

Isabela Marcondelli Iani

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
**Nanomateriais de Titanato de Sódio: Estrutura,
Morfologia e Propriedades Fotocatalíticas**

Araraquara

2021

ISABELA MARCONDELLI IANI

**Nanomateriais de Titanato de Sódio: Estrutura, Morfologia e Propriedades
Fotocatalíticas**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli
Coorientador: Dr. Rafael Aparecido Ciola
Amoresi

Araraquara

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

I11n Iani, Isabela Marcondelli
Nanomateriais de titanato de sódio: estrutura, morfologia
e propriedades fotocatalíticas / Isabela Marcondelli Iani. –
Araraquara : [s.n.], 2021
126 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Leinig Antonio Perazolli
Coorientador: Rafael Aparecido Ciola Amoresi

1. Fotodegradação. 2. Dióxido de titânio. 3. Titanato.
4. Nanotubos. 5. Materiais nanoestruturados. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Nanomateriais de titanato de sódio: estrutura, morfologia e propriedades fotocatalíticas

AUTORA: ISABELA MARCONDELLI IANI

ORIENTADOR: LEINIG ANTONIO PERAZOLLI

COORDENADOR: RAFAEL APARECIDO CIOLA AMORES

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. LEINIG ANTONIO PERAZOLLI (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. ALBERTO ADRIANO CAVALHEIRO (Participação Virtual)
Centro de Pesquisa e Tecnologia em Recursos Naturais / Unidade de Naviraí - UEMS - Naviraí

Araraquara, 13 de julho de 2021

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Isabela Marcondelli Iani

Nome em citações bibliográficas: IANI, I. M.; IANI, ISABELA. M.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Rua Prof. Francisco Degni, 55 – Quitandinha – Araraquara/SP

CEP 14800-060

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TÍTULO

Bacharel em Química

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos:

- **IANI, ISABELA M.**; TEODORO, VINÍCIUS; MARANA, NAIARA L.; COLETO, UBIRAJARA; SAMBRANO, JULIO R.; SIMÕES, ALEXANDRE Z.; TEODORO, MARCIO D.; LONGO, ELSON; PERAZOLLI, LEINIG A.; A. C. AMORES, RAFAEL; APARECIDA ZAGHETE, MARIA. Cation-exchange mediated synthesis of hydrogen and sodium titanates heterojunction: Theoretical and experimental insights toward photocatalytic mechanism. APPLIED SURFACE SCIENCE, 2021. DOI [10.1016/j.apsusc.2020.148137](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148137);
- COLETO, UBIRAJARA; AMORES, RAFAEL A. C.; PEREIRA, CHRYSTOPHER A. M.; SCHMIDT, BRUNA W.; **IANI, ISABELA M.**; SIMÕES, ALEXANDRE Z.; MONTEIRO, ELIAS S.; LONGO, ELSON; ZAGHETE, MARIA A.; PERAZOLLI, LEINIG A. Correlation of photocatalytic activity and defects generated in Ca²⁺-based heterojunctions. SN Applied Sciences, v. 2, p. 1849, 2020. DOI [10.1007/s42452-020-03662-6](https://doi.org/10.1007/s42452-020-03662-6);
- COLETO, UBIRAJARA; AMORES, RAFAEL A. C.; TEODORO, VINÍCIUS; **IANI, ISABELA M.**; LONGO, ELSON; ZAGHETE, MARIA A.; PERAZOLLI, LEINIG A. An approach for photodegradation mechanism at TiO₂/SrTiO₃ interface. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN

ELECTRONICS, v. 29, p. 20329-20338, 2018. DOI [10.1007/s10854-018-0167-X](https://doi.org/10.1007/s10854-018-0167-X).

Livros e capítulos:

- **Iani, Isabela Marcondelli**; Amoresi, Rafael Ap. Ciola; Simões, Alexandre Zirpoli; Biasotto, Glenda; Zaghete, Maria Ap.; Longo, Elson; Perazolli, Leinig Antonio. NANOTUBOS DE TITANATO DE SÓDIO ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$): OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL. Geração de Novos Conhecimentos em Química. Submetido em março de 2021.
- Freitas, Daniele Galvão de; **Iani, Isabela Marcondelli**; Amoresi, Rafael Aparecido Ciola; Coletto Junior, Ubirajara; Pereira, Chrystopher Allan Miranda; Simões, Alexandre Zirpoli; Perazolli, Leinig; Zaghete, Maria Aparecida. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DA HETEROJUNÇÃO $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ OBTIDA POR METODO QUIMICO. Ciências Exatas e da Terra e a Dimensão Adquirida através da Evolução Tecnológica. 1ed.: Atena Editora, 2019, p. 93-105. DOI 10.22533/at.ed.726191107.

Apresentação de trabalho e/ou palestra:

- **IANI, I. M.**; AMORES, RAFAEL A. C.; PERAZOLLI, LEINIG A.; ZAGHETE, MARIA A. Photocatalytic Activity of Sodium Titanate Nanoparticles. E-meeting Materials and Science, 2020;
- **IANI, I. M.**; AMORES, RAFAEL A. C.; ZAGHETE, MARIA A. Study of the photocatalytic properties of sodium titanate nanotubes. I Simpósio de Pesquisa e Inovação em Materiais Funcionais, 2019;
- **IANI, I. M.**; AMORES, R. A. C.; ZAGHETE, M. A. Estudo das propriedades fotocatalíticas de nanotubos derivados de TiO_2 . XXX Congresso de Iniciação Científica, 2018;

- AMORES, R. A. C.; IANI, I. M.; ZAGHETE, M. A.; SIMOES, A. Z. Structural and morphological properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by microwaveassisted hydrothermal method. XVII Brazil MRS Meeting, 2018;
- AMORES, R. A. C.; IANI, I. M.; ZAGHETE, M. A. Heterojunctions TiO₂/SrTiO₃ Prepared by Core-Shell Route. XVII Brazil MRS Meeting, 2018;
- IANI, I. M.; ZAGHETE, M. A.; AMORES, R. A. C. Obtenção de filmes espessos de TiO₂ para aplicação na fotodegradação de fármacos. XXIX Congresso de Iniciação Científica, 2017.

Participação de Eventos Científicos:

- Encontro Virtual de Materiais e Ciência (E-Meeting Materials and Science). Apresentação do trabalho: Photocatalytic Activity of Sodium Titanate Nanoparticles. Setembro de 2020.
- I Simpósio de Pesquisa e Inovação em Materiais Funcionais. Apresentação do trabalho: Study of the photocatalytic properties of sodium titanate nanotubes. 2019.

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a todas as pessoas que amo. Entre elas estão principalmente:
minha mãe Deise, meu pai Roberto, minha irmã Gabriela e minha cachorra Diana.

Dedico também à memória de meus avós queridos, Ismael e Elza.

Por fim, dedico à professora Zaghete, por todo o conhecimento e formação que me passou
em seus tempos de atividade.

AGRADECIMENTOS

Concluindo esta importante etapa de formação profissional, acadêmica e pessoal, faço um levantamento de tudo e todos que me ajudaram a chegar até este ponto. Foram muitas dificuldades encontradas e superadas graças a algumas pessoas que cruzaram meu caminho.

Agradeço primeiramente à minha primeira orientadora Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete pela ótima orientação e oportunidade oferecida de crescer academicamente e aprofundar meus conhecimentos. A experiência adquirida durante estes 5 anos em que estive em seu laboratório foi muito engrandecedora pra mim, como profissional, cientista e como pessoa. Para sempre vou lembrar com carinho da professora em plena atividade, energia e conhecimento.

Agradeço profundamente ao meu coorientador Dr. Rafael Ciola, que foi fundamental no meu processo de aprendizado sobre a vida acadêmica e profissional, me orientou brilhantemente e me ajudou em todos os momentos em que precisei me ensinando e auxiliando em procedimentos experimentais, manuseio de equipamentos, tratamento de dados, interpretação e redação dos meus resultados, entre outras experiências. Sempre esteve disposto a me dar todo apoio pessoal também, sendo meu amigo e conselheiro. Muito obrigada por tudo Rafa, você me ensinou a estar sempre em busca do estudo e do desenvolvimento, me ensinou a fazer ciência de verdade!

Ao meu orientador, o prof. Dr. Leinig Perazolli, pelo acolhimento disposição em momentos tão difíceis, por me orientar na execução e finalização do meu projeto, e também por me direcionar para o melhor uso dos resultados que obtive. Sou profundamente grata!

Aos colegas de grupo LIEC de Araraquara e São Carlos, Daniele, Glenda, Vinícius, Guilhermina, Ubirajara, Crystohper, entre outros pela estrutura, convivência e pelo auxílio que me deram sempre que precisei.

Ao Instituto de Química pela formação com que terminei este curso de Mestrado em Química e por toda estrutura oferecida. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida, processo nº 2019/12114-7. O presente trabalho também foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Aos amigos que fiz durante a graduação e mestrado. Agradeço também meus amigos de longa data Nathália, Julia, Rafaela, Bruna, João, Robert, Jamal e Michael, que me apoiaram em todos os momentos e estiveram comigo nas dificuldades e alegrias. Agradeço ao meu namorado Edi, pelo suporte e apoio que têm me dado nesta reta final e no começo de uma nova fase em minha vida.

Agradeço por fim, mas principalmente à minha família, meu maior suporte em tudo que realizei, realizo e realizarei. Meu profundo obrigada a minha mãe Deise, meu pai Roberto, minha irmã Gabriela e minha cachorra Diana. Foram eles que me mantiveram em pé para continuar trabalhando em prol de meu futuro. Amo muito vocês!

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

Marie Curie

RESUMO

Nanotubos de titanatos de sódio vêm sendo estudados como importantes materiais alternativos para aplicações como as fotocatalíticas. Isso se deve principalmente aos fenômenos relacionados à estrutura eletrônica, mecanismos de transporte de cargas e estados de defeito de superfície. Tais características podem ser relacionadas à sua complexa estequiometria ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$, $0 \leq x \leq 2$). Neste trabalho, foi demonstrado com mais detalhes os fatores estruturais e eletrônicos desses titanatos, bem como a caracterização dos materiais em relação à variação composicional entre H^+ e Na^+ . Foi utilizado o método de Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas (HAM), variando os parâmetros finais da síntese – a lavagem das partículas e um pós tratamento térmico. As lavagens das nanopartículas foram feitas visando obter diferentes pHs de neutro à ácido: 7, 5 e 1; seguidas de diferentes tratamentos térmicos: sem tratamento térmico posterior, e a $300^\circ\text{C}/2\text{h}$, $450^\circ\text{C}/2\text{h}$ e $600^\circ\text{C}/2\text{h}$. As amostras obtidas foram caracterizadas quanto às suas propriedades estruturais, óptica, eletrônica, e morfológica em relação à variação composicional entre H^+ e Na^+ , por meio de técnicas espectroscópicas (espalhamento Raman, de absorção no UV-Vis e de dispersão de energia de raios X), de difratometria de raios X e de microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Além disso, os materiais foram caracterizados quanto às suas atividades fotocatalíticas. Estabeleceu-se que a lavagem ácida favoreceu o processo de troca catiônica e promoveu a formação da heterojunção $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, com a coexistência destas duas fases. Os tratamentos térmicos que os materiais foram submetidos ocasionaram a eliminação de H^+ das estruturas, e promoveu o rearranjo estrutural para formação das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e TiO_2 anatase. Os resultados fotocatalíticos demonstraram que a lavagem ácida influencia na estrutura de bandas e nos mecanismos propostos. Quanto menor a concentração de Na^+ na estrutura, melhor a fotoatividade sob radiação UV. A amostra que apresentou melhor atividade fotocatalítica nessas condições foram as nanopartículas do grupo lavado à pH 1, que demonstraram reação fotocatalítica com tempo de meia vida igual a 6 minutos, resultado comparável ao já conhecido P-25. Foi identificado, além do mecanismo de transferência de carga convencional para heteroestruturas do tipo II, a influência do mecanismo do tipo *Z-scheme* nas amostras com heterojunções, de acordo com o alinhamento de bandas do tipo “lacuna escalonada” observado.

Palavras-chave: titanato de sódio; dióxido de titânio; fotocatalise; *Z-scheme*; heterojunção.

ABSTRACT

Sodium titanate nanotubes have been studied as important alternative materials for applications such as photocatalytics. This is mainly due to phenomena related to electronic structure, charge transport mechanisms and surface defect states. Such characteristics can be related to its complex stoichiometry ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$, $0 \leq x \leq 2$). In this work, the structural and electronic factors of these titanates were demonstrated in more detail, as well as the characterization of the materials in relation to the compositional variation between H^+ and Na^+ . The Microwave Assisted Hydrothermal Synthesis (HAM) method was used, varying the final parameters of the synthesis - washing of the particles and a post heat treatment. The washings of the nanoparticles were carried out in order to obtain different pHs from neutral to acid: 7, 5 and 1; followed by different heat treatments: without further heat treatment, and at $300^\circ\text{C}/2\text{h}$, $450^\circ\text{C}/2\text{h}$ and $600^\circ\text{C}/2\text{h}$. The samples obtained were characterized as to their structural, optical, electronic, and morphological properties in relation to the compositional variation between H^+ and Na^+ , by means of spectroscopic techniques (Raman scattering, UV-Vis absorption and X-ray energy dispersion), X-ray diffraction and scanning and transmission electron microscopy. Furthermore, the materials were characterized as to their photocatalytic activities. It was established that acid washing favored the cation exchange process and promoted the formation of the $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ heterojunction, with the coexistence of these two phases. The thermal treatments that the materials were submitted caused the elimination of H^+ from the structures, and promoted the structural rearrangement for the formation of the $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and TiO_2 anatase phases. The photocatalytic results showed that acid washing influences the band structure and proposed mechanisms. The lower the Na^+ concentration in the structure, the better the photoactivity under UV radiation. The sample that showed the best photocatalytic activity under these conditions were the nanoparticles from the group washed at pH 1, which demonstrated a photocatalytic reaction with a half-life equal to 6 minutes, a result comparable to the already known P-25. In addition to the conventional charge transfer mechanism for type II heterostructures, the influence of the Z-scheme mechanism in samples with heterojunctions was identified, according to the observed staggered gap band alignment.

Keywords: sodium titanate; titanium dioxide; photocatalysis; Z-scheme; heterojunction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo do processo fotocatalítico em um semiconductor através das bandas de valência (VB) e de condução (CB), incluindo a geração de radicais e interações com poluentes orgânicos.....	23
Figura 2. Estruturas cristalinas do TiO_2 nas fases a) rutilo, b) anatase e c) brookita.....	25
Figura 3. a) Diagrama orbital molecular da ligação Ti – O, com indicação das bandas de condução e de valência e os estados de Máximo da Banda de Valência (MBV) e Máximo da Banda do Condução (MBC); b) representação da densidade de estados do MBV e MBC resultante de simulação computacional por DFT feita por Chen et al. (2018) ^[16]	27
Figura 4. Diagrama esquemático da estrutura eletrônica do TiO_2 , onde BC corresponde a Banda de Condução, BV corresponde a Banda de Valência e E_f o Nível de Fermi.....	28
Figura 5. Estrutura cristalina com destaque para as unidades octaédricas de TiO_6 do a) TiO_2 anatase, b) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ monoclinico, c) $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ monoclinico e d) $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ortorrômbico.....	29
Figura 6. Estruturas dos titanatos a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e b) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	32
Figura 7. Mecanismo de formação dos nanotubos de titanato de sódio segundo Liu et al. (2012) ^[48]	36
Figura 8. Esquema ilustrativo das etapas da metodologia adotada, incluindo a a) Etapa 1 (síntese HAM), b) Etapa 2 (lavagens), c) Etapa 3 (tratamento térmico) e d) Etapa 4 (caracterização).....	40
Figura 9. Ilustração esquemática do fotorreator utilizado para a realização dos testes fotocatalíticos.....	41
Figura 10. Imagem de MEV-FEG do TiO_2 comercial de fase anatase.....	42
Figura 11. Imagens de MEV-FEG das amostras a) NT 7, b) NT 7-300, c) NT 7-450 e d) NT 7-600.....	43
Figura 12. Imagens de MEV-FEG e histogramas de distribuição de diâmetro para as partículas a) NT 5, b) NT 5-300, c) NT 5-450 e d) NT 5-600.....	44
Figura 13. Imagens de MEV-FEG com inserção de histogramas de distribuição de diâmetro das partículas de a) NT 1, b) NT 1-300, c) NT 1-450 e d) NT 1-600.....	45
Figura 14. Imagens de MET das amostras a) NT 7 e c) NT 7-600, destacando seus diâmetros externos e internos, e a espessura das paredes dos nanotubos. Imagens de HRTEM (alta resolução) de b) NT 7 e d) NT 7-600 com análises FFT (inserção).....	46

Figura 15. Imagens de MET das amostras a) NT 1 e c) NT 1-600, destacando seus diâmetros externos e internos, e a espessura das paredes dos nanotubos. Imagens de HRTEM (alta resolução) de b) NT 1 e d) NT 1-600 com análises FFT (inserção).....	47
Figura 16. Espectros obtidos por EDS das amostras a) NT 7, b) NT 7-300, c) NT 7-450 e d) NT 7-600.....	49
Figura 17. Espectros obtidos por EDS das amostras a) NT 5, b) NT 5-300, c) NT 5-450 e d) NT 5-600.....	50
Figura 18. Espectros obtidos por EDS das amostras a) NT 1, b) NT 1-300, c) NT 1-450 e d) NT 1-600.....	51
Figura 19. Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras do grupo NT 7 e difratogramas padrões de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (H), $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (N) e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (N').....	52
Figura 20. Arranjo atômicos das superfícies de a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (10-1), b) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (200) e c) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (20-1).....	54
Figura 21. Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras do grupo NT 5 e difratogramas padrões de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (H), $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (N), $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (N') e TiO_2 anatase (T).....	55
Figura 22. Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras do grupo NT 1.....	57
Figura 23. Picos de N e H dos difratogramas de a) NT 7, b) NT 5 e c) NT 1 analisados com relação a integral de suas intensidades para cálculo da concentração relativa.....	58
Figura 24. Arranjo atômicos das superfícies de a) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (20-1) e b) TiO_2 (101).....	59
Figura 25. Espectros de Espalhamento Raman das amostras a) NT 7, b) NT 7-300, c) NT 7-450 e d) NT 7-600.....	61
Figura 26. Espectros de Espalhamento Raman das amostras a) NT 5, b) NT 5-300, c) NT 5-450 e d) NT 5-600.....	62
Figura 27. Espectros de Espalhamento Raman das amostras a) NT 1, b) NT 1-300, c) NT 1-450 e d) NT 1-600.....	64
Figura 28. Espectros de refletância difusa no UV-Vis de a) NT 7 e b) NT 7-300, NT 7-450 e NT 7-600.....	67
Figura 29. Espectros eletrônicos obtidos por refletância difusa no UV-Vis de a) NT 7, b) NT 7-300, c) NT 7-450, d) NT 7-600.....	68
Figura 30. Espectros de refletância difusa no UV-Vis de a) NT 5, NT 5-450 e NT 5-600, e b) NT 5-300.....	70
Figura 31. Espectros eletrônicos obtidos por refletância difusa no UV-Vis de a) NT 5, b) NT 5-300, c) NT 5-450, d) NT 5-600.....	70

Figura 32. Espectros de refletância difusa no UV-Vis de a) NT 1 e b) NT 1-300, NT 1-450 e NT 1-600.....	72
Figura 33. Espectros eletrônicos obtidos por refletância difusa no UV-Vis de a) NT 1, b) NT 1-300, c) NT 1-450 e d) NT 1-600.....	72
Figura 34. Espectros de fotoluminescência das amostras do grupo NT 7.....	74
Figura 35. Deconvoluções dos espectros de fotoemissão das amostras a) NT 7, b) NT 7-300, c) NT 7-450 e d) NT 7-600, bem como a porcentagem de cada banda na contribuição ao espectro.....	76
Figura 36. Espectros de fotoluminescência das amostras do grupo NT 5.....	78
Figura 37. Deconvoluções dos espectros de fotoemissão das amostras a) NT 5, b) NT 5-300, c) NT 5-450 e d) NT 5-600, bem como a porcentagem de cada banda na contribuição ao espectro.....	79
Figura 38. Espectros de fotoluminescência das amostras do grupo NT 1.....	81
Figura 39. Deconvoluções dos espectros de fotoemissão das amostras a) NT 1, b) NT 1-300, c) NT 1-450 e d) NT 1-600, bem como a porcentagem de cada banda na contribuição ao espectro.....	82
Figura 40. a) Espectro completo de XPS de NT 7 e espectros de alta resolução deconvoluídos das espécies de b) O 1s, c) Ti 2p e d) Na 1s, da amostra.....	85
Figura 41. a) Espectro completo de XPS de NT 7-600 e espectros de alta resolução deconvoluídos das espécies de b) O 1s, c) Ti 2p e d) Na 1s, da amostra.....	86
Figura 42. a) Espectro completo de XPS de NT 1 e espectros de alta resolução deconvoluídos das espécies de b) O 1s, c) Ti 2p e d) Na 1s, da amostra.....	87
Figura 43. a) Espectro completo de XPS de NT 1-600 e espectros de alta resolução deconvoluídos das espécies de b) O 1s, c) Ti 2p e d) Na 1s, da amostra.....	88
Figura 44. Espectros de absorbância das alíquotas retiradas durante os testes fotocatalíticos com RhB de a) NT 7, b) NT 7-300, c) NT 7-450 e d) NT 7-600.....	92
Figura 45. a) Porcentagem de descoloração de RhB de cada amostra do grupo NT 7, de acordo com o tempo de reação percorrido e b) estudo cinético destas curvas.....	93
Figura 46. Espectros de absorbância das alíquotas retiradas durante os testes fotocatalíticos com RhB de a) NT 5, b) NT 5-300, c) NT 5-450 e d) NT 5-600.....	95
Figura 47. a) Porcentagem de descoloração de RhB de cada amostra do grupo NT 5, de acordo com o tempo de reação percorrido e b) estudo cinético destas curvas.....	96
Figura 48. Espectros de absorbância das alíquotas retiradas durante os testes fotocatalíticos com RhB de a) NT 1, b) NT 1-300, c) NT 1-450 e d) NT 1-600.....	97

Figura 49. a) Porcentagem de descoloração de RhB de cada amostra do grupo NT 1, de acordo com o tempo de reação percorrido e b) estudo cinético destas curvas.....	97
Figura 50. a) Porcentagem de descoloração de RhB de P25, NT 7, NT 5 e NT 1-600, de acordo com o tempo de reação percorrido, e b) estudo cinético destas curvas.....	99
Figura 51. Curvas de degradação de RhB na presença de sequestradores de a) NT 7 e b) NT 1-600, com os tempos de meia vida de reação experimentais indicados.....	100
Figura 52. Ilustrações esquemáticas das estruturas de bandas de a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, b) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, c) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, d) TiO_2 , nos quais BC corresponde ao nível da banda de condução, BV ao nível da banda de valência e E_g ao <i>bandgap</i> . As representações não estão em escala.....	104
Figura 53. Densidade de estados para a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e b) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	104
Figura 54. Alinhamento de bandas da heterojunção a) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de NT 7 e b) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ de NT 5-600. A representação não se encontra em escala.....	105
Figura 55. Mecanismo envolvido nas reações de fotodegradação de a) NT 7-450 ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e b) NT 7-600 ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$).....	106
Figura 56. Mecanismo nas reações de fotodegradação de a) NT 1-300 ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e b) NT 1-600 (TiO_2 anatase na morfologia de nanobastões).....	107
Figura 57. Mecanismo de transferência de carga <i>Z-scheme</i> envolvido nas reações de fotodegradação nas heterojunções de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	110
Figura 58. Mecanismo de transferência de carga convencional para heterojunções do tipo II envolvido nas reações de fotodegradação para $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição, morfologia, e energia de <i>bandgap</i> de amostras de titanatos.....	31
Tabela 2. Reagentes usados no preparo dos pós e suas propriedades físico-químicas.....	38
Tabela 3. Amostras obtidas pelos diferentes procedimentos de síntese.....	39
Tabela 4. Parâmetros obtidos por MET das amostras NT 7, NT 7-600, NT 1 e NT 1-600....	48
Tabela 5. Valores de 2θ dos planos de e difratogramas padrões de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (H), $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (N) e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (N'), identificados para as amostras do grupo NT 7.....	53
Tabela 6. Valores de 2θ dos planos de e difratogramas padrões de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (H), $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (N), $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (N') e TiO_2 anatase (T), identificados para as amostras do grupo NT 5.....	56
Tabela 7. Valores de 2θ dos planos de e difratogramas padrões de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (H) e TiO_2 anatase (T), identificados para as amostras do grupo NT 1.....	57
Tabela 8. Resultados dos cálculos de concentração relativa das fases a partir dos difratogramas de NT 7, NT 5 e NT 1.....	58
Tabela 9. Posições das bandas observadas nos espectros Raman do grupo NT 7 e as respectivas atribuições a seus modos vibracionais.....	61
Tabela 10. Posições das bandas observadas nos espectros Raman do grupo NT 5 e as respectivas atribuições a seus modos vibracionais.....	63
Tabela 11. Posições das bandas observadas nos espectros Raman do grupo NT 1 e as respectivas atribuições a seus modos vibracionais.....	65
Tabela 12. Valores de <i>bandgap</i> e seus respectivos comprimento de ondas absorvidos pelas amostras do grupo NT 7.....	69
Tabela 13. Valores de <i>bandgap</i> e seus respectivos comprimento de ondas absorvidos pelas amostras do grupo NT 5.....	71
Tabela 14. Valores de <i>bandgap</i> indireto e direto, com seus respectivos comprimentos de onda absorvidos pelas amostras do grupo NT 1.....	73
Tabela 15. Contribuições dos comprimentos de ondas para os espectros de emissão de fotoluminescência do grupo NT 7 e defeitos aos quais são atribuídos.....	77
Tabela 16. Contribuições dos comprimentos de ondas para os espectros de emissão de fotoluminescência do grupo NT 5 e defeitos aos quais são atribuídos.....	80
Tabela 17. Contribuições dos comprimentos de ondas para os espectros de emissão de fotoluminescência do grupo NT 1 e defeitos aos quais são atribuídos.....	83

Tabela 18. % atômica dos elementos calculados para todas as amostras pelos espectros de XPS.....	89
Tabela 19. % de contribuição dos diferentes ambientes químicos do O.....	90
Tabela 20. % de contribuição dos diferentes ambientes químicos do Ti.....	91
Tabela 21. Resultados fotocatalíticos e parâmetros cinéticos das reações de fotodescoloração.....	99
Tabela 22. Valores de eletronegatividade de Mulliken.....	102
Tabela 23. Energias das bandas calculadas para as amostras.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC Banda de Condução

BE *Binding Energy* (Energia de Ligação)

BV Banda de Valência

CIF *CD Image Files*

DFT *Density Functional Theory*

DRX Difractometria de Raios X

EDS *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia)

EDTA Ácido Etilenodiamino Tetra-acético

Eq. Equação

FFT *Fast Fourier Transform* (Transformada Rápida de Fourier)

HAM Hidrotermal Assistida por Micro-ondas

HRTEM *High Resolution Transmission Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução)

ICSD *Inorganic Crystal Structure Database*

MBC Máximo da Banda de Condução

MBV Máximo da Banda de Valência

MET Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV-FEG Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

P25 Dióxido de Titânio 75% anatase 25% rutilo

PL *Photoluminescence Spectroscopy* (Espectroscopia de Fotoluminescência)

RhB Rodamina B

SC Semicondutor

UV Ultravioleta

Vis Visível

XPS *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X)

LISTA DE SÍMBOLOS

Å Ångström

°C Graus Celsius

E Energia

e⁻ Elétron

E_{BC} Energia da Banda de Condução

E_{BV} Energia da Banda de Valência

E_e Energia do Elétron Livre

E_f Energia de Fermi

E_g Energia de *Bandgap*

eV Elétron-volt

g Gramas

ΔG Variação de Energia Livre de Gibbs

GHz Giga-hertz

h Constante de Planck

h⁺ Buraco

M ou mol/L Molaridade ou Mol/Litro

mL Mililitros

nm Nanômetro

P Pressão

ΔS Variação de Entropia

T Temperatura

t_{1/2} Tempo de Meia-vida

ΔU Variação de Energia Interna

V_O Vacância de Oxigênio

V_O[•] Vacância de Oxigênio Monoionizada

V_O^{••} Vacância de Oxigênio Duplamente Ionizada

W Watts

ν Frequência

λ Comprimento de onda

χ Eletronegatividade

Σ Somatória

SUMÁRIO

1. Introdução	21
2. Fundamentação Científica	22
2.1 Fotocatálise Heterogênea.....	22
2.2 Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	25
2.3 Titanatos.....	29
2.4 Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas (HAM)	33
2.4.1 Mecanismo de Formação dos Nanotubos	35
3. Objetivos	37
3.2 Objetivo Geral.....	37
3.3 Objetivos Específicos	37
4. Materiais e Métodos.....	38
4.1 Materiais.....	38
4.2 Metodologia.....	38
4.2.1 Síntese das nanopartículas	38
4.2.2 Lavagens	39
4.2.3 Tratamento Térmico	39
4.2.4 Caracterização	40
5. Resultados e Discussão.....	42
5.2 Morfologia.....	42
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)	42
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	45
5.3 Composição (EDS).....	48
5.4 Estrutura Cristalina	51
5.4.1 Longo Alcance – Difractometria de Raios X (DRX)	51
5.4.2 Curto Alcance – Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	60

5.5	Características Ópticas e Eletrônicas	66
5.5.1	Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis	66
5.5.2	Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	73
5.5.3	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	84
5.6	Atividade Fotocatalítica.....	91
5.6.1	Testes com Sequestradores.....	100
5.6.2	Estrutura de Bandas	101
5.6.3	Mecanismo de Fotodegradação	106
5.7	Influência do pH e Temperatura	113
6.	Conclusão	115
	REFERÊNCIAS	116

1. Introdução

Nos últimos anos as pesquisas em materiais funcionais têm crescido devido ao aumento da demanda por tecnologias de dispositivos mais eficientes, reprodutivos, econômicos e ambientalmente corretos. Neste sentido, diversos estudos vêm sendo realizados para o desenvolvimento de materiais de óxidos nanométricos que apresentam propriedades versáteis que permitem aplicações ao meio ambiente, tal como, por exemplo, utilizando-os em aplicações fotocatalíticas. Nesse tipo de aplicação é possível degradar vários poluentes orgânicos^[1]. Essa possibilidade está relacionada à estrutura eletrônica, mecanismos de transporte dos portadores de carga, estados de defeito e características optoeletrônicas dos semicondutores, e assim permitem múltiplas propriedades aos materiais do tipo semicondutor^[2].

Nesse sentido, materiais do de dióxido de titânio (TiO_2) e também do tipo titanatos de sódio ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$, $0 \leq x \leq 2$) vêm apresentando destaque na aplicação fotocatalítica heterogênea visando a degradação de poluentes orgânicos de maneira eficiente e prática, com potencial de uso como etapa final do tratamento de efluentes aquáticos.

Essa dissertação está dividida em tópicos que abrangem a fundamentação científica, materiais e métodos e resultados e discussão. O primeiro tópico foi dividido de acordo com os conceitos básicos da fotocatalise heterogênea, características do dióxido de titânio (TiO_2) e dos titanatos, e do método de síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas (HAM), utilizada nesse trabalho. E segundo tópico foi dividido de acordo com os materiais utilizados, a metodologia de síntese, tratamentos e caracterizações das amostras obtidas. O último tópico está descrito de acordo com os resultados obtidos e as discussões geradas por eles, de acordo com a morfologia, estrutura cristalina (a longo e curto alcance), características ópticas e eletrônicas, e atividade fotocatalítica das amostras.

2. Fundamentação Científica

Este tópico será subdividido em fundamentos da fotocatalise heterogênea, do dióxido de titânio (TiO_2), dos titanatos e do método de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM).

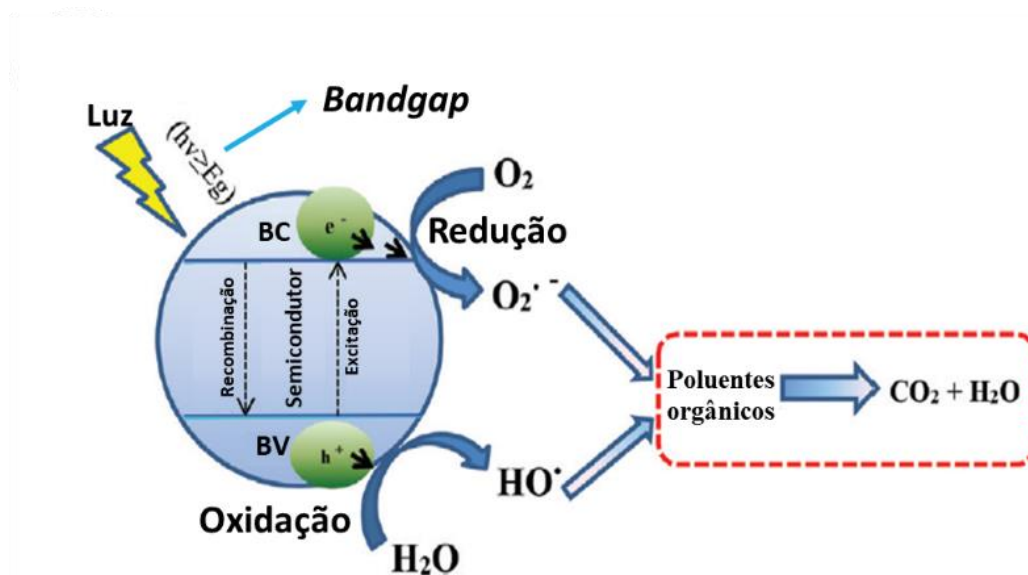
2.1 Fotocatálise Heterogênea

Uma das maiores preocupações e desafios atuais de políticas governamentais por todo o mundo trata sobre questões referentes à poluição ambiental. Com o aumento das restrições legislativas e regulamentações contra alguma prática industrial que seja nociva ao meio ambiente, tem se estudado muito maneiras de continuar promovendo o desenvolvimento socioeconômico de maneira que não se prejudique o meio ambiente. Muitas indústrias, como as químicas ou têxteis, ainda despejam toneladas de efluentes nos ambientes aquáticos, afetando gravemente esses ecossistemas^[3]. Os métodos mais comumente utilizados para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos envolvem várias técnicas físicas, processos químicos e biológicos. Porém, muitos compostos orgânicos, especialmente os que são tóxicos à saúde humana, não são removidos do meio aquático por estes métodos. Após a descoberta do processo de fotocatalise heterogênea como maneira de promover a quebra da molécula de água por Fujishima e Honda^[4] em 1972, pesquisadores despenderam esforços no estudo de semicondutores que poderiam ser utilizados como agentes na degradação de poluentes presentes na água, os chamados fotocatalisadores. Tal etapa é realizada após o tratamento convencional já conhecido.

Verifica-se que o mecanismo fotocatalítico ocorre por uma “ativação” do semicondutor por fótons ($h\nu$) da radiação eletromagnética, geralmente compreendido na região entre o ultravioleta (100 nm – 400 nm) e o visível (420 nm – 700 nm). Essa ativação do semicondutor ocorre quando a energia incidente dos fótons sobre o semicondutor for igual ou maior que a energia da banda proibida do semicondutor, conhecido na língua inglesa como *bandgap*. Por exemplo, um notável semicondutor utilizado em fotocatalise é o dióxido de titânio, TiO_2 . Esse *material* apresenta energia de *bandgap* de aproximadamente 3,2 eV^[4], dependendo de parâmetros da síntese. Assim faz-se necessário uma energia da radiação eletromagnética, E , de no mínimo esse valor para ativá-lo, isto é, uma radiação no comprimento de onda, λ , de 388 nm (esse valor vem da relação de Planck-Einstein que temos $E \cdot \lambda = 1240$ logo: $1240/3,2 =$

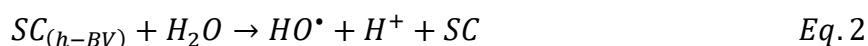
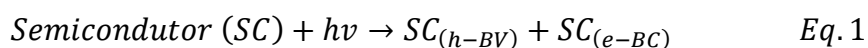
388 nm). Após o semiconductor ser ativado um elétron é excitado da banda de valência, BV, para a banda de condução, BC, do semiconductor gerando um par elétron/buraco abreviado como: par e^-/h^+ . o esquema da Figura 1 representa este processo.

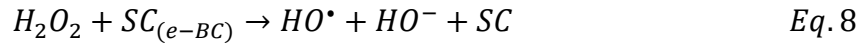
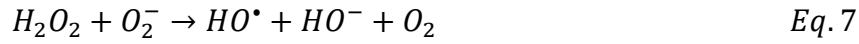
Figura 1. Esquema representativo do processo fotocatalítico em um semiconductor através das bandas de valência (BV) e de condução (BC), incluindo a geração de radicais e interações com poluentes orgânicos.



Fonte: Adaptado de Samsudin et al. (2015)^[4].

A geração do par e^-/h^+ e a permanência por tempo hábil desse par separados na superfície do semiconductor são parâmetros fundamentais para a eficiência do fotocatalisador. Esse tempo hábil é o tempo necessário para que o elétron fotogerado, e o próprio h^+ formado, possam oxidar a água gerando espécies reativas de oxigênio ($OH^{\bullet-}$, $OH^{\bullet}$, $O_2^{\bullet-}$). Os micropoluentes presentes na água são então oxidados de maneira direta, ao interagir diretamente com o par e^-/h^+ , ou indireta, ao reagir com as espécies reativas formadas. O ambiente extremamente reativo que é formado favorece o desencadeamento de uma série de reações que culminam na degradação das moléculas orgânicas, conforme as equações:





Todo o processo reacional fotocatalítico depende de vários fatores, como a concentração do fotocatalisador, o pH e temperatura do meio, a concentração O_2 na solução, a potência da fonte de radiação e outros parâmetros de trabalho da mesma, ou as características de superfície do fotocatalisador utilizado. Discute-se que o comportamento fotocatalítico por ser uma propriedade de superfície, isto é, todo o processo ocorre principalmente na interface entre a superfície da partícula e o meio aquático, isso implicaria que quanto maior for a área de superfície do material (partículas menores e porosas) maior será sua eficiência. No entanto, recentes investigações sobre as facetas das partículas dos semicondutores têm demonstrado que a atividade fotocatalítica não é somente dependente das propriedades de área superficial do catalisador, mas também da correlação da superfície do cristal externamente exposta, ou seja, do arranjo e construção da superfície atômica. Em suma, isso implica uma mudança na forma da partícula (na sua morfologia), e essa mudança tem direta relação com o método de síntese empregado^[5].

Em comparação com os processos oxidativos convencionais, que baseiam-se na oxidação dos contaminantes pela reação com oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2) e permanganato (MnO_4^-)^[6], a fotocatalise oferece algumas vantagens, como: i) a possibilidade de degradação e mineralização de compostos orgânicos e estáveis que não são facilmente degradados em outros processos, ii) o fato de ser um processo que ocorre a temperatura e pressão ambientes e iii) proporciona eliminação adequada dos resíduos. A fotocatalise combinada com outros métodos mais simples de degradação garante eficiência completa e simplicidade no processo.

O fotocatalisador considerado como ideal apresenta algumas características que garantem sua eficiência no processo, tais como: ser ativo sob luz UV, visível ou solar; ter estabilidade química e biológica, possuir um baixo custo e boa disponibilidade no ambiente. Um grande número de semicondutores vem sendo estudado para a

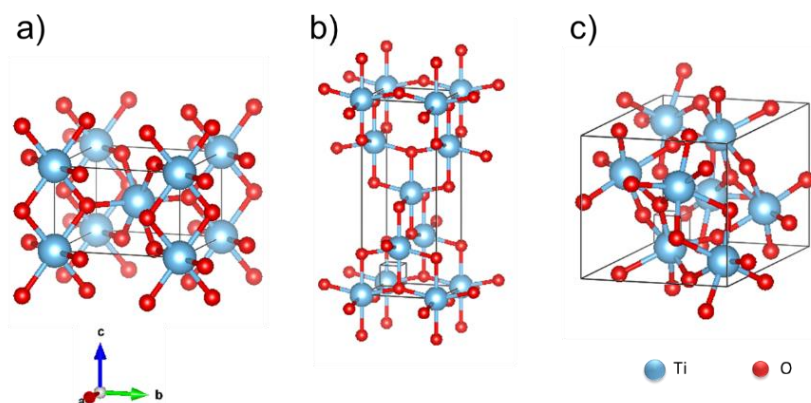
degradação de diferentes poluentes orgânicos, desde a descoberta da fotocatalise. Alguns exemplos dos materiais mais comumente estudados são: $\text{ZnO}^{[7]}$, $\text{WO}_3^{[8]}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3^{[9]}$, $\text{CdSe}^{[10,11]}$, $\text{SrTiO}_3^{[11]}$ e $\text{TiO}_2^{[4,8,12]}$, sendo este último o mais investigado e utilizado na área de fotocatalise.

