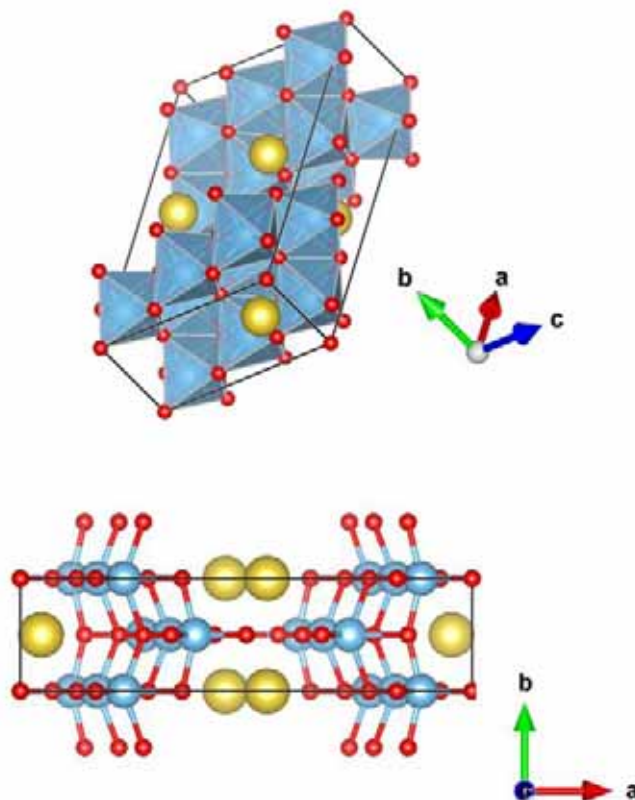
Tabela 3 – Composições químicas e parâmetros estruturais propostos para os nanotubos de titanatos.

Estrutura química	Parâmetros estruturais
$\text{N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$	Monoclínica; $a = 1,926 \text{ nm}$, $b = 0,378$, $c = 0,300$, $\beta = 101,45^\circ$
$\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$	Ortorrômbica; $a = 1,808 \text{ nm}$, $b = 0,379$, $c = 0,299$
$\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})$	Ortorrômbica; $a = 0,378 \text{ nm}$, $b = 1,874$, $c = 0,298$
$\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})$	Monoclínica; $a = 1,877 \text{ nm}$, $b = 0,375$, $c = 1,162$, $\beta = 104,6^\circ$

Fonte: OU et al.²⁸.

As estruturas unidimensionais baseadas em TiO_2 mais frequentemente são assinaladas como $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ou $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})$. Além disso, os eventos que ocorrem, durante a síntese hidrotérmico, para sua formação são bastante estudados, e um consenso é que este mecanismo tem como base os octaedros de TiO_6 da fase anatase. A representação da estrutura dos titanatos em camadas está na Figura 7. Cabe ressaltar ainda que, este tipo de método tem se mostrado eficiente e reprodutivo para a síntese de nanoestruturas unidimensionais, principalmente com óxidos de metais como o TiO_2 na forma de nanotubos²⁹.

Figura 7 – Representação da estrutura das camadas de titanatos que formam os nanotubos titanato de sódio na composição $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (CIF 23877).



Fonte: VESTA ²⁴.

3.3.2 As propriedades eletrônicas

Como já foi mencionado no tópico “A fotocatalise heterogênea” o óxido de titânio é um semicondutor, e como tal, apresenta uma diferença entre a energia da banda de valência e da banda de condução. Isso significa que os elétrons localizados na camada mais externa do átomo (camada de valência) são responsáveis pela ligação entre os átomos e, portanto estão “presos”. A transferência dos elétrons ao nível de energia imediatamente superior, denominada camada de condução, acontece quando uma quantidade de energia é recebida pelo átomo. Nesta camada, a energia de atração dos elétrons com o núcleo é menor e possibilita uma maior liberdade para a movimentação livre dos elétrons, ou seja, o processo de condução eletrônica. A diferença de energia entre essas camadas é denominada *band gap* que funciona como um obstáculo o qual os elétrons devem saltar para participar do processo de condução ³⁰.

Nos semicondutores usados em fotocatalise, o processo de excitação eletrônica pode ser ativado pela luz. O TiO_2 , com estrutura rutilo ou anatase, é um do tipo n e a presença de sítios de clusters TiO_5 são importantes para a condutividade eletrônica. A energia de *band gap* para a fase rutilo foi determinada em 3,05 eV enquanto que da anatase é de 3,20 eV ³¹.

Quando o material absorve uma energia superior a ΔE_{bg} , os elétrons (e^-) são excitados para a banda de condução deixando um buraco (h^+) na banda de valência. Os valores de *band gap* mencionados acima, rutilo e anatase, necessitam absorver luz no comprimento de onda na região do ultravioleta. A Equação 6 indica a energia necessária para promover o elétron da BV para a BC:

$$E_{bg} = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação 6}$$

Na qual E_{bg} é a energia de *band gap* (eletron-volt: eV), h a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s), c a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m.s⁻¹), e λ o comprimento de onda (nm).

Verifica-se que a fase rutilo necessita absorver luz com comprimento de onda maior (menor energia) que o da anatase. Os valores calculados para esse processo são de 413 nm e 388 nm, para rutilo e anatase respectivamente. Num sistema fotocatalítico a energia necessária para excitar o elétron da BV para a BC é determinante na eficiência do processo, pois mostra qual o comprimento de luz é mais eficaz para cada material. Apesar da fase rutilo necessitar de uma energia menor que a anatase, esta não é a mais ativa para a fotocatalise. Portanto, o valor de *band gap* não é o único fator para um material apresentar eficiência para fotocatalise. O tempo de recombinação elétron-buraco deve ser suficiente para permitir que ocorram as reações redox. O tempo de permanência do elétron na BC é importante, sendo que neste caso, esse tempo é maior na estrutura anatase ^{18, 30}.

3.3.3 A superfície

É necessário destacar a superfície no estudos das características de um fotocatalisador. Todas as reações que ocorrem no material dependem do contato dos reagentes com sua superfície, e é de se esperar que quanto mais sítios

disponíveis houver, maior será sua reatividade. O uso de materiais nanoestruturados, contendo nanopartículas com diferentes morfologias, permite controlar a área superficial do fotocatalisador, visando sempre seu aumento, e assim tornar acessível sua superfície para os processos de adsorção e de reação ³¹.

Assim como as propriedades estruturais e eletrônicas da fase anatase a tornam uma excelente alternativa para uso como fotocatalisador, a capacidade de adsorção das espécies da reação na superfície do material também corrobora com esses fatos. Por exemplo, o oxigênio aniônico é melhor adsorvido nos sítios disponíveis na estrutura da anatase ^{18, 30}.

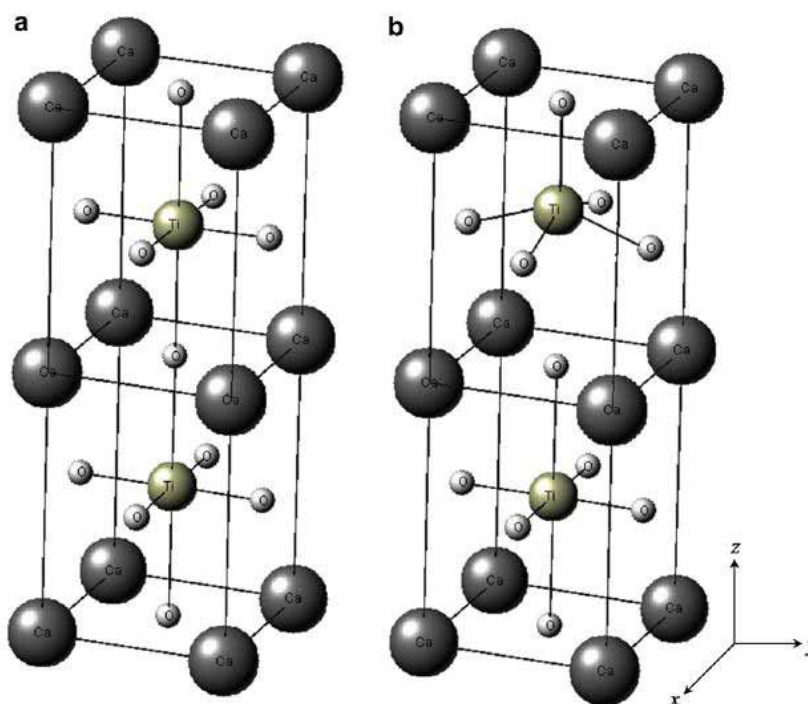
Outro fator relacionado com a superfície é a compreensão de que a diminuição do tamanho de partícula leva ao aumento da área superficial desse material. Esse aumento faz com que uma maior quantidade de átomos estejam situados na superfície do material. Além disso, a variação do tipo e tamanho de nanoestrutura faz com que haja modificação nas proporções de átomos situados nas faces e arestas dos cristais e também pode provocar alterações na estrutura cristalina, o que trará consequências diretas sobre a atividade catalítica ⁴.

3.3.4 Os defeitos em materiais nanoestruturados

A última característica a ser abordada se refere à presença de defeitos na estrutura dos semicondutores. O óxido de titânio, na fase anatase, é composto por uma estrutura cristalina bem definida, na qual o átomo de titânio está localizado no centro de um octaedro, formando o cluster $[\text{TiO}_6]$. O procedimento de síntese deste tipo de material pode levar a formação de algumas vacâncias de oxigênio distribuídas pela estrutura, essas vacâncias podem ser denominadas: $V_{\text{O}}^{\times}$, $V_{\text{O}}^{\bullet}$, $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, as quais podem prender nenhum elétron, um e dois elétrons, respectivamente. Essas vacâncias levam à formação de clusters como $[\text{TiO}_5\text{-}V_{\text{O}}^{\times}]$, $[\text{TiO}_5\text{-}V_{\text{O}}^{\bullet}]$ e $[\text{TiO}_5\text{-}V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ e são importantes no mecanismo de condução eletrônica dos semicondutores, pois são responsáveis por evitar que os elétrons, excitados à banda de condução, se recombinem com o buraco na banda de valência ^{32, 33}. Uma representação desta vacância de oxigênio no octaedro da estrutura pode ser visualizada na Figura 6 para uma célula de CaTiO_2 .

Esses defeitos estruturais de curto e médio alcance levam à formação de níveis intermediários dentro do band gap, levando a uma distribuição não homogênea de cargas, que permite o “aprisionamento” de elétrons em alguns centros. A presença da vacância de oxigênio insere um nível, que é o responsável pela redução na energia de band gap ³⁴.

Figura 6 – Representação de uma célula cristalina de CaTiO_3 : (a) ordenada e (b) desordenada, com uma vacância de oxigênio.



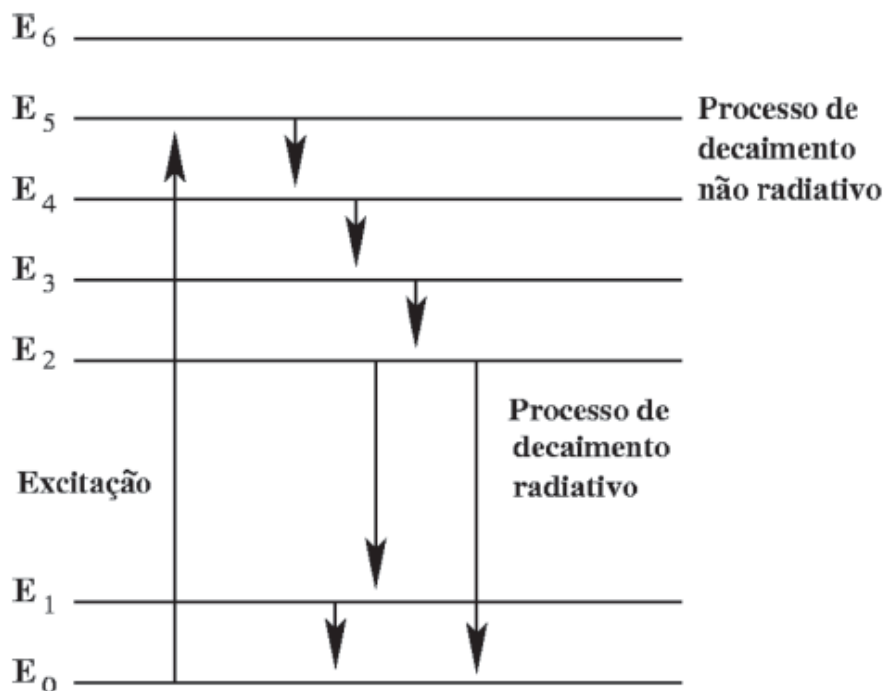
Fonte: MARQUES et al ³².

Um fenômeno bastante interessante para estudar os defeitos dos sólidos cristalinos é a fotoluminescência. Este fenômeno ocorre quando um material é excitado, através da incidência de uma radiação eletromagnética na forma de fótons, e ocorre uma emissão de menor energia. Os modificadores que causam defeitos nas estruturas cristalinas, e também os defeitos causados pelos processos de síntese, são os centros responsáveis por esse efeito fotoluminescente ³⁵. A Figura 7 traz um esquema do processo de emissão fotoluminescente para um material hipotético.

Por esta figura é possível verificar que, ao ser excitado por um fóton, o elétron no nível fundamental (E_0) é elevado ao nível E_5 . Verifica-se que existem diversos níveis de energia entre esses dois. Ao haver o decaimento de um nível para outro de energia próxima, adjacente, ocorre o que se chama de decaimento não radiativo, e a

energia é dissipada na forma de fônons, ou seja, calor. Quando a diferença de energia entre os níveis é maior que um valor crítico então ocorre o decaimento radiativo, ou seja, a emissão de fótons ³⁵.

Figura 7 – Processo de emissão e decaimento radiativo e não radiativo de um material hipotético.



Fonte: de Lucena et al. ³⁵.

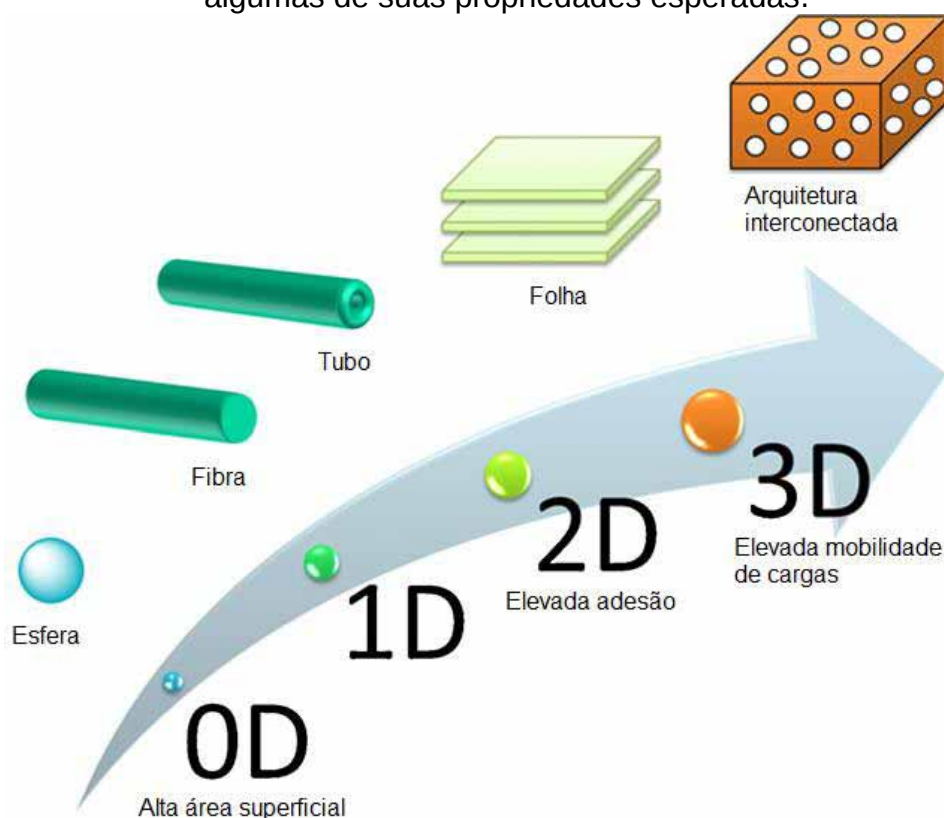
Por fim, também é amplamente conhecido que todos estes fenômenos apresentados estão intimamente ligados ao processo de síntese dos fotocatalisadores. Existem na literatura diversos tipos de processos físicos e químicos empregados para obter estes tipos de materiais e, neste trabalho, dois serão utilizados para a síntese das nanoestruturas, sendo eles o Método Hidrotérmico (assistido por micro-ondas) e o método dos Precursores Poliméricos.

3.4 A síntese de materiais nanoestruturados por métodos químicos

O uso de materiais nanoestruturados é uma alternativa bastante interessante para aplicações em fotocatalise, pois muitos fatores podem exercer influência em suas propriedades, como tamanho de partícula, área superficial específica, volume de poros e estrutura dos poros, além é claro da estrutura cristalina. Dessa forma, é

extremamente importante o desenvolvimento de métodos de síntese que possam estar focados na obtenção de diferentes morfologias, e com isso, otimizar as propriedades do material. A Figura 8 traz diversos tipos de morfologias, que contemplam elevadas áreas superficiais, adequadas para os mais diversos usos, como no caso deste trabalho, a fotocatalise heterogênea. Cabe ressaltar ainda, essas morfologias afetam também as propriedades do material ³¹.

Figura 8 – Ilustração esquemática das dimensões estruturais dos materiais e algumas de suas propriedades esperadas.



Fonte: Traduzido de NAKATA et al. 2012 ³¹.

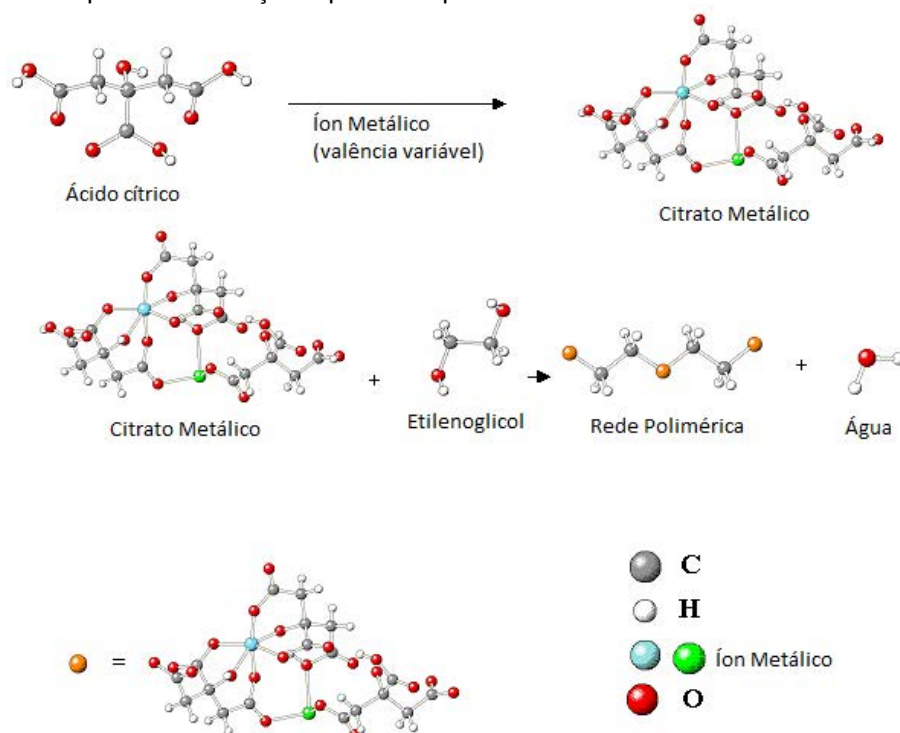
A seguir, serão abordados os principais fundamentos de cada um dos métodos utilizados neste projeto de pesquisa (Precusores Poliméricos e Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas), com o intuito de se obter nanoestruturas baseadas no óxido de titânio para a aplicação em fotocatalise.

3.4.1 O método dos precursores poliméricos

Um método que pode ser favorável à formação de nanopartículas de TiO_2 na fase anatase é o dos Precursores Poliméricos. Utilizando esta rota de síntese é possível obter materiais com elevadas áreas superficiais e com alta atividade fotocatalítica. Também, a dopagem da matriz de TiO_2 com outros elementos pode ser realizada mais facilmente ^{36, 37, 38}.

Este método tem como base a capacidade que alguns ácidos α -carboxílicos tem de formar um complexo com íons metálicos, em solução aquosa. Dessa forma, mesmo íons com elevada tendência a se hidrolisarem em meio aquoso, como o Ti^{4+} , tendem a se estabilizarem por meio de uma ligação com o ácido carboxílico, normalmente o ácido cítrico. Após essa complexação, o método prevê uma reação de polimerização com um poliol, como o etilenoglicol. O resultado desta etapa de síntese é uma resina polimérica, na qual os íons metálicos são distribuídos homogeneamente pela cadeia, como pode ser visto na Figura 9.

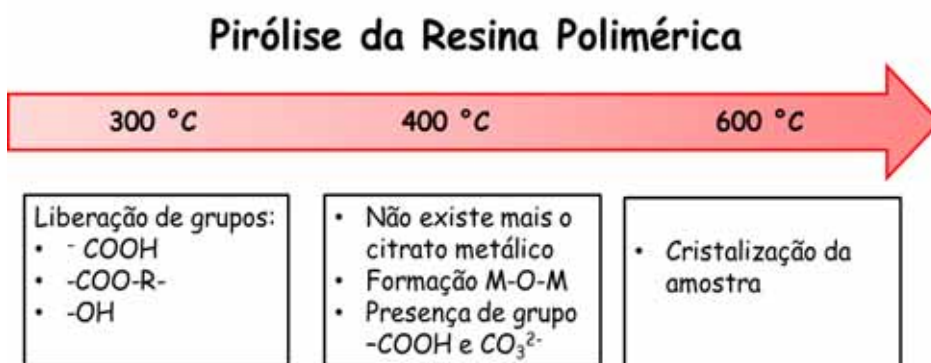
Figura 9 – Esquema das reações químicas que envolvem o método dos Precursores Poliméricos



Fonte: Adaptado de CARREÑO, et al. ³⁹.

A resina polimérica ainda não é o material final, e contém uma elevada carga de matéria orgânica, que precisa ser eliminada. Para realizar a transformação desta resina em uma rede inorgânica, o TiO_2 , é necessário que sejam feitos tratamentos térmicos para a eliminação dos grupos orgânicos, e a formação das ligações Ti-O do dióxido de titânio. Um esquema do que ocorre durante a pirólise está ilustrado na Figura 10⁴⁰.

Figura 10 – Esquema dos processos que acontecem durante a pirólise da resina polimérica com o aumento da temperatura.

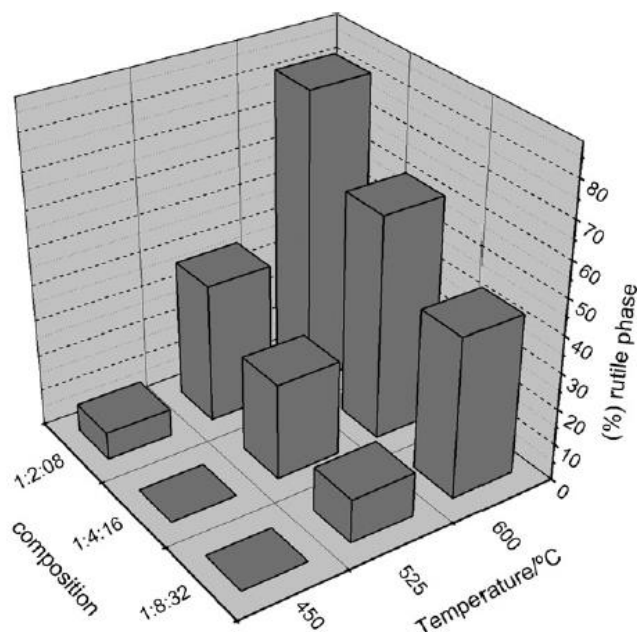


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Neste método diversas condições são importantes, entre elas a quantidade de ácido cítrico e etilenoglicol utilizada na resina e as temperaturas de tratamento térmico. A quantidade de componentes orgânicos tem influência, principalmente, na complexação do Ti^{4+} . Ronconi e colaboradores⁴¹ fizeram um estudo no qual, para uma mesma temperatura de tratamento térmico, diversas razões metal:ácido cítrico:etilenoglicol foram testadas, verificando o impacto dessa mudança na fase cristalina formada ao final do processo. A Figura 11 mostra o principal resultado obtido pelos pesquisadores, em termos de quantidade de fases cristalinas (rutilo), obtida para cada condição de síntese da resina polimérica para uma mesma temperatura.

Como pode ser visto nesta figura, para a temperatura de 450 °C, observou-se a presença da fase rutilo apenas quando a relação estequiométrica entre o titânio:ácido cítrico foi de 1:2. E a quantidade de rutilo aumenta, para esta composição, conforme há o aumento da temperatura. Esse aumento para 600 °C faz com que, indiferente da composição da resina, haja a presença significativa de rutilo nas três amostras⁴¹.

Figura 11 – Quantidade de fase rutilo obtida pelo tratamento térmico de diversas resinas poliméricas com diferentes razões estequiométricas entre o Ti^{4+} , o ácido cítrico e o etilenoglicol.



Fonte: RONCONI, et al. ³⁴.

Com essa informação, cabe aqui ressaltar, que a fase anatase é uma fase metaestável e sua transição para a fase rutilo é irreversível. Essa transição ocorre em temperaturas diferentes, dependendo da pressão do sistema, sendo que normalmente o limite da transição fica em torno de 600 °C ⁴².

Como nos parágrafos anteriores já foi mencionado, a grande quantidade de matéria orgânica presente no polímero funciona como um combustível durante a realização de um tratamento térmico. Este combustível faz com que, durante a queima da resina a uma determinada temperatura no forno, ocorra um superaquecimento localizado da amostra, em razão da natureza exotérmica da pirólise de compostos orgânicos, e isto pode favorecer transições de fase, como a anatase-rutilo. Diversos artigos, com outros tipos de materiais, tratam do estudo desta etapa do método e com isso mostram que, indiferente do material, a etapa de tratamento térmico é fundamental. Além de evitar o superaquecimento ela também evita a formação de intermediários, geralmente carbonatos, que impedem a formação da rede cristalina desejada ^{43, 44, 45}.

3.4.2 O método hidrotérmico

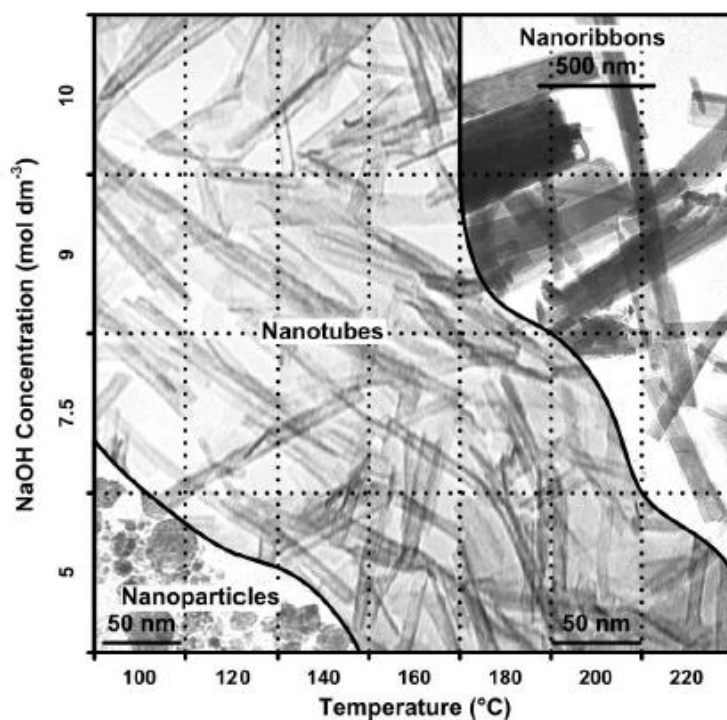
Além de nanopartículas, a obtenção de nanoestruturas do tipo 1D tem sido amplamente estudada, pois é um tipo de morfologia que contempla uma elevada área superficial, sendo que a literatura mostra isso principalmente com óxidos de metais, como o TiO_2 , na forma de nanotubos ²⁹. Desde que a síntese de nanotubos de titânio foi descrita para o método hidrotérmico convencional a partir do óxido de titânio ^{26,27}, outros estudos foram realizados utilizando metodologias semelhantes ^{46,47,48}. Inicialmente, aos nanotubos de titânia, obtidos pelo método hidrotérmico convencional, foi atribuída como composição química de óxido de titânio com a estrutura da anatase ^{26, 27}, somente com os trabalhos posteriores é que começamos estudos das suas possíveis estruturas cristalinas, as quais, estão enumeradas na Tabela 3, que podem ser denominadas de titanatos, de sódio ou de hidrogênio (ácidos).

Apesar de haver outros métodos disponíveis para a síntese dos nanotubos, o método hidrotérmico merece todo destaque, pois é um método simples, que apresenta boa relação custo-benefício e não é um método agressivo ao meio ambiente. Além dessas vantagens, através do ajuste das condições de síntese é possível obter diferentes tipos de nanoestruturas, tais como, nanotubos, nanofios, nanofitas e nanobastões ⁴⁹.

O método hidrotérmico é empregado na síntese inorgânica de diversos tipos de materiais nanoestruturados, tais como óxido de cobre (CuO) ⁵⁰, titanato zirconato de chumbo (PZT) ⁵¹, e óxido de zinco (ZnO) ⁵². É baseado no aquecimento de um sistema fechado, o qual contém uma solução mineralizadora e os reagentes. Ao aumentar a temperatura também ocorre o aumento da pressão interna do sistema. A reação de transformação de reagentes em produtos é favorecida pelas condições determinadas de temperatura e pressão do sistema, que levam à dissolução dos reagentes e precipitação dos produtos. Esse mecanismo ocorre dinamicamente enquanto houver a disponibilidade de calor, e de reagentes. Para a primeira síntese hidrotérmica relatada de nanotubos de titanatos, a reação ocorreu utilizando a solução de NaOH , altamente concentrada, como mineralizadora e um pó de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ como reagente ²⁶.

Morgan e colaboradores ²⁹ realizaram um estudo utilizando a síntese hidrotérmica convencional para avaliar o impacto de dois parâmetros de síntese na morfologia da nanoestrutura formada: a concentração de NaOH e a temperatura. O tempo foi fixado em 20 h de aquecimento convencional, como determinado na primeira metodologia desenvolvida ²⁶, assim conseguiram determinar um diagrama morfológico no intervalo de temperatura de 100 – 220 °C e de concentração de NaOH de 5 – 10 mol L⁻¹, o qual é representado na Figura 12, e verifica-se três tipos principais de morfologias, partículas, tubos e fitas ²⁹.

Figura 12 – Diagrama de fases das morfologias obtidas pelo tratamento hidrotérmico, de 20 horas, do Degussa P25, mistura de TiO₂ na anatase (70%) e rutilo (30%) e vendido comercialmente.



Fonte: Morgan et al. ²⁹.

As reações ocorrem a partir do óxido de titânio e em temperaturas baixas. Apesar de efetivo na formação de estruturas do tipo 1D, este método apresenta uma grande desvantagem que é o longo tempo de reação para obter o produto final, pelo menos 20 horas, o que leva a um elevado consumo de energia. Uma modificação deste método envolveu utilizar a irradiação com micro-ondas como fonte de aquecimento e o tempo de síntese diminuiu drasticamente para cerca de 2 ou 3 horas, dependendo da temperatura ^{53, 54}. O aquecimento da reação por meio da irradiação com micro-ondas é capaz de distribuir a energia aos precursores através

de interações moleculares e aquecimento homogêneo, e por isso, seu uso diminui drasticamente o tempo de síntese ⁴⁹.

Como mencionado na Tabela 3, as diversas estruturas propostas para os titanatos têm em comum o arranjo dos octaedros de TiO_6 , os quais compartilham arestas entre si e formam uma configuração de zig-zag, sendo que três unidades destes octaedros formam os trititanatos e quatro os tetratitanatos. Muitos estudos são realizados visando determinar os mecanismos pelos quais estas nanoestruturas são formadas, e um mecanismo único ainda não é consenso, porém, pelo menos é reconhecido que as condições de síntese são importantíssimas no desenvolvimento destas nanoestruturas ⁴⁹.

Um dos mecanismos propõe que os titanatos de sódio são formados a partir da interação forte do hidróxido de sódio, através dos íons Na^+ , com os octaedros de TiO_6 da estrutura da anatase. Isso faz com que sejam formadas nanofolhas, com estes octaedros, contendo os íons de Na^+ e H^+ intercalando as camadas. A presença de cargas nas superfícies favorece o “enrolamento” destas nanofolhas, formando os nanotubos, conforme está ilustrado na Figura 13 ⁵⁵.

