

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 13/07/2023.

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 estive 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 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.....	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 absorvância 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 absorvância 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).

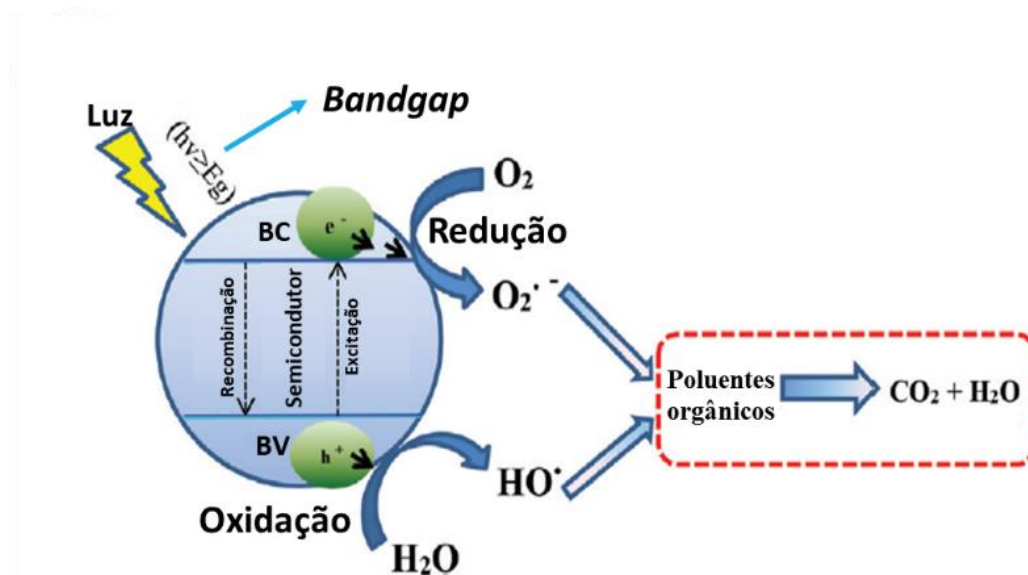
2.1 Fotocatalise Heterogênea

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: $1240/3,2 =$

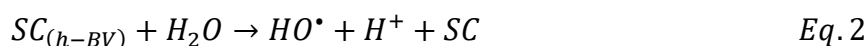
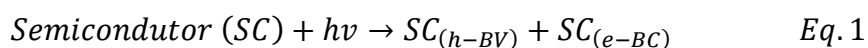
388 nm). Após o semiconductor ser ativado um elétron é excitado da banda de valência, BV, para a banda de condução, BC, do semiconductor gerando um par elétron/buraco abreviado como: par e^-/h^+ . o esquema da Figura 1 representa este processo.

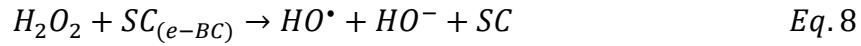
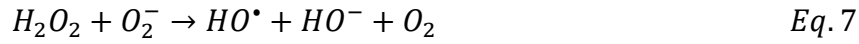
Figura 1. Esquema representativo do processo fotocatalítico em um semiconductor através das bandas de valência (BV) e de condução (BC), incluindo a geração de radicais e interações com poluentes orgânicos.



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

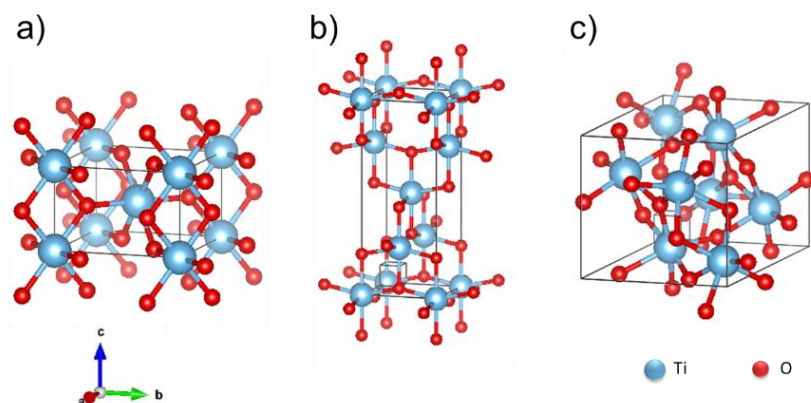
degradação de diferentes poluentes orgânicos, desde a descoberta da fotocatalise. Alguns exemplos dos materiais mais comumente estudados são: $\text{ZnO}^{[7]}$, $\text{WO}_3^{[8]}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3^{[9]}$, $\text{CdSe}^{[10,11]}$, $\text{SrTiO}_3^{[11]}$ e $\text{TiO}_2^{[4,8,12]}$, sendo este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