2.2 Dióxido de Titânio (TiO_2)

Dentre os vários fotocatalisadores estudados, o TiO_2 é o mais amplamente utilizado em sistemas heterogêneos de fotocatalise pois atende vários dos requisitos descritos anteriormente para um fotocatalisador ideal. Geralmente, uma reação fotocatalisada pelo TiO_2 envolve muitos processos fundamentais, como a formação, separação, transporte, recombinação, aprisionamento e transferência, de portadores de carga, que precisam ser identificados e investigados. A compreensão de seus mecanismos fotocatalíticos é fundamental para o desenvolvimento de novos fotocatalisadores e para a caracterização de novos processos fotocatalíticos.

O TiO_2 se apresenta mais comumente em três fases cristalinas: rutilo, anatase e brookita. Todas estas fases são compostas de octaedros TiO_6 com diferentes distorções, como é possível observar na Figura 2. As características das ligações Ti – O desempenham papéis fundamentais nas diferentes propriedades estruturais e eletrônicas de cada fase. A fase rutilo é a mais estável em bulk, enquanto as outras duas são metaestáveis, que em altas temperaturas podem se transformar irreversivelmente na fase rutilo, dependendo do tratamento que recebem^[13].

Figura 2. Estruturas cristalinas do TiO_2 nas fases **a)** rutilo, **b)** anatase e **c)** brookita.

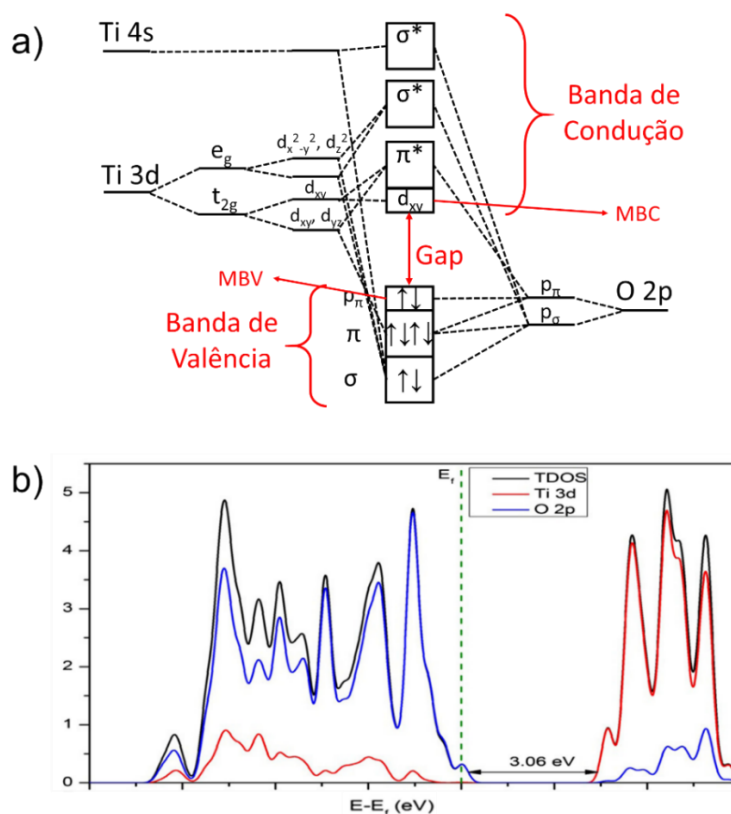


Fonte: Produzido a partir do programa Vesta com os CIFs das fases obtidas na base de dados ICSD, com os códigos 9161, 9852 e 36408, respectivamente.

Baseando-se nas diferentes características de suas fases cristalinas, estas vêm sendo utilizadas em diferentes campos. As mais estudadas e utilizadas em aplicações fotocatalíticas são a rutilo e a anatase, que são aplicadas em reações de conversão de energia solar (como na separação da água, degradação de resíduos industriais e conversão de biomassa)^[14]. A fase anatase, embora seja termodinamicamente menos estável, tem estabilidade quando em escala nano devido a sua menor energia de superfície, e é a mais utilizada para fins fotocatalíticos. Quando comparada à fase rutilo apresenta *bandgap* maior, sendo 3,20 eV para anatase e 3,02 eV para rutilo, o que lhe confere maior capacidade fotorreativa. Além disso, ao comparar a fase anatase nanocristalina com a fase rutilo nanocristalina, observa-se que a primeira possui maior área superficial e maior concentração de vacâncias de oxigênio, o que aumenta a eficiência de separação de cargas^[12].

No geral, as bandas de condução e de valência do TiO₂ anatase consistem nos estados de Ti 3d e O 2p, sendo que os orbitais ocupados correspondem a banda de valência e os desocupados a banda de condução, como demonstrado no diagrama orbital molecular na Figura 3. Na estrutura eletrônica do TiO₂ anatase, o estado de maior energia ocupado, que consiste no chamado Máximo da Banda de Valência (MBV) é formado pelos orbitais 2p do O, enquanto que os estados de menor energia desocupado, chamado de Mínimo da Banda de Condução (MBC) consiste nos estados 3d do Ti ^[15]. A Figura 3a representa o diagrama correspondente a teoria do orbital molecular da ligação Ti–O, no qual nas laterais das imagens estão os orbitais atômicos e ao centro os orbitais moleculares com seus respectivos níveis de energia. A Figura 3b é uma representação da densidade de estados do MBV e MBC do semicondutor TiO₂, o qual de forma semelhante demonstra a maior densidade dos orbitais 2p do O no MBV e do 3d do Ti no MBC.

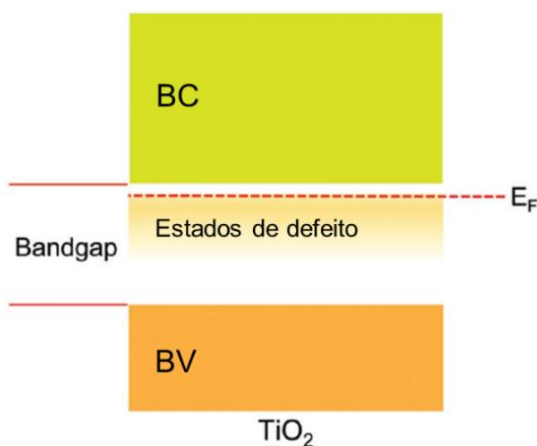
Figura 3. a) Diagrama orbital molecular da ligação Ti – O, com indicação das bandas de condução e de valência e os estados de Máximo da Banda de Valência (MBV) e Máximo da Banda do Condução (MBC); **b)** representação da densidade de estados do MBV e MBC resultante de simulação computacional por DFT feita por Chen et al. (2018)^[16].



Fonte: b) Adaptado de Chen et al. (2018)^[16].

O valor do *gap* energético, indicado na Figura 3, e a posição das bandas determinam as propriedades de absorção de luz e a capacidade de redução/oxidação do TiO₂. Outras propriedades que também podem afetar a eficiência fotocatalítica incluem a presença de defeitos, como vacâncias de oxigênio, e clusters de íons dopantes – no qual esse último são íons dopantes inseridos na matriz cristalina que distorcem as ligações químicas a fim de se “acomodarem” na estrutura^[17,18]. Esses fatores introduzem novos níveis de estado eletrônico no *gap* do material, e por isso são chamados de estados de defeito, como ilustrado pela Figura 4. A posição desses defeitos de estado no *gap* energético é afetada pela fase e estrutura de superfície do TiO₂. Por exemplo, Guo et al. (2019)^[12], e outros^[19] registraram que estados de defeitos da fase rutilo do TiO₂ são localizados em $\approx 0,8-1,0$ eV abaixo da borda da banda de condução, enquanto estados de defeitos da fase anatase do TiO₂ foram localizados $\approx 0,4-1,1$ eV abaixo da banda de condução.

Figura 4. Diagrama esquemático da estrutura eletrônica do TiO_2 , onde BC corresponde a Banda de Condução, BV corresponde a Banda de Valência e E_f o Nível de Fermi.



Fonte: Adaptado de Guo et al. (2019)^[12].

O processo fotocatalisado pelo TiO_2 tem múltiplas etapas, que se inicia com a absorção do fóton por um elétron da superfície ou do bulk do TiO_2 . Quando o fóton absorvido possui energia maior do que a energia de *bandgap* do material, os elétrons que preenchem a banda de valência são excitados para a banda de condução, formando os buracos na banda de valência.

Após a separação do par e^-/h^+ criado, estas espécies portadoras de cargas migram para a superfície do material, onde ocorrem as reações de redução/oxidação. Durante o processo de migração, a maioria dos elétrons e buracos se recombinam e a energia desses portadores de carga é convertida em energia vibracional de átomos de rede ou em fótons. De acordo com Hoffmann et al. (1995)^[20], cerca de 90% dos pares e^-/h^+ fotogerados recombinam rapidamente após sua separação e portanto, apenas cerca de 10% dessas espécies ficam disponíveis o suficiente para atuar no processo de fotocatalise. Dessa forma, um dos alvos de estudos dessa área têm sido em aumentar a eficiência da separação das cargas geradas. Uma das formas utilizadas para tal efeito incluem a mudança na morfologia das partículas para a morfologia unidimensional: nanotubos. Esse tipo de morfologia possibilita o eficiente transporte das espécies portadoras de carga ao longo do eixo axial da nanopartícula, o que aumenta o tempo de vida de tais espécies^[21].

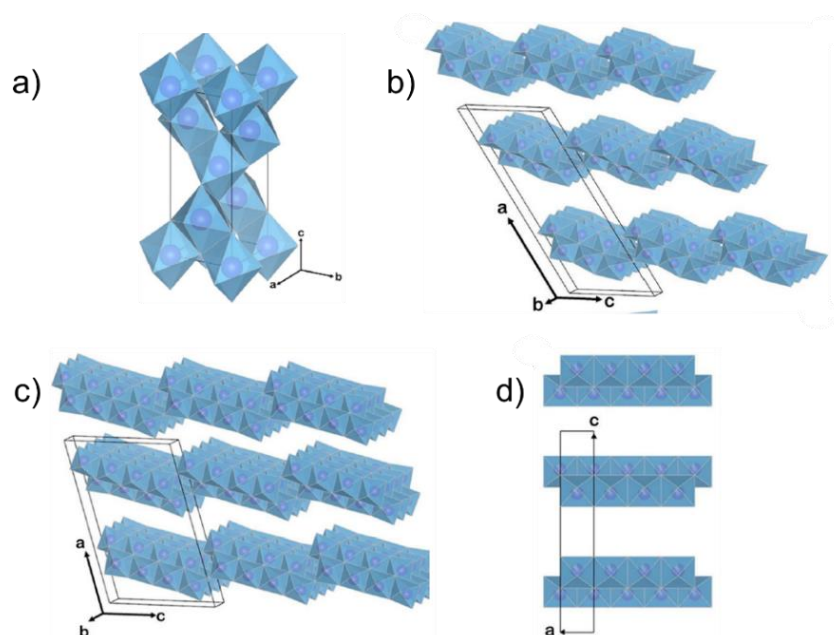
Outra maneira que é utilizada para se obter maior efeito de separação das espécies carregadas é a construção de heterojunções, que também introduz diferentes estados energéticos no *bandgap* do material. Esse efeito também ocorre

quando há maior criação de defeitos, por exemplo, através da inserção de um dopante na rede cristalina. Assim, é observado que o melhoramento de suas propriedades vem se fazendo cada vez mais necessário para atender a alta demanda tecnológica atual. Seguindo essa necessidade, a investigação de classes de materiais derivadas do TiO_2 vem ganhando cada vez mais importância, como exemplo tem-se os vários tipos de titanatos: SrTiO_3 ^[11,22], BaTiO_3 ^[23], CaTiO_3 ^[24], $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[25] e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[26].

2.3 Titanatos

Titanatos nanoestruturados correspondem a uma classe de nanoestruturas derivadas do TiO_2 . Seu diferencial está em sua estrutura em camadas, que lhes confere propriedades importantes, e que vem sendo estudada nos últimos anos, desde que foi reportada por Kasuga et al. (1998)^[27,28]. Tendo como fórmula geral $\text{M}_x\text{Ti}_y\text{O}_{(x/2)+2y} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{etc.}$), esses materiais apresentam semelhanças estruturais com o TiO_2 , já que também são compostos de unidades octaédricas de TiO_6 conectadas pelos vértices e arestas compartilhados, como mostrado nas Figuras 5a e 5b.

Figura 5. Estrutura cristalina com destaque para as unidades octaédricas de TiO_6 do **a)** TiO_2 anatase, **b)** $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ monoclinico, **c)** $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ monoclinico e **d)** $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ortorrômbico.



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2015)^[29].

A estrutura em camadas dos titanatos lhes confere algumas características próprias e vantagens nas aplicações catalíticas, como elevada capacidade de troca iônica, difusão e intercalação iônicas rápidas e alta densidade de carga superficial. As camadas contendo formas bidimensionais carregadas negativamente são separadas por cátions e moléculas no espaço entre as camadas^[29]. Outro ponto de interesse com relação aos titanatos inclui a considerável capacidade de conversão em TiO_2 , o que possibilita que o TiO_2 formado adquira a morfologia do titanato utilizado como intermediário. Além disso, a estrutura “aberta” dos titanatos facilita os processos de dopagens uniformes do material quando comparada a estrutura compacta do TiO_2 , pois nesta última é muito mais dificultada a entrada do átomo ou íon dopante no bulk do material.

Baseando-se na simetria cristalina, esses materiais podem ser divididos em duas subclasses: monoclinica e ortorrômbica. A fase monoclinica é composta de camadas de unidades octaédricas de TiO_6 estruturadas em “zigue e zague”, sendo que as estequiometrias estão relacionadas ao número de unidades de TiO_6 que compõem a estrutura. Essa correlação pode ser observada pelas estruturas representadas nas Figuras 5b e 5c do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, respectivamente. A natureza dessa fase cristalina também pode ser influenciada pelo tamanho e quantidade dos outros cátions presentes, com relação ao Ti^{4+} central. Quando não há cátions suficientes para suportar o espaçamento entre as camadas, elas acabam se unindo por compartilhamento dos vértices do octaedro^[29]. Já a fase cristalina ortorrômbica, que pode ser visualizada na Figura 5d, possui estrutura composta por um número infinito de octaedros de TiO_6 , já que suas camadas são retas e contínuas.

Para aplicações fotocatalíticas, o mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos é semelhante ao do TiO_2 , anteriormente detalhado. Porém ainda existem muitas incertezas sobre as propriedades fotocatalíticas desses materiais, registradas na literatura. Alguns trabalhos indicaram que a atividade fotocatalítica de nanomateriais de titanatos não é tão boa quanto o catalisador padrão P25, ao serem testados para a oxidação de NH_3 ^[30] e compostos orgânicos em suspensões aquosas^[31,32]. A causa apontada para esse comportamento inclui a presença de do sódio incorporadas na estrutura das nanopartículas e a baixa cristalinidade das mesmas.

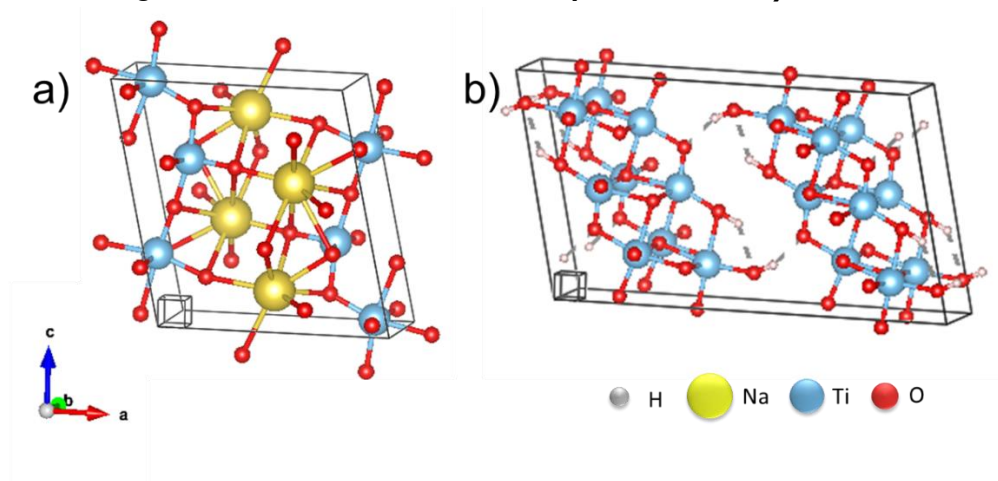
No entanto, Iani et al. (2021)^[33] demonstraram que nanoestruturas de titanatos de sódio e hidrogenotitanato unidimensionais, ou seja, na morfologia de nanotubos, apresentam alto desempenho fotocatalítico, devido à diferentes características como: maior exposição de planos cristalinos com menor energia de *bandgap*; ativação do semicondutor sob luz visível; vacâncias de oxigênio com tipos de defeitos específicos; o que acarreta em menor recombinação de cargas (e^-/h^+). Tais características contribuem para um maior tempo de vida dos sítios ativos na fotoatividade do material e conseqüentemente aumentam a atividade fotocatalítica. Demonstra-se na literatura que os materiais de dióxido de titânio (TiO_2) ou titanatos ($Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$, $0 \leq x \leq 2$), como os obtidos no trabalho citado, apresentam diferentes valores de energia de *bandgap*^[33,34]. A variação no valor dessa energia deve-se a fatores como: a composição, o grau de cristalinidade, o tamanho, a forma e os defeitos presentes na partícula. Um exemplo de material que apresenta morfologia similar (nanotubos) e que por alteração de sua composição resultou em alteração da energia de *bandgap* são os titanatos supracitados ($Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$, $0 \leq x \leq 2$). Conforme se verifica na Tabela 1 os materiais sintetizados, chamados por NT-H₂O e NT-HCl, apresentaram a coexistência de duas composições ($Na_2Ti_3O_7$ e $H_2Ti_3O_7$) e é observado que ao reduzir em aproximadamente 20% a concentração de $Na_2Ti_3O_7$ no material da amostra NT-HCl comparado à amostra NT-H₂O, e conseqüente aumento da fase de $H_2Ti_3O_7$, proporcionou a redução em ~ 0,50 eV a energia de *bandgap* (amostra NT-HCl)^[33]. A alteração da composição nas amostras com conseqüente implicações da alteração do valor da energia de *bandgap* deve-se à metodologia de síntese empregada entre as diferentes amostras. As estruturas cristalinas dessas duas fases são ilustradas nas Figuras 6a e 6b para as fases $Na_2Ti_3O_7$ e $H_2Ti_3O_7$, respectivamente.

Tabela 1. Composição, morfologia, e energia de *bandgap* de amostras de titanatos.

Amostra	Concentração relativa da fase $Na_2Ti_3O_7$	Concentração relativa da fase $H_2Ti_3O_7$	Morfologia	Energia de <i>bandgap</i> (eV)
NT-H ₂ O	71%	29%	Nanotubos	3,38
NT-HCl	49%	51%	Nanotubos	2,93

Fonte: Retirado de Iani et al. (2021)^[33].

Figura 6. Estruturas dos titanatos **a)** $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e **b)** $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.



Fonte: Produzido a partir do programa Vesta com os CIFs das fases obtidas na base de dados ICSD, com os códigos 15463 e 237518, respectivamente.

A forma e o tamanho das nanopartículas de titanatos são afetadas pelas condições experimentais em que são obtidos, como o método de síntese utilizado e sua duração, a temperatura a que é submetido ou o precursor utilizado. Variando parâmetros como esses, é possível se obter diversos tipos de titanatos com diversas aplicações. Entre os métodos de síntese mais comumente utilizados estão o método de reação no estado sólido, a reação hidrotérmica, a fragmentação eletroquímica ou a oxidação em alta temperatura. Todos eles seguem alguns critérios, como: utilizam um precursor de titânio (sais ou óxidos); ocorrem em um ambiente alcalino; e proporcionam uma diminuição da energia livre para a reação ocorrer.

Dependendo dos parâmetros utilizados no procedimento de síntese surgem diferentes defeitos na estrutura cristalina. Podem ser formadas vacâncias de oxigênio, que são importantes no mecanismo de condução eletrônica dos semicondutores, já que podem ser responsáveis por dificultar que os elétrons, excitados à banda de condução, se recombinem com o buraco na banda de valência^[35,36] ao funcionar como degraus que estes elétrons devem percorrer na estrutura de bandas a fim de voltar para o estado fundamental. Tais defeitos levam à formação de níveis intermediários no *bandgap*, resultando uma distribuição não homogênea de cargas que permitem o aprisionamento de elétrons e reduzem a energia de *bandgap*^[37,38].

2.4 Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas (HAM)

O método da síntese hidrotermal, vastamente citado e utilizado atualmente, foi reportado na literatura pela primeira vez por Kasuga et al. (1998)^[27,28]. Neste processo, para a obtenção dos titanatos, o TiO_2 disperso em uma suspensão altamente alcalina de NaOH é submetido a relativa baixa temperatura (100 °C – 200 °C) e pressão. Em comparação com outros métodos de síntese, é um procedimento que apresenta algumas vantagens, como possuir a capacidade de total conversão dos precursores utilizados nos titanatos em uma única etapa, que não envolve temperaturas excessivamente altas. Dessa forma, reduz os custos do processo. Neste método, são vários os parâmetros que podem influenciar no crescimento, organização e forma (morfologia) das nanopartículas, como o solvente, pH, concentração, temperatura, tempo, e reagentes direcionadores de crescimento.

Quando a síntese hidrotermal é realizada acoplada à radiação micro-ondas, sendo chamada por: Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas (HAM), torna-se mais vantajosa, pois se diminui o tempo de reação, de horas na síntese convencional para cerca de 1-180 minutos^[39,40], na assistida por micro-ondas. Melhorando assim a relação custo-efetividade do processamento e permitindo estudar a cinética de crescimento da partícula.

A mudança na temperatura ou pressão de obtenção das diferentes amostras através deste método configura uma variação da energia interna, ΔU , do sistema. No entanto, conforme a temperatura, T , de síntese (ou o volume de suspensão para alteração da pressão) for diferente, resultará em alteração da proporção de fase vapor formada dentro do recipiente. Logo para cada síntese, com as variações termodinâmicas existentes da T , p e ΔU , estará diretamente associado aos processos de nucleação, crescimento e transformação de fase da energia livre, ΔG , do sistema, de acordo com a Equação 9:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Eq. 9}$$

Portanto, resumidamente, a cristalização da partícula será formada através de fases metaestáveis até alcançar a fase mais estável termodinamicamente (ΔG durante a síntese). Como são empregados T e p distintos, no exemplo citado anteriormente, se obtém então cristalinidades distintas com possibilidade de crescimento de diferentes morfologias já que as diferenças de energia de superfícies das faces são

influenciadas pelo ambiente do sistema^[41]. De acordo com a regra de Ostwald^[42], a fase de nucleação inicial, que é a que define a morfologia, é aquela com a menor energia livre, relacionando a estabilidade das fases metaestáveis até se alcançar a espécie mais estável.

Se realizada com potência suficiente, a síntese HAM pode desempenhar um importante papel, ao induzir com facilidade a “descamação” de nanofolhas do material de partida, que, conseqüentemente são enroladas em nanotubos mais longos ou outras morfologias. Afeta também, a cinética de formação das diferentes fases de titanatos, o que altera a composição dessas fases. No caso dos titanatos de sódio ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$, $0 \leq x \leq 2$), o pH utilizado para a etapa de lavagem das nanopartículas após a síntese no micro-ondas influencia diretamente na estequiometria do material, alterando a concentração de íons Na^+ e H^+ presentes na estrutura.

Para a obtenção, por exemplo, da morfologia de nanotubos de titanato, os parâmetros de síntese com o estudo das variáveis de temperatura, pressão e tempo de síntese encontram-se bem definidas na literatura^[43,44]. Suetake et al. (2008)^[35] e Hu et al. (2009)^[36] observaram alterações estruturais e morfológicas nos materiais sintetizados ao submetê-los a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. Além disso, como estudos mostram que a acidez do meio influencia diretamente na composição do titanato, Sandoval et al. (2017)^[25] demonstraram que quanto menor o pH, menor será a concentração de Na^+ no retículo cristalino do titanato, devido a um processo de substituição do Na^+ por H^+ . Portanto, observa-se que ao passo que a obtenção da morfologia é bem definida na literatura, a composição é sensível à metodologia utilizada.

Dentre os mais recentes e relevantes estudos que trazem informações sobre os materiais de titanato de sódio em aplicações fotocatalíticas, além do trabalho de Iani et al. (2021)^[33] citado acima, Gusmão et al. (2019)^[45] obtiveram 88,36% de degradação do corante aniônico “*remazol blue*” em 2h utilizando as nanoestruturas unidimensionais de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ produzidas pelos autores sob condições variadas de temperatura e tempo de síntese em micro-ondas e pH de lavagem entre 10 e 11. Já Nguyen e Bai (2015)^[46] estudaram o efeito do pH de lavagem das nanopartículas obtidas por síntese hidrotermal durante 24h na eficiência fotocatalítica na oxidação de NO_x em soluções aquosas e obtiveram 93% de remoção em 4h, resultado esse que não supera a eficiência do P25 para esse tipo de fotodegradação. Shi et al. (2014)^[47]

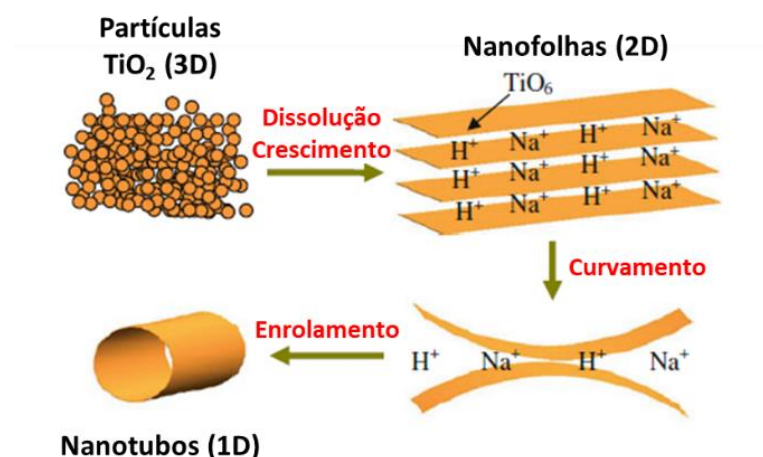
estudaram a estabilidade térmica das nanopartículas de titanato de sódio também obtidas por síntese hidrotermal durante 24h e como as temperaturas de calcinação influenciam na atividade de fotodegradação do corante aniônico alaranjado de metila e obtiveram como melhor resultado 80% de degradação 3h.

2.4.1 Mecanismo de Formação dos Nanotubos

Há na literatura alguns estudos relacionados ao mecanismo de formação dos nanotubos de titanato de sódio em soluções básicas, envolvendo a reação entre o TiO_2 e íons hidróxidos de uma solução de NaOH . No entanto, tal mecanismo e os detalhes da transformação morfológica ainda é um tópico que apresenta várias divergências entre estes estudos. Liu et al. (2012)^[48] propõe que nesse processo, íons Ti^{4+} são liberados da estrutura precursora, e a concentração das espécies TiO_3^{2-} , $\text{TiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ e $\text{Ti}_n\text{O}_{2n+m}^{2m-}$ cresce proporcionalmente sob alta temperatura e pressão. Lâminas compostas por octaedros de TiO_6 são formadas, que compartilham as arestas uns com os outros. Enquanto isso, algumas ligações Ti-O-Ti são quebradas e formam-se ligações Ti-O-Na com os íons Na^+ presentes no meio, de forma que se inicia a nucleação de titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) na borda de partículas não dissolvidas, crescendo em estruturas lamelares.

O titanato de sódio formado possui uma interação forte dos íons Na^+ inseridos na rede com os octaedros de TiO_6 da estrutura anatase. Nanofolhas são formadas com estes octaedros, contendo os íons Na^+ e H^+ intercalando as camadas. Conforme o andamento da síntese, a concentração desses íons aumenta entre as camadas e torna esta estrutura lamelar instável, favorecendo o “enrolamento” da estrutura e a formação de nanotubos. O processo descrito encontra-se representado na Figura 7, que evidencia a transição entre sistemas tridimensional, bidimensional e unidimensional.

Figura 7. Mecanismo de formação dos nanotubos de titanato de sódio segundo Liu et al. (2012)^[48].



Fonte: Adaptado de Liu et al. (2012)^[48].

De qualquer forma, sabe-se que os nanotubos podem ser formados pela ação de rolagem e dobra das nanofolhas. No entanto, a força que causa essa curvatura é proposta de maneiras diferentes por alguns grupos. Zhang et al (2003)^[49] postulam que o ambiente químico assimétrico causado pela presença dos íons H^+ ou Na^+ , em altas concentrações, resulta na curvatura das nanofolhas, por conta do excesso de energia livre de superfície que possuem nestas condições.

Já para Bavykin et al.(2004)^[50], a flexão das nanocamadas se dá pelas tensões mecânicas resultantes do processo de dissolução/cristalização destas nanofolhas. A cristalização espontânea e o rápido crescimento das camadas podem resultar em várias larguras de camadas, ou seja, o crescimento não é uniforme. Desta maneira, o grupo pressupõe que a tendência de liberação do excesso de energia de superfície, que tem sua origem na heterogeneidade de tamanho das camadas, conduz o movimento de curvamento e enrolamento, resultando na formação dos nanotubos.

Em vista disso, considerando as variações sintáticas apresentadas e os resultados de aplicação fotocatalítica dos materiais resultantes, o presente estudo procurou investigar as características estruturais, eletrônicas e ópticas desses materiais. Tais propriedades são correlacionadas à influência da acidez do meio e do tratamento térmico no procedimento de síntese. Conciliando os resultados já obtidos em pesquisas anteriores encontradas na literatura foi possível otimizá-los com relação a síntese dos materiais, a redução do tempo de fotodegradação de corantes cationicos, contribuindo para os estudos científicos nessas áreas de aplicação.

3. Objetivos

Este trabalho teve como objetivos geral e específicos:

3.2 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo consiste em estabelecer uma relação entre a concentração de Na^+ e H^+ , do titanato de sódio ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$, $0 \leq x \leq 2$) com a estrutura cristalina e a morfologia da partícula (nanotubos). A variação composicional, estrutural e morfológica foi correlacionada com suas propriedades fotocatalíticas.

3.3 Objetivos Específicos

- Avaliar a composição das partículas de titanatos de sódio por meio da variação do pH da solução pós-síntese;
- Submeter as partículas obtidas a diferentes condições de tratamento térmico a fim de avaliar o rearranjo estrutural em função da temperatura;
- Relacionar as características estruturais, eletrônicas, ópticas, e morfológica dos materiais com as propriedades fotocatalíticas.

4. Materiais e Métodos

A seguir serão listados os materiais e a metodologia empregada nesse trabalho.

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados seguem listados na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes usados no preparo dos pós e suas propriedades físico-químicas.

Reagente	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Pureza (%)	Marca	Código
TiO ₂	79,86	98,0	Vetec	267
NaOH	40,00	97,0	Neon	03566
HCl	36,46	97,0	Hexis	QHA-004
Rodamina-B	479,00	-	Synth	R1002.01.AD
H ₂ O deionizada	18,01	-	-	-
Isopropanol	60,10	70,0	Synth	A1121.08.BJ
p-benzoquinona	108,09	99,0	Neon	03479
EDTA	372,24	99,0	Synth	E2005.01.AH

4.2 Metodologia

4.2.1 Síntese das nanopartículas

Para a obtenção dos nanotubos de titanato de sódio ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$, $0 \leq x \leq 2$) foi utilizado o método de síntese HAM. O procedimento, já desenvolvido em outras pesquisas do grupo^[38], seguiu as etapas de formação de uma suspensão com 0,4286 g de TiO₂ comercial disperso em 50 mL de solução aquosa de NaOH 10 M^[27,43], que foi transferida para um copo de teflon (XP-1500), e submetida ao tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas em digestor micro-ondas da marca CEM-Corp, modelo MARS-5. O equipamento trabalhou em frequência de 2,45 GHz e potência de 450 W, e a temperatura de síntese foi fixada em 180°C e o tempo de 1 hora. Esta foi a Etapa 1 da metodologia adotada.

4.2.2 Lavagens

Na Etapa 2 da metodologia, as partículas obtidas foram divididas em 3 grupos que sofreram diferentes processos de lavagem. As lavagens foram feitas visando obter diferentes valores de pH durante a lavagem, o que resultara em diferentes composições de Na e H nas amostras, como segue a descrição: **1)** lavagem com água destilada (até pH = 7), **2)** lavagem com solução de HCl 10 e 1 M (até pH = 5), e **3)** lavagem com solução de HCl 10 M (até pH = 1). Os procedimentos **2)** e **3)** incluíram agitação durante 1h após o alcance o pH desejado.

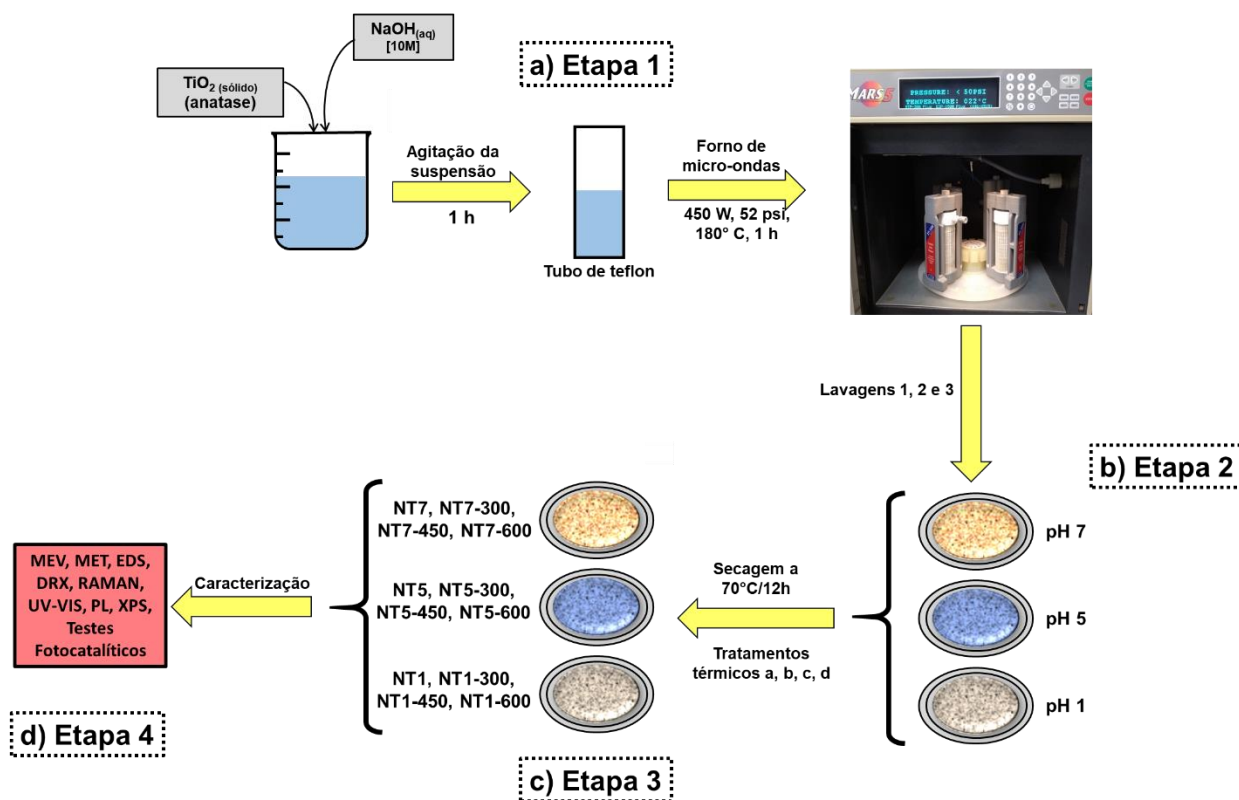
4.2.3 Tratamento Térmico

Os grupos obtidos das diferentes lavagens realizadas na etapa anterior, foram divididos em 4 grupos de diferentes tratamentos térmicos, nesta Etapa 3: **a)** sem tratamento, **b)** 300°C/2h, **c)** 450°C/2h, e **d)** 600°C/2h. Todos com rampa de aquecimento de 5°C/min. As amostras obtidas ao final destes procedimentos encontram-se listadas e nomeadas na Tabela 3, de acordo com os pHs de lavagem e as temperaturas aos quais foram submetidas. O esquema da Figura 8 ilustra todas as etapas da metodologia adotada e descrita.

Tabela 3. Amostras obtidas pelos diferentes procedimentos de síntese.

	1) pH = 7	2) pH = 5	3) pH = 1
a) Sem tratamento	NT 7	NT 5	NT 1
b) T = 300°C	NT 7-300	NT 5-300	NT 1-300
c) T = 450°C.	NT 7-450	NT 5-450	NT 1-450
d) T = 600°C	NT 7-600	NT 5-600	NT 1-600

Figura 8. Esquema ilustrativo das etapas da metodologia adotada, incluindo a **a)** Etapa 1 (síntese HAM), **b)** Etapa 2 (lavagens), **c)** Etapa 3 (tratamento térmico) e **d)** Etapa 4 (caracterização).



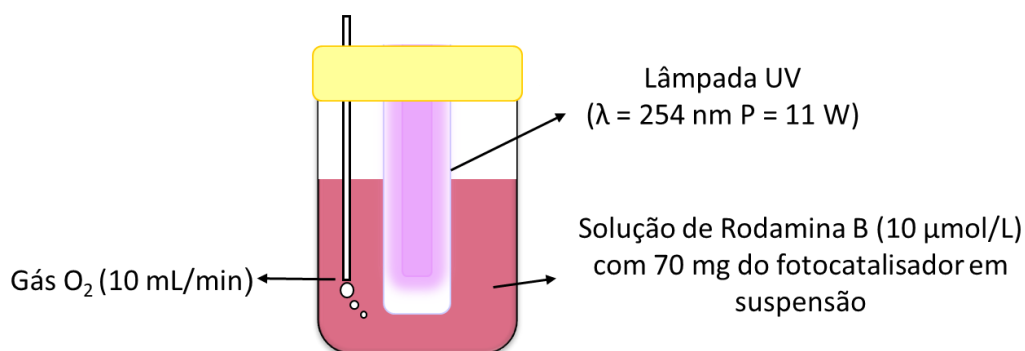
4.2.4 Caracterização

A última etapa da metodologia adotada, Etapa 4, consistiu na caracterização das amostras obtidas, avaliação e discussão dos resultados, através de técnicas que elucidaram o nível atômico das estruturas obtidas, os defeitos criados e as tensões existentes e que permitiram compreender o mecanismo de formação das estruturas obtidas. Para completo esclarecimento dos fenômenos, foram realizadas as seguintes análises:

- Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG), que permitiu a obtenção de imagens de alta resolução da superfície das amostras, possibilitando a verificação da morfologia das partículas;
- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), que permitiu identificar os planos cristalinos dos contornos de grãos, e possibilitando o entendimento das tensões, defeitos e possível formação de fases intermediárias presentes nas partículas. As imagens obtidas foram tratadas matematicamente por FFT através do software *GMS-3 Gatan Microscopy Suite*;

- Microanálises por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura que permitiram identificar os elementos químicos presentes no material;
- Difratometria de Raios X (DRX), o qual por meio dessa técnica foi realizada a análise para verificação do grau de ordem e desordem da estrutura cristalina a longo alcance, bem como a identificação das fases cristalinas presentes;
- Espectroscopia de Espalhamento Raman, que foi utilizada para determinar os modos vibracionais e obter informação a curto alcance das estruturas;
- Análises de superfície foram realizadas por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS), que permitiu a análise qualitativa sobre a identificação dos elementos e estados de oxidação, e quantitativa da composição desses elementos;
- Caracterizações fotônicas analisadas por refletância difusa na região do UV-Vis, permitindo obter o *bandgap* óptico, e por espectroscopia de fotoluminescência que possibilitou a exploração das transições eletrônicas e a investigação a natureza dos defeitos dentro dos materiais;
- Os testes fotocatalíticos foram realizados em um fotorreator mantido a temperatura constante de 28 °C, sob borbulhamento de oxigênio ($10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e irradiação de luz UV-A oriunda de uma lâmpada Osram®. Para os testes são utilizadas solução de Rodamina B com concentração de $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ com 70 mg do catalisador em suspensão. O fotorreator utilizado encontra-se ilustrado na Figura 9. Testes com sequestradores de espécies reativas foram feitos com: 0,26 g de EDTA; 10,7 mL de isopropanol e 0,075 g de p-benzoquinona.