Figura 13 – Diagrama esquemático de um dos mecanismos de formação dos nanotubos.



Fonte: Traduzido e adaptado de LIU et al. ⁵⁵.

Pode-se dizer que este mecanismo de formação é baseado na transição de um sistema $3\text{D} \rightarrow 2\text{D} \rightarrow 1\text{D}$. Ou seja, na estrutura anatase (estrutura 3D) as ligações são quebradas, durante o tratamento hidrotérmico, formando estruturas em 2D,

como as folhas, que são então convertidas em estruturas unidimensionais, como os nanotubos. Aliás, esse mecanismo proposto corrobora com os resultados que indicam que a conversão de rutilo em nanotubos requer temperaturas maiores do que para a anatase. Isto ocorre, pois, como já foi citado anteriormente, a anatase possui os octaedros de TiO_6 que dividem quatro arestas entre si, enquanto que o rutilo divide apenas duas arestas, impactando diretamente na formação das nanofolhas, precursoras dos nanotubos ⁴⁹.

O método hidrotérmico para a síntese destas nanoestruturas apresenta ainda mais uma vantagem: a versatilidade para se obter amostras modificadas. Por esta rota de síntese, é possível realizar tratamentos pós-síntese, os quais visam modificar a superfície das nanoestruturas, por exemplo com cobre ⁵⁶. Além disso, a troca iônica dos íons de Na^+ , contido entre as camadas de TiO_6 , por H^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} e Ca^{2+} se torna outra possibilidade ⁵⁷.

Outra proposta é realizar a modificação estrutural dos nanotubos, esta é reportada com menor frequência na literatura. A rota reportada por Patel et al (2011) consistiu em realizar a reação hidrotérmica entre o precursor de TiO_2 e o de vanádio, com isso nanotubos, denominados $\text{TiO}_2(\text{B})$ dopados com vanádio foram obtidos ⁵⁸. Utilizar precursores pré-dopadas para a síntese destas nanoestruturas também é uma alternativa de modificação estrutural, como reportado para os nanotubos dopados com carbono ⁵⁹.

Como pode ser observado, este método é bastante versátil para a síntese de nanoestruturas e, obter esses materiais utilizando precursores não comerciais, contendo os modificadores, abre um leque de opções e alternativas para obter materiais com propriedades cada vez melhores para suas aplicações.

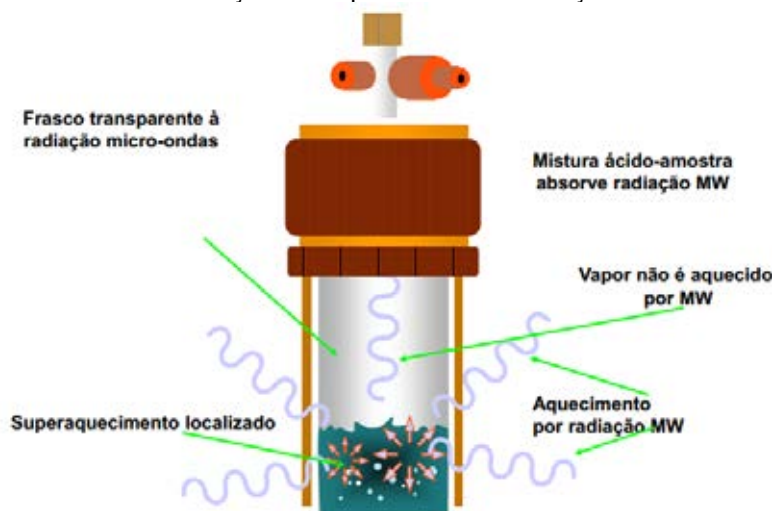
Materiais nanoestruturados unidimensionais possuem características apropriadas para aplicação em fotocatalise, pois tem o transporte eletrônico mais rápido e consequentemente menor recombinação de cargas (e^-/h^+) ³¹.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo se destina a mostrar todos os materiais e os métodos utilizados para a realização deste projeto de pesquisa. A descrição detalhada dos procedimentos desenvolvidos para a síntese dos catalisadores, os códigos adotados para cada amostra, sua caracterização estrutural, morfológica e óptica e também sua aplicação como fotocatalisador. Este trabalho se dividiu em três linhas de síntese: (1) Síntese Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas (SHM) utilizando matrizes comerciais, (2) Método dos Precursores Poliméricos (MPP) e (3) SHM a partir de nanopartículas dopadas preparadas pelo MPP. O fluxograma ilustrado na Figura 16 mostra as etapas do desenvolvimento deste trabalho.

O equipamento utilizado nas sínteses hidrotérmicas assistidas por micro-ondas (SHM) foi um forno de micro-ondas da marca CEM-Corp. (Matthews, NC), modelo MARS-5. As reações foram realizadas em frascos de Teflon® (XP-1500). As soluções dos reagentes colocadas dentro dos vasos de teflon fechados são submetidas ao aquecimento pela irradiação de micro-ondas. Um esquema dos reatores de teflon utilizados neste trabalho está ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Esquema do reator de teflon utilizado para as sínteses, indicando a incidência da radiação e o aquecimento da solução.



4.1 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM) utilizando o TiO_2 como matriz.

4.1.1 Síntese das amostras NaNT

Utilizou-se 0,4286 g de pó de TiO_2 -anatase (VETEC), suspenso em 50 mL de uma solução de mineralizador, NaOH 10 M (Synth). A potência máxima do equipamento foi ajustada em 450 W. Foram estudadas quatro temperaturas de síntese (130 °C, 150 °C, 180 °C e 200 °C) e em cada uma foram retiradas amostras com diferentes tempos reacionais (0,5-4 horas), descontando-se o tempo da rampa de aquecimento até o patamar de temperatura de síntese. Após a síntese, todas as amostras foram lavadas com água deionizada até o pH se estabilizar em torno de 6 e, posteriormente, foram secas em temperatura ambiente. Na Tabela 4 estão todos os códigos utilizados para as amostras obtidas nas condições especificadas. Estes códigos serão utilizados ao longo do texto.

Tabela 4 – Relação dos códigos de referência com as diferentes condições de síntese para as amostras obtidas via método SHM com matriz TiO_2 comercial.

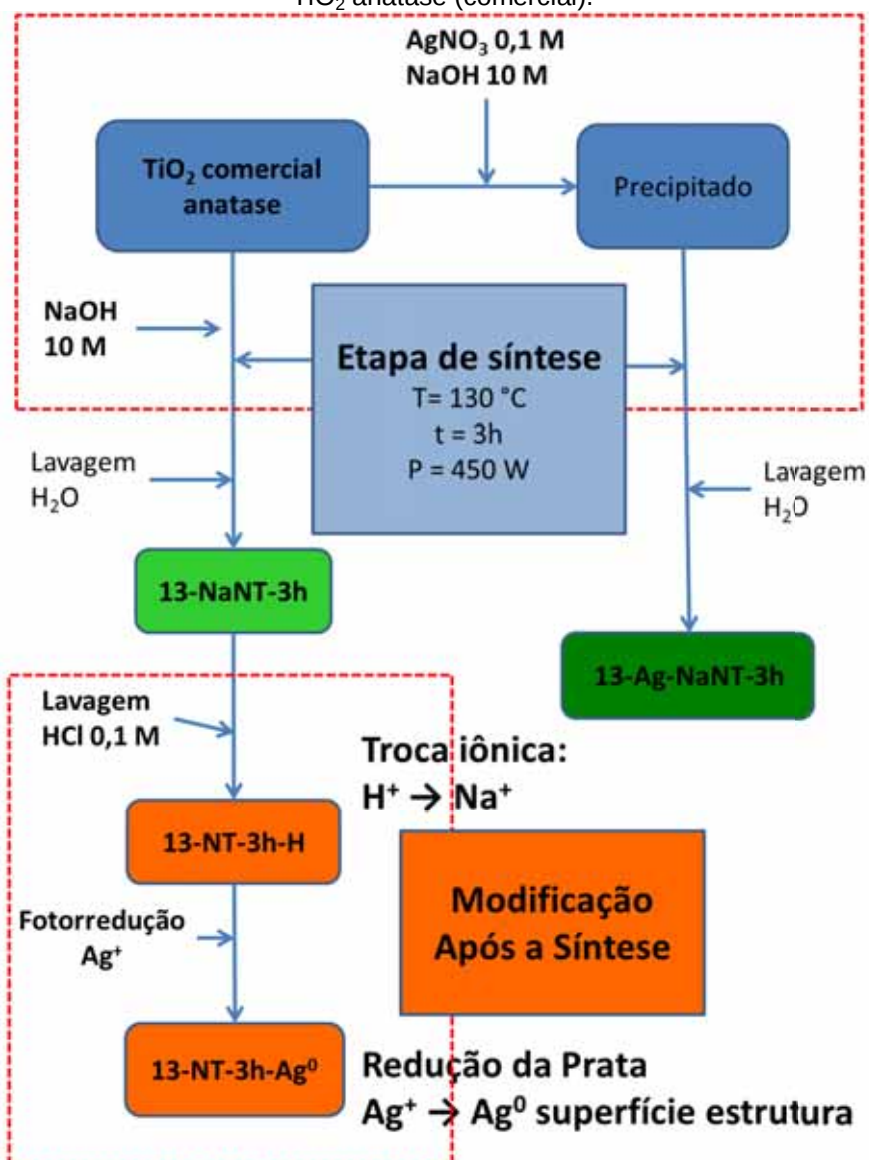
Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)
13-NaNT-1h	130 °C	1h
13-NaNT-2h	130 °C	2h
13-NaNT-3h	130 °C	3h
13-NaNT-4h	130 °C	4h
15-NaNT-1h	150 °C	1h
15-NaNT-2h	150 °C	2h
15-NaNT-3h	150 °C	3h
15-NaNT-4h	150 °C	4h
18-NaNT-1h	180 °C	1h
18-NaNT-2h	180 °C	2h
18-NaNT-3h	180 °C	3h
18-NaNT-4h	180 °C	4h
20-NaNT-0,5h	200 °C	0,5h
20-NaNT-1h	200 °C	1h
20-NaNT-1,5h	200 °C	1,5h

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

4.1.2 Modificação dos nanotubos de titanatos

Nesta etapa do trabalho o impacto das modificações dos nanotubos foi testado. Foram adotadas duas rotas de síntese: (1) síntese dos nanotubos utilizando o modificador inserido no meio reacional e (2) modificação pós-síntese dos nanotubos, ou seja, a inserção do modificador por meio de tratamentos posteriores à obtenção dos nanotubos. Na Figura 15 se encontra um fluxograma que mostra, de maneira geral, os procedimentos adotados.

Figura 15 – Fluxograma da síntese das amostras de nanotubos modificadas, a partir do precursor TiO_2 anatase (comercial).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

4.1.2.1 Síntese da amostra e 13-NT-3h-H e 13-NT-3h-Ag⁰

A amostra 13-NaNT-3h foi utilizada para promover a modificação pós síntese. A primeira etapa da modificação consistiu na lavagem desta amostra com solução de HCl 0,1 M diversas vezes, sob agitação ultrassônica. Após essa lavagem ácida, outra foi realizada com água deionizada, com o objetivo de retirar todo o íon cloreto, sendo a amostra denominada de 13-NT-3h-H. O produto obtido foi dividido em duas partes, e a uma delas adicionou-se 5,0 mL de solução de AgNO₃ 0,1 M (Synth), sendo a mistura agitada vigorosamente e deixada sob irradiação de luz ambiente para favorecer a fotorredução da prata na superfície dos nanotubos (13-NT-4h-Ag⁰).

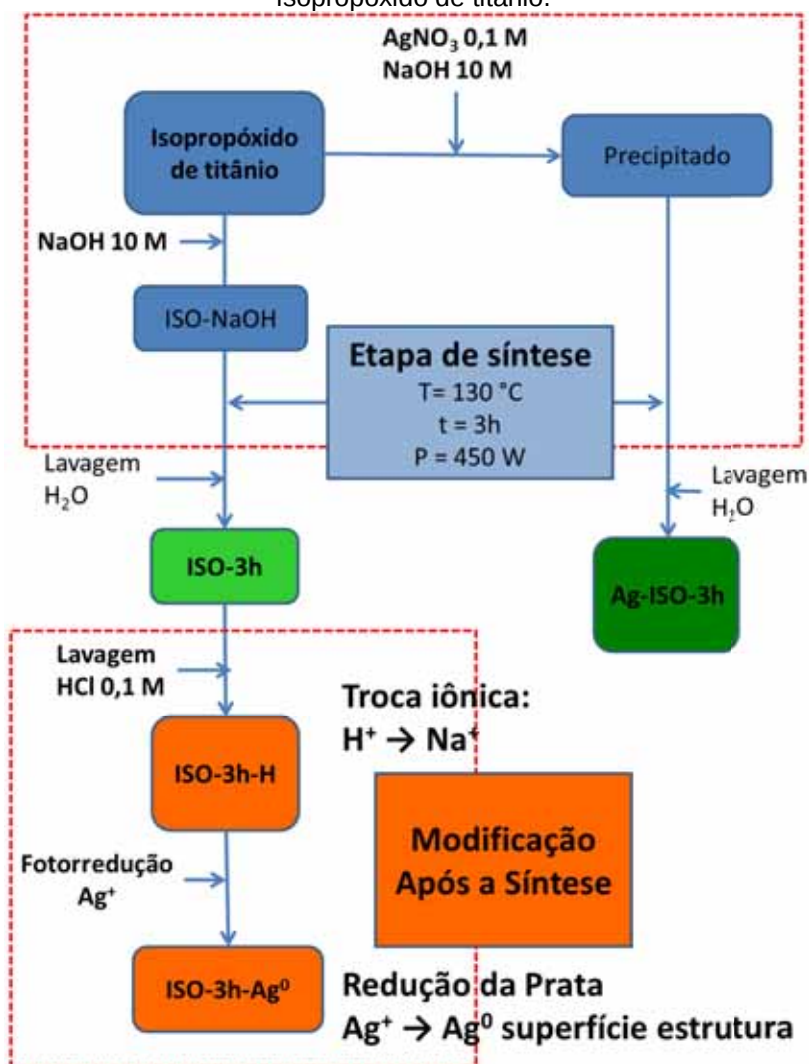
4.1.2.2 Síntese da amostra Ag-NaNT-3h

A amostra Ag-NaNT foi obtida pela reação de 0,42866 g de TiO₂-anatase comercial, sob agitação magnética, em 50 mL de solução de NaOH 10 M. Após esta etapa 5 mL de solução de AgNO₃ 0,1 M foram adicionadas à suspensão, sendo que a mesma foi deixada sob agitação por cerca de 60 minutos, e então levada a SHM. As condições de SHM utilizadas foram iguais às anteriores: potência do equipamento 450 W, temperatura de 130 °C e tempo de 3 horas, descontando-se o tempo da rampa de aquecimento até o patamar de temperatura de síntese. Após a síntese, a amostra foi lavada com água deionizada até o pH se estabilizar em torno de 6 e, posteriormente, seca a temperatura ambiente.

4.2 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM) utilizando o isopropóxido de titânio como matriz.

Foi utilizada a melhor condição de tratamento hidrotérmico já estabelecida nos itens anteriores, e com isso testar a interferência do precursor no produto final. Nesta síntese, utilizou-se o isopropóxido de titânio hidrolisado como precursor. Também foram preparadas amostras modificadas nas etapas de síntese e após a síntese. O fluxograma da Figura 16 ilustra a metodologia utilizada.

Figura 16 – Fluxograma da síntese das amostras de nanotubos modificadas, a partir do precursor isopropóxido de titânio.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

4.2.1 Síntese das amostras ISO

Utilizou-se 1,6 mL de isopropóxido de titânio (Sigma Aldrich) em 50 mL de solução NaOH 10 M, sendo que o precursor foi hidrolisado e deixado sob agitação magnética por aproximadamente 60 minutos. A amostra denominada ISO-NaOH foi retirada logo após essa etapa. A amostra denominada ISO-3h foi obtida com uma potência máxima do equipamento de 450 W, a temperatura de 130 °C, e a duração do tratamento hidrotérmico de 3 horas. Posteriormente a amostra foi lavada com água deionizada até o pH=6 e seca a temperatura ambiente.

4.2.2 Síntese da amostra ISO-3h-Ag⁰ e H-ISO-3h

A amostra ISO-3h foi utilizada para realizar a modificação pós síntese. Para isso, esta amostra foi lavada com solução de HCl 0,1 M. Após a secagem, a temperatura ambiente, esta amostra foi denominada H-ISO-3h. Esta amostra foi dividida em duas partes, e a uma delas foi adicionado 5,0 mL de uma solução de AgNO₃ 0,1 M; posteriormente, foi seca em condições ambientes, de temperatura e irradiação de luz, para favorecer a foto-redução da prata na superfície do material. Esta amostra foi denominada ISO-3h-Ag⁰.

4.2.3 Síntese da amostra Ag-ISO-3h

Adicionou-se 1,6 mL de isopropóxido de titânio em 50 mL de solução de NaOH 10 M, a mistura foi deixada sob agitação magnética por aproximadamente 60 minutos; A seguir, foram adicionados 5,0 mL de uma solução de AgNO₃ 0,1 M à mistura, a qual foi agitada por 60 minutos, antes de submetê-la a ação das micro-ondas. As condições de SHM utilizadas foram: potência do equipamento ajustada em 450 W, temperatura de 130 °C e tempo de 3 horas. Após o término da reação, o pó resultante foi lavado diversas vezes com água deionizada até atingir pH=6 e seco a temperatura ambiente sendo a amostra denominada Ag-ISO-3h.

Todas as amostras obtidas através da reação hidrotérmico utilizando o precursor isopropóxido de titânio estão listadas na Tabela 5. Esta lista traz os códigos de cada amostra, relacionado com suas condições de síntese, e serão utilizados no decorrer do texto.

Tabela 5 – Relação dos códigos de referência com as diferentes condições de síntese para as amostras obtidas via método SHM com matriz isopropóxido de titânio.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Condição de modificação
ISO-NaOH	-	-	-
ISO-3h	130 °C	3h	-
ISO-3h-Ag ⁰	130 °C	3h	Pós-síntese
ISO-3h-H	130 °C	3h	Pós-síntese
Ag-ISO-3h	130 °C	3h	Síntese

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

4.3 Preparo de matrizes modificadas para a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando o Método dos Precursores Poliméricos

4.3.1 Amostras de TiO_2

A resina polimérica de titânio foi obtida pela dissolução lenta do ácido cítrico em álcool isopropílico, sob agitação e aquecimento brando, na sequência foi adicionado à solução o isopropóxido de titânio para formar o citrato de titânio (razão 1:2,5 titânio:ácido cítrico). Obtém-se uma solução límpida, estabilizando os íons Ti^{4+} na forma de citrato de titânio, sendo possível trocar o meio reacional de álcool isopropílico pela água. Após este processo, o etilenoglicol foi adicionado e a temperatura ajustada em 100 °C, para promover reação de polimerização do etilenoglicol com o citrato de titânio, sendo a razão ácido cítrico:etilenoglicol de 2,5:5. Esta solução foi concentrada até ficar bem viscosa para proceder a padronização, a qual foi realizada por gravimetria.

Para obter amostras de TiO_2 e estudar o comportamento térmico do material foram realizados dois tipos de tratamentos térmicos: 1. Pré-tratamento para queima da matéria orgânica (4 horas de duração) nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C; Após este tratamento as amostras foram cominuídas em almofariz para reduzir o tamanho de partícula e favorecer a segunda etapa de tratamento. 2. tratamento de cristalização (1 hora de duração) nas temperaturas de 500, 550 e 600 °C. Após o t o pré-tratamento foram recolhidas amostras para realizar análises térmicas, os códigos referentes a cada amostra estão discriminados na Tabela 6, que os relaciona às condições de síntese para cada uma delas.

Tabela 6 - Relação dos códigos de referência com as diferentes condições de síntese para as amostras obtidas via MPP.

Amostra	Temperatura pré-tratamento	Temperatura cristalização
TiO_2 -25	250 °C	-
TiO_2 -25-50	250 °C	500 °C
TiO_2 -30	300 °C	-
TiO_2 -30-50	300 °C	500 °C
TiO_2 -40	400 °C	-
TiO_2 -40-50	400 °C	500 °C

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

4.3.2 Amostras de V-TiO₂

A síntese da resina polimérica contendo íons vanádio foi realizada seguindo procedimentos similares aos utilizados na obtenção da resina de titânio puro. A uma solução aquosa de metavanadato de amônio (Merck) foi adicionado o ácido cítrico (proporção de 1:3 de vanádio:ácido cítrico), sob agitação a temperatura ambiente. A seguir, o etilenoglicol foi adicionado (razão de 3:6 ácido cítrico:etilenoglicol) e a temperatura elevada para 100 °C para polimerização. A solução foi concentrada e padronizada por gravimetria.

Um volume determinado de resina de vanádio foi misturado a resina de titânio, preparada no item anterior, de modo a formar um material com concentração de 5% m/m de vanádio na matriz de TiO₂. Para obtenção das nanopartículas a resina passou por pré-tratamentos térmicos diferenciados a 300 ou 350 °C por 4 horas. Na seqüência, cada amostra foi cominuída para desfazer aglomerados e levada novamente a um tratamento térmico a 500 °C por 1 hora. A Tabela 7 sumariza os códigos de referência das amostras que serão utilizados durante o texto.

Tabela 7 - Relação dos códigos de referência com as diferentes condições de síntese para as amostras obtidas via MPP.

Amostra	Temperatura pré-tratamento	Temperatura cristalização
V-TiO ₂ -30	300 °C	500 °C
V-TiO ₂ -35	350 °C	500 °C

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

4.4 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando nanopartículas de V-TiO₂ como precursor

4.4.1 Síntese das amostras V-NaNT

A síntese dos nanotubos dopados com vanádio (V-NaNT) foi realizada com 0,4286 g do pó de V-TiO₂-35-50 (obtido via MPP conforme descrito no item anterior), suspenso em 50 mL de uma solução aquosa de NaOH 10 M. A potência do

equipamento foi ajustada em 450 W e a temperatura de síntese em 130 °C. Esta síntese teve duração de 2 e 4 horas, descontando-se o tempo da rampa de aquecimento até o patamar da temperatura de síntese. A Tabela 8 relaciona as condições de síntese de cada amostra, e esses códigos serão utilizados no decorrer do texto.

Tabela 8 - Relação dos códigos de referência com as diferentes condições de síntese para as amostras obtidas via método SHM com matriz a amostra V-TiO₂-35-50.

Amostra	Amostra MPP	Tempo de síntese
V-NaNT-2h	V-TiO ₂ -35	2h
V-NaNT-4h	V-TiO ₂ -35	4h

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

4.5 Caracterização das amostras

As amostras das nanopartículas/nanotubos foram caracterizadas morfológicas, fotônicas e estruturalmente através das seguintes técnicas:

- Difractometria de raios X (DRX): usando um difratômetro modelo Rigaku Rotaflex com ânodo rotatório, modelo rint 2000 com radiação Cu K α , monocromatizada por cristal de grafite, da seguinte maneira:
 - As análises de rotinas foram realizadas no intervalo de $2\theta=5-80^\circ$, com passo de 0,02, e tempo de coleta de 1 s;
 - As análises para refinamento estrutural foram realizadas no intervalo de $2\theta=3-80^\circ$, com passo de 0,02, e tempo de coleta de 2,7 s; O padrão utilizado foi o Y₂O₃ coletado no intervalo de $2\theta=20-140^\circ$, com passo e 0,02 e tempo de coleta de 2,5 s.
- O Refinamento estrutural foi realizado pelo método de Rietveld ⁶³ foi feito utilizando o programa DBWS-9807 ⁶⁴ Os padrões de difração obtidos foram analisados com o objetivo de identificar as fases obtidas nos pós usando o banco de dados de difração JCPDS ⁶⁵. O refinamento e os dados de modelo estrutural de partida disponíveis no banco de padrões de difração ICDD ⁶⁶.

- Análise térmica: Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA) utilizando o equipamento Netzsch Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2, TG/DTA Netzsch Thermische Analyse (TA Instruments SDT 600). Foi utilizado a atmosfera de ar sintético com vazão em 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e massa de aproximadamente 10 mg.
- Microscopia eletrônica de varredura (FE-MEV) utilizando um microscópio JEOL FEG-SEM, JSM-7500F. Foram realizadas simultaneamente análises de composição química utilizando a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) com energia emitida na faixa de 0.1 a 20 keV.
 - Para realizar as análises os precipitados foram coletados logo após a reação hidrotérmico e suspensos em álcool isopropílico. Estas suspensões foram submetidas à agitação ultrassônica por 15 minutos, diversas vezes. Após isso, foram depositadas sobre substratos de silício, previamente limpos, secas sob luz infravermelha. Após esta etapa foram levadas ao microscópio, não sendo necessário realizar nenhum tipo de recobrimento.
- Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET) através de um microscópio Philips CM 200.
 - Da mesma forma que a microscopia de varredura, os precipitados foram suspensos em álcool isopropílico e suspensos com a ajuda do ultrassom. Após isso, foram depositados no porta amostra (grades de cobre recobertas com um filme ultrafino de carbono) e analisados.
- A análise da área superficial dos fotocatalisadores foi realizada pelo método BET utilizando o equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP2000, com gás nitrogênio para a adsorção, baixas temperaturas de operação e pressões relativas da ordem de 200 mmHg. Aproximadamente 0,1g de cada amostra foi pesado e mantida sob

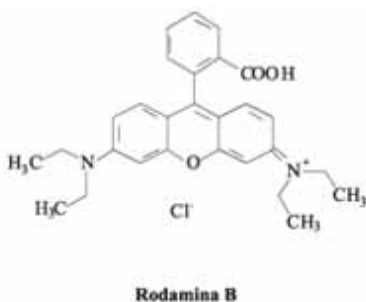
aquecimento a 100°C por 24 horas em uma estufa para retirar a umidade presente nas amostras, para então proceder a análise.

- Espectroscopia Raman: equipamento Bruker RFS100/S com o laser Nd:YAG ($\lambda = 1.064 \text{ nm}$) com resolução de 2 cm^{-1} , no intervalo de 1100-20 cm^{-1} e 64 varreduras.
- Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis: usando um espectrômetro Cary UV-vis NIR 500 com padrão de MgO para cálculo de band gap.
- Espectroscopia de fotoluminescência: empregando o Thermal Jarrell-Ash, monocromador Monospec 27 e fotomultiplicador Hamamatsu R446, com um laser de íons Kriptônio de 350 nm de excitação (Coherent Innova) mantendo a potência de 550 mW.

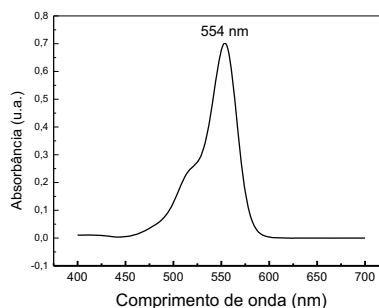
4.6 Experimentos fotocatalíticos de descoloração do corante rodamina B

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores na descoloração de um corante, foi utilizado a rodamina B (Synth). Para isto, primeiramente uma solução com a concentração de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ foi preparada. Este corante apresenta um espectro no UV-Visível definido e com um pico bastante intenso em 554 nm, como pode ser observado na Figura 17, que também ilustra a molécula de rodamina B.

Figura 17 – Molécula de rodamina B e seu espectro de absorvância no UV-Vis de sua solução aquosa na concentração de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$.



(a)

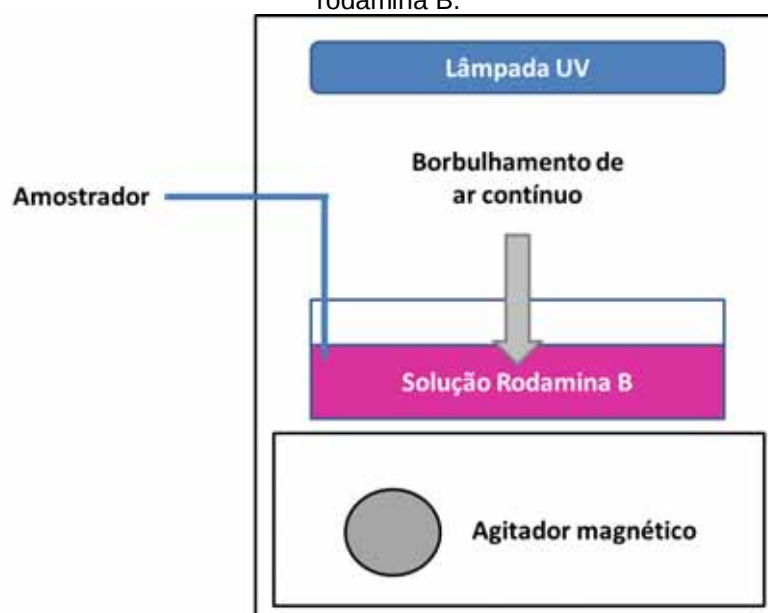


(b)

Fonte: Adaptado de Silva, 2009⁶⁷.

Todos os experimentos fotocatalíticos foram realizados em um fotorreator dotado de: lâmpada Phillips (modelo TUV PL 9W) UV-C no comprimento de onda 253 nm; agitador magnético (Cole Parmer); bomba de aquário com fluxo constante (sem marca); seringa amostradora; recipiente de vidro com capacidade aproximada de 1 L. Um esquema deste reator está representado na Figura 18.

Figura 18 – Esquema do reator fotocatalítico utilizado nos experimentos de descoloração do corante rodamina B.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

O procedimento para todos os experimentos fotocatalíticos foi padronizado, sendo que, primeiramente realizou-se a fotólise do corante. Para isto, 500 mL de solução do corante rodamina B ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionada ao recipiente do reator. A agitação magnética e o fluxo de ar foram mantidos constantes durante todo o experimento. Antes da lâmpada UV-C ser acionada, foi retirada uma amostra denominada $t=0$. Após seu acionamento, em intervalos pré-determinados, uma amostra contendo 5 mL de solução foi retirada utilizando o amostrador (sem a necessidade de desligar a luz). Os intervalos de coleta padronizados foram: 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240 min. Cada uma destas amostras foi submetida à análise por espectroscopia no UV-Vis, utilizando um espectrofotômetro de varredura Perkin Elmer UV/VIS/NIR Lambda 1050.

Outro experimento comparativo foi realizado com os precursores da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (TiO_2 comercial e ISO-NaOH). Para isto,

pesou-se 50 mg de catalisador e adicionou-se à solução do corante rodamina B, com o uso da agitação utilizando banho ultrassônico (ECO-SONICS) por 15 min. Após esta etapa, esta suspensão foi levada ao recipiente do reator fotocatalítico e colocada sob agitação magnética e borbulhamento de ar e, antes de ligar a lâmpada, a amostra $t=0$ foi coletada. No passo seguinte, em tempos determinados, no experimento da fotólise descrito anteriormente, as amostras foram coletadas. Como nestas amostras o catalisador estava suspenso na solução, estas amostras foram centrifugadas (FANEM Excelsa II mod. 206BL) e somente posteriormente é que foram analisadas no espectrômetro de UV-Vis. Para todas as amostras de catalisadores obtidos neste trabalho, as condições experimentais adotadas para o experimento fotocatalítico foram as mesmas.