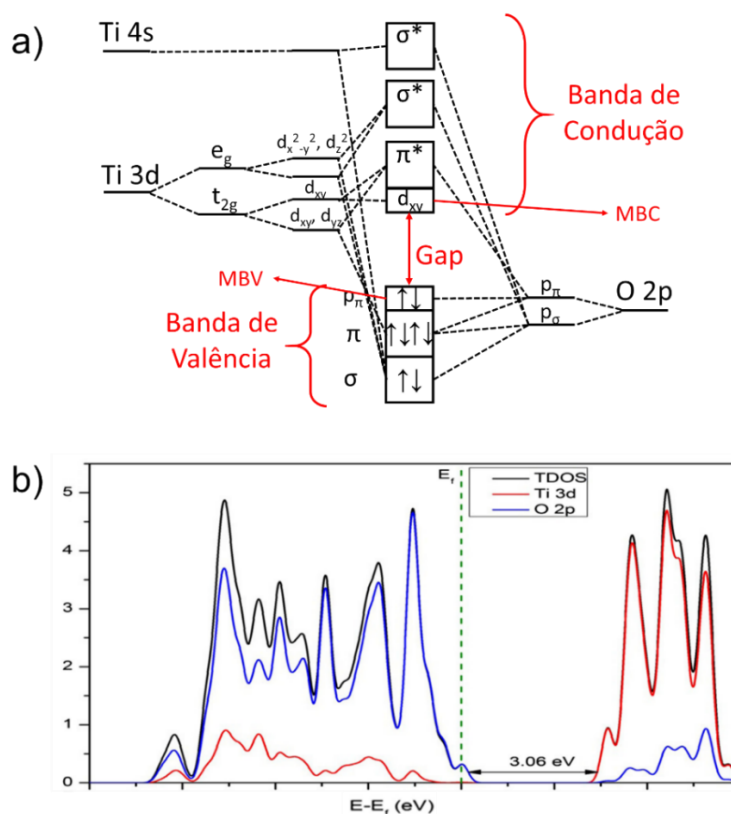


Fonte: Produzido a partir do programa Vesta com os CIFs das fases obtidas na base de dados ICSD, com os códigos 9161, 9852 e 36408, respectivamente.

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.

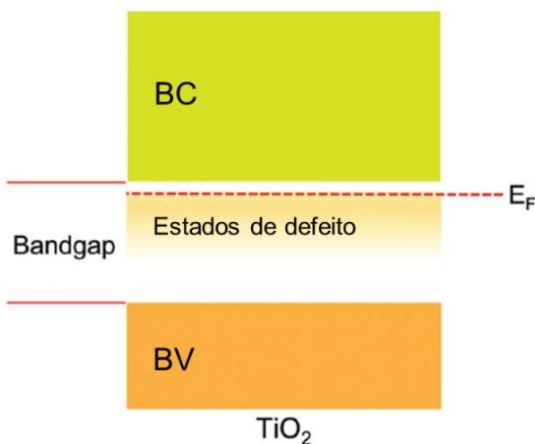
Figura 3. a) Diagrama orbital molecular da ligação Ti – O, com indicação das bandas de condução e de valência e os estados de Máximo da Banda de Valência (MBV) e Máximo da Banda do Condução (MBC); **b)** representação da densidade de estados do MBV e MBC resultante de simulação computacional por DFT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

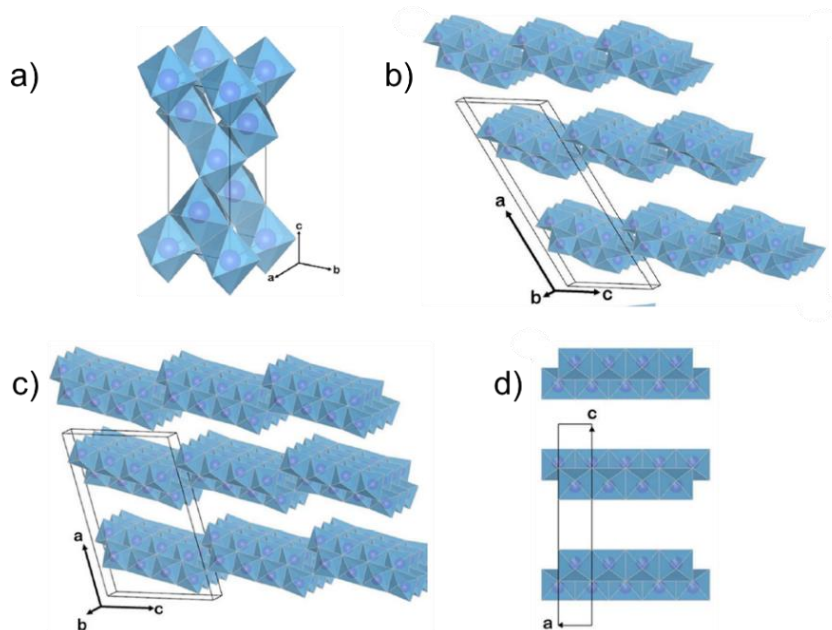
Outra maneira que é utilizada para se obter maior efeito de separação das espécies carregadas é a construção de heterojunções, que também introduz diferentes estados energéticos no *bandgap* do material. Esse efeito também ocorre

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.

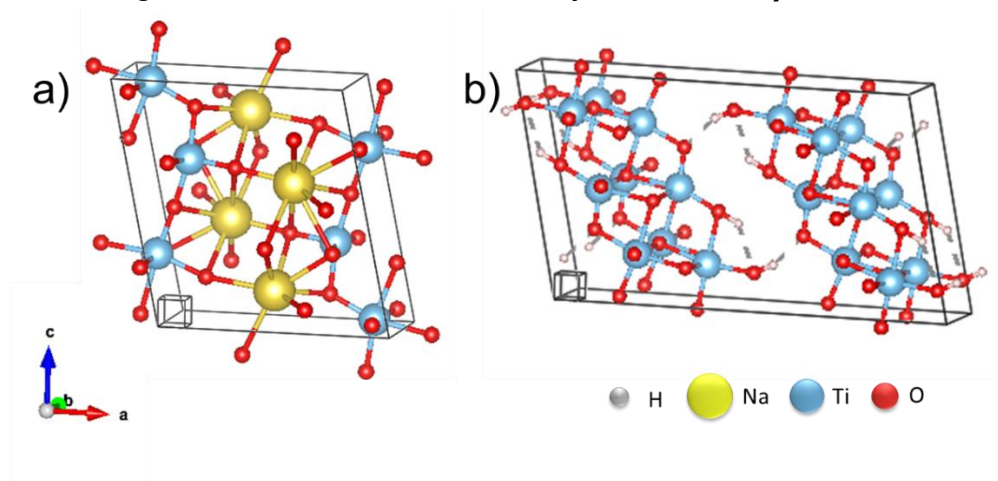
No entanto, Iani et al. (2021)^[33] demonstraram que nanoestruturas de titanatos de sódio e hidrogenotitanato unidimensionais, ou seja, na morfologia de nanotubos, apresentam alto desempenho fotocatalítico, devido à diferentes características como: maior exposição de planos cristalinos com menor energia de *bandgap*; ativação do semiconductor 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]

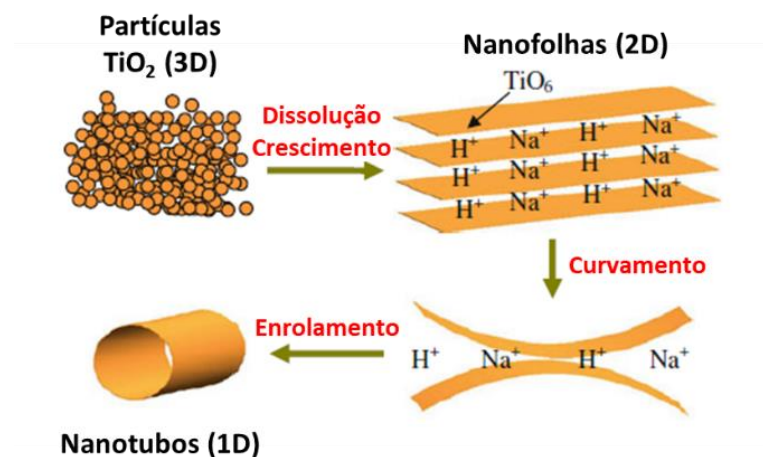
estudaram a estabilidade térmica das nanopartículas de titanato de sódio também obtidas por síntese hidrotermal durante 24h e como as temperaturas de calcinação influenciam na atividade de fotodegradação do corante aniônico alaranjado de metila e obtiveram como melhor resultado 80% de degradação 3h.

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 catiônicos, contribuindo para os estudos científicos nessas áreas de aplicação.

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>.