**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

MARINA MORAES LEITE

**Estudo de nanoestruturas de titanato
sintetizadas pelo método hidrotérmico**

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
09/08/2017

MARINA MORAES LEITE

**Estudo de nanoestruturas de titanato sintetizadas
pelo método hidrotérmico**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutora em Ciências (Química).*

Orientador: Prof. Dr. Flávio Maron Vichi

São Paulo
2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

LL533e Leite, Marina Moraes
 Estudo de nanoestruturas de titanato
 sintetizadas pelo método hidrotérmico / Marina
 Moraes Leite. - São Paulo, 2017.
 191 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.
Orientador: Vichi, Flavio Maron

1. Química de materiais. 2. Titanatos
nanoestruturados. 3. Método hidrotérmico. I. T. II.
Vichi, Flavio Maron, orientador.

(Página intencionalmente deixada em Branco)

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida, e à FAPESP pelo financiamento de projetos do grupo de pesquisa.

Ao Instituto de Química e à USP pelo apoio institucional e financeiro.

Ao Prof. Flávio Vichi pelos muitos anos de orientação e apoio, toda a paciência e tolerância. Muito obrigada!

Às Prof^{as}. Vera Constantino e Liane Rossi pelas contribuições feitas no Exame de Qualificação.

Ao técnico Welber Neves pelo apoio cotidiano.

Às funcionárias da Central Analítica Dra. Michele Rocha e Me. Rebeca Yatsuzuca pelo suporte nas análises de ICP-OES.

Ao técnico da Central Analítica e amigo Me. Alfredo Duarte pela dedicação e paciência na aquisição de imagens de MET.

Ao Prof. Renato Sanches e à Me. Carolina Torres pela colaboração e análises de espectroscopia FTIR e UV-Vis.

À Prof^a. Paola Corio e ao Evandro Ivanov pelas análises de espectroscopia Raman.

À Prof^a. Vera Constantino, ao técnico Dr. Ricardo Couto, e ao Dr. Rafael Macedo pela disponibilidade e aquisição dos resultados de análise térmica.

Ao Prof. Paulo Teng.

Aos colegas de grupo e também amigos Dr. Jones Soares e Lígia Bozzi.

Aos amigos que compartilharam minha jornada de pós-graduação no dia-a-dia do Instituto de Química: Antônio, Bassim, Felipe (Panda), Jéssica, Milena, Guilherme, Gustavo, Rodrigo, e aos membros do Grupo de Química Verde e Ambiental pelo acolhimento.

Agradecimento especial à amiga Carolina Torres, por todo apoio emocional e por todo suporte técnico.

Aos amigos do movimento estudantil, em especial o Phillipe Pessoa, e ao movimento estudantil pelas lutas aos direitos à categoria de pós-graduandos.

À equipe de atendimento do Instituto de Psicologia, pelo apoio psicológico.

Aos amigos e companheiros do atletismo, por tornarem a experiência na USP inesquecível; à equipe de atletismo FEA USP pelo acolhimento; e ao técnico, amigo e “psicólogo” Vitor de Faria.

Aos meus irmãos, Diogo, Rosa, Mariana, Jean, e aos meus pais Amanda e Ricardo. Não há palavras capazes de descrever o apoio que me deram ao longo de toda a minha vida; à sobrinha Isabel, que veio tornar a vida mais feliz e mais bonita; ao meu marido Lannie, por todo amor, carinho e apoio.

RESUMO

Leite, M.M. **Estudo de nanoestruturas de titanato sintetizadas pelo método hidrotérmico**. 2017. 185p Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Titanatos nanoestruturados (TNS) obtidos pelo tratamento hidrotérmico de TiO_2 são semicondutores muito estudados por suas propriedades de alta área superficial e capacidade de troca iônica. No entanto, sua estrutura cristalina e a influência das condições de síntese e pós-tratamento ainda são motivos de controvérsia. Neste estudo, TNSs foram produzidos em diversas condições e submetidos a diferentes tipos de tratamento ácido e térmico. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopias vibracionais (Raman e FTIR), espectroscopia de refletância difusa (DRS), análise térmica (TG, DTG e DSC), análise textural por adsorção de N_2 a 77 K, análise química por ICP-OES, e microscopia eletrônica de transmissão. Acompanhando a transformação hidrotérmica de TiO_2 (anatase) nanocristalino obtido em laboratório com o tempo, observou-se que os nanocristais de TiO_2 se transformam em estruturas lamelares com formato de folhas entre 3h e 12h. As nanofolhas se enrolam parcial ou totalmente formando nanotubos. A transformação da morfologia é acompanhada por uma transformação de fase de anatase para uma fase titanato lamelar, que se completa entre 12h e 24h. Utilizando TiO_2 P25 como precursor, observou-se que as amostras obtidas apresentam alto teor de Na^+ , que é progressivamente eliminado por lavagens do sólido com H_2O ou solução ácida. Quanto menor o pH de equilíbrio da suspensão, menor foi o teor de Na^+ até o limite de pH 2, em que esse cátion foi praticamente eliminado. A diminuição do teor de sódio foi acompanhada de aumento da área superficial (BET, 155 e 205 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ para pH 9 e 2, respectivamente); aumento do espaço interlamelar; diminuição da cristalinidade; e diminuição do *bandgap* (3,60 e 3,45 para pH 9 e 2, respectivamente). Em pH 1,5, ocorreu ainda maior aumento do espaço interlamelar e da área superficial (368 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) indicando que a troca iônica de Na^+ por H_3O^+ não é unicamente responsável pelas transformações estruturais que ocorrem durante a neutralização de TNSs. A desidratação em baixa temperatura (até 150 °C) sofrida por TNSs acidificados é irreversível, levando à diminuição do espaço interlamelar, e formação de vacâncias de oxigênio responsáveis pela absorção de radiação acima de 420 nm (visível). A transformação de fase de titanato para anatase ocorreu à temperatura ambiente quando a neutralização foi feita com HF; entre 300 e 400 °C quando feita com HCl, HNO_3 , H_2SO_4 ou ácido acético; e acima de 600 °C quando usado H_3PO_4 . Foi possível inserir diferentes quantidades de prata em TNS através da suspensão dos sólidos em solução de AgNO_3 . A reação levou à formação de nanopartículas cristalinas de 3 a 5 nm, contendo prata, na superfície das partículas de TNS. Ag^+ foi reduzido a Ag^0 pelo tratamento térmico das amostras a 250 °C em presença de $\text{H}_2(\text{g})$. Essas amostras apresentaram absorção de radiação em todo o espectro visível e menor *bandgap* (3,06 em amostra contendo 3% de Ag, em massa). Em amostras com pouca quantidade de prata (menos de 0,05% em massa), foram observadas bandas largas de absorção (DRS) de ressonância de plasmon de superfície quando calcinadas a 250 °C em $\text{H}_2(\text{g})$.

Palavras-chave: titanatos nanoestruturados, método hidrotérmico, estabilidade, tratamento ácido, modificação com prata

ABSTRACT

Leite, M. M. I. **Investigation of titanate nanostructures synthesized by the hydrothermal method** 2017. 185p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Titanate nanostructures (TNS) obtained by the hydrothermal treatment of TiO_2 are extensively studied due to their high surface area and ion-exchange ability. However, their crystal structure and influence of synthesis and post-treatment conditions are still under debate. In this study, TNSs were produced under different synthetic conditions and underwent different types of acid and thermal treatments. The materials were characterized by means of X-ray diffractometry (XRD), vibrational spectroscopy (Raman and FTIR), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), thermal analysis (TG, DTG and DSC), textural analysis by N_2 adsorption at 77 K, chemical analysis by ICP-OES, and transmission electron microscopy (TEM). Following the hydrothermal transformation of homemade crystalline TiO_2 (anatase) with time, we observed that TiO_2 nanocrystals change into lamellar sheet-like structures between 3h and 12h. The nanosheets roll up partial or totally, thus forming nanotubes. The morphological transformation is accompanied by a phase transformation from anatase to lamellar titanate, which is completed between 12h and 24h. Using TiO_2 P25 as precursor, we observed that as-obtained samples have a high Na^+ content, which is progressively removed by washing the solids with H_2O or acidic solution. The smaller the suspension's equilibrium pH, the smaller the Na^+ content to the limit of pH 2, when the removal of this cation was complete. The decrease in sodium content was followed by an increase in the surface area (BET, 155 and 205 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ at pH 9 and 2, respectively); an increase in the interlamellar distance; a decrease in crystallinity; and a decrease in bandgap energy (from 3.60 eV at pH 9 to 3.45 eV at pH 7). After treating at pH 1.5, the interlamellar distance and the surface area (368 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) increased further, suggesting that the Na^+ to H_3O^+ ion-exchange is not the only factor in the structural transformations that take place during the acid treatment of TNSs. Acidic TNSs undergo an irreversible dehydration process at low temperature (150 °C). It leads to the decrease of the interlamellar distance and to the formation of oxygen vacancies responsible for the absorption of radiation in the visible range (> 420 nm). The phase transformation of the titanate phase to TiO_2 anatase took place at room temperature when the TNS was treated with HF; between 300 and 400 °C for samples neutralized with HCl, HNO_3 , H_2SO_4 or acetic acid; and over 600 °C when H_3PO_4 was used. It was possible to insert different amounts of silver by the immersion of the solids in AgNO_3 solution, leading to the formation of nanocrystalline-silver-containing nanoparticles (3 to 5 nm) on the surface of the TNS particles. Ag^+ was reduced to Ag^0 by heat treating the samples at 250 °C in presence of $\text{H}_2(\text{g})$. These materials showed absorption of radiation in entire visible spectrum and narrowed bandgap energy (3.06 eV for sample with 3wt% of Ag). Samples containing low amounts of Ag (less than 0.05 wt%) showed a wide surface plasmon resonance band (DRS) when calcined at 250 °C under $\text{H}_2(\text{g})$.

Keywords: titanate nanostructures, hydrothermal method; stability, acid treatment, silver modification

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Agit. – Agitação

BET – Brunauer–Emmett–Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

DRS – Espectroscopia de refletância difusa

DRX – Difractometria de raios X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

Eg – energia do *bandgap*

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

HOAc – Ácido acético

ICP-OES – espectrometria ótica de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MS – Espectrometria de massas

S_a – Área superficial específica

SPR – Ressonância de plasmon de superfície

Temp. – Temperatura

TG – Termogravimetria

TIPT – Tetra-isopropóxido de Ti

TNS – Nanoestruturas de titanato

TNT – Nanotubos de titanato

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Morfologia das partículas obtidas por diferentes condições de síntese publicadas recentemente.

Tabela 3.2. Propriedades de TNSs de acordo com a morfologia. Adaptado de Kórdas et al. (2015).

Tabela 3.3. Seleção de referências sobre TNSs modificadas com Ag.

Tabela 4.1. Condições reacionais para o estudo do tempo de reação hidrotérmica.

Tabela 4.2. Resumo das condições reacionais para obtenção das amostras de T1 a T6.

Tabela 5.1. Quantificação de Na e Ti por ICP-OES da série T6 (amostras tratadas a 150 °C).

Tabela 5.2. Área superficial específica (BET) das amostras T1, T2 e T3.

Tabela 5.3. Posição dos picos (DRX) das amostras T1 e as respectivas distâncias interplanares.

Tabela 5.4. Posição dos picos (DRX) e respectivas distâncias interplanares das amostras do grupo T3.

Tabela 5.5. Perda de massa das amostras do grupo T1 em diferentes intervalos de temperatura.

Tabela 5.6. Posição dos picos de DRX das amostras do grupo T1.

Tabela 5.7. Posição dos picos de DRX das amostras do grupo T2.

Tabela 5.8. Área superficial, determinada por BET, das amostras do ensaio preliminar.

Tabela 5.9. Porcentagens em massa de Ag, Na e Ti na amostra AgTNS-250-H₂, e as correspondentes frações molares Ag/Ti e Na/Ti.

Tabela 5.10. Valores estimados da energia do *band gap* das amostras TNS e TNS-Ag3%.

Tabela 5.11. Quantificação de Ag, Na e Ti (em massa) determinados por ICP-OES.

Tabela 5.12. Comparação do efeito de condições de síntese na área superficial específica das amostras.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 3.1. Nanotubos obtidos pelo grupo de Kasuga: (a) a partir de TiO_2 produzido pelo método sol-gel contendo 0,7 % (mol) de Si e 0,15 % (mol) de Na (Kasuga et al., 1998); (b) a partir de TiO_2 (rutilo) após lavagem com HCl 0,1 mol.L⁻¹. O padrão de difração de elétrons (SAED) foi atribuído ao polimorfo anatase de TiO_2 .

Fig. 3.2. Esquema geral do método de Kasuga.

Fig. 3.3. Principais características dos nanotubos obtidos pelo método de Kasuga, através de uma visão frontal mostrando os diâmetros interno e externo dos nanotubos, e, na ampliação, a distância média entre as paredes (distância interlamelar) e entre planos atômicos intralamelares.

Fig. 3.4. Principais formatos de partícula produzidos pelo tratamento hidrotérmico de TiO_2 em NaOH (Leite, 2012).

Fig. 3.5. Estruturas dos principais polimorfos de TiO_2 , (a) rutilo e (b) broquita e (c) anatase. Adaptado de Rahimi et al. (2016).

Fig. 3.6. Diagrama de fases da morfologia de nanoestruturas derivados de diferentes precursores de TiO_2 (Morgan et al., 2010).

Fig. 3.7. Diferentes mecanismos de enrolamento de nanofolhas em nanotubos tipo espiral (a), “cebola” (b), e concêntrico (c). Modificado de Bavykin et al. (2004).

Fig. 3.8. Principais etapas das propostas de mecanismo de transformação de TiO_2 em nanofolhas, nanotubos, nanofios e nanofitas.

Fig. 3.9. Diagrama de fases da mistura Na_2O e TiO_2 . Adaptado de Bouaziz e Mayer (1971).

Fig. 3.10. Estruturas de titanatos lamelares. (a) e (b) trititanato; (c) tetratitanato; (d) e (e) titanato tipo-lepidocrocita. As esferas em lilás representam os átomos de Ti, e os octaedros, as unidades TiO_6 . Os átomos de O nos vértices dos octaedros e os cátions presentes na região interlamelar não estão representados. Adaptado de Zhang et al. (2015).