A análise matemática destes resultados será apresentada no capítulo RESULTADOS E DISCUSSÕES. Para cada sequência de amostras haverá a apresentação de dois gráficos, um que relaciona a concentração relativa com o tempo de irradiação e o outro que mostra o comportamento cinético para cada catalisador. A concentração relativa será calculada pela Equação 7. Na qual C é a concentração, A_0 é a absorvância no tempo $t=0$ min e A_t é a absorvância no tempo $t=t$ min.

$$C = \frac{A_t}{A_0} \quad \text{Equação 7}$$

A constante cinética da reação de descoloração do corante foi obtida de acordo com a **Equação 8**.

$$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = kt \quad \text{Equação 8}$$

De acordo com essa equação temos que A_0 é a absorvância da amostra no tempo 0, ou seja, a amostra que não recebeu irradiação de luz UV, e A é a absorvância da amostra no tempo t . Através desta equação é possível obter a constante de velocidade de reação, k .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

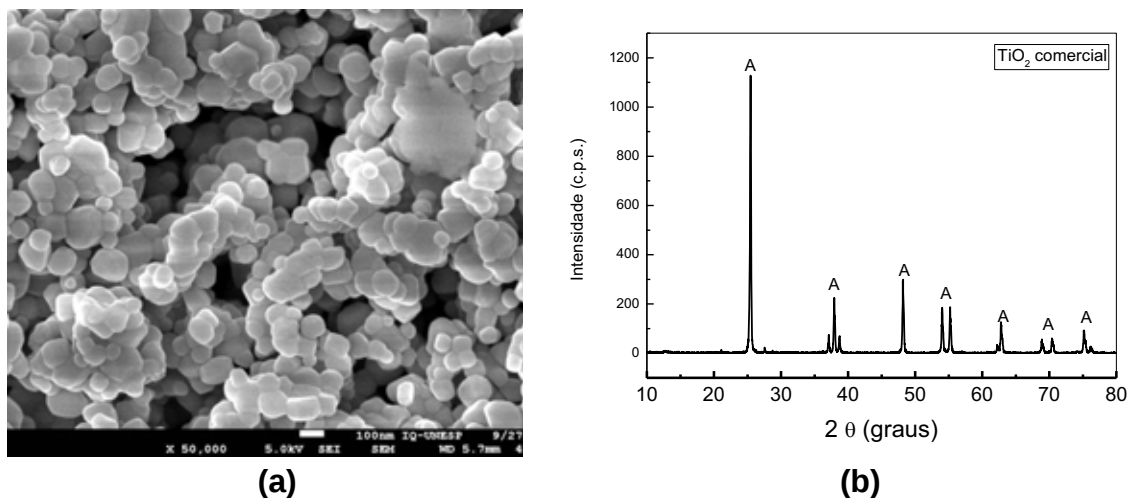
Este capítulo se destina a descrever e relacionar com a literatura todos os resultados obtidos durante a execução do trabalho. Todas as condições de síntese e o resultado das caracterizações estão organizados por precursor de síntese. Cabe ressaltar que para alguns resultados importantes obtidos neste trabalho, em relação à síntese dos nanotubos a partir de um precursor dopado, foram encontrados poucos respaldos nas ferramentas de pesquisa, e isso serve para iniciar um caminho que visa a explicação de alguns fenômenos. Dentre estes, é possível destacar a relação entre a atividade fotocatalítica e a propriedade fotoluminescente dos materiais, principal legado deste trabalho.

5.1 Síntese, caracterização e estudos fotocatalíticos das amostras obtidas via SHM utilizando TiO₂ comercial como precursor

5.1.1 Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica das amostras NaNT

Para realizar a síntese dos nanotubos NaNT puros, utilizou-se como matriz um óxido comercial de TiO₂ anatase, modificando sua morfologia, visando favorecer sua atividade fotocatalítica, como o descrito na literatura⁵⁴. As partículas de TiO₂ são arredondadas com tamanhos em torno de 100 nm, Figura 19 (a), a difração de raios X desta amostra, Figura 19 (b), indica picos de difração em $2\theta = 25,5; 37,15; 37,9; 38,8; 48,2; 54,06; 55,2; 62,86; 68,88; 70,48; 75,22^\circ$ todos referentes à fase anatase.

Figura 19 – (a) Imagem de FE-MEV das partículas e (b) DRX da matriz de TiO_2 utilizada como material de partida para todas as sínteses hidrotérmicas assistidas por micro-ondas.



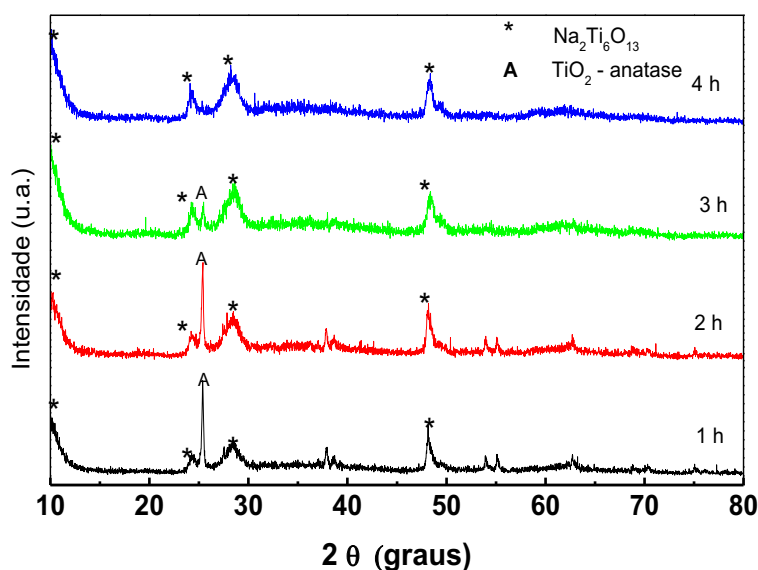
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Ao submeter este precursor ao processo de SHM o objetivo principal foi mudar sua morfologia que depende de fatores como: concentração da base, temperatura, tempo de reação, pós-tratamentos (lavagem, calcinação e tratamentos químicos), materiais de partida (amorfo, cristalino, anatase, rutilo, broquita) e da potência de irradiação de micro-ondas²⁸. A primeira etapa de trabalho foi investigar o efeito do tempo e da temperatura na modificação da morfologia.

Utilizando a potência de irradiação de micro-ondas de 450 W, foram realizadas 4 sínteses simultâneas nas temperaturas de 130, 150, 180 ou 200 °C, variando-se os tempos de síntese entre 0,5 – 4 horas, ou seja um lote de 4 amostras para cada temperatura.

Para o primeiro lote de 4 amostras tratadas a 130 °C as análises por DRX indicaram uma conversão da fase inicial do material (anatase) para outra fase de menor cristalinidade, observada pela modificação do perfil de difração, como pode ser visto na Figura 20. Observa-se nos difratogramas desta figura que, para a temperatura de 130 °C, quando o tempo de síntese aumenta, a intensidade do pico referente à fase anatase diminui até que, com 4 horas de síntese, ele desaparece. Além disso, ocorre o aparecimento de picos de difração em 10, 24, 28 e 48°, sendo o pico localizado em 10° o mais intenso e alargado. A primeira indicação de que os nanotubos podem ter sido formados é a presença deste pico, o qual é uma característica destas nanoestruturas, sendo originado pelo espaçamento atômico entre as camadas de titanato²⁹.

Figura 20 – DRX das amostras obtidas via SHM a 130 °C em tempos de 1 a 4 horas, utilizando como matriz TiO₂ na fase anatase .



Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho, 2014⁶⁸.

A literatura indica que o aparecimento deste perfil de difração, refere-se ao arranjo atômico dos titanatos, cuja composição é difícil de determinar, sendo que encontram-se diversas composições, as quais estão listadas na Tabela 3.

Para elucidar a estrutura do produto fez-se um refinamento dos dados de difração de raios X o melhor ajuste indicou uma estrutura monoclinica para o titanato de sódio, Na₂Ti₆O₁₃ (grupo espacial C2/m e carta número 23877 na base de dados ICSD). Este resultado foi obtido pelo refinamento Rietveld, pois foi a estrutura que resultou na menor derivada R-F (6,3) e melhor ajuste de 1,2. Para a temperatura de 130 °C, a fase pura de Na₂Ti₆O₁₃ (referente aos nanotubos) foi obtida após 4 horas de síntese. O volume inicial desta estrutura foi de 512,18 Å³, mas para a estrutura refinada, este valor aumentou para 637,44 Å³. Uma comparação dos parâmetros de rede **a**, **b** e **c** indicou a presença de um alongamento isotrópico. No entanto, tanto os parâmetros da fase TiO₂-anatase quanto os dos nanotubos de titanato de sódio não se alteram significativamente durante a reação, o que indica que o processo ocorre por um processo de dissolução-precipitação, independentemente da temperatura de síntese. Além disso, foi possível calcular a diminuição na concentração da fase anatase nas diversas etapas da síntese, a qual pode ser visualizada na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultado da análise quantitativa das fases, obtida via refinamento Rietveld.

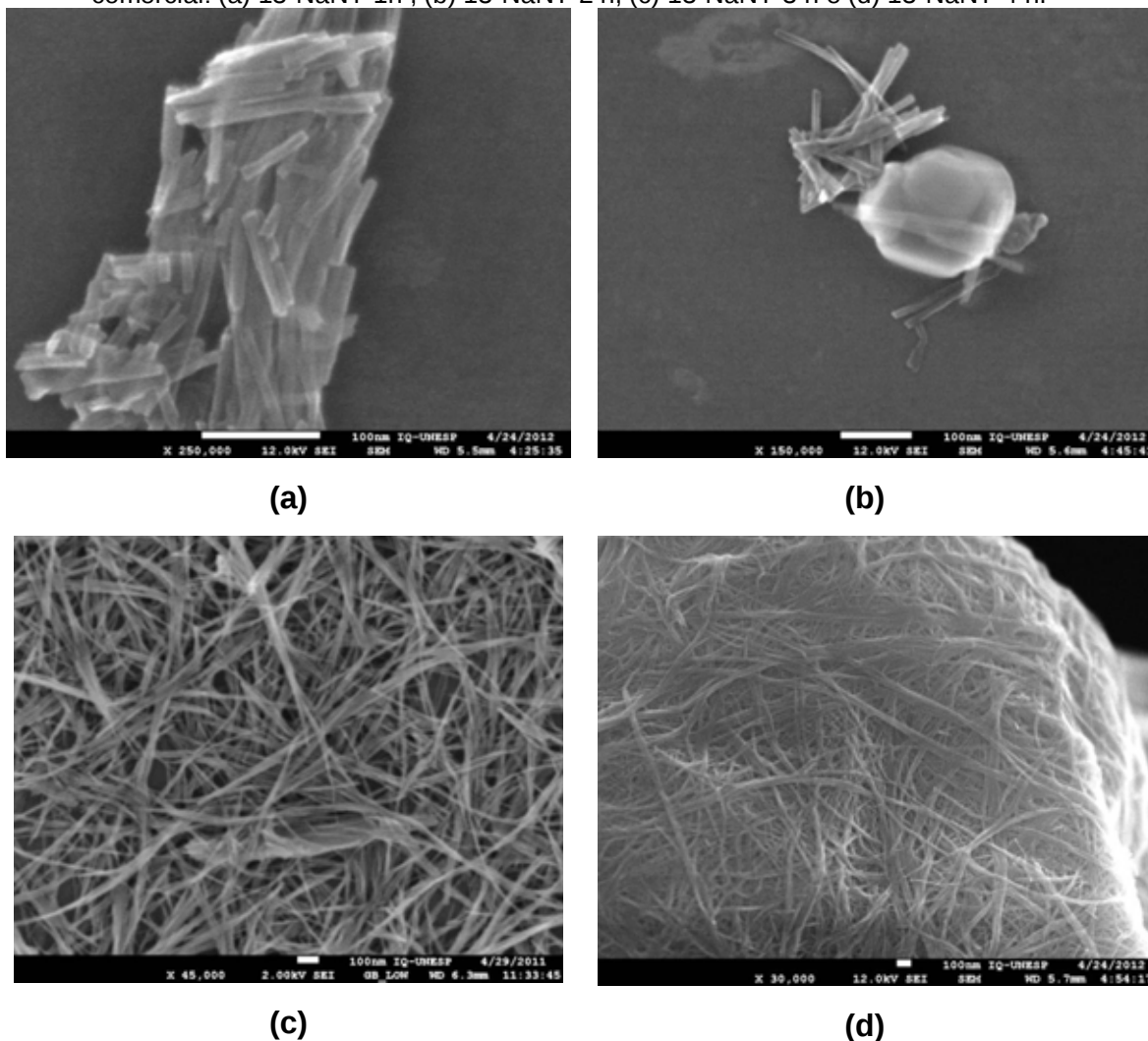
Amostras	130 °C				150 °C			
	1 h	2 h	3 h	4 h	1 h	2 h	3 h	4 h
Mol% TiO ₂ -anatase	65	50	25	8	50	12	0	0

Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho, 2014⁶⁸.

Na Figura 21 é possível visualizar as morfologias apresentadas pelas amostras em tempos diferentes da síntese para esta temperatura de 130 °C. As imagens (a) e (b) representam as amostras obtidas em tempos de 1 e 2 horas, respectivamente, observou-se a presença de partículas e nanotubos, sendo que estes últimos são curtos da ordem de 100 nm. A partir de 3 horas verifica-se a existência de nanotubos mais longos da ordem de micrômetros, com 4 horas são tão compridos que acabam se enovelando.

Já foi reportado que a síntese hidrotérmica convencional⁶⁹, utilizando uma suspensão de TiO₂, na forma de pó obtido por sol-gel ou o P25 comercial, em solução de NaOH 10 M favorece a formação de nanotubos. Alguns estudos procurando elucidar o mecanismo de formação do nanotubo, concluíram que ocorre a reação entre TiO₂ e a solução de NaOH concentrada, com a dissolução das partículas de TiO₂ através do ataque dos grupos OH⁻, formando lâminas compostas por octaedros de TiO₆. Os octaedros compartilham as arestas uns com os outros formando uma estrutura de fita, que com maior tempo de tratamento hidrotérmico crescem e se curvam, levando a formação de nanotubos curtos. O comprimento pode aumentar com o tempo de tratamento hidrotérmico, devido ao mecanismo de dissolução-reprecipitação⁵⁵. Este comportamento reportado para estas nanoestruturas, obtidas por síntese hidrotérmica convencional, se assemelha ao observado no presente estudo. Porém, o uso das micro-ondas no aquecimento do sistema se mostrou bastante vantajoso em relação à obtenção dos nanotubos, pois o tempo de síntese de 20 horas foi reduzido para 4 horas.

Figura 21 – Imagens de FE-MEV das amostras obtidas via SHM a partir do precursor TiO_2 anatase comercial: (a) 13-NaNT-1h , (b) 13-NaNT-2 h, (c) 13-NaNT-3 h e (d) 13-NaNT-4 h.

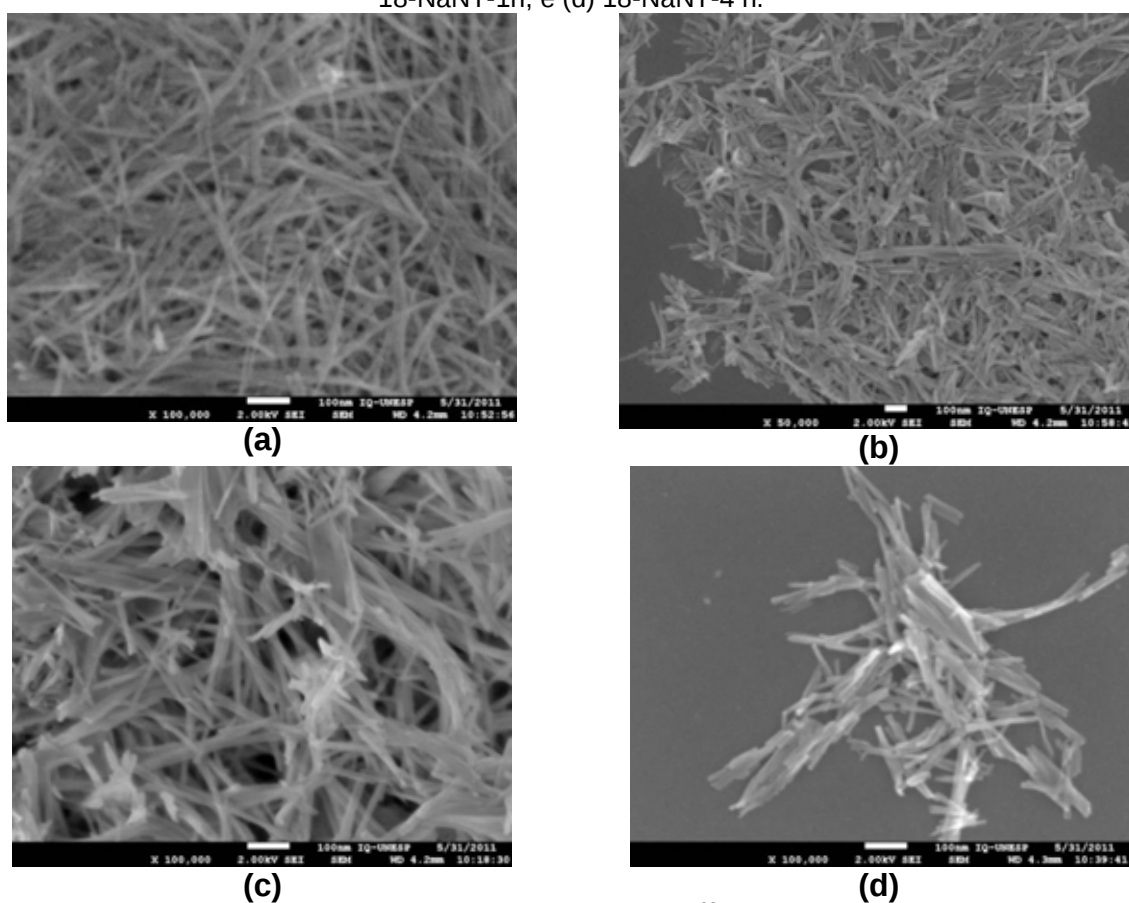


Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho, 2014 ⁶⁸.

O aumento da temperatura de síntese tem um impacto significativo na velocidade com a qual a reação se processa. Em temperaturas maiores a reação se processa mais rápido, mas a morfologia do produto final se mantém. Ou seja, o produto dessa síntese são nanoestruturas unidimensionais, Figura 22. Nestas amostras, obtidas em temperaturas maiores (150 °C e 180 °C), observa-se a presença predominante de nanotubos após uma hora de síntese. Outra característica importante é que as nanoestruturas são mais espessas e mais curtas, em consequência do mecanismo de dissolução-reprecipitação. É muito importante ressaltar que estas amostras, obtidas em temperaturas mais elevadas, a velocidade da dissolução das partículas da matriz é maior, e, consequentemente, sua precipitação na forma de nanotubos é mais rápida. Por isso para as amostras

15-NaNT-1h e 18-NaNT-1h, o produto final se forma em grande quantidade, Figura 22 (a) e (c). Enquanto o aumento do tempo de síntese para 4 horas, em temperaturas menores, colabora para a completa formação do produto (13-NaNT-4h), nas amostras 15-NaNT-4h e 18-NaNT-4h, essa continuidade favoreceu a dissolução de nanoestruturas já formadas causou a diminuição do comprimento, e a precipitação nas paredes externas dos nanotubos, aumentando a espessura.

Figura 22 – Imagens de FE-MEV das amostras obtidas via SHM: 15-NaNT-1h, (b) 15-NaNT-4 h; (c) 18-NaNT-1h, e (d) 18-NaNT-4 h.

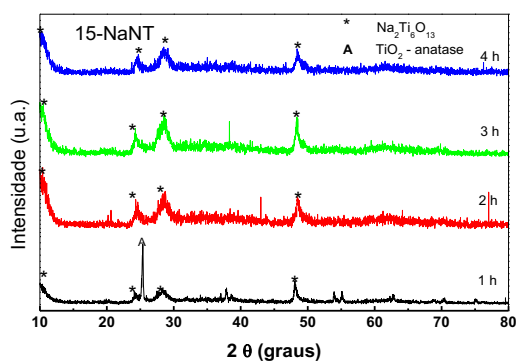


Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho, 2014 ⁶⁸.

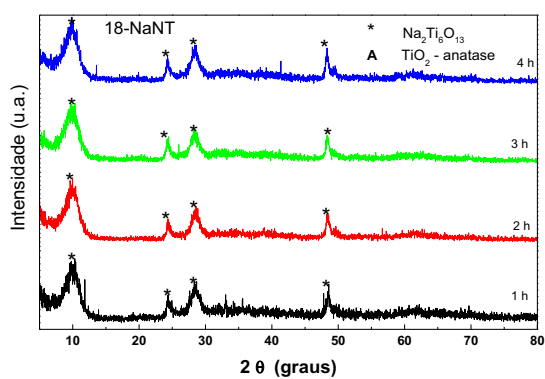
Este fato pode ser observado estruturalmente através dos difratogramas de raios X, ilustrados na Figura 23. Observa-se o mesmo comportamento das amostras obtidas a 130 °C (Figura 20), ou seja, a formação do perfil de picos alargados em 10, 24, 28 e 48°, enquanto que os picos estreitos localizados em 25° (relacionados à fase anatase do precursor) diminuem com o aumento do tempo de síntese. É importante ressaltar que o pico situado em 10°, característica principal dessas nanoestruturas, pode ser mais bem visualizado quando a coleta inicia-se em 5°

como mostrado para as amostras 18-NaNT (Figura 23 (b)), entretanto, seu perfil é visível nos difratogramas que iniciam a partir de 10° .

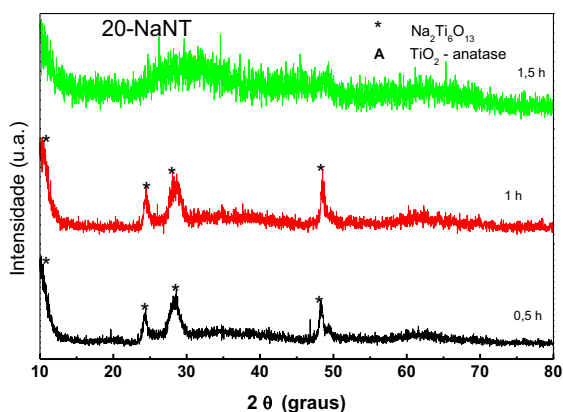
Figura 23 - DRX das amostras (a) 15-NaNT, (b) 18-NaNT e (c) 20-NaNT, obtidas via SHM em diferentes tempos (0,5 - 4 horas), utilizando como precursor TiO_2 comercial.



(a)



(b)



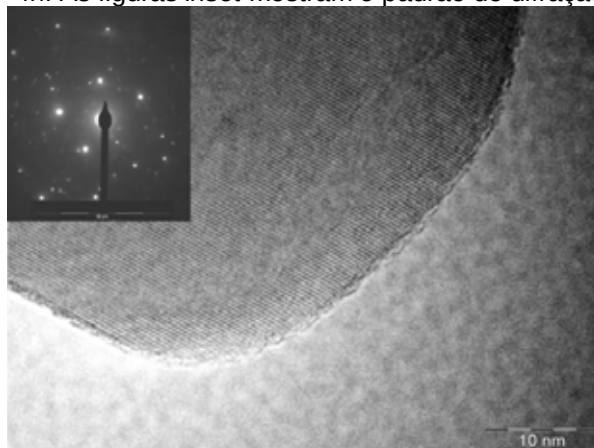
(c)

Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho, 2014⁶⁸.

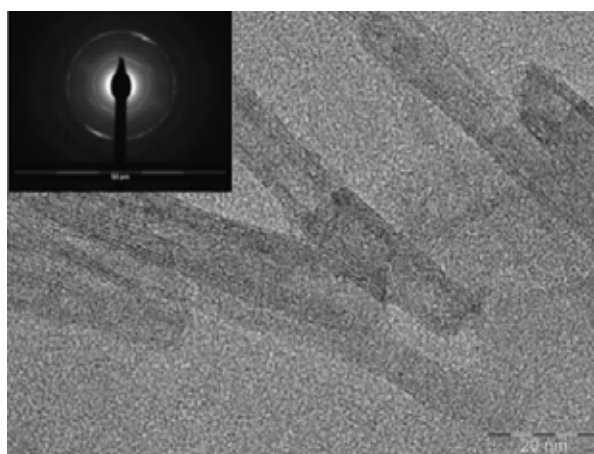
O aumento da temperatura traz uma importante contribuição cinética para o meio reacional, isto é, os nanotubos de titanatos de sódio são formados mais rapidamente. Na amostra 15-NaNT-2h (Figura 23 (a)), o pico referente à fase anatase já não é observado. Esse tempo diminui ainda mais quando a temperatura é incrementada para 180 e 200 °C, entre 1 e 0,5 horas, respectivamente (Figura 23 (b) e (c)). Essa velocidade maior de consumo da fase anatase também foi verificada quando o resultado quantitativo do refinamento Rietveld indicou a diminuição da concentração em mol% da fase anatase nas amostras 15-NaNT, como pode ser visto na Tabela 9.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão permitiu comprovar que estas nanoestruturas são tubos com arranjo atômico de baixa cristalinidade para as amostras 13-NaNT-4h e 15NaNT-4h, as quais apresentaram os mesmos perfis de difração de raios X. Também é possível verificar na Figura 24 (a) a característica cristalina das partículas do precursor da síntese, TiO_2 anatase. A amostra 13-NaNT-4h, ilustrada na Figura 24 (b) se apresentou na forma de nanotubo, com paredes regulares que compreendem de 5 a 10 planos atômicos. O padrão de difração de elétrons, mostrado no *inset* da figura, indica halos luminosos concêntricos, inferindo que a amostra possui baixa cristalinidade, o que está em concordância com os picos alargados das análises DRX. Com a maior temperatura (150 °C), também foram identificados os tubos na amostra 15-NaNT-4h, entretanto, observou-se a presença de uma camada externa que recobre sua parede interna, tornando sua superfície irregular. Como a velocidade de formação destas nanoestruturas é afetada pela temperatura, e que com 2 horas de síntese há cerca de 90% de nanotubos de titanatos, o aumento do tempo para 4 horas, promoveu a precipitação na parede externa do tubo, formando uma camada mais ordenada. Isto é confirmado pelo padrão de difração de elétrons, mostrado no *inset* da Figura 24 (b), que apresenta halos concêntricos com a presença de alguns pontos mais luminosos.

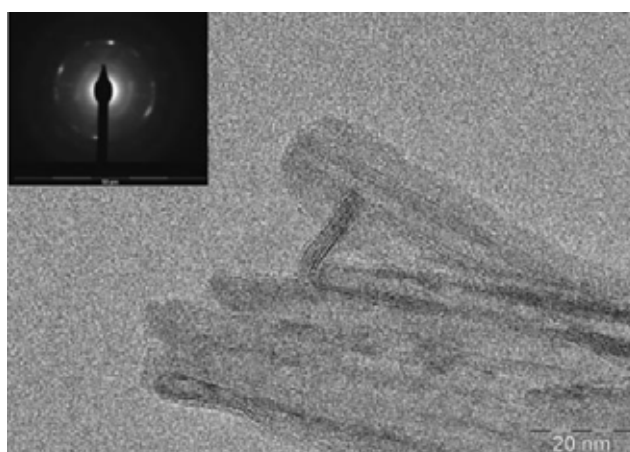
Figura 24 – Imagens de HR-TEM das amostras (a) TiO_2 comercial, (b) 13-NaNT-4h e (c) 15-NaNT-4h. As figuras *inset* mostram o padrão de difração de elétrons.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho, 2014 ⁶⁸.

Outra característica que pode interferir na atividade fotocatalítica destas amostras é a área superficial, para avaliar isto, as amostras foram analisadas via

BET e os resultados são mostrados na Tabela 10. A partir dos valores referentes à cada amostra, verifica-se que houve um grande aumento na área superficial das amostras obtidas a partir do TiO_2 (comercial). Todos os valores apresentados são compatíveis, e até bastante superiores, aos descritos para nanotubos na literatura ^{54, 57, 70}. Este resultado, juntamente com as imagens de MET ilustradas na Figura 24, reforça a transformação morfológica ao qual o precursor da síntese foi submetido, de nanopartículas a nanotubos.

Tabela 10 – Valores de área superficial específica das amostras obtidas por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

Amostra	Área superficial (S_{BET})
TiO_2	$18,1615 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
13-NaNT-1h	$343,5777 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
13-NaNT-4h	$384,4833 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
15-NaNT-1h	$316,6647 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
15-NaNT-4h	$407,9035 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

5.1.1.1 Estudo estrutural e óptico das amostras.

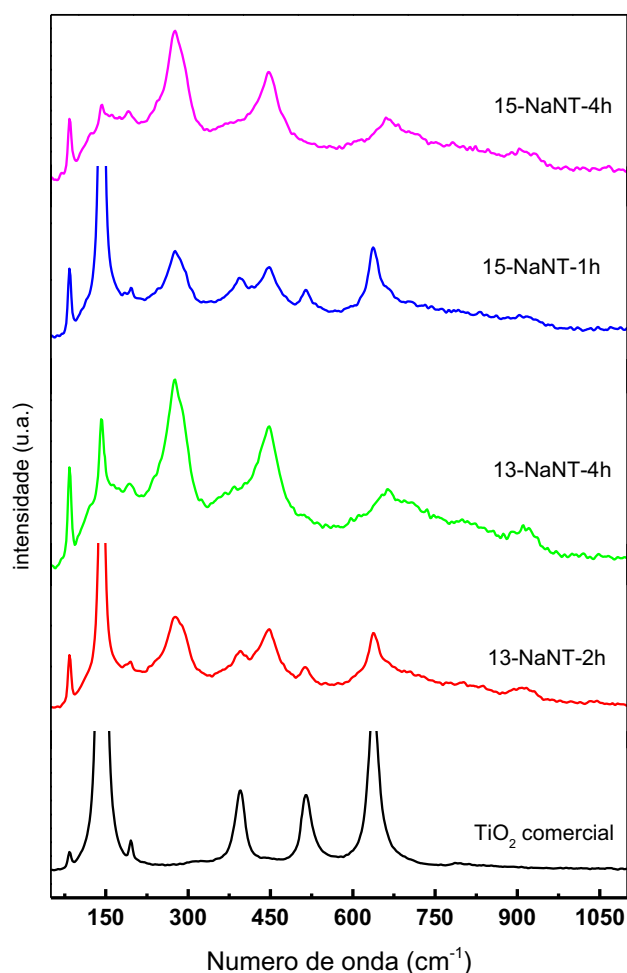
Os difratogramas de raios X, da Figura 20 e Figura 23, e a difração de elétrons, Figura 24, indicam que os nanotubos são sólidos com baixa cristalinidade.

Com o objetivo de melhorar o entendimento estrutural destas amostras foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman, Figura 25. Como a matriz utilizada em todas estas sínteses foi o TiO_2 na fase anatase, é possível observar os modos vibracionais mais ativos ($A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$) em acordo com os resultados publicados por Ohsaka et al. ⁷¹. Esses modos estão localizados em 639 cm^{-1} (E_g, ν_1), 519 cm^{-1} (B_{1g}, ν_2), 513 cm^{-1} (A_{1g}, ν_3), 399 cm^{-1} (B_{1g}, ν_4), 197 cm^{-1} (E_g, ν_5) e 144 cm^{-1} (E_g, ν_6), e correspondem a estrutura cristalina da anatase, a qual é composta por duas unidades de TiO_2 por célula unitária, em que o átomo de titânio está centralizado no octaedro composto por oxigênios. O espectro da amostra de TiO_2 comercial, ilustrado na Figura 27, mostra a presença de um conjunto de picos em 83,6; 143,48; 195,45; 396,02; 513,66 e $637,08 \text{ cm}^{-1}$, os quais estão relacionados à fase anatase, estando de acordo com o que é descrito pela literatura ⁷¹.

Os espectros ilustrados na Figura 28 mostram as análises das amostras obtidas em tempos menores de síntese, 130 °C por 2 horas e 150 °C por 1 hora, respectivamente. Estes resultados estão, em acordo com os DRX (Figura 20 e Figura 23), que indicam que estas amostras possuem duas fases cristalinas, pois apresentam os picos intensos referentes à fase anatase e os picos alargados referentes aos titanatos. Os picos em torno de 280 e 660 cm^{-1} são associados as ligações Na-O-Ti, e outros, como em 911 cm^{-1} , relacionado a ligação terminal Ti-O

72.

Figura 25 – Espectros Raman das amostras: TiO_2 – comercial, 13-NaNT-2 h, 13-NaNT-4 h, 15-NaNT-1 h e 15-NaNT-4 h.



Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho, 2014 ⁶⁸.

As amostras obtidas com 4 horas de síntese, nas temperaturas de 130 e 150 °C, apresentaram o perfil do espectro Raman diferente da matriz, indicando que somente os nanotubos estão presentes. O espectro da amostra 13-NaNT-4h (Figura 28) apresenta um modo vibracional em $141,45\text{ cm}^{-1}$, o qual está relacionado ao titânio coordenado no centro do octaedro de oxigênios, que é a unidade fundamental da estrutura presente tanto na anatase quanto nos nanotubos. Os picos em 83,6; 276,45; 448,09 e $664,08\text{ cm}^{-1}$ são relacionados à vibração do octaedro de TiO_6 , enquanto que o pico em $910,94\text{ cm}^{-1}$ é relacionado à ligação Ti-O terminal ⁷².