Figura 9. Ilustração esquemática do fotorreator utilizado para a realização dos testes fotocatalíticos.



5. Resultados e Discussão

Neste tópico serão abordados os resultados obtidos pelas caracterizações das amostras resultantes da metodologia de síntese utilizada, bem como as discussões levantadas acerca de sua morfologia, composição, estrutura cristalina, características ópticas e eletrônicas, e atividade fotocatalítica.

5.2 Morfologia

A morfologia das nanopartículas foi avaliada pelos métodos de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão, que serão apresentadas e discutidas a seguir.

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

A morfologia do precursor e das nanopartículas obtidas, analisadas por MEV-FEG, estão ilustradas nas Figuras 10 a 13. A Figura 10 ilustra a forma das partículas precursoras, o TiO_2 comercial. Observa-se para as partículas a forma esférica e tamanho entre 50 e 120 nm. Na Figura 11 encontram-se as imagens das amostras do grupo NT 7 (lavadas à pH 7 e tratadas termicamente à diferentes temperaturas). Observa-se que os materiais deixaram de ter a morfologia esférica apresentada pelo TiO_2 comercial usado como precursor na síntese (Figura 10), e, através do método de síntese HAM à $180^\circ\text{C}/1\text{h}$, passaram a apresentar morfologias em forma de bastões, com diâmetro de aproximadamente 15 nm. Essa morfologia será confirmada, nos próximos tópicos, como tubular pelas imagens obtidas por MET. Não são encontradas grandes variações de forma ou tamanho das partículas conforme é variada a temperatura de tratamento térmico.

Figura 10. Imagem de MEV-FEG do TiO_2 comercial de fase anatase.

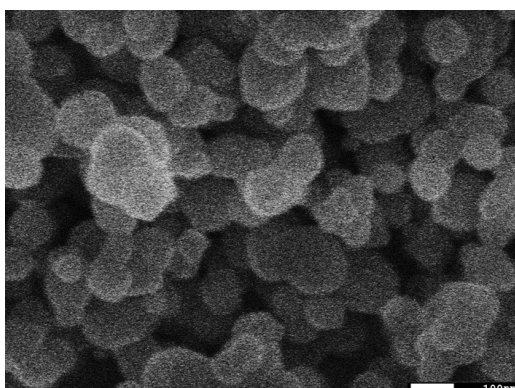
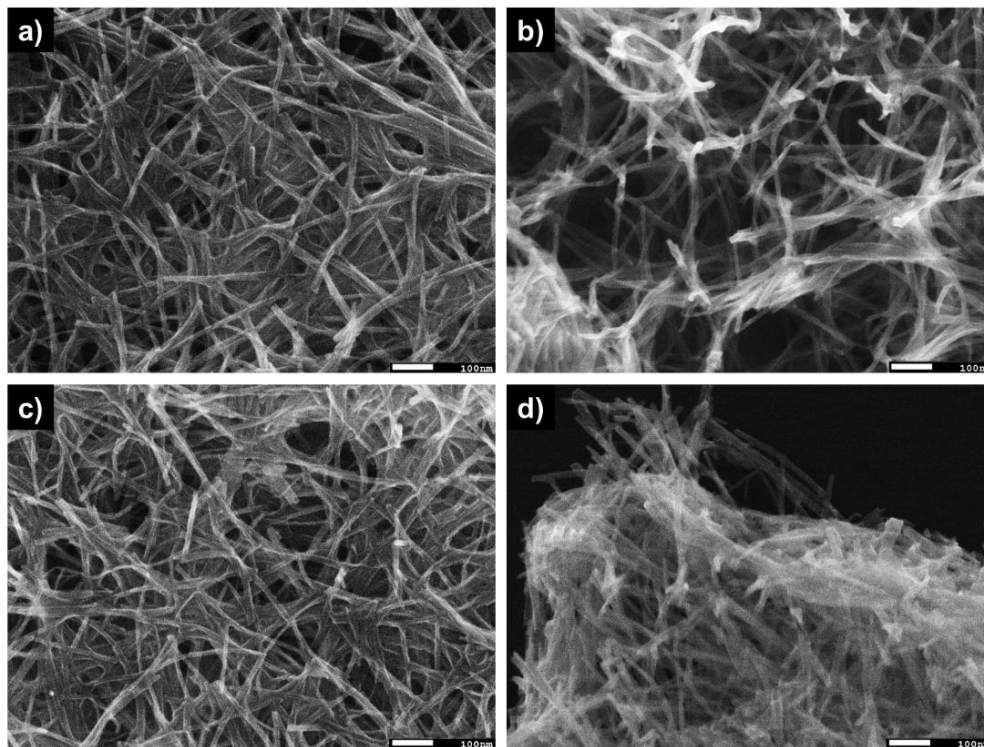
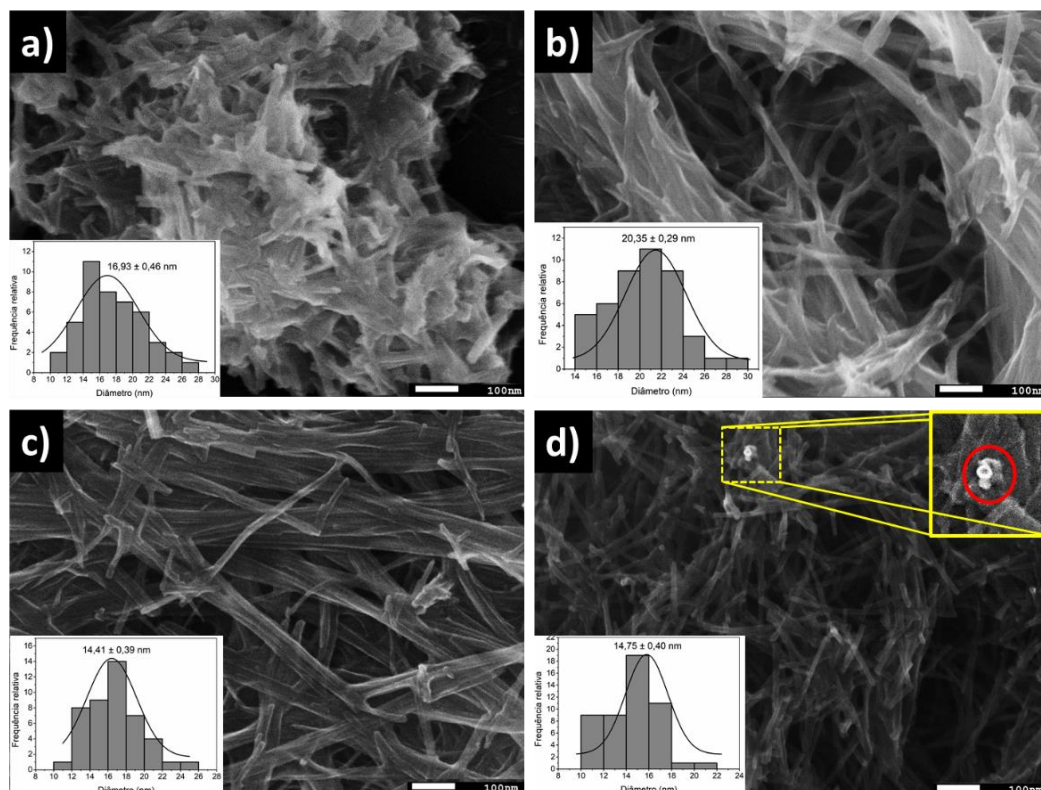


Figura 11. Imagens de MEV-FEG das amostras **a)** NT 7, **b)** NT 7-300, **c)** NT 7-450 e **d)** NT 7-600.



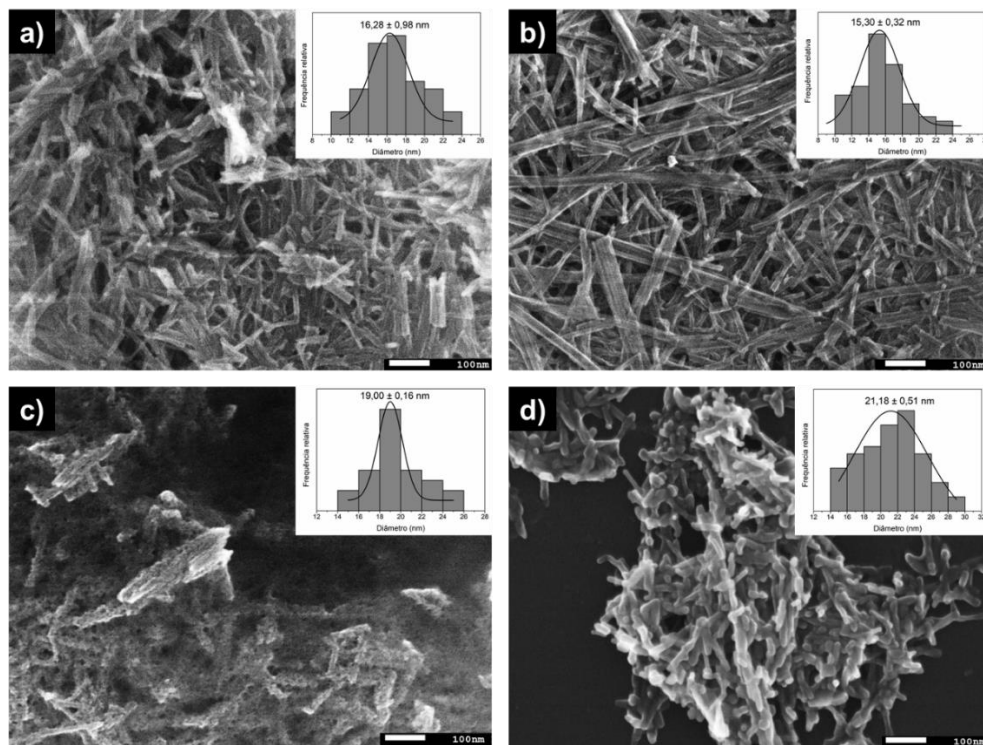
Na Figura 12(a-d) encontram-se as imagens das amostras do grupo NT 5 (lavadas à pH 5 e tratadas termicamente à diferentes temperaturas). Nelas também é possível observar a morfologia do tipo bastões, no entanto, mais aglomerados comparados as amostras NT 7. Nessas amostras por ser nítido a diferença no tamanho, foram feitos histogramas da distribuição de tamanho, que se encontram inseridos na figura. Percebe-se que a amostra NT 5-300 (Figura 12b), tratada a 300°C, apresentou o maior tamanho de diâmetro (~ 20 nm) comparada às outras partículas desse grupo. Já as amostras tratadas em maiores temperaturas, 450°C e 600°C, ilustradas nas Figuras 12c,d, são constituídas por nanobastões de menores diâmetros, de aproximadamente 15 nm. Na Figura 12d, também é possível observar a imagem transversal de uma dessas nanopartículas, que possui um espaço vazio em seu interior, comprovando que na verdade tratam-se de nanotubos.

Figura 12. Imagens de MEV-FEG e histogramas de distribuição de diâmetro para as partículas **a)** NT 5, **b)** NT 5-300, **c)** NT 5-450 e **d)** NT 5-600.



As imagens presentes na Figura 13 (a-d) do grupo de amostras NT 1 (lavadas à pH 1 e tratadas termicamente à diferentes temperaturas) permitem identificar a morfologia de bastões para todas as amostras. Estes também apresentam diferenças na superfície e no tamanho das partículas com relação à temperatura de tratamento empregada para cada amostra, como mostrado através dos histogramas de distribuição de diâmetro inseridos na Figura 13 (a-d). As amostras NT 1 e NT 1-300 apresentam-se, na Figura 13 (a-b), na forma de tubos lisos com diâmetros aproximado de 16 nm e 15 nm, respectivamente. Os nanotubos com 19 nm de diâmetro aproximado da amostra NT 1-450, Figura 13c, possuem aparentes poros em suas paredes, indicando uma possível transição de estrutura e/ou morfologia. A amostra NT 1-600 por sua vez, Figura 13d, apresenta-se na forma de tubos um pouco mais espessos e curtos do que os citados anteriormente, com cerca de 21 de espessura e não possuem paredes completamente lisas e uniformes, o que reforça os indícios de que o material sofreu transformações durante o tratamento térmico.

Figura 13. Imagens de MEV-FEG com inserção de histogramas de distribuição de diâmetro das partículas de **a)** NT 1, **b)** NT 1-300, **c)** NT 1-450 e **d)** NT 1-600.



As amostras lavadas com solução ácida até pH = 1 (grupo NT 1), apresentaram alterações quanto à morfologia em tratamentos térmicos superiores a 450°C. Acredita-se que com a diminuição do pH, houve a eliminação de H⁺ da estrutura, o que diminuiu a estabilidade morfológica do material, com relação aos grupos de amostras que apresentam, possivelmente, maior concentração de sódio e não sofreram alterações morfológicas.

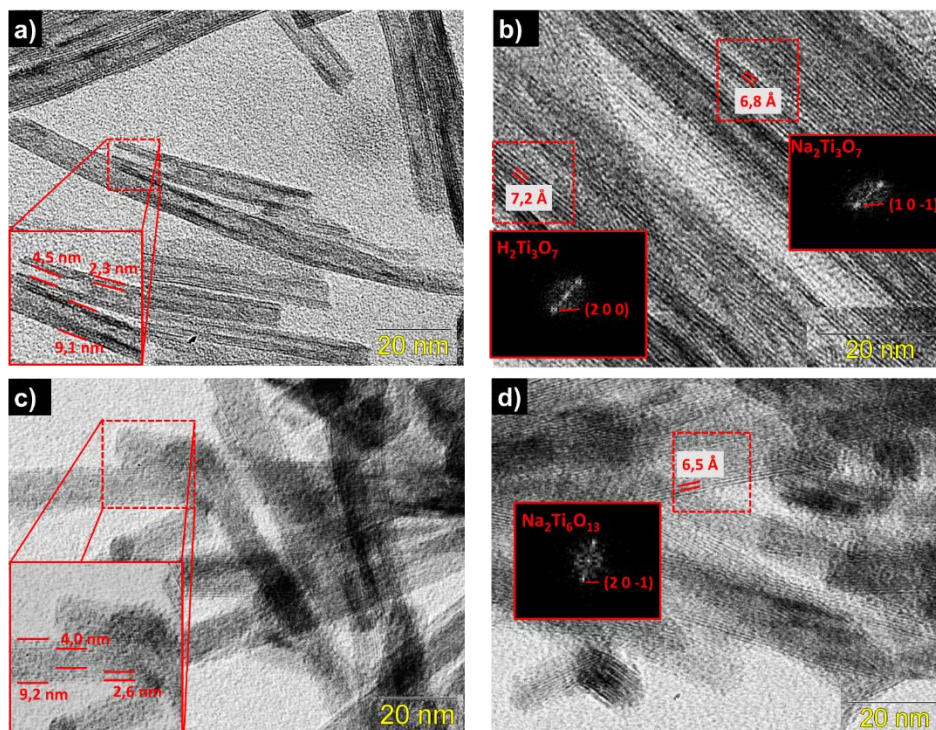
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Imagens obtidas por MET foram feitas para as amostras do grupo NT 7 e NT 1, ilustradas nas Figuras 14 e 15, respectivamente. Na Figura 14 confirma-se que as amostras NT 7 (Figura 14a) e NT 7-600 (Figura 14c) apresenta morfologia do tipo de nanotubo, com diâmetros e espessuras de paredes semelhantes, como já observado anteriormente nas análises de MEV-FEG (Figura 11a,d). Para a amostra NT 7 (e NT 7-600) mediu-se os valores aproximados do diâmetro interno de 4,5 nm (4,0 nm); do diâmetro externo de 9,1 nm (9,2 nm) e da espessura de parede de 2,3 nm (2,6 nm).

Nas imagens de MET de alta resolução, Figura 14(b,d), por meio de tratamento matemático FFT, foi possível medir a distância interplanares (d) dos materiais. Foram

encontrados dois valores de d em NT 7 (Figura 14 b), indicando a presença de duas fases cristalinas em sua estrutura: $d = 6,8 \text{ \AA}$, correspondente ao plano (1 0 -1) da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; e $d = 7,2 \text{ \AA}$, correspondente ao plano (2 0 0) da fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, ambos de acordo com os dados cristalográficos do ICSD nº 15463 e 237518 respectivamente. Já na imagem de alta resolução de NT 7-600 (Figura 14d), observa-se apenas um valor de d , evidenciando a presença de uma única fase cristalina. É medido o valor de $d = 6,5 \text{ \AA}$, correspondente ao plano (2 0 -1) da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, de acordo com os dados do ICSD nº 23877. Estas observações sugerem que o tratamento térmico de 600°C ocasionou a eliminação de H^+ da estrutura, e consequente eliminação da fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, bem como o rearranjo da estrutura de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Figura 14. Imagens de MET das amostras **a)** NT 7 e **c)** NT 7-600, destacando seus diâmetros externos e internos, e a espessura das paredes dos nanotubos. Imagens de HRTEM (alta resolução) de **b)** NT 7 e **d)** NT 7-600 com análises FFT (inserção).

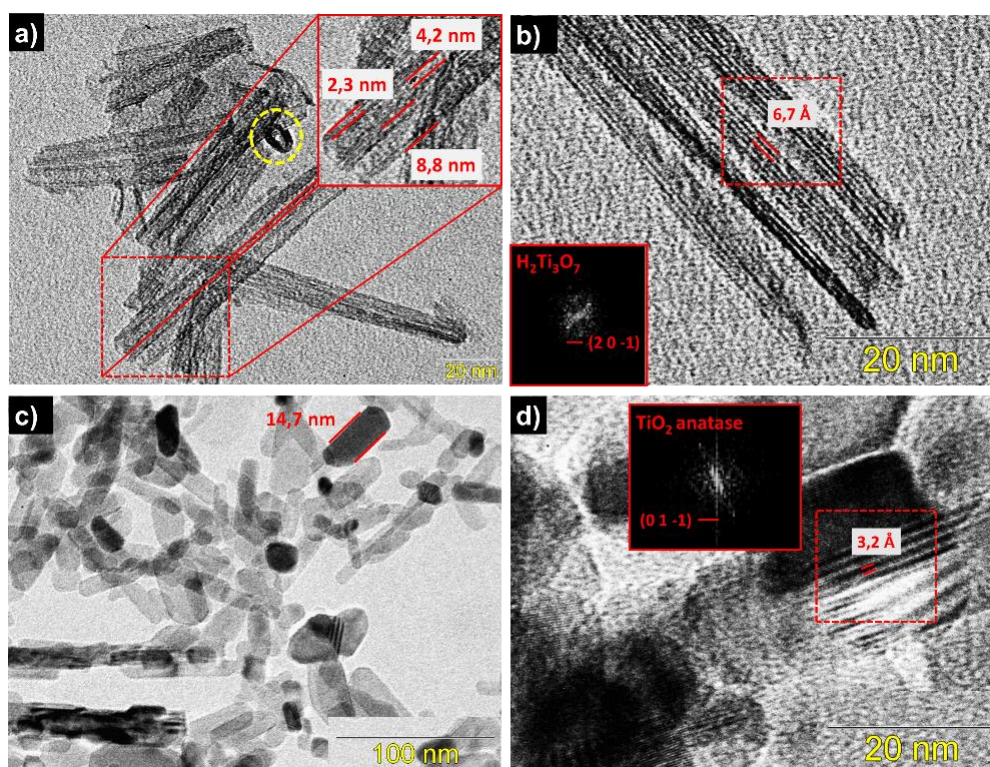


Na Figura 15 confirma-se que a morfologia da amostra NT 1 (Figura 15a) também é de nanotubos, porém com valores diferentes de diâmetros e espessuras de paredes semelhantes, comparados às amostras NT 7 e NT 7-600. Foi possível medir valores aproximados de 4,2 nm de diâmetro interno; 8,8 nm de diâmetro externo e de 2,3 nm de espessura de parede para estas duas amostras. Nesta imagem também é possível

notar a seção transversal de um dos nanotubos, circulado em amarelo na Figura 15a. Já nas imagens da amostra NT 1-600 (Figura 15c), observa-se uma morfologia diferente, das nanopartículas não mais “ocas”, com diâmetro aproximado de 15 nm.

Na imagem de MET de alta resolução de NT 1 (Figura 15b), foi possível medir a distância entre os planos atômicos $d = 6,7 \text{ \AA}$, correspondente ao plano (2 0 -1) da fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, de acordo com os dados cristalográficos do ICSD nº 237518. Já na imagem de alta resolução de NT 1-600 (Figura 15d), é medido o valor de $d = 3,2 \text{ \AA}$, correspondente ao plano (0 1 -1) da fase TiO_2 anatase, de acordo com os dados do ICSD nº 9852. Estas observações sugerem que o tratamento em pH ácido, igual a 1, promoveu a remoção de Na^+ da estrutura e que o tratamento térmico de 600°C ocasionou a eliminação de H^+ , e consequente rearranjo da fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ na fase anatase do TiO_2 .

Figura 15. Imagens de MET das amostras **a)** NT 1 e **c)** NT 1-600, destacando seus diâmetros externos e internos, e a espessura das paredes dos nanotubos. Imagens de HRTEM (alta resolução) de **b)** NT 1 e **d)** NT 1-600 com análises FFT (insets).



Todos os valores obtidos pelas análises das imagens de MET encontram-se registrados na Tabela 4. Nota-se que os materiais compostos pelos titanatos apresentaram morfologias nanotubulares, e com o tratamento térmico a 600°C , houve

ligeira expansão dos nanotubos, percebida pela diminuição do diâmetro interno e aumento do diâmetro externo e da espessura das paredes. Tal fenômeno pode ser atribuído ao rearranjo atômico na estrutura da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. De acordo com a base de dados ICSD, este arranjo tem um volume de cela unitária igual a $512,18 \text{ \AA}^3$, enquanto a cela unitária de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ tem volume muito menor, de $291,79 \text{ \AA}^3$, o que explica a expansão da espessura das camadas.

Tabela 4. Parâmetros obtidos por MET das amostras NT 7, NT 7-600, NT 1 e NT 1-600.

Amostras	Diâmetro Externo (nm)	Diâmetro Interno (nm)	Paredes (nm)	d (Å)	Fase e plano
NT 7	9,1	4,5	2,3	6,8 7,2	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (1 0 -1) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (2 0 0)
NT 7-600	9,2	4,0	2,6	6,5	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (2 0 -1)
NT 1	8,8	4,2	2,3	6,7	$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (2 0 -1)
NT 1-600	14,7	-	-	3,2	TiO_2 (0 1 -1)

Já NT 1, composta somente pela fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, possui diâmetros ligeiramente menores, possivelmente pelo arranjo de sua estrutura sem a presença dos íons Na^+ . A amostra composta por TiO_2 em fase anatase, NT 1-600, foi a que apresentou maior diâmetro e ausência da morfologia nanotubular, sugerindo que o arranjo atômico do TiO_2 na fase anatase nessas condições favorece energeticamente morfologias “maciças”. Nota-se também a drástica diminuição da distância interplanar, d, da superfície, já que ao receber o tratamento a 600°C , há a modificação da estrutura em camadas de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ para a estrutura muito mais compacta do TiO_2 anatase.

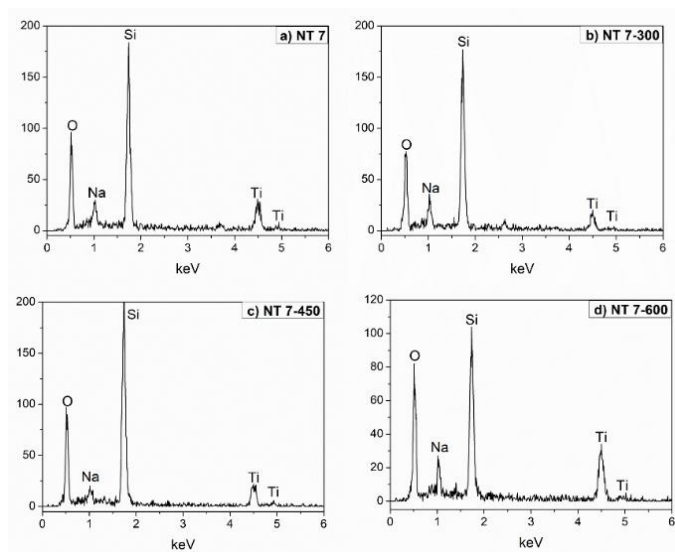
As informações obtidas a partir da análise das imagens de MET corroboram com as hipóteses levantadas anteriormente, de que a lavagem ácida ocasiona a eliminação do sódio na estrutura. A mudança da morfologia que ocorre a partir de 450°C observada nas imagens de MEV do grupo NT 1 (Figura 13c,d) está associada com o menor teor de sódio. Conclui-se que o titanato de sódio contribui positivamente para a estabilidade morfológica do material.

5.3 Composição (EDS)

Os espectros obtidos por EDS para as amostras do grupo NT 7 estão apresentados na Figura 16 (a-d). Em tais imagens é possível notar picos de energia

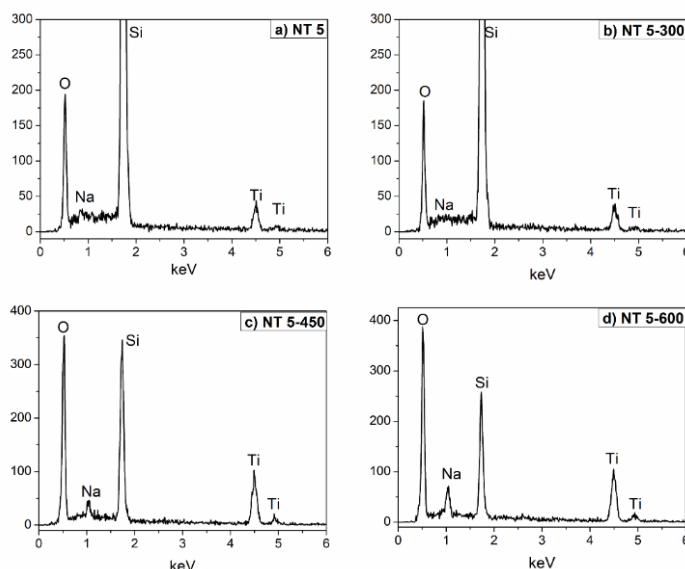
de aproximadamente 4,51 e 4,93 keV, atribuídos à emissão $K\alpha_1$ e $K\beta_1$ do Ti. Através dos espectros também é possível notar a presença de O e Na, pelos picos de emissão à 0,52 ($K\alpha_1$) e 1,04 ($K\alpha_1$) keV, respectivamente. Conforme esperado os elementos Ti, Na e O se mostraram presentes nas amostras, já que os íons Ti e O são oriundos do TiO_2 comercial utilizado como precursor dos nanotubos e o íon Na^+ é proveniente do NaOH utilizado para alcalinizar o meio no processo de síntese que participou da formação da estrutura dos materiais. O Si, 1,74 keV, observado em todos os espectros refere-se ao substrato utilizado na preparação das amostras.

Figura 16. Espectros obtidos por EDS das amostras **a)** NT 7, **b)** NT 7-300, **c)** NT 7-450 e **d)** NT 7-600.



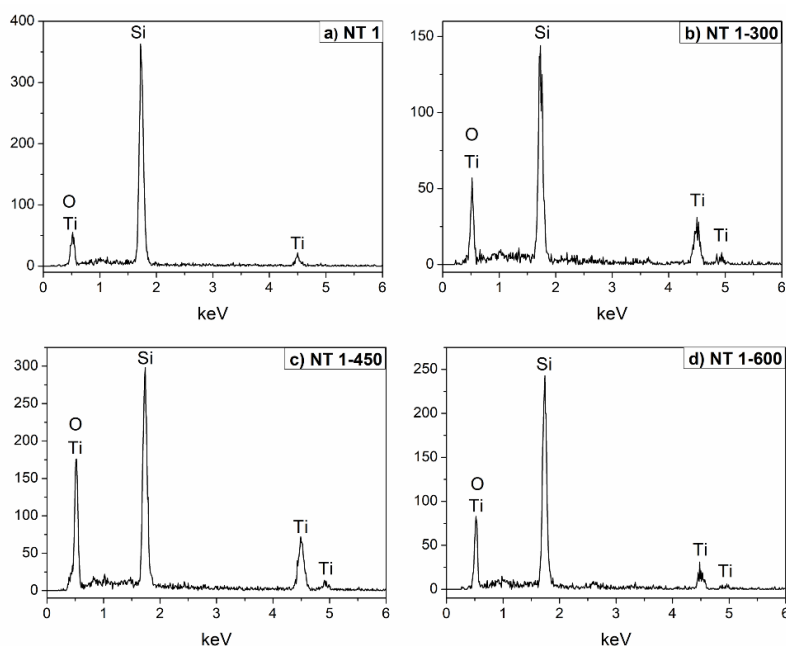
Na Figura 17 (a-d) estão os espectros obtidos por EDS do grupo de amostras NT 5. Neles é possível notar os mesmos picos encontrados para o grupo de amostras anterior. Porém, observa-se uma variação na intensidade dos picos referentes ao O e ao Na, em 0,52 ($K\alpha_1$) e 1,04 ($K\alpha_1$) keV. Em NT 5 e NT 5-300 (Figura 17a,b), o pico do Na aparece com menor intensidade do que comparado às amostras de NT 7. Já nas amostras NT 5-450 e NT 5-600 (Figura 17c,d respectivamente), aparece mais intenso e definido, e o pico do O aparece com a maior intensidade entre os outros elementos. Tal fato pode ser um indício de que a concentração de íons Na^+ na composição dos materiais.

Figura 17. Espectros obtidos por EDS das amostras **a)** NT 5, **b)** NT 5-300, **c)** NT 5-450 e **d)** NT 5-600.



Na Figura 18 (a-d) encontram-se os espectros obtidos por EDS do grupo de amostras NT 1. O pico de energia atribuído a emissão $K\alpha_1$ de Na em 1,04 keV é ausente. Já os picos referentes às emissões $K\alpha_1$ e $K\beta_1$ de Ti em energias de 4,51 e 4,93 keV, respectivamente, e à emissão $K\alpha_1$ do O, com energia de 0,52 keV, mostram-se presentes nos espectros. Comparando esses espectros com os dos grupos NT 7 e NT 5 nas Figuras 16(a-d) e 17(a-d), a ausência de Na detectável nas amostras do grupo NT 1 é decorrente à lavagem realizada. Portanto, as amostras ao serem submetidas ao tratamento ácido com a solução de HCl em pH = 1, os íons Na^+ que foram inseridos na estrutura dos nanotubos durante a síntese HAM, são removidos pela ação dos íons H^+ da solução ácida. Tais observações estão de acordo com os resultados obtidos das análises das imagens de MET, que também demonstram a eliminação do sódio da estrutura das partículas.

Figura 18. Espectros obtidos por EDS das amostras **a)** NT 1, **b)** NT 1-300, **c)** NT 1-450 e **d)** NT 1-600.



5.4 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina das amostras foi analisada a longo e curto alcance, através das técnicas de Difratometria de Raios X (DRX) e de Espectroscopia de Espalhamento Raman, respectivamente.

5.4.1 Longo Alcance – Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras do grupo NT 7, Figura 19, demonstram perfis cristalográficos semelhantes entre si, constituídos de picos alargados com alguns deslocamentos conforme variou-se a temperatura de tratamento térmico. Comparando o valor de 2θ dos picos encontrados com a base de dados ICSD, foi possível caracterizá-los como referentes à fases cristalinas monoclinicas de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (H) (ICSD 237518), de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (N) (ICSD 15463) e de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (N'). Seus padrões cristalográficos também encontram-se na Figura 19.

Para maior facilidade de visualização da correspondência dos picos das amostras com os difratogramas padrões das fases identificadas, as linhas tracejadas em azul, vermelho e vinho, Figura 19, indicam os planos cristalinos correspondentes a H, N e N' respectivamente. Os valores de 2θ correspondentes a estes planos, bem como os

picos de intensidade dos difratogramas das amostras do grupo NT 7, estão registrados na Tabela 5.

Figura 19. Difratogramas de raios X obtidos para as amostras do grupo NT 7 e difratogramas padrões de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (H), $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (N) e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (N').

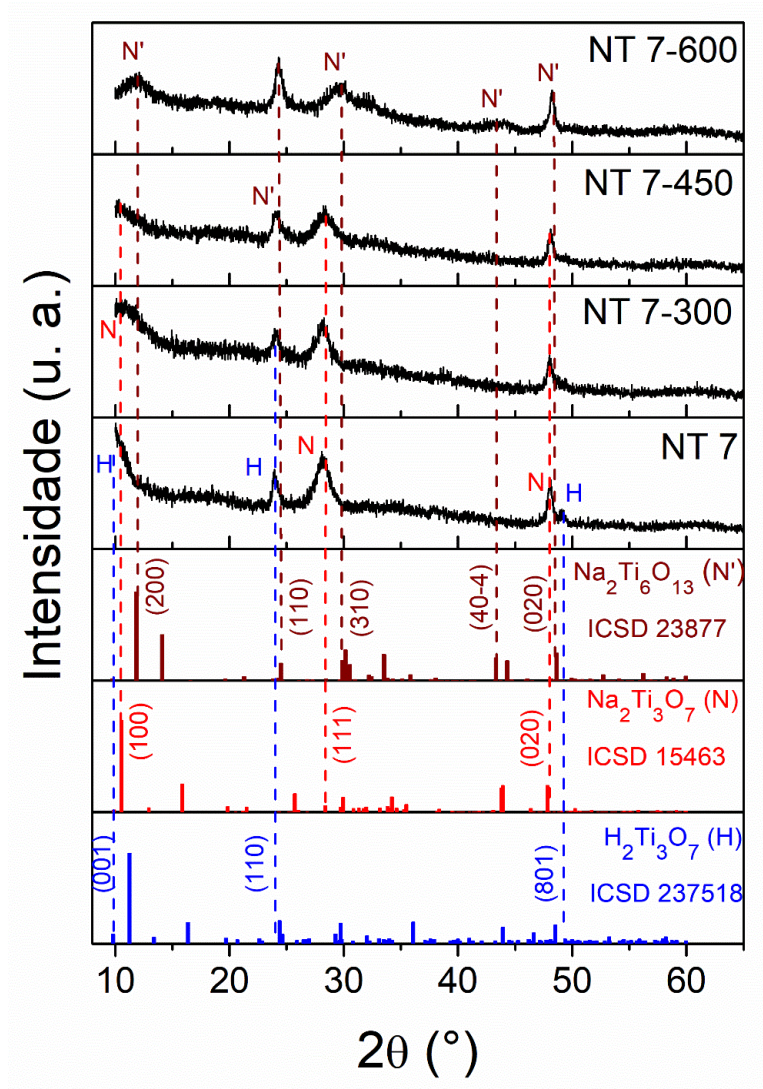


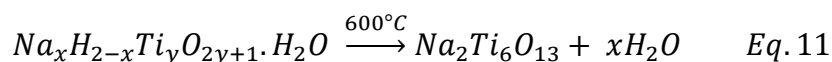
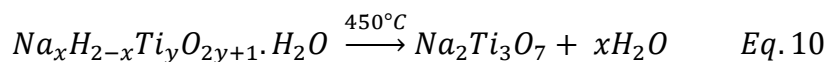
Tabela 5. Valores de 2θ dos planos de e difratogramas padrões de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (H), $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (N) e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (N'), identificados para as amostras do grupo NT 7.

$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	NT 7	NT 7-300	NT 7-450	NT 7-600
9,8° (001)	-	-	9,8°	-	-	-
24,4° (110)	-	-	23,9°	24,1°	-	-
49,2° (801)	-	-	49,1°	-	-	-
-	10,5° (100)	-	-	10,5°	10,3°	-
-	28,4° (111)	-	28,1°	28,2°	28,4°	-
-	47,8° (020)	-	48,0°	48,0°	48,1°	-
-	-	11,8° (200)	-	-	-	11,9°
-	-	24,6° (110)	-	-	24,6°	24,3°
-	-	29,8° (310)	-	-	-	29,7°
-	-	43,4° (40-4)	-	-	-	43,3°
-	-	48,6° (020)	-	-	-	48,3°

Nota-se a presença da fase H em NT 7 e em NT 7-300. Já a fase N, foi identificada em NT 7, NT 7-300 e NT 7-450. Em NT 7-600, somente o arranjo de N' foi identificado. As mudanças de fases cristalinas entre os materiais tratados a diferentes temperaturas são indicadas pelo deslocamento de picos característicos das fases identificadas. Por exemplo, o deslocamento de 9,8° (plano (001) de H) para 10,5° (plano (100) de N) indica a transição entre essas duas fases ocasionadas, possivelmente, pela eliminação de H^+ pelo tratamento térmico a partir de 300°C. Este, então, é deslocado para 11,9° (plano (200) de N'), indicando o rearranjando das celas unitárias que ocorre em 600°C. Este fenômeno também pode ser observado pelo deslocamento do pico em 28,4° (plano (111) de N) para 29,8° (plano (310) de N').

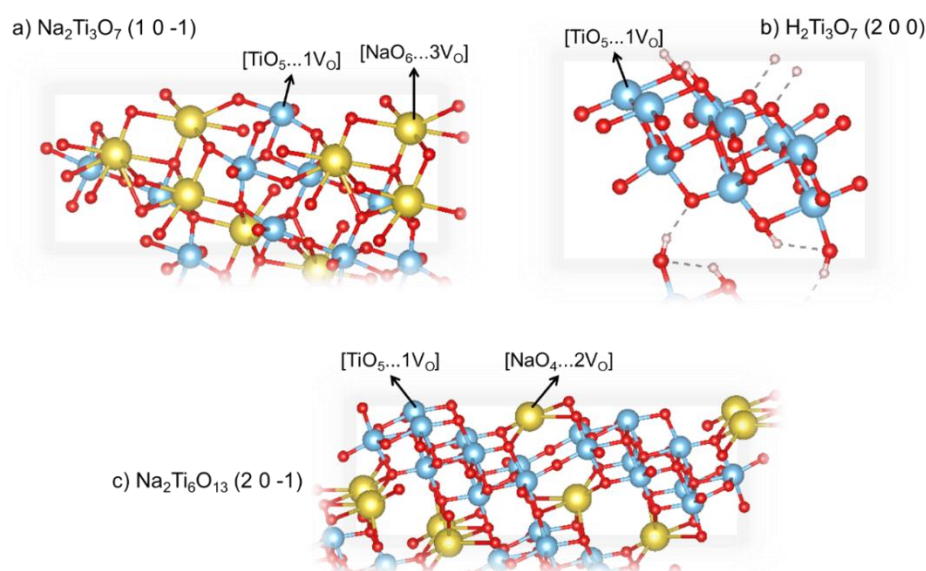
O perfil de picos alargados está relacionado com o tamanho nanométrico dos tubos, corroborando com os resultados de microscopia. A partir das informações obtidas pelos difratogramas descritos, é possível afirmar que a formação das fases N e H indica que os parâmetros da síntese, duração de 1 hora e temperatura a 180°C, provocaram a inserção de íons Na^+ provenientes da solução de NaOH utilizada no método de síntese, bem como de íons H^+ provenientes da água utilizada na lavagem na rede do TiO_2 de fase anatase utilizado como precursor, que por sua vez ocasionaram a formação de duas fases cristalinas de titanatos diferentes no mesmo material. Além disso, os íons H^+ inseridos na rede dos nanotubos no processo e

lavagem ácida foram removidos pelo tratamento térmico com temperatura superior a 450°C durante 2h, e somente os íons Na⁺ permaneceram na estrutura do titanato, de acordo com as reações representadas pelas Equações 10 e 11.