Fig. 3.11. Perfis típicos de DRX de TNSs obtidas a partir de anatase, com alto teor de Na^+ (An-24-A) e o correspondente material protonado (An-24-B), em comparação com as fichas do JCDPS dos principais titanatos utilizados como modelo de estrutura das TNSs. Extraído de Leite (2012).

Fig. 3.12. Representação da célula unitária do TiO_2 -B (Zhang et al., 2015).

Fig. 4.1. Esquema geral da síntese de nanoestruturas de titanato.

Fig. 4.2. Esquema de obtenção das amostras do grupo T1.

Fig. 4.3. Esquema de obtenção das amostras do grupo T2.

Fig. 4.4. Esquema de obtenção das amostras do grupo T3.

Fig. 4.5. Esquema de obtenção das amostras do grupo T4.

Fig. 4.6. Esquema de obtenção das amostras do grupo T5.

Fig. 4.7. Esquema de obtenção das amostras do grupo T6.

Fig. 4.8. Procedimento da síntese de HTNS e impregnação de Ag.

Fig. 4.9. Esquema da obtenção das amostras TNSAg3%

Fig. 4.10. Obtenção das amostras com baixo teor de Ag.

Fig. 5.1. Difratograma do TiO_2 de partida, AnNano (a) e ajuste pseudo-voigt do pico mais intenso (b). Barras verticais: fichas JCPDS dos polimorfos anatase e broquita de TiO_2 .

Fig. 5.2. Isotermas de adsorção de N_2 (a) e distribuição do modelo de poros pelo método BJH (b) do precursor AnNano.

Fig. 5.3. Imagens de MET do precursor AnNano (a-e); difração de elétrons (f).

Fig. 5.4. Perfis de DRX das amostras preparadas a partir de AnNano após diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

Fig. 5.5. Isotermas de adsorção de N_2 das amostras derivadas de AnNano em diferentes tempos de reação hidrotérmica.

Fig. 5.6. Distribuição do tamanho de poros (BJH) das amostras derivadas de AnNano em diferentes tempos de reação hidrotérmica (preto: modelo aplicado à dessorção; azul: modelo aplicado à adsorção).

Fig. 5.7. Variação da área superficial com o tempo de reação.

Fig. 5.8. Micrografias de transmissão da amostra TNS-3h. *Inset* em (a) mostra o padrão de difração de elétrons, evidenciando a nanocristalinidade do material e a presença de folhas. Em (c) são observadas franjas de rede nas nanopartículas. Em (d), estrutura lamelar é observada.

Fig. 5.9. Micrografias de transmissão da amostra TNS-12h. (a) São observados agregados de nanofolhas, com aspecto de papel amassado. (b) Partículas cristalinas semelhantes às do precursor ainda estão presentes após 12h de reação, ao mesmo tempo em que há estruturas de aspecto tubular (c,d). A estrutura lamelar de TNS pode ser observada em (e,f).

Fig. 5.10. Micrografias de transmissão da amostra TNS-24h, mostrando agregados de partículas esféricas e tubulares (a), folhas (b) e nanotubos (c,d). As ampliações de (e) e (f) mostram nanotubos com menos de 10 nm de diâmetro.

Fig. 5.11. Imagens de MET da amostra TNS-72, com a presença de partículas nanotubulares.

Fig. 5.12. Variação dos teores de Na e Ti com o pH de acidificação nas amostras do grupo T1. As amostras foram tratadas a 150 °C antes de digeridas para análise de ICP-OES.

Fig. 5.13. Comparação gráfica da área superficial específica das amostras tratadas com HCl a diferentes valores de pH, e a amostra T3-P, acidificada com H_3PO_4 .

Fig. 5.14. Isotermas de adsorção de N_2 do grupo T1.

Fig. 5.15. Isotermas de adsorção de N_2 das amostras do grupo T2.

Fig. 5.16. Isotermas de adsorção de N_2 das amostras da série T3.

Fig. 5.17. Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH aplicado à isoterma de dessorção das amostras da série T1.

Fig. 5.18. Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH (dessorção) das amostras T2.

Fig. 5.19. Distribuição do tamanho de poros das amostras T3

Fig. 5.20. Difratogramas de raios X das amostras da série T1.

Fig. 5.21. Difratogramas de raios X das amostras do grupo T3.

Fig. 5.22. Espectros de FTIR das amostras da série T1.

Fig. 5.23. Espectros de FTIR das amostras da série T3.

Fig. 5.24. Espectros Raman das amostras do grupo T1.

Fig. 5.25. Espectros Raman das amostras do grupo T3.

Fig. 5.26. (a) Espectros de DRS; (b) Absorção dada pela função de Kubelka-Munk; (c) Ampliação da região da borda da banda de absorção para estimativa do *band gap* da série T1.

Fig. 5.27. (a) Espectros de DRS; (b) Absorção dada pela função de Kubelka-Munk; (c) Ampliação da região da borda da banda de absorção para estimativa do *band gap* da série T3.

Fig. 5.28. Comparação dos valores estimados de *band gap* das amostras das séries T1 e T3.

Fig. 5.29. Imagens de MET da amostra T1-pH7. Nas bordas dos agregados são observadas folhas parcialmente enroladas formando “*scrolls*”. Em (k), uma folha fina foi iluminada com o feixe de elétrons para obtenção do perfil de difração, mostrando a cristalinidade da estrutura.

Fig. 5.30. Micrografias de transmissão da amostra T2-pH2. Nos agregados é possível observar nanotubos frequentemente, além de estruturas 2D cristalinas.

Fig. 5.31. Micrografias de transmissão da amostra T3-pH9. Os densos agregados contêm nanotubos e partículas lamelares.

Fig. 5.32. Micrografias de transmissão da amostra T3pH2-Cl. Diversos nanotubos com formato de “*scroll*” são visíveis nas regiões menos densas dos aglomerados. Em (d, e, f), há um enrolamento tipo “cebola”.

Fig. 5.33. Imagens de MET da amostra T3-pH2-P.

Fig. 5.34. Resultados de análise térmica (TG, DTG e DSC) das amostras (a) T1-pH1,5 e (b) T1-pH2 secas a 60 °C; (c) T1-pH9 tratada a 150 °C para comparação; (d) Detecção do fragmento $m/z=18$ por espectrometria de massas durante as análises.

Fig. 5.35. Difratogramas das amostras T1 e T3 tratadas em baixo pH, secas a 60 °C ou calcinadas a 150 °C.

Fig. 5.36. Espectros de FTIR das amostras T1 e T3 em baixo pH.

Fig. 5.37. Espectros Raman das amostras T1 e T3 tratadas em baixo pH, e secas a 60 °C ou 150 °C.

Fig. 5.38. Espectros de DRS (a) e absorção (b) das amostras da série T1 tratadas em baixo pH.

Fig. 5.39. Espectros de DRS (a) e absorção (b) das amostras da série T3 tratadas em baixo pH.

Fig. 5.40. Valores estimados de *bandgap* das amostras T1 e T3 tratadas em baixo pH, antes e depois do tratamento a 150 °C.

Fig. 5.41. Difrátogramas de raios X das amostras T4-Cl e T4-P.

Fig. 5.42. Difrátogramas de raios X das amostras T4 antes de calcinadas (secas a 60 °C).

Fig. 5.43. Difrátogramas de raios X das amostras T5-Cl (a) e T5-S (b) após tratamento em diferentes temperaturas por 3h.

Fig. 5.44. Difrátogramas de DRX das amostras T5-P (a) e T5-OH (b) após tratamento em diferentes temperaturas por 3h.

Fig. 5.45. Difrátogramas de raios X das amostras T6-Cl (a) e T6-S (b) após tratamento em diferentes temperaturas por 30 min.

Fig. 5.46. Difrátogramas de raios X das amostras T6-N (a) e T6-F (b) após tratamento em diferentes temperaturas por 30 min.

Fig. 5.47. Difrátogramas de raios X das amostras T6-OAc e T6-P após tratamento em diferentes temperaturas por 30 min.

Fig. 5.48. Difrátogramas das amostras T6-OAc, -Cl e -P calcinadas a 850 °C por 30 min.

Fig. 5.49. Perda de massa, DTG e DSC das amostras do grupo T6.

Fig. 5.50. Intensidade do sinal de massas do fragmento 18 u (H₂O) no gás evoluído da análise térmica das amostras T6.

Fig. 5.51. Isotermas de sorção de N₂ e distribuição BJH do tamanho de poros das amostras do grupo T4.

Fig. 5.52. Isotermas de adsorção de N₂ das amostras T5.

Fig. 5.53. Distribuição do tamanho de poros das amostras do grupo T5.

Fig. 5.54. Isotermas de adsorção de N₂ das amostras T6

Fig. 5.55. Distribuição do tamanho de poros das amostras T6.

Fig. 5.56. Área superficial específica das amostras tratadas com diferentes ácidos.

Fig. 5.57. Micrografias de transmissão da amostra T4-Cl, mostrando densos agregados de nanotubos e folhas parcialmente enroladas (b).

Fig. 5.58. Imagens de MET da amostra T4-Cl após 2h a 400 °C. A maioria das partículas são alongadas e maciças, embora algumas estruturas ocas estejam presentes (d,e).

Fig. 5.59. Micrografias de transmissão da amostra T5-Cl.

Fig. 5.60. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostras T6-Cl.

Fig. 5.61. Imagens de MET da amostra T4-P.

Fig. 5.62. Micrografias de transmissão da amostra T6-OAc.

Fig. 5.63. Micrografias de transmissão da amostra T5-S.

Fig. 5.64. DRX das amostras do ensaio preliminar. Gráficos em barras referem-se aos padrões JCPDS de Ag^0 e Ag_2O para comparação.

Fig. 5.65. Isotermas de adsorção de N_2 (a, c, e, g) e distribuição BJH do tamanho de poros (b, d, f, h) das amostras obtidas no ensaio preliminar.

Fig. 5.66. MET da amostra HTNS, precursora do experimento preliminar.

Fig. 5.67. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra Ag-HTNS (não calcinada), e resultados de EDS das regiões indicadas.

Fig. 5.68 Imagens de MET da amostra AgTNS – H_2 .

Fig. 5.69. Difratogramas de raios X de TNS e das amostras derivadas da modificação com ca. 3% (massa) de Ag.

Fig. 5.70. Isotermas de adsorção de N_2 e distribuição do tamanho de poros das amostras TNS1 e TNS1-Ag3%-250 °C

Fig. 5.71 Espectros de refletância difusão na região UV-Visível das amostras derivadas da reação com AgNO_3 .

Fig. 5.72. Função Kubelka-Munk e extrapolação da reta tangente à borda de absorção para estimativa do *bandgap*.

Fig. 5.73. Micrografias de transmissão das amostras TNS1.

Fig. 5.74. Imagens de MET da amostra TNS1-Ag3%- H_2 -250 °C.

Fig. 5.75. Micrografias de transmissão da amostra AgTNS-UV, EDS de regiões selecionadas e distribuição do tamanho de partículas.

Fig. 5.76. DRX das amostras com baixo teor de Ag, e o do material TNS de partida.

Fig. 5.77. Isotermas de adsorção de N_2 e distribuição do tamanho de poros; Área superficial das amostras.

Fig. 5.78. Espectros de DRS e espectros de absorção das amostras TNS2, e suas derivadas com baixo teor de Ag.

Fig. 5.79. Micrografias de transmissão da amostra TNS de partida.

Fig. 5.80. Imagens de MET da amostra TNS2-Ag1%- H_2 .

Fig. 5.81. Micrografias de transmissão da amostra TNS2-Ag1%- BH_4 .

Fig. 5.82. Imagens de MET da amostra TNS2-Ag0,5%-H₂.

Fig. 5.83. Imagens de MET da amostra TNS2-Ag0,5%-BH₄.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
2. OBJETIVOS.....	25
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	25
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	27
3.1. O PROCESSO HIDROTÉRMICO DE KASUGA.....	27
3.1.1. Procedimento original e obtenção de nanotubos.....	27
3.1.2. Características dos TNTs.....	29
3.1.3. Efeito das condições de síntese sobre a morfologia.....	30
<i>3.1.3.1. Condições predominantes de síntese.....</i>	<i>31</i>
<i>3.1.3.2. Condições de síntese secundárias.....</i>	<i>35</i>
3.1.4. Mecanismo da reação.....	36
3.2 ESTRUTURA CRISTALINA.....	39
3.2.1. Titanatos.....	39
3.2.2. Transformações de fase.....	44
3.3. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES.....	46
3.3.1. TNS.....	46
3.3.2. TNSs modificadas com Ag.....	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1. MATERIAIS.....	49
4.2. OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....	50
4.2.1. Evolução da reação com o tempo.....	53
<i>4.2.1.1. Síntese de anatase nanocristalina (precursor AnNano).....</i>	<i>53</i>
<i>4.2.1.2. Tempo de tratamento hidrotérmico para amostras derivadas de AnNano</i>	<i>53</i>
4.2.2. Tratamento ácido e estabilidade de TNS.....	54
<i>4.2.2.1. Síntese de amostras do grupo T1.....</i>	<i>55</i>
<i>4.2.2.2. Síntese de amostras do grupo T2.....</i>	<i>56</i>
<i>4.2.2.3. Síntese de amostras do grupo T3.....</i>	<i>57</i>

4.2.2.4. Síntese de amostras do grupo T4.....	57
4.2.2.5. Síntese de amostras do grupo T5.....	58
4.2.2.5. Síntese de amostras do grupo T6.....	59
4.2.3. Modificação de TNS com prata.....	60
4.2.3.1. HTNS-Ag15%.....	60
4.2.3.2. TNS-Ag3%.....	62
4.2.3.3. Amostras com baixo teor de Ag (<1%).....	63
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	64
4.3.1. Estrutura cristalina.....	64
4.3.2. Área superficial e perfil de porosidade.....	64
4.3.3. Morfologia de partículas.....	65
4.3.4. Composição química.....	65
4.3.5. Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Visível.....	66
4.3.6. Espectroscopias vibracionais.....	66
4.3.7. Análise térmica.....	67
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1. EVOLUÇÃO DA REAÇÃO COM O TEMPO.....	69
5.1.1. Caracterização do precursor AnNano.....	69
5.1.2. Tempo de reação.....	71
5.1.2.1. DRX.....	71
5.1.2.2. Área superficial e perfil de porosidade.....	73
5.1.2.3. MET.....	76
5.2.2. Considerações finais sobre a evolução da reação com o tempo.....	80
5.2. EFEITO DO pH DE ACIDIFICAÇÃO.....	82
5.2.1. Análise elementar (ICP-OES).....	82
5.2.2. Área superficial e perfil de porosidade.....	84
5.2.3. Caracterização estrutural.....	90
5.2.3.1. DRX.....	90
5.2.3.2. Espectroscopia vibracional	93
5.2.4. Espectroscopia de refletância difusa.....	97