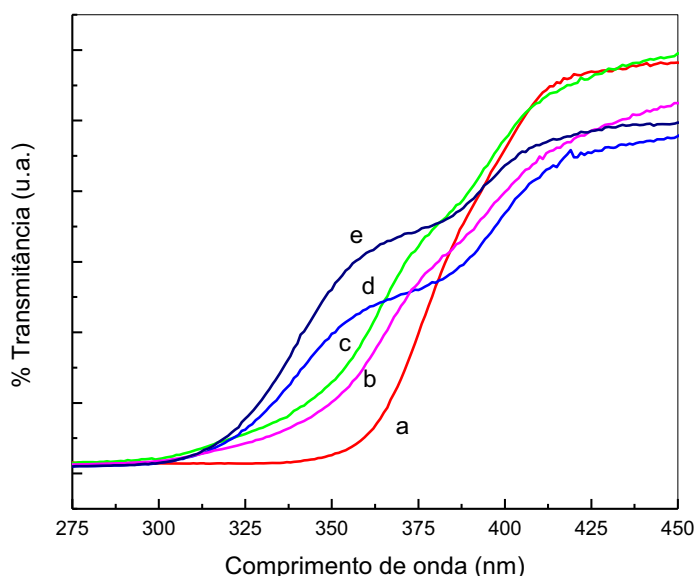
Por fim, a amostra 15-NaNT-4h (Figura 28) apresentou o perfil do espectro Raman semelhante ao anterior, contendo os picos em 50,81; 83,6; 143,38; 191,59; 276,45; 448,09; 660,23 e $905,15\text{ cm}^{-1}$. Ainda, para estas duas amostras (13-NaNT-4h e 15-NaNT-4h), os picos em torno de 280 cm^{-1} e 660 cm^{-1} , podem ser relacionados à ligação Na-O-Ti presentes nas nanoestruturas ⁷². Nestas amostras, o pico em $141,5\text{ cm}^{-1}$ também corrobora com o mecanismo proposto, pois indica que a base estrutural destes nanotubos é o octaedro de TiO_6 , proveniente de uma estrutura com ordenamento estrutural a longa distância (anatase) que se transforma em uma estrutura de ordenamento a curta distância (nanotubos).

A SHM, ferramenta deste trabalho, utilizou um óxido com propriedades semicondutoras (TiO_2) com morfologia de partículas e converteu em um titanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) com uma morfologia 1D. Essa transformação, teve impacto direto na estrutura e morfologia do material, que afeta as suas propriedades fotônicas. O preparo de materiais adequados para aplicações fotocatalíticas depende de vários fatores, tais como, estrutura cristalina, estabilidade química, morfologia que contemple uma grande área superficial, além de possuir um band gap adequado, de preferência próximo ao visível.

Além do valor de band gap, também é importante que o elétron excitado à camada de condução, possua um tempo de permanência suficiente para que haja as reações de oxidação-redução dos compostos orgânicos. Essas duas propriedades são investigadas com o uso das técnicas de UV-Vis e fotoluminescência. Todos os espectros no UV-Vis e de fotoluminescência das amostras estão ilustrados nas Figura 26 e Figura 27, respectivamente. Os valores de band gap foram calculados utilizando a Equação 6.

A matriz utilizada na síntese (TiO_2 -anatase) está ilustrada na Figura 29 (a), na qual o formato da curva é típico dessa estrutura, sendo o valor do seu band gap calculado em 3,45 eV (Tabela 11). Conforme demonstrado nas análises anteriores as amostras 13-NaNT-2h e 15-NaNT-1h apresentaram a coexistência das fases TiO_2 -anatase e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -nanotubo. Essa coexistência também pode ser verificada nos seus espectros eletrônicos, Figura 26 (b) e (c), em que cada um deles apresenta um pequeno ombro entre a %Transmitância mínima e máxima os valores de band gap foram calculados em 3,69 e 3,65 eV (Tabela 11) respectivamente, para as amostras 13-NaNT-2h e 15-NaNT-1h.

Figura 26 – Espectros de reflectância difusa no UV–Vis de TiO_2 e nanotubos obtidos via SHM para as amostras: (a) TiO_2 -comercial, (b) 15-NaNT-1h, (c) 13-NaNT-2h, (d) 13-NaNT-4h e (e) 15-NaNT-4h.



Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho, 2014⁷⁰.

As amostras obtidas com 4 horas de síntese apresentaram um ombro bem proeminente em seus espectros (d) e (e). A formação deste ombro na região do UV-A (320 - 400 nm), indica uma transição intermediária entre a banda de valência e de condução, que é uma característica de sólidos com baixa cristalinidade, e está relacionada aos nanotubos, como consequência do processo de desordenamento estrutural durante a SHM^{51, 73, 74}. A partir desse ombro foi possível calcular um valor do band gap intermediário de 3,25 eV para ambas as amostras. E o band gap

principal foi calculado em 3,90 eV para a 13-NaNT-4h e 3,91 eV para a 15-NaNT-4h (Tabela 11). A energia de band gap para a absorção principal de cada amostra indicou que a estrutura dos nanotubos ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) possui maior valor de energia, em comparação com a anatase.

Tabela 11 – Valores de Band gap calculado para as amostras obtidas via SHM em diversas condições:

Amostra	λ (nm)	E_{gap} (eV)
TiO ₂ - anatase	359,5	3,45
15-NaNT-1 h	339,5	3,65
13-NaNT-2 h	335,9	3,69
13-NaNT-4 h	317,8 (ombro em 380,5)	3,90 (3,25 para o ombro)
15-NaNT-4 h	316,7 (ombro em 380,6)	3,91 (3,25 para o ombro)

Fonte: Adaptada da publicação do autor deste trabalho, 2014⁶⁸.

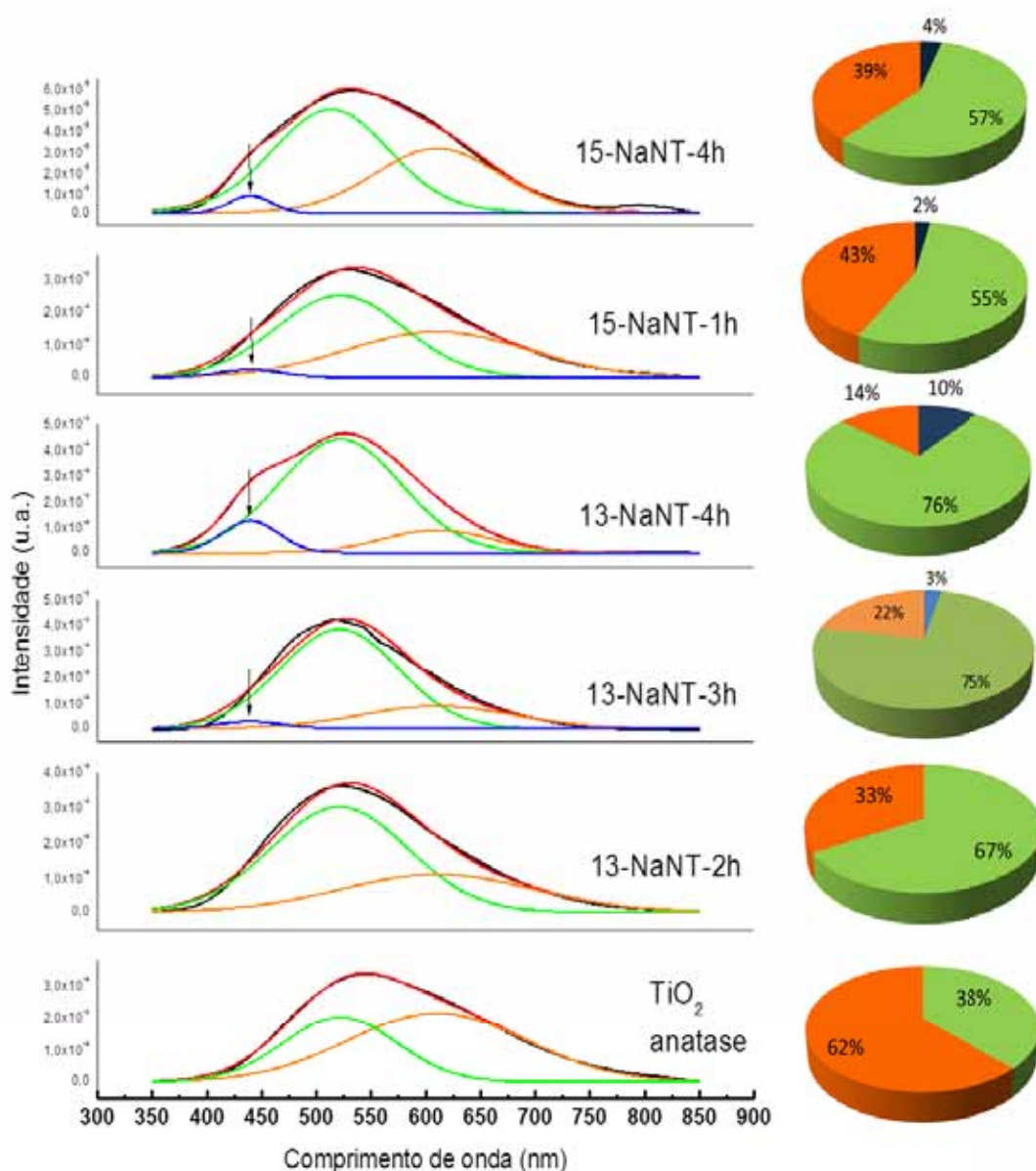
A primeira análise do espectro de emissão fotoluminescente, mostrado na Figura 27, é com relação à posição da máxima intensidade dos picos de cada amostra, os quais oscilaram entre 521,25 nm e 545,25 nm, ou seja, sua máxima emissão ocorreu na região verde do espectro visível. A matriz de TiO₂ apresentou máxima emissão em 545,25 nm, enquanto as amostras que apresentaram duas fases (13-NaNT-2 h e 15-NaNT-1 h) tiveram seus máximos em 521,25 e 529,25 nm. Os nanotubos de titanato da amostra, 13-NaNT-3h, tem seu principal pico de emissão em 519 nm. As amostras de nanotubos (13-NaNT-4h e 15-NaNT-4h) apresentaram os picos em 528,25 e 534,25 nm. Para estas amostras de nanotubos, observa-se um deslocamento para maior comprimento de onda na amostra 15-NaNT-4 h. Estas nanoestruturas são formadas por paredes mais grossas e, dessa forma esse deslocamento deve estar relacionado à redução do stress interno, o qual é devido ao efeito do encolhimento das camadas da parede do nanotubo⁷⁵.

O pico referente à fase anatase (matriz de TiO₂) e os picos das amostras 13-NaNT-2h e 15-NaNT-1h, apresentaram intensidades semelhantes. Enquanto que para a amostra 15-NaNT-4h a intensidade observada foi baixa, para a amostra 13-NaNT-4h foi maior. Considerando que todas as medidas foram realizadas no mesmo dia, mantendo-se todas as condições do equipamento fixas, a correlação entre estas intensidades pode ser feita.

As intensidades de emissão dos espectros de fotoluminescência podem estar relacionadas ao fenômeno de recombinação dos elétrons excitados e dos buracos,

logo uma maior intensidade se refere a uma maior taxa de recombinação. Isto ocorre devido a presença de defeitos estruturais, que agem como centros de recombinação destas espécies ⁷⁶. Todas as amostras que apresentaram intensidades semelhantes no espectro fotoluminescente, também mostraram na DRX (Figura 20 e Figura 23), a presença da fase anatase coexistindo com a fase referente aos nanotubos.

Figura 27 – Espectros de fotoluminescência, a temperatura ambiente, e decomposição das bandas de emissão para as amostras de nanotubos e da matriz da síntese, TiO₂ comercial. Ao lado de cada espectro está o gráfico de distribuição da emissão das amostras.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A amostra 13-NaNT-4h, composta só por nanotubos, apresentou uma intensidade de emissão muito alta no espectro e também um perfil com ombros, este efeito pode ser causado pelo arranjo dos átomos na parede interna do nanotubo pela micro tensão. Como a 130 °C a cinética de reação é mais lenta, em relação às outras temperaturas mais elevadas, com o mesmo tempo (4 horas de síntese) houve a formação dos nanotubos longos, com grande concentração de defeitos estruturais, os quais agem como centros de recombinação e^-/h^+ . Com o aumento da temperatura de síntese para 150 °C, duas horas foram suficientes para converter totalmente as partículas da matriz (anatase) em nanotubos de titanatos. Logo, a continuidade da síntese até 4 horas, através do mecanismo de dissolução-reprecipitação, promoveu o arranjo mais ordenado dos átomos por re-precipitarem na parede da nanoestrutura.

Portanto, é possível relacionar a menor emissão fotoluminescente a diminuição dos defeitos estruturais e de superfície gerados durante a síntese, devido ao maior tempo do tratamento hidrotérmico que contribui para a reorganização estrutural e redução dos defeitos conforme a análise do padrão de difração de elétrons, indicando que a amostra 15-NaNT-4h tem maior grau de ordenamento atômico⁷⁴.

A segunda análise dos espectros de fotoluminescência pode ser feita pela decomposição das curvas utilizando o programa Peak Fit⁷⁷. A partir destes dados é possível inferir a contribuição de cada região do espectro para compor a emissão total do material, e então correlacionar com o tipo de defeito que promove essa emissão.

Para todas as amostras, verifica-se emissões significativas na região do verde e alaranjado, que correspondem a defeitos de menor energia, como os superficiais. A fase anatase, precursor comercial da síntese e principal composição da amostra 13-NaNT-2h, não apresentou emissão na região do azul, apenas laranja e verde.

As amostras que contém nanotubos (13-NaNT-3h, 13-NaNT-4h, 15-NaNT-1h e 15-NaNT-4h) apresentaram uma emissão no azul, indicando que na cristalização destas nanoestruturas formam-se defeitos mais profundos, como vacâncias de oxigênio e distorções na estrutura. A amostra 13-NaNT-4h apresentou a emissão no azul mais pronunciada, 12%. Enquanto que a amostra 13-NaNT-3h mostrou 3%, a

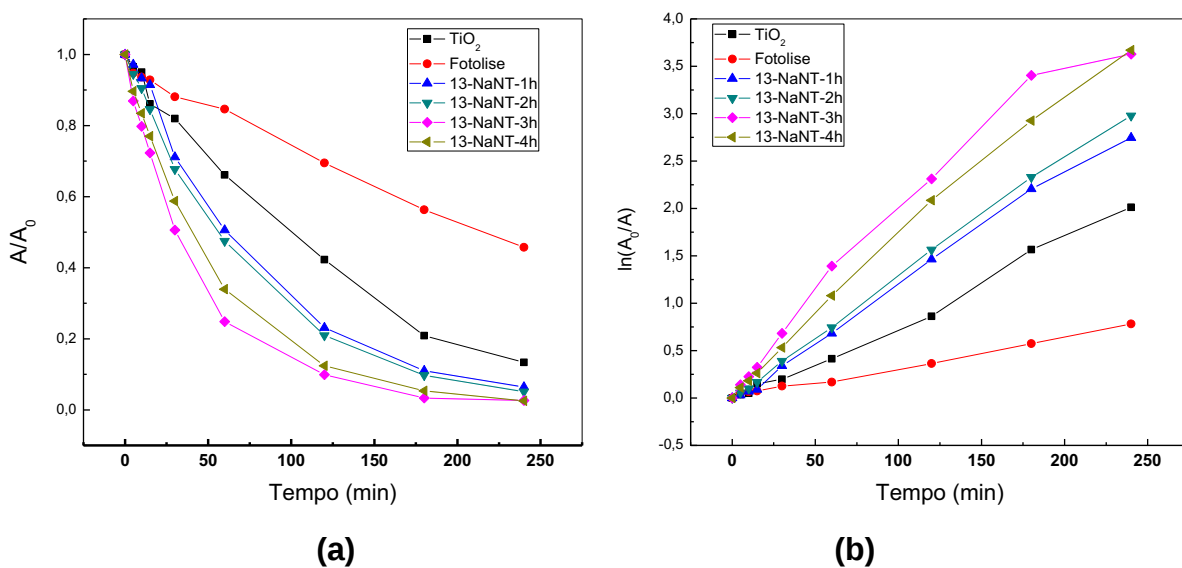
15-NaNT-1h apresentou 2% e a 15-NaNT-4h 4 %. Em todas estas a emissão na região verde era mais intensa que a laranja.

5.1.1.2 Avaliação da atividade fotocatalítica dos nanotubos obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.

A descoloração fotocatalítica do corante Rodamina B em solução aquosa, usando as diferentes amostras de catalisadores, está ilustrada na Figura 30.

O gráfico da Figura 28 (a) indica a variação da concentração, dada por A/A_0 , no decorrer do tempo, para todos os ensaios. Observa-se que a adição dos fotocatalisadores no meio reacional promove a eficiência da descoloração do corante. A amostra TiO_2 , utilizada como matriz na SHM, apresentou a menor taxa de descoloração, sendo que até o término do experimento (240 min) esse fotocatalisador descoloriu aproximadamente 87% do corante. Todos os resultados de descoloração da solução de rodamina B para as amostras de nanotubos mostraram um desempenho superior ao de sua matriz (TiO_2 comercial).

Figura 28 – Gráficos dos estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de rodamina B (concentração inicial de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$), sob irradiação ultravioleta, com a adição de 100 mg L^{-1} de fotocatalisador: (a) variação da concentração com o tempo de experimento e (b) estudo cinético da descoloração.

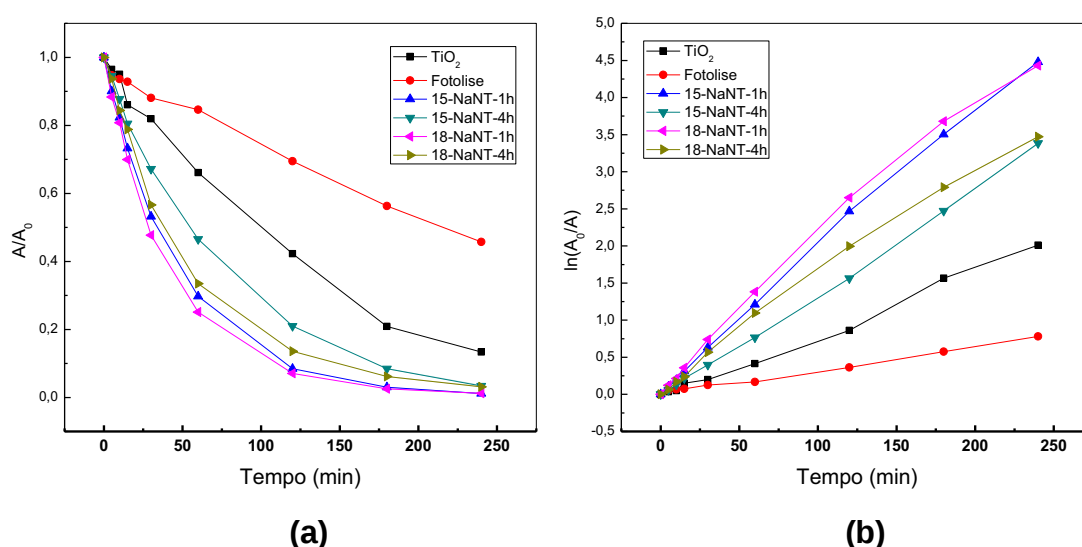


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A amostra que apresentou a melhor fotoatividade, nestas condições experimentais, foi a 13-NaNT-3h, que após 120 minutos descoloriu 90 % do corante, sendo sua constante cinética de reação (k) de $0,01618 \text{ min}^{-1}$. A Tabela 12 sumariza todos os dados quantitativos para todas as amostras desta sequência de experimentos. Isso reforça novamente a importância de se promover transformações, estruturais e morfológicas, nas partículas de anatase.

A Figura 29 ilustra os gráficos do experimento fotocatalítico de descoloração da rodamina B usando as amostras de nanotubos obtidas com temperaturas de síntese 150°C e 180°C . É possível verificar que os nanotubos obtidos nestas temperaturas também apresentaram maior capacidade de descolorir o corante do que a matriz utilizada na síntese. Destas amostras, destaca-se a 15-NaNT-1h, a qual apresenta coexistência da fase anatase e titanato, que teve um desempenho maior do que a 15-NaNT-4h (somente titanato), conforme pode ser verificado pelo gráfico e pelos dados quantitativos da Tabela 12. Os valores obtidos para as constantes de descoloração (k) foram $0,01897 \text{ min}^{-1}$ e $0,01394 \text{ min}^{-1}$, para as amostras 15-NaNT-1h e 15-NaNT-4h, respectivamente. A amostra que mais se destacou dessa série foi a 18-NaNT-1h, a qual demorou 109 min para descolorir 90 % da solução de rodamina B.

Figura 29 – Gráficos dos estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de rodamina B (concentração inicial de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$), sob irradiação ultravioleta, com a adição de 100 mg L^{-1} de fotocatalisador: (a) variação da concentração com o tempo de experimento e (b) estudo cinético da descoloração.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Tabela 12 – Dados quantitativos da descoloração da rodamina B e constante cinética do processo (k).

Amostra	Tempo para 90 % de descoloração	k
13-NaNT-1h	192 min	0,01193 min ⁻¹
13-NaNT-2h	180 min	0,01267 min ⁻¹
13-NaNT-3h	120 min	0,01618 min ⁻¹
13-NaNT-4h	139 min	0,0156 min ⁻¹
TiO ₂ (comercial)	Termina em 14%	0,00844 min ⁻¹
Fotólise	Termina em 35%	0,0031 min ⁻¹
15-NaNT-1h	115 min	0,01897 min ⁻¹
15-NaNT-4h	172 min	0,01394 min ⁻¹
15-NaNT-1h	115 min	0,01897 min ⁻¹
15-NaNT-4h	174 min	0,01394 min ⁻¹
18-NaNT-1h	109 min	0,01909 min ⁻¹
18-NaNT-4h	147 min	0,01481 min ⁻¹

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A partir destes experimentos é possível verificar que três amostras de nanotubos tiveram um desempenho fotocatalítico muito bom, sendo seus valores de k semelhantes: 13-NaNT-3h, 15-NaNT-1h e 18-NaNT-1h. Cabe ainda ressaltar que as amostras que exibiram um bom desempenho fotocatalítico apresentaram emissão fotoluminescente na região do azul, como pode ser visualizado na Figura 27.

Todas as amostras que contém nanotubos de titanatos de sódio sem mostraram mais ativas, na descoloração da rodamina B, que a matriz da SHM (TiO₂ anatase comercial). As características estruturais e morfológicas destas amostras, culminam numa área de superfície bastante elevada. Isto inicialmente explica seu melhor desempenho em relação à matriz TiO₂. Entre seus pares, compostos totalmente, ou majoritariamente, de nanotubos, as diferenças nas atividades fotocatalíticas se justificam ao se observar mais de perto a estrutura cristalina, especialmente os defeitos formados durante o processo SHM. Pelos resultados apresentados até agora, verificou-se que defeitos profundos, evidenciados pela emissão no azul (fotoluminescência). Estes defeitos, tem papel fundamental no mecanismo de fotocatalise, principalmente por sua característica de aprisionar elétrons na BC e evitar sua recombinação, e consequentemente aumentar sua disponibilidade para os processos de oxi-redução das espécies do meio.

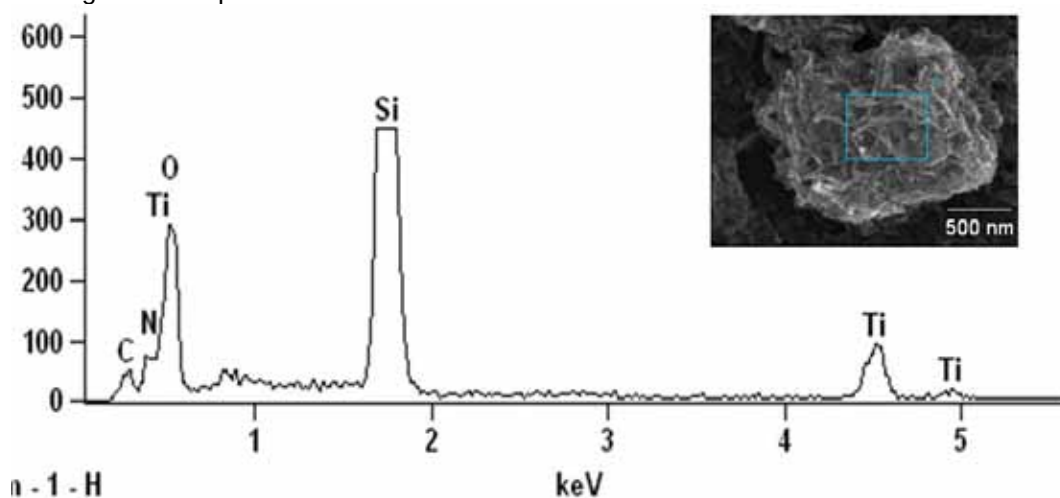
Visando um procedimento de síntese que seja capaz de produzir nanotubos utilizando baixa temperatura e boa reprodutibilidade, a condição de síntese de 130 °C e duração de 3 horas foi escolhida para dar continuidade aos estudos.

5.1.2 Sínteses, caracterização e atividade fotocatalítica das amostras Ag-NaNT-3h, 13-NT-3h-H e NT-3h-Ag⁰

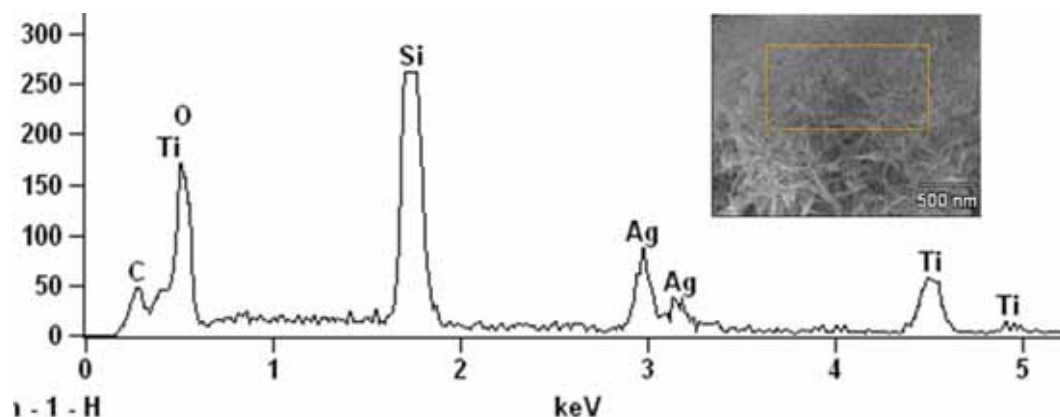
Seguindo as condições de síntese pré-estabelecidas anteriormente, uma nova série de amostras foi sintetizada. Estas foram modificadas de duas maneiras: pós-síntese (13-NT-3h-H e 13-NT-3h-Ag⁰) e pré-síntese (13-Ag-NaNT-3h), conforme o esquema ilustrado no fluxograma da Figura 15, e cujos resultados serão discutidos a seguir.

A primeira série de amostras foi sintetizadas utilizando o tratamento após a síntese. Com o objetivo de trocar o íon sódio dos nanotubos pelo íon hidrogênio, a amostra 13-NaNT-3h foi lavada com ácido clorídrico, para obter a espécie denominada 13-NT-3h-H. A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), cujos espectros estão ilustrados na Figura 30, permite verificar a eficácia do procedimento realizado para retirar o íon Na⁺ da rede cristalina dos nanotubos. Observa-se, tanto no espectro (a) quanto no (b), a ausência de picos referentes ao íon Na⁺. O espectro (b) ilustra segunda série de amostra com tratamento após a síntese, 13-NT-3h-Ag⁰, no qual houve a inserção de prata fotorreduzida, e onde observa-se a presença de picos assinalados como “Ag”, além da ausência dos picos referentes ao sódio.

Figura 30 – Espectros EDS da região das amostras (a) 13-NT-3h-H e (b) 13-NT-3h-Ag⁰. Nestes gráficos os picos assinalados como “Si” são referentes ao substrato de silício.



(a)

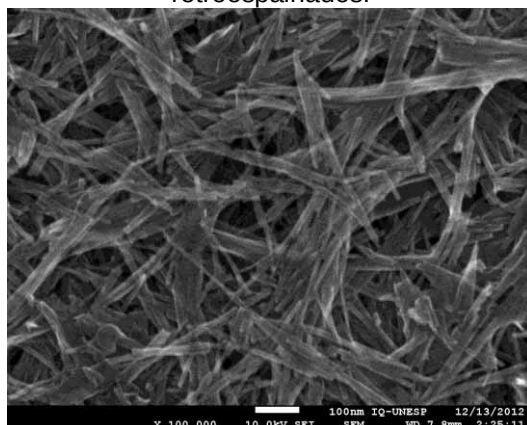


(b)

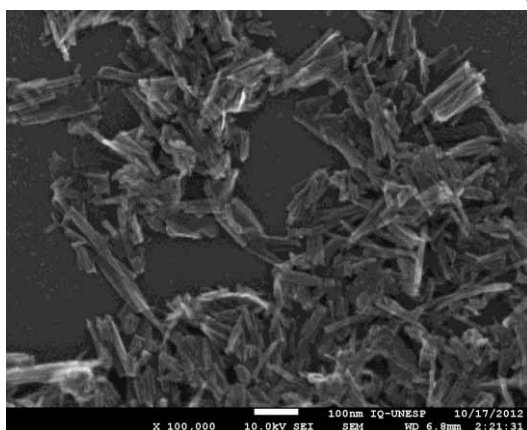
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

O tratamento posterior a SHM, além de ser eficiente para modificar quimicamente o material a temperatura ambiente, sem alterar as características morfológicas (1 D), o que pode ser verificado nas imagens de FE-MEV da Figura 31 (b) e (c). Verifica-se também que os nanotubos estão menores e/ou quebrados, o que pode ter sido causado pelo tratamento ácido com agitação ultrassônica. Os nanotubos estão mais “regulares” na imagem (a), na qual está ilustrada a amostra 13-NaNT-3h (que não recebeu pós tratamento).

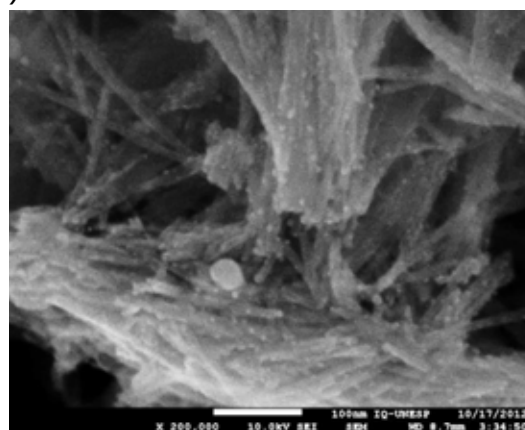
Figura 31 – Imagens de FE-MEV das amostras: (a) NaNT-3h, (b) NT-3h-H⁺, (c) NT-3h-Ag⁰ (elétrons retroespalhados); e da amostra 13-AgNaNT-3h utilizando os (d) elétrons secundários e (e) os elétrons retroespalhados.



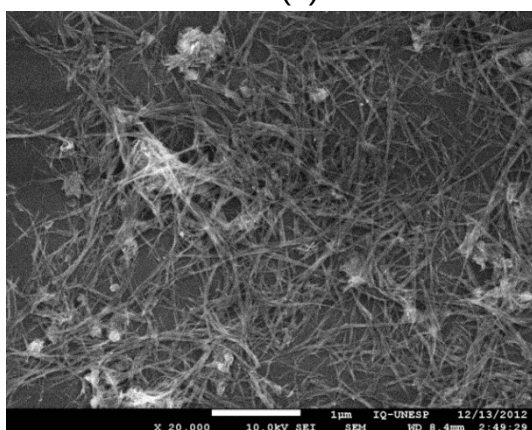
(a)



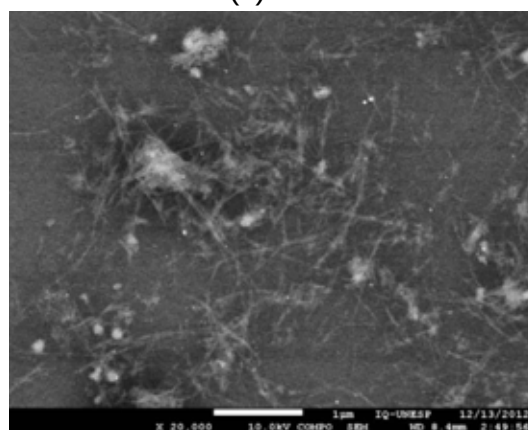
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Os nanotubos obtidos via SHM e o tratamento após a síntese favoreceram a dispersão homogênea das nanopartículas de prata metálica pela superfície como pode ser visualizado na Figura 31 (c), com a imagem obtida pelo detector de

elétrons retroespalhados, dando o contraste necessário para observar os pontos de Ag^0 , que são da ordem de 10 nm.