Associando as informações obtidas pelos difratogramas de NT 7 e NT 7-600 com as observações das análises de imagens de MET (Figura 14) destes materiais, é possível visualizar o arranjo das superfícies correspondentes aos planos observados para cada fase. As ilustrações da Figura 20(a-c) demonstram os clusters presentes na superfície das respectivas fases. Na superfície de NT 7 há clusters do tipo [TiO₅...VO] e [NaO₆...3VO] na fase Na₂Ti₃O₇ (Figura 20a) e [TiO₅...VO] na fase H₂Ti₃O₇ (Figura 20b). Já em NT 7-600, a superfície é composta por clusters dos tipos [TiO₅...VO] e [NaO₄...2VO] da fase Na₂Ti₆O₁₃ (Figura 20c). Os arranjos de superfície desses compostos, incluindo a organização dos átomos e vacâncias presentes, influenciam diretamente nos mecanismos fotocatalíticos dos materiais estudados.

Figura 20. Arranjo atômico das superfícies de **a)** Na₂Ti₃O₇ (10-1), **b)** H₂Ti₃O₇ (200) e **c)** Na₂Ti₆O₁₃ (20-1).



Os difratogramas do grupo de amostras NT 5 encontra-se na Figura 21, bem como os padrões cristalográficos das fases identificadas: $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (H), $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (N), $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (N') e TiO_2 anatase (T), que são representadas pelas linhas tracejadas em azul, vermelho, vinho e verde, respectivamente. Os valores de 2θ relacionados aos planos cristalininos destas fases, bem como aos picos das amostras do grupo NT 5, encontram-se registrados na Tabela 6. Os comportamentos cristalográficos descritos anteriormente para as amostras do grupo NT 7 foram encontrados para as do grupo NT 5, porém, com o surgimento da fase T. A incidência de T nos difratogramas aumentou com o aumento da temperatura de tratamento das amostras. No difratograma de NT 5-600, são encontrados picos mais definidos referentes a T, e picos mais alargados referentes a fase N'.

Figura 21. Difratogramas de raios X obtidos para as amostras do grupo NT 5 e difratogramas padrões de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (H), $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (N), $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (N') e TiO_2 anatase (T).

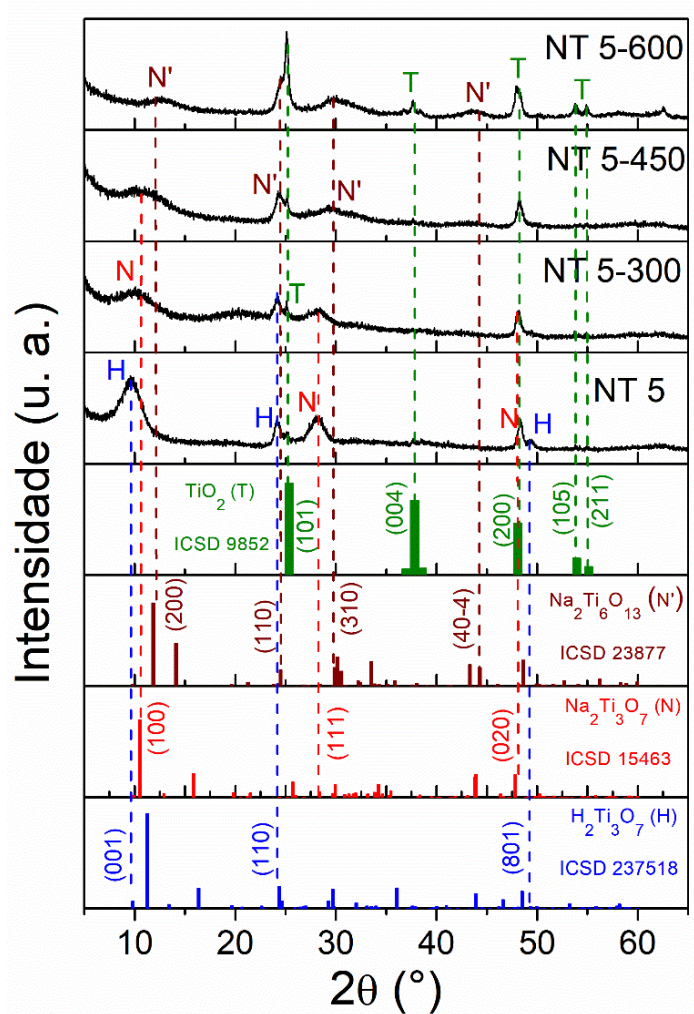


Tabela 6. Valores de 2θ dos planos de e difratogramas padrões de $H_2Ti_3O_7$ (H), $Na_2Ti_3O_7$ (N), $Na_2Ti_6O_{13}$ (N') e TiO_2 anatase (T), identificados para as amostras do grupo NT 5.

$H_2Ti_3O_7$	$Na_2Ti_3O_7$	$Na_2Ti_6O_{13}$	TiO_2	NT 5	NT 5-300	NT 5-450	NT 5-600
9,8° (001)	-	-	-	9,6°	-	-	-
24,4° (110)	-	-	-	24,2°	24,2°	-	-
49,2° (801)	-	-	-	49,3°	-	-	-
-	10,5° (100)	-	-	-	10,7°	10,6°	-
-	28,4° (111)	-	-	28,3°	28,2°	-	-
-	47,8° (020)	-	-	48,3°	48,1°	-	-
-	-	11,8° (200)	-	-	-	-	11,9°
-	-	24,6° (110)	-	-	-	24,4°	24,6°
-	-	29,8° (310)	-	-	-	29,6°	29,9°
-	-	43,4° (40-4)	-	-	-	-	43,6°
-	-	-	25,3° (101)	25,2°	25,2°	25,2°	25,2°
-	-	-	37,8° (004)	-	-	-	37,6°
-	-	-	48,1° (200)	-	-	48,2°	48,0°
-	-	-	53,9° (105)	-	-	-	53,8°
-	-	-	55,1° (211)	-	-	-	54,9°
-	-	-	62,7° (204)	-	-	-	62,5°

O comportamento desses difratogramas sugere que a lavagem ácida em pH = 5, diminuiu a concentração de íons Na^+ , mas não o suficiente para removê-los completamente, já que é possível observar um misto de fases cristalinas envolvendo os N, N', H e T, dependendo das condições de tratamento.

O mesmo processo de caracterização cristalográfica por DRX foi feito com o grupo de amostras NT 1, cujos difratogramas encontram-se na Figura 22 e cujos valores de 2θ estão registrados na Tabela 7. Neles, foram identificados picos referentes às fases H em NT 1 e NT 1-300, além de um pico alargado e de menor intensidade referente à N em NT 1, NT 1-300 e NT 1-450. Estas observações indicam a remoção quase completa dos íons Na^+ da estrutura do material através do processo de lavagem ácida a pH = 1, numa possível reação representada pela Equação 12.

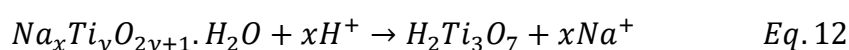


Figura 22. Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras do grupo NT 1.

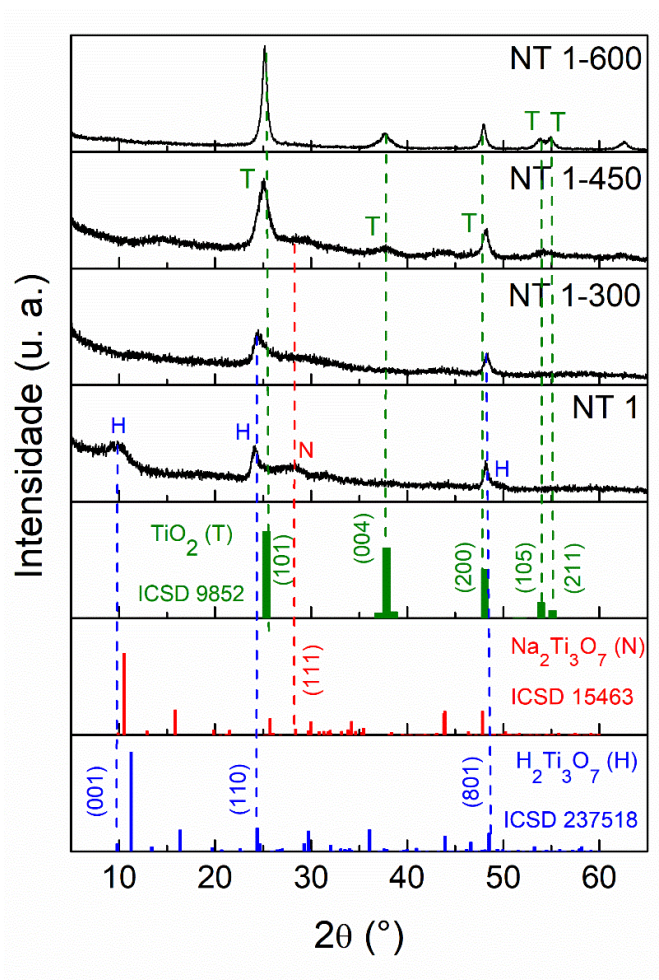
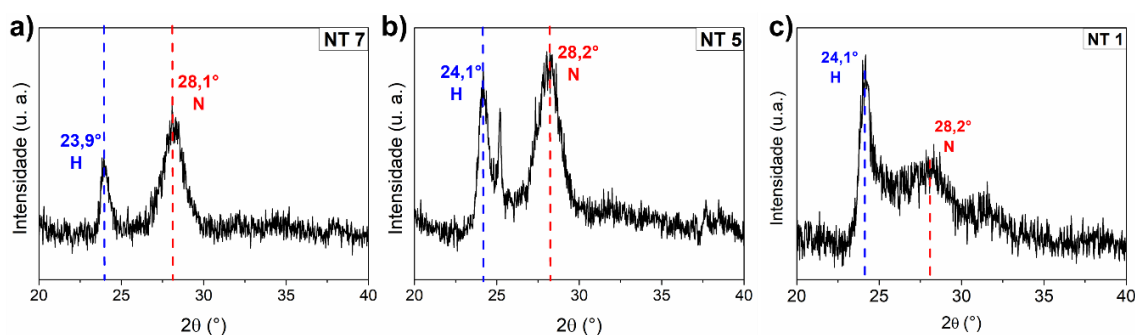


Tabela 7. Valores de 2θ dos planos de e difratogramas padrões de H₂Ti₃O₇ (H) e TiO₂ anatase (T), identificados para as amostras do grupo NT 1.

H ₂ Ti ₃ O ₇	Na ₂ Ti ₃ O ₇	TiO ₂	NT 1	NT 1-300	NT 1-450	NT 1-600
9,8° (001)	-	-	9,6°	-	-	-
24,4° (110)	-	-	24,2°	24,2°	-	-
49,2° (801)	-	-	49,3°	48,6	-	-
-	28,4 (111)	-	28,1°	28,4°	28,5°	-
-	-	25,3° (101)	-	-	25,1°	25,3°
-	-	37,8° (004)	-	-	37,7°	37,8°
-	-	48,1° (200)	-	-	48,0°	48,1°
-	-	53,9° (105)	-	-	-	53,9°
-	-	55,1° (211)	-	-	-	55,9°
-	-	62,7° (204)	-	-	-	62,6°

A fim de comprovar esse efeito de remoção do Na^+ , calculou-se a concentração relativa das fases N e H através da aproximação de picos específicos das amostras NT 7, NT 5 e NT 1, que encontram-se com ênfase na Figura 23. Esse cálculo foi feito com base na Equação 13(a,b), na qual $\sum I^N$ se refere a integral do pico correspondente a fase N e $\sum I^H$ ao pico da fase H^[33], e os resultados encontrados estão registrados na Tabela 8. Nota-se que realmente houve a diminuição da concentração de Na^+ na estrutura, visto que a concentração relativa da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (N) em NT 7 é de 78%, enquanto em NT 5 essa concentração relativa é de 72%. Corroborando com a hipótese da remoção dos íons Na^+ quase completamente na amostra NT 1, a concentração relativa da fase N foi reduzida para 21%, enquanto a da fase H aumentou para 79% nessa amostra.

Figura 23. Picos de N e H dos difratogramas de **a)** NT 7, **b)** NT 5 e **c)** NT 1 analisados com relação a integral de suas intensidades para cálculo da concentração relativa.



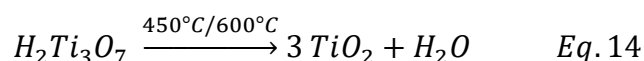
$$\text{Concentração Relativa de N (\%)} = \frac{\sum I^N}{(\sum I^N + \sum I^H)} \quad \text{Eq. 13a}$$

$$\text{Concentração Relativa de H (\%)} = \frac{\sum I^H}{(\sum I^N + \sum I^H)} \quad \text{Eq. 13b}$$

Tabela 8. Resultados dos cálculos de concentração relativa das fases a partir dos difratogramas de NT 7, NT 5 e NT 1.

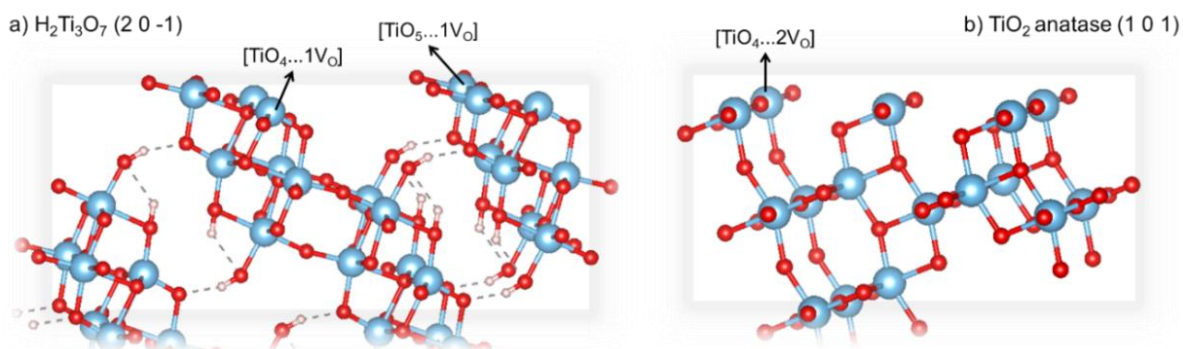
Amostra	$\sum I^N$	$\sum I^H$	Concentração relativa da fase N ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)	Concentração relativa da fase H ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)
NT 7	316,12	89,43	78%	22%
NT 5	464,09	182,35	72%	28%
NT 1	87,77	319,85	21%	79%

O aumento da temperatura de tratamento para 450°C em NT 1-450, foi suficiente para causar a mudança na estrutura e composição do material, demonstrando a remoção dos íons H⁺ da rede, uma vez que foram identificados somente picos referentes à T. Já a amostra tratada em temperatura de 600°C (NT 1-600) apresentou em seu difratograma, picos ainda mais definidos e intensos, que coincidem quase que completamente com o perfil cristalográfico de T. Este comportamento indica um grau de cristalinidade maior quando comparado às outras amostras, tratadas a temperaturas menores ou não tratada termicamente. A reação de eliminação de H⁺ da estrutura ocasionada pela elevação da temperatura pode ser representada pela Equação 14.



Associando as informações obtidas pelos difratogramas de NT 1 e NT 1-600 com as observações das análises de imagens de MET (Figura 15) destes materiais, como feito anteriormente, obtem-se as ilustrações das superfícies da Figura 24(a-b). Na superfície de NT 1 há clusters do tipo [TiO₅...V_O] e [TiO₄...1V_O] na fase H₂Ti₃O₇ (Figura 24a). Já em NT 1-600, a superfície é composta por clusters dos tipos [TiO₅...V_O] da fase TiO₂ anatase, Figura 24b. Percebe-se que o arranjo atômico dos planos identificados em NT 1 e NT 1-600 apresentam menor quantidade de vacâncias de oxigênio do que os planos superficiais das fases com sódio, Na₂Ti₃O₇ e Na₂Ti₆O₁₃, representados na Figura 20a,c. Estudando os arranjos de superfície desses compostos, incluindo a organização dos átomos e vacâncias presentes, será possível compreender os mecanismos que envolvem essas espécies da superfície.

Figura 24. Arranjo atômicos das superfícies de **a)** H₂Ti₃O₇ (20-1) e **b)** TiO₂ (101).



5.4.2 Curto Alcance – Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros de espalhamento Raman do grupo NT 7, Figura 25(a-d), apresentam bandas largas e características de modos vibracionais de titanatos, listadas na Tabela 9. O espectro de NT 7 (Figura 25a) possui sete bandas que representam os modos vibracionais das moléculas envolvidas e sua estrutura. Dentre elas, 4 representam vibrações das interações envolvendo Na^+ , como em 165 cm^{-1} e 191 cm^{-1} que são atribuídos a modos de flexão de grupos terminais do tipo Ti-O^- que tem como contra íon o Na^+ [51]; e como em 663 cm^{-1} e 907 cm^{-1} , que são atribuídas à vibração nas regiões entre camadas das paredes dos nanotubos[52]. Os modos vibracionais referentes às ligações entre o Ti e o O se encontram representados pelas bandas em 277 cm^{-1} e 446 cm^{-1} , que são atribuídas à vibração da ligação Ti-O [52] e ao modo de flexão de Ti-O-Ti envolvendo íons Ti^{4+} hexacoordenados e íons O^{2-} tricoordenados nas camadas do titanato[53]. Já a banda em 706 cm^{-1} está relacionada com vibrações de Ti-O-H [54].

No espectro da amostra NT 7-300 (Figura 25b) são encontradas menos bandas, 5, comparado à amostra NT 7. Indicando que possivelmente sua estrutura é mais simétrica. Dessas bandas três são referentes à ligações com Na^+ (189 cm^{-1} , 670 cm^{-1} e 911 cm^{-1}) e duas são referentes à ligações Ti-O (286 cm^{-1} e 446 cm^{-1}). O modo referente à vibração de Ti-O-H foi suprimido. Isso pode ser devido ao tratamento térmico ao qual o material foi submetido, que removeu os íons H^+ da estrutura, como também observado dos resultados de DRX (Figura 19). O espectro da amostra NT 7-450 (Figura 25c) possui perfil semelhante ao anterior, porém com o surgimento de uma banda em 121 cm^{-1} associada à vibração de Na-O [52]. Já a amostra NT 7-600 possui em seu espectro (Figura 25d) bandas semelhantes, porém com o surgimento de uma banda em 869 cm^{-1} referente à flexão e estiramento das ligações de O duplamente ligado[55].

Figura 25. Espectros de Espalhamento Raman das amostras **a)** NT 7, **b)** NT 7-300, **c)** NT 7-450 e **d)** NT 7-600.

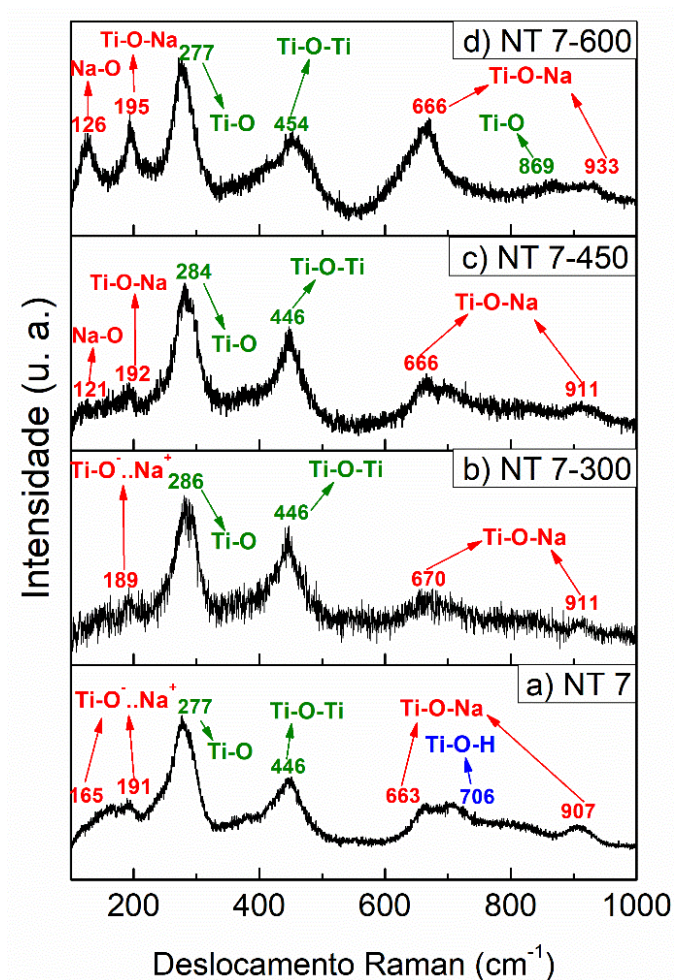


Tabela 9. Posições das bandas observadas nos espectros Raman do grupo NT 7 e as respectivas atribuições a seus modos vibracionais.

Deslocamento Raman (cm^{-1})				Atribuições
NT 7	NT 7-300	NT 7-450	NT 7-600	
-	-	121	126	Na – O ^[52]
165	189	192	195	Ti – O – Na ^[51]
191	-	-	-	Ti – O – Na ^[51]
277	286	284	278	Ti – O ^[52]
446	446	446	454	Ti – O – Ti ^[53]
664	670	666	666	Ti – O – Na ^[52]
706	-	-	-	Ti – O – H ^[54]
-	-	-	869	Ti – O ^[55]
907	911	911	933	Ti – O – Na ^[52]

Os espectros de espalhamento Raman das amostras do grupo NT 5, apresentados na Figura 26(a-d) e as bandas neles presentes encontram-se representadas na Tabela 10. É possível notar a ausência de bandas referentes à ligações relacionadas a vibrações de ligações envolvendo o H^+ , e a presença de modos ativos relacionados com a fase $Na_2Ti_3O_7$ e com a fase anatase do TiO_2 . No espectro de NT 5, Figura 26a, identifica-se bandas em 114 cm^{-1} , 188 cm^{-1} , 280 cm^{-1} e 665 cm^{-1} , correspondentes às ligações que envolvem o sódio^[51,52]. Identifica-se também uma banda em 142 cm^{-1} relacionada ao modo ativo E_g do TiO_2 anatase^[56] e outra em 450 cm^{-1} relacionada à flexão de $Ti - O - Ti$ ^[53]. A amostra NT 5-300 (Figura 26b) demonstrou um espectro semelhante ao descrito anteriormente, porém com a ausência das bandas em 450 cm^{-1} e 665 cm^{-1} , e com a presença de outra banda correspondente ao modo ativo E_g em 638 cm^{-1} . 273 cm^{-1} ($Ti - O$),

Figura 26. Espectros de Espalhamento Raman das amostras **a)** NT 5, **b)** NT 5-300, **c)** NT 5-450 e **d)** NT 5-600.

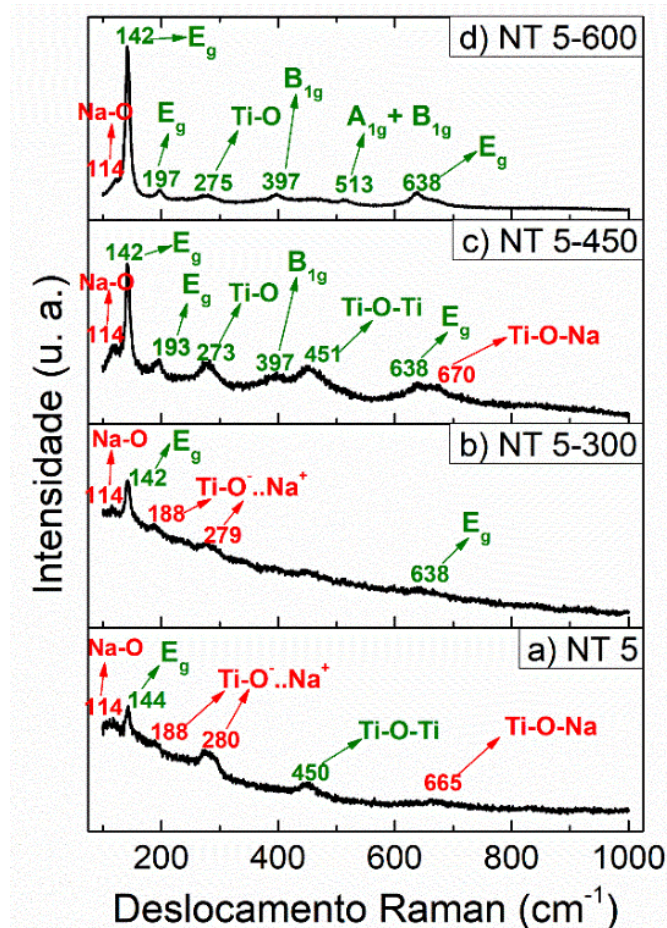


Tabela 10. Posições das bandas observadas nos espectros Raman do grupo NT 5 e as respectivas atribuições a seus modos vibracionais.

Deslocamento Raman (cm ⁻¹)				Atribuições
NT 5	NT 5-300	NT 5-450	NT 5-600	
114	114	114	114	Na – O ^[52]
144	142	142	142	TiO ₂ anatase E _g ^[56]
188	188	-	-	Ti – O – Na ^[51]
-	-	193	197	TiO ₂ anatase E _g ^[56]
-	-	273	275	Ti – O ^[52]
280	279	-	-	Ti – O – Na ^[51]
-	-	397	397	TiO ₂ anatase B _{1g} ^[56]
450	-	451	-	Ti – O – Ti ^[53]
-	-	-	513	TiO ₂ anatase A _{1g} + B _{2g} ^[56]
-	638	638	638	TiO ₂ anatase E _g ^[56]
665	-	670	-	Ti – O – Na ^[52]

Já nos espectros das amostras NT 5-450 e NT 5-600 (Figuras 26a,b respectivamente) observa-se bandas típicas do espectro de espalhamento Raman do TiO₂ anatase^[56] em 142 cm⁻¹ (E_g), 193 cm⁻¹ (E_g), 397 cm⁻¹ (B_{1g}), 513 cm⁻¹ (A_{1g} + B_{1g}) e 638 cm⁻¹ (E_g). Além destas, é possível identificar a banda em 114 cm⁻¹ referente à ligação Na – O^[51] em ambas amostras. Somente para a amostra NT 5-450 são observadas as bandas em 451 cm⁻¹ e 670 cm⁻¹ referentes às vibrações de Ti – O – Ti^[53] e Ti – O – Na^[52], respectivamente.

Na Tabela 11 encontram-se as bandas apresentadas pelos espectros de espalhamento Raman obtidos para as amostras do grupo NT 1. Os espectros de NT 1 e NT 1-300 (Figura 27a,b respectivamente) apresentam perfis pouco definidos e com bandas largas, indicando a baixa cristalinidade dos materiais, porém tais bandas são atribuídas a modos vibracionais de ligações presente nas estruturas de hidrogeno titanatos. Em NT 1 são encontradas 5 bandas, das quais em 186 cm⁻¹ e 450 cm⁻¹ são atribuídas a flexões e estiramentos de Ti – O – Ti^[53], em 278 cm⁻¹ e 841 cm⁻¹ são atribuídas à flexões e estiramento de ligações Ti – O^[55], e em 666 cm⁻¹ é atribuída por Hipólito et al.^[53] às vibrações de Ti – O – Na. Somente 1 modo foi encontrado como sendo referente às vibrações de Ti – O – Na, o que indica que realmente sua concentração é reduzida. Em NT 1-300 são encontrados 8 modos ativos

representados no espectro, porém supressão da banda em 666 cm^{-1} e surgimento de bandas em 400 cm^{-1} , 606 cm^{-1} e 965 cm^{-1} referentes ao modo B_{1g} da estrutura do TiO_2 anatase, à vibração de $\text{Ti}-\text{O}$ e $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ ^[51] respectivamente. Há também o aparecimento de uma banda em 688 cm^{-1} , que é atribuída por Razali et al.^[54] às vibrações de $\text{Ti}-\text{O}-\text{H}$. Portanto, como são encontrados oito modos ativos no espectro de NT 1-300, esta demonstra possuir a menor simetria estrutural.

Figura 27. Espectros de Espalhamento Raman das amostras **a)** NT 1, **b)** NT 1-300, **c)** NT 1-450 e **d)** NT 1-600.

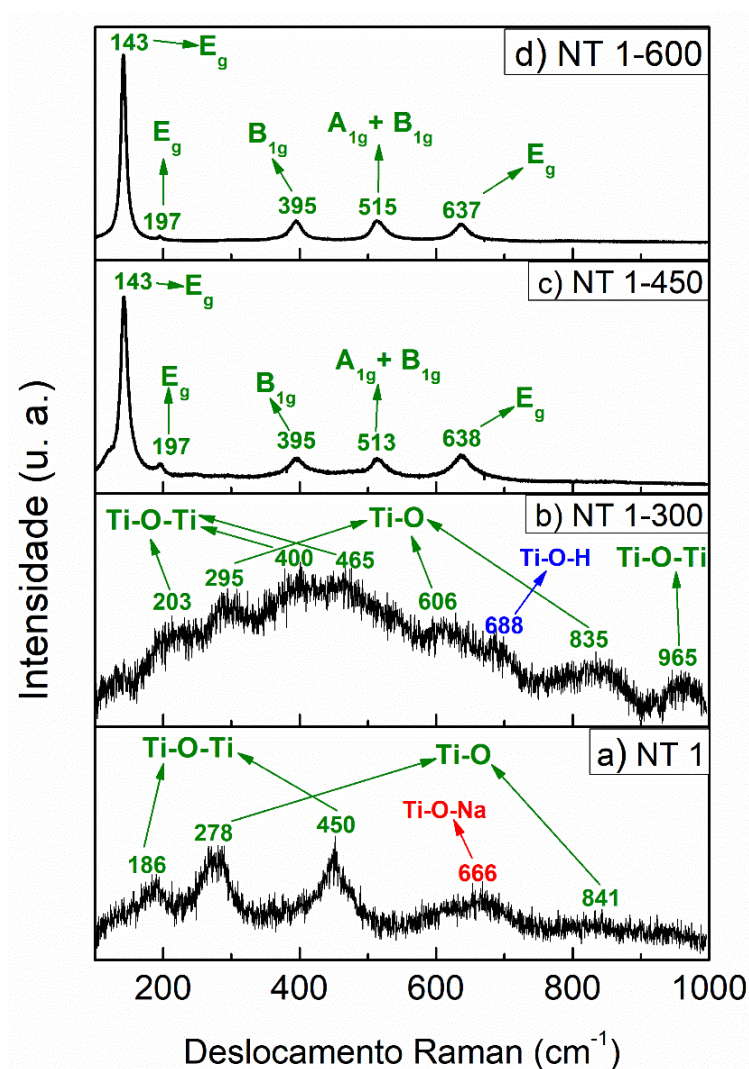


Tabela 11. Posições das bandas observadas nos espectros Raman do grupo NT 1 e as respectivas atribuições a seus modos vibracionais.

Deslocamento Raman (cm ⁻¹)				Atribuições
NT 1	NT 1-300	NT 1-450	NT 1-600	
-	-	143	143	TiO ₂ anatase E _g ^[56]
186	203	-	-	Ti – O – Ti ^[53]
-	-	197	197	TiO ₂ anatase E _g ^[56]
278	294	-	-	Ti – O ^[55]
-	400	395	395	TiO ₂ anatase B _{1g} ^[56]
450	465	-	-	Ti – O – Ti ^[53]
-	-	513	515	TiO ₂ anatase A _{1g} + B _{2g} ^[56]
-	606	-	-	Ti – O ^[51]
-	-	638	637	TiO ₂ anatase E _g ^[56]
666	-	-	-	Ti – O – Na ^[52]
-	688	-	-	Ti – O – H ^[53]
841	835	-	-	Ti – O ^[55]
-	965	-	-	Ti – O – Ti ^[51]

Os espectros das amostras NT 1-450 e NT 1-600 (Figuras 27c,d respectivamente) apresentam bandas bem definidas e intensas, o que indica maior grau de cristalinidade desses materiais. O perfil destes espectros corresponde às bandas atribuídas aos seis modos ativos da fase anatase do TiO₂: A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g^[56], o que está de acordo com seus difratogramas de raios X discutidos anteriormente (Figura 22). Em 143 cm⁻¹, 196 cm⁻¹ e 637-637 cm⁻¹ encontram-se as bandas referentes ao modo E_g, em 395 cm⁻¹ e 513-515 cm⁻¹ as bandas atribuídas ao B_{1g}, e em 513-515 cm⁻¹ a banda atribuída a A_{1g}. Observa-se que nenhuma banda referente ao modo ativo resultante de uma ligação com H⁺ está presente nestes espectros, o que indica que estes foram removidos das estruturas de H₂Ti₃O₇ em condições de tratamento térmico com temperaturas superiores a 450°C, o que está de acordo com as conclusões obtidos dos resultados de DRX.

A partir das atribuições propostas para os espectros observados, é possível tirar algumas conclusões a respeito do processo de formação dos titanatos estudados. O precursor do titânio, TiO₂, ao ser tratado com NaOH nas condições estabelecidas, algumas das ligações Ti – O – Ti são quebradas e novas ligações são previamente

formadas: $\text{Ti} - \text{O} - \text{Na}$ e $\text{Ti} - \text{OH}$. Os nanotubos obtidos após a etapa de tratamento no microondas são então lavados com solução neutra (água destilada) e solução ácida (HCl). Estas ligações formadas ao passarem pela etapa de lavagem, dependendo o pH da lavagem podem desprender íons Na da estrutura, e quando submetidas a certas temperaturas, formam novas ligações do tipo $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$. Neste ponto, a fase anatase do TiO_2 começa a se formar. Logo após o tratamento hidrotermal em $\text{pH} = 14$, quando os nanotubos são retirados do micro-ondas sua superfície está repleta de interações do tipo $\text{Na}^+ - \text{O} - \text{Ti}$, o que causa a formação de uma estrutura em que as cargas permanecem o mais longe possível entre si devido a repulsa eletrostática nessa região do material. Quando o material é lavado com água destilada, as espécies carregadas são eliminadas da superfície gradualmente, ao passo que o material lavado com a solução ácida de HCl essas espécies são eliminadas imediatamente, o que altera a repulsão eletrostática e estrutura da superfície.

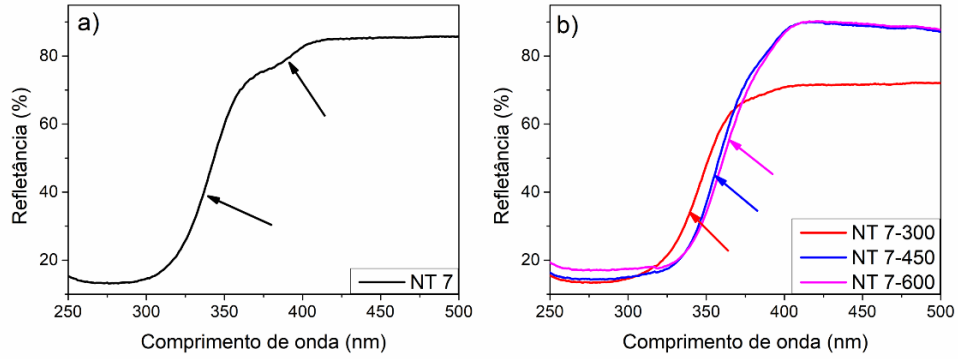
5.5 Características Ópticas e Eletrônicas

As características ópticas e eletrônicas das amostras foram avaliadas com o uso das técnicas de Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis, de Fotoluminescência e de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).

5.5.1 Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis

Os espectros de refletância difusa no UV-Vis obtidos para as amostras do grupo NT 7 encontram-se na Figura 28. O espectro de NT 7 (Figura 28a) apresenta a formação de dois pontos de inflexão, “ombros”, assinaladas em suas curvas na figura. Esse comportamento indica transições intermediárias entre a banda de valência e a banda de condução de fases cristalinas distintas na estrutura. O espectros das amostras que receberam tratamento térmico (Figura 28b) não possuem essa característica em seus espectros.

Figura 28. Espectros de refletância difusa no UV-Vis de **a)** NT 7 e **b)** NT 7-300, NT 7-450 e NT 7-600.



Utilizando dos espectros de reflectância difusa foi possível calcular a energia de *bandgap* (E_g) das amostras, ou seja, a energia que absorvida na forma de fótons que excita os elétrons (e^-) do material para a banda de condução (BC), deixando um buraco (h^+) na banda de valência (BV). O cálculo é realizado considerando a função de remissão de Kubelka-Munk (Equação 15), que é proporcional ao coeficiente de absorção α do material, descrito na Equação 16. A energia da *bandgap* pode então ser relacionada ao comprimento de onda dos fótons absorvidos usando a Equação 17^[57].

$$F(R) = \frac{(1 - R^2)}{2R} \propto \alpha \quad Eq. 15$$

$$(ah\nu)^r = K(h\nu - E_g) \quad Eq. 16$$

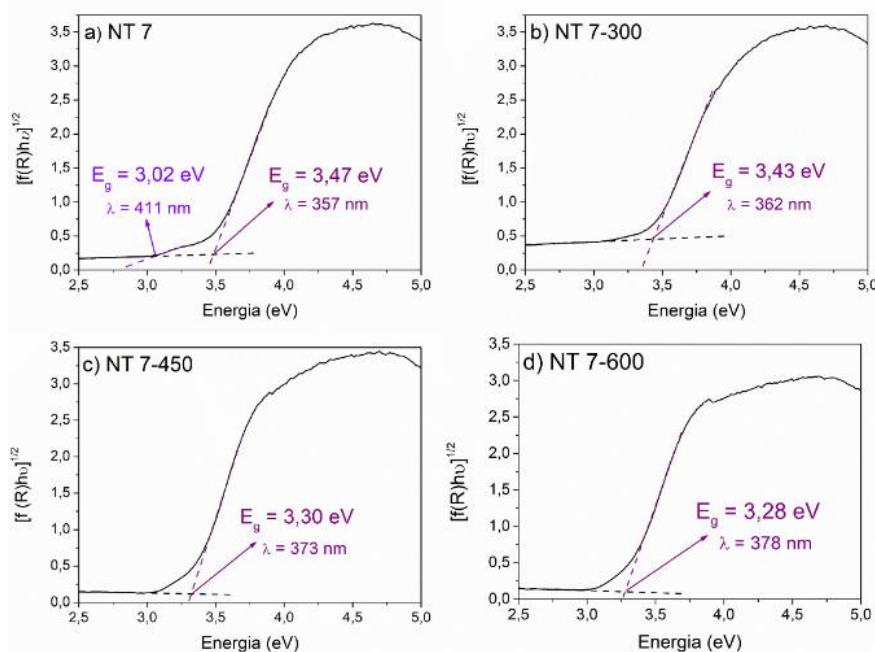
$$E = \frac{h\nu}{\lambda} \quad Eq. 17$$

Nas equações (15-17) o $F(R)$ é a função de Kubelka-munk, R é o valor de reflectância, E_{bg} é a energia de *bandgap* em eV, h é a constante de Plank ($4,136 \cdot 10^{-15}$ eV s), ν é a velocidade ($2,998 \cdot 10^8$ m s⁻¹) do fóton incidido e o expoente r pode ter valores $\frac{1}{2}$ e 2 representando as transições indireta e direta, respectivamente. Assumindo a transição indireta, fica evidente que ao plotar $(ah\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ é possível calcular E_g por extrapolação da região linear para $(ah\nu)^{1/2} = 0$.

Os espectros eletrônicos calculados encontram-se na Figura 29(a-d). No espectro de NT 7 (Figura 29a), o primeiro valor de *bandgap* calculado é igual a 3,47 eV, correspondente ao comprimento de onda igual a 357 nm, e o segundo valor obtido é de 3,02 eV, correspondente ao comprimento de onda de 411 nm, que se encontra na

região visível do espectro eletromagnético, mais especificamente na região da luz violeta. Os espectros das amostras NT 7-300, NT 7-450 e NT 7-600 (Figura 29b-d) apresentam apenas uma região de inflexão em suas curvas, indicando a identificação de apenas um valor de *bandgap* para tais. Os valores de *bandgap* encontrados nessas amostras são 3,43 eV, 3,32 eV e 3,28 eV, que correspondem aos comprimentos de onda 362 nm, 373 nm, 378 nm, respectivamente, todos localizados na região UV do espectro eletromagnético.