5.2.5. Caracterização morfológica – MET.....	99
5.2.6. Considerações finais sobre o efeito do pH.....	105
5.3. DESIDRATAÇÃO EM BAIXA TEMPERATURA.....	107
5.3.1. Análise térmica.....	107
5.3.2. DRX.....	110
5.3.3. Espectroscopia vibracional.....	111
5.3.4. Espectroscopia de refletância difusa.....	113
5.3.5. Considerações finais sobre a desidratação em baixa temperatura.....	115
5.4. ESTABILIDADE DA FASE TITANATO EM TNSs ACIDIFICADAS.....	117
5.4.1. DRX.....	117
5.4.2. Análise térmica.....	123
5.4.3. Área superficial e estrutura porosa.....	127
5.4.4. MET.....	133
5.4.5. Considerações finais sobre a estabilidade da fase titanato em TNS acidificados.....	140
5.5. RESULTADOS-Ag/TNS.....	142
5.5.1. HTNS-Ag15%.....	142
5.5.1.1. Quantificação da prata adsorvida.....	142
5.5.1.2. DRX.....	143
5.5.1.3. Área superficial e estrutura porosa.....	145
5.5.1.4. MET.....	148
5.5.2. TNS-Ag3%.....	151
5.5.2.1. Análise por ICP-OES.....	151
5.5.2.2. DRX.....	152
5.5.2.3. Área superficial e estrutura porosa.....	153
5.5.2.4. DRS.....	154
5.5.2.5. MET.....	157
5.5.3. TNS com baixo teor de Ag.....	161
5.5.3.1. ICP-OES.....	161
5.5.3.2. DRX.....	161
5.5.3.3. Área superficial e estrutura porosa.....	162
5.5.3.4. DRS.....	164

5.5.3.5. <i>MET</i>	165
5.5.4. Considerações finais sobre TNSs modificadas com Ag.....	170
5.6. COMENTÁRIOS SOBRE AS CONDIÇÕES DE SÍNTESE.....	172
6. CONCLUSÕES.....	175
7. PERSPECTIVAS.....	179
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	181

ANEXO I: SÚMULA CURRICULAR

1. INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados – aqueles cujas partículas apresentam dimensões nanométricas – apresentam propriedades distintas de seus equivalentes não nanométricos. Isso ocorre porque, na escala nanométrica, as partículas possuem uma quantidade limitada de átomos, fazendo com que os efeitos quânticos dominem as propriedades desses materiais. Um exemplo típico do efeito do tamanho de nanopartículas nas propriedades macroscópicas é a diferença na cor exibida por suspensões coloidais de Au, usada desde a antiguidade – mesmo antes da compreensão da constituição da matéria – na coloração de vidros.

Além disso, o tamanho reduzido das partículas faz com que sua superfície de contato seja grande. Com isso, as propriedades das superfícies, que são diferentes das propriedades do “bulk” (cerne), tornam-se mais significativas à medida que a razão superfície/bulk aumenta, e é nessas superfícies que as reações químicas e os processos catalíticos ocorrem.

Não apenas o tamanho das partículas tem uma influência crucial nas propriedades de nanomateriais. O formato e a razão de aspecto também são fatores bastante significativos quando se trata de materiais na nanoescala. (Buhro e Colvin, 2003). Em nanocristais de semicondutores, por exemplo, a forma afeta seu comportamento ótico (Kan et al., 2003).

Um semicondutor muito estudado é o dióxido de titânio (TiO_2), ou titânia, devido à sua grande versatilidade, fácil obtenção e baixo custo (Fattakhova-Rohlfing et al., 2014). Tendo *bandgap* na região do ultravioleta, TiO_2 bulk é um popular pigmento branco, inclusive na indústria alimentícia; sua estrutura porosa contribui para que tenha alta capacidade de adsorção, contribuindo para sua atividade fotocatalítica (Liu et al., 2010); sua estabilidade térmica e propriedades eletrônicas

são importantes em aplicações em energia (Zhang, 2015). Outros óxidos à base de titânio, como titanatos da família das perovskitas, encontram aplicações na eletrônica. Titanatos de metais alcalinos, por sua vez, são compostos lamelares com capacidade de troca iônica (Izawa et al., 1982; 1985), e são estudados como componentes de baterias de íon Li^+ (Nitta et al., 2015). Com o desenvolvimento da nanotecnologia, evidentemente se passou à tentativa de obtenção e regulação da nanoestruturação de óxidos à base de TiO_2 .

Menos de uma década depois da descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima (1991), Kasuga et al. (1998) publicaram a obtenção de nanotubos derivados de TiO_2 por um método hidrotérmico simples, barato, sem uso de *templates* (direcionadores de estrutura). Os materiais assim obtidos apresentaram alta área superficial (em comparação com TiO_2) e capacidade de troca iônica, e propriedades óticas diferentes do composto de partida, abrindo caminho para estudos de modificações (Xu et al., 2007) e aplicações que vão desde adsorção de poluentes (Alguacil et al., 2015) à fotocatalise heterogênea e à conversão de energia (Ge et al., 2016a). Ao mesmo tempo, dificuldades na determinação de sua estrutura cristalina e na compreensão do papel das variáveis sintéticas fazem desses compostos um tema para pesquisa básica, em que composição, estrutura e mecanismo de formação são ainda controversos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Esta tese de doutorado tem como objetivo geral contribuir nas discussões sobre o sistema derivado do tratamento hidrotérmico de TiO_2 pelo método de Kasuga. Para isso, visa caracterizar os materiais obtidos em diversas condições de síntese e avaliar seus efeitos nas suas propriedades físico-químicas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Sintetizar e caracterizar nanoestruturas derivadas de TiO_2 pelo método hidrotérmico de Kasuga;

b) Avaliar a influência das condições de síntese, de forma geral, nas propriedades dos materiais obtidos pelo método de Kasuga;

c) Contribuir na elucidação do papel do tratamento ácido dos materiais após a reação hidrotérmica, estudando:

- O efeito do pH nas propriedades cristalinas, óticas e texturais;
- A desidratação de materiais neutralizados e seus efeitos nas propriedades cristalinas, óticas e texturais;
- O efeito da base conjugada na estabilidade química e térmica da estrutura cristalina dos materiais.

d) Modificar as nanoestruturas com prata variando:

- A composição da nanoestrutura com relação ao teor de Na^+ ;
- A concentração de Ag adsorvida;
- O método de redução de Ag^+ .

e) Caracterizar as nanoestruturas modificadas com prata, estudando o efeito da modificação na estrutura cristalina, morfológica e nas propriedades texturais e óticas.

3. REVISÃO DA LITERATURA

A literatura referente à formação de nanoestruturas derivadas de TiO_2 pelo método hidrotérmico é bastante extensa. Procurou-se ressaltar aqui os aspectos mais relevantes para este trabalho: as condições de obtenção das nanoestruturas; sua estrutura cristalina; sua estabilidade térmica e química; suas propriedades; e a modificação de nanoestruturas com prata. Para mais informações, sugere-se a leitura dos diversos artigos de revisão (Abdullah, Kamarudin, 2017; Ge et al., 2016a,b; Kukovecz et al., 2016; Alguacil et al., 2015; Kordás et al., 2015; Zhang, Y. et al., 2015; Pang et al., 2014; Liu, N. et al., 2014; Bavykin et al., 2009; Ou et al., 2007; Chen, Peng, 2007; Bavykin et al., 2006).

3.1. O PROCESSO HIDROTÉRMICO DE KASUGA

Kasuga et al. (1998, 1999) foram pioneiros na obtenção de nanoestruturas derivadas de TiO_2 por um processo hidrotérmico em meio fortemente alcalino. Seus artigos chamam à atenção pela formação extensiva de partículas nanotubulares, que ficaram conhecidas como nanotubos de titanato (TNTs) pouco tempo depois. No entanto, o método desenvolvido por eles permite ir além do formato de tubos se controlados alguns parâmetros de síntese, levando à formação de nanofolhas ou nanofios.

3.1.1. Procedimento original e obtenção de nanotubos

Em seu trabalho pioneiro, Kasuga et al. (1998) trataram 5 mg de uma mistura TiO_2 - SiO_2 (80% e 20% em mol, respectivamente), produzida pelo método sol-gel, com 20 mL de solução 10 mol.L^{-1} de NaOH por 20h a 110°C em um reator hidrotérmico. Depois da reação, o sólido foi lavado com solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

até que a água de lavagem atingisse pH inferior a 7. O material obtido consistia de nanotubos de cerca de 8 nm de diâmetro (Fig. 3.1.a) com estrutura cristalina de anatase, exibindo área superficial (S_a) de $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Em um segundo trabalho (Kasuga et al., 1999), partiu-se de 12,5 g do polimorfo rutilo de TiO_2 em 100 mL de NaOH 10 mol.L^{-1} . Após 20h a 110°C , parte do sólido foi tratada com HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ gerando um material contendo partículas com a mesma nanoestrutura tubular, e S_a de $246 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Fig. 3.1.b).

Fig. 3.1. Nanotubos obtidos pelo grupo de Kasuga: (a) a partir de TiO_2 produzido pelo método sol-gel contendo 0,7 % (mol) de Si e 0,15 % (mol) de Na (Kasuga et al., 1998); (b) a partir de TiO_2 (rutilo) após lavagem com HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. O padrão de difração de elétrons (SAED) foi atribuído ao polimorfo anatase de TiO_2 .

A partir de então, muitos trabalhos foram publicados por diversos grupos de pesquisa (como Du et al. (2001); Bavykin et al. (2004); Huang (2010); Hua et al., 2017), com diferentes variações desses primeiros procedimentos. Foram estudados diferentes precursores (distintos polimorfos de TiO_2 e variação do tamanho de partícula); variação da concentração de NaOH , do tempo e da temperatura da reação hidrotérmica; diferentes características da autoclave (fração de

preenchimento, agitação, aquecimento por micro-ondas), e diferentes métodos de neutralização ou acidificação do sólido após a reação. De forma geral, o procedimento pode ser esquematizado conforme a Fig. 3.2. A influência das variáveis de síntese no método de Kasuga será revisada na seção 3.1.3. Esses materiais são comumente referidos como TNTs (do inglês *titanate nanotubes*, ou *titania nanotubes*).

Fig. 3.2. Esquema geral do método de Kasuga.

3.1.2. Características dos TNTs

Apesar do emprego de condições de síntese variadas, que estão detalhadas na seção seguinte, os nanotubos obtidos pelo método de Kasuga, uma vez formados, apresentam algumas características que são constantes.

Quanto aos aspectos morfológicos (Fig. 3.3.), os nanotubos obtidos pelo método de Kasuga são abertos nas extremidades. Podem apresentar de 3 a 7 camadas, às vezes de maneira assimétrica, indicando um enrolamento de tipo espiral (“*scroll*”). A distância entre as paredes não varia mais do que 0,2 nm, indo de cerca de 0,7 a 0,9 nm, conforme o nível de hidratação da amostra. Essa distância interlamelar geralmente pode ser observada por difração de raios X, com um pico característico em torno de 10° . O diâmetro interno varia de 2 a 7 nm, e o externo, de 5 a 15 nm, dependendo principalmente do número de camadas. Além disso, as paredes apresentam padrão de franjas indicando estrutura cristalina, com distância interplanar em torno de 0,37 nm. As partículas não são organizadas entre si, apresentando-se como agregados de nanotubos orientados aleatoriamente.

Fig. 3.3. Principais características dos nanotubos obtidos pelo método de Kasuga, através de uma visão frontal mostrando os diâmetros interno e externo dos nanotubos, e, na ampliação, a distância média entre as paredes (distância interlamelar) e entre planos atômicos intralamelares.

Devido às dimensões nanométricas, as amostras de nanotubos assim obtidos apresentam altos valores de área superficial se comparadas com seus precursores de TiO_2 . Em geral, são relatados valores de área superficial de 150 a 400 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Como referência, um dos reagentes mais utilizados de TiO_2 – o Aeroxide P25, da Evonik – têm S_a de 55 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.¹

3.1.3. Efeito das condições de síntese sobre a morfologia

Como foi relatado na seção 3.1.1., embora o método de Kasuga seja um processo simples, podem-se variar diversos parâmetros da reação hidrotérmica. Optou-se por dividi-los em condições predominantes (como Li et al. (2015)) e secundárias. As condições predominantes são mais abordadas na literatura, e sabe-

¹ A caracterização do reagente Aeroxide P25 pode ser encontrada em diversos artigos na literatura, como Tobaldi et al. (2004); diversas informações, incluindo área superficial, podem ser encontradas no site do fabricante. Ver <http://www.aerosil.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO2-P-25-EN.pdf>, acesso em 03 de Agosto de 2017, 19:36.

se mais sobre sua importância. São elas: cristalinidade do TiO_2 precursor; concentração da solução de NaOH, temperatura e tempo de reação hidrotérmica. O tratamento ácido posterior à reação também tem grande influência nas propriedades das nanoestruturas obtidas, mas será tratado à parte na seção 3.2.2.

As condições secundárias nem sempre são mencionadas na literatura. Envolvem a concentração de TiO_2 na solução alcalina; a forma de dispersão do TiO_2 na solução de NaOH; a fração de preenchimento da autoclave; a velocidade de resfriamento da autoclave após a reação hidrotérmica; e se a reação é feita em condições estáticas ou sob agitação.

Pela variação das condições de síntese, é possível controlar a morfologia predominante das partículas do material produzido. Os principais tipos de partículas obtidos estão representados na Fig. 3.4: nanofolhas, nanotubos, nanofitas, nanobastões e nanoplacas.