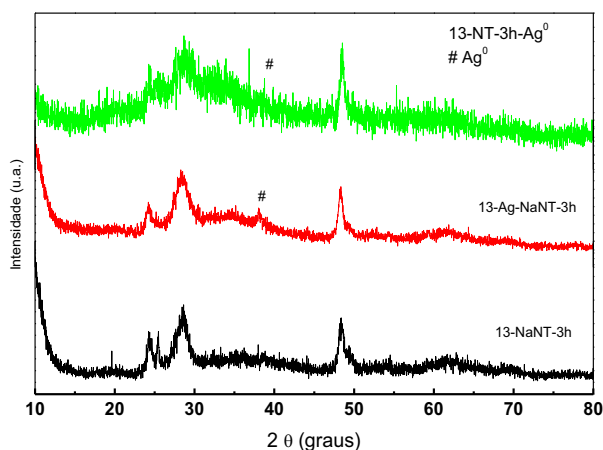
A metodologia adotada para a modificação do fotocatalisador com prata, na etapa pré-síntese, produziu a amostra 13-Ag-NaNT-3h, cuja morfologia pode ser vista nas imagens (d) e (e) da Figura 31. É possível observar claramente a formação dos nanotubos mais longos e mais finos. A imagem (e) mostra a mesma região da amostra, utilizando o detector de elétrons retroespalhados, e é possível verificar a presença de pontos mais luminosos espalhados de forma aleatória, indicando a localização da prata. Isto evidencia que esta metodologia de síntese não promoveu a distribuição homogênea das nanopartículas de prata nos nanotubos, como ocorre na modificação pós-síntese (Figura 31 c).

As transformações na estrutura cristalina do material, em função de sua composição, podem ser analisadas através da Figura 32 (a) e (b), as quais mostram os difratogramas de raios X e os espectros Raman. Ambas as técnicas são importantes ferramentas para elucidar a organização da estrutura cristalina (a longo e médio alcance). Por exemplo, o difratograma referente à amostra 13-NaNT-3h mostra a presença do conjunto de picos alargados, característicos dos nanotubos de titanatos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($2\theta = 10, 24, 28$ e 48°); ainda pode ser identificado uma quantidade residual de fase anatase, evidenciada pela presença de um pequeno pico em 25° . Este fato pode ser confirmado pelo espectro Raman da mesma amostra, o qual mostra um perfil que contém os picos da anatase ($143,88; 195,95; 516,09$ e $639,51 \text{ cm}^{-1}$) e também aqueles referentes aos nanotubos ($276,95; 448,59$ e $911,44 \text{ cm}^{-1}$).

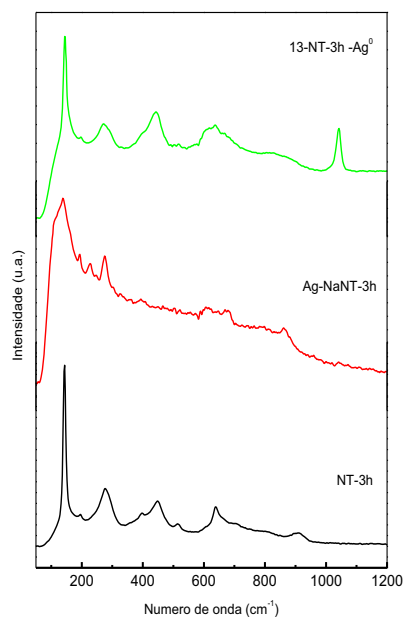
Para a amostra 13-NT-3h- Ag^0 , a incorporação da prata fotorreduzida na superfície do material, acarretou numa diminuição ainda maior de sua organização cristalina, dificultando a identificação das fases, como é mostrado no difratograma de raios X (Figura 35 (a)). Entretanto, o espectro Raman é bastante claro, mostrando principalmente nove picos, dos quais quatro estão relacionados à anatase ($143,88; 197,88; 398,45$ e $637,59 \text{ cm}^{-1}$). Existe apenas um ombro em $602,87 \text{ cm}^{-1}$ que pode ser da fase rutilo. O conjunto que caracteriza os nanotubos está presente em $271,16, 442,80 \text{ cm}^{-1}$ e um ombro em $668,45 \text{ cm}^{-1}$. Por fim, observa-se um pico bem definido em 1042 cm^{-1} que pode estar relacionado as nanopartículas de prata localizadas na superfície do material.

Na síntese da amostra 13-Ag-NaNT-3h utilizou-se uma solução de AgNO_3 inserida no meio reacional, juntamente com o NaOH e TiO_2 comercial, para posterior tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas. As transformações na estrutura cristalina do material, em função de sua composição, são ilustradas nas Figura 32 (a) e (b).

Figura 32 – (a) Difratomogramas de raios X e (b) espectros Raman das amostras 13-NaNT-3h, 13-Ag-NaNT-3h e 13-NT-3h- Ag^0 .



(a)



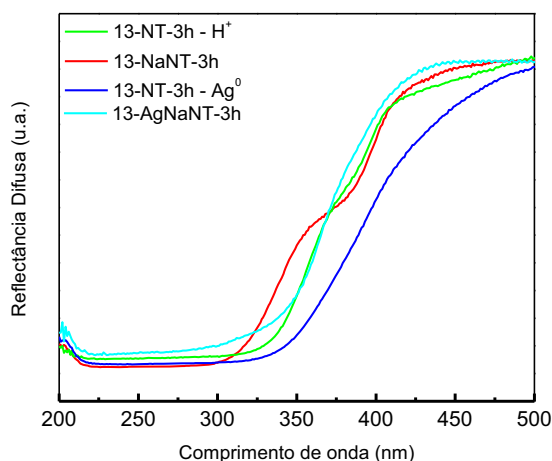
(b)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A adição de prata no meio reacional não influencia a formação dos nanotubos, como já foi ilustrado morfologicamente na Figura 31, sendo que o difratograma aponta a presença dos picos referentes a estrutura de titanato em camada. Também é possível verificar a presença de um pico referente à prata em torno de 38° (100% de intensidade) ⁷⁸. Observa-se um maior número de picos no espectro Raman, o que é um indicativo de menor simetria na estrutura. Além disso, poucos picos referentes à anatase são encontrados, apenas um em 140 e outro em 194 cm^{-1} . Para esta amostra, visualiza-se os picos 228 e 612 cm^{-1} (ombro) relacionados à fase rutilo, o que indica que a adição de AgNO_3 na etapa pré-síntese favorece uma transição de fase ⁷⁹. A presença do íon de prata aumenta a concentração das vacâncias de oxigênio na superfície das partículas de anatase o que favorece um rearranjo iônico e uma reorganização estrutural formando a fase rutilo. Este efeito ocorre principalmente pela diferença do raio iônico da Ag^+ (126 pm) e do Ti^{4+} (68 pm) ⁸⁰. Vibrações referentes aos nanotubos em localizadas em 275 e 678 cm^{-1} , e a prata presente no material em $249,85\text{ cm}^{-1}$.

Além dessas mudanças estruturais, morfológicas e também de composição, observadas nas imagens, nos espectros EDS (Figura 30) e Raman, e nos difratogramas de raios X (Figura 32), estes materiais também apresentaram modificação de seu comportamento fotônico, como é possível verificar através dos espectros de reflectância difusa no UV-Vis mostrados na Figura 33, sendo que os valores de band gap estão sumarizados na Tabela 13.

Figura 33 – Espectro no UV-Vis das amostras obtidas.



Primeiramente, observa-se que a amostra dos nanotubos obtidos via SHM (13-NaNT-3h) apresenta um ombro no seu espectro, uma característica de sólidos amorfos que, como já foi mencionado anteriormente, pode ser interpretado como uma transição intermediária entre a banda de condução e de valência ⁷⁴, sendo que esse processo apresenta valor de band gap da máxima absorção de 3,92 eV. Ao realizar a troca iônica do íon sódio pelo íon hidrogênio (amostra NT-3h-H), verifica-se que esse ombro quase desaparece, além de ocorrer um pequeno deslocamento no comprimento de onda no qual se inicia a transição (de ~ 300 para ~325 nm), com a concomitante diminuição do valor de band gap para 3,74 eV. Esse deslocamento para maior comprimento de onda também ocorre com o espectro da amostra 13-AgNaNT-3h, tendo seu valor de bang gap bem próximo do anterior.

Um grande deslocamento batocrômico pode ser identificado para a amostra com modificação da superfície após a síntese com prata (13-NT-3h-Ag⁰), no qual se verifica uma transição direta (sem a presença de ombros), que se inicia em um comprimento de onda em torno de 350 nm e se estende pelo visível. Isto acontece devido a introdução de um nível de energia no band gap do semiconductor que está associado ao par redox Ag⁺/Ag (localizado abaixo da banda de condução e acima da banda de valência do material), diminuindo o band gap para 3,58 eV. Esse deslocamento batocrômico para o visível pode ser atribuído à transferência de carga entre a banda de condução do modificador e a banda de valência do material, ou mesmo às transições d-d na rede cristalina ⁸¹.

Tabela 13 – Valores de band gap para as amostras sintetizadas via SHM e modificadas.

Amostra	E _{gap} (eV)
13-NaNT-3h	3,92 eV
13-NT-3h-H	3,74 eV
13-NT-3 h-Ag ⁰	3,58 eV
13-Ag-NaNT-3h	3,75 eV

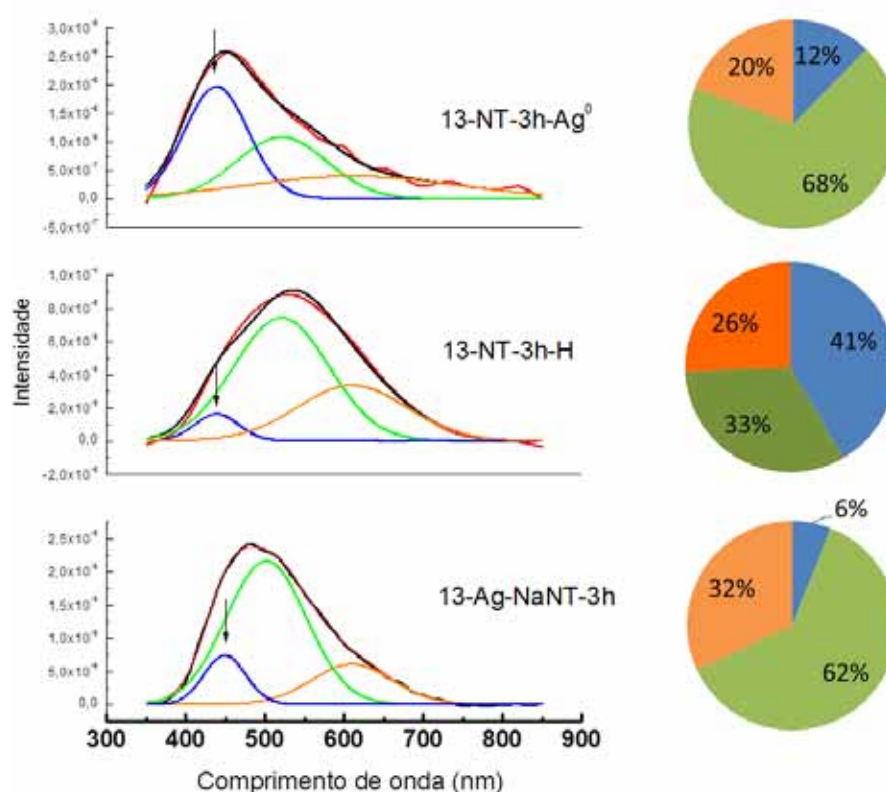
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A análise de espectroscopia de fotoluminescência destas amostras está ilustrada na Figura 34. Primeiramente, pode se relacionar a posição do pico principal da emissão fotoluminescente com as características estruturais das amostras. Nos nanotubos lavados com ácido, 13-NT-3h-H, ocorre um deslocamento do pico de

emissão fotoluminescente para 528 nm (situado na região verde do espectro), indicando a presença dos defeitos de distorção de clusters, ou seja, defeitos superficiais que diminuem a energia de emissão. Além disso, também há a diminuição significativa de sua intensidade, o que indica uma menor taxa de recombinação do par elétron-buraco (e^-/h^+). Para as amostras que contêm prata, 13-NT-3h- Ag^0 e 13-AgNaNT-3h, verificou-se um deslocamento da posição do pico de máxima emissão para a região azul, em torno de 450 nm. Como a intensidade do espectro de PL está relacionada à taxa de recombinação das cargas (elétron-buraco), verifica-se que a inserção da prata metálica na estrutura favorece a migração dos elétrons dos nanotubos para as nanopartículas de Ag^0 , ou seja, um efeito de absorção plasmônica ⁸².

Após a decomposição dos espectros, utilizando o programa Peak Fit ⁷⁸, é possível obter mais informações sobre estas amostras.

Figura 34 – Espectros de fotoluminescência, a temperatura ambiente, e decomposição das bandas de emissão para as amostras de nanotubos puros e dopados, nas etapas pré e pós-síntese. Ao lado de cada espectro está o gráfico de distribuição da emissão das amostras.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

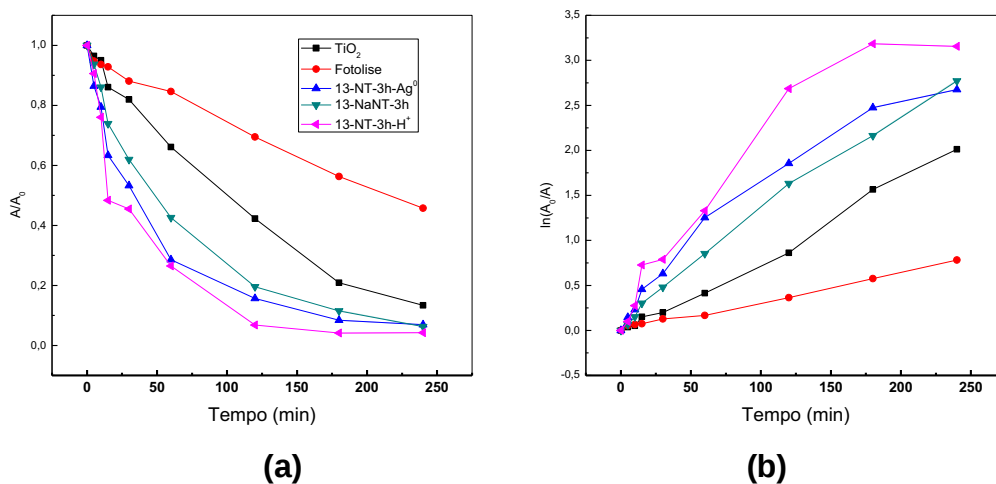
Verifica-se que as amostras 13-NT-3h-H e 13-NT-3h-Ag⁰, que receberam tratamento após a síntese, mostram a presença de defeitos mais profundos, evidenciados pelo aumento na contribuição da emissão na região azul, que foi de 3% para a amostra 13-NaNT-3h para 41% para a amostra que contém prata. A inserção de prata na estrutura, evidenciada pela imagem de FE-MEV mostrada na Figura 31 (c), causou um rearranjo estrutural, evidenciado pelo aparecimento de picos no espectro Raman referentes ao rutilo (Figura 32 b), causado pelo aparecimento de defeitos mais profundos, vacâncias de oxigênio ⁸¹. As emissões localizadas em torno de ~520 nm, mais intensas para as amostras que não contém prata, 13-NaNT-3h e 13-NT-3h-H, são decorrentes da transição de elétrons do octaedro de TiO₆ para o oxigênio localizado na superfície do nanotubo. Isso tudo corrobora a idéia de que inserir prata na superfície de nanoestruturas evita a recombinação elétron-buraco, o que pode ser um fator importantíssimo para aplicação como fotocatalisador ^{74, 83}. A amostra que recebeu a prata no tratamento pré-síntese, 13-Ag-NaNT-3h apresentou uma intensidade de emissão no azul de 12,3%, no verde de 68,3% e no laranja de 19,4%.

As emissões localizadas na região azul, em torno de 439-449 nm, são associadas a presença dos defeitos profundos, como as vacâncias de oxigênio. Estas vacâncias podem funcionar como centros aprisionadores de elétrons e assim impedir a recombinação com o buraco na banda de valência do semiconductor. A emissão nesta região do espectro está relacionada à vacância que é responsável pelo aprisionamento de 2 elétrons. A emissão localizada no verde, em 521 nm, também corresponde à uma vacância de oxigênio, que é capaz de aprisionar 1 elétron. A emissão localizada em 610 nm, região laranja do espectro visível, representa o defeito de íons na estrutura cristalina, neste caso a formação de centros de Ti³⁺. Enquanto esses defeitos são denominados profundos e agem de maneira a aumentar o tempo de vida do elétron na BC, os defeitos de superfície são como sítios disponíveis para as adsorções de moléculas para o fenômeno da fotocatalise ^{75, 83, 84}.

5.1.2.1 Avaliação da atividade fotocatalítica dos nanotubos modificados obtidos via SHM

A descoloração fotocatalítica da rodamin B em solução aquosa usando as amostras modificadas pós-síntese está ilustrada na Figura 35. O gráfico (a) mostra a variação da concentração do corante no decorrer do tempo de irradiação com luz UV. A amostra 13-NaNT-3h demorou aproximadamente 193 minutos para descolorir 90 % do corante enquanto que a amostra modificada após a síntese com prata (13-NT-3h-Ag⁰) levou 163 min para descolorir 90% do corante. Outro fator importante na descoloração por esta amostra foi a taxa de descoloração, mais rápida nos 60 minutos iniciais de teste. Os nanotubos não dopados descoloriram 58% do corante neste intervalo, a inserção de prata superficial aumentou a razão para 70%. A literatura cita que sob a irradiação de luz UV, os elétrons da camada de valência do semicondutor (Na₂Ti₆O₁₃) são excitados para a camada de condução. Quando a superfície do semicondutor contém nanopartículas de um condutor, no caso a prata, ocorre a formação de uma heterojunção do tipo Schottky, na qual os elétrons da banda de condução são transferidos para os clusters de prata evitando a recombinação dos pares elétrons-buraco ⁸⁵.

Figura 35 – Gráficos dos estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de rodamin B (concentração inicial de 0,01 mmol L⁻¹), sob irradiação ultravioleta, com a adição de 100 mg L⁻¹ de fotocatalisador: (a) variação da concentração com o tempo de experimento e (b) estudo cinético da descoloração.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

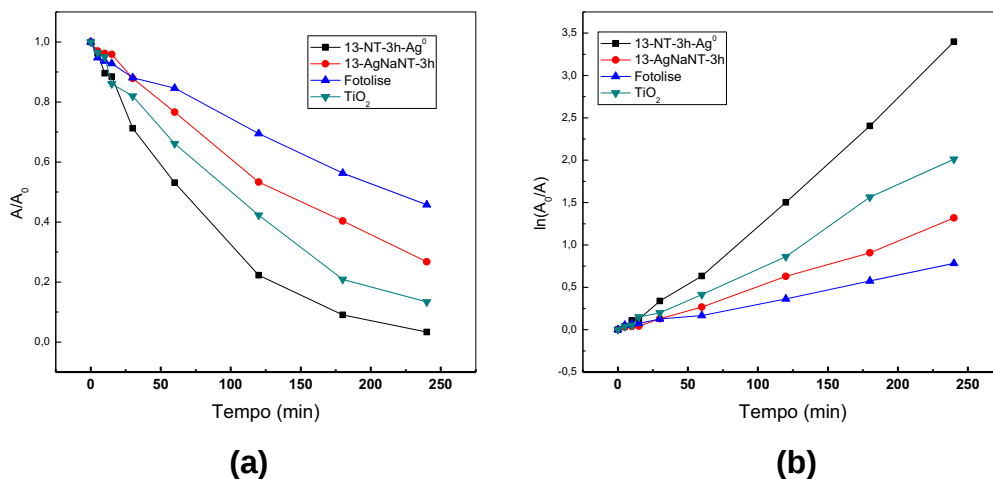
A amostra mais eficiente foi a 13-NT-3h-H que descoloriu 90% da rodamina B em 110 min de irradiação ultravioleta, sendo que sua constante cinética da reação foi a mais elevada, com valor de $0,01434 \text{ min}^{-1}$.

A Figura 35 (b) ilustra o comportamento cinético das amostras. O cálculo das constantes cinéticas de descoloração da rodamina B (k) para as amostras de nanotubos mostra valores muito próximos, $0,01158$ e $0,01152 \text{ min}^{-1}$, para as amostras 13-NaNT-3h e 13-NT-3h-Ag⁰, respectivamente. No entanto, pela análise do gráfico é possível verificar que até o tempo de 180 minutos de experimento a amostra modificada após a síntese com Ag⁰ é mais eficiente que a 13-NT-3h.

Para esta sequência de amostras, primeiramente é necessário observar que a modificação, troca do íon Na⁺ pelo íon H⁺ teve um impacto no sentido de aumentar a eficiência fotocatalítica do material. A amostra 13-NT-3h-H, a qual obteve o melhor desempenho, apresentou emissão fotoluminescente estimada em cerca de 6% na região do azul (Figura 34). Esta região, como mencionada anteriormente, está relacionada aos defeitos das vacâncias de oxigênio, as quais aprisionam o elétron evitando que ele se recombine, e dessa forma otimizando o processo de fotocatalise.

A Figura 36 (a) e (b) mostra os gráficos dos experimentos fotocatalíticos, comparando a amostra 13-NT-3h-Ag⁰ e a 13-AgNaNT-3h e verifica-se que a diferença entre as atividades fotocatalíticas das duas é muito grande. Verifica-se que a inserção de prata no meio reacional hidrotérmico (pré-síntese) não contribui para aumentar a atividade fotocatalítica. Seu desempenho foi menos eficiente que o do catalisador comercial pois, descoloriu 74 % do corante rodamina B contra 87% do TiO₂ comercial. Sua constante cinética de reação tem o valor de $0,00542 \text{ min}^{-1}$. Um dos fatores que pode ter contribuído para esse decaimento no desempenho da amostra pode estar relacionado a prata que não foi dispersa homogeneamente na estrutura, e dessa forma, não existem centros de Ag⁰, os quais foram responsáveis pelo aumento da eficiência de descoloração da rodamina B pela amostra 13-NT-3h-Ag⁰.

Figura 36 – Gráficos dos estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de rodamina B (concentração inicial de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$), sob irradiação ultravioleta, com a adição de 100 mg L^{-1} de fotocatalisador: (a) variação da concentração com o tempo de experimento e (b) estudo cinético da descoloração.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Quando utilizado prata no processo de síntese dos nanotubos de titanato, a amostra 13-Ag-NaNT-3h, não se observou melhora na propriedade fotocatalítica em relação à amostra sem prata, sendo que a partir da decomposição do espectro fotoluminescente verificou-se 12 % de emissão no azul. A modificação após a síntese com prata, amostra 13-NT-3h-Ag⁰, levou a uma melhora na atividade fotocatalítica, se comparada com à 13-Ag-NaNT-3h. Dessa forma verifica-se que a modificação superficial melhora o desempenho do material como fotocatalisador.

5.2 Síntese, caracterização e estudos fotocatalíticos das amostras obtidas via SHM com isopropóxido de titânio

5.2.1 Sínteses, caracterização e atividade fotocatalítica das amostras ISO-NaOH, ISO-3h, ISO-3h-H, ISO-3h-Ag⁰ e Ag-ISO-3h

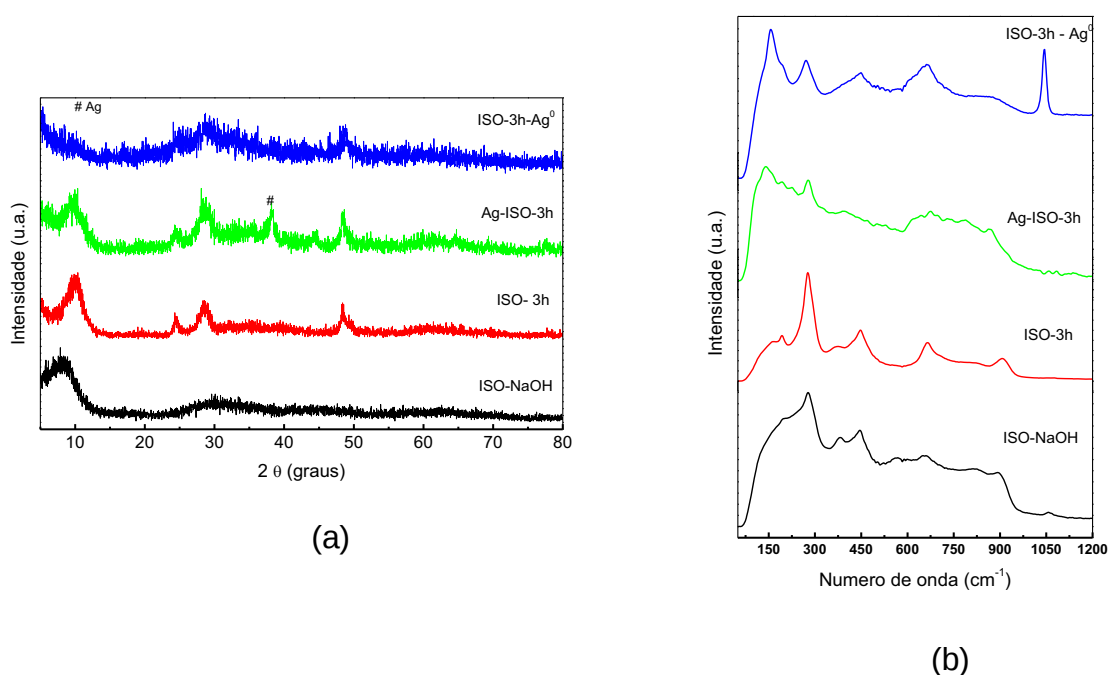
Como o material de partida também interfere na morfologia final da amostra, outra alternativa para obter os nanotubos de titanato foi utilizar o isopropóxido de titânio, ao invés do TiO₂ na fase anatase. Este reagente foi utilizado em meio aquoso e altamente alcalino (NaOH 10 M), e como os íons de Ti⁴⁺ somente são estáveis em soluções ácidas, houve a hidrólise e formação de um precipitado branco, o Ti(OH)₄,

o qual é estável em uma ampla faixa de pH ⁸⁶. Logo, o material que sofreu a ação das micro-ondas, diferentemente da síntese anterior, foi o Ti(OH)_4 . Este composto não possui uma arranjo cristalino definido, como pode ser observado na Figura 37. A amostra ISO-NaOH se mostrou amorfa, apresentando apenas um pico alargado e pouco definido em torno de 10° , o que é um indicativo de uma estrutura de camadas. Dessa forma, seu espectro Raman também apresenta alguns picos relacionados a estas estruturas em $276,95$, $446,66$ e $656,87 \text{ cm}^{-1}$, além de um ombro em $195,95 \text{ cm}^{-1}$, relacionado à vibração do octaedro O-Ti-O.

Como já foi apresentado nos tópicos anteriores, as condições de SHM a uma temperatura de 130°C e tempo de 3 horas, são as mais adequadas para obter nanotubos com uma boa atividade fotocatalítica. Essas mesmos parâmetros foram utilizados também para tratamento do precursor de ISO-NaOH (amorfo).

Após o término da síntese hidrotérmica o perfil de DRX apresentado pela amostra ISO-3h é característico de nanotubos, como pode ser visto em seu difratograma na Figura 37. Em concordância com isto, seu espectro Raman apresentou os picos $276,95$, $448,59$, $664,59$ e $907,58 \text{ cm}^{-1}$, referentes aos nanotubos, além do pico em $194,02 \text{ cm}^{-1}$ devido à vibração do octaedro O-Ti-O.

Figura 37 – (a) Difratogramas de raios X e (b) espectros Raman das amostras obtidas via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas utilizando o precursor isopropóxido de titânio.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A modificação com prata, na etapa pré-síntese da amostra Ag-ISO-3h, não afeta a formação da estrutura cristalina em camadas, pois em seu difratograma de raios X, verifica-se o conjunto de picos referentes aos nanotubos, além da presença de um pico principal da prata em torno de 38° . Seu espectro Raman apresentou os deslocamentos relativos à vibração do octaedro de TiO_6 , unidade formadora da fase anatase ($140,02$, $195,95$ e $396,52 \text{ cm}^{-1}$), e do rutilo ($224,88$ e $618,30 \text{ cm}^{-1}$). Este aparecimento das vibrações relacionadas à fase rutilo novamente remetem à presença da prata na estrutura, que leva à transição da fase anatase-rutilo⁸¹. O pico em $327,09 \text{ cm}^{-1}$ relaciona-se a prata do material. Também são visualizados mais alguns picos não muito bem definidos em $647,23$; $674,23$; $697,37$; $728,23$; $788,01$; $863,23$; 1058 e $1085,01 \text{ cm}^{-1}$.

Por fim, a amostra ISO-3h-Ag⁰ apresentou um perfil irregular no difratograma de raios X com picos pouco definidos. Entretanto, seu espectro Raman apresentou deslocamentos bem definidos e em menor número. Apenas dois picos podem ser referentes ao octaedro de TiO_6 ($157,38$ e $199,80 \text{ cm}^{-1}$), três aos nanotubos ($271,16$; $450,51$ e $666,51 \text{ cm}^{-1}$). Nesta amostra, verifica-se um deslocamento do pico E_g de 144 para 157 cm^{-1} . Este deslocamento pode estar associado a distorção do octaedro de TiO_6 , o que é ocasionado pela incorporação do modificador ao centro do cluster. O pico assinalado em $1044,51 \text{ cm}^{-1}$ pode ser associado a presença de pontos de prata metálica na superfície dos materiais.

O DRX da amostra ISO-3h pode ser comparado aos de algumas das amostras que utilizaram como precursor na síntese o TiO_2 comercial (anatase). Todas as amostras proveniente da SHM (13-NaNT-4h, mostradas na Figura 20, 15-NaNT-2,3,4h, e todas as amostras 18-NaNT, mostradas na Figura 23), independente de o precursor da síntese ser amorfo ou cristalino, apresentam o mesmo perfil de DRX. Isto é referente ao arranjo atômico que forma os nanotubos, os quais podem ser caracterizados como titanatos de sódio de baixa cristalinidade, visto que os difratogramas apresentam picos alargados de baixa intensidade. Cabe ainda ressaltar que, como o material de partida não é o óxido na fase anatase, não é observado a presença do pico em 25° nos difratogramas.

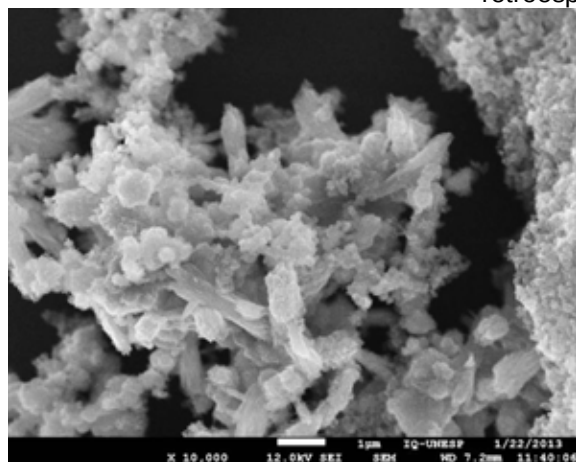
A literatura reporta comumente o uso do método hidrotérmico, principalmente o convencional, para formar estruturas do tipo nanotubos a partir de fases cristalinas, como anatase e rutilo^{26, 27}. Entretanto, utilizar um precursor amorfo

derivado do isopropóxido de titânio, como a amostra ISO-NaOH, é algo incomum na literatura. Em uma busca pelo *Web of Science* apenas um trabalho utilizou o método hidrotérmico (convencional) para a síntese de nanofibras a partir do alcóxido ⁸⁷.

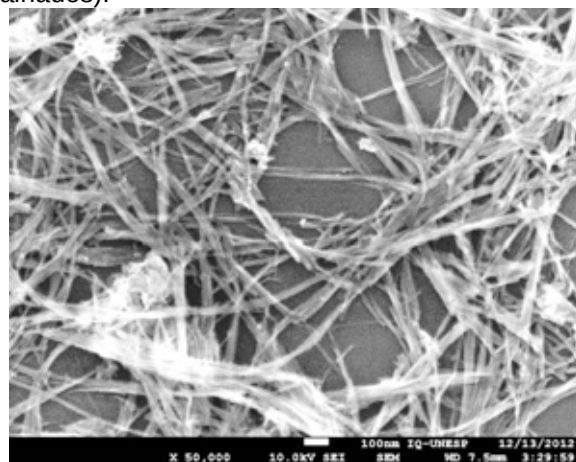
A Figura 38 mostra as imagens de FE-MEV das amostras sintetizadas utilizando o alcóxido como precursor. Ao submeter o precursor isopropóxido de titânio à hidrólise em meio altamente alcalino, ocorre a formação de algumas partículas alongadas, como pode ser visto na imagem (a), referente à amostra ISO-NaOH. Estas partículas constituem a matriz para a formação dos nanotubos durante a SHM, através do mecanismo de dissolução – reprecipitação. Cabe ressaltar que esta conversão é mais rápida, em comparação à síntese que utiliza o óxido cristalino como precursor. Sua área superficial, mensurada através da técnica de BET, foi de $25,5657 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A amostra ISO-3h apresentou sua morfologia constituída por nanoestruturas unidimensionais, do tipo tubo, cujo tamanho alcança micrômetros, e são mostradas na imagem (b). A transformação do precursor em produto também acarretou no aumento substancial da área de superfície desta amostra, seu valor alcançou $327,73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valores semelhantes aos reportados para nanotubos pela literatura ^{54, 57, 70}. A modificação após a síntese, através da lavagem com ácido, a amostra ISO-3h-H apresentou uma diminuição do comprimento e uma maior aglomeração dos nanotubos, como pode ser visto na imagem (c). A modificação com prata após a síntese, ISO-3h-Ag⁰, levou à formação de um aglomerado, no qual é possível distinguir apenas alguns pontos mais luminosos em sua superfície, que estão relacionados a prata metálica imagem (d).