Figura 29. Espectros eletrônicos obtidos por refletância difusa no UV-Vis de **a)** NT 7, **b)** NT 7-300, **c)** NT 7-450, **d)** NT 7-600.



Os valores de comprimento de onda e *bandgap* encontram-se registrados na Tabela 12. Nota-se que os valores encontrados são maiores do que a energia de *bandgap* do TiO₂ anatase, utilizado como precursor da síntese, que é de 3,2 eV. Esse fenômeno é causado pelo efeito quântico de tamanho^[51]. Quando o tamanho da partícula de um semiconductor diminui até atingir valores aproximado de 2 nm, ou menores, os portadores de carga da então nanopartícula são confinados em um poço quântico, e não estão sujeitos a deslocalização que ocorre no bulk do material. Portanto, com a diminuição do tamanho para ~ 2 nm, espessura da parede encontrada por análises de MET, e a redução dimensional de 3D para 1D, há a quantização dos estados eletrônicos e aumento da energia de *gap*.

É possível observar discreta diminuição no valor de *bandgap* conforme aumenta-se a temperatura de tratamento da amostra, ou seja, o aumento do comprimento de onda absorvido. Esse fenômeno pode ser atribuído à eliminação de moléculas de água fisiossorvidas nas superfícies internas do material^[51], bem como ao consequente rearranjo da estrutura, e aos possíveis defeitos estruturais que podem ser formados^[58]. Tais mudanças podem causar um aumento da tensão interna da partícula que ocasiona na mudança na estrutura das bandas, no aumento da sobreposição das funções de onda dos elétrons e consequentemente no estreitamento dessa estrutura^[59].

Tabela 12. Valores de *bandgap* e seus respectivos comprimento de ondas absorvidos pelas amostras do grupo NT 7.

	λ (nm)	<i>Bandgap</i> (eV)
NT 7	357	3,47
	411	3,02
NT 7-300	362	3,43
NT 7-450	373	3,32
NT 7-600	378	3,28

Os espectros de refletância difusa no UV-Vis do grupo de amostras NT 5 encontram-se na Figura 30(a,b). Percebe-se que não só NT 5, mas também NT 5-450 e NT 5-600 (Figura 30a) apresentam dois pontos de inflexão no espectro, enquanto NT 5-300 (Figura 30b) apresenta um espectro com apenas um ponto de inflexão. A partir dos espectros eletrônicos, na Figura 31(a-d), obtidos pelo tratamento descrito anteriormente, calcula-se a energia de *bandgap* para cada material. Os valores encontrados estão descritos na Tabela 13, e comparando-os é possível perceber que os *bandgaps* de NT 5 e NT 5-300 (Figura 31a-b) apresentam valores muito próximos, $\Delta \pm 0,03$ eV, correspondentes aos valores de comprimento de onda iguais a 370 nm (3,35 eV) e 373 nm (3,32 eV), na região do ultravioleta do espectro eletromagnético. NT 5 apresenta outro valor de *bandgap* de 409 nm (3,03 eV).

Os valores de energia de *bandgaps* para as amostras NT 5-450 e NT 5-600 (Figura 31c-d) também apresentam valores próximos, 389 nm (3,19 eV) e 386 nm (3,20 eV) respectivamente, na região do ultravioleta. No entanto, também possuem comprimentos de onda inseridos na parte visível do espectro eletromagnético, em 408

nm (3,04 eV). A diminuição de *bandgap* observada nas amostras tratadas a partir de 450°C pode estar associada ao mesmo efeito de mudança estruturais relacionadas para as amostras do grupo NT 7 [58,59].

Figura 30. Espectros de refletância difusa no UV-Vis de **a)** NT 5, NT 5-450 e NT 5-600, e **b)** NT 5-300.

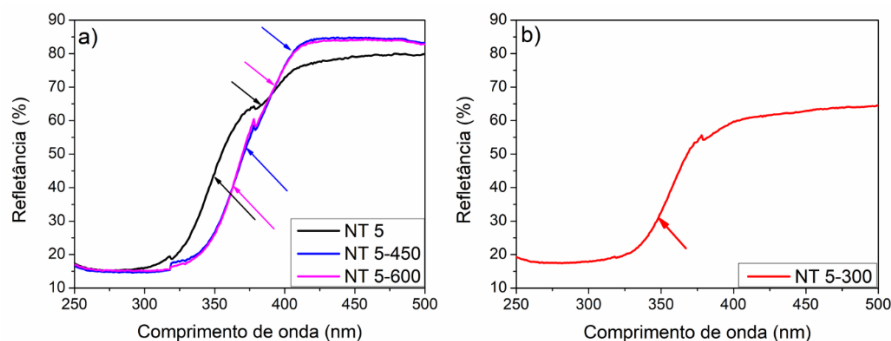
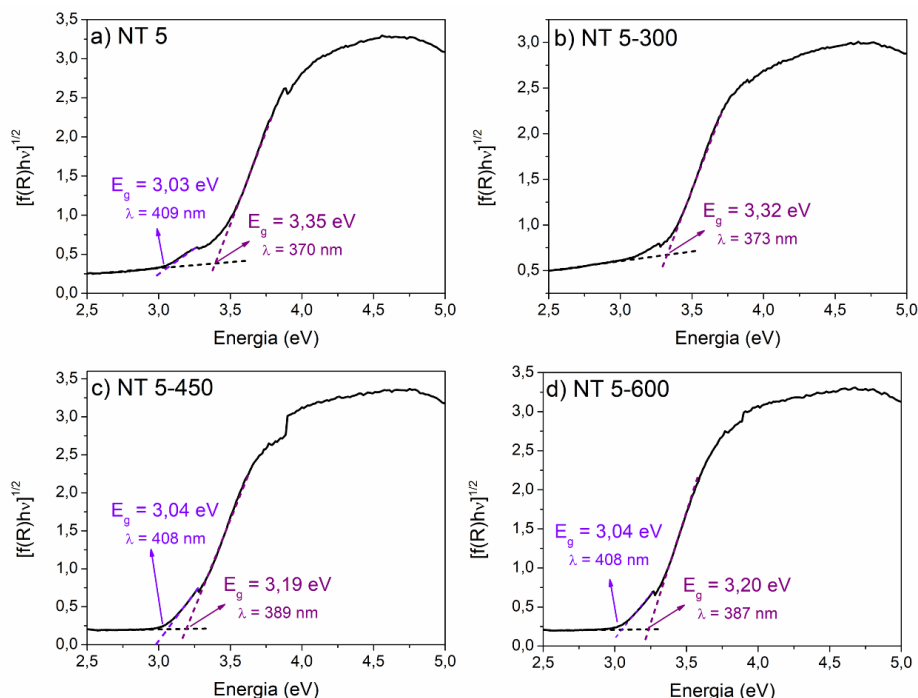


Figura 31. Espectros eletrônicos obtidos por refletância difusa no UV-Vis de **a)** NT 5, **b)** NT 5-300, **c)** NT 5-450, **d)** NT 5-600.



Os resultados encontrados estão de acordo com a discussão desenvolvida para os difratogramas de raios X das amostras do grupo NT 5 (Figura 21), onde foi possível identificar a mistura de fases de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ na amostra não tratada termicamente (NT 5), e a cristalização de TiO_2 anatase nas amostras tratadas a

temperaturas a partir de 450°C. Esta fase seria a correspondente do valor de *bandgap* encontrado de 3,20 eV. O material tratado a 300°C (NT 5-300) apresenta apenas um *bandgap* pois em seu difratograma só é identificado com certo grau de cristalização a fase Na₂Ti₃O₇, sendo que os prótons H⁺ foram eliminados pelo efeito da temperatura.

Tabela 13. Valores de *bandgap* e seus respectivos comprimento de ondas absorvidos pelas amostras do grupo NT 5.

	λ (nm)	<i>Bandgap</i> (eV)
NT 5	370	3,35
	409	3,03
NT 5-300	373	3,32
NT 5-450	389	3,19
	408	3,04
NT 5-600	386	3,20
	408	3,04

Os espectros de refletância obtidos para as amostras do grupo NT 1, Figura 32, apresentam perfis semelhantes aos anteriores. O espectro de NT 1 (Figura 32a) também apresenta duas regiões de inflexão, como NT 7 (Figura 28a). Tal comportamento indica transições intermediárias entre a banda de valência e a banda de condução de fases cristalinas distintas na estrutura. A partir dos espectros eletrônicos obtidos (Figura 33a-d), o primeiro valor de *bandgap* calculado para NT 1, indicado na Figura 33a, é igual a 3,29 eV, correspondente ao comprimento de onda igual a 377 nm, e o segundo valor obtido é de 3,06 eV, correspondente ao comprimento de onda de 405 nm, que se encontra na região visível do espectro eletromagnético, mais especificamente na região de emissão da cor violeta. Os espectros das amostras NT 1-300, NT 1-450 e NT 1-600 (Figura 32b) apresentam apenas uma região de inflexão em suas curvas, indicando a identificação de apenas um valor de energia de *bandgap*. Os valores de *bandgap* encontrados estão indicados na Figura 34b-d e são 3,25 eV, 3,14 eV e 3,20 eV, que correspondem aos comprimentos de onda 416 nm, 400 nm, 388 nm, respectivamente, todos localizados entre a região UV e violeta do espectro eletromagnético. Novamente observa-se a

diminuição dos valores de *bandgap* com o aumento da temperatura de tratamento térmico, relacionada à perda de água e rearranjo da estrutura dos nanotubos.

Figura 32. Espectros de refletância difusa no UV-Vis de **a)** NT 1 e **b)** NT 1-300, NT 1-450 e NT 1-600.

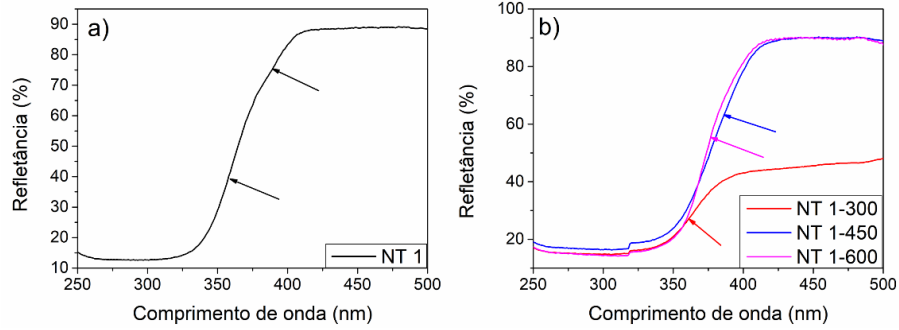
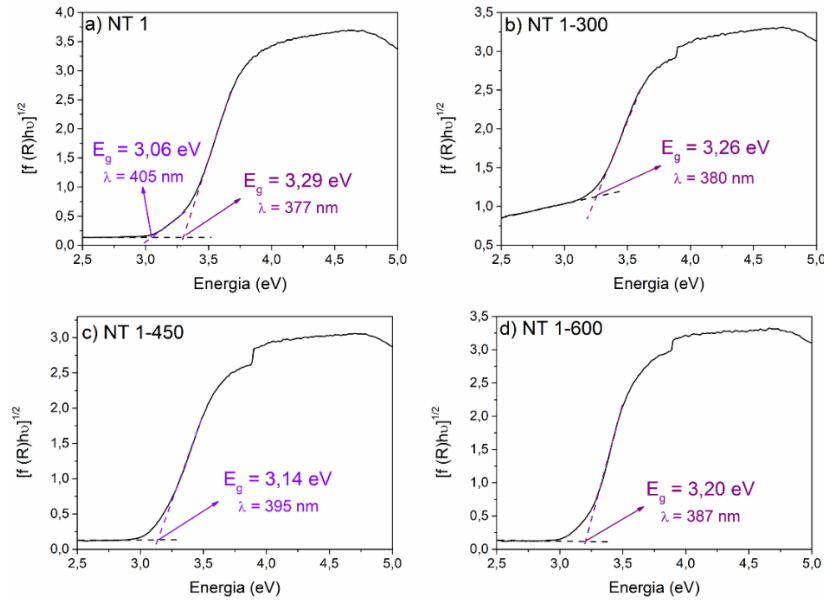


Figura 33. Espectros eletrônicos obtidos por refletância difusa no UV-Vis de **a)** NT 1, **b)** NT 1-300, **c)** NT 1-450 e **d)** NT 1-600.



A respeito do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, encontra-se na literatura trabalhos que realizam o cálculo do valor de *bandgap* assumindo tratar-se de transição eletrônica indireta^[26], e outros que consideram como uma transição direta, utilizando o coeficiente $r = 2$ ^[60]. Portanto, calculou-se nessa dissertação o valor de *bandgap* de ambas as maneiras para as amostras do grupo NT 1, registrados na Tabela 14. Os valores encontrados para $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ na transição indireta são menores do que o *bandgap* do TiO_2 anatase (3,2 eV)^[25], que corresponde aos valores encontrados quando se observa a formação da

fase anatase de TiO_2 nas amostras NT 1-450 e NT 1-600. É possível observar o aumento no valor de *bandgap* conforme aumenta-se a temperatura de tratamento da amostra (diminuição do comprimento de onda correspondente), que pode ser atribuída ao efeito quântico de tamanho^[59].

Tabela 14. Valores de *bandgap* indireto e direto, com seus respectivos comprimentos de onda absorvidos pelas amostras do grupo NT 1.

	<i>Bandgap</i> indireto	<i>Bandgap</i> direto
	(eV) / λ (nm)	(eV) / λ (nm)
NT 1	3,29 / 377	3,54 / 350
	3,06 / 405	
NT 1-300	3,25 / 380	3,38 / 367
NT 1-450	3,14 / 395	3,39 / 365
NT 1-600	3,20 / 387	3,38 / 367

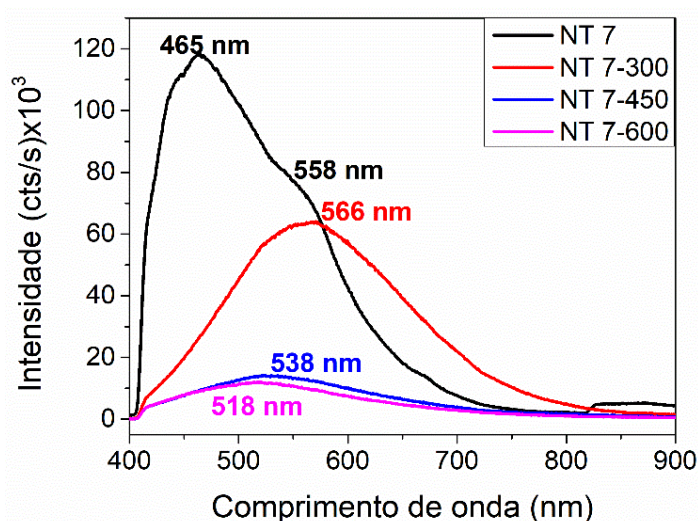
De forma geral, foi possível observar que os materiais não tratados termicamente (NT 7, NT 5 e NT 1) apresentaram dois valores de *bandgap*. Quanto NT 7 e NT 1 são tratados termicamente em temperaturas acima de 300°C , inicia-se a eliminação de H^+ da estrutura do material, que inicia seu processo de reorganização dos átomos em apenas uma única fase cristalina. Por isso as amostras NT 7-300/450/600 e NT 1-300/450/600 possuem apenas um valor de *bandgap*. Porém, em NT 5 os dois valores *bandgaps* permanecem após o tratamento térmico, indicando que por se tratar de uma amostra com relação intermediária de Na^+ e H^+ , o rearranjo atômico favorece a cristalinidade de duas fases.

5.5.2 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

Para estudar mais a fundo a estrutura eletrônica das amostras, analisou-se seus espectros de emissão fotoluminescente (PL). Os espectros das 4 amostras do grupo NT 7, ilustrados na Figura 34, ilustram algumas divergências entre si. Nota-se que o espectro de NT 7 apresenta duas bandas aparentes, de maior intensidade, em 465 nm e 558 nm, o que é coerente com a presença de duas fases, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, no mesmo material. O espectro da amostra NT 7-300 apresenta uma única banda larga aparente, com intensidade máxima em 566 nm.

Os espectros das amostras NT 7-450 e NT 7-600 são muito semelhantes em largura e intensidade. Ambos apresentam uma banda mais larga e menos intensa comparado as amostras NT 7 e NT 7-300. As bandas largas obtidas nos espectros de fotoluminescência são características de processos em que a emissão ocorre por vários caminhos devido à alta densidade de estados eletrônicos dentro da região do *gap*. Isso permite que o elétron excitado relaxe para níveis energéticos menores de maneira não radiativa, antes de sua recombinação radioativa que resulta na emissão de fótons^[33].

Figura 34. Espectros de fotoluminescência das amostras do grupo NT 7.



As emissões fotoluminescentes envolvem transições eletrônicas radiativas que ocorrem devido à excitação de portadores de cargas, que emitem radiação na forma de fótons quando retornam ao seu estado fundamental^[34]. Este fenômeno é determinado de acordo com a estrutura de banda de cada material, incluindo a formação de estados de energias intermediários no *bandgap* devido a distorções e defeitos estruturais. Observa-se para desse conjunto de amostras analisadas que a recombinação óptica acontece por meio de diferentes níveis energéticos dentro da região de *bandgap*, provavelmente de centros de defeitos, deslocando a energia de recombinação para a faixa espectral visível, considerando que a radiação incidida sob as amostras foi de comprimento de onda igual a 355 nm. Outro efeito que as distorções e defeitos estruturais podem ocasionar é para a emissão radiativa com uma grande diferença de energia entre os níveis, o que aumenta a contribuição radioativa. Nesses casos, o grau de desordem ou de defeitos estruturais é inversamente

proporcional à taxa de recombinação dos portadores de carga e, conseqüentemente, a intensidade de emissão PL é maior.

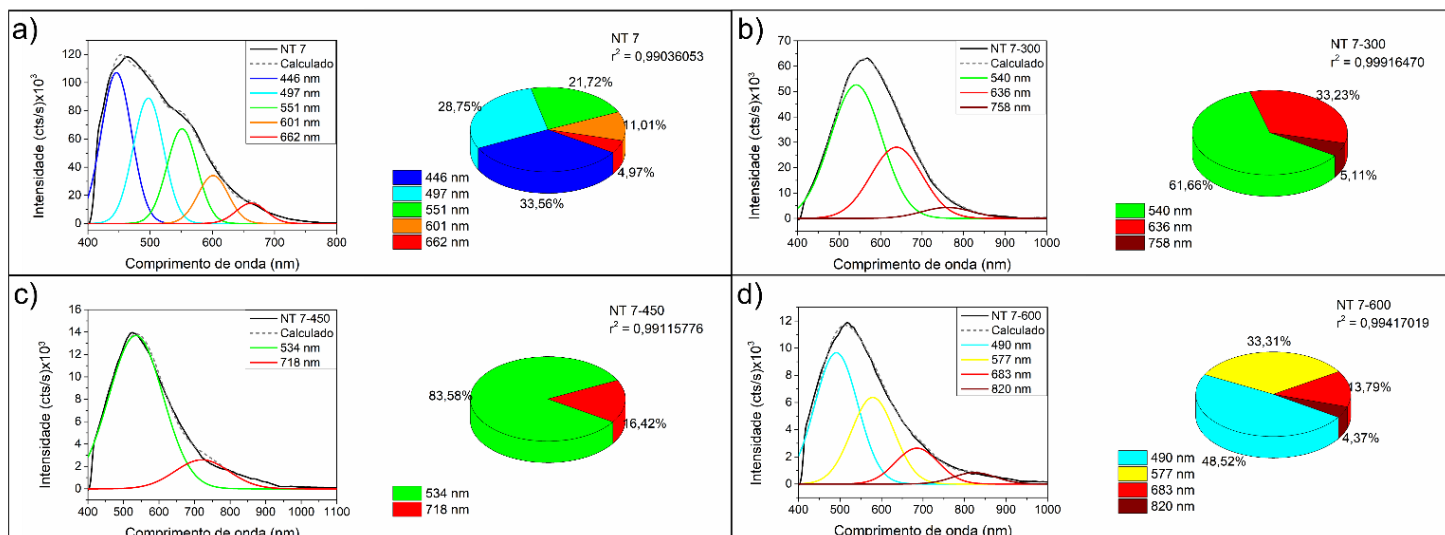
Relacionando esses conceitos com os espectros da Figura 34, o espectro de maior intensidade de emissão, o da amostra NT 7, sugere que este material possui uma estrutura cristalina mais desordenada quando comparada às amostras tratadas termicamente. A diminuição do grau de desordem ocasionada pelo tratamento térmico nesse caso pode ser relacionada a presença de moléculas de água ou íons hidroxilas aderidos à superfície do material, além da presença das duas fases cristalinas $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Para analisar a contribuição dos defeitos na estrutura dos materiais para os comprimentos de onda emitidos, foram feitas deconvoluções dos espectros de emissão, que se encontram na Figura 35(a-d). Na deconvolução do espectro de NT 7, Figura 35a, foram encontradas bandas com máximo em 446 nm, 497 nm, 551 nm, 601 nm e 662 nm, correspondentes às regiões azul, ciano, verde, laranja e vermelho do espectro visível, respectivamente. Nota-se maior contribuição, de aproximadamente 84%, de emissões de maiores energias (azul, ciano e verde) quando comparada às emissões de menores energias (laranja e vermelho), de aproximadamente 16%. Já para o espectro da amostra NT 7-300, Figura 35b, foram encontradas apenas 3 bandas com máximos em 540 nm, 636 nm e 758 nm, correspondentes às regiões verde, vermelha e infravermelha, respectivamente, do espectro eletromagnético. Apesar da diminuição da contribuição de emissões de maiores energias (verde), de aproximadamente 62%, quando comparada às de menores energias (vermelho e infravermelho), de aproximadamente 38%, a primeira ainda é dominante na composição do espectro.

Os espectros de NT 7-450 e NT 7-600, embora semelhantes, apresentam deconvoluções distintas. Para a primeira, Figura 35c, foram encontradas apenas 2 bandas contribuintes, em 534 nm e 718 nm, correspondentes às regiões do verde e vermelho, respectivamente. Nota-se que a emissão na região verde contribui de maneira muito mais significativa (83%) do que a na região vermelha (17%). A deconvolução do espectro de NT 7-600, Figura 35d, resultou em 4 bandas com máximos em 490 nm, 577 nm, 683 nm e 820 nm, correspondentes às regiões ciano, amarelo, respectivamente. As contribuições para o espectro encontram-se

praticamente divididas entre as emissões de menores (51%) e de maiores (49%) energias.

Figura 35. Deconvoluções dos espectros de fotoemissão das amostras **a)** NT 7, **b)** NT 7-300, **c)** NT 7-450 e **d)** NT 7-600, bem como a porcentagem de cada banda na contribuição ao espectro.



Os defeitos estruturais que estão relacionados à ampla gama de emissão do espectro visível são as vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas ($V_o^{''}$) e monoionizadas ($V_o^{\bullet}$). Ambos os tipos de vacâncias funcionam como locais para captura de elétrons excitados em seu decaimento. À medida que ficam presos nesses defeitos, fótons de comprimento de onda específicos são emitidos, correspondendo a diferença de energia entre os níveis eletrônicos.

Silva Junior *et al.*^[61] demonstraram que o tipo de vacância de oxigênio é influenciado pelas mudanças de comprimento das ligações Ti – O, ou seja, o quão longe o átomo de O é do átomo de Ti e quais elétrons ainda participam nesta interação. Na literatura, já foi relatado por cálculos como os realizados por Li *et al.*^[62] que as vacâncias do tipo $V_o^{''}$ são mais estáveis do que as vacâncias do tipo $V_o^{\bullet}$ em TiO_2 anatase e compostos similares, em condições normais. Portanto, o nível de energia das vacâncias de oxigênio monoionizadas ($V_o^{\bullet}$) é maior, e consequentemente, elas estão relacionadas com as emissões de maiores energias, nas regiões do azul e ciano^[63]. Esse tipo de defeito é energeticamente localizado

próximo às bandas de valência, em semicondutores do tipo p, ou de condução, em semicondutores do tipo n, sendo denominados de “defeitos rasos”.

As vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas ($V_O^{\bullet\bullet}$) são energeticamente mais distantes dos máximos e mínimos entre cada banda (BV ou BC), e, portanto, são classificadas como “defeitos profundos” e correspondem a emissões de baixas energias, nas regiões do verde, amarelo, laranja e vermelho^[64]. As bandas da região do infravermelho são geradas por defeitos relacionados ao estresse na rede cristalina, que resultam na redução da transferência de carga^[65]. As emissões na região do verde podem ser atribuídas também às vacâncias $V_O^{\bullet}$, dependendo de sua distância energética do mínimo da banda de condução^[66]. As emissões encontradas nos espectros de fotoluminescência das amostras do grupo NT 7, bem como a porcentagem de suas contribuições para os respectivos espectros, e os defeitos aos quais são atribuídas encontram-se registrados na Tabela 15.

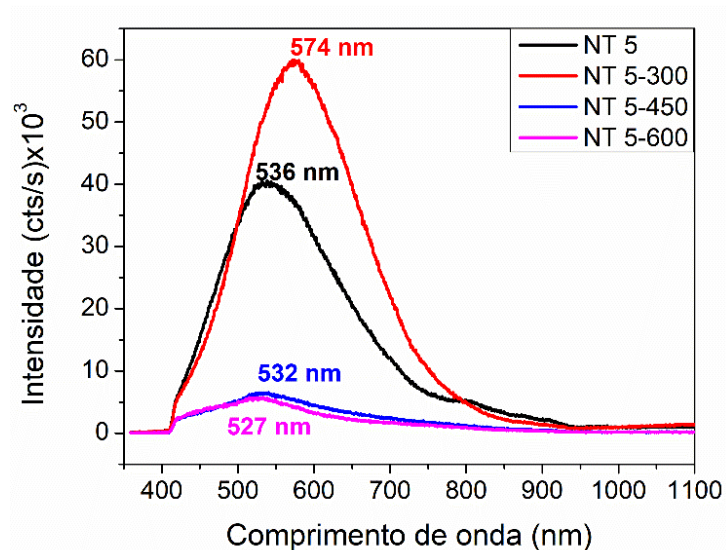
Tabela 15. Contribuições dos comprimentos de ondas para os espectros de emissão de fotoluminescência do grupo NT 7 e defeitos aos quais são atribuídos.

Amostra	λ (nm)	E (eV)	Contribuição (%)	Defeito
NT 7	446	2,78	33,56	$V_O^{\bullet}$
	497	2,49	28,75	
	551	2,25	21,72	$V_O^{\bullet\bullet}$
	601	2,06	11,01	
	662	1,87	4,97	
NT 7-300	540	2,30	61,66	$V_O^{\bullet\bullet}$
	636	1,95	33,23	
	758	1,63	5,11	Distorções de rede
NT 7-450	534	2,32	83,58	$V_O^{\bullet\bullet}$
	718	1,73	16,42	
NT 7-600	490	2,53	48,52	$V_O^{\bullet}$
	577	2,15	33,31	$V_O^{\bullet\bullet}$
	683	1,81	13,79	
	820	1,51	4,37	Distorções de rede

Na Figura 36 encontram-se os espectros de fotoemissão das amostras do grupo NT 5. Assim como as amostras anteriores, a não tratada termicamente e a tratada a 300°C possuem espectros mais intensos, sendo que para NT 5 a intensidade máxima de emissão foi em 536 nm, e para NT 5-300 foi em 574 nm. Os espectros das amostras

NT 5-450 e NT 5-600 apresentam bandas menos intensas, com máximos em 532 nm e 527 nm, respectivamente. De acordo com a aparente diferença de intensidade entre as bandas, afirma-se que a amostra NT 5-300 possivelmente é a que possui maior concentração de estados de defeitos, seguida da NT 5.

Figura 36. Espectros de fotoluminescência das amostras do grupo NT 5.



As deconvoluções desses espectros de emissão encontram-se na Figura 37(a-d). Através da deconvolução do espectro da amostra NT 5 (Figura 37a), observa-se a presença de uma banda com máximo em 544 nm, na região verde; outra em 667 nm, na região do vermelho; e a última em 786 nm, na região do infravermelho. A maior contribuição para o espectro, de 79%, é proveniente das vacâncias de oxigênio monoionizadas ($V_o^{\bullet}$), relacionadas à banda na região do verde. Já na análise de NT 5-300 (Figura 37b), nota-se a contribuição de duas bandas: a de maior contribuição (84%), com máximo em 571 nm, na região do amarelo; e outra com máximo em 690 nm, na região do vermelho. Ambos os tipos de emissões correspondem a presença de vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas ($V_o^{\bullet\bullet}$).

Já a deconvolução do espectro de NT 5-450 (Figura 37c) demonstrou a contribuição de bandas com máximos em 466 nm, 541 nm, 621 nm, 704 nm, 786 nm e 875 nm, que correspondem às regiões do azul, verde, laranja, vermelho e infravermelho, respectivamente. O espectro de NT 5-600 (Figura 37d) apresentou bandas contribuintes similares a de NT 5-450 (Figura 37c), com bandas de máximos em 464 nm, 538 nm, 618 nm, 705 nm e 765 nm, que também correspondem às regiões

do azul, verde, laranja, vermelho e infravermelho, respectivamente. Portanto, nestas, o tipo de defeito que se mostrou predominando com relação às contribuições para a formação de seus espectros fotoluminescentes, foi a vacância de oxigênio duplamente ionizada (V_o^{**}), com um total aproximado de 66-70% de contribuição. As emissões encontradas nos espectros de fotoluminescência das amostras do grupo NT 5, bem como a porcentagem de suas contribuições para os respectivos espectros, e os defeitos aos quais são atribuídas encontram-se registrados na Tabela 16.

Figura 37. Deconvoluções dos espectros de fotoemissão das amostras **a)** NT 5, **b)** NT 5-300, **c)** NT 5-450 e **d)** NT 5-600, bem como a porcentagem de cada banda na contribuição ao espectro.

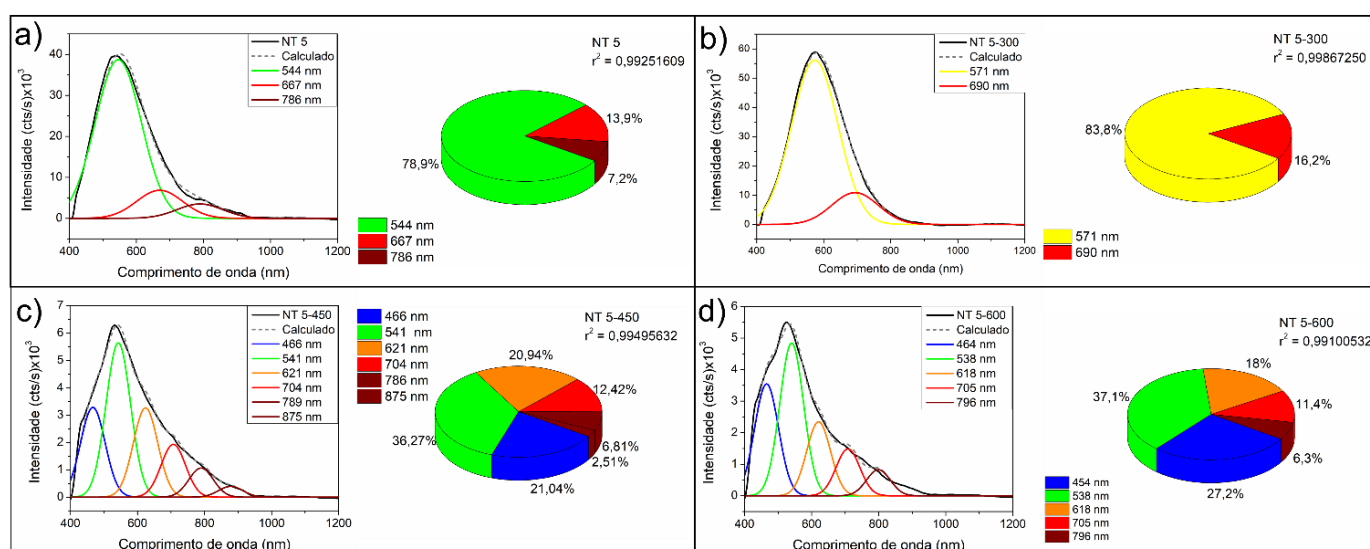
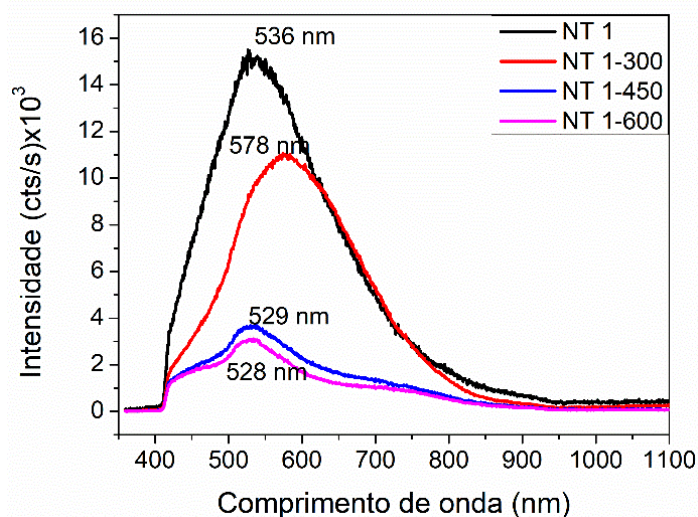


Tabela 16. Contribuições dos comprimentos de ondas para os espectros de emissão de fotoluminescência do grupo NT 5 e defeitos aos quais são atribuídos.

Amostra	λ (nm)	E (eV)	Contribuição (%)	Defeito
NT 5	544	2,79	78,90	$V_{O^{\bullet}}$
	667	1,86	13,90	$V_{O^{\bullet\bullet}}$
	786	1,58	7,20	Distorções de rede
NT 5-300	571	2,17	83,60	$V_{O^{\bullet\bullet}}$
	690	1,79	16,20	
NT 5-450	466	2,66	21,04	$V_{O^{\bullet}}$
	541	2,29	36,27	$V_{O^{\bullet\bullet}}$
	621	1,99	20,94	
	704	1,76	12,42	
	786	1,58	6,81	Distorções de rede
	875	1,42	2,51	
NT 5-600	464	2,66	27,2	$V_{O^{\bullet}}$
	538	2,29	37,10	$V_{O^{\bullet\bullet}}$
	618	1,99	18,00	
	705	1,76	11,40	
	796	1,58	6,30	Distorções de rede

Os espectros de fotoluminescência das amostras lavadas em pH = 1 estão na Figura 38. Observa-se que para as amostras NT 1, NT 1-300, NT 1-450 e NT 1-600 são apresentas uma banda cada uma, com máximos da intensidade de emissão em 536 nm, 578 nm, 529 nm, 528 nm, respectivamente. As amostras que mostraram bandas de maiores intensidades foram a NT 1 e NT 1-300, sendo a primeira a maior entre as 4 amostras. As outras, NT 1-450 e NT 1-600 apresentaram intensidades muito mais baixas, o que sugere que estas possuem uma estrutura mais organizada e com menos defeitos do que as anteriores. Essa observação está em concordância com os resultados obtidos por DRX (Figura 23) e Raman (Figura 27), que demonstraram que as amostras tratadas a partir de 450°C apresentam cristalinidade mais elevada quando comparadas às outras amostras.

Figura 38. Espectros de fotoluminescência das amostras do grupo NT 1.



As deconvoluções desses espectros de emissão, cujos seus dados estão registrados na Tabela 17, encontram-se na Figura 39(a-d) e apresentaram padrões muito semelhantes aos observados nas amostras lavadas a pH = 5 (NT 5). Através da deconvolução do espectro da amostra NT 1 (Figura 39a), observa-se a presença de uma banda com máximo em 540 nm, na região verde; outra em 677 nm, na região do vermelho; e a última em 799 nm, na região do infravermelho. A maior contribuição para o espectro, de 92%, é proveniente das vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas ($Vo^{''}$), relacionadas à banda na região do verde, cuja emissão neste caso está energeticamente mais próxima do mínimo da banda de condução. Já na análise de NT 1-300 (Figura 39b), nota-se a contribuição de duas bandas: a de maior contribuição (84%), com máximo em 571 nm, na região do amarelo; e outra com máximo em 690 nm, na região do vermelho. Ambos os tipos de emissões correspondem a presença de vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas ($Vo^{''}$).

Já a deconvolução do espectro de NT 1-450 (Figura 39c) demonstrou a contribuição de bandas com máximos em 462 nm, 539 nm, 620 nm, 704 nm e 790 nm, que correspondem às regiões do azul, verde, laranja, vermelho e infravermelho, respectivamente. O espectro de NT 1-600 (Figura 39d) apresentou bandas contribuintes similares a de NT 1-450 (Figura 39c), com bandas de máximos em 460 nm, 538 nm, 62 nm, 710 nm e 794 nm, que também correspondem às regiões do azul, verde, laranja, vermelho e infravermelho, respectivamente. Destaca-se nestas duas amostras contribuições de fótons emitidos de níveis energéticos correspondentes as

vacâncias do tipo $V_o\cdot$. As emissões encontradas nos espectros de fotoluminescência das amostras do grupo NT 1, bem como a porcentagem de suas contribuições para os respectivos espectros, e os defeitos aos quais são atribuídas encontram-se registrados na Tabela 17.

Figura 39. Deconvoluções dos espectros de fotoemissão das amostras **a)** NT 1, **b)** NT 1-300, **c)** NT 1-450 e **d)** NT 1-600, bem como a porcentagem de cada banda na contribuição ao espectro.

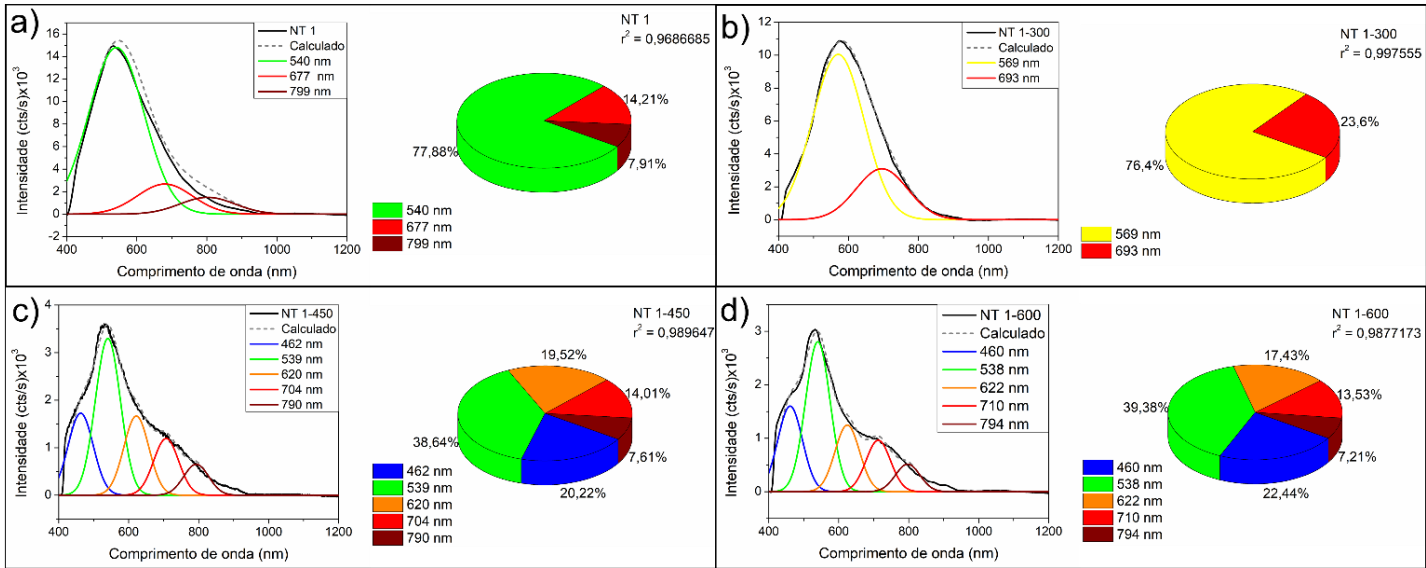
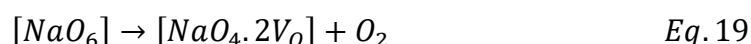
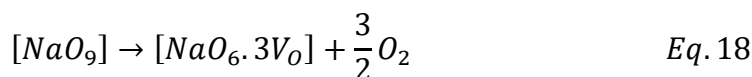
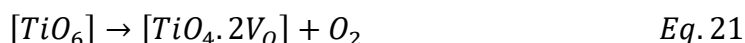
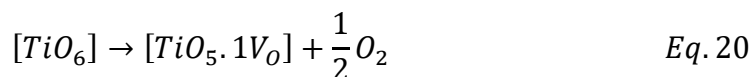


Tabela 17. Contribuições dos comprimentos de ondas para os espectros de emissão de fotoluminescência do grupo NT 1 e defeitos aos quais são atribuídos.

Amostra	λ (nm)	E (eV)	Contribuição (%)	Defeito
NT 1	540	2,30	77,88	$V_{O}^{\bullet\bullet}$
	677	1,83	14,21	
	799	1,55	7,21	Distorções de rede
NT 1-300	569	2,18	76,40	$V_{O}^{\bullet\bullet}$
	693	1,79	23,60	
	462	2,68	20,22	$V_{O}^{\bullet}$
NT 1-450	539	2,29	38,64	$V_{O}^{\bullet\bullet}$
	620	2,00	19,52	
	704	1,76	14,01	
	790	1,57	7,61	Distorções de rede
	460	2,70	22,44	$V_{O}^{\bullet}$
NT 1-600	538	2,30	39,38	$V_{O}^{\bullet\bullet}$
	622	1,99	17,43	
	710	1,74	13,53	
	794	1,56	7,21	Distorções de rede

De modo geral, ao comparar a intensidade de emissão dos espectros, percebe-se que o tratamento térmico para todos os conjuntos de amostras provocou a diminuição da intensidade de emissão devido ao rearranjo estrutural. Observando o tratamento ácido a que as amostras foram submetidas, principalmente as do grupo NT-1, constata-se que há diminuição na presença de vacâncias de oxigênio do tipo duplamente ionizada com relação às amostras que não receberam tal tratamento (NT 7), o que pode ser atribuído às diferenças no tipo de clusters de superfície envolvidos na estrutura. A presença na concentração de íons Na^+ por exemplo é reduzida com a lavagem ácida. Esta afirmação está de acordo com os clusters identificados nos arranjos atômicos das superfícies (Figuras 20 e 24) envolvendo o íon Na^+ (Equações 18 e 19) e os clusters que envolvem somente o íon Ti^{4+} (Equações 20 e 21). A proporção de vacâncias, bem como a distorção estrutural causadas por elas resultam nos espectros de fotoluminescência discutidos.





5.5.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

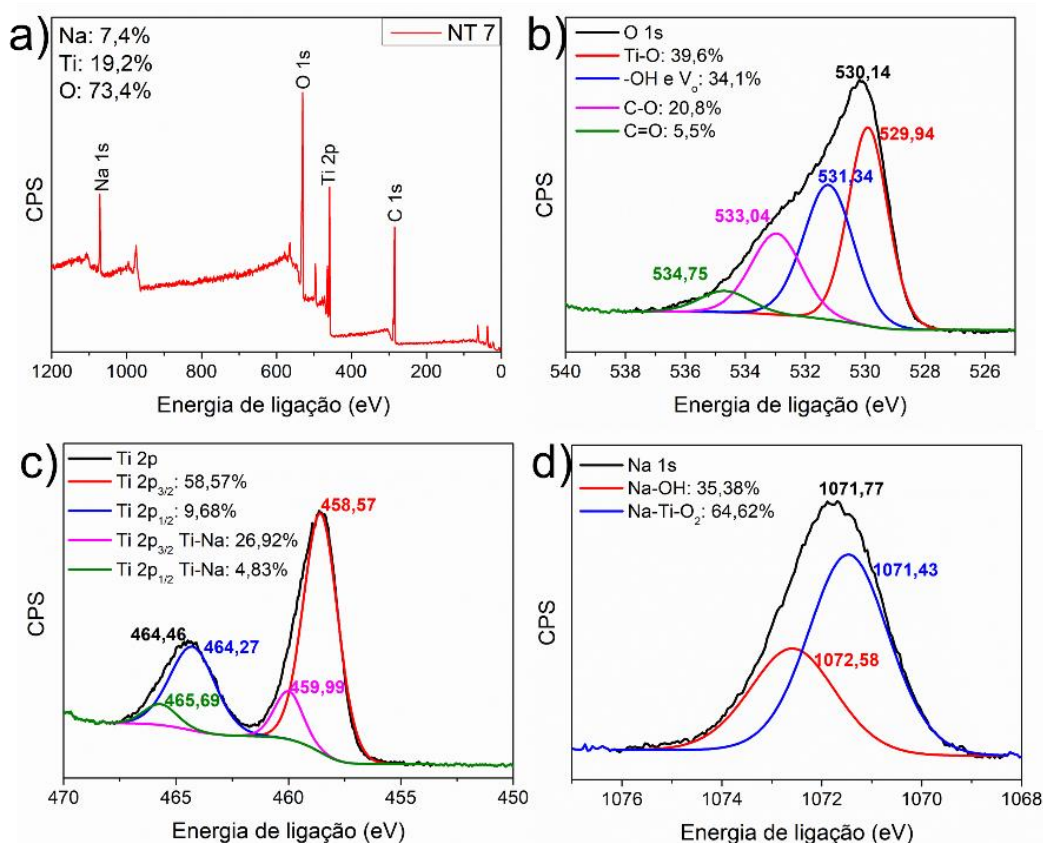
Para compreender o ambiente químico, estados de defeitos e a composição da superfície dos diferentes materiais, análises por XPS foram feitas para quatro amostras selecionadas: NT 7, NT 7-600, NT 1 e NT 1-600, cujos espectros encontram-se nas Figuras 40(a-d), 41(a-d), 42(a-d) e 43(a-d), respectivamente. Através do espectro *survey* (espectro completo de XPS) de NT 7, Figura 40a, identifica-se picos referentes às energias de ligação (B.E.) das espécies Na 1s (1072 eV), O 1s (530 eV) e Ti 2p (458 e 464 eV). Analisando as regiões de cada espécie com relação a esse espectro geral, obtém-se informações quantitativas da porcentagem atômica. Como a identificação quantitativa por XPS se encontra na faixa de 3–5 nm de profundidade e como as partículas apresentam tamanhos nessa proporção estima-se que os resultados quantitativos estão muito próximos da análise real. Encontra-se que o elemento Na corresponde a 7,4% dos átomos, Ti corresponde a 19,2% e O corresponde a 73,4% dos átomos da superfície de NT 7.

A região do espectro de fotoemissão correspondente ao O 1s foi deconvoluída, Figura 40b, e observa-se quatro picos correspondentes a ligações de oxigênio submetidos a diferentes ambientes químicos. Em 529,9 eV está um pico referente ao O ligados ao Ti (Ti – O) característico das unidades octaédricas de $[TiO_6]$ formadoras das estruturas dos titanatos, contribuindo com 39,6% de fotoemissão. Em 531,3 eV encontra-se um pico referente ao O presente em ligações do íon OH^- e relacionado à defeitos do tipo vacância de oxigênio V_O (mono ou duplamente ionizada), contribuindo com 34,1% de fotoemissão. Em 533,1 eV está um pico correspondente ao O presente em moléculas de C-O adsorvidas na superfície, que contribui com 20,8% de fotoemissão. Por fim, encontra-se um pico em 534,8 eV referente ao O de ligações C=O pertencente a moléculas de CO_2 também adsorvidas na superfície^[66].

Na região correspondente a fotoemissão de Ti 2p, Figura 40c, encontram-se picos à 458,6 eV e 464,3 eV referentes ao acoplamento spin-orbita Ti $2p_{3/2}$ e Ti $2p_{1/2}$ do titânio em estado de oxidação Ti^{4+} , pertencente às unidades octaédricas $[TiO_6]$, e que juntos representam 85,5% da região de fotoemissão do Ti^[65]. Identificam-se também picos à 460,0 eV e 465,7 eV associados ao acoplamento spin-orbita Ti $2p_{3/2}$ e Ti $2p_{1/2}$

relacionado ao Ti em ambiente químico Ti – O – Na (indicado na Figura 40c como Ti – Na)^[67], o que corresponde apenas a 14,5% da fotoemissão. Por fim, a deconvolução da região de fotoemissão do Na 1s, Figura 41d, apresentou picos em 1071,4 eV, correspondente a 64,6% da fotoemissão do Na da ligação Na – O – Ti e em 1072,6 eV, correspondente a 35,4% da fotoemissão associado ao ambiente químico de NaOH possivelmente aderida à superfície.

Figura 40. a) Espectro completo de XPS de NT 7 e espectros de alta resolução deconvoluídos das espécies de b) O 1s, c) Ti 2p e d) Na 1s, da amostra.

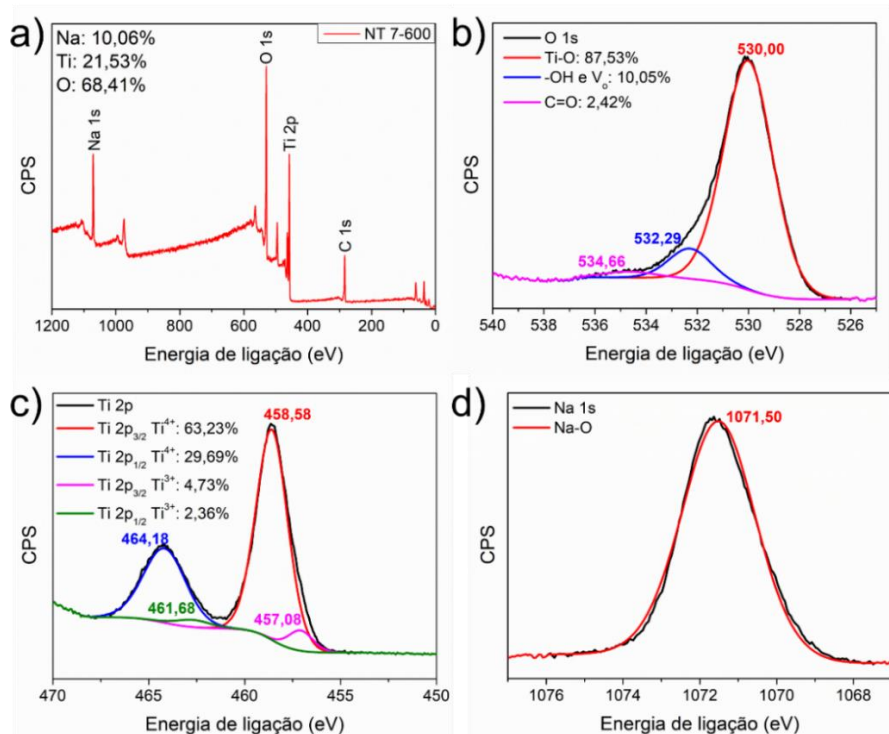


Procedimentos e discussões similares foram feitas para as amostras NT 7-600, NT 1 e NT 1-600. O espectro de fotoemissão completo de NT 7-600, na Figura 41a, possui picos com mesmos valores e atribuições do que o de NT 7, Figura 41a. Nota-se uma diferença na porcentagem atômica das espécies: 10,1% de Na; 21,5% de Ti e 68,4% de O. Na região do O do espectro, Figura 41b, observa-se um pico dominante em 530,0 eV (87,5%) e outros dois de menores contribuições em 532,3 eV (10,1%) e 534,7 eV (2,4%) correspondentes a Ti – O, -OH/ V_o e C=O, respectivamente. Observa-se o desaparecimento do pico correspondente às moléculas de H₂O e O₂ adsorvidas

na superfície observada em NT 7, pois estas foram eliminadas pelo tratamento térmico de 600°C.

No espectro de Ti 2p, Figura 41c, observam-se picos em 458,6 eV e 464,2 eV referentes aos dubletes Ti 2p_{3/2} e Ti 2p_{1/2} do titânio em estado de oxidação Ti⁴⁺, e que juntos representam 92,9% da região de fotoemissão do Ti. Identificam-se também picos em 460,0 eV e 465,7 eV que estão associados os dubletes Ti 2p_{3/2} e Ti 2p_{1/2} correspondentes ao titânio em estado de oxidação Ti³⁺, possivelmente formado pelo tratamento térmico aplicado, o que corresponde apenas a 7,8% da fotoemissão. Por fim, a deconvolução da região de fotoemissão do Na 1s, Figura 41d, apresentou apenas o pico em 1071,5 eV, correspondente ao Na ligado ao O (Na – O) da estrutura do Na₂Ti₆O₁₃ formado, devido a eliminação das espécies NaOH pelo tratamento térmico.

Figura 41. a) Espectro completo de XPS de NT 7-600 e espectros de alta resolução deconvoluídos das espécies de b) O 1s, c) Ti 2p e d) Na 1s, da amostra.

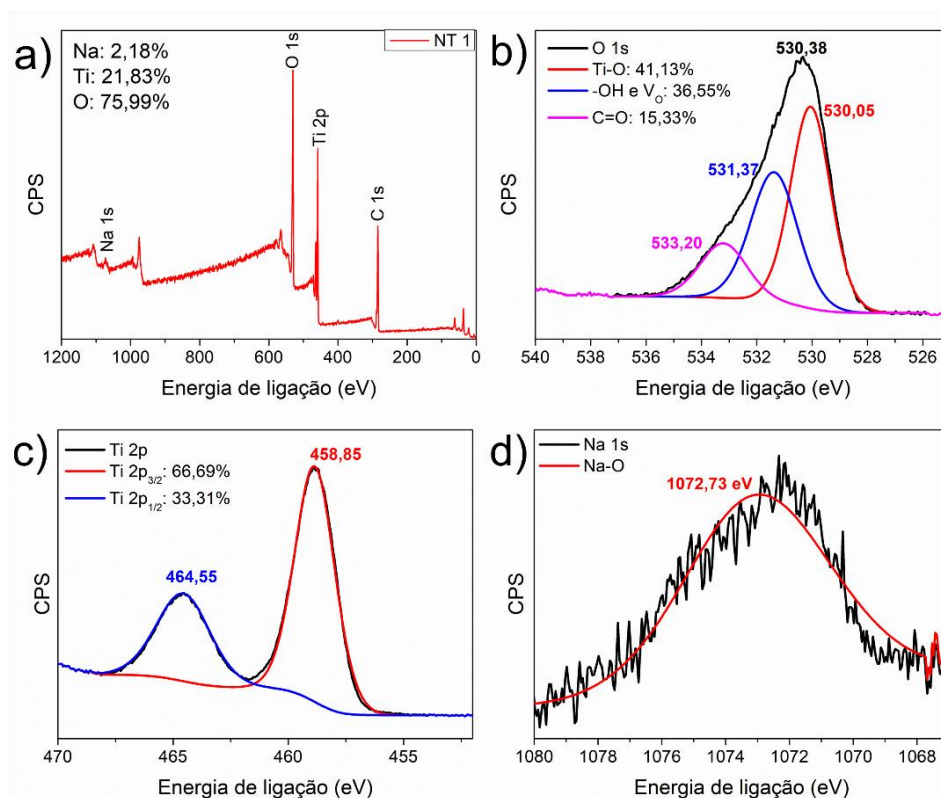


O espectro de fotoemissão completo de NT 1, na Figura 42a, possui picos de maiores intensidades das espécies Ti 2p (458 e 464 eV) e O 1s (532 eV), além de um tímido pico em 1072 eV, correspondente ao Na 1s residual, com porcentagem atômica de apenas 2,2%. As espécies Ti 2p e O 1s tem 21,8% e 75,6% de concentração,

respectivamente. Na região do O do espectro, Figura 42b, observa-se um pico em 530,1 eV (41,1%), e outros em 531,4 eV (36,5%) e 533,2 eV (15,3%) correspondentes a Ti – O, -OH/V_o e C=O, respectivamente.

No espectro de Ti 2p, Figura 42c, observa-se apenas os picos em 458,8 eV e 464,4 eV referentes aos dubletes Ti 2p_{3/2} e Ti 2p_{1/2} do titânio no ambiente químico de TiO₂. Na região de fotoemissão do Na 1s, Figura 42d, apresentou apenas um pico de baixa intensidade em 1072,7 eV, correspondente ao NaOH residual presente na superfície.

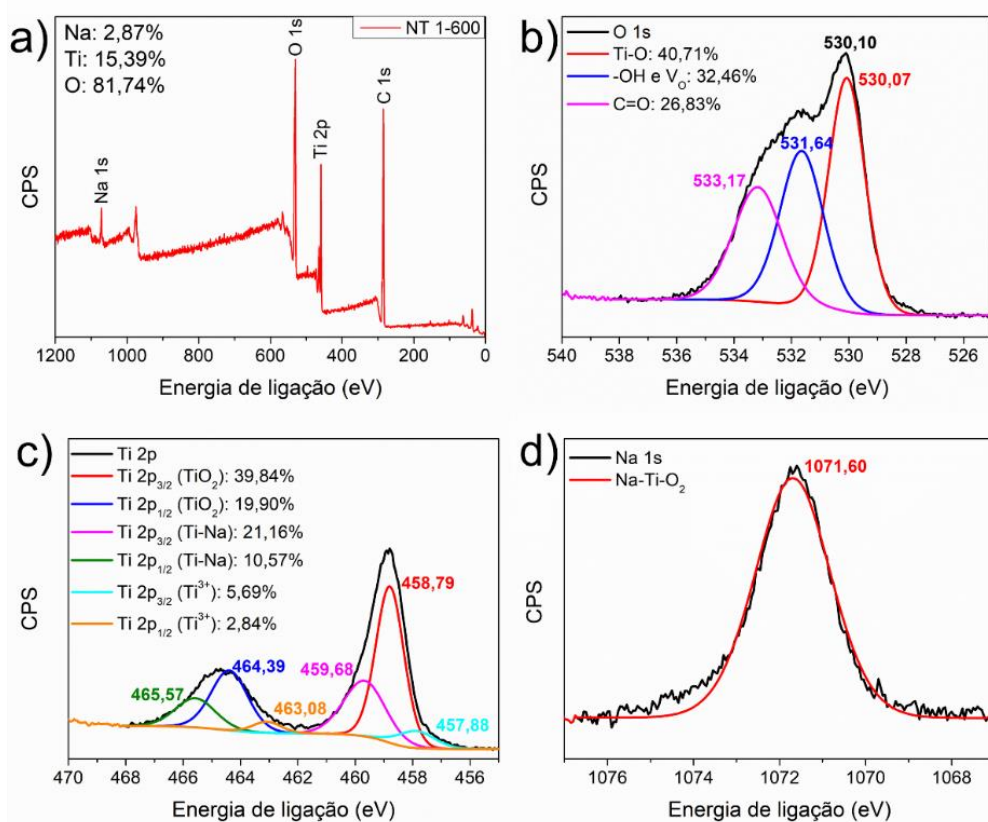
Figura 42. a) Espectro completo de XPS de NT 1 e espectros de alta resolução deconvoluídos das espécies de b) O 1s, c) Ti 2p e d) Na 1s, da amostra.



O espectro de fotoemissão completo de NT 1-600, na Figura 43a, possui picos de maiores intensidades das espécies Ti 2p (458 e 464 eV) e O 1s (532 eV), além de um tímido pico em 1072 eV, correspondente ao Na 1s residual, com porcentagem atômica insignificante de apenas 2,2%. As espécies Ti 2p e O 1s tem 21,8% e 75,6% de concentração, respectivamente. Na região do O do espectro, Figura 43b, observa-se um pico em 530,1 eV (41,1%), e outros em 531,4 eV (36,5%) e 533,2 eV (15,3%) correspondentes a Ti – O, -OH/V_o e C=O, respectivamente.

No espectro de Ti 2p, Figura 43c, observa-se uma deconvolução mais complexa. Há picos em 458,8 eV e 464,4 eV referentes aos dupletos Ti 2p_{3/2} e Ti 2p_{1/2} do titânio no ambiente químico de TiO₂, e que juntos representam 59,7% da região de fotoemissão do Ti. Identificam-se também picos em 459,7 eV e 465,6 eV que estão associados os dupletos Ti 2p_{3/2} e Ti 2p_{1/2} correspondentes ao titânio associado ao Na residual (Ti – Na), o que corresponde a 31,7% da fotoemissão. Por fim, identificam-se picos em 457,9 eV e 463,1 eV que estão associados os dupletos Ti 2p_{3/2} e Ti 2p_{1/2} correspondentes ao titânio em estado de oxidação Ti³⁺, possivelmente formado pelo tratamento térmico aplicado, o que corresponde apenas a 8,5% da fotoemissão. Na região de fotoemissão do Na 1s, Figura 43d, apresentou apenas um pico de baixa intensidade em 1071,6 eV, correspondente ao Na ligado ao O (Na – O) residual.

Figura 43. a) Espectro completo de XPS de NT 1-600 e espectros de alta resolução deconvoluídos das espécies de b) O 1s, c) Ti 2p e d) Na 1s, da amostra.



A amostra NT 1-600 apresentou-se nas imagens obtidas por MET como nanopartículas com espessura de ~ 15 nm. Portanto, as análises feitas por XPS não alcançam seu interior, como acontece com os nanotubos de NT 7, NT 7-600 e NT 1,

apontado anteriormente. Estas análises representam apenas a superfície de NT 1-600. Desta forma, supõe-se que a pequena quantidade de sódio presente nas amostras lavadas com solução ácida até pH = 1, é transferido para a superfície da nanopartícula quando esta é tratada termicamente a 600°C, enquanto no interior há a cristalização da fase TiO₂ anatase. Este fenômeno explica porque o sódio se mostra presente nas análises de XPS de NT 1-600, mas não aparece nos resultados de DRX (Figura 22) e de Raman (Figura 27), nos quais só foi possível verificar a presença da fase TiO₂ anatase com alto grau de cristalização.

Para termos de comparação da composição dos materiais, os resultados quantitativos relativos a % atômica de cada elemento encontram-se registrados na Tabela 18. Comparando as amostras tratadas a diferentes pHs, nota-se que a diminuição do pH de lavagem realmente promoveu a diminuição da concentração de íons Na⁺, sendo que sua concentração em NT 1 acaba sendo irrelevante. Comparando NT 7 com NT 7-600 e NT 1 com NT 1-600, observa-se que ao sofrer o tratamento térmico de 600°C, há o aumento da % atômica de Na, o que possivelmente se deve a transferência dos íons Na⁺ para a superfície da partícula e a eliminação de íons H⁺ e átomos de O na forma de água. Por conta desse aumento, a concentração relativa de Na e Ti também aumenta com a temperatura.

Tabela 18. % atômica dos elementos calculados para todas as amostras pelos espectros de XPS.

Amostra	% at. de O	% at. de Ti	% at. de Na	Na/Ti
NT 7	73,37	19,20	7,43	0,387
NT 7-600	68,41	21,53	10,06	0,467
NT 1	75,99	21,85	2,16	0,0988
NT 1-600	81,74	15,39	2,87	0,186

Para comparar os diferentes ambientes químicos do O nos materiais, os resultados encontrados nas deconvoluções de seus picos encontram-se compilados na Tabela 19. Observa-se a presença de ligações do tipo C – O, proveniente de moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da amostra NT 7, que possivelmente foram eliminadas da superfície das outras amostras pelo tratamento ácido em NT 1 e NT 1-600 e pelo tratamento térmico a 600°C em NT 7-600. A amostra NT 7, ao ser submetida à esta temperatura, também apresentou concentração reduzida de

terminações -OH ou de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio (V_o), possivelmente devido à eliminação de H_2O pelo efeito da temperatura, bem como pelo aumento do grau de cristalização do material, consequência do aumento do ordenamento da estrutura e eliminação dos defeitos. Essa observação condiz com os resultados de espectroscopia de fotoluminescência, em que NT 7 apresentou emissão com maior intensidade do que NT 7-600.

Tabela 19. % de contribuição dos diferentes ambientes químicos do O.

Amostra	O 1s			
	Ti-O (%)	-OH/ V_o (%)	C – O (%)	C=O (%)
NT 7	39,60	34,10	20,8	5,5
NT 7-600	87,53	10,05	-	2,42
NT 1	41,13	36,55	-	15,33
NT 1-600	40,71	32,46	-	26,83

Para comparar os diferentes ambientes químicos do Ti nos materiais, os resultados encontrados nas deconvoluções de seus picos encontram-se compilados na Tabela 20. Em NT 7 e NT 1-600, além do ambiente comumente encontrado que diz respeito ao titânio em seu estado de oxidação Ti^{4+} , nas unidades octaédricas de $[TiO_6]$, observa-se a presença da influência do Na no ambiente químico do Ti. Esse efeito pode ser explicado pelo arranjo dos clusters das fases contendo o Na, que nas condições das amostras analisadas, estão de tal forma a influenciar diretamente próximo aos clusters das fases envolvendo Ti. No caso de NT 7, essa proximidade é efeito do método de síntese HAM, sofrendo rearranjo com o efeito da temperatura e deixando de exercer influência em NT 7-600. Já no caso de NT 1, esse rearranjo foi ocasionado pelo efeito da lavagem com alta concentração de H^+ que diminuiu significativamente a concentração de Na^+ nas estruturas. O efeito da temperatura nesta amostra, porém, proporcionou o inverso, ao aumentar a influência do Na no ambiente químico do Ti.

Outro fenômeno observado nas duas amostras tratadas a $600^\circ C$ durante 2h, NT 7-600 e NT 1-600, foi a presença do Ti em estado de oxidação Ti^{3+} , como efeito da temperatura. Estas diferenças de estado de oxidação do Ti podem contribuir na formação de defeitos na superfície do material, envolvendo compensações de cargas com vacâncias.

Tabela 20. % de contribuição dos diferentes ambientes químicos do Ti.

Amostra	Ti 2p					
	Ti ⁴⁺ 2p _{3/2} (%)	Ti ⁴⁺ 2p _{1/2} (%)	Ti-Na 2p _{3/2} (%)	Ti-Na 2p _{1/2} (%)	Ti ³⁺ 2p _{3/2} (%)	Ti ³⁺ 2p _{1/2} (%)
NT 7	58,57	9,68	26,92	4,83	-	-
NT 7-600	63,23	29,69	-	-	4,73	2,36
NT 1	66,69	33,31	-	-	-	-
NT 1-600	39,84	19,90	21,16	10,57	5,69	2,84

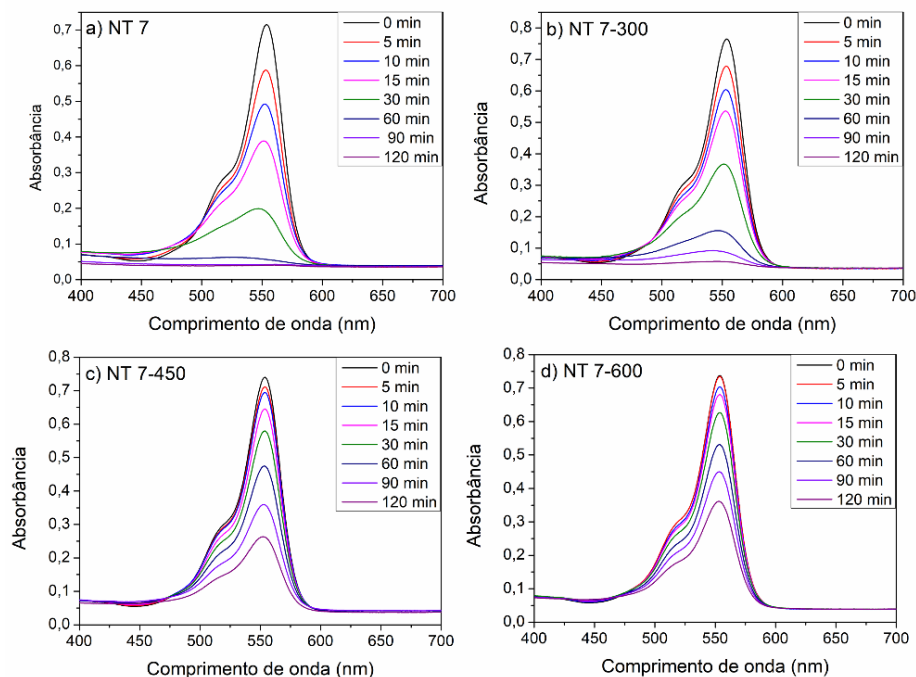
5.6 Atividade Fotocatalítica

A Rodamina B (RhB) é uma substância orgânica amplamente usada como corante em indústrias alimentícias, principalmente antes de sua proibição por países como os EUA e a China^[69]. Possui grupos cromóforos em sua estrutura molecular, ou seja, grupos funcionais que contém elétrons de valência com energia de excitação suficientes para realizar transições correspondentes à região visível do espectro eletromagnético^[70]. As transições na região do visível pelos grupos cromóforos resultam na coloração avermelhada da RhB, com pico principal de absorção na região de 554 nm, e devido a facilidade de visualização do efeito de descoloração pelo uso dos fotocatalisadores a RhB é amplamente utilizada para a realização dos testes de eficiência fotocatalítica. As soluções seguem a lei de Lambert-Beer, descrita pela Equação 22, que propõe que a concentração c de uma solução é diretamente proporcional a sua absorbância A . Essa proporcionalidade é mantida pelo coeficiente de absortividade molar ϵ da substância e do caminho óptico b ^[71].

$$A = \epsilon bc \quad \text{Eq. 22}$$

As alíquotas retiradas durante os 120 minutos dos testes fotocatalíticos foram analisadas por espectrofotometria de absorção na região visível. Conforme observado na Figura 44(a-d), para os espectros das alíquotas retiradas durante a fotocatalise utilizando os nanotubos do grupo NT 7, os valores de absorbância máxima (pico em 554 nm) diminuíram com o tempo de reação, evidenciando a fotodescoloração da RhB. Observa-se que a amostra NT 7-600 (Figura 44d) foi a que apresentou o menor desempenho fotocatalítico comparado às demais amostras desse grupo.

Figura 44. Espectros de absorvância das alíquotas retiradas durante os testes fotocatalíticos com RhB de **a)** NT 7, **b)** NT 7-300, **c)** NT 7-450 e **d)** NT 7-600.



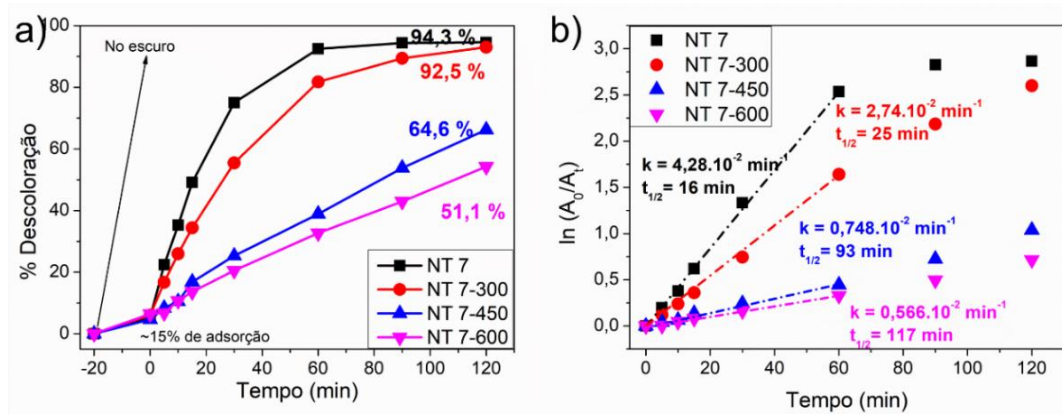
Seguindo o princípio da lei de Lambert-Beer, calcula-se a porcentagem de descoloração da reação fotocatalítica para o tempo percorrido de acordo com a Equação 23, que relaciona a absorvância inicial da solução A_0 com a absorvância da solução após t minutos de reação, A_t .

$$\% \text{ Descoloração} = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 23}$$

Antes do início dos testes fotocatalíticos foi realizada uma etapa em que o fotocatalisador permanece em suspensão na solução de RhB durante 20 minutos em ultrassom, no escuro. Esta etapa avalia a adsorção do corante ao material, isto é, o quanto do corante é adsorvido nos poros da superfície do fotocatalisador. Mediu-se que houve cerca de 15% de adsorção do corante ao fotocatalisador. Na Figura 45a, sobre a porcentagem de fotodescoloração em função do tempo para as amostras do grupo NT 7, nota-se que em 120 minutos de reação, o melhor desempenho fotocatalítico se deu na presença da amostra NT 7, com descoloração de 94,3% da

solução. Constata-se que o desempenho de descoloração pelos fotocatalisadores desse grupo deu-se na ordem de NT 7 > NT 7-300 > NT 7-450 > NT 7-600.

Figura 45. a) Porcentagem de descoloração de RhB de cada amostra do grupo NT 7, de acordo com o tempo de reação percorrido e **b)** estudo cinético destas curvas.



Utilizando as regressões lineares, representadas na Figura 45b, das curvas de descoloração obtidas na Figura 45a, calcula-se a constante de velocidade e o tempo de meia-vida da reação de descoloração, considerando que se trata de uma reação de primeira ordem. Atribui-se uma lei de velocidade como a Equação 24, de modo que o coeficiente angular da reta é o valor da constante de velocidade k . Substituindo a constante k na Equação 25^[72] obteve-se o tempo de meia vida $t_{1/2}$. Como esperado, o maior valor da constante de velocidade encontrado foi o da reação com a amostra NT 7 ($4,28 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), que consequentemente apresentou o menor tempo de meia vida (16 minutos).

$$\ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = k \cdot t \quad \text{Eq. 24}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Eq. 25}$$

A eficiência fotocatalítica de um semiconductor está relacionada a muitos fatores, além dos morfológicos que dizem respeito a superfície de contato dos materiais com a solução, sendo que a estrutura óptico-eletrônica é um desses fatores. A presença de defeitos na superfície dos compostos ocasiona estados intermediários de energia na região do *gap* da estrutura de bandas do composto. Tais defeitos estruturais podem

atuar nos mecanismos de aprisionamento da carga, diminuindo a taxa de recombinação do elétron^[73]. Este efeito pode ser comprovado pela análise dos espectros de emissão fotoluminescente dos materiais estudados, uma vez que a intensidade de emissão dos fótons é inversamente proporcional ao grau de desordem promovido pela presença dos defeitos. Os tipos de defeitos existentes também podem ser identificados através destes espectros ao associar a energia das emissões com o nível energético dos diferentes tipos de defeitos ($V_o^{\bullet}$, $V_o^{\bullet\bullet}$, distorções na rede cristalina, etc.), sendo que os defeitos mais energéticos detêm mais facilmente o e^- , diminuindo ainda mais a taxa de recombinação e aumentando a eficiência fotocatalítica.

Outro fator atribuído a fotoatividade dos fotocatalisadores é a presença de interfaces entre duas fases presentes em um mesmo material e o alinhamento da energias de *bandgap* e da estrutura de bandas dessas fases. A interface entre duas fases adjacentes, com energias de *bandgap* diferente, atuam como mecanismos de separação de carga do par e^-/h^+ quando ocorre a excitação do elétron, aumentando o tempo de recombinação das espécies^[73]. Os aspectos das facetas de superfície dos materiais identificados em sua composição pelas técnicas de MET, DRX e Raman, também contribui para os mecanismos de fotodegradação, bem como outros aspectos de simetria^[74].

Como discutido nos resultados de DRX (Figura 19), o material NT7 tem a presença de duas fases distintas, $Na_2Ti_3O_7$ e $H_2Ti_3O_7$. Essa característica resulta na presença de interfaces na estrutura do material e de duas regiões de *bandgap* (Figura 29a), o que aumenta o tempo de recombinação das espécies^[73], já que as estruturas de bandas atuam como “degraus” para a trajetória dos portadores de carga^[45]. É possível considerar também que o melhor desempenho de NT 7 é atribuído ao fato de que sua estrutura se mostra menos simétrica em relação à estruturas das amostras tratadas termicamente, como observado em seus espectros Raman (Figura 25), resultando na formação de defeitos estruturais. Observa-se a presença de vacâncias de oxigênio nas facetas de sua superfície (Figura 20), que foram identificadas através dos espectros de PL (Figura 35a). Além das vacâncias duplamente ionizadas ($V_o^{\bullet\bullet}$), identificadas nas outras amostras do grupo (Figura 35b-d), há também vacâncias monoionizadas ($V_o^{\bullet}$) em NT 7, que são representados por níveis energéticos mais próximos da banda de condução do material, e que retém mais facilmente os elétrons

do que as vacâncias do tipo $\text{Vo}^{\bullet\bullet}$. Dessa forma, os sítios ativos da superfície do material permanecem durante maior tempo disponíveis para promover a descoloração das substâncias orgânicas.

Observa-se que o menor desempenho fotocatalítico demonstrado até então foi da amostra que apresentou menor grau de desordem e menor valor de *bandgap*, a amostra NT 7-600. Este baixo resultado de desempenho está relacionado a facilidade da recombinação do par e^-/h^+ e diminuição da eficiência fotocatalítica.

Os espectros de absorbância das alíquotas retiradas durante a fotocatalise utilizando os nanotubos do grupo NT 5 estão na Figura 46(a-d). Registrou-se que as amostras deste grupo adsorveram cerca de 5% do corante da solução, (etapa no escuro). Calculando a porcentagem de descoloração em função do tempo de reação obtém-se o gráfico da Figura 47a. Nota-se que em 120 minutos de reação, o melhor desempenho fotocatalítico se deu na presença das amostras NT 5 e NT 5-600, com descoloração de ~99% para ambas. Na presença da amostra NT 5-300 a solução foi descolorada em 97,8%, e na presença de NT 5-450 houve uma descoloração de apenas 70,3%

Figura 46. Espectros de absorbância das alíquotas retiradas durante os testes fotocatalíticos com RhB de **a) NT 5**, **b) NT 5-300**, **c) NT 5-450** e **d) NT 5-600**.

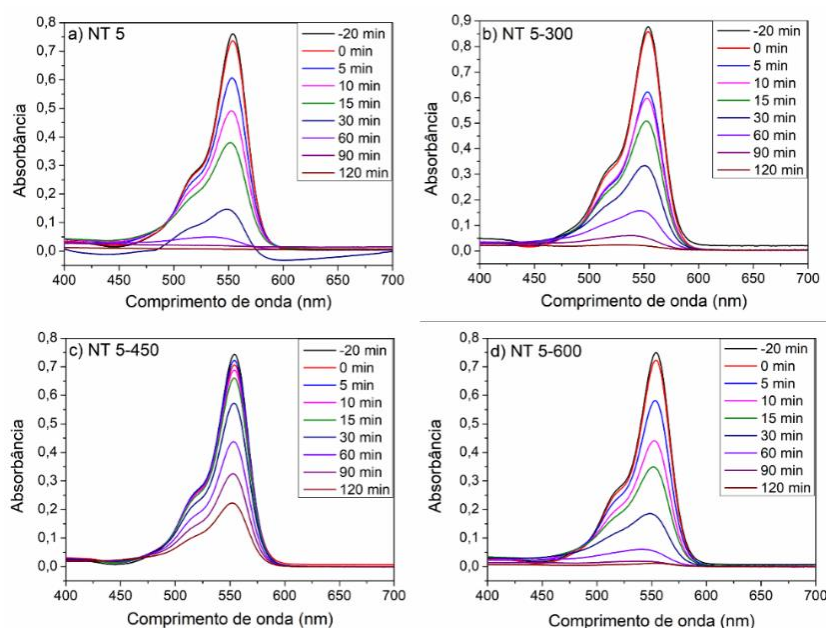
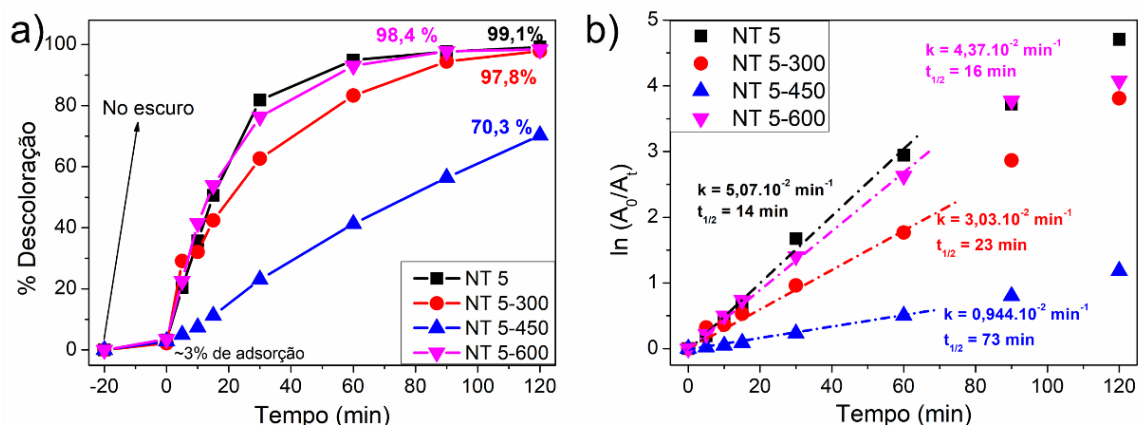


Figura 47. a) Porcentagem de descoloração de RhB de cada amostra do grupo NT 5, de acordo com o tempo de reação percorrido e **b)** estudo cinético destas curvas.



Através das regressões lineares, representadas na Figura 47b, utilizando os dados da Figura 47a, observa-se que o maior valor da constante de velocidade encontrado foi o da reação com NT 5 ($5,07 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), que consequentemente apresentou o menor tempo de meia vida (14 minutos) e que se mostra o mais eficiente dos resultados analisados. Esta amostra apresentou em sua composição, além de menor concentração de Na^+ com relação ao grupo NT 7, uma mistura de fases composta por $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (resultados de DRX, Figura 21). O bom desempenho fotocatalítico observado pode estar relacionado com a interface entre esses compostos. Outro fator que pode ter influenciado em seu desempenho o tipo de defeito e seus níveis energéticos intermediários na região de seu *gap*, como mostrado na deconvolução dos espectros de fotoluminescência (Figura 37d).

A amostra NT 5-600 consiste de nanotubos compostos também de uma mistura de fases com alto grau de cristalinidade e interface entre $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e TiO_2 anatase, como estabelecido dos resultados de DRX (Figura 21). Há em sua estrutura, um alinhamento de bandas, já que apresenta dois valores de *bandgap* (Figura 31d), que possivelmente atua no mecanismo de fotodegradação. Também apresentam defeitos do tipo $\text{Vo}^{\bullet}$ correspondentes às emissões na região do azul nos espectros de fotoluminescência (Figura 37a), e por isso também apresentam bom desempenho fotocatalítico. As amostras NT 5-300 e NT 5-450 também são compostas por misturas de fases relacionadas ao Na^+ e de TiO_2 anatase, porém diferem das outras duas no grau de cristalinidade, o que pode ser determinante na melhora da eficiência fotocatalítica quando os materiais são comparados.

Os mesmos procedimentos de análises dos testes fotocatalíticos foram feitos para o grupo NT 1. Seus espectros de absorbância estão na Figura 48(a-d). Após 20 minutos na etapa de adsorção no escuro, o material adsorveu cerca de 15% do corante da solução. Calculando a porcentagem de fotodescoloração promovida por cada amostra do grupo NT 1 de acordo com o tempo de reação percorrido obtém-se o gráfico da Figura 49a. Nota-se que em 120 minutos de reação, o melhor desempenho fotocatalítico se deu na presença das amostras NT 1 e NT 1-600, com descoloração de 99,1% da solução. Na presença da amostra NT 1-300 a solução foi degradada em 95,3%, e na presença de NT 1-450 houve uma descoloração de apenas 98,5%.

Figura 48. Espectros de absorbância das alíquotas retiradas durante os testes fotocatalíticos com RhB de **a)** NT 1, **b)** NT 1-300, **c)** NT 1-450 e **d)** NT 1-600.

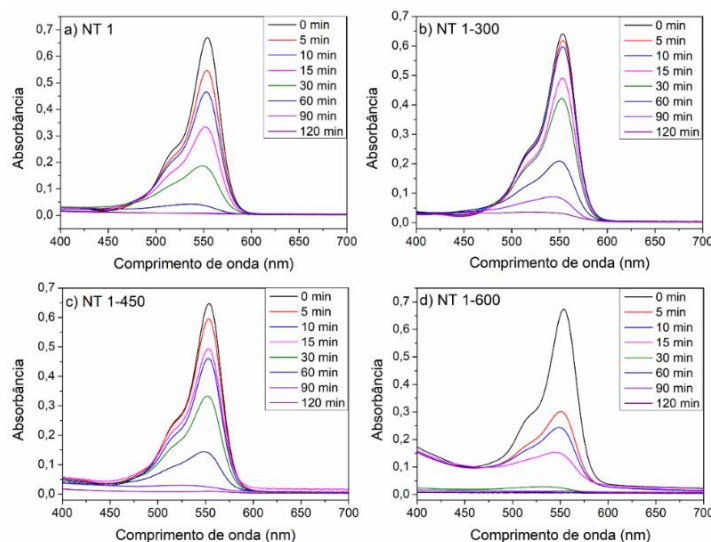
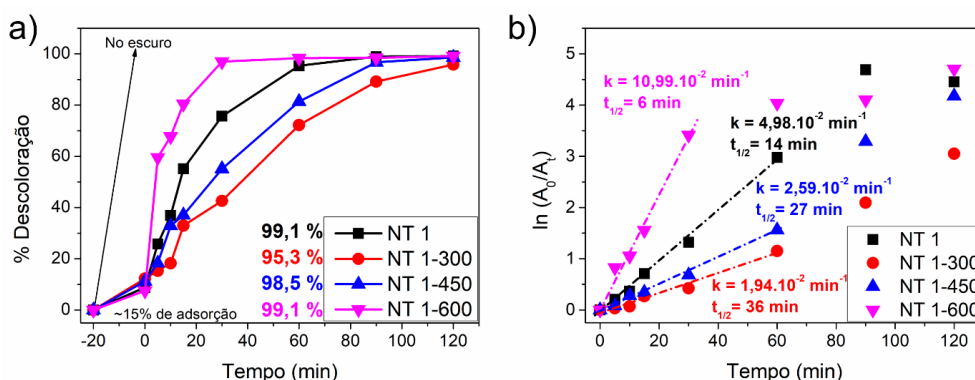


Figura 49. **a)** Porcentagem de descoloração de RhB de cada amostra do grupo NT 1, de acordo com o tempo de reação percorrido e **b)** estudo cinético destas curvas.



Das regressões lineares, Figura 49b, obtém-se que o maior valor da constante de velocidade ($10,99 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) encontrado foi o da reação com NT 1-600, que consequentemente apresentou o menor tempo de meia vida (6 minutos). Nota-se que embora apresentem a mesma porcentagem de descoloração em 120 minutos, as constantes de velocidade e tempo de meia vida das reações na presença de NT 1 e NT 1-600 diferem de forma significativa. Isso ocorre pois tratam-se de materiais diferentes: $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e TiO_2 , com respectivos mecanismos de reação e fotodescoloração. Por possuir menor tempo de meia vida, o material NT 1-600 mostra-se o mais eficiente entre todos os sintetizados.

A amostra NT 1 é composta por nanotubos de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (DRX da Figura 22), e apresenta dois valores de *bandgap* (resultados de refletância difusa, Figura 33a), o que promove um aumento no desempenho fotocatalítico pela diminuição da taxa de recombinação do par e^-/h^+ . Esse mecanismo se torna significativo ao comparar o desempenho de NT 1 com o de NT 1-300, que apresenta apenas um valor de *bandgap* (Figura 33b) e menor eficiência fotocatalítica, sendo composto pela mesma fase de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Já as amostras NT 1-450 e NT 1-600 são compostas por TiO_2 em fase anatase na morfologia de nanobastões, porém diferem no grau de cristalinidade. A última se mostrou mais cristalina pela análise de seu difratograma de raios X e espectro Raman e possui energia de *bandgap* maior do que NT 1-450 (Figura 33c,d). Estes fatores podem ser determinantes na melhora da eficiência fotocatalítica quando os dois materiais são comparados.

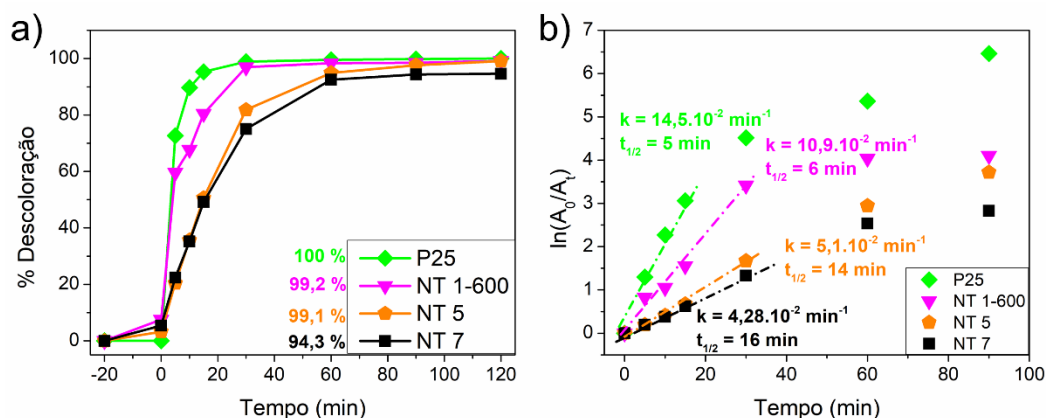
Para efeito de comparação, os resultados fotocatalíticos mais relevantes foram registrados na Tabela 21. Nota-se que as amostras que receberam tratamento ácido apresentaram melhor desempenho de fotodescoloração da RhB, de forma que quanto menor a concentração de Na^+ na estrutura, melhor a % de descoloração em 120 minutos e menor é o tempo de meia vida da reação de fotodescoloração. Portanto, é correto inferir que a presença dos íons Na^+ na estrutura dos nanotubos não apresenta mecanismos de fotodescoloração tão favoráveis para a aplicação em fotocatalise sob radiação UV.

Tabela 21. Resultados fotocatalíticos e parâmetros cinéticos das reações de fotodescoloração.

Amostra	Composição	% Descoloração	k (x10 ⁻² min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
NT 7	↑% [Na ⁺] Na ₂ Ti ₃ O ₇ /H ₂ Ti ₃ O ₇	94,3	4,28	16
NT 7-600	↑% [Na ⁺] Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	51,1	0,567	117
NT 5	↓% [Na ⁺] Na ₂ Ti ₃ O ₇ /H ₂ Ti ₃ O ₇	99,1	5,07	14
NT 5-600	↓% [Na ⁺] Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ /TiO ₂	98,4	4,37	16
NT 1	↓↓ % [Na ⁺] H ₂ Ti ₃ O ₇	99,1	4,98	14
NT 1-600	↓↓ % [Na ⁺] TiO ₂	99,1	10,99	6

Dos os materiais investigados neste estudo, o que apresentou maior desempenho fotocatalítico foi o NT 1-600, com 99,1%, assim como NT 5 e NT 1, mas com tempo de meia vida de reação igual a 6 minutos. A Figura 50 compara a ação de descoloração de solução de RhB destas 3 amostras citadas com o TiO₂ P25, um fotocatalisador amplamente conhecido e utilizado por ter alta eficiência fotocatalítica, composto por 70% de TiO₂ em fase anatase e 30% de TiO₂ em fase rutilo^[75]. Este material tem capacidade de descoloração de 100% nas condições em que todos os testes foram realizados, e tempo de meia vida de reação de 5 minutos. Observa-se que o material NT 1-600 alcança resultados muito próximos aos do P25, e ainda apresenta outras aplicações a serem exploradas.

Figura 50. a) Porcentagem de descoloração de RhB de P25, NT 7, NT 5 e NT 1-600, de acordo com o tempo de reação percorrido, e b) estudo cinético destas curvas.

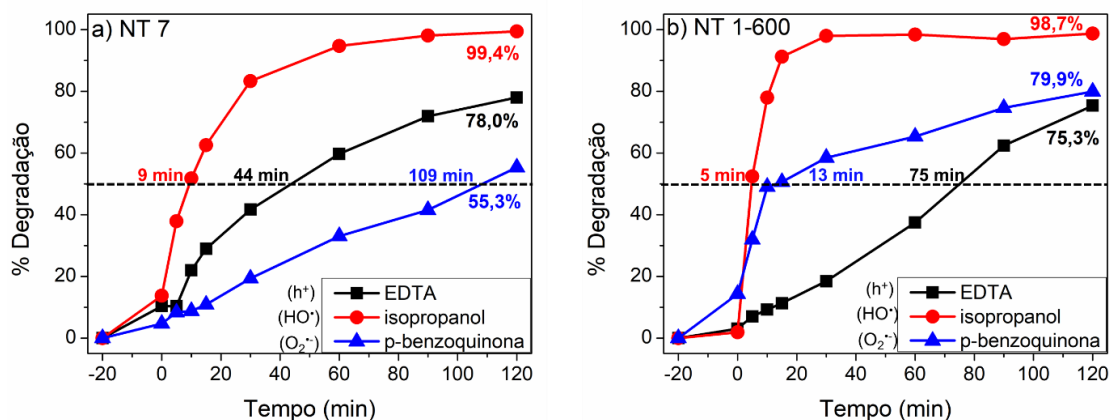


5.6.1 Testes com Sequestradores

A degradação fotocatalítica de moléculas orgânicas envolve reações de oxirredução na superfície do catalisador pela ação de algumas espécies ali presentes, como elétron (e^-) e buraco (h^+), ou espécies reativas de oxigênio, como o radical hidroxila ($\bullet OH$) ou superóxido ($O_2^{\bullet -}$). A fim de estudar os mecanismos de fotodegradação que ocorrem na superfície dos mais eficientes fotocatalisadores obtidos neste estudo, e quais espécies estão envolvidas ativamente, foram realizados testes fotocatalíticos, com as mesmas condições descritas anteriormente, porém adicionando alguns compostos que funcionam como sequestradores de espécies específicas^[45,76]. Foram utilizados EDTA dissódico, isopropanol e p-benzoquinona, que atuam como sequestradores das espécies h^+ , $\bullet OH$ e $O_2^{\bullet -}$, respectivamente.

Os testes foram feitos com as amostras NT 7 e NT 1-600, e suas curvas de degradação durante 120 minutos encontram-se nos gráficos da Figura 51(a,b). Nota-se que o isopropanol, sequestrador de radicais hidroxilas ($\bullet OH$) não influenciou de maneira muito significativa o desempenho fotocatalítico das amostras testadas, já que ao final dos 120 minutos de reação, haviam sido degradados 99,4% e 98,7% com NT 7 e NT 1-600, respectivamente. É interessante notar que a presença do isopropanol do meio reacional diminuiu o tempo necessário para 50% de degradação, o tempo de meia vida da reação. Para a amostra NT 7 esse tempo sem a presença do isopropanol era de 16 minutos e passou a ser de 9 minutos, enquanto pra NT 1-600 o tempo que era de 6 minutos passou a ser de 5 minutos, na presença do isopropanol.

Figura 51. Curvas de degradação de RhB na presença de sequestradores de **a) NT 7** e **b) NT 1-600**, com os tempos de meia vida de reação experimentais indicados.



Já o EDTA dissódico, sequestrador de h^+ , proporcionou mudanças mais significativas na degradação da RhB, que foi de 78,0% e 75,3% para NT 7 e NT 1-600, respectivamente, e também aumentou consideravelmente o tempo de meia vida de reação, como pode ser observado pelo tempo em que foi alcançado 50% de degradação. O tempo de 16 minutos aumentou para 44 minutos para NT 7, e de 6 minutos para 75 minutos para NT 1-600. Como a alteração foi maior na reação para com NT 1-600, pode-se inferir que a espécie h^+ tem maior participação no mecanismo de reação nesta amostra do que em NT 7.

A p-benzoquinona, sequestradora de radicais superóxidos $O_2^{\cdot-}$, também ocasionou alteração significativa na degradação de RhB, diminuindo para 55,3% e 79,9% de degradação para NT 7 e NT 1-600, respectivamente. O tempo de meia vida de reação também foi aumentado, para 109 minutos para NT 7, e 13 minutos para NT 1-600. Neste caso, a alteração mais significativa nos parâmetros de reação medidos foi para a amostra NT 7, o que indica que nesta, a espécie $O_2^{\cdot-}$ tem participação mais significativa no mecanismo de fotodegradação da RhB.

Através destes testes realizados, fica claro que as amostras apresentam mecanismos de fotodegradação diferentes dependendo de sua composição. A amostra que contém sódio na estrutura na forma da fase $Na_2Ti_3O_7$ (NT 7) possui um mecanismo comandado pelos elétrons (e^-) em sua banda de condução, enquanto o material composto praticamente somente por TiO_2 anatase na morfologia de nanobastões (NT 1-600) apresentam um mecanismo no qual a fotodegradação é determinada pelos buracos (h^+) da sua banda de valência.

5.6.2 Estrutura de Bandas

As transições eletrônicas que ocorrem no material são fundamentais para a compreensão do mecanismo fotocatalítico do mesmo. Estas transições são estudadas utilizando a estrutura de bandas dos semicondutores, estabelecendo os potenciais das bandas de valência e condução, e também do *gap* energético. Dessa forma, é possível visualizar a formação das espécies reativas no meio fotocatalítico e identificar os mecanismos de transferência de carga^[33].

Para elaborar os diagramas de energia das bandas, é necessário calcular o potencial das bandas de valência e de condução, utilizando os valores experimentais de *bandgap* encontrados anteriormente. Tais diagramas podem ser construídos de

acordo com a eletronegatividade de Mulliken (Equação 26) e com as Equações 27 e 28^[77,78].

$$\chi = \sqrt[n]{\chi_1 \cdot \chi_2 \cdot \chi_3 \cdots \chi_n} \quad Eq. 26$$

$$E_{BV} = \chi - E_e + 0,5E_g \quad Eq. 27$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad Eq. 28$$

Nestas equações, E_{BV} e E_{BC} são a energia máxima da banda de valência e energia mínima da banda de condução, respectivamente, χ é a eletronegatividade de Mulliken calculada pela média geométrica da eletronegatividade dos átomos constituintes do material^[79], E_g é o *bandgap* experimental e E_e é a energia do elétron livre (4,5 eV). As eletronegatividades calculadas das fases identificadas nas amostras estão registradas na Tabela 22, e os valores energéticos das bandas calculados encontram-se na Tabela 23.

Tabela 22. Valores de eletronegatividade de Mulliken.

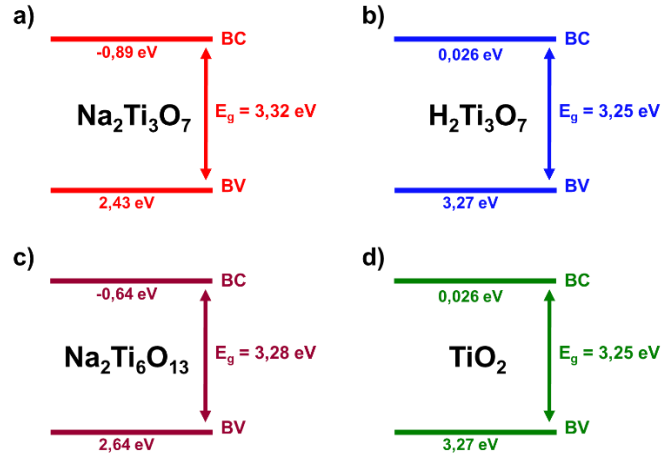
Composto	χ (eV)
H ₂ Ti ₃ O ₇	6,15
Na ₂ Ti ₃ O ₇	5,27
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	5,49
TiO ₂	5,81

Tabela 23. Energias das bandas calculadas para as amostras.

Amostra	Composto	Eg (eV)	BV (eV)	BC (eV)
NT 7	H ₂ Ti ₃ O ₇	3,02	3,16	0,141
	Na ₂ Ti ₃ O ₇	3,47	2,51	-0,962
NT 7-300	Na ₂ Ti ₃ O ₇	3,43	2,49	-0,942
NT 7-450	Na ₂ Ti ₃ O ₇	3,32	2,43	-0,887
NT 7-600	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	3,28	2,64	-0,643
NT 5	H ₂ Ti ₃ O ₇	3,03	3,16	0,136
	Na ₂ Ti ₃ O ₇	3,35	2,45	-0,902
NT 5-300	Na ₂ Ti ₃ O ₇	3,32	2,43	-0,887
NT 5-450	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	3,04	2,52	-0,523
	TiO ₂	3,19	2,90	-0,285
NT 5-600	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	3,04	2,52	-0,523
	TiO ₂	3,20	2,91	-0,290
NT 1	H ₂ Ti ₃ O ₇	3,06	3,18	0,121
	Na ₂ Ti ₃ O ₇	3,29	2,42	-0,872
NT 1-300	H ₂ Ti ₃ O ₇	3,25	3,27	0,0259
NT 1-450	TiO ₂	3,14	2,88	-0,260
NT 1-600	TiO ₂	3,20	2,91	-0,290

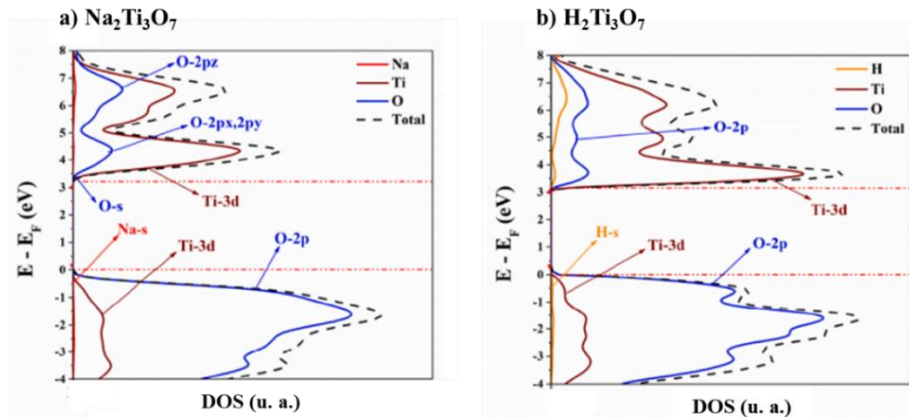
As imagens da Figura 52a-d ilustram a estrutura de banda dos compostos identificados nas amostras, tomando por base os valores calculados para as fases “puras”, registrados na Tabela 21. Tais estruturas representam os níveis energéticos dos compostos de fase cristalina relevante energeticamente, ou seja, que apresentaram apenas um valor de *bandgap* obtido pelos espectros de refletância difusa no UV-Vis. Os valores de *bandgap* das amostras NT 7-450, NT 1-300, NT 7-600 e NT 1-600 foram os valores utilizados como representativos das fases Na₂Ti₃O₇ (Figura 52a), H₂Ti₃O₇ (Figura 52b), Na₂Ti₆O₁₃ (Figura 52c) e TiO₂ (Figura 52d), respectivamente. Nota-se que as fases compostas com Na⁺ (Na₂Ti₃O₇ e Na₂Ti₆O₁₃) apresentam valores maiores de *bandgap*, valores menos positivos de banda de valência e mais negativos de banda de condução, com relação às fases que não contém Na⁺ (H₂Ti₃O₇ e TiO₂).

Figura 52. Ilustrações esquemáticas das estruturas de bandas de **a)** $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, **b)** $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, **c)** $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, **d)** TiO_2 , nos quais BC corresponde ao nível da banda de condução, BV ao nível da banda de valência e E_g ao *bandgap*. As representações não estão em escala.



De acordo com o estudo de simulações computacionais utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) avaliado em trabalho recente por Iani *et al.* (2021)^[33], é possível observar aspectos importantes das transições eletrônicas. Observa-se da Figura 54 sobre a densidade de estados dos materiais que o principal contribuinte para a banda de valência nos semicondutores são os orbitais 2p do oxigênio. Na banda de condução a maior contribuição é proveniente dos orbitais 3d do titânio, que tem alta densidade de estado nesta faixa de energia, enquanto os átomos de sódio e o hidrogênio têm contribuições menores nesta faixa. Para ambos os materiais, espera-se que a transição eletrônica ocorra entre o estado O-2p da banda de valência e o Ti-2d da banda de condução.

Figura 53. Densidade de estados para **a)** $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e **b)** $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

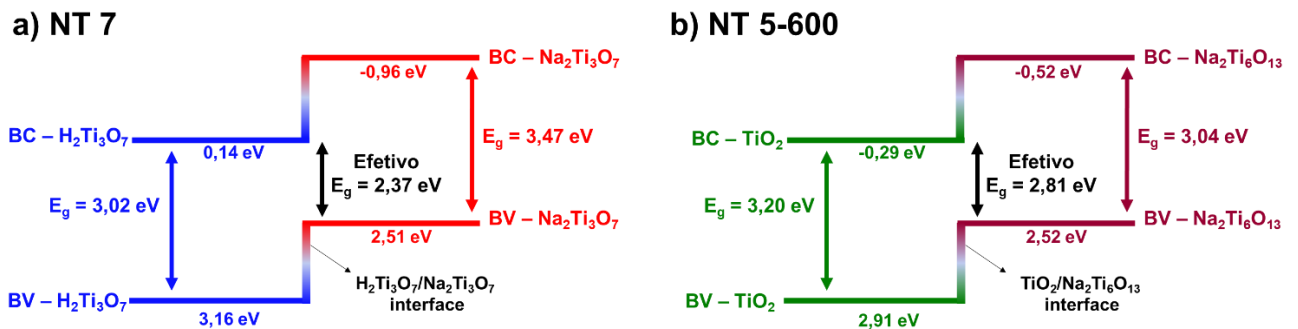


Fonte: Adaptado de Iani *et al.* (2021)^[33].

As amostras que não foram tratadas termicamente (NT 7, NT 5 e NT 1), apresentaram dois valores de *bandgap*, sugerindo a presença de uma interface entre a heterojunção das duas fases: $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Uma das abordagens mais utilizadas para avaliar as transições eletrônicas nas heterojunções é o alinhamento de banda, que consiste na análise do comportamento eletrônico no Máximo da Banda de Valência (MBV) e o Mínimo da Banda de Condução (MBC) da interface entre os materiais. A Figura 54a ilustra um modelo eletrônico para a representação do alinhamento previsto para o *bandgap* do sistema $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de NT 7, NT 5 e NT 1, respectivamente. Os valores calculados (Tabela 23) para os níveis das bandas sugerem que se trata de uma estrutura do tipo II, ou seja, do tipo “*staggered gap*” (lacuna escalonada). Com isso, o *bandgap* efetivo, isto é, a diferença entre a banda de valência do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e a banda de condução do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, de NT 7, NT 5 e NT 1 é igual a 2,37; 2,32 e 2,30 eV, respectivamente. Estas amostras possuem concentração crescente de hidrogênio em sua estrutura, que varia de acordo com a diminuição do pH das lavagens das nanopartículas. Observa-se que aumentando a concentração de hidrogênio, mais níveis de energia de hidrogênio podem ser adicionados na área do *bandgap*, o que ocasiona a diminuição do *gap* efetivo da heteroestrutura.

A Figura 54b representa o mesmo tipo de alinhamento de bandas descrito, porém envolvendo a interface das fases TiO_2 e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, encontrados em NT 5-450 e NT 5-600. Para estas amostras, o *gap* efetivo calculado é de 2,80 eV e 2,81 eV, respectivamente.

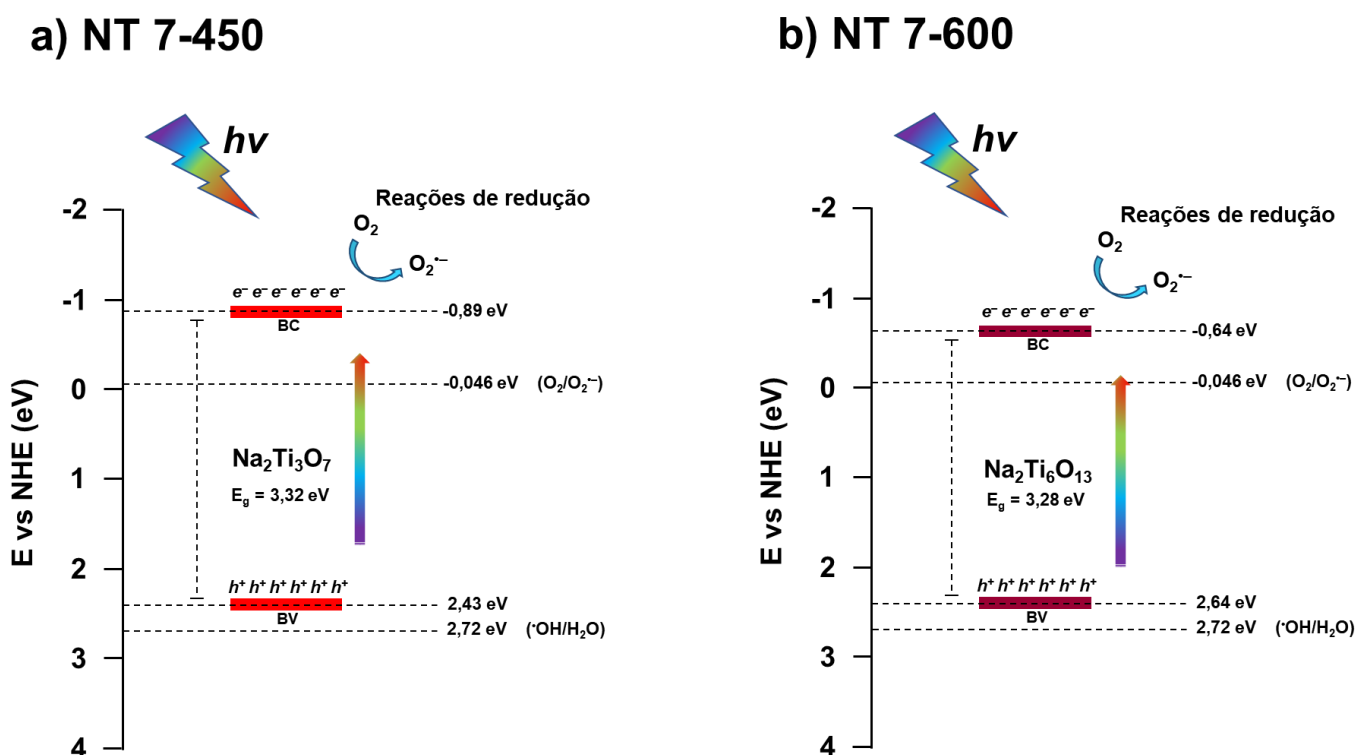
Figura 54. Alinhamento de bandas da heterojunção **a)** $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de NT 7 e **b)** $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ de NT 5-600. A representação não se encontra em escala.



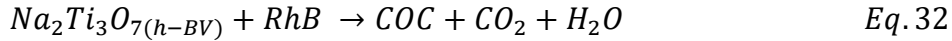
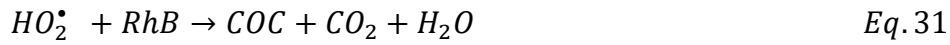
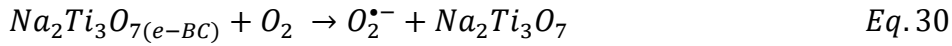
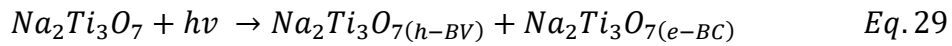
5.6.3 Mecanismo de Fotodegradação

Baseando-se nos diagramas de bandas esquematizados para os diferentes materiais estudados, é possível supor mecanismos de fotodegradação e espécies envolvidas em tais reações. Na Figura 55a,b estão os mecanismos que ocorrem nas fases que contém sódio e não contém hidrogênio na estrutura, como nas amostras NT 7-450 e NT 7-600, que possuem as fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ puras, respectivamente. Observa-se que ao ocorrer a fotoexcitação nesses materiais, o elétron alcança um nível energético de maior potencial redutor do que o potencial estabelecido para a reação de redução $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ (-0,046 eV)^[80], já que ocupam a banda de condução dos materiais em -0,89 eV e -0,64 eV, Figura 56a,b respectivamente. Porém, os buracos formados na banda de valência desses compostos não possuem potencial suficientemente oxidante para que aconteça a oxidação da água, $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, que ocorre em 2,72 eV^[81]. Como visto na Figura 55a,b, os valores de banda de valência encontrados são iguais a 2,43 eV e 2,64 eV, respectivamente. Dessa forma, as espécies predominantemente presentes no meio reacional seria as espécies provenientes da redução do O_2 .

Figura 55. Mecanismo envolvido nas reações de fotodegradação de **a)** NT 7-450 ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e **b)** NT 7-600 ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$).

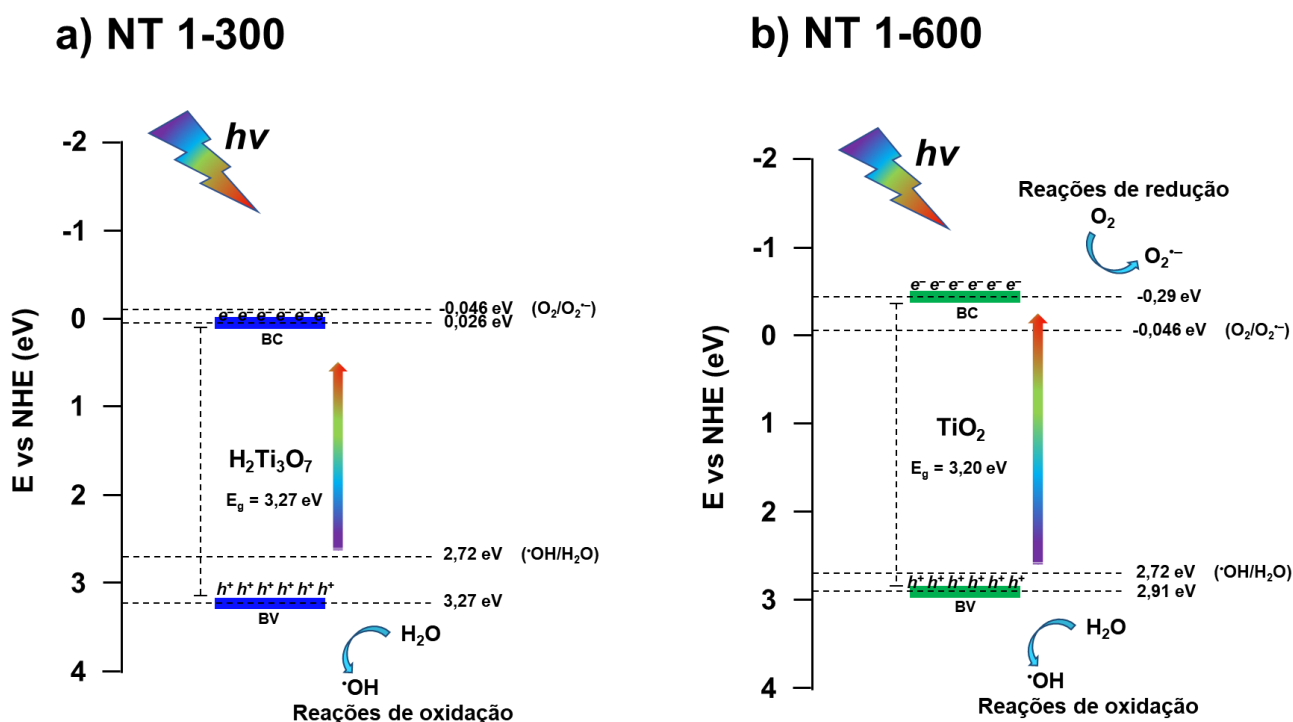


As reações que descrevem o mecanismo proposto para a Figura 55a,b, tanto para o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ quanto para o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, estão registradas pelas Equações 29-33. Os elétrons (e^-) excitados pela irradiação de fótons ($h\nu$) no material (Equação 29) reduzem o O_2 dissolvido a radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (Equação 30), que por sua vez reagem com o H^+ da solução para formar radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2^{\bullet}$) (Equação 4). Essas espécies, assim como os buracos (h^+) fotogerados, reagem com as moléculas de Rh-B adsorvidas na superfície, oxidando-as em compostos orgânicos incolores em solução (COC), CO_2 e H_2O (Equações 31 e 32).

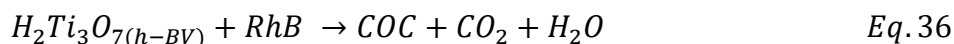
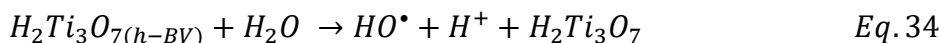
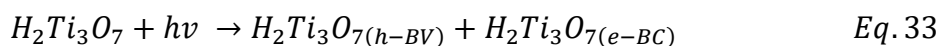


Na Figura 56a,b encontram-se os diagramas representativos das amostras que não possuem estrutura de alinhamento de bandas e sódio na composição: NT 1-300 (Figura 56a) e NT 1-600 (Figura 56b), que são compostos majoritariamente de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e TiO_2 na fase anatase na morfologia de nanobastões, respectivamente. Nota-se pelas figuras que ao ocorrer a fotoexcitação dos elétrons em $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, estes não alcançam nível suficientemente redutor para reduzirem o O_2 do meio, de forma que espécies $\text{O}_2^{\bullet-}$ não seriam formadas, uma vez que o potencial da banda de condução de NT 1-300 é igual a 0,026 eV. Já os buracos fotogerados são capazes de ocasionar a oxidação da água, uma vez que o potencial da banda de valência de NT 1-300 é de 3,27 eV. Dessa forma, as espécies predominantemente presentes no meio reacional seria as espécies provenientes da oxidação da H_2O .

Figura 56. Mecanismo nas reações de fotodegradação de **a) NT 1-300** ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e **b) NT 1-600** (TiO_2 anatase na morfologia de nanobastões).

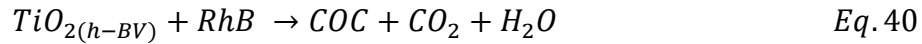
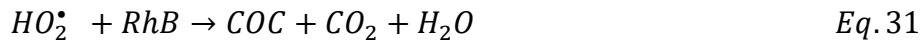
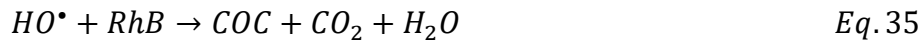
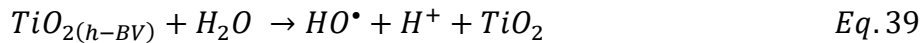
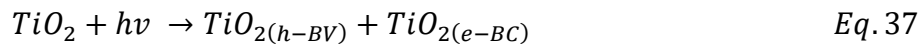


As reações que descrevem o mecanismo proposto para a Figura 56a estão registradas pelas Equações 34-37. Os buracos (h^+) gerados pela irradiação de fótons ($h\nu$) no material (Equação 33) oxidam a H_2O da solução a radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) (Equação 34). Essas espécies, tanto $\text{HO}^\bullet$ quanto h^+ , reagem com as moléculas de Rh-B adsorvidas na superfície, oxidando-as em compostos orgânicos incolores em solução (COC), CO_2 e H_2O (Equações 35 e 36).



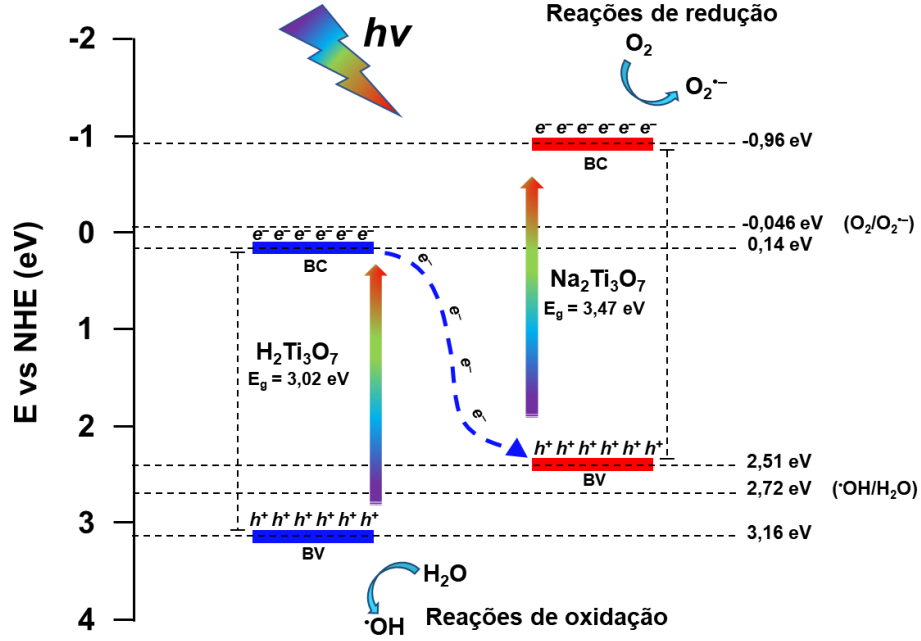
De acordo com o mecanismo proposto para NT 1-600 (Figura 56b), o TiO_2 ao ser fotoexcitado (Equação 37) consegue tanto reduzir o O_2 (Equação 38), quanto oxidar a H_2O (Equação 39), já que os potenciais de suas bandas de condução e de valência são iguais a -0,29 eV e 2,91 eV, respectivamente. Com a formação da espécie $\text{HO}_2^\bullet$

(Equação 4), a Rodamina B é então oxidada pelas espécies reativas de oxigênio formadas no ambiente (Equações 34, 35 e 40). Analisando tais reações e relacionando-as aos resultados obtidos pelo estudo fotocatalítico na presença dos sequestradores, entende-se porque o EDTA, sequestrador de h^+ , diminuiu drasticamente a fotoatividade da amostra NT 1-600, composta por TiO_2 , já que os buracos (h^+) são espécies bastante ativas nesse mecanismo. O fato dos elétrons também participarem deste mecanismo justifica a elevada fotoatividade deste material.

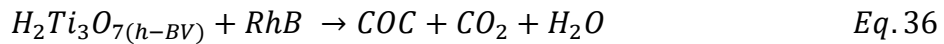
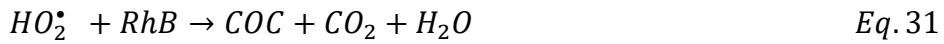
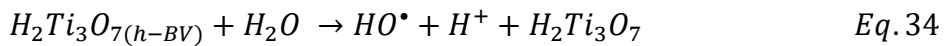
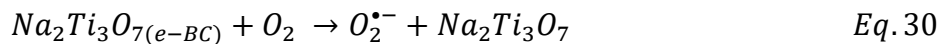
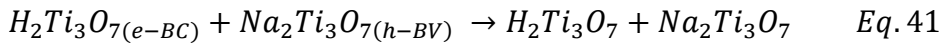
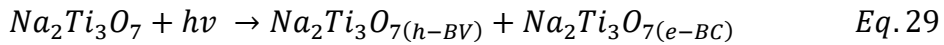
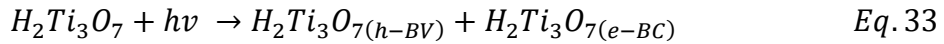


Quanto às amostras que apresentaram comportamento de heterojunções entre fases $H_2Ti_3O_7/Na_2Ti_3O_7$, como NT 7 e NT 5, o mecanismo proposto que explica o processo de transferência de carga na interface $H_2Ti_3O_7/Na_2Ti_3O_7$ é o *Z-scheme*, ou Z-esquema^[82], com forte capacidade redox quando comparado com o mecanismo convencional da heterojunção do tipo II^[83]. Trata-se de um mecanismo no qual potenciais mais positivos de banda de valência e mais negativos de banda de condução pode otimizar o processo de transferência de espécies carregadas (e^-/h^+) e de separação destes portadores que, conseqüentemente, melhor a fotoatividade dos materiais^[84-87]. Na Figura 57 estão esquematizados os mecanismos *Z-scheme* para as amostras não tratadas termicamente. Propõe-se que os elétrons (e^-) são fotoexcitados da banda de valência para a de condução de $H_2Ti_3O_7$, e então migram para a banda de valência de $Na_2Ti_3O_7$. Após a transferência, os elétrons são sucessivamente excitados para a banda de condução da estrutura $Na_2Ti_3O_7$. Neste sentido, a taxa de recombinação na estrutura $H_2Ti_3O_7$ diminui, resultando na sua banda de valência com alta concentração de buracos (h^+) e na banda de condução da estrutura $Na_2Ti_3O_7$ rica em elétrons (e^-).

Figura 57. Mecanismo de transferência de carga Z-scheme envolvido nas reações de fotodegradação nas heterojunções de $H_2Ti_3O_7/Na_2Ti_3O_7$.



Dessa forma, a oxidação da água (H_2O) em radicais hidroxila ($\bullet OH$), bem como a oxidação direta das moléculas de Rh-B ocorrem na banda de valência da estrutura $H_2Ti_3O_7$, enquanto a redução do oxigênio (O_2) dissolvido na solução em radicais superóxidos ($O_2^{\bullet -}$) ocorre na banda de condução de $Na_2Ti_3O_7$. O processo fotocatalítico que ocorre na interface da heterojunções são descritas pelas Equações a seguir.



Como demonstrado nas Equações 33 e 29, as fases $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ são excitadas pelos fótons incidentes ($h\nu$), gerando as espécies carregadas elétrons (e^-) e buracos (h^+) nas bandas de condução e de valência, respectivamente, de cada fase. O e^- fotoexcitado na banda de condução do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ migra para a banda de valência do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, Equação 41.

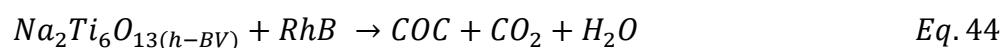
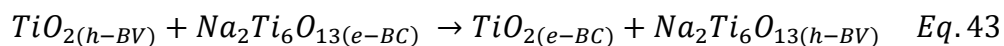
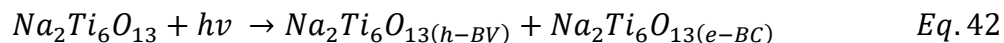
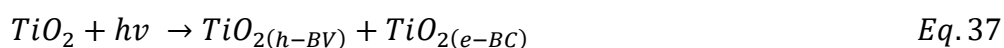
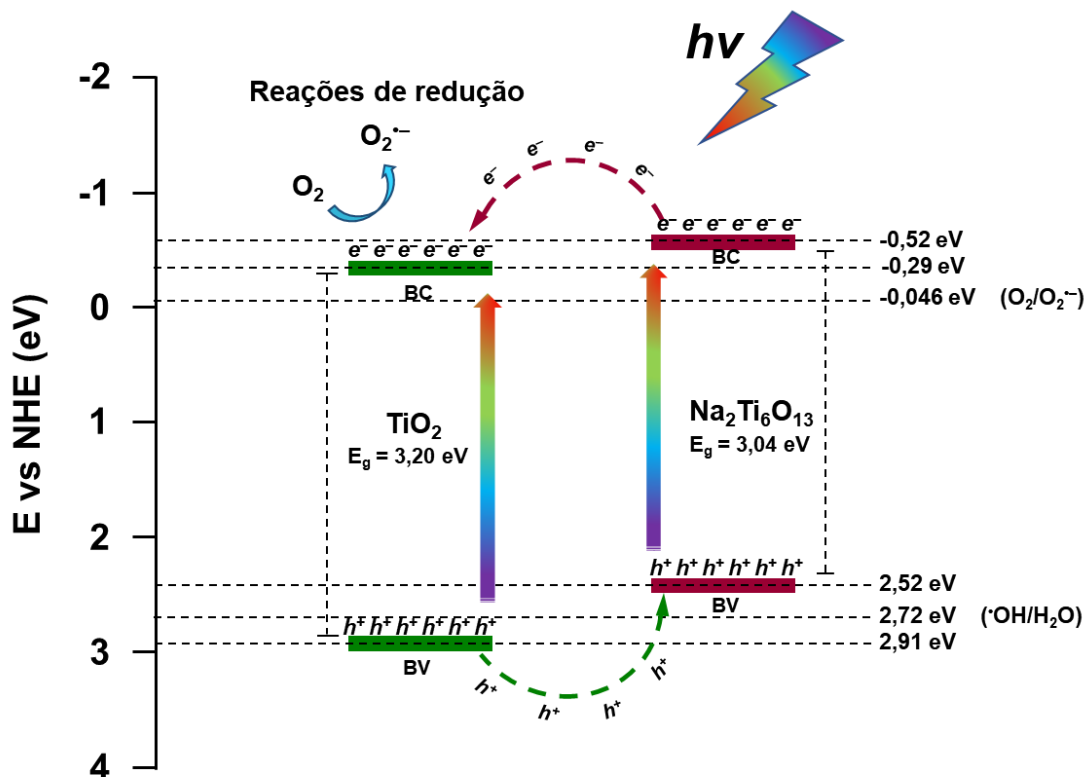
O e^- fotoexcitado na banda de condução de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ reduz o O_2 a $\text{O}_2^{\cdot-}$ (Equação 30) e o h^+ fotogerado na banda de valência do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ oxida a H_2O em $\text{HO}^\cdot$ e H^+ (Equação 33). A reação envolvendo as espécies $\text{O}_2^{\cdot-}$ e H^+ tem como produto o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\cdot$), Equação 4. Então, as espécies oxigenadas reativas geradas, $\text{HO}^\cdot$ e $\text{HO}_2^\cdot$, junto com os as espécies h^+ na banda de valência do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ podem oxidar as moléculas de Rh-B em compostos orgânicos incolores em solução (COC), CO_2 e H_2O , Equações 35, 4, 46 e 47. Portanto a formação da heteroestrutura entre as fases $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ no mesmo nanotubo resulta em um mecanismo do tipo *Z-scheme* de fotodescoloração da solução de Rh-B.

Associando o mecanismo proposto com os resultados dos estudos com sequestradores, que apontaram a espécie $\text{O}_2^{\cdot-}$ como a mais ativa no processo, a reação da Equação 31 é a predominante no processo de fotodegradação, já que nela o $\text{HO}_2^\cdot$ oxida as moléculas de Rh-B, e essas espécies são formadas na presença do $\text{O}_2^{\cdot-}$. Nessa reação, o H^+ produzido pela oxidação das moléculas de água é consumido, mantendo assim o pH do meio reacional.

O mecanismo de transferência de carga proposto para a interface da heteroestrutura composta por $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ encontrada nas amostras NT 5-450 e NT 5-600, é o mecanismo de separação de cargas convencional para heteroestruturas do tipo II^[88,89]. Esquematizado na Figura 58, o mecanismo demonstra como se dá a separação das cargas entre os dois compostos. Após a fotoexcitação de ambas as fases (Equações 37 e 42) ao absorverem os fótons provenientes da radiação incidida, os elétrons fotogerados da banda de condução de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ são transferidos para a banda de condução de TiO_2 , que é menos negativa, enquanto os buracos fotogerados da banda de valência do TiO_2 vão para a banda de valência do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, que é menos positiva (Equação 43). O sítio redutor do sistema então, é a banda de condução do TiO_2 , onde o O_2 do meio é reduzido a $\text{O}_2^{\cdot-}$ (Equação 38), que por sua vez reage com H^+ para a formação das espécies $\text{HO}_2^\cdot$ (Equação 4). Essas espécies, e o sítio

oxidativo do sistema, a banda de valência de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ interagem então com as moléculas orgânicas, promovendo a descoloração da solução (Equações 31 e 44).

Figura 58. Mecanismo de transferência de carga convencional para heterojunções do tipo II envolvido nas reações de fotodegradação para $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.



Através dos esquemas construídos nas Figuras 57 e 58 nota-se que heterojunções constituídas por diferentes compostos podem apresentar diferentes mecanismos de transferência de carga, embora ambos possuam alinhamento de bandas do tipo escalonado (tipo II). Nos dois mecanismos estabelecidos, Z-esquema

e convencional, há separação efetiva dos portadores de carga fotogerados, o que contribuí para a efetividade fotocatalítica observada experimentalmente das amostras NT 7 e NT 5.

5.7 Influência do pH e Temperatura

As amostras com maior concentração de sódio, lavadas até pH = 7 (grupo NT 7), são nanotubos com a presença das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, e ao serem submetidas a tratamentos térmicos perdem H^+ da estrutura e passam a ser constituídos por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, conforme o aumento da temperatura de tratamento e o rearranjo dos átomos do retículo cristalino.

As amostras com menor concentração de sódio, lavadas com solução ácida até pH = 1 (grupo NT 1), apresentaram alterações quanto à morfologia em tratamentos térmicos superiores a 450°C. Assim como no grupo anteriormente citado, houve a eliminação de H^+ da estrutura, o que favoreceu nesse grupo a formação da fase anatase do TiO_2 na morfologia de nanobastões já que havia menor concentração de íons Na^+ nessas amostras. Aliado também à mudança de morfologia. As amostras com concentração intermediária de sódio, lavadas com solução ácida até pH = 5, apresentaram fases cristalinas intermediárias entre os dois grupos descritos: NT 7 e NT 1.

As análises de espectroscopia de PL e XPS, permitiram elucidar que as amostras não tratadas termicamente apresentaram maiores densidades de defeitos na estrutura, associados aos defeitos do tipo vacâncias de oxigênio (V_O), e que a lavagem ácida e à consequente troca catiônica Na^+/H^+ diminuíram a quantidade de defeitos do tipo vacância de oxigênio monoionizada ($\text{V}_\text{O}^\bullet$). Estas observações estão de acordo com os planos de superfície (10-1) do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, (20-1) do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, que possuem maior quantidade de vacâncias de oxigênio do que os planos de superfície (200) e (20-1) do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, e (101) do TiO_2 anatase, identificados por TEM.

Nos materiais não tratados termicamente (NT 7, NT 5 e NT 1) foram identificados dois valores de *bandgap*, e por esses resultados foi possível esquematizar o alinhamento de bandas formadas pela heterojunção das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nestas amostras. Os cálculos com os valores experimentais indicaram uma “lacuna escalonada” no *gap*, no qual a heteroestrutura apresentou um mecanismo fotocatalítico do tipo *Z-scheme* para a transferência das espécies carregadas.

Foi identificado também outro mecanismo envolvido na fotodegradação promovida pelas amostras NT 5-450 e NT 5-600, compostas pelas fases TiO_2 e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Os cálculos com os valores experimentais indicaram a existência de um mecanismo de separação de carga convencional para uma heteroestrutura do tipo II.

Por meio do mecanismo proposto e dos testes fotocatalíticos com sequestradores, estabeleceu-se que as espécies com maior participação na degradação da molécula de Rodamina-B foram os radicais superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$) para as fases contendo sódio, e os radicais hidroxila ($\text{OH}^{\bullet}$) e buracos (h^+) foto gerados para as fases que não continham sódio na estrutura. Tais observações podem ser explicadas pelo efeito que o sódio tem nas estruturas das bandas calculadas, uma vez que as bandas de condução dos titanatos de sódio apresentam valores mais negativos, com potenciais suficientes para reduzir o O_2 do meio.

6. Conclusão

Os processos de lavagem dos nanotubos de titanatos com água e solução de HCl, obtidos pelo método de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, mostrou-se um importante parâmetro de síntese para controlar o conteúdo das fases e da estrutura das heterojunções, uma vez que favoreceu a reação de troca catiônica Na^+/H^+ das amostras.

A amostra que apresentou melhor desempenho fotocatalítico sob as condições estudadas foi a NT 1-600 (lavada até $\text{pH} = 1$ e tratada a 600°C), na qual foram identificadas nanopartículas constituídas por fase anatase de TiO_2 na morfologia de nanobastões. Comportamento que pode ser explicado pela alta cristalinidade do material de já comprovada eficiência fotocatalítica, com facetas definidas. Nota-se que quanto menor a concentração de sódio presente nas amostras, melhor é o desempenho fotocatalítico sob radiação UV.

Por fim, essa dissertação de mestrado demonstrou os diferentes aspectos estruturais, morfológicos, ópticos e eletrônicos envolvidos na alteração dos processos finais da síntese HAM (lavagem das partículas e pós tratamento térmico) para os materiais baseados em titanatos. Tais características foram correlacionadas com as propriedades fotocatalíticas dos materiais elucidando importantes aspectos da ciência em relação à estrutura, interfaces e defeitos.

REFERÊNCIAS

- [1] Lin, L.; Jiang, W.; Chen, L.; Xu, P.; Wang, H. Treatment of Produced Water with Photocatalysis: Recent Advances, Affecting Factors and Future Research Prospects. *Catalysts*, v. 10, n. 8:924, 2020. <https://doi.org/10.3390/catal10080924>.
- [2] Amoresi, R. A. C.; Oliveira, R. C.; Marana, N. L.; Almeida, P.; Prata, P. S.; Zaghete, M. A.; Longo, E.; Sambrano, J. R.; Simões, A. Z. CeO₂ Nanoparticle Morphologies and Their Corresponding Crystalline Planes for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *ACS Applied Nano Materials*, v. 2, n. 10, p. 6513-6526, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01452>.
- [3] Zhang, J.; Tian, B.; Wang, L.; Xing, M.; Lei, J. Mechanism of Photocatalysis. In: Photocatalysis. *Lecture Notes in Chemistry*, vol. 100, p. 1-15. Springer, Singapore, 2018. https://doi.org/10.1007/978-981-13-2113-9_1.
- [4] Samsudin, E. M.; Goh, S. N.; Wu, T. Y.; Ling, T. T.; Hamid, S. B. A.; Juan, J. C. Evaluation on the Photocatalytic Degradation Activity of reactive blue 4 using Pure Anatase Nano-TiO₂. *Sains Malaysiana*, v. 44, n. 7, p. 1011-1019, 2015. <https://doi.org/10.17576/jsm-2015-4407-13>.
- [5] Lv, Y.; Duan, S.; Wang, R. Structure design, controllable synthesis, and application of metal-semiconductor heterostructure nanoparticles. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 30, p. 1-12, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.12.005>.
- [6] Melo, S. A. S.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P. Degradation of residuals pharmaceuticals by advanced oxidation process. *Química Nova*, v. 32, n. 1, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>.
- [7] Lin, Y.; Hu, H.; Hu, Y. H. Role of ZnO morphology in its reduction and photocatalysis. *Applied Surface Science*, v. 502, n. 144202, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144202>.
- [8] Odhiambo, V. O.; Ongarbayeva, A.; Kéri, O.; Simon, L.; Szilágyi, I. M. Synthesis of TiO₂/WO₃ Composite Nanofibers by a Water-Based Electrospinning Process and Their Application in Photocatalysis. *Nanomaterials*, v. 10(5), n. 882. <https://doi.org/10.3390/nano10050882>.
- [9] Wu, Q.; Liu, Y.; Jing, H.; Lu, Y.; Huo, M.; Huo, H. Peculiar synergetic effect of γ-Fe₂O₃ nanoparticles and graphene oxide on MIL-53 (Fe) for boosting photocatalysis.

Chemical Engineering Journal, v. 390, n. 124615, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124615>.

[10] Edward, E. H.; Fertig, A. A.; McClelland, K. P.; Meidenbauer, M. T.; Chakraborty, S.; Krauss, T. D.; Bren, K. L.; Matson, E. M. Enhancing the activity of photocatalytic hydrogen evolution from CdSe quantum dots with a polyoxovanadate cluster. *Chemical Communications*, v. 56, o. 8762-8765, 2020.
<https://doi.org/10.1039/D0CC03163A>.

[11] Han, J.; Dai, F.; Liu, Y.; Zhao, R.; Wang, L.; Feng, S. Synthesis of CdSe/SrTiO₃ nanocomposites with enhanced photocatalytic hydrogen production activity. *Applied Surface Science*, v. 467-468, p. 1033-1039, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.267>

[12] Guo, Q.; Zhou, C.; Ma, Z.; Yang, X. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, v. 31, i. 50, n. 1901997, p. 1-26, 2019. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>.

[13] Vequizo, J. J. M.; Matsunaga, H.; Ishiku, T.; Kamimura, S.; Ohno, T.; Yamakata, A. Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on Brookite TiO₂ Powders: Comparison with Anatase and Rutile TiO₂ Powders. *ACS Catalysis*, v. 4, p. 2644-2651, 2017. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00131>.

[14] Pantaroto, H. N.; Ricomini-Filho, A. P.; Bertolini, M. M.; Silva, J. H. D.; Azevedo Neto, N. F.; Sukotjo, C.; Rangel, E. C.; Barão, V. A. R. Antibacterial photocatalytic activity of different crystalline TiO₂ phases in oral multispecies biofilm. *Dental Materials*, v. 34 (7), p. e182-e195, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.03.011>.

[15] Peng, H.; Li, J.; Li, S.; Xia, J. First-principles study of the electronic structures and magnetic properties of 3d transition metal-doped anatase TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 125207, 2008. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/12/125207>.

[16] Chen, H.; Li, X.; Wan, R.; Kao-Walter, S.; Lei, Y.; Leng, C. A DFT study on modification mechanism of (N,S) interstitial co-doped rutile TiO₂. *Chemical Physics Letters*, v. 695, p. 8-18, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.01.044>.

[17] Marinho, J. Z.; Paula, L. F.; Longo, E.; Patrocínio, A. O. T.; Lima, R. C. Effect of Gd³⁺ doping on structural and photocatalytic properties of ZnO obtained by facile

microwave-hydrothermal method. *SN Applied Sciences*, v. 1, n. 359, 2019. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0359-x>.

[18] Chantelle, L.; Oliveira, A. L. M.; Kennedy, B. J.; Maul, J.; Silva, M. R. S.; Duarte, T. M. Albuquerque, A. R.; Sambrano, J. R.; Landers, R.; Siu-Li, M.; Longo, E.; Santos, I. M. G. Probing the Site-Selective Doping in $\text{SrSnO}_3\text{:Eu}$ Oxides and Its Impact on the Crystal and Electronic Structures Using Synchrotron Radiation and DFT Simulations. *Inorganic Chemistry*, v. 59, n. 11, p. 7666-7680, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00664>.

[19] Zhang, J.; Zhou, P.; Liu, J.; Yu, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO_2 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, i. 38, p. 20382-20386, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4CP02201G>.

[20] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.

[21] He, S.; Meng, Y.; Cao, Y.; Huang, S.; Yang, J.; Tong, S.; Wu, M. Hierarchical Ta-Doped TiO_2 Nanorod Arrays with Improved Charge Separation for Photoelectrochemical Water Oxidation under FTO Side Illumination. *Nanomaterials*, v. 8, n. 12:983, 2018. <https://doi.org/10.3390/nano8120983>.

[22] Phoon, B. L.; Lai, C. W.; Juan, J. C.; Show, P.; Pan, G. Recent development of strontium titanate for photocatalytic water splitting application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, p. 14316-14340, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.166>.

[23] Karthik, K. V.; Reddy, C. V.; Reddy, K. R.; Ravishankar, R.; Sanjeev, G.; Kulkarni, R. V.; Shetti, N. P.; Raghu, A. V. Barium titanate nanostructures for photocatalytic hydrogen generation and photodegradation of chemical pollutants. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, p. 20646-20653, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02430-6>.

[24] Yoshida, H.; Zhang, L.; Sato, M.; Morikawa, T.; Kajino, T.; Sekito, T.; Matsumoto, S.; Hirata, H. Calcium titanate photocatalyst prepared by a flux method for reduction of carbon dioxide with water. *Catalysis Today*, v. 251, p. 132-139, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.039>.

- [25] Sandoval, A.; Hernández-Ventura, C.; Klimova, T. E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. *Fuel*, v. 198, p. 22-30, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.007>.
- [26] Dong, F.; Zhang, G.; Guo, Y.; Zhu, B.; Huang, W.; Zhang, S. Flower-like hydrogen titanate nanosheets: preparation, characterization and their photocatalytic hydrogen production performance in the presence of Pt cocatalyst. *RSC Advances*, v. 10, p. 27652-27666, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0RA03698F>.
- [27] Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, v. 14, p. 3160-3163, 1998. <https://doi.org/10.1021/la9713816>.
- [28] 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. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199910\)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199910)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H).
- [29] Zhang, Y.; Jiang, Z.; Huang, J.; Lim, L. Y.; Li, W.; Deng, J.; Dong, D.; Tang, Y.; Lai, Y.; Chen, Z. Titanate and Titania Nanostructured Materials for Environmental and Energy Applications: A Review. *RSC Advances*, v.5, i. 97, p. 79479-79510, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA11298B>.
- [30] Ou, H.-H.; Liao, C.-H.; Liou, Y.-H.; Hong, J.-H.; Lo, S.-L. Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia over Microwave-Induced Titanate Nanotubes. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 12, p. 4507-4512, 2008. <https://doi.org/10.1021/es703211u>.
- [31] Guo, G.-S.; He, C.-N.; Wang, Z.-H.; Gu, F.-B.; Han, D.-M. Synthesis of titania and titanate nanomaterials and their application in environmental analytical chemistry. *Talanta*, v. 72, p. 1687-1692, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.039>.
- [32] Stengl, V.; Bakardjieva, S.; Surbt, J.; Vecernikova, E.; Szatmary, L.; Klementova, M.; Balek, V. Sodium titanate nanorods: Preparation, microstructure characterization and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, p. 20-30, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.006>.
- [33] Iani, I. M.; Teodoro, V.; Marana, N. L.; Coletto Jr, U.; Sambrano, J. R.; Simões, A. Z.; Teodoro, M. D.; Longo, E.; Perazolli, L. A.; Amoresi, R. A. C.; Zaghet, M. A. Cation-exchange mediated synthesis of hydrogen and sodium titanates heterojunction: Theoretical and experimental insights toward photocatalytic mechanism. *Applied*

Surface Science, v. 538, n. 148137, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148137>.

[34] Coletto, U.; Amoresi, R. A. C.; Teodoro, V.; Iani, I. M.; Longo, E.; Zaghete, M. A.; Perazolli, L.A. An approach for photodegradation mechanism at $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ interface. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, v. 29, p. 20329-20338, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0167-x>.

[35] Suetake, J.; Nosaka, A. Y.; Hodouchi, K.; Matsubara, H.; Nosaka, Y. Characteristics of Titanate Nanotube and the States of the Confined Sodium Ions. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 18474-18482, 2008. <https://doi.org/10.1021/jp8069223>.

[36] Hu, W.; Li, L.; Li, G.; Meng, J.; Tong, W. Synthesis of Titanate-Based Nanotubes for One-Dimensionally Confined Electrical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 16996-17001, 2009. <https://doi.org/10.1021/jp907001n>.

[37] 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. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.06.041>.

[38] 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2008.03.069>.

[39] Khan, M. M.; Ansari, S. A.; Lee, J. H.; Ansari, M. O.; Lee, J.; Cho, M. H. Electrochemically active biofilm assisted synthesis of $\text{Ag}@\text{CeO}_2$ nanocomposites for antimicrobial activity, photocatalysis and photoelectrodes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 431, p. 255-263, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.026>.

[40] Chung, C.-C.; Chung, T.-W.; Yang, T. C.-K. Rapid Synthesis of Titania Nanowires by Microwave-Assisted Hydrothermal Treatments. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 47, p. 2301-2307, 2008. <https://doi.org/10.1021/ie0713644>.

- [41] Cölfen, H.; Mann, S. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 42, n. 21, p. 2350-2365, 2003. <https://doi.org/10.1002/anie.200200562>.
- [42] Sanders, D. P.; Larralde, H.; Leyvraz, F. Competitive nucleation and the Ostwald rule in a generalized Potts model with multiple metastable phases. *Physical Review B*, v. 75, n. 132101, 2007.
- [43] Manfroí, D.C.; Dos Anjos, A.; Cavaleiro 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. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.007>.
- [44] Andrés, J.; Gracia, L.; Gouveira, A. F.; Ferrer, M. M.; Longo, E. Effects of surface stability on the morphological transformation of metals and metal oxides as investigated by first principles calculations. *Nanotechnology*, v. 26, 2015. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/40/405703>.
- [45] Gusmão, S. B. S.; Ghosh, A.; Marques, T. M. F.; Vieira, L. H. S.; Ferreira, O. P.; Silva-Filho E. C.; Lobo, A. O.; Osajima, J.; A.; Viana, B. C. Titanate-based one-dimensional nano-heterostructure: Study of hydrothermal reaction parameters for improved photocatalytic application. *Solid State Sciences*, v. 98, n. 106043, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106043>.
- [46] Nguyen, N. H. E Bai, H. Effect of washing pH on the properties of titanate nanotubes and its activity for photocatalytic oxidation of NO and NO₂. *Applied Surface Science*, v. 355, p. 672-680, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.118>.
- [47] Shi, L.; Cao, L.; Liu, W.; Su, G.; Gao, R.; Zhao, Y. A study on partially protonated titanate nanotubes: Enhanced thermal stability and improved photocatalytic activity. *Ceramics international*, v. 40, p. 4717-4723, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.013>.
- [48] 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. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0443-5>.
- [49] Zhang, S.; Peng, L.-M.; Chen, Q.; Du, G. H.; Dawson, G.; Zhou, W. Z. Formation Mechanism of H₂Ti₃O₇ Nanotubes. *Physical Review Letters*, v.91, n. 256103, 2003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.256103>.

[50] Bavykin, D. V.; Parmon, V. N.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, p. 3370-3377, 2004. <https://doi.org/10.1039/B406378C>.

[51] Amaeur, N.; Bachir, R. Study of 1D Titanate-Based Materials-New Modification of the Synthesis Procedure and Surface Properties-Recent Applications. *Chemistry Select*, v. 5, i. 3, p. 1164-1185, 2020. <https://doi.org/10.1002/slct.201904539>.

[52] Hipólito, P. H.; Flores, N. J.; Klimova, E. M.; Cortés, A. G.; Bokhimi, X.; Alarcón, L. E.; Klimova, T. E. Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium. *Catalysis Today*, v. 250, p. 187-196, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.025>.

[53] Gajovic, A.; Friscic, I.; Plodinec, M.; Ivekovic, D. High temperature Raman spectroscopy of titanate nanotubes. *Journal of Molecular Structure*, v. 924-926, p. 183-191, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.12.072>.

[54] Razali, M. H.; Noor, A. M.; Mohamed, A. R.; Sreekantan, S. Morphological and Structural Studies of Titanate and Titania Nanostructured Materials Obtained after Heat Treatments of Hydrothermally Produced Layered Titanate. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, n. 962073, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/962073>.

[55] Zhu, K. R.; Yuan, Y.; Zhang, M. S.; Hong, J. M.; Deng, Y.; Yin, Z. Structural transformation from NaHTi₃O₇ nanotube to Na₂Ti₆O₁₃ nanorod. *Solid State Communications*, v. 144, p. 450–453, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.09.015>.

[56] Ohsaka, T.; Izumi, F.; Fujiki, Y. Raman spectrum of anatase TiO₂. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 7, i. 6, p. 321-324, 1978. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>.

[57] Makula, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 9, n. 23, p. 6814-6817, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>.

[58] Allen, R. M.; Thilbert, A.; Sabio, E. M.; Browning, N. D.; Larsen, D. S.; Osterloh, F. E. Evolution of Physical and photocatalytic Properties in the Layered Titanates A₂Ti₄O₉ (A = K,H) and in Nanosheets Derived by Chemical Exfoliation. *Chemistry of Materials*, v. 22, p. 1220-1228, 2010. <https://doi.org/10.1021/cm902695r>.

[59] Li, K.; Wang, H.; Yan, H. Hydrothermal preparation and photocatalytic properties of $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanocrystals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 249, p. 65-70, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.01.002>.

[60] Pignanelli, F.; Fernández-Werner, L.; Romero, M.; Mombrú, D.; Tumelero, M. A.; Pasa, A. A.; Germán, E.; Faccio, R.; Mombrú, A. W. Hydrogen titanate nanotubes for dye sensitized solar cells applications: Experimental and theoretical study. *Materials Research Bulletin*, v. 106, p. 40-48, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.05.029>.

[61] Silva Junior, E.; La Porta, F. A.; Liu, M. S.; Andrés, J.; Varela, J. A.; Longo E. A relationship between structural and electronic order-disorder effects and optical properties in crystalline TiO_2 nanomaterial. *Dalton Transactions*, v. 44, n. 3159, 2015. <https://doi.org/10.1039/c4dt03254c>.

[62] Li, H.; Guo, Y.; Robertson, J. Calculation of TiO_2 Surface and Subsurface Oxygen Vacancy by the Screened Exchange Functional. *Journal of Physical Chemistry*, v.119, n. 32, p. 18160-18166, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02430>.

[63] Longo, V. M.;Cavalcante, L. S.; Costa, M. G. S.; Moreira, M. L.; Figueiredo, A. T.; Andrés, J.; Varela, J. A.; Longo, E. First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in SrZrO_3 and SrTiO_3 perovskites. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 124, n. 385, 2009. <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-009-0628-7>.

[64] Matsumoto, Y.; Unal, U.; Kimura, Y.; Ohashi, S.; Izawa, K. Synthesis and photoluminescent properties of titanate layered oxides intercalated with lanthanide cations by electrostatic self-assembly methods. *Journal of Physics Chemistry B*, v. 109, o. 12748-12754, 2005. <https://doi.org/10.1021/jp8038048>.

[65] Coletto Jr., U.; Amoresi, R. A. C.; Pereira, C. A. M.; Simões, A. Z.; Zaghete, M. A.; Monteiro Filho, E. S.; Longo, E.; Perazolli, L. A. Influence of defects on photoluminescent and photocatalytic behavior of $\text{CaO}/\text{SrTiO}_3$ heterojunctions. *Ceramics International*, v. 45, p. 15244-15251, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.013>.

[66] Amoresi, R. A. C.; Teodoro, V.; Teixeira, G. F.; Li, M. S.; Simões, A. Z.; Perazolli, L. A.; Longo, E.; Zaghete, M. A. Electrosteric colloidal stabilization for obtaining $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction: Microstructural evolution in the interface and

photronics properties. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, p. 1621-1631, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.056>.

[67] Blasco, T.; Cambor, M. A.; Perez-Pariente, J. The state of Ti in titanoaluminosilicate isomorphous with zeolite β . *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, n. 25, p. 11806-11813, 1993. <https://doi.org/10.1021/ja00078a020>.

[68] Coletto Jr., U.; Amoresi, R. A. C.; Pereira, C. A. M.; Schmidt, B. W.; Iani, I. M.; Zimões, A. Z.; Monteiro, E. S.; Longo, E.; Zaghet, M. A.; Perazolli, L. A. Correlation of photocatalytic activity and defects generated in Ca^{2+} -based heterojunctions. *SN Applied Sciences*, v. 2, n. 1849, 2020. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03662-6>.

[69] Arabi, M.; Ostovan, A.; Bagheri, A. R.; Guo, X.; Li, J.; Ma, J.; Chen, L. Hydrophilic molecularly imprinted nanospheres for the extraction of rhodamine B and hazardous waste elimination. *Talanta*, v. 215, n. 120933, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120933>.

[70] Fan, Y.; Chen, G.; Li, D.; Luo, Y.; Lock, N.; Jensen, A. P.; Mamakhel, A.; Mi, J.; Iversen, S. T. Meng, Q.; Iversen, B. B. Highly Selective Deethylation of Rhodamine B on TiO_2 Prepared in Supercritical Fluids. *International Journal of Photoenergy*, v. 2012, n. 173865, 2011. <https://doi.org/10.1155/2012/173865>.

[71] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, p.276-278, 2009.

[72] Atkins, P.; Paula, J. *Físico-química*, 8ª ed., Rio de Janeiro: LTC, v. 2, p. 223-225, 2008.

[73] Bai, S.; Jiang, W.; Li, Z.; Xiong, Y. Surface and Interface Engineering in Photocatalysis. *ChemNanoMat*, v. 1, p. 223-239, 2015. <https://doi.org/10.1002/cnma.201500069>.

[74] Gomes, E. O.; Gracia, L.; Santiago, A. A. G.; Tranquilin, R. L.; Motta, F. V.; Amoresi, R. A. C.; Longo, E.; Bomio, M. R. D.; Andrés, J. Structure, electronic properties, morphology evolution and photocatalytic activity in PbMoO_4 and $\text{Pb}_{1-23}\text{Ca}_x\text{Sr}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5) solid solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, p. 25876-25891, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0CP04596A>.

[75] Fattahi, A.; Arlos, M. J.; Bragg, L. M.; Liang, R.; Zhou, N.; Servos, M. R. Degradation of natural organic matter using Ag-P25 photocatalyst under continuous and periodic irradiation of 405 and 365 nm UV-LEDs. *Journal of Environmental*

Chemical Engineering, v 9, i. 1, n. 104844, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104844>.

[76] Wang, H.; Sun, T.; Xu, N.; Zhou, Q.; Chang, L. 2D sodium titanate nanosheet encapsulated Ag₂OTiO₂ p-n heterojunction photocatalyst activity by the enhanced adsorption capacity. *Ceramics International*, v. 47, p. 4905-4913, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.063>.

[77] Lu, M.; Li, Q.; Zhang, C.; Fan, X.; Li, L.; Dong, Y.; Chen, G.; Shi, H. Remarkable photocatalytic activity enhancement of CO₂ conversion over 2D/2D g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction promoted by efficient interfacial charge transfer. *Carbon*, v. 160, p. 342-352, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.038>.

[78] Shahid, I.; Ahmad, S.; Shehzad, N.; Yao, S.; Nguyen, C. V.; Zhang, L.; Zhou, Z. Electronic and photocatalytic performance of boron phosphide-blue phosphorene vdW heterostructures. *Applied Surface Science*, v.523, n. 146483, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146483>.

[79] Ghosh, D. C.; Chakraborty, T. Gordy's electrostatic scale of electronegativity revisited. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 906, p. 87-93, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.04.007>.

[80] Li, G.; Wong, K. H.; Zhang, X.; Hu, C.; Yu, J. C.; Chan, R. C. Y.; Wong, P. K. Degradation of Acid Orange 7 using magnetic AgBr under visible light: The roles of oxidizing species. *Chemosphere*, v.76, i. 9, p. 1185-1191, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.06.027>.

[81] Wang, b.; Di, J.; Zhang, P.; Xia, J.; Dai, S.; Li, H. Ionic liquid-induced strategy for porous perovskite-like PbBiO₂Br photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and mechanism insight. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 206, p. 127-135, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.049>.

[82] Xu, Q.; Zhang, L.; Yu, J.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A. A.; Jaroniec, M. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. *Materials Today*, v. 21, i. 10, p. 1042-1063, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.04.008>.

[83] Zhao, W.; Feng, Y.; Huang, H.; Zhou, P.; Li, J.; Zhang, L.; Dai, B.; Xu, J.; Zhu, F.; Sheng, N.; Leung, D. Y. C. A novel Z-scheme Ag₃VO₄/BiVO₄ heterojunction photocatalyst: study on the excellent photocatalytic performance and photocatalytic mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 245, p. 448-458, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01>.

- [84] Zhao, C.; Tian, L.; Zou, Z.; Chen, Z.; Tang, H.; Liu, Q.; Lin, Z.; Yang, X. Revealing and accelerating interfacial charge carrier dynamics in Z-scheme heterojunctions for highly efficient photocatalytic oxygen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 268, n. 118445, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118445>.
- [85] Liu, W.; Shen, J.; Yang, X.; Liu, Q.; Tang, H. Dual Z-scheme g-C₃N₄/Ag₃PO₄/Ag₂MoO₄ ternary composite photocatalyst for solar oxygen evolution from water splitting. *Applied Surface Science*, v. 456, p. 369-378, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06>.
- [86] Yang, X.; Tian, L.; Zhao, X.; Tang, H. Liu, Q.; Li, G. Interfacial optimization of g-C₃N₄-based Z-scheme heterojunction toward synergistic enhancement of solar-driven photocatalytic oxygen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 244, p. 240-249, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.056>.
- [87] Tian, L.; Yang, X.; Cui, X.; Liu, Q.; Tang, H. Fabrication of dual direct Z-scheme g-C₃N₄/Ag₃PO₄/Ag₂MoO₄ photocatalyst and its oxygen evolution performance. *Applied Surface Science*, v. 463, p. 9-17, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.209>.
- [88] Lu, C.; Guo, F.; Yan, Q.; Zhang, Z.; Li, D.; Wang, L.; Zhou, Y. Hydrothermal synthesis of type II ZnIn₂S₄/BiPO₄ heterojunction photocatalyst with dandelion-like microflower structure for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under simulated solar light. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 811, n. 151976, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151976>.
- [89] Yang, L.; Chen, Z.; Zhang, J.; Wang, C. SrTiO₃/TiO₂ heterostructure nanowires with enhanced electron-hole separation for efficient photocatalytic activity. *Frontiers of Materials Science*, v. 13, p. 342-351, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11706-019-0477-9>.