Fig. 3.4. Principais formatos de partícula produzidos pelo tratamento hidrotérmico de TiO_2 em NaOH (Leite, 2012).

3.1.3.1. Condições predominantes de síntese

Dentre os polimorfos conhecidos de TiO_2 , rutilo, anatase e, mais raramente, bruquita são usados como precursores para síntese de nanoestruturas pelo método

hidrotérmico. Suas estruturas cristalinas estão representadas na Fig. 3.5. Todos são constituídos por diferentes arranjos de unidades básicas de Ti^{4+} coordenado a seis átomos de O, com geometria octaédrica distorcida em maior ou menor grau (Diebold, 2003). Rutilo e anatase têm simetria tetragonal, com parâmetros de rede $a=b= 3,784 \text{ \AA}$ e $c= 9,515 \text{ \AA}$ para anatase, e $a=b= 4,594 \text{ \AA}$ e $c= 2,958 \text{ \AA}$ para rutilo. Bruquita tem simetria ortorrômbica ($a=9,16 \text{ \AA}$; $b=5,43 \text{ \AA}$; e $c=5,13 \text{ \AA}$) e é a fase menos densa dentre as três. Já o rutilo, além de ser o mais denso, é o polimorfo termodinamicamente mais estável de TiO_2 . Anatase, por sua vez, em geral têm menor energia de superfície do que rutilo, tornando-a mais reativa, de forma que leva menos tempo para ser consumida na reação hidrotérmica (Dawson et al., 2010; Morgan et al., 2010).

Fig. 3.5. Estruturas dos principais polimorfos de TiO_2 , (a) rutilo e (b) bruquita e (c) anatase. Adaptado de Rahimi et al. (2016).

Nos primeiros anos seguintes às publicações de Kasuga, tentou-se relacionar a fase cristalina do material de partida com a morfologia dos produtos. Chen et al. (2007) e Yuan e Su (2004), por exemplo, obtiveram nanofibras quando partiram de TiO_2 amorfo, e nanotubos quando empregaram TiO_2 cristalino (anatase ou rutilo). No entanto, trabalhos posteriores mostraram que é possível obter nanofolhas,

nanotubos ou nanofios a partir de qualquer tipo de estruturação de TiO_2 , controlando a concentração de NaOH, o tempo e a temperatura da reação. Como exemplos, Huang et al. (2011) usaram anatase como material de partida para obter nanofolhas, nanotubos e nanofios variando a concentração da solução de NaOH; Lan et al. (2005) controlaram a formação de nanotubos e nanobastões através do temperatura de reação de rutilo em NaOH 10 mol.L^{-1} .

O tamanho das partículas do precursor também tem uma influência na morfologia dos materiais obtidos. Em mesmas condições reacionais, diferentes tamanhos podem levar ou não à formação de nanotubos bem estruturados (Morgado et al., 2007) ou controlar o comprimento dos nanotubos obtidos (Morgan et al., 2010b).

A concentração da solução alcalina e a temperatura de reação são fatores predominantes que podem ser considerados conjuntamente, porque têm efeitos semelhantes. Quanto mais brandas as condições de síntese, mais finas são as nanoestruturas obtidas – passando de nanofolhas para nanotubos, e depois para nanofios, como mostrado por Huang et al. (2011). Morgan et al. (2010a) chegaram a construir um diagrama de fases prevendo a morfologia das partículas derivadas de diferentes precursores (Fig. 3.6) com a variação da temperatura (de 100 a 220 °C) e da concentração de NaOH (de 5 a 10 mol.L^{-1}) em reações com o mesmo tempo de tratamento. A Tabela 3.1 lista alguns resultados recentes da morfologia das partículas usando diferentes condições de síntese.

Fig. 3.6. Diagrama de fases da morfologia de nanoestruturas derivados de diferentes precursores de TiO_2 (Morgan et al., 2010).

Tabela 3.1. Morfologia das partículas obtidas por diferentes condições de síntese publicadas recentemente.

Precursor	C_{NaOH}	$n\text{NaOH}/n\text{TiO}_2$	Temp.	Tempo	Morfologia	Referência
Anatase 25 nm	8 mol.L ⁻¹	64	130 °C	5h	nanofolhas	Hua et al. (2017)
P25	10 mol.L ⁻¹	16	150 °C	24h	nanotubos	Yang et al. (2016)
Anatase 200 nm	10 mol.L ⁻¹	53	130 °C	48h	nanotubos	Yarali et al. (2016)
Anatase 25 nm	8 mol.L ⁻¹	64	130 °C	6h	nanotubos	Li et al. (2015)
Anatase 20-30 nm	8 mol.L ⁻¹	n.d.	120 °C	48h	nanofolhas	Liu et al. (2015a,b)
P25	10 mol.L ⁻¹	31,9	150 °C	24h	nanotubos	Chen et al. (2015)
P25	(i) 5 mol.L ⁻¹ (ii) 7 mol.L ⁻¹ (iii) 10 mol.L ⁻¹ (iv) 12 mol.L ⁻¹	(i)6,8 (ii)9,6 (iii)13,7 (iv)16,4	140 °C	24	(i) nanofibras (ii) nanotubos (iii) nanotubos (iv) nanofios	Camposeco et al. (2014)
Anatase 60 nm	10 mol.L ⁻¹	21,3	(i) 150 °C (ii) 200 °C	24 ou 72h	(i) nanotubos (ii) nanofitas	Thennarasu et al. (2013)

Embora essas tendências sejam válidas para cada sistema estudado em particular, é preciso ter cuidado ao fazer generalizações, como às vezes se pode

encontrar na literatura. Huang et al. (2009), por exemplo, mostraram ser possível obter nanofolhas, nanotubos e nanofios a 240 °C a com NaOH 8 mol.L⁻¹, a partir de anatase com cerca de 10 nm, variando o tempo de reação de 1h a 3h.

Isso se deve ao fato de que as morfologias de nanofolhas e nanotubos são produtos metaestáveis, enquanto as nanofibras podem ser consideradas o produto termodinâmico da reação (Bavykin et al., 2010). Sendo assim, o emprego de diferentes durações de tratamento hidrotérmico também é um fator predominante, mas, por estar relacionado ao mecanismo de transformação das estruturas no ambiente hidrotérmico, será revisto na sessão seguinte (3.1.4. Mecanismo).

3.1.3.2. Condições de síntese secundárias

Como as reações hidrotérmicas são feitas sob pressão autógena em uma autoclave, a fração de preenchimento do recipiente é relevante porque está diretamente relacionada com a pressão alcançada no seu interior: quanto maior o volume de líquido, maior a pressão durante o processo (Rajamathi e Seshadri, 2002). Apesar disso, nem sempre é uma informação presente na descrição experimental das publicações. Poudel et al. (2005) fizeram um estudo variando o preenchimento da autoclave entre 50% (pressão estimada em 342 kPa), 84% (392 kPa) e 90% (478 kPa) e perceberam uma diferença no nível de cristalinidade dos nanotubos, sendo que 84% levou à maior cristalinidade. As estimativas da pressão autógena foram retiradas de Chen e Peng (2007).

A maioria dos experimentos é feita em condições estáticas, em que a difusão das espécies é facilitada pela convecção dos fluidos no interior do recipiente. Em alguns trabalhos, como os de Morgado (2007a,b) e Vu et al. (2014), foram usados reatores com agitação. Papa et al. (2009) compararam o efeito da agitação, e observaram que reações com nenhuma agitação ou agitação magnética vigorosa

produziram menos nanotubos do que com agitação lenta promovida por mesa vibratória.

A influência da razão molar $n\text{TiO}_2/n\text{NaOH}$ foi pouco estudada. Bavykin et al. (2004) relataram uma tendência de diminuição da área superficial com a diminuição da quantidade da razão $n\text{NaOH}/n\text{TiO}_2$ (de cerca de 958 para 26,6), mas não necessariamente diferenças significativas na morfologia.

3.1.4. Mecanismo da reação

Embora não haja consenso sobre o mecanismo da reação de TiO_2 com NaOH no método hidrotérmico, as evidências da variação do tempo de reação mostram que ocorre uma evolução da morfologia do precursor, de nanocristais, para nanofolhas, nanotubos e depois nanofios (Wu et al, 2006; Papa et al., 2009; Dawson et al., 2010; Dong et al., 2011). As propostas de mecanismo da formação de folhas podem ser divididas em dois grupos:

- a) Exfoliação direta do precursor, geralmente anatase, em nanofolhas que se enrolam formando nanotubos (Yao et al, 2003; Chen et al., 2003; Mogilevsky et al., 2008). Yang et al. (2003) propuseram um mecanismo semelhante, mas inicialmente ocorreria um inchaço irregular das partículas de anatase pela quebra das ligações Ti-O mais longas. Lu et al. (2011) sugeriram que primeiro ocorre a coalescência das partículas do precursor, e depois a exfoliação.
- b) Formação de uma fase lamelar intermediária pela dissolução/precipitação do precursor. Essa precipitação pode ocorrer diretamente na forma de nanofolhas (Wang et al., 2002; Chen et al., 2002; Kukovecz et al., 2005; Wu et al., 2006; Huang et al., 2009, 2011); ou pode ocorrer a exfoliação

desse intermediário (Chen et al., 2002; Nakahira et al., 2010b).

O enrolamento das folhas em nanotubos pode levar a diferentes tipos de nanotubos: tipo espiral; tipo “cebola”; e nanotubos concêntricos. Bavykin et al. (2004) sugeriram que, formadas as folhas, elas podem sofrer diferentes tipos de enrolamento (Fig. 3.7). Se as folhas formadas – seja por exfoliação ou dissolução/precipitação – forem muito espessas, nanofios serão formados ao invés de nanotubos (Wu et al, 2006). A concentração de NaOH e a temperatura são fatores decisivos no controle desses processos, por determinarem a concentração de Ti(IV) dissolvido no meio (Huang et al., 2009, 2011).

Fig. 3.7. Diferentes mecanismos de enrolamento de nanofolhas em nanotubos tipo espiral (a), “cebola” (b), e concêntrico (c). Modificado de Bavykin et al. (2004).

Uma vez formados os nanotubos, mecanismos de crescimento orientado e amadurecimento de Ostwald podem levar ao alongamento dessas nanoestruturas (Kukovecz et al., 2005) e à formação de nanofios (Lu et al., 2011; Huang et al., 2009, 2011). Bavykin et al. (2010a) sugeriram que nanofolhas e nanotubos são produtos metaestáveis da reação com NaOH em meio hidrotérmico.

A exfoliação direta de anatase para formação de nanofolhas é a hipótese menos plausível por vários motivos. Em primeiro lugar, a estrutura cristalina do TiO_2 é densa, de forma que a dissolução parcial em solução alcalina concentrada é favorável à separação de camadas atômicas intactas. Em segundo lugar, esse mecanismo não explica a formação de nanotubos a partir de rutilo ou de TiO_2 amorfo. Por fim, a composição das nanoestruturas não é condizente com TiO_2 , devido à presença de alto teor de Na^+ decorrente da reação com NaOH.

A Fig. 3.8. esquematiza as principais etapas dos mecanismos propostos.

Fig. 3.8. Principais etapas das propostas de mecanismo de transformação de TiO_2 em nanofolhas, nanotubos, nanofios e nanofitas.

3.2. ESTRUTURA CRISTALINA

Ainda há controvérsia na literatura a respeito da estrutura dos materiais obtidos do processamento hidrotérmico de TiO_2 em meio alcalino. Devido à formação de partículas muito pequenas, o método de difração de raios X leva a picos largos, tornando difícil a distinção entre as estruturas derivadas dos arranjos de unidades básicas de Ti-O (octaedros de TiO_6). Com o enrolamento da estrutura, efeitos de curvatura modificam as distâncias das ligações, dificultando também a interpretação de espectros Raman.

Não há concordância sequer quanto à composição química desses materiais. Na seção 3.2.1., será abordada a variação da composição com o tratamento ácido/lavagem dos sólidos após a reação hidrotérmica, sendo que as amostras contêm Na^+ em sua estrutura antes da etapa de lavagem. Por isso, titanatos de sódio são as propostas mais aceitas como modelos para a estrutura dos nanomateriais produzidos pelo método de Kasuga. É por isso, também, que será usada a abreviação TNS (do inglês, *titanate nanostructure*) para se referir a eles.

3.2.1. Titanatos

Se feita em estado sólido, a reação entre NaOH e TiO_2 leva à formação de titanatos de sódio de diferentes composições, dependendo da razão molar Na/Ti usada. O diagrama de fases da Fig. 3.9 mostra a composição de misturas $\text{Na}_2\text{O} + \text{TiO}_2$, sendo que os titanatos de sódio (Na_2TiO_3 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) não se cristalizam abaixo de 650°C (Poudel et al., 2005).

Fig. 3.9. Diagrama de fases da mistura Na_2O e TiO_2 . Adaptado de Bouaziz e Mayer (1971).

Os titanatos mencionados são formados por arranjos de octaedros de TiO_6 , unidos pelos vértices ou pelas arestas assim como os principais políformos de TiO_2 . No entanto, nesses casos, esses arranjos formam lamelas com carga geral negativa, balanceada por cátions presentes na região interlamelar. Quando a reação é feita em NaOH , esses cátions são Na^+ . Com a lavagem dos sólidos ou tratamento com solução ácida, os íons Na^+ são parcial ou totalmente removidos, formando titanatos mistos ou titanatos protônicos. A Fig. 3.10 mostra as estruturas de titanatos lamelares atribuídas aos TNSs.

Fig. 3.10. Estruturas de titanatos lamelares. (a) e (b) trititanato; (c) tetratitanato; (d) e (e) titanato tipo-lepidocrocita. As esferas em lilás representam os átomos de Ti, e os octaedros, as unidades TiO_6 . Os átomos de O nos vértices dos octaedros e os cátions presentes na região interlamelar não estão representados. Adaptado de Zhang et al. (2015).

O modelo de bititanato – $Na_xH_{(2-x)}Ti_2O_4(OH)_2$ (equivalente a $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ após desidratação parcial) – foi sugerido por Yang, J. et al. (2003), baseados principalmente no conteúdo de Na^+ do material após tratamento ácido em diferentes valores de pH. Outros artigos que consideram este modelo são de Nian e Teng (2006); Tsai e Teng (2006); Maxim et al. (2010) e Huang et al. (2011). A reação de formação do bititanato de sódio (i) e de troca iônica parcial (ii) podem ser equacionadas como:

O trititanato – $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – é o modelo mais empregado. Proposto inicialmente por Chen et al. (2002), baseia-se em estudos de cristalografia por difração de raios X e difração de elétrons (Yuan et al. 2004; Thorne et al., 2005), modificações químicas (Ferreira et al., 2006) e produtos da decomposição térmica (Morgado et al., 2007a,b). As equações das reações de formação do trititanato e da troca iônica parcial estão indicadas em (iii) e (iv), respectivamente.

Os titanatos tipo-lepidocrocita – $\text{H}_{0,7}\text{Ti}_{1,825} \bullet_{0,175}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – são baseados na estrutura da lepidocrocita $\text{FeO}(\text{OH})$ (Ewin, 1935). Sasaki et al. (1995) estudaram titanatos protônicos com esse tipo de estrutura, e Gao et al. (2009) relacionaram os espectros Raman de lepidocrocitas com TNSs. O modelo foi inicialmente proposto por Ma, R. et al. (2003, 2004) a partir de resultados de difração de elétrons.

Tetratitanatos – $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – foram propostos por Nakahira et al. (2010) e Ma, Y. et al. (2006) a partir de difração de raios X.

A Fig. 3.11 mostra uma comparação do padrão de difração de raios X das estruturas propostas com perfis típicos de DRX de TNS com alto teor de Na^+ e TNS protônico.

Fig. 3.11. Perfis típicos de DRX de TNSs obtidas a partir de anatase, com alto teor de Na^+ (An-24-A) e o correspondente material protonado (An-24-B), em comparação com as fichas do JCDPS dos principais titanatos utilizados como modelo de estrutura das TNSs. Extraído de Leite (2012).

3.2.2. Transformações de fase

Qualquer que seja a estrutura dos titanatos obtidos pelo método de Kasuga, sabe-se que ela se transforma em TiO_2 com tratamento em meio fortemente ácido. Alguns pesquisadores chegam a afirmar que anatase é a estrutura cristalina das TNSs, como Kasuga et al. (1998,1999), Wang et al. (2002), Mogylevsky et al. (2008), entre outros. Zhu et al. (2005) estudaram o envelhecimento de TNSs em HNO_3 , observando a formação de anatase em solução a $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, e de rutilo acima de $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Resultados semelhantes de transformação de fase à temperatura ambiente foram obtidos por Lee et al. (2007) com HCl a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e Tsai e Teng (2006) em solução de HCl com pH 0,38.

A estabilidade térmica dos titanatos também foi estudada, e depende da composição da amostra. Amostras com alto teor de Na^+ mantêm a estrutura cristalina de titanato até acima de 500°C , formando titanatos de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) acima de 650°C (Leite, 2012; Poudel et al., 2005).

Titanatos protonados são facilmente desidratados (Yang et al., 2003). Com tratamento à temperatura de 400°C , Morgado et al. (2006, 2007) observaram uma forma lamelar de TiO_2 , o $\text{TiO}_2\text{-B}$, cuja estrutura está representada na Fig. 3.12. Esse polimorfo se transforma em anatase, e depois em rutilo, com o aumento da temperatura. Krösi et al. (2012) relataram a transformação de fase de TNSs tratados com HCl para anatase a 500°C , enquanto o mesmo material, tratado com H_3PO_4 manteve a estrutura original a essa temperatura.

Fig. 3.12. Representação da célula unitária do TiO₂-B (Zhang et al., 2015).

Outros pesquisadores investigaram a estabilidade térmica de TNSs (Turki et al., 2013; Cortés-Jácome et al., 2007; Tsai e Teng, 2006; Wei et al., 2006; entre outros). É importante ressaltar que a transformação da estrutura cristalina nem sempre coincide com uma transformação de morfologia, sendo possível obter nanotubos de TiO₂ (anatase ou TiO₂-B) a partir de nanotubos de titanato.

3.3. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

3.3.1. TNS

Na Tabela 3.2. são comparadas algumas propriedades de TNSs de acordo com sua morfologia. Nanofolhas e nanotubos apresentam alta área superficial, podendo ser usados com adsorventes com aplicação em remediação ambiental (Alguacil et al., 2015). Os cátions nas regiões interlamelares são de fácil acesso, rendendo a esses materiais alta capacidade de absorção de metais, por troca iônica, podendo ser usados no tratamento de água dura (Madarász et al., 2014) e na remoção de metais pesados (Huang et al., 2012; Liu. 2013, 2015b) e radioativos (Xu et al., 2014; Filipowicz et al., 2014).

Tabela 3.2. Propriedades de TNSs de acordo com a morfologia. Adaptado de Kórdas et al. (2015).

	Nanofolha	Nanotubo	Nanofio
Diâmetro ou espessura	< 10 nm	5-15 nm	5 a 300 nm
Comprimento ou dimensões laterais	> 100 nm	Até a ordem de μm	Até a ordem de μm
<i>Bandgap</i>	3,8 eV	3,3 a 3,9 eV	3,4 a 3,6 eV
Área superficial	240 a 380 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	50 a 400 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	18 a 130 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

Apesar da alta capacidade de adsorção, as TNSs não têm boa atividade fotocatalítica. A redução na dimensionalidade e a quantização dos estados eletrônicos aumentam sua energia de *bandgap* com relação ao TiO_2 bulk, que está em torno de 3,2 eV (Bavykin et al., 2005; Sato et al., 2003). Os melhores rendimentos de atividade fotocatalítica são obtidos em TNS protônicos após tratamento térmico e transição de fase para anatase (Yu et al., 2006; Shibata et al.,

2007; Turki et al., 2013). Modificações, como dopagem com N (Souza et al., 2014, 2016; Lin et al., 2011) ou com metais (Wang et al., 2009. Xiao et al., 2009; Liu et al., 2011) podem não só diminuir o *bandgap* gerando resposta na região do visível, mas também melhorar a eficiência da separação elétron-buraco, favorecendo a atividade fotocatalítica (Liu et al., 2014).

3.3.2. TNSs modificadas com Ag

Dentre os metais utilizados na modificação de óxidos à base de TiO_2 , a prata se destaca pela versatilidade de aplicações, contribuindo para a atividade fotocatalítica (Guo et al., 2009; Grover et al., 2014), ação bactericida (Grandcolas et al., 2011), fotocromismo (Miao et al., 2007) e captura de I^- radioativo (Yang et al., 2013). Apesar de ser um metal nobre com alto potencial de redução, o cátion Ag^+ forma compostos estáveis que tornam a manipulação dos reagentes bastante fácil em comparação com outros metais nobres. Além disso, podem-se combinar os efeitos de Ag^0 com Ag_2O (Toledo-Antonio et al., 2009) e até mesmo com AgCl (Miao et al., 2007), ajustando as propriedades de acordo com as aplicações que se deseja.

A inserção de prata em TNSs pode ser feita pela suspensão do titanato em solução de AgNO_3 . Os íons Ag^+ são adsorvidos à superfície das partículas e também na região interlamelar pelo efeito de troca iônica (Li et al., 2012; Alguacil et al., 2015). A prata pode ser reduzida pelo tratamento com borohidreto (Ma et al., 2004), por irradiação da suspensão com luz UV (Li et al., 2008; Plodinec et al., 2014; Barrocas et al., 2016), ou por tratamento térmico em ar acima de 400 °C (Toledo-Antonio et al., 2009; Cesano et al., 2010; Camposeco et al., 2015). Outra opção é usar nanocristais de TiO_2 modificados com prata como precursores da síntese de TNS (Lai et al., 2008; Rodríguez-González et al., 2012; Jose et al., 2015).

Empregando os métodos acima, é possível obter nanopartículas de Ag entre 3

e 10 nm, dispersas sobre a matriz de titanato. Nos casos em que se utilizou algum método de redução (Ma et al., 2004; Toledo-Antonio et al., 2009; Cesano et al., 2010; Grandcolas et al., 2011; Yu et al., 2015; Camposeco et al., 2016 e Barrocas et al., 2016), além da diminuição do *bandgap*, os materiais apresentaram banda de ressonância de plasmon de superfície (SPR) em torno de 500 nm nos espectros de absorção na região UV-Visível. A Tabela 3.3 lista alguns exemplos da literatura.

Tabela 3.3. Seleção de referências sobre TNSs modificadas com Ag.

Referência	Método de inserção	Método de redução	Espécies de Ag	Absorção UV-Vis
Ma et al., 2004	Suspensão em AgNO_3	NaBH_4	Ag^0	SPR em 400 nm
Wang et al., 2005	Suspensão em $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	--	Ag^+	Absorção acima de 420 nm
Lai et al., 2008	A partir de Ag/TiO_2		Ag^0	n/d
Li, H. et al., 2008	Suspensão em $\text{AgNO}_3 + \text{NaOH}$	UV	Ag^0	SPR em 445 nm
Toledo-Antonio et al., 2009	Suspensão em AgNO_3	(i) 300 °C (ii) 400 °C	(i) Ag_2O (ii) Ag^0	(ii) SPR
Cesano et al., 2010	Suspensão em AgNO_3	500 °C	n/d	SPR em 600 nm
Grandcolas et al., 2011	Suspensão em AgNO_3	UV	AgO	SPR em 500 nm
Rodríguez-González et al., 2012	A partir de Ag/TiO_2		n/d	$E_g = 2,9 \text{ eV}$ SPR
Yang, D. et al., 2013	Suspensão em AgNO_3	nenhum	Ag_2O	n/d
Plodinec et al., 2014	Suspensão em AgNO_3	UV	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}^0$	$E_g = 2,96 \text{ eV}$
Camposeco et al., 2016	Suspensão em AgNO_3	300 °C	n/d	$E_g = 2,9 \text{ eV}$ SPR em 445 nm
Barrocas et al., 2016	Suspensão em AgNO_3	UV	$\text{Ag}_2\text{O} / \text{Ag}^0$	SPR em 480 nm

(n/d: informação não disponível)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Ácido clorídrico 38%, HCl (Quimex e Nuclear)

Ácido nítrico 65%, HNO₃ (Aldrich)

Ácido sulfúrico 96,5%, H₂SO₄ (Aldrich)

Ácido fosfórico 85%, H₃O₄ (Synth)

Ácido acético 99,7%, HOAc (FM)

Ácido fluorídrico 48%, HF (Merck)

Água deionizada (condutividade < 0,05 µS)

Hidróxido de sódio, 99%, NaOH (Merck)

Nitrato de prata, AgNO₃ (Degussa)

Nitrato de prata, AgNO₃ (Cennabras)

Tetra-isopropóxido de titânio, TIPT (Gelest)

Titânia, TiO₂ Aeroxide P25 (Evonik)

Etanol 99,5% (Synth)

2-propanol 99,7% (Merck)

Membranas filtrantes (ésteres de celulose) poros de 0,22 µm e 0,45 µm (Millipore)

Banho ultrassônico 40 kHz (Fisher Scientific)

4.2. OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

Esta tese está apresentada em três partes: 1. A obtenção de TNS, bem como suas propriedades morfológicas e estruturais são discutidas em função do tempo de reação hidrotérmica. 2. Avaliação da estabilidade térmica da estrutura cristalina de TNS em função do tratamento das amostras com diferentes ácidos em condições variadas, e as propriedades de amostras acidificadas parcialmente desidratadas. 3. A modificação de TNS com prata.

As nanoestruturas de TNS foram obtidas por um procedimento padrão, onde foram variadas as condições do processo, conforme esquematizado na figura 4.1. Determinada massa de TiO_2 (precursor) é dispersa em solução aquosa de NaOH 30% (10 mol.L^{-1}), resultando em uma suspensão com proporção molar $n\text{NaOH}/n\text{TiO}_2$ conhecida. A dispersão do sólido pode ser facilitada por agitação magnética e/ou em banho de ultrassom. A mistura é então transferida para uma cápsula de Teflon®, preenchendo parte de seu volume. A cápsula é embalada por uma autoclave de aço inoxidável, e levada à estufa previamente aquecida onde é mantida por um certo tempo em condições estáticas. Depois, a reação é interrompida pelo resfriamento da autoclave, que pode ser em temperatura ambiente, levando cerca de 5h; ou acelerado por imersão em um banho de gelo (cerca de 30 min).

Foram usados dois precursores de TiO_2 nos experimentos. Um deles foi anatase nanoestruturada (AnNano) obtida em laboratório pela hidrólise de tetraisopropóxido de Ti (seção 4.2.1.1.). O outro foi o Aeroxide P25 (Evonik). Em todas as reações optou-se por utilizar solução aquosa 30% de NaOH, equivalente a 10 mol.L^{-1} , por ser a concentração utilizada em grande parte dos estudos para obtenção de nanotubos, conforme se pode observar da tabela 3.1. A proporção molar entre NaOH e TiO_2 não foi fixada, apenas registrada conforme o volume da

solução de NaOH usado. Esse volume foi escolhido dependendo do preenchimento da autoclave que se pretendia, entre 64% e 84%. Poucos estudos trabalham com essa variável, sendo que o artigo de Poudel et al. (2005) relata melhor cristalinidade dos produtos quando usado 84% de preenchimento. Cabe notar que o volume real de preenchimento não foi medido, apenas o volume da solução de NaOH, de forma que a fração de preenchimento real é sempre um pouco maior do que o valor indicado nas descrições experimentais. O efeito de diferentes tempos e métodos de dispersão do precursor na solução de NaOH (previamente à reação hidrotérmica) e o efeito do emprego de banho de gelo para o resfriamento da autoclave foram avaliados por comparação de pares de amostras, descritas na seção 4.2.2.

Ao final do processo hidrotérmico, quaisquer tenham sido as condições utilizadas, é obtido um sólido branco suspenso na solução viscosa de NaOH 10 mol.L⁻¹. Esse sólido é separado da mistura reacional por decantação e filtração. Depois, é lavado para remoção do excesso de NaOH, por meio de sucessivas etapas de decantação, suspensão em água e filtração. Posteriormente, as amostras são acidificadas com soluções ácidas de concentrações variadas. O tratamento ácido foi feito em condições diferentes, que serão detalhadas quando pertinente.

Fig. 4.1. Esquema geral da síntese de nanoestruturas de titanato.