As duas últimas imagens, Figura 38 (e) e (f), mostram a morfologia da amostra Ag-ISO-3h, modificada na etapa pré-síntese, onde observa-se a formação de nanotubos e alguns poucos aglomerados de prata metálica, representado pelos pontos luminosos na imagem (e). Por esta sequência de imagens, é possível verificar que utilizar um tratamento pré ou pós-síntese, quando o precursor é amorfo, acarreta num produto com morfologia irregular e, neste caso, a prata não é distribuída homogeneamente em nenhuma das amostras (Ag-ISO-3h e ISO-3h-Ag⁰).

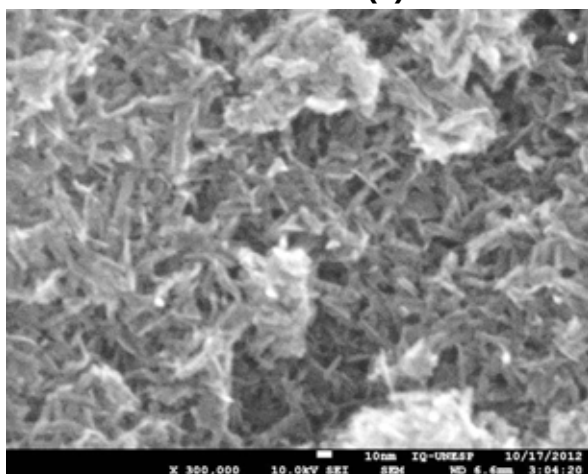
Figura 38 – Imagens de FE-MEV das amostras: (a) ISO-NaOH, (b) ISO-3h, (c) ISO-3h-H, (f) AgISO-3h; e as amostras (d) ISO-3h-Ag e (e) AgISO-3h (capturadas utilizando o detector de elétrons retroespalhados).



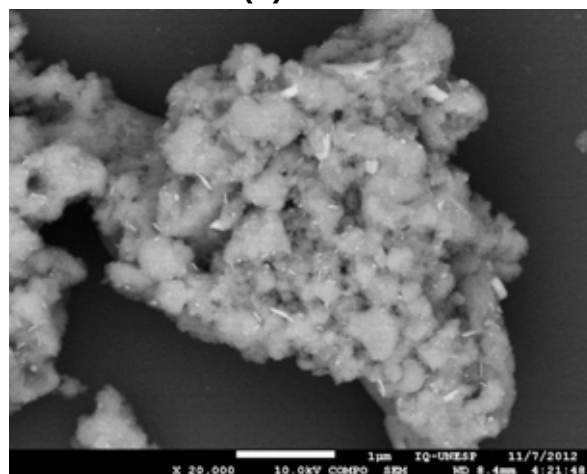
(a)



(b)



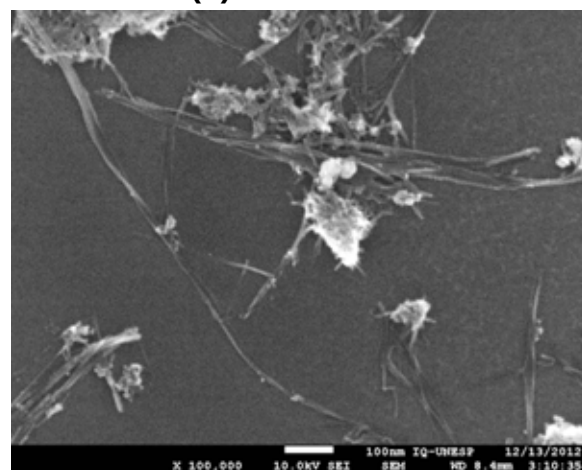
(c)



(d)



(e)



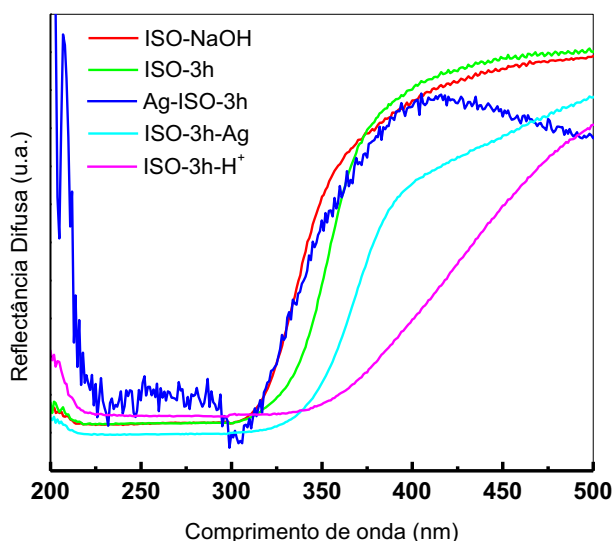
(f)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Os espectros no UV-Vis das amostras obtidas via SHM, utilizando como precursor o isopropóxido de titânio, são mostrados na Figura 39. Nesta figura, é

possível observar que as amostras ISO-NaOH e Ag-ISO-3h possuem o início da transição em comprimentos de ondas bem próximos, sendo que seus valores de band gap foram calculados e estão em torno de 3,9~4,0 eV. A amostra ISO-3h possui uma única transição entre os níveis de energia, que se inicia em aproximadamente 325 nm, tendo seu valor de band gap em 3,89 eV.

Figura 39 – Espectros de reflectância difusa no UV-Vis das amostras: ISO-NaOH, ISO-3h, ISO-3h-H, ISO-3h-Ag e Ag-ISO-3h.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Ao realizar a troca iônica (do íon sódio pelo hidrogênio), observa-se um grande deslocamento batocrômico, o que confere a amostra ISO-3h-H, característica de transições na região do visível do espectro, apresentando um band gap de 3,44 eV. A inserção da prata no tratamento pós síntese, ISO-3h-Ag⁰, também favorece o deslocamento batocrômico no espectro, obtendo um valor de band gap de 3,72 eV. Além disso, ocorre a formação de um ombro, próximo a 400 nm, o qual pode indicar um perfil mais amorfo desta amostra.

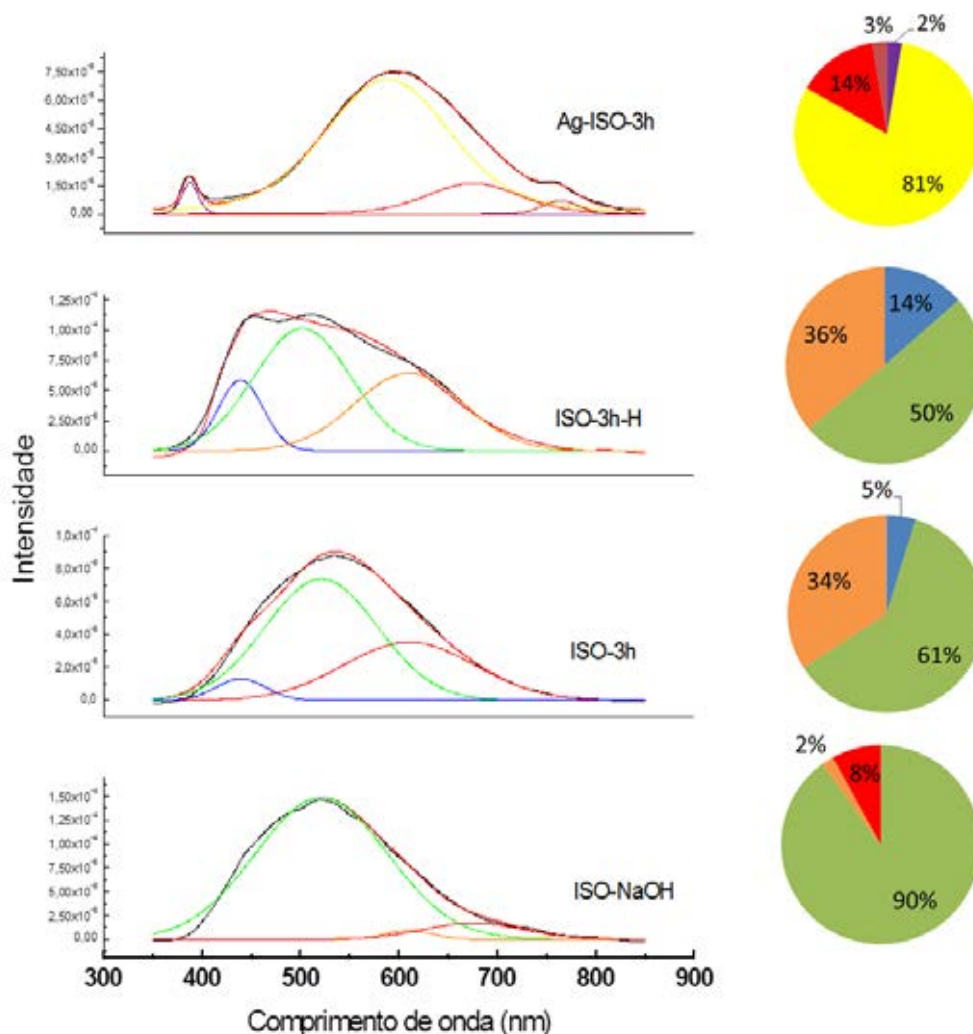
Os espectros de emissão fotoluminescente, neste trabalho, têm sido utilizados para investigar profundamente as características da estrutura cristalina, em termos de defeitos estruturais. Verificou-se que nos espectros anteriormente estudados (Figura 27 e Figura 34), os materiais com melhor atividade fotocatalítica (13-NaNT-3h, 13-NT-3h-H, 15-NaNT-1h e 13-NT-3h-H) mostram importantes emissões na região azul (em torno de 2-6%), verde e laranja.

A Figura 40 mostra os espectros de emissão fotoluminescente para as amostras obtidas a partir do precursor isopropóxido de titânio. Verifica-se que as amostras ISO-NaOH e ISO-3h apresentam picos de máxima emissão localizado em torno de 520-530 nm. A amostra ISO-3h-H, apresentou um deslocamento do pico para comprimento de onda menor (em torno de 450 nm), enquanto que na amostra Ag-ISO-3h esse deslocamento foi para maior comprimento de onda (600 nm). Esses deslocamentos evidenciam a mudança estrutural que a modificação da amostra pré e pós síntese ocasionam.

Essas modificações ficam mais evidentes ao analisar o produto das decomposições de cada espectro. A amostra ISO-NaOH apresentou emissões localizadas no verde (90%), laranja (2%) e vermelho (8%). Verifica-se que todas essas transições são referentes a defeitos rasos, como os clusters e também algumas vacâncias de oxigênio com um elétron preso. Após o tratamento hidrotérmico, verifica-se que a amostra ISO-3h apresenta emissões no espectro envolvendo a região azul (4,75%), verde (61,1%) e laranja (34,15%). A partir da relação entre os tipos de defeitos apresentados pelas amostras e suas atividades fotocatalíticas, discutido anteriormente, é possível inferir que o perfil espectral e sua correlação com os tipos de defeitos mostra que esta amostra é propícia para a aplicação como fotocatalisador. Este comportamento é semelhante ao da amostra ISO-3h-H, cujo perfil espectral mostrou 13,5% de emissão no azul, 50,4% no verde e 36,1% no laranja.

Entretanto, a amostra Ag-ISO-3h não apresentou emissões na região verde e laranja do espectro visível, sendo que as mesmas foram localizadas em regiões de menor energia: 80,7% no amarelo, 14,1% no vermelho, 2,6% no infravermelho, além de 2,6% no violeta (maior energia). As emissões em menor energia indicam que os defeitos estão localizados superficialmente, não sendo capazes de aprisionar elétrons e evitar a recombinação; logo, para um material destinado ao uso como fotocatalisador sua predominância não é uma propriedade desejada.

Figura 40 – Espectros de fotoluminescência, a temperatura ambiente, e decomposição das bandas de emissão para as amostras de nanotubos produzidos pela hidrólise do isopropóxido de titânio. Ao lado de cada espectro está o gráfico de distribuição da emissão das amostras.



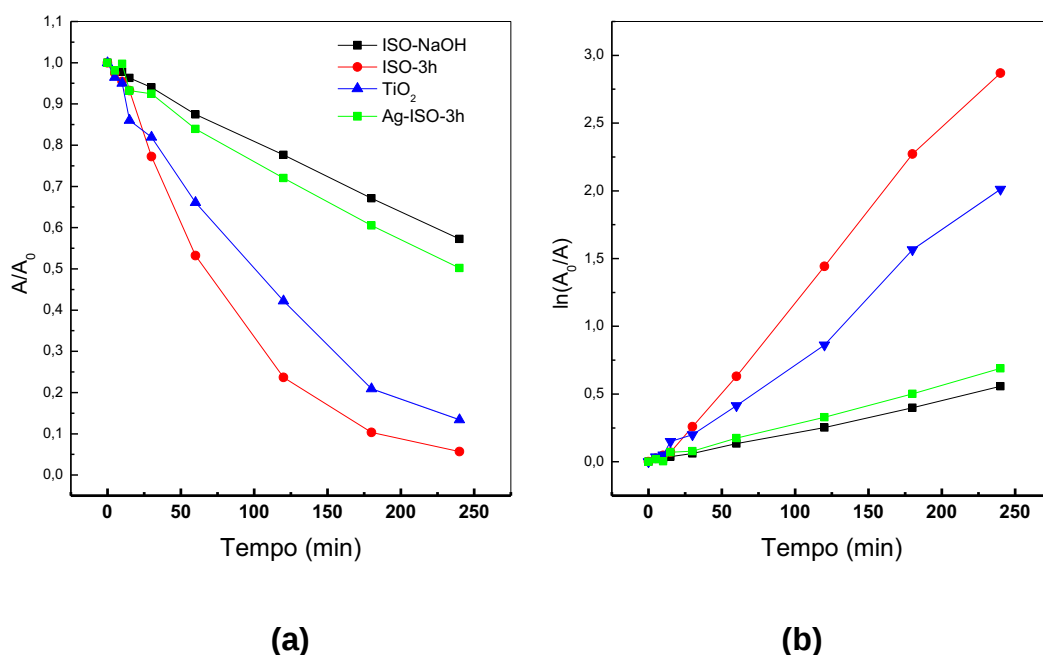
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

5.2.2 Experimento fotocatalítico das amostras obtidas via SHM a partir do precursor isopropóxido de titânio.

A Figura 41 mostra os gráficos do experimento fotocatalítico para as amostras de nanotubos obtidos a partir do precursor isopropóxido de titânio. É possível verificar, através do gráfico da variação da concentração pelo tempo, que a amostra ISO-NaOH teve o pior desempenho desta série, pois ao término do experimento a concentração do corante era próxima a 57%, sendo que o valor de seu k foi calculado em $0,00226 \text{ min}^{-1}$. A amostra que contém prata, Ag-ISO-3h, apresentou

ligeira melhora na atividade fotocatalítica, deixando a concentração do corante em 50%, com um valor de k de $0,00283 \text{ min}^{-1}$. Nota-se, que a amostra ISO-3h apresentou um bom desempenho fotocatalítico, levando 179 min para descolorir 90% da solução de corante, sendo seu valor de $k = 0,01248 \text{ min}^{-1}$.

Figura 41 – Gráficos dos estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de rodamin B (concentração inicial de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$), sob irradiação ultravioleta, com a adição de 100 mg L^{-1} de fotocatalisador: (a) variação da concentração com o tempo de experimento e (b) estudo cinético da descoloração.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

O desempenho da amostra ISO-3h pode ser comparado aos das amostras obtidas pela SHM a partir do precursor de TiO_2 comercial (anatase), cujos resultados foram apresentados anteriormente na Figura 28 e Figura 29 e sumarizados na Tabela 12. Esta amostra apresentou características morfológicas e estruturais, inclusive apresentando os defeitos profundos evidenciados pela emissão no azul (5%), semelhantes à amostra 13-NaNT-3h. Seus desempenhos fotocatalíticos também foram semelhantes, evidenciados pelos valores de k de $0,01248 \text{ min}^{-1}$ para ISO-3h e $0,01618 \text{ min}^{-1}$ para 13-NaNT-3h. Verifica-se novamente a importância da presença dos defeitos de vacâncias de oxigênio, evidenciados pela emissão no azul do espectro de fotoluminescência, uma vez que até o presente momento foi possível

relacionar diretamente a atividade fotocatalítica do material com a proporção da emissão referente a este tipo de defeito.

5.3 Síntese, caracterização e estudos fotocatalíticos das amostras obtidas pelo Método dos Precursores Poliméricos

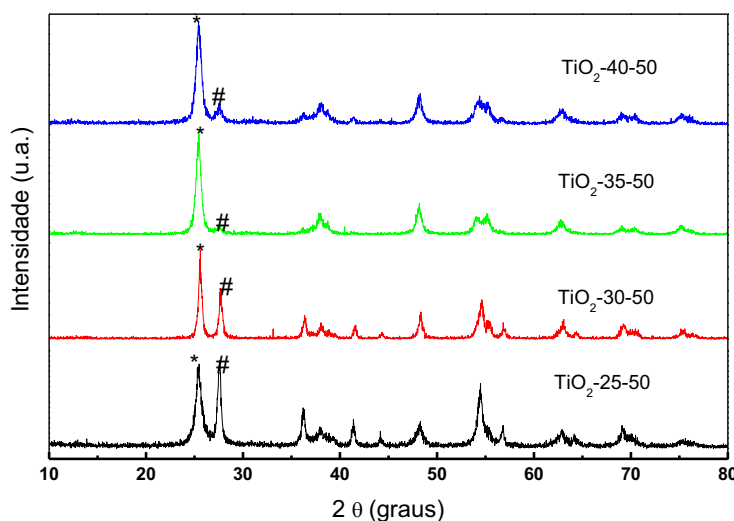
5.3.1 Sínteses, caracterização e atividade fotocatalítica das amostras TiO_2

O método dos Precursores Poliméricos (MPP) é baseado na formação de um quelato entre o ácido cítrico e o íon metálico, sendo este quelato incorporado a uma cadeia polimérica através de reações de condensação com o etilenoglicol. Dessa forma, existe uma grande quantidade de matéria orgânica, que deve ser eliminada através de tratamentos térmicos, os quais também são responsáveis pela formação da fase cristalina e controle da morfologia.

Como já foi mencionado, a fase mais ativa para a fotocatalise é a anatase, que somente é estável abaixo dos 600 °C e baixas pressões, logo as temperaturas de tratamento térmico foram até esse limite.

Para dar continuidade a este trabalho, este método foi escolhido para sintetizar nanopartículas modificadas, com estrutura cristalina anatase, para serem utilizadas como matrizes na SHM. Para isso, foi feito um estudo preliminar sobre as melhores condições de tratamento térmico visando controlar o aparecimento de fases secundárias, como a rutilo. Uma etapa de pré-tratamento térmico foi proposta, onde as temperaturas variam desde 250 °C até 400 °C. Na sequência, as amostras foram cristalizadas em diferentes temperaturas. A Figura 42 apresenta os difratogramas referentes as amostras cristalizadas em 500 °C.

Figura 42 – DRX das amostras obtidas via precursores poliméricos cristalizadas em 500 °C e com diferentes pré-tratamentos térmicos. Nestes gráficos o símbolo “*” foi utilizado para sinalizar o pico de 100 % da fase anatase (25 °) e “#” para referenciar a fase rutilo (28°).



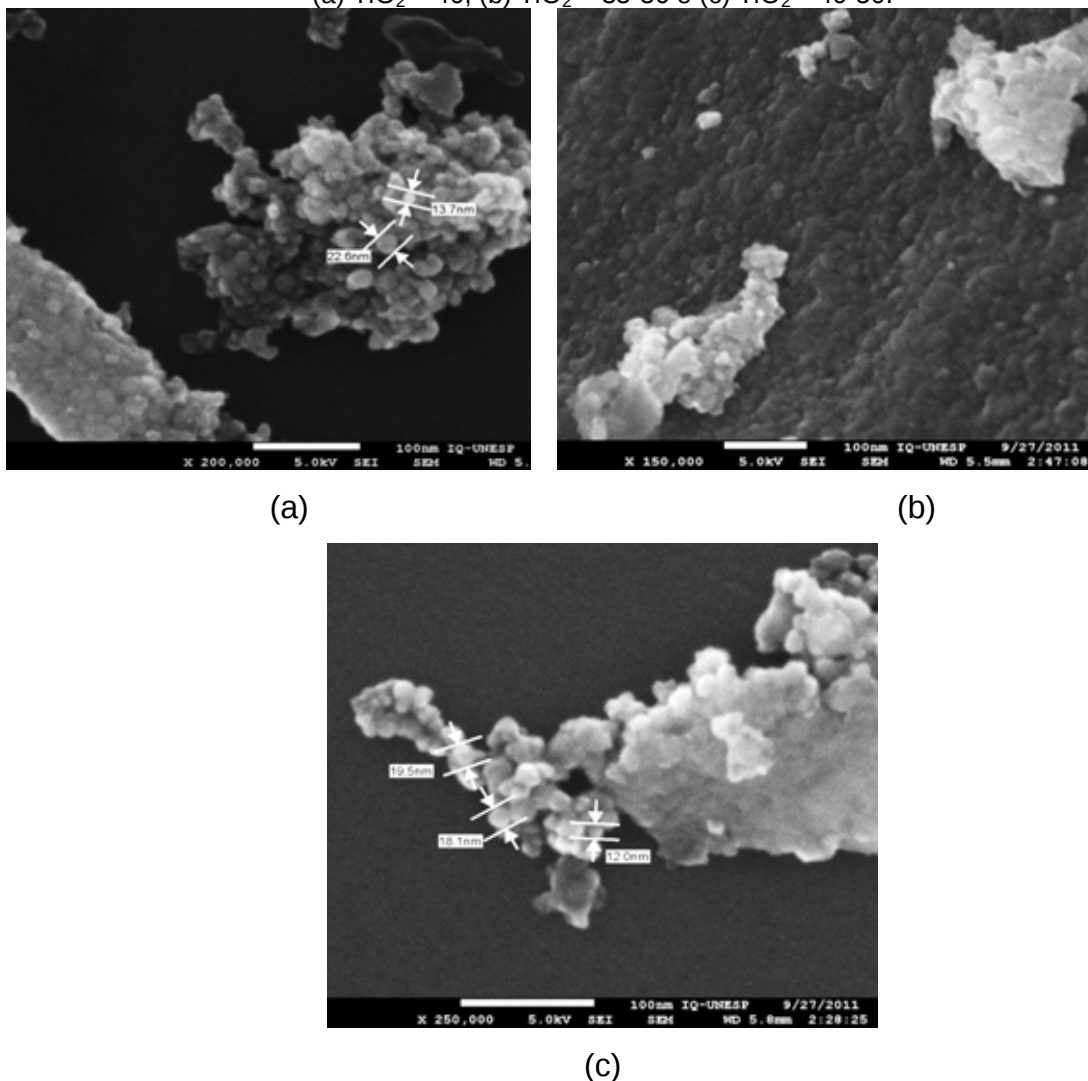
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

No difratograma referente à temperatura de pré-tratamento térmico de 250 °C, é possível observar dois picos de intensidade semelhante, localizados em $2\theta = 25^\circ$ e 28° , o que indica a coexistência de ambas as fases, anatase e rutilo. Este pico também está presente na amostra TiO₂-30-50, em intensidade um pouco menor que a da amostra anterior. Já para os dois últimos difratogramas, referentes as amostras TiO₂-35-50 e TiO₂-40-50 é possível observar que a intensidade do pico em 25° é muito superior a do pico em 28° , indicando que as temperaturas de pré-tratamento térmico 350 °C e 400 °C são as melhores para evitar a formação de rutilo como fase secundária.

Temperaturas superiores de cristalização também foram utilizadas, 550 °C e 600 °C, e nestas houve o aparecimento da fase rutilo em todas as amostras, seja como fase principal ou secundária. Com isso, para todos os estudos posteriores, a temperatura de cristalização utilizada será de 500 °C.

A caracterização morfológica destas amostras pode ser visualizada a partir das imagens de FE-MEV apresentadas na Figura 43. Nestas imagens pode se observar que todas as amostras apresentam a mesma morfologia: aglomerados de nanopartículas esféricas que possuem diferentes tamanhos.

Figura 43 – Imagens de FE-MEV das amostras de obtidas via MPP:
(a) TiO_2 – 40, (b) TiO_2 – 35-50 e (c) TiO_2 – 40-50.

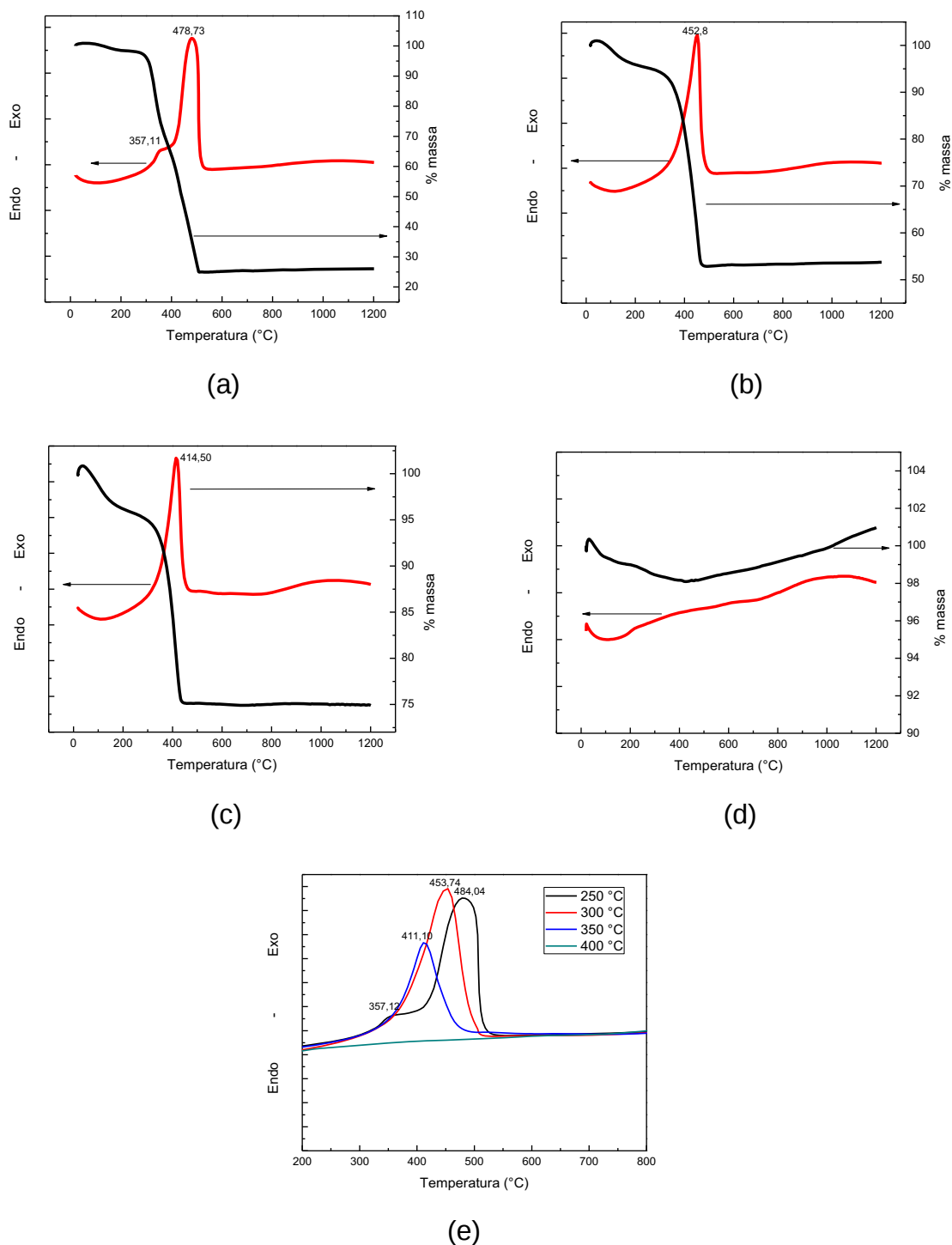


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Para compreender o efeito da etapa de pré-tratamento térmico na cristalização da fase anatase, diversas alíquotas da resina polimérica contendo íons Ti^{4+} foram submetidas apenas ao pré-tratamento, sendo as amostras denominadas TiO_2 -25, TiO_2 -30, TiO_2 -35 e TiO_2 -40.

A análise térmica é uma técnica muito importante na determinação dos intervalos de temperatura nos quais ocorre cada processo, desde a degradação da matéria orgânica até o desenvolvimento das microestruturas. Dessa forma, o comportamento térmico de cada uma das amostras foi estudado através das técnicas de termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA), sendo que os gráficos são mostrados na Figura 44 e os resultados sumarizados na Tabela 14.

Figura 44 – Gráficos de TG/DTA das amostras (a) TiO_2 - 25, (b) TiO_2 - 30, (c) TiO_2 - 35, (d) TiO_2 - 40 por 4 horas e (e) gráfico DTA comparativo de todas as amostras.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A curva TG/DTA da amostra TiO_2 - 25 está ilustrada na Figura 44 (a). É possível verificar que essa amostra apresenta duas perdas de massa, sendo que a primeira se relaciona à água contida na amostra e aos primeiros grupos orgânicos, compreendendo uma variação de apenas 2,9 %. A segunda perda de massa, bem

mais expressiva, compreende 73 % e ocorre num intervalo de temperatura de 217 °C. Durante esses processos, a análise indicou a presença de dois picos exotérmicos, que estão sobrepostos, um em 357 °C e outro maior em 478 °C. Como a temperatura de pré-tratamento nesta amostra foi baixa, pouca quantidade de matéria orgânica foi eliminada, e conseqüentemente, durante a etapa de cristalização, a queima desta grande quantidade de carbono remanescente será responsável pela liberação significativa de energia no sistema, a qual, na etapa de cristalização, leva a transição de fase anatase-rutilo.

A amostra TiO₂ - 30 também apresentou uma grande quantidade de fase rutilo em sua composição (Figura 42), mostrando um comportamento térmico semelhante a amostra TiO₂ - 25; isto demonstra que a decomposição do polímero, durante a etapa de cristalização, gerou uma grande perda de massa e uma enorme liberação de calor, como pode ser visualizada na comparação das amostras na Figura 44 (e). É importante observar que a amostra TiO₂ - 40, que já estava cristalizada na fase anatase, não apresentou uma variação significativa de massa e de calor.

Tabela 14 – Resultados das análises de decomposição térmica (TG/DTA) das amostras de TiO₂ puro obtida via MPP e pré-tratadas a diferentes temperaturas.

Amostra	Posição do pico exotérmico		Perda de massa	
	<i>Primeira região</i>	<i>Segunda região</i>	<i>Primeira Região</i>	<i>Segunda região</i>
TiO ₂ -25	357 °C	478 °C	2,9 % (50 – 261°C)	73 % (261 – 478°C)
TiO ₂ -30	-	452 °C	5,9 % (41 – 271°C)	43 % (271 – 485°C)
TiO ₂ -35	-	414 °C	4,85 % (39 – 199°C)	21% (199 – 462°C)
TiO ₂ -40	-	-	< 2%	< 2%

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A melhor temperatura de pré-tratamento térmico encontrada foi a de 350 °C (TiO₂ - 35), na qual já ocorre uma grande eliminação do polímero, sobrando pouca quantidade do mesmo para ser decomposto durante o processo de cristalização. De acordo com a análise térmica, o aumento da temperatura faz com que esta amostra perca apenas 21% de massa durante o segundo processo, sendo que o pico exotérmico em 414 °C é de menor intensidade, o que representa uma menor liberação de energia no sistema, evitando assim a transição indesejada de fase.

Como a aplicação destes materiais em fotocatalise depende também de seu valor de band gap, a análise via espectroscopia no UV-Vis no modo reflectância

difusa foi realizada, sendo que os valores são mostrados na Tabela 15. Observa-se que estes valores encontrados são bem próximos ao valor correspondente à fase anatase (3,20 eV). As amostras apresentaram em sua composição a estrutura cristalina anatase, com valores de band gap menores do que 3,20 eV e morfologia de nanopartículas.

Tabela 15 - Valores de band gap para as amostras obtidas via MPP em diversas condições.

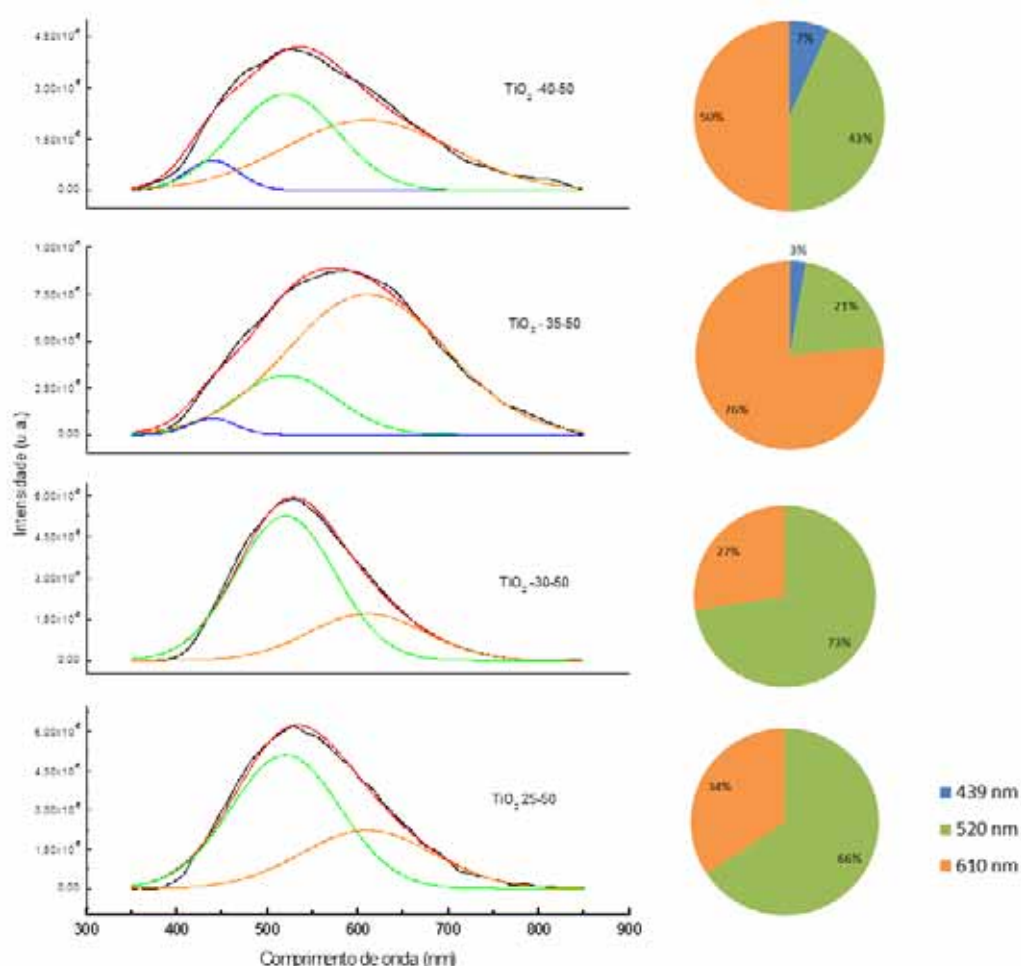
Amostra	Band gap
TiO ₂ -40	3,16 eV
TiO ₂ -35-50	3,16 eV
TiO ₂ -40-50	3,15 eV

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A espectroscopia de emissão fotoluminescente foi usada para investigar e caracterizar os tipos de defeitos estruturais promovidos por esta metodologia de síntese e, posteriormente, relacioná-los ao desempenho do material como fotocatalisador. Os espectros são mostrados na Figura 45, juntamente com a decomposição de cada banda.

As amostras TiO₂-25-50 e TiO₂-30-50 apresentaram o pico de máxima emissão na mesma região do espectro, sendo que a decomposição espectral mostrou a contribuição do verde e laranja para ambas as amostras. Essa região é característica dos defeitos mais superficiais, como os clusters rasos, assim como a presença de centros de emissão devido ao íon Ti³⁺ na superfície⁷⁵. É importante ressaltar que, as amostras apresentaram elevada concentração da fase rutilo em sua composição, como foi determinado pela difratometria de raios X ilustrada na Figura 42.

Figura 45 – Espectros de fotoluminescência, a temperatura ambiente, e decomposição das bandas de emissão para as amostras de nanopartículas de TiO_2 produzidas pelo MPP com diferentes pré-tratamentos térmicos. Ao lado de cada espectro está o gráfico de distribuição da emissão das amostras.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

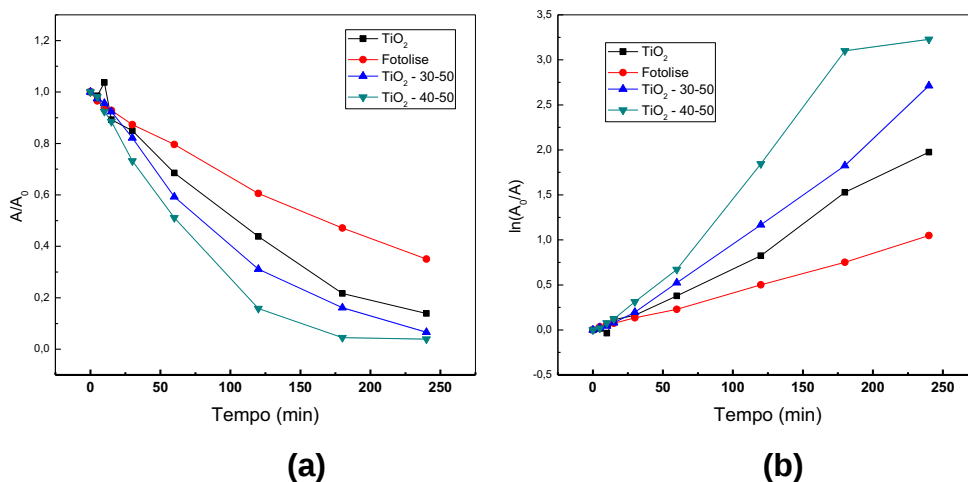
As amostras TiO_2 -35-50 e TiO_2 -40-50 apresentaram um alargamento da banda de emissão, contemplando também a região do azul. Dessa forma, quantitativamente, a emissão na região do azul do espectro visível para as amostras TiO_2 -35-50 e TiO_2 -40-50 foi, respectivamente, de 3% e 7%. Como salientado anteriormente para as amostras obtidas via SHM, emissões nessa região espectral são importantes para o efeito da fotocatalise, pois estão relacionadas à presença de vacâncias de oxigênio, as quais podem aprisionar 2 elétrons, evitando assim a recombinação de cargas (e^-/h^+).

5.3.1.1 Testes fotocatalíticos das amostras de TiO₂ puro obtidas via MPP

Os gráficos dos ensaios fotocatalíticos, que ilustram a variação da concentração do corante rodamina B no decorrer do tempo de irradiação com luz UV, usando diferentes amostras de catalisadores, estão ilustrados na Figura 46.

O TiO₂ comercial apresentou a menor taxa de descoloração, sendo que até o término do experimento (240 min) esse catalisador descoloriu aproximadamente 87% do corante. As amostras TiO₂-30-50 e TiO₂-40-50 se mostraram mais eficientes que o TiO₂ anatase comercial. Observa-se que a amostra TiO₂-40-50 levou aproximadamente 148 minutos para descolorir 90% da solução de corante, enquanto que a TiO₂-30-50 levou 215 minutos para atingir a mesma concentração. As constantes cinéticas de reação k apresentaram os valores de 0,01112 min⁻¹ e 0,0151 min⁻¹, respectivamente para as amostras TiO₂-30-50 e TiO₂-40-50.

Figura 46 – Gráficos dos estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de rodamina B (concentração inicial de 0,01 mmol L⁻¹), sob irradiação ultravioleta, com a adição de 100 mg L⁻¹ de fotocatalisador: (a) variação da concentração com o tempo de experimento e (b) estudo cinético da descoloração.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A menor eficiência da amostra TiO₂-30-50 se justifica devido a presença significativa da fase rutilo, formada durante o processo de cristalização. Além disso, esta amostra não apresenta emissão fotoluminescente na região do azul no espectro visível, salientando que os estudos desenvolvidos por este trabalho indicam que os defeitos evidenciados por esta emissão são cruciais para o processo fotocatalítico. Por sua vez, a eficiência desta amostra TiO₂-40-50 é comparável a da amostra

13-NaNT-3h, cujos valores de k apresentaram valores bem próximos, $0,0151 \text{ min}^{-1}$ e $0,01618 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Cabe ressaltar que também para estas amostras foi possível observar emissões fotoluminescentes localizadas na região azul do espectro, com razões de 7% para a amostra TiO_2 -40-50 e 3% para a 13-NaNT-3h.

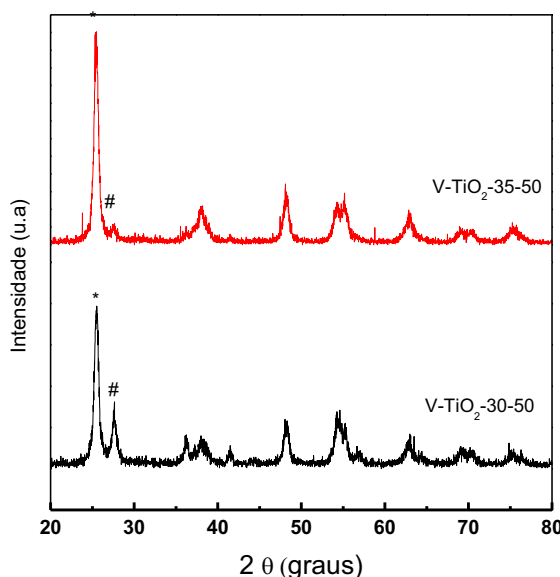
5.3.2 Síntese e caracterização das amostras de V-TiO₂

O uso de vanádio como dopante pode modificar o comportamento da excitação do elétron da BV para a BC, o que muda a energia necessária para a transição e o tempo de permanência na BC, sendo esta uma estratégia interessante para melhorar as propriedades fotocatalíticas do material. Nesta etapa do trabalho foram utilizadas as condições de tratamento térmico, pré-estabelecidas para o TiO_2 , para a obtenção de nanopartículas de V-TiO₂ com o intuito de utilizá-las como precursoras da SHM.

Como anteriormente foi discutido, com relação as amostras de TiO_2 obtidas por MPP, observa-se que o pré-tratamento térmico tem influência na quantidade de fase rutilo obtida nas amostras. Foi estipulado que a temperatura de 350°C é a melhor condição para diminuir a formação desta fase indesejada, além de ser a condição na qual se obtém os tipos de defeitos necessários para a fotocatalise.

Para a síntese das nanopartículas de TiO_2 modificadas com vanádio foram utilizadas duas temperaturas de pré-tratamento, 300°C e 350°C . Verifica-se, por meio dos difratogramas mostrados na Figura 47, que a inserção de vanádio como modificador, não impede a formação da fase rutilo nas amostras, no entanto, contribui para diminuir a quantidade formada. Isto é observado qualitativamente pela intensidade do pico em $2\theta = 28^\circ$, em relação a mesma condição da amostra TiO_2 -30-50 (Figura 45). Nas amostras V-TiO₂ contendo uma quantidade significativa de vanádio, 5% em massa na rede cristalina do TiO_2 , não verificou-se nenhum pico relativo à formação de fase secundária de óxido de vanádio, o que indica a completa miscibilidade dos componentes. Estes resultados estão de acordo com a literatura, que aponta que pode haver miscibilidade deste íon com até 40% de substituição dos íons de Ti^{4+} ^{88, 89}.

Figura 47 - DRX das amostras V-TiO₂-30-50 e V-TiO₂-35-50. Na imagem segue a indicação do pico principal da fase anatase, em 25 ° indicado pelo símbolo “*”, e o da fase rutilo em 28 ° representado pelo “#”.

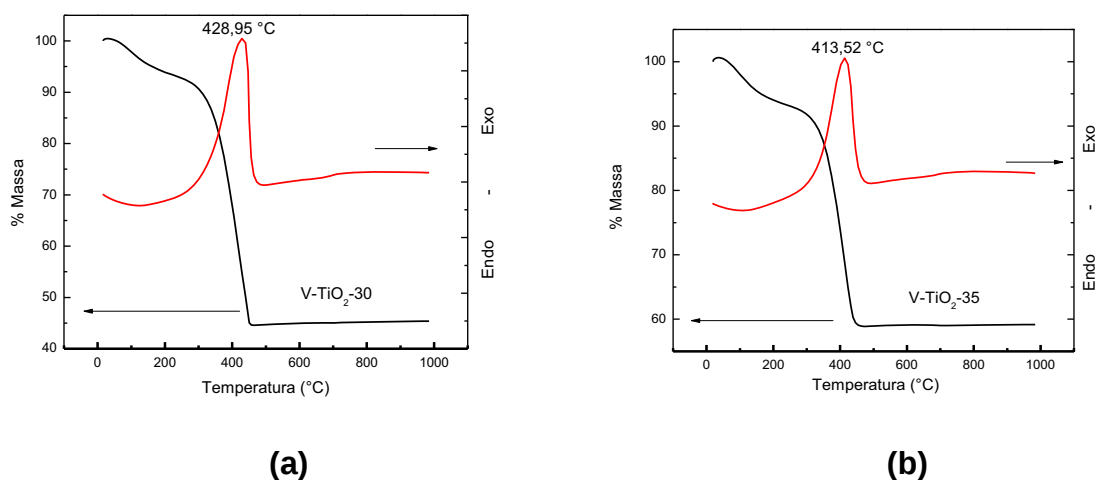


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A curva TG/DTA das amostras de V-TiO₂ que receberam apenas o pré-tratamento térmico a 300 e 350 °C por 4 horas estão ilustradas na Figura 48. É possível verificar um comportamento térmico semelhante ao das amostras de TiO₂, ou seja, a ocorrência de duas perdas de massa, sendo que a primeira se relaciona à água contida na amostra e aos primeiros grupos orgânicos e a segunda, bem mais expressiva, relaciona-se ao processo de pirólise do polímero precursor. Também é possível verificar, para todas as amostras, a presença de um pico exotérmico, relacionado à combustão da cadeia orgânica.

A Tabela 16 sumariza os valores das análises destas amostras. Pelos valores apresentados, a amostra V-TiO₂-30 apresentou maiores perdas de massa durante o processo, além de um deslocamento do pico exotérmico para menor temperatura (428,95 °C), quando comparada a amostra TiO₂-30, cujos valores foram apresentados na Tabela 14. Para ambas as composições, V-TiO₂ ou TiO₂, a melhor temperatura de pré-tratamento térmico encontrada foi a 350 °C por 4 horas, na qual já ocorre uma grande eliminação do polímero, sobrando pouca quantidade dele para ser decomposto durante o processo de cristalização.

Figura 48 – Curvas das análises TG/DTA das amostras que receberam apenas o pré-tratamento térmico: (a) V-TiO₂-30 e (b) V-TiO₂-35.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Não se observou diferença significativa na posição do pico exotérmico (413 – 414 °C) da amostra V-TiO₂-35, em relação ao da TiO₂-35, tampouco na quantidade de fase rutilo formada após a cristalização. Isso indica, para essa condição de síntese e tratamento térmico, que o dopante não afetou significativamente o processo de cristalização do material.

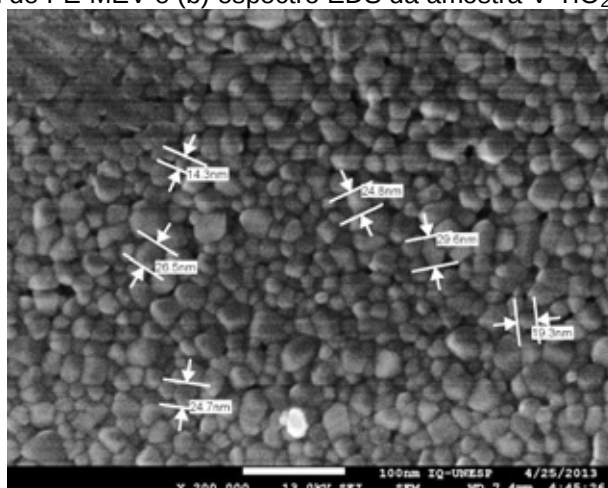
Tabela 16 – Resultados da análise de decomposição térmica (TG/DTA) das amostras de V-TiO₂ pré-tratadas a diferentes temperaturas.

Amostra	Posição do Pico Exotérmico	Perda de Massa	
		Primeira Região	Segunda Região
V-TiO ₂ -30	428,95 °C	10 % (ambiente – 302°C)	45% (302 – 456 °C)
V-TiO ₂ -35	413,52 °C	8 % (ambiente – 290 °C)	33% (290 – 463 °C)

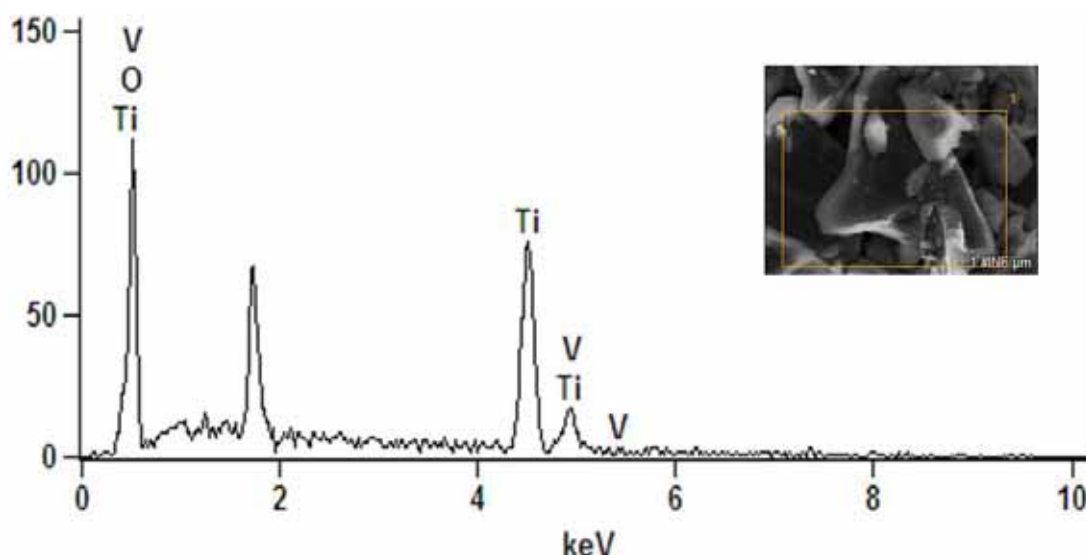
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A condição mais interessante de tratamento térmico, para o objetivo deste trabalho, foi a da amostra V-TiO₂-35-50, sendo que sua morfologia pode ser observada na Figura 49 (a). É possível verificar que ocorre a formação de nanopartículas arredondadas, as quais possuem tamanhos que variam de 10 a 50 nm. Na imagem (b) está ilustrado o espectro EDS, o qual indica sua composição química, sendo que a determinação quantitativa em massa dos componentes, para uma região da amostra analisada, foi de: oxigênio 26,28 %, titânio 69,14 %, vanádio 4,58 %.

Figura 49 – (a) Imagem de FE-MEV e (b) espectro EDS da amostra V-TiO₂-35-50, obtida pelo MPP.



(a)



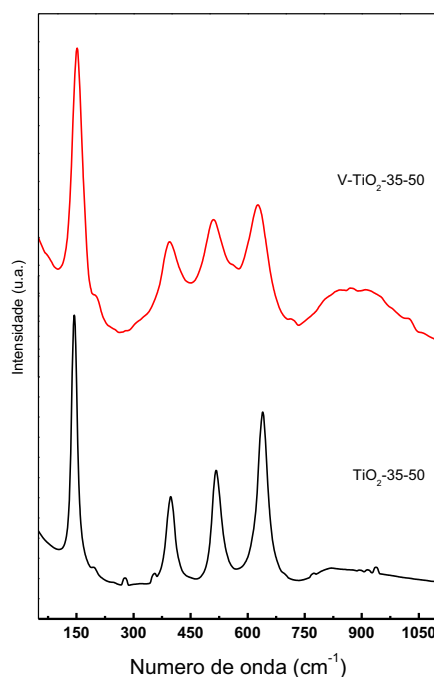
(b)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A espectroscopia Raman foi realizada para verificar as diferenças estruturais entre todas as amostras e é mostrada na Figura 50. Para as amostras obtidas via MPP (TiO₂-35-50 e V-TiO₂-35-50), os espectros Raman mostraram quatro modos vibracionais característicos da fase anatase e nenhum relacionado à fase rutilo. A amostra TiO₂-35-50 mostrou os picos localizados em: 144,25 cm⁻¹ (E_g, v₆), 397,55 cm⁻¹ (B_{1g}, v₄), 517,57 cm⁻¹ (B_{1g}, v₂) e 639,8 cm⁻¹ (E_g, v₁). Enquanto que na amostra V-TiO₂-35-50, o pico E_g mudou para número de onda 150,15 (E_g, v₆), 397,55; 510,20 e 629,50 cm⁻¹ (E_g, v₁). O modo vibracional E_g é relacionado à vibração do átomo de titânio centralizado no octaedro, e o deslocamento deste pico está

associado a substituição do átomo de Ti pelo de V na rede cristalina. Cabe ainda ressaltar, que não foram encontrados picos relacionados a vibração V-O de compostos de vanádio, mais um indicativo da miscibilidade deste na rede cristalina da anatase ⁹⁰. Verifica-se apenas um pico discreto em torno de 1020 cm⁻¹ relacionado ao grupo (M-O)₃-V=O da superfície ⁹¹.

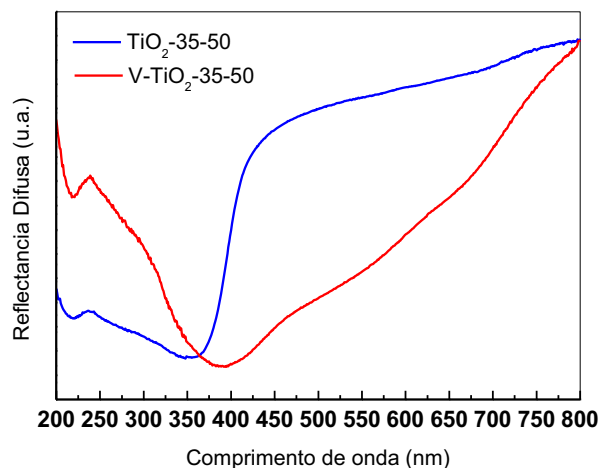
Figura 50 – Espectro Raman das amostras TiO₂-35-50 e V-TiO₂-35-50 preparadas via MPP.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A Figura 51 ilustra os espectros de reflectância difusa para as amostras obtidas via MPP. A reflexão da amostra de TiO₂ aparece em torno de 375 nm, sendo seu band gap calculado num valor próximo de 3.3 eV. Neste estudo, observou-se que a dopagem do TiO₂ com vanádio, faz com que o formato da curva de reflexão sofra uma variação para 387 nm, mostrando uma banda alargada na região próxima ao visível, cujo valor de band gap é de 3.2 eV. Este resultado é parecido com estudos relatados anteriormente, com nanoestruturas contendo vanádio sintetizadas por diferentes rotas, os quais mostram que este perfil de absorção indica uma transferência de carga entre a banda de valência (BV) e o nível t_{2g} do vanádio, sendo este localizado logo abaixo da banda de condução (BC) ^{89, 90}.

Figura 51 – Espectro de reflectância difusa das amostras TiO_2 -35-50 e V-TiO_2 -35-50.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

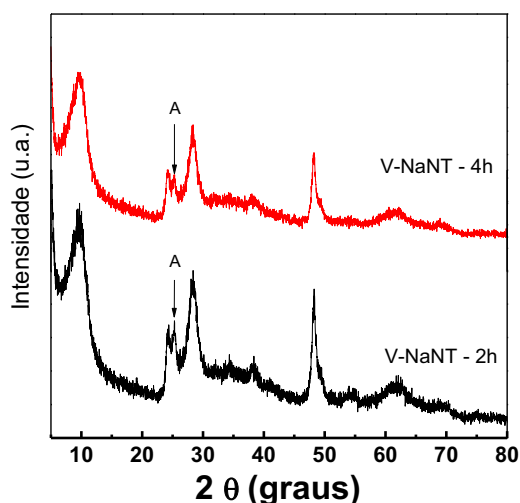
5.4 Síntese, caracterização e estudo fotocatalítico de de nanotubos de V-NaNT obtidos a partir de nanopartículas modificadas

Após diversas investigações via SHM, realizadas no decorrer deste projeto de doutorado, verificou-se a formação de nanoestruturas unidimensionais em todos os testes realizados, utilizando matrizes comerciais, cristalinas ou amorfas. Já foi relatado na literatura que é possível obter nanotubos de titanato a partir de matrizes sintetizadas via Sol-Gel ²⁶. Também é possível obter os nanotubos dopados, na maioria das vezes, adicionando um precursor do modificador as nanopartículas de TiO_2 puro, procedendo o tratamento hidrotérmico. Entretanto, poucos relatos utilizam uma matriz modificada para obter este tipo de material. Dessa forma, nesta etapa do trabalho, utilizou-se nanopartículas modificadas com vanádio como matriz da síntese dos nanotubos.

Para realizar a SHM dos nanotubos dopados com vanádio utilizou-se como precursor as nanopartículas da amostra V-TiO_2 -35-50, as quais foram sintetizadas por MPP. A Figura 52 mostra os difratogramas de raios X das amostras V-NaNT nos tempos de 2 e 4 horas, obtidas a partir do tratamento hidrotérmico. Para todas as amostras verificou-se um conjunto de picos alargados e de baixa intensidade, localizados em $2\theta = 10, 24, 28, 48$ e 62° , os quais podem ser relacionados com

estruturas de titanatos em camadas ⁶¹. Vale ressaltar que estas amostras apresentaram ainda um pico residual em 25° relativo à fase anatase da matriz de síntese.

Figura 52 – Difratogramas de raios X das amostras-NaNT-2h e V-NaNT-4h.



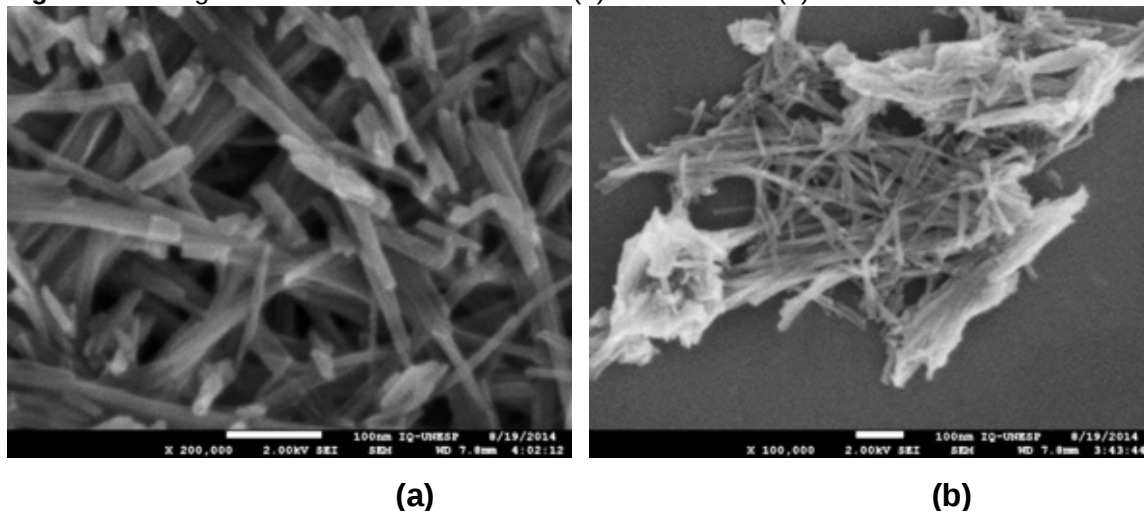
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Nota-se que o perfil é bem diferente daquele apresentado pela matriz de síntese (Figura 47), e isto confirma que após o tratamento hidrotérmico com NaOH 10 M, estes materiais sofreram uma mudança significativa em sua estrutura cristalina. Ainda vale ressaltar que a incorporação do modificador nas nanoestruturas (tanto nas nanopartículas obtidas via MPP quanto os nanotubos) não ocasionou o aparecimento de picos referentes as fases cristalinas de compostos de vanádio. Outro fator interessante a ser ressaltado é que a intensidade do pico em $2\theta=25^\circ$, indicativo de fase anatase, é muito parecida para ambas as amostras, o que demonstrou que a continuidade da reação não foi capaz de consumir esta fase. Além disso, se a intensidade deste pico for comparada com a do pico da amostra 13-NaNT-3h (Figura 20), verifica-se que a inserção de vanádio na estrutura facilita o processo de transformação do reagente em produto.

Em todas as condições de SHM anteriormente descritas, houve a conversão de partículas de TiO_2 em estruturas unidimensionais de titanatos, seja utilizando uma matriz cristalina ou amorfa. Nesta etapa, durante a SHM as nanopartículas de

V-TiO₂-35-50 foram consumidas na reação e deram origem a nanoestruturas unidimensionais, como pode ser visto na Figura 53.

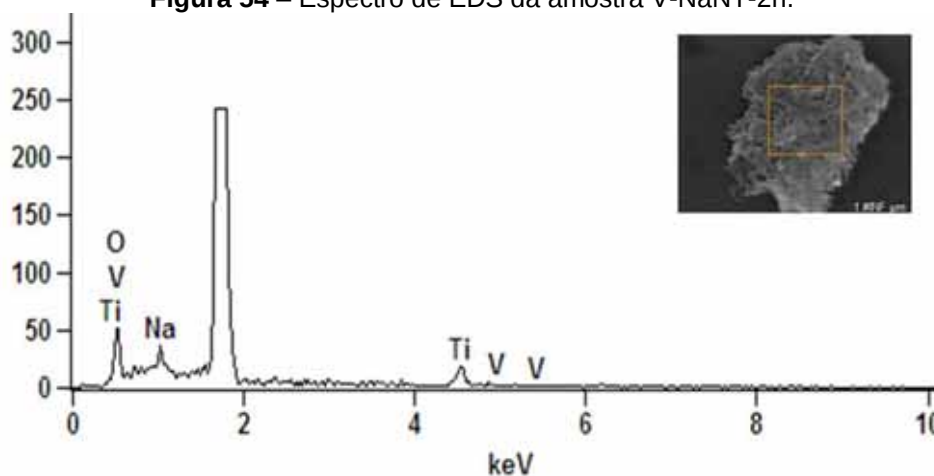
Figura 53 - Imagens de FE-MEV das amostras (a) V-NaNT-2h e (b) V-NaNT-4h.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

As imagens obtidas pela técnica de FE-MEV, ilustradas na Figura 53, mostram a transformação morfológica que as partículas do precursor sofreram durante o tratamento hidrotérmico. Também foi realizada a análise de EDS desta amostra e o espectro é mostrado na Figura 54, sendo que a análise quantitativa, para uma região da amostra V-NaNT-2h, mostrou as seguintes proporções (em massa): oxigênio 43,34 %, titânio: 44,03 %, sódio: 10,40 % e vanádio: 2,23 %.

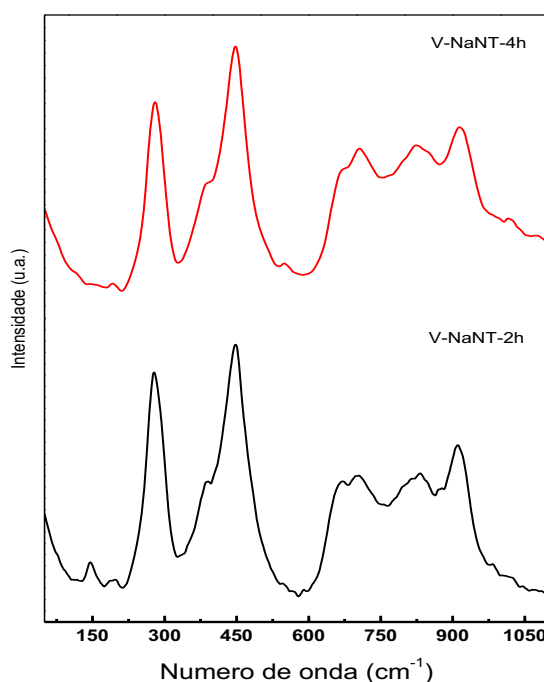
Figura 54 – Espectro de EDS da amostra V-NaNT-2h.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Os espectros Raman para os titanatos de sódio dopados com vanádio, mostrados na Figura 55, diferem completamente de seu precursor, V-TiO₂-35-50, o qual foi apresentado anteriormente na Figura 50, indicando a completa conversão em nanotubos.

Figura 55 – Espectros Raman da amostra dos nanotubos dopados com vanádio V-NaNT-2h e V-NaNT-4h.



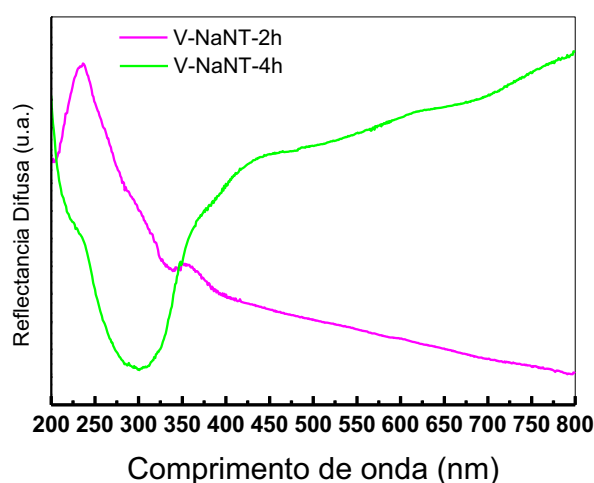
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Os espectros dessas amostras mostraram um perfil bastante similar aos que foram obtidos anteriormente com nanotubos de titanatos não dopados, sendo que isso é mais um indicativo de que o vanádio está na estrutura, na região intercamadas, não alterando significativamente o perfil estrutural^{68, 92}. A amostra V-NaNT-2h apresenta uma banda em 146,5 cm⁻¹, a qual indica o modo vibracional do octaedro de TiO₆. As bandas em 276,7 cm⁻¹ na amostra V-NaNT-2h, e 278,3 cm⁻¹ para V-NaNT-4h, podem ser associadas a nova fase dos titanatos. Os picos em 449 e 704,6 cm⁻¹ para V-NaNT-2h, em 446 e 706 cm⁻¹ para V-NaNT-4h, são atribuídos ao modo stretching da ligação Ti–O–Ti nos octaedros TiO₆ compartilhados nas arestas. Além disso, para ambas as amostras, a banda presente em 908 cm⁻¹

representa a ligação terminal de Ti–O⁹³. Por fim, o pico discreto em torno de 1023 cm⁻¹, apresentado pelas duas amostras e mais evidente na amostra V-NaNT-4h, as diferencia dos nanotubos não dopados, sendo que este pico se refere a vibração do grupo (M–O)₃V=O⁹².

A Figura 56 mostra o espectro no UV–Vis das amostras de V-NaNT-2h e V-NaNT-4h.

Figura 56 – Espectro de reflectância Difusa no UV–Vis para as amostras V-NaNT-2h e V-NaNT-4h.



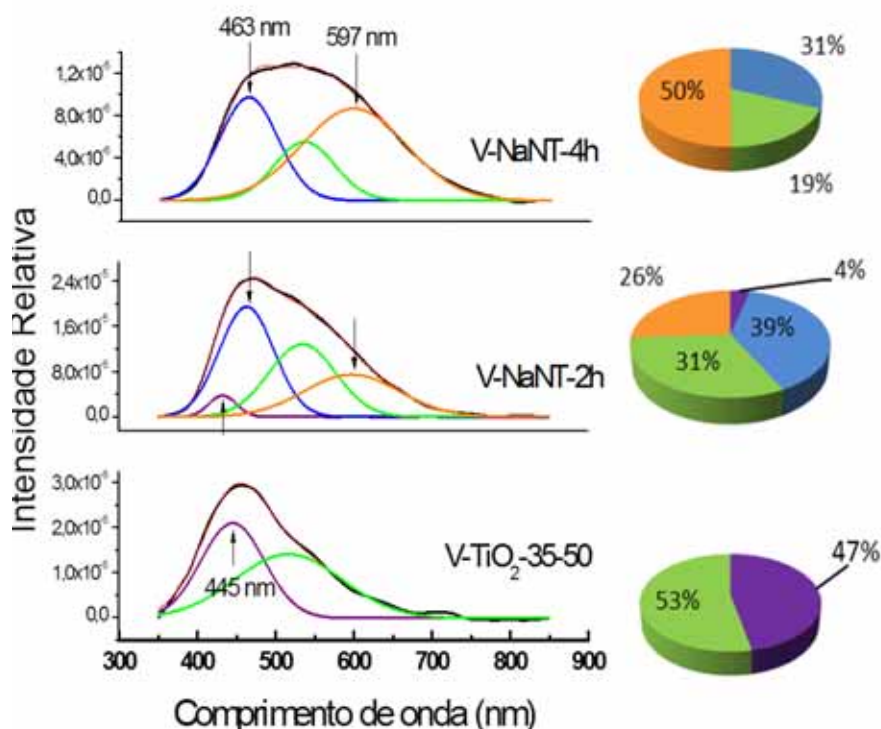
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Os nanotubos de titanato dopados com vanádio mostraram um deslocamento na absorção para o azul, sendo que na amostra V-NaNT-4h, a banda está localizada em torno de 310 nm (3,99 eV), que é um valor diferente dos nanotubos de titanatos não dopados (317 nm e 3,90 eV), reportado em estudos anteriores⁶⁸. O espectro que representa a amostra V-NaNT-2h mostrou um comportamento diferente de todas as amostras estudadas até aqui, onde verifica-se uma banda que se inicia mais intensa em menores comprimentos de onda, diminuindo a sua intensidade quando se aproxima da região do espectro visível. Este comportamento, possivelmente, deve-se a presença do íon vanádio na estrutura do nanotubo, assim resultado este corroborado por outros estudos reportados na literatura para diferentes nanoestruturas, preparadas por diferentes métodos^{89, 90, 94}.

A espectroscopia de emissão fotoluminescente também foi utilizada para caracterizar esses nanotubos, complementando assim as análises estruturais destes materiais. Os espectros de emissão fotoluminescente à temperatura ambiente, assim

como a decomposição das bandas (programa PeakFit⁷⁸), são mostrados na Figura 57. A sequência mostrada é relacionada as nanopartículas precursoras da síntese (V-TiO₂-35-50) e aos respectivos produtos após 2 e 4 horas, sendo que ao lado de cada espectro, é mostrado o gráfico com as porcentagens de contribuição de cada banda.

Figura 57 – Espectros de fotoluminescência, a temperatura ambiente, e decomposição das bandas de emissão para as amostras de nanotubos dopados com vanádio e da matriz da síntese, V-TiO₂ produzida por MPP. Ao lado de cada espectro está o gráfico de distribuição da emissão das amostras.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Para o precursor V-TiO₂-35-50 verifica-se que a decomposição dos espectros nos fornece duas bandas nas regiões violeta (445 nm) e verde (516 nm), tendo contribuições de 53% e 47%, respectivamente. Após 2 horas de tratamento hidrotérmico, amostra V-NaNT-2h, ocorre a transformação morfológica e estrutural do material, sendo observados nanotubos tão compridos que mensurar seu tamanho é uma tarefa difícil. Essa transformação é acompanhada da inserção de emissões localizadas na região laranja (597 nm – 26%) e azul (463 nm – 39%), além de uma drástica diminuição da emissão violeta (4%). Nesta amostra, a emissão fotoluminescente tem uma grande dependência dos defeitos estruturais profundos. A contribuição diminui na medida que o tempo de síntese hidrotérmico aumenta, como

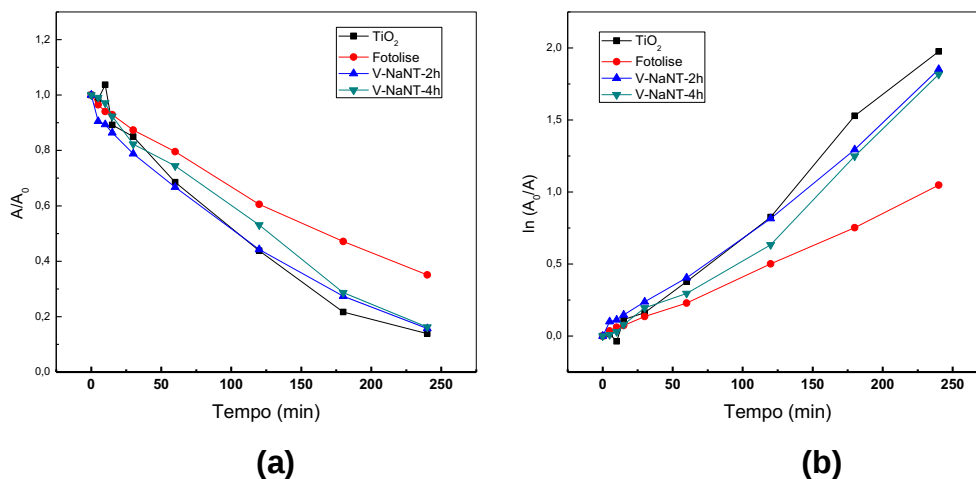
pode ser verificado para a amostra V-NaNT-4h, na qual ocorre a emissão localizada na região laranja do espectro, responsável por 50%, enquanto que a azul e verde mostram emissões de 31% e 19%, respectivamente.

A partir dessa análise é possível verificar que, independente do tempo de tratamento hidrotérmico (2 ou 4 horas), os nanotubos de titanatos dopados com vanádio (V-NaNT) apresentam emissões consideráveis na região do azul, com valores de 39% e 31%. Este efeito está relacionado à predominância dos defeitos pontuais profundos criados durante o processo de cristalização, tais como a vacância de oxigênio e a presença de oxigênio intersticial. Esta predominância se deve pela inserção do vanádio como modificador na estrutura do nanotubo, visto que a valência do titânio e do vanádio são diferentes (Ti^{4+} e V^{3+} ou V^{5+}). Os defeitos inserem níveis energéticos intermediários entre a banda de condução e banda de valência, sendo que estão localizados mais próximos a banda de valência. Verifica-se também que a duração do processo hidrotérmico, leva a uma melhor organização do material, diminuindo a concentração de defeitos profundos. Por exemplo, para 4 horas de síntese ocorre a diminuição da emissão relacionada a estes defeitos (azul) de 39 para 31%, elevando a emissão relacionada aos de menor energia, os quais inserem níveis rasos na banda proibida, ou seja, mais próximos a banda de condução.

5.4.1 Testes fotocatalíticos das amostras V-NaNT

Os gráficos dos ensaios fotocatalíticos, usando os nanotubos dopados com vanádio, estão ilustrados na Figura 58. O material TiO_2 -anatase comercial descoloriu aproximadamente 87% do corante até o término do experimento (240 min). Como pode ser verificado pela curva de variação da concentração com o tempo, as amostras de nanotubos dopados com vanádio apresentaram um desempenho fotocatalítico muito parecido com o do TiO_2 comercial. Após o término do experimento (240 minutos), as amostras V-NaNT-2h e V-NaNT4h descoloriram 85% do corante.

Figura 58 – Gráficos dos estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de rodamina B (concentração inicial de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$), sob irradiação ultravioleta, com a adição de 100 mg.L^{-1} de fotocatalisador: (a) Variação da concentração com o tempo de experimento e (b) estudo cinético da descoloração.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A partir do gráfico na Figura 58 (b) foi possível calcular a constante cinética de velocidade de descoloração. Os valores de k para a amostra TiO_2 comercial foi de $0,00837 \text{ min}^{-1}$, sendo que para as amostras V-NaNT-2h e V-NaNT-4h, os valores foram próximos de $0,00734 \text{ min}^{-1}$, estando acima apenas da fotólise que apresenta um valor de $0,00425 \text{ min}^{-1}$.

Esse resultado obtido corrobora com a ideia de que, para um material ser um bom fotocatalisador, é necessário que este apresente algumas propriedades, as quais foram elencadas durante o desenvolvimento deste trabalho, como estrutura cristalina, estabilidade química, valor de band gap, morfologia, sendo que todas essas características são obtidas pelo processamento. Através do uso da espectroscopia fotoluminescente, é possível inserir mais um pré-requisito na lista de características desejadas para se obter um bom fotocatalisador: a presença de defeitos estruturais profundos, do tipo vacâncias de oxigênio, evidenciados pela emissão no azul, e que evitam a recombinação do par elétron-buraco, otimizando o processo fotocatalítico.

Apesar destas amostras apresentarem uma proporção de emissão no azul da ordem de 31 a 39%, verificou-se que a proporção que mais contribui para a eficiência fotocatalítica dos materiais estudados é da ordem de 2 a 7%. Além dessa proporção, também se mostraram importantes para o processo, as emissões no

verde e no laranja, as quais evidenciam outros tipos de defeitos, que associados, aumentam o desempenho do material na descolorização da rodamina B.

A síntese de nanopartículas de TiO_2 modificadas com vanádio na fase anatase, denominada de V- TiO_2 -35, modifica o comportamento estrutural e óptico desta amostra. Isso faz com que sua conversão a nanotubos, no meio hidrotérmico, seja mais rápida quando comparando as amostras 13-NaNT-2h e V-NaNT-2h (mesma temperatura de síntese).

O vanádio, presente nas nanopartículas de V- TiO_2 , é incorporado à estrutura dos nanotubos os quais apresentam um comportamento óptico semelhante ao do precursor, promovendo a inserção de diferentes defeitos nos nanotubos, quando comparado com as nanopartículas de TiO_2 . Verificou-se uma grande absorção da luz visível (espectro UV-Vis via reflectância difusa) e também predominância de defeitos profundos, evidenciada pela maior proporção de emissão fotoluminescente na região do azul e violeta. Isto é evidenciado pela emissão fotoluminescente no azul determinada na razão de 31 e 39%, para as amostras V-NaNT-2h e V-NaNT-4h. Apesar de serem estruturalmente e morfologicamente semelhantes aos nanotubos de titanatos sem dopantes, estas características ópticas são bastante diferentes. As atividades fotocatalíticas destas amostras foram semelhantes ao do TiO_2 comercial (anatase).

6 CONCLUSÕES

O estudo dos parâmetros de síntese hidrotérmico assistido por micro-ondas, para produzir nanotubos de titanatos, mostrou que esta metodologia independe do precursor ser cristalino, amorfo, ou até mesmo dopado.

Para se obter nanotubos de titanato de sódio puros é possível utilizar TiO_2 comercial ou isopropóxido de titânio como precursor. Para modificar estes nanotubos, pode-se partir de um precursor modificado, ou adicionar o modificador, seja no meio reacional ou na etapa após a síntese.

Para o método SHM, independente do precursor utilizado, sugere-se que o mecanismo de síntese é o da dissolução-reprecipitação, onde são formadas nanoestruturas unidimensionais, geralmente tubos, com comprimentos variados (chegando a alcançar micrômetros) e diâmetros entre 10 e 20 nm, dependendo do tempo e temperatura de síntese.

Verificou-se que a modificação com H^+ melhora a propriedade fotocatalítica. Também observou-se que a modificação com Ag na superfície ou na estrutura, influi de maneira distinta no comportamento fotocatalítico dos nanotubos, sendo melhor quando localizada na superfície. A prata na superfície funciona como um centro de absorção plasmônica enquanto que na estrutura funciona como um modificador de rede. A inserção de vanádio na estrutura do nanotubo, através de um precursor dopado com V, não influi positivamente na atividade fotocatalítica.

Todas as amostras de nanotubos, exceto as modificadas com prata, mostraram uma relação direta entre o espectro de fotoluminescência e a atividade fotocatalítica. É possível inferir que existem defeitos importantes que implementam o processo, evidenciados por emissões em regiões distintas do espectro. Verificou-se que os defeitos superficiais e intermediários, evidenciados pela emissão no laranja (L) e verde (V), respectivamente, devem estar na razão $V \geq L$. Além disso, este estudo mostrou a importância da presença das vacâncias de oxigênio (emissão azul), que melhoram a atividade fotocatalítica do material se estiverem presentes no espectro, desde que, a intensidade de emissão seja correspondente ao pequeno intervalo entre 2 e 7%.

REFERÊNCIAS

- 1 AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil**: 2013. Brasília, DF, 2013. 432 f. Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2013/conjunturaRecursosHidricos.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2015.
- 2 ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n.174, p. 61-64, 2001.
- 3 SNATURAL. **Tratamento físico-químico**. Disponível em: <<http://www.snatural.com.br/Tratamento-Agua-Oxidacao-Avancada.html>>. Acesso em: 16 jan. 2015.
- 4 RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M. Nanocatálise: aspectos fundamentais e aplicações. **ComCiência**, n. 130, 2011. Disponível em: <http://comciencia.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1519-76542011000600010&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 24 nov. 2014.
- 5 REINHOLDLINK, V. **A história do uso da água no Brasil**: do descobrimento ao século XX. Brasília, DF: Agência Nacional de Águas, 2007. 248 f.
- 6 URIBE, G. Sabesp aprova novo bônus para quem economizar água em São Paulo. **Folha de São Paulo**, 22 out. 2014. Cotidiano. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/2014/10/1535814-sabesp-aprova-dois-novos-bonus-para-quem-economizar-agua-em-sp.shtml>>. Acesso em: 22 out. 2014.
- 7 EMPRESA DE SANEAMENTO DO MATO GROSSO DO SUL. **Abastecimento de água**: tratamento de água. Disponível em: <<http://www.sanesul.ms.gov.br/conteudos.aspx?id=4>>. Acesso em: 22 out. 2014.
- 8 RIBEIRO, M. C. M. Nova portaria de potabilidade de água: busca de consenso para viabilizar a melhoria da qualidade de água potável distribuída no Brasil. **Revista DAE**, n. 189, p. 8-14, maio/ago. 2012.
- 9 BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria no. 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 dez. 2011, Seção I, p. 39-44.
- 10 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n.1, p. 71-78, 2000.
- 11 SILVA, M. R. A. da; OLIVEIRA, M. C. de; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética Química**, v. 29, n. 2, p.19-26, 2004.
- 12 ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

-
- 13 FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; ZAMORA, P. P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.
- 14 ATKINS, P.; PAULA, J. Processos nas superfícies sólidas. In: _____. **Físico-química**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 2, cap. 25, p. 322-368.
- 16 LIU, B.; ZHAO, X.; TERASHIMA, C.; FUJISHIMA, A.; NAKATA, K. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 8751-8760, 2014.
- 17 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- 18 MÖRTERS, M.; HASENZAH, S. **Titanium dioxide P25 as photocatalyst**. Hanau: Degussa, 2002. 10 p. Technical information 1243.
- 21 LI, X.; FAN, T.; ZHOU, H.; CHOW, S.-K.; ZHANG, W.; ZHANG, D.; GUO, Q.; OGAWA, H. Enhanced light-harvesting and photocatalytic properties in morph-TiO₂ from green-leaf biotemplates. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p. 45-56, 2009.
- 22 NGUYEN, C. K.; CHA, H. G.; KANG, Y. S. Axis-oriented, anatase TiO₂ single crystals with dominant {001} and {100} facets. **Crystal Growth & Design**, v. 11, p. 3947-3953, 2011.
- 23 SHAO-YOU, L.; QUN-LI, T.; QING-GE, F. Synthesis of S/Cr doped mesoporous TiO₂ with high-active visible light degradation property via solid state reaction route. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 5544-5551, 2011.
- 24 MOMMA, K.; IZUMI, F. **VESTA**: visualization for electronic and structural analysis. Version 3.1.6. [S.I.], 2006-2013.
- 25 BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂**. 2008. 122 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- 26 KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Formation of titanium oxide nanotube. **Langmuir**, v. 14, p. 3160-3163, 1998.
- 27 KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Titania nanotubes prepared by chemical processing. **Advanced Materials**, v. 11, n. 15, p. 1307-1311, 1999.
- 28 OU, H.-H.; LO, S.-L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 179-191, 2007.

-
- 29 MORGAN, D. L.; ZHU, H.-Y.; FROST, R. L.; WACLAWIK, E. R. Determination of a morphological phase diagram of titania/titanate nanostructures from alkaline hydrothermal treatment of Degussa P25. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 12, p. 3800-3802, 2008.
- 30 FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JUNIOR, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos parte I: síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.
- 31 NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO_2 photocatalysis: design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 169-189, 2012.
- 32 MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; JOYA, M. R.; SANTOS, M. R. M. C.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO_3 powders. **Solid State Sciences**, v. 10, p. 1056-1061, 2008.
- 33 PARIDA, S.; ROUT, S. K.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; BARHAI, P. K.; BATISTA, N. C.; LONGO, E.; SIU LI, M.; SHARMA, S. K. Structural investigation and improvement of photoluminescence properties in $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ powders synthesized by the solid state reaction method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 142, p. 70-76, 2013.
- 34 CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; LONGO, V. M.; VICENTE, F. S. de; SAMBRANO, J. R.; FIGUEIREDO, A. T. de; DALMASCHIO, C. J.; SIU LI, M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Intense violet-blue photoluminescence in BaZrO_3 powders: a theoretical and experimental investigation of structural order-disorder. **Optics Communications**, v. 281, p. 3715-3720, 2008.
- 35 LUCENA, P. R. de; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. dos. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, p. 138-144, 2004.
- 36 VARGAS, M. A.; FRANCO, Y.; OCHOA, Y.; ORTEGON, Y.; PAEZ, J. E. R. TiO_2 synthesized by the method of polymeric precursor (Pechini): structure of the intermediate resine. **Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio**, v. 50, n. 5, p. 267-271, 2011.
- 37 SOARES, G. B.; BRAVIN, B.; VAZ, C. M. P.; RIBEIRO, C. Facile synthesis of N-doped TiO_2 nanoparticles by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 106, p. 287- 294, 2011.
- 38 DAWSON, M.; SOARES, G. B.; RIBEIRO, C. Preparation and photocatalytical performance of $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ nanocomposites produced by the polymeric precursors method. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, p. 5126-5133, 2013.

39 CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA FILHO, P. N.; LONGO, E. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 935-942, 2002.

40 RODRIGUES, D. C. M. **Síntese de filmes finos do sistema PMN-PT pelo método dos precursores óxidos**. 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

41 RONCONI, C. M.; RIBEIRO, C.; BULHOES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. Insights for phase control in TiO₂ nanoparticles from polymeric precursors method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, p. 435-438, 2008.

42 JAMIERSON, J. C.; OLINGER, B. Pressure-temperature studies of anatase, brookite rutile, and TiO₂(II): a discussion. **The American Mineralogist**, v. 54, p. 1477-1481, Sept./Oct., 1969.

43 OLIVEIRA, A. L. M. de; FERREIRA, J. M.; SILVA, M. R. S.; SOUZA, S. C. de; VIEIRA, F. T. G.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Influence of the thermal treatment in the crystallization of NiWO₄ and ZnWO₄. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 167-172, 2009.

44 SOUZA, S. C. de; ALVES, M. C. F.; OLIVEIRA, A. L. M. ; LONGO, E.; VIEIRA, F. T. G.; GOMES, R. M.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G. de; SANTOS, I. M. G. de. SrSnO₃:Nd obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 185-190, 2009.

45 MELO, D. S. de; SANTOS, M. R. C.; SANTOS, I. M. G.; SOLEDADE, L. E. B.; BERNARDI, M. I. B.; LONGO, E.; SOUZA, A. G. Thermal and structural investigation of SnO₂/Sb₂O₃ obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 697-701, 2007.

46 TSAI, C.-C.; NIAN, J.-N.; TENG, H. Mesoporous nanotube aggregates obtained from hydrothermally treating TiO₂ with NaOH. **Applied Surface Science**, n. 253, p. 1898-1902, 2006.

47 WENG, L.-Q.; SONG, S.-H.; HODGSON, S.; BAKER, A.; YU, J. Synthesis and characterisation of nanotubular titanates and titania. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 1405-1409, 2006.

48 KIATKITTIPONG, K.; SCOTT, J.; AMAL, R. Hydrothermally synthesized titanate nanostructures: impact of heat treatment on particle characteristics and photocatalytic properties. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p. 3988-3996, 2011.

49 PANG, Y. L.; LIM, S.; ONG, H. C.; CHONG, W. T. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 481, p. 127-142, 2014.

-
- 50 VOLANTI, D. P.; ORLANDI, M. O.; ANDRES, J.; LONGO, E. Efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuO sea urchin-like architectures via a mesoscale self-assembly. **CrystEngComm**, v. 12, p. 1696–1699, 2010.
- 51 TEIXEIRA, G. F.; ZAGHETE, M. A.; GASPAROTTO, G.; COSTA, M. G. S.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Photoluminescence properties and synthesis of a PZT mesostructure obtained by the microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 512, p.124-127, 2012.
- 52 WANG, Y.-X.; SUN, J.; FAN, X. Y.; YU, X. A CTAB-assisted hydrothermal and solvothermal synthesis of ZnO nanopowders. **Ceramics International**, v. 37, p. 3431-3436, 2011.
- 53 CHUNG, C.-C.; CHUNG, T.-W.; YANG, T. C.-K. Rapid synthesis of titania nanowires by microwave-assisted hydrothermal treatments. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 2301-2307, 2008.
- 54 PENG, Y.-P.; LO, S.-L.; OUA, H.-H.; LAI, S.-W. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of N-doped titanate nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, p. 754-758, 2010.
- 55 LIU, D.; LIU, T.; LV, C.; ZENG, W. Hydrothermal synthesis and gas sensing properties of different titanate nanostructures. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 23, p. 576-581, 2012.
- 56 LI, H.; DUAN, X.; LIU, G.; LI, L. Synthesis and characterization of copper ions surface-doped titanium dioxide nanotubes. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 1971-1981, 2008.
- 57 FERREIRA, O. P.; SOUZA FILHO, A. G.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O. L. Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 393-402, 2006.
- 58 PATEL, S. K. S.; GAJBHIYE, N. S. Intrinsic room-temperature ferromagnetism of V-doped TiO₂(B) nanotubes synthesized by the hydrothermal method. **Solid State Communications**, v. 151, p. 1500-1503, 2011.
- 59 NEVILLE, E. M.; DON MACELROY, J. M.; THAMPI, K. R.; SULLIVAN, J. A. Visible light active C-doped titanate nanotubes prepared via alkaline hydrothermal treatment of C-doped nanoparticulate TiO₂: photo-electrochemical and photocatalytic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 267, p. 17-24, 2013.
- 62 NOBREGA, J. A. **Radiação de micro-ondas**: teoria. Disponível em: <http://www.analiticaweb.com.br/downloads/pdf/curso_amstras/radiacao_microondas_teorias.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2015.

63 RIETVELD, H. M. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, n. 10, p. 65-71, 1969.

64 YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. **User's guide to program DBWS-9807 for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns**. Atlanta: School of Physics, 1998. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/dbws/downloads/young/guide99.pdf>>. Acesso em: 23 jan. 2015.

65 INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file: PDF-2: release 2003. Version 3.1.1**. Newton Square, 2003. 1 CD-ROM.

66 FIZ KARLSRUHE. **Inorganic crystal structure database**. Version 1.3.1, Eggenstein, 2003.

67 SILVA, L. L. da; DONNICI, C. L.; AYALA, J. D.; FREITAS, C. H. de; MOREIRA, R. M.; PINTO, A. M. F. Traçadores: o uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1576-1585, 2009.

68 MANFROI, D. C.; ANJOS, A. dos; CAVALHEIRO, A. A.; PERAZOLLI, L. A.; VARELA, J. A.; ZAGHETE, M. A. Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: photocatalytic and structural properties. **Ceramics International**, v. 40, p. 14483-14491, 2014.

69 MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; GARBIN, J. R.; RIBEIRO, C. Deposition of TiO₂ and Ag:TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 205-212, 2009.

70 SILVA, W. L. da; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 382-386, 2013.

71 OHSAKA, T. Temperature dependence of Raman spectrum in anatase TiO₂. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 48, p. 1661-1668, 1980.

72 VIANA, B. C.; FERREIRA, O. P.; SOUZA FILHO, A. G.; HIDALGO, A. A.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O. L. Highlighting the mechanisms of the titanate nanotubes to titanate nanoribbons transformation. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p. 3259-3265, 2011.

73 CIACO, F. R. C.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R. de; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; PASKOCIMAS, C. A.; SOUZA, A. G.; LONGO, E. O papel dos modificadores de rede na produção da fotoluminescência no CaWO₄. **Cerâmica**, v. 50, p. 43-49, 2004.

74 LUCENA, P. R. de; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. dos. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, p. 138-144, 2004.

75 LIU, L. Z.; XU, W.; WU, X. L.; ZHANG, Y. Y.; CHEN, T. H.; CHU, P. K. Electronic states and photoluminescence of TiO₂ nanotubes with adsorbed surface oxygen. **Applied Physics Letters**, n. 100, p. 121904/1-121904/4, 2012.

76 YANG, X.; CAO, C.; ERICKSON, L.; HOHN, K.; MAGHIRANG, R.; KLABUNDE, K. Synthesis of visible-light-active TiO₂-based photocatalysts by carbon and nitrogen doping. **Journal of Catalysis**, n. 260, p. 128-133, 2008.

77 AISN SOFTWARE INC. **PeakFit**. Version 4.05. [S.l.], 1991-1995.

78 ZHOU, Y.; WANG, C. Y.; LIU, H. J.; ZHU, Y. R.; CHEN, Z. Y. Preparation and studies of Ag-TiO₂ hybrid nanoparticles of core-shell structure. **Materials Science and Engineering B**, v. 67, p. 95-98, 1999.

79 WU, M.; YANG, B.; LV, Y.; FU, Z.; XU, J.; GUO, T.; ZHAO, Y. Efficient one-pot synthesis of Ag nanoparticles loaded on N-doped multiphase TiO₂ hollow nanorod arrays with enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, n. 256, p. 7125-7130, 2010.

80 CHAO, H. E.; YUN, Y. U.; XINDGFANG, H. U.; LARBOT, A. Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titaniapowder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 9, p. 1457-1464, 2003.

81 CHAUHAN, R.; KUMAR, A.; CHAUDHARY, R. P. Structural and optical characterization of Ag-doped TiO₂ nanoparticles prepared by a sol-gel method. **Research on Chemical Intermediates**, v. 38, p. 1443-1453, 2012.

82 LIPING, W.; BAOSHUN, L.; CHAO, L.; XIUJIAN, Z. Preparation, characterization and photocatalytic property of Ag-loaded TiO₂ powders using photodeposition method. **Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition**, v. 24, n. 2, p. 258-263, Apr. 2009.

83 LI, D.; HANEDA, H.; HISHITA, S.; OHASHI, N. Visible-light-driven N-F-codoped TiO₂ photocatalysts. 2. Optical characterization, photocatalysis, and potential application to air purification. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 2596-2602, 2005.

84 SOUZA, A. E.; SILVA, R. A.; SANTOS, G. T. A.; TEIXEIRA, S. R.; ANTONIO, S. G.; MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; LONGO, E. Order-disorder degree of self-assembled clusters: influence on photoluminescence emission and morphology of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ nanocrystals. **Chemical Physics Letters**, v. 514, p. 301-306, 2011.

85 ZHANG, H.; LIANG, C.; LIU, J.; TIAN, Z.; WANG, G.; CAI, W. Defect-mediated formation of Ag cluster-doped TiO₂ nanoparticles for efficient photodegradation of pentachlorophenol. **Langmuir**, v. 28, p. 3938-3944, 2012.

86 VOGEL, A. I. **Textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis**. 5th ed. New York: Longman, 1979.

87 THOMAS, J.; YOON, M. Facile synthesis of pure TiO₂(B) nanofibers doped with gold nanoparticles and solar photocatalytic activities. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111/112, p. 502-508, 2012.

88 HOANG, L. H.; HAI, P. V.; HANH, P. V.; HAI, N. H.; CHEN, X.-B.; YANG, I.-S. Microwave-assisted synthesis and characterization of Ti_{1-x}V_xO₂ (x=0.0–0.10) nanopowders. **Materials Letters**, v. 65, p. 3047-3050, 2011.

89 AVANSI JUNIOR., W.; ARENAL, R.; MENDONÇA, V. R. de; RIBEIRO, C.; LONGO, E. Vanadium-doped TiO₂ anatase nanostructures: the role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties. **CrystEngComm**, v. 16, p. 5021-5027, 2014.

90 LIU, B.; WANG, X.; CAI, G.; WEN, L.; SONG, Y.; ZHAO, X. Low temperature fabrication of V-doped TiO₂ nanoparticles, structure and photocatalytic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 1112-1118, 2009.

91 HAMDY, M. S. One-step synthesis of M-doped TiO₂ nanoparticles in TUD-1 (M-TiO₂-TUD-1, M = Cr or V) and their photocatalytic performance under visible light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 393, p. 39-46, 2014.

92 SANTOS, N. M. dos; ROCHA, J. M.; MATOS, J. M. E.; FERREIRA, O. P.; MENDES FILHO, J.; VIANA, B. C.; OLIVEIRA, A. C. Metal cations intercalated titanate nanotubes as catalysts for α , β unsaturated esters production. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 74-80, 2013.

93 LORENÇON, E.; ALVES, D. C. B.; KRAMBROCK, K.; ÁVILA, E. S.; RESENDE, R. R.; FERLAUTO, A. S.; LAGO, R. M. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over titanate nanotubes. **Fuel**, v. 132, p. 53-61, 2014.

94 WREN, A. W.; ADAMS, B. M.; PRADHAN, D.; TOWLER, M. R.; MELLOTT, N. P. Titanium and vanadium oxide nanocomposite thin films: synthesis, characterization and antibacterial activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 144, p. 538-546, 2014.