4.2.1. Evolução da reação com o tempo

Foi feito um estudo sobre a evolução dos materiais obtidos com o tempo de reação. Para isso, foi usada uma titânia de partida produzida em laboratório.

4.2.1.1. Síntese de anatase nanocristalina (precursor AnNano)

Para obtenção de anatase nanocristalina (AnNano), foi feita a hidrólise de tetra-isopropóxido de Ti (TIPT). A mistura de 70 mL de TIPT em 500 mL de água deionizada foi mantida sob agitação intensa por 15 min à temperatura ambiente de 17 °C. O sólido formado foi separado por filtração e lavado com água deionizada, seco a 60 °C e depois tratado a 150 °C por 2h, em ar.

4.2.1.2. Tempo de tratamento hidrotérmico para amostras derivadas de AnNano

O tempo de reação foi estudado para um grupo de amostras sintetizado a 120 °C, a partir de AnNano. A proporção $n\text{NaOH}/n\text{TiO}_2$ foi de 47, com preenchimento de 84% da autoclave. O precursor foi disperso em banho de ultrassom por 5 min, e a reação hidrotérmica foi interrompida por resfriamento rápido após 3h, 6h, 12h, 24h ou 72h.

Os sólidos foram acidificados com solução de HCl com pH 2. Certa quantidade do material foi suspendida em solução 0,01 mol.L⁻¹ de HCl, o que elevou pH da solução ácida. Após cerca de 1h, o sólido foi recuperado e novamente suspenso em solução de HCl. Repetiu-se esse procedimento mais uma vez, mantendo as amostras em agitação por 20h antes de filtradas e finalmente lavadas com água em abundância. Depois de secos a 60 °C, as amostras foram tratadas a 150 °C por 2h em ar. As condições da síntese estão resumidas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Condições reacionais para o estudo do tempo de reação hidrotérmica.

Amostra	TNS-tempo				
	-3h	-6h	-12h	-24h	-72h
Tempo de reação	3h	6h	12h	24h	72h
Precursor	AnNano				
nNaOH/nTiO ₂	47				
Preenchimento	84%				
Agit. magnética	--				
Banho ultrassom	5 min				
Temperatura	120 °C				
Resfriamento	Rápido (gelo)				
Acidificação	HCl em pH 2				
Calcinação	150 °C por 2h (ar)				

4.2.2. Tratamento ácido e estabilidade de TNS

Seis séries de amostras foram produzidas para estudar a influência do processo de acidificação nas propriedades e estabilidade dos titanatos nanoestruturados. Os resultados serão discutidos com base no efeito do pH de tratamento (seção 5.2); na temperatura de secagem – 60 ou 150 °C (seção 5.3); na natureza do ácido usado na neutralização e na estabilidade térmica da fase titanato em amostras tratadas com os diferentes ácidos (seção 5.4). Todas as reações partiram de TiO₂ P25 como precursor, e a tabela 4.2 detalha as condições usadas em cada procedimento. Nas subseções a seguir, descreve-se o método de tratamanento das amostras após a reação hidrotérmica.

Nas sínteses em que a razão nNaOH/nTiO₂ foi igual a 25,5, foram usados 2,5 g de TiO₂ em 80 mL da solução de NaOH 30%; nas reações em que aquela razão foi igual a 32, foram usados 2,5 g do precursor para 100 mL da solução alcalina. Como foi empregado o mesmo reator para todas as reações, calculou-se a

fração de preenchimento da autoclave pelo volume da solução de base usado.

Tabela 4.2. Resumo das condições reacionais para obtenção das amostras de T1 a T6.

	T1	T2	T3	T4	T5	T6
nNaOH/nTiO ₂	25,5	25,5	25,5	32	32	25,5
Preenchimento	64%	64%	64%	80%	80%	64%
Agit. Magnética/ h	2	70	2	1	1	70
Ultrassom/ min	5	5	5	60	60	60
Temperatura/ °C	140	140	140	140	130	140
Tempo/ h	24	24	24	20	20	24
Resfriamento	Rápido	Rápido	Lento	Rápido	Rápido	Rápido

4.2.2.1. Síntese de amostras do grupo T1

Após a reação hidrotérmica, o sólido foi separado do excesso de NaOH por decantação, e suspenso em água diversas vezes. Depois de filtrada a suspensão, a torta foi dividida em 4 partes. Duas delas foram suspensas em H₂O, e tiveram o pH ajustado para 9 e 7 com adição de solução de HCl (aproximadamente 0,5 mol.L⁻¹). O pH das suspensões se manteve constante por 20h em agitação. Depois de filtrados e lavados com água, os sólidos foram secos a 60 °C e tratados a 150 °C por 2h, originando as amostras – ambas brancas – T1-pH9 e T1-pH7.

As outras duas partes foram suspensas em solução de HCl de pH 2 e pH 1,5, ficando em agitação por 20h. Os sólidos foram filtrados, lavados com H₂O e secos a 60 °C. Parte das amostras foi tratada a 150 °C por 2h, ficando levemente escurecidas. O procedimento está esquematizado na Fig. 4.2.

Fig. 4.2. Esquema de obtenção das amostras do grupo T1.

4.2.2.2. Síntese de amostras do grupo T2

No grupo de amostras T2, o sólido obtido da reação hidrotérmica foi separado por centrifugação, lavado diversas vezes e, ainda úmido, dividido em 3 partes. Cada parte foi tratada com HCl em diferentes valores de pH, de forma análoga ao grupo T1. As amostras foram secas a 60 °C e tratadas a 150 °C por 2h. A amostra T2-pH9 é branca, enquanto T2-pH2 e T2-pH1,5 ficaram escuras após o tratamento térmico. O procedimento está esquematizado na Fig. 4.3.

Fig. 4.3. Esquema de obtenção das amostras do grupo T2.

4.2.2.3. Síntese de amostras do grupo T3

A acidificação das amostras derivadas de T3 foi feita em duas etapas. Primeiramente, depois da decantação e ressuspensão do TNS em água, o sólido resultante foi acidificado com HCl até pH 9, de forma análoga às amostras T1-pH9 e T2-pH9. O material foi seco a 60 °C e depois tratado a 150 °C por 2h, originando a amostra T3-pH9.

Parte da amostra T3-pH9 foi tratada, por sua vez, com soluções 0,1 mol.L⁻¹ de HCl e de H₃PO₄, por 20h, atingindo pH 2 em ambos os casos. Os materiais foram secos a 60 °C, e parte deles foi calcinada a 150 °C por 2h em ar. O esquema da síntese T3 está na Fig. 4.4.

Fig. 4.4. Esquema de obtenção das amostras do grupo T3.

4.2.2.4. Síntese de amostras do grupo T4

O sólido obtido da síntese T4 foi separado por centrifugação, e, ainda úmido, separado em duas partes para acidificação. Cada parte foi suspensa em solução de HCl ou H₃PO₄ de concentração 0,1 mol.L⁻¹, ficando sob agitação por 20h. O valor final do pH das suspensões foi medido antes da filtração do sólido, atingindo 1,5 para o material tratado HCl (T4-Cl) e 1,6 para a amostra tratada com H₃PO₄ (T4-P).

Depois de filtrados e lavados com H₂O, os sólidos foram secos a 60 °C.

As amostras foram calcinadas sequencialmente a 300 °C e 400 °C por 2h, em ar. O esquema do procedimento empregado está na Fig. 4.5.

Fig. 4.5. Esquema de obtenção das amostras do grupo T4.

4.2.2.5. Síntese de amostras do grupo T5

O sólido foi separado por centrifugação, e, ainda úmido, separado em quatro partes para o tratamento ácido. Uma das partes, para comparação, foi apenas lavada com H₂O diversas vezes, com pH em torno de 10,5.

Cada fração foi suspensa em 100 mL de solução ácida de concentração 0,1 mol.L⁻¹ de HCl, H₃PO₄, H₂SO₄. O pH final de cada suspensão foi aproximadamente 1 para o HCl, 1,6 para o H₃PO₄, 1 para o H₂SO₄. Os sólidos foram filtrados e lavados com H₂O, e secos a 60 °C.

Parte das amostras foi calcinada sequencialmente a 300, 400 e 500 °C por 3h, em ar, com rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Fig. 4.6. Esquema de obtenção das amostras do grupo T5.

4.2.2.5. Síntese de amostras do grupo T6

O sólido foi separado por centrifugação, lavado diversas vezes e, ainda úmido, separado em seis partes para o tratamento com soluções de diferentes ácidos. Cada fração foi suspensa em 50 mL de solução 0,1 mol.L⁻¹ de um dos ácidos: HF, HNO₃, ácido acético (HOAc), HCl, H₂SO₄ ou H₃PO₄. O pH final está indicado no esquema da síntese (Fig. 4.7). Os sólidos foram filtrados, lavados com água e secos a 60 °C.

Parte das amostras foi calcinada sequencialmente a diversas temperaturas, entre 200 e 850 °C, por 30 min, em ar.

Fig. 4.7. Esquema de obtenção das amostras do grupo T6.

4.2.3. Modificação de TNS com prata

Foram feitos três ensaios de inserção de prata em amostras de TNS. O primeiro, descrito na sub-seção 4.2.3.1 foi um teste preliminar, feito a partir de TNS protonado (sem Na⁺) em solução de AgNO₃ contendo excesso de Ag⁺, de maneira que se estabelecesse o teor máximo desse metal adsorvido pela amostra. Nos outros dois experimentos, foram usadas amostras de TNS contendo sódio e controlou-se a concentração da solução de AgNO₃ para minimizar a quantidade de prata inserida. Os teores de sódio, titânio e prata das amostras foram determinados por ICP-OES, e as amostras foram nomeadas de acordo com a porcentagem em massa de Ag em cada uma.

4.2.3.1. HTNS-Ag15%

Para os testes preliminares, foi usada a amostra HTNS produzida a partir de P25, com $n\text{NaOH}/n\text{TiO}_2 = 25,5$. A mistura ficou em agitação por 1h e depois em banho de ultrassom por 5 min, e ocupou 64% do volume da autoclave. A reação

hidrotérmica foi feita a 140 °C por 24h. O sólido foi neutralizado com solução 0,1 mol.L⁻¹ de HCl, atingindo pH 2,5.

Para a inserção de Ag⁺, 1,50 g da amostra HTNS foi suspenso em 150 mL de solução 0,1 mol.L⁻¹ de AgNO₃ (10 g.L⁻¹ de amostra na solução de 10,79 g.L⁻¹ de Ag). A suspensão permaneceu em agitação por 24h, no escuro. Após filtração e lavagem com H₂O, o sólido, de cor acinzentada, foi seco a 80 °C. A precipitação de AgCl no filtrado indicou que a quantidade de Ag⁺ absorvida pela amostra não foi superior a 3x10⁻³ mol. Essa amostra será designada por Ag-HTNS.

Depois de seca, porções da amostra foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos: 250 °C, por 2h, em fluxo 50 mL.min⁻¹ de H₂ (5% em Ar), gerando a amostra Ag-HTNS-H₂; 250 °C, por 2h, em pressão reduzida (amostra Ag-HTNS-P red); 250 °C, por 2h, em fluxo 50 mL.min⁻¹ de N₂ (Ag-HTNS-N₂). As amostras permaneceram cinza após calcinadas, exceto no caso do tratamento com H₂, no qual ficou preta. O procedimento dos testes preliminares está esquematizado na Fig. 4.8.

Fig. 4.8. Procedimento da síntese de HTNS e impregnação de Ag.

4.2.3.2. TNS-Ag3%

Uma amostra de TNS foi produzida de maneira idêntica à T1, tratada em pH 9 (seção 4.2.2.1). 2 g de TNS foram suspensos em 1 L de solução (2 g. L^{-1}) de $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$, de concentração 80 ppm de Ag ($0,74 \text{ mmol.L}^{-1}$) e pH 5. A mistura ficou em agitação por 24h no escuro, tendo pH final igual a 7,5.

Transferiram-se 150 mL dessa suspensão para um reator, que foi irradiado com luz ultravioleta por 2h. Utilizou-se lâmpada de Hg protegida com uma camisa de quartzo. Os materiais foram separados por filtração, lavados com etanol e secos a 60°C .

O restante da suspensão (850 mL) foi filtrado, e o sólido, lavado com água e seco a 80°C . Depois, foi separado em duas partes, e calcinado sob fluxo de H_2 (5% em Ar, 50 mL.min^{-1}) por 2h, a 150 ou 250°C .

O procedimento está esquematizado na Fig. 4.9.

Fig. 4.9. Esquema da obtenção das amostras TNSAg3%

4.2.3.3. Amostras com baixo teor de Ag (<1%)

A amostra TNS2 foi sintetizada de forma idêntica às amostras do grupo T3, tratada em pH 9 (seção 4.2.2.2.).

Foram feitas suspensões a 7 g.L^{-1} de TNS2 em soluções diluídas de AgNO_3 com concentração de Ag igual a 70 ppm ou 35 ppm, de forma que a massa de Ag equivallesse a 0,5 ou 1% da massa de TNS2 usada. A adição de TNS elevou o pH das soluções para 11. As misturas foram mantidas sob agitação no escuro por 24h, não havendo alteração no pH. Os sólidos foram separados por filtração, lavados com H_2O e secos a 80°C , gerando as amostras TNS2-Ag1% e TNS2-Ag0,5% (sólidos brancos).

Parte de cada amostra foi calcinada a 250°C por 2h, em fluxo de 50 mL.min^{-1} de H_2 (5% em Ar), gerando materiais cinzas. Outra parte foi adicionada às soluções geladas (0°C) de NaBH_4 (aproximadamente 3 mmol.L^{-1}), sob agitação vigorosa. Após cerca de 10 min, os sólidos foram filtrados, lavados com H_2O e secos a 80°C .

A obtenção das amostras está esquematizada na Fig. 4.10.

Fig. 4.10. Obtenção das amostras com baixo teor de Ag.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1. Estrutura cristalina

A estrutura cristalina dos materiais foi discutida principalmente com base em difratometria de raios X do pó (DRX). Os difratogramas foram registrados pelo difratômetro XRD 7000 Maxima da Shimadzu, operando com radiação Cu K- α a 40 kV e 30 mA. As varreduras foram feitas com *step* de 0,02 ° (2 θ), com passo de 0,2 °.min⁻¹.

O *software* do equipamento foi usado para fazer o *smoothing* do sinal. As distâncias interplanares d foram calculadas a partir do ângulo de difração 2 θ , pela Lei de Bragg (Eq. 4.1), em que n é um número inteiro e λ é a radiação X incidente (0,15418 nm).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Eq. 4.1})$$

No precursor AnNano, o tamanho médio dos cristalitos (τ) foi calculado pela equação de Scherrer (Eq. 4.2), em que o β é a largura à meia altura (rad) do pico centrado em θ , λ é a radiação incidente, e K , o fator de forma (igual a 0,9). A largura à meia altura foi determinada pelo ajuste de uma função Pseudo-Voigt do pico.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

O banco de dados do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) foi usado para identificação de fases cristalinas nos materiais.

4.3.2. Área superficial e perfil de porosidade

As propriedades texturais das amostras (área superficial específica, formato e tamanho de poros) foram caracterizadas pela análise das isotermas de adsorção de N₂ a 77 K. Os dados experimentais foram obtidos pelo analisador de área superficial

Nova 1000e, da Quantachrome. O método BET (Brunauer–Emmett–Teller) foi usado para calcular a área superficial específica (S_a), enquanto o BJH (Barrett-Joyner-Halenda) foi aplicado ao ramo da dessorção para a determinação da distribuição do tamanho de poros. Todos os cálculos foram realizados pelo *software* NovaWin, que acompanha o equipamento.

As amostras foram desgaseificadas em pressão reduzida, a 130 °C por 2h antes das análises.

4.3.3. Morfologia de partículas

A morfologia das partículas foi estudada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Utilizou-se o microscópio JEM 2100 da Jeol, operando a 200 kV. A preparação das amostras consistiu na dispersão de pequena quantidade dos pós em iso-propanol com auxílio de banho de ultrassom. As dispersões diluídas foram gotejadas em *grids* de cobre recobertos com Formvar/C. As imagens não foram tratadas após aquisição.

Algumas amostras foram analisadas também por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), utilizando diferentes tempos de aquisição dos dados.

4.3.4. Composição química

Os elementos Na, Ti e Ag foram quantificados por espectrometria ótica de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Foi usado o espectrômetro Arcos, da Spectro, operando com potência de 1400 W. Cerca de 10 mg das amostras sólidas foram dissolvidos com HF concentrado, e as soluções foram diluídas para 50 mL antes de inseridas no equipamento para leitura.

4.3.5. Espectroscopia de refletância difusa na região UV-Visível

Os espectros de refletância difusa (DRS) na região de UV-Vis (200-800nm) foram adquiridos pelo espectrofotômetro UV-2550 (Shimadzu). As medidas foram feitas diretamente das amostras sólidas, usando BaSO₄ como padrão.

A absorção das amostras foi calculada pela função de Kubelka-Munk (Eq. 4.3.), em que R é a refletância determinada experimentalmente.

$$\alpha \sim F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

A energia da banda proibida, o *bandgap* (E_g), foi estimado pela extrapolação da reta tangente na zona de máxima inclinação da curva de absorção. A energia da transição varia com o comprimento de onda (λ) de acordo com a Equação de Planck (Eq. 4.4), onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz no vácuo.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

4.3.6. Espectroscopias vibracionais: FTIR e Raman

Para avaliar as transições de energia vibracional dos materiais obtidos foram realizadas análises por espectroscopias no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), e espectroscopia Raman.

As análises na região do infravermelho foram realizadas em pastilhas de KBr, com cerca de 5% em massa de amostra. Foi utilizado equipamento IR Prestige-21 (Shimadzu).

Os espectros Raman foram adquiridos pelo microespectrômetro Raman Renishaw InVia. As amostras foram analisadas sem preparo prévio, usando comprimento de onda de excitação do laser em 785 nm.

Todos os espectros (FTIR e Raman) tiveram suas intensidades normalizadas de 0 a 1.

4.3.7. Análise térmica

Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas utilizando o equipamento STA 409PC/PG (Netzsch) acoplado a um espectrômetro de massas (MS) para determinação dos fragmentos $m/z = 18$ (H_2O) e 44 (CO_2). As análises foram feitas em fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de ar sintético, com aquecimento a $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ em cadinhos de alumina.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. EVOLUÇÃO DA REAÇÃO COM O TEMPO

5.1.1. Caracterização do precursor AnNano

O perfil de DRX do material de partida AnNano (Fig. 5.1) apresenta picos largos, indicando que consiste de nanopartículas de anatase (padrão JCPDS 21-1272). Nota-se também um pico pouco intenso em torno de 31° atribuído à presença do polimorfo bruquita de TiO_2 (padrão JCPDS 29-1360), em menor quantidade.

Foi feito um ajuste pseudo-voigt sobre o pico mais intenso (Fig. 5.1, b). Os valores da posição do pico ($2\theta = 25,35^\circ$) e a largura à meia altura ($\beta = 1,54^\circ$) foram aplicados na equação de Scherrer, determinando um tamanho médio de cristalitos de 10,6 nm.

Fig. 5.1. Difratograma do TiO_2 de partida, AnNano (a) e ajuste pseudo-voigt do pico mais intenso (b). Barras verticais: fichas JCPDS dos polimorfos anatase e bruquita de TiO_2 .

A isoterma de adsorção de N_2 do precursor AnNano (Figura 5.2.a) é convexa com relação ao eixo da pressão, e apresenta um platô entre as pressões relativas 0,77 e 0,92. De acordo com a classificação da IUPAC, a isoterma é tipo IV, típica de materiais mesoporosos. O ramo da dessorção forma uma pequena histerese entre 0,45 e 0,75. A distribuição BJH do tamanho de poros (Fig. 5.2.b) é bimodal, com um pico em 2 nm. A área superficial do material é de $214 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Este alto valor de S_a é consistente com o tamanho nanométrico das partículas determinado por DRX.

Fig. 5.2. Isotermas de adsorção de N_2 (a) e distribuição do modelo de poros pelo método BJH (b) do precursor AnNano.

As imagens de MET (Fig. 5.3.) mostram que o precursor AnNano é composto de aglomerados de nanopartículas de cerca de 5 a 10 nm, mesma ordem de grandeza do valor calculado pela equação de Scherrer. O contraste devido aos planos cristalinos nas nanopartículas, e o padrão de difração de elétrons são consistentes com o caráter cristalino do material, observado por DRX.

Fig. 5.3. Imagens de MET do precursor AnNano (a-e); difração de elétrons (f).

5.1.2. Tempo de reação

5.1.2.1. DRX

A Fig. 5.4 mostra os difratogramas das amostras derivadas de AnNano após

diferentes durações do tratamento hidrotérmico. Com 3h de reação, se observa a diminuição da intensidade dos picos de anatase em relação ao precursor. Além disso, há o início da formação de um pico na região de 10° , que fica definido após 12h de reação hidrotérmica.

O difratograma dos materiais formados a partir de 12h é típico de titanatos obtidos pelo processo hidrotérmico. O pico entre $9,7^\circ$ (TNS-12h) e $10,5^\circ$ (TNS-72h) indica que a distância interlamelar em torno de 0,91 nm (12h) e 0,85 nm (72h). O segundo pico está localizado em $24,9^\circ$ para TNS-72h e 24h, e está mais próximo da reflexão [101] de anatase ($25,4^\circ$) quanto menor o tempo de reação.

Fig. 5.4. Perfis de DRX das amostras preparadas a partir de AnNano após diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

5.1.2.2. Área superficial e perfil de porosidade

Apesar das diferenças observadas por DRX entre as amostras derivadas do tratamento por 3h e acima de 12h, as isotermas de adsorção de N₂ de todas têm o mesmo formato (Fig. 5.5), com histerese entre as pressões relativas de 0,42 até próximo de 1. De acordo com a definição da IUPAC, essas histereses podem ser classificadas como H3, característica de materiais mesoporosos consistindo de agregados não-rígidos de partículas achatadas. Além disso, o limite inferior do ramo da dessorção sugere que ocorre a evaporação do gás induzida por cavitação (formação de bolhas) à pressão relativa ca. 0,45 para N₂ a 77 K. É um fenômeno conhecido com *tensile strength effect* (TSE), que pode ocorrer pela existência de poros interconectados cujo diâmetro de abertura é inferior a 5-6 nm (Groen et al., 2003).

Como consequência, a distribuição do tamanho de poros pelo ramo da dessorção (Fig. 5.6) apresenta um artefato em torno de 1,8 nm de raio, enquanto o modelo aplicado ao ramo da adsorção apresenta uma distribuição mais larga do tamanho de poros até 4 nm de raio, principalmente nas amostras produzidas entre 12h e 72h de reação. O artefato devido ao efeito TSE acontece com frequência em amostras TNS, embora nem sempre seja indicado na literatura.

Fig. 5.5. Isothermas de adsorção de N_2 das amostras derivadas de AnNano em diferentes tempos de reação hidrotérmica.

Fig. 5.6. Distribuição do tamanho de poros (BJH) das amostras derivadas de AnNano em diferentes tempos de reação hidrotérmica (preto: modelo aplicado à dessorção; azul: modelo aplicado à adsorção).

Apesar de haver pouca diferença na distribuição do tamanho de poros e no formato das isotermas, há uma tendência de aumento da área superficial específica com o tempo de reação entre 3h e 24h (Fig. 5.7). No início, houve uma diminuição da área de superfície, já que o precursor tem $214 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ de área. O valor aumenta até um máximo de $179 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ após 24h de reação, e volta a diminuir em 72h.

Fig. 5.7. Variação da área superficial com o tempo de reação.

5.1.2.3. MET

As imagens de MET mostram que a amostra TNS-3h (Fig. 5.8) consiste de uma mistura de agregados de nanopartículas esféricas e uma fase lamelar, cujas folhas estão parcialmente delaminadas. O primeiro tipo apresenta padrão de contraste característico de materiais cristalinos, o que foi confirmado por difração de elétrons. Após 12h (Fig. 5.9) ainda se observam essas nanopartículas cristalinas, embora os aglomerados de folhas tenham sido mais frequentes. Também foram observadas folhas parcialmente enroladas e nanotubos, estruturas não observadas na amostra TNS-3h.

Fig. 5.8. Micrografias de transmissão da amostra TNS-3h. *Inset* em (a) mostra o padrão de difração de elétrons, evidenciando a nanocrystalinidade do material e a presença de folhas. Em (c) são observadas franjas de rede nas nanopartículas. Em (d), estrutura lamelar é observada.

Fig. 5.9. Micrografias de transmissão da amostra TNS-12h. (a) São observados agregados de nanofolhas, com aspecto de papel amassado. (b) Partículas cristalinas semelhantes às do precursor ainda estão presentes após 12h de reação, ao mesmo tempo em que há estruturas de aspecto tubular (c,d). A estrutura lamelar de TNS pode ser observada em (e,f).

Nas amostras TNS-24h e -72h (Fig. 5.10 e 5.11, respectivamente), foi frequente a observação de nanotubos com diâmetros entre 4,3 nm e 10 nm. Também estão presentes folhas parcialmente enroladas, enquanto nanopartículas esféricas e cristalinas não foram encontradas nessas amostras.

Fig. 5.10. Micrografias de transmissão da amostra TNS-24h, mostrando agregados de partículas esféricas e tubulares (a), folhas (b) e nanotubos (c,d). As ampliações de (e) e (f) mostram nanotubos com menos de 10 nm de diâmetro.

Fig. 5.11. Imagens de MET da amostra TNS-72, com a presença de partículas nanotubulares.

Os espectros EDS dessas amostras não revelaram a presença de sódio.

A obtenção das imagens foi dificultada pelo alto grau de agregação das partículas e o baixo contraste das nanoestruturas menos densas, como nanotubos, com relação às grades de Cu usadas nos experimentos. Além disso, essas nanoestruturas de titanato são muito sensíveis ao feixe de elétrons, não podendo ser iluminadas por muito tempo.

5.2.2. Considerações finais sobre a evolução da reação com o tempo

A diferença entre as morfologias encontradas nas amostras derivadas de tempos de reação hidrotérmica diferentes é evidente. Os resultados de área superficial são consistentes com a formação de folhas enroladas a partir de 12h de reação hidrotérmica. Já o formato das isotermas pode estar sendo afetado

primordialmente pelos poros formados entre as partículas, que não diferem significativamente entre as amostras.

As imagens de MET também são condizentes com os resultados de DRX, que mostram que a amostra TNS-3h é uma mistura de anatase remanescente do precursor e o titanato decorrente da reação com NaOH. A transformação cristalina do precursor (TiO_2) em titanato é acompanhada da mudança de morfologia e consequente aumento da área superficial, havendo uma tendência de formação de nanotubos.

5.2. EFEITO DO pH DE ACIDIFICAÇÃO

5.2.1. Análise elementar (ICP-OES)

A Tabela 5.1 e a Fig. 5.12 mostram os resultados da quantificação de Na e Ti, por ICP-OES, da série T1 após tratamentos ácido (pH 1,5 a 9) e térmico (150 °C por 2h). Há uma diminuição do teor de Na⁺ com a redução do pH de 9 para 2 (de 6,5% para aproximadamente 0,1%). A remoção de sódio é praticamente completa com a lavagem em pH 2, não havendo diferença significativa na quantidade do elemento entre essa amostra e a derivada do tratamento em pH 1,5. A proporção molar Na/Ti segue a mesma tendência, sendo praticamente igual a zero abaixo de pH 2. O teor de Ti tem pouca variação, embora haja um pequeno aumento entre as amostras tratada a pH 9 e pH 1,5.

Tabela 5.1. Quantificação de Na e Ti por ICP-OES da série T6 (amostras tratadas a 150 °C).

Amostra	% Na (massa)	% Ti (massa)	nNa/nTi (mol)
T1 pH9	6,2 ± 0,3	47,8 ± 1,2	0,27
T1 pH7	5,3 ± 0,2	51,0 ± 2,3	0,21
T1 pH2	0,06 ± 0,01	52,4 ± 1,9	0,00
T1 pH1,5	0,13 ± 0,01	53,5 ± 1,4	0,00

Fig. 5.12. Variação dos teores de Na e Ti com o pH de acidificação nas amostras do grupo T1. As amostras foram tratadas a 150 °C antes de digeridas para análise de ICP-OES.

A dependência do teor de Na^+ com o pH de lavagem de TNSs é conhecida. Yang, et al. (2004) compararam a fração molar $n\text{Na}/n\text{Ti}$ em amostras tratadas entre pH 1 e pH 13,5. Seus resultados indicaram que a fração molar de sódio é 0,54 em pH 1 e 0,19 em pH 13,5. Enquanto a amostra T1-pH9 deste estudo têm a fração de sódio igual a 0,27 mesmo em pH 9. Morgado et al. (2006) obtiveram amostras com 9,87% de Na entre pH 7 e 8, e 6,69% entre pH 5 e 7, valores superiores aos das amostras T1-pH9 e T1-pH7. Kasuga (2006) determinou cerca de 0,5% em massa de Na após o tratamento em pH 2, valor também superior ao encontrado neste estudo.

O pH de equilíbrio das suspensões de TNSs não determina a extensão de remoção de Na^+ dos sólidos. Mesmo a lavagem do sólido com água deionizada após a filtração pode continuar removendo esses cátions, de forma que o pH de neutralização deve ser considerado apenas como uma referência do teor de sódio para um mesmo grupo de amostras com procedimentos de lavagem iguais. Nesses casos, quanto menor o pH, menor a quantidade de Na^+ presente, até o limite em que todo Na^+ é removido.

5.2.2. Área superficial e perfil de porosidade

A Tabela 5.2 e a Fig. 5.13 mostram os resultados do método BET aplicado às isotermas de adsorção de N_2 dos grupos de amostras T1, T2 e T3. Nas três séries, a área superficial é menor quanto maior o pH de neutralização. Sendo o teor de Na^+ menor quanto menor o pH, há uma tendência de aumento da área com a diminuição do teor de Na, o que pode ter a contribuição de dois fatores (Morgado et al., 2007):

1. Diferença na densidade esquelética das nanoestruturas provocada pela diferença de massa entre Na e H. Como o hidrogênio é mais leve, a troca iônica de Na^+ por prótons diminui a densidade da estrutura;
2. O menor raio dos prótons em comparação a Na^+ leva a uma contração do espaço interlamelar, e por sua vez a diminuição do tamanho das partículas e consequente aumento de área superficial.

Esta hipótese parece explicar bem a variação de área superficial entre as amostras de 9, 7 e 2 do grupo T1, em que se sabe que o teor de Na^+ diminui. No entanto, há uma variação expressiva na área entre pH 2 e pH 1,5, amostras cujo teor de sódio é semelhante (e próximo de zero). Esta diferença não pode ser explicada pela substituição de Na^+ por H^+ , o que leva à conclusão de que há um outro fenômeno que acontece durante o tratamento ácido mais agressivo (pH 1,5). No grupo T2, também existe uma diferença grande de área superficial entre as amostras tratadas em pH 2 e pH 1,5.

No grupo T3, parte da amostra foi acidificada com H_3PO_4 ao invés de HCl. Embora ambas as amostras, T3-pH2-Cl e T3-pH2-P, tenham sido tratadas em pH 2, suas áreas superficiais são muito diferentes (216 e 84 $m^2.g^{-1}$, respectivamente). Esse resultado leva à conclusão de que há outros fatores além do pH, como a base conjugada utilizada no tratamento, que interferem na estrutura das TNSs, que é o

tópico da seção 5.4.

Tabela 5.2. Área superficial específica (BET) das amostras T1, T2 e T3.

Amostra T1	S_a ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Amostra T2	S_a ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Amostra T3	S_a ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
pH 9	155	pH 9	158	pH 9	162
pH 7	199	-	-	-	-
pH 2	205	pH 2	263	pH 2 (HCl)	216
pH 1,5	368	pH 1,5	381	pH 2 (H_3PO_4)	84

Fig. 5.13. Comparação gráfica da área superficial específica das amostras tratadas com HCl a diferentes valores de pH, e a amostra T3-P, acidificada com H_3PO_4 .

O formato das isotermas de adsorção de N_2 (Fig. 5.14) das amostras do grupo T1 em pH 9, pH 7 e pH 2 é de tipo IV, com histerese mista entre H1/H3, indicando materiais mesoestruturados com poros tipo fenda e poros cilíndricos. A inclinação da curva de dessorção na região de $P/P_0 = 0,45$ sugere a existência de poros parcialmente bloqueados, e/ou uma rede complexa de poros interconectados. Além disso, a largura da histerese diminui com o pH, o que pode significar maior uniformidade na distribuição do tamanho dos meroporos.

Já a amostra T1-pH1,5 apresenta histerese H3 típica, com os ramos da adsorção e da dessorção paralelos no intervalo entre 0,7 e 1,0 de pressão relativa. A mudança no formato da histerese é mais um indício de que o aumento expressivo na área superficial entre a neutralização em pH 2 e pH 1,5 é decorrente de uma modificação na estrutura além da troca iônica de Na^+ por H^+ .

Fig. 5.14. Isotermas de adsorção de N_2 do grupo T1.

As mesmas tendências ocorrem na série T2. A área superficial é maior quanto menor o pH de tratamento, havendo um aumento significativo – de $263 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $381 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ – acompanhado da mudança no formato da histerese com a redução do pH de 2 para 1,5 (Fig. 5.15).

Fig. 5.15. Isothermas de adsorção de N_2 das amostras do grupo T2.

No grupo T3 (Fig. 5.16), apesar da diferença nos valores de área superficial, o formato das histereses é o mesmo, misto entre H3/H4, nas três amostras, indicando o mesmo tipo de poros.

Fig. 5.16. Isothermas de adsorção de N_2 das amostras da série T3.

A figura 5.17 mostra a distribuição do tamanho de poros nas amostras T1. Os materiais obtidos após tratamento em pH 9, 7 e 2 têm o artefato devido ao efeito TSE em 3,8 nm. Há um outro pico na distribuição, em 7 nm. Não há poros acima de 10 nm. Na amostra acidificada em pH 1,5, a distribuição é mais larga, indo de 4 nm a cerca de 30 nm.

Fig. 5.17. Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH aplicado à isoterma de dessorção das amostras da série T1.

As distribuições do tamanho de poros das amostras do grupo T2 (Fig. 5.18) tratadas em pH 9 e em pH 2 também apresentam o artefato resultado de TSE em 3,8 nm. A distribuição se alarga até cerca de 20 nm, concentrando a maioria dos poros em 10 nm de diâmetro. A amostra T2-1,5 tem a distribuição semelhante à amostra acidificada em pH 1,5 da série T1, mas indo até 40 nm.

Fig. 5.18. Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH (dessorção) das amostras T2.

As amostras do grupo T3 têm uma distribuição bimodal de poros (Fig. 5.19) assim como T1-pH 9, 7 e 2. Apesar de o tratamento com H_3PO_4 levar à menor área superficial, a distribuição de poros é a mesma da amostra tratada com HCl .

Fig. 5.19. Distribuição do tamanho de poros das amostras T3

5.2.3. Caracterização estrutural

5.2.3.1. DRX

Os resultados de DRX das amostras da série T1 estão na Fig. 5.20. Os materiais tratados em pH 9 e pH 7 apresentam o perfil típico de nanoestruturas de titanato com alto teor de sódio (Morgado, 2007). O pico mais intenso está situado em $9,9^\circ$, e indica o espaçamento interplanar de *ca.* 0,9 nm. Outros picos bem definidos estão localizados em $24,5^\circ$, $28,5^\circ$ e $48,4^\circ$. Com a diminuição do pH, os picos em $9,9^\circ$ e $28,5^\circ$ diminuem de intensidade, alargando-se, e são deslocados para a esquerda (menor ângulo, maior espaçamento interplanar). Os valores de posição dos picos estão na Tabela 5.3.

Fig. 5.20. Difratogramas de raios X das amostras da série T1.

Tabela 5.3. Posição dos picos (DRX) das amostras T1 e as respectivas distâncias interplanares.

T1-pH9		T1-pH7		T1-pH2		T1-pH1,5	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
9,9	8,96	9,9	8,96	9,6	9,23	8,5	10,4
24,5	3,71	24,4	3,73	24,5	3,71	24,5	3,71
28,5	3,23	28,2	3,26	27,5	3,34	--	--
48,4	2,06	48,5	2,06	48,4	2,06	48,5	2,06

O grupo T3 apresentou a mesma tendência de deslocamento e redução da intensidade dos picos de DRX (Fig. 5.21 e Tabela 5.4). O pico em 9,8° foi deslocado para menores valores de 2θ, principalmente na amostra T1-pH2-P. O pico em 28,2°, além de deslocado também para menores ângulos, teve sua intensidade bastante reduzida. Já os picos em 24,3° e 48,4° não foram afetados pelo tratamento ácido.

Fig. 5.21. Difratogramas de raios X das amostras do grupo T3.

Tabela 5.4. Posição dos picos (DRX) e respectivas distâncias interplanares das amostras do grupo T3.

T3-pH9		T3-pH2 - Cl		T3-pH2 - P	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
9,8	9,05	9,4	9,43	8,9	9,90
24,3	3,74	24,5	3,70	24,3	3,74
28,2	3,26	28,0	3,28	27,8	3,30
48,4	2,06	48,5	2,06	48,5	2,06

Os picos em cerca de 10° e 28° vêm sendo atribuídos a reflexões sensíveis à presença de Na⁺ (Morgado et al., 2006; Yang et al., 2003; Yarali et al., 2016). O alargamento e a diminuição de intensidade desses picos indicam que ocorrem deformações estruturais com o tratamento ácido. Entre as amostras tratadas em pH 9 e 2, a redução do teor de Na⁺ é acompanhada pelo aumento do espaço interlamelar, que pode ser causada substituição de Na⁺ por H₃O⁺, de maior raio iônico. Mas a comparação entre T1 em pH 2 e pH 1,5, com teores de sódio semelhantes, mostra que a causa dessas alterações estruturais vai além da troca

iônica de Na^+ por H^+ , o que foi sugerido também pelos resultados de adsorção de N_2 .

Tsai e Teng (2006) relataram a transformação da fase titanato em anatase (TiO_2) em soluções concentradas ácidas concentradas (pH 0,38), assim como Kasuga (2006) e Zhu et al. (2005). A reflexão de maior intensidade do polimorfo anatase ($25,5^\circ$) está em posição muito próxima a um dos picos de titanato ($24,4^\circ$), o que dificulta a atribuição desses picos. No entanto, não houve deslocamento do pico em $24,4^\circ$ com o tratamento ácido, que foi observado por Tsai e Teng (2006).

5.2.3.2. *Espectroscopia vibracional*

As Fig. 5.22 e 5.23 mostram os espectros de FTIR dos grupos de amostras T1 e T3, respectivamente. Em todas, estão presentes: uma banda larga centrada em torno de 3400 cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação O–H; uma banda estreita em torno de 1600 cm^{-1} , atribuída à deformação angular da ligação H–O–H (Viana et al., 2009). Essas bandas indicam a presença de água e grupos hidroxila na estrutura dos titanatos, independente do pH de tratamento.

As bandas em torno de 470 e 690 cm^{-1} também estão presentes em todas as amostras, e são atribuídas aos modos de vibração das ligações Ti–O–Ti (Huang et al., 2010; Souza, 2016), presentes no esqueleto de TiO_6 das lamelas. As amostras derivadas do tratamento em pH acima de 7 (T1-pH9 e pH7, e T3-pH9) apresentam uma banda em 910 cm^{-1} , que desaparece com o tratamento ácido (pH 2 e pH 1,5). Huang et al. (2010) atribuíram uma banda em 900 cm^{-1} ao estiramento da ligação Ti–O envolvendo átomos de O coordenados com Na, condizente com os resultados das Fig. 5.22 e 5.23.

Fig. 5.22. Espectros de FTIR das amostras da série T1.

No espectro da amostra T3-pH2-P (Fig. 5.23), há uma banda em 1035 cm⁻¹, atribuída ao estiramento de ligações P–O do grupo fosfato (Nakamoto, 2009), indicando que os ânions PO₄³⁻ permanecem ligados à estrutura após o tratamento ácido.

Fig. 5.23. Espectros de FTIR das amostras da série T3.

A Fig. 5.24 mostra os espectros Raman das amostras T1. Nas amostras em pH 9 e pH 7, as bandas em 159, 190 e 274-290 cm^{-1} foram atribuídas aos modos de rede, e aos modos envolvendo as ligações Na–Ti–O (Viana et al., 2009). As bandas em 446, 668 e 832 cm^{-1} foram atribuídas aos modos de vibração dos octaedros de TiO_6 envolvendo ligações Ti–O–Ti (Viana et al., 2009; Cortés-Jacome et al., 2007). As bandas em 704 e 832 cm^{-1} foram relatadas como típicas da fase titanato (S. Kim et al., 2010; Cortés-Jácome et al, 2007; Gao et al., 2009), mas não foram atribuídos seus modos de vibração. A banda em 921 cm^{-1} foi atribuída a ligações Ti–O terminais (Viana et al., 2009), podendo envolver átomos de O coordenados a Na na superfície (Sun e Li, 2003; Cortés-Jácome, 2006). Com o tratamento ácido, os picos nos espectros Raman se alargam, sendo muito pouco definidos em pH 1,5 devido à perda de cristalinidade dos materiais. Esse resultado é consistente com os resultados anteriores, de que o tratamento ácido diminui a ordem da estrutura, mesmo após a remoção do Na^+ .

Fig. 5.24. Espectros Raman das amostras do grupo T1.

A amostra T3-pH9 apresenta o mesmo espectro da amostra T1pH9. A amostra T3-pH2-P tem o espectro Raman semelhante ao análogo tratado com HCl (Fig. 5.25), com as bandas em *ca.* 270, 381, 445 e 663 cm^{-1} no espectro de ambos os materiais. A presença dos íons PO_4^{3-} no material tratado com ácido fosfórico afeta a posição e a largura dos picos entre 157 e 191 cm^{-1} , atribuídos aos modos envolvendo ligações Na–Ti–O. A banda acima de 900 cm^{-1} desaparece por completo com o tratamento com H_3PO_4 , sugerindo que os grupos fosfato estejam ligados nas ligações terminais Ti–O.

Fig. 5.25. Espectros Raman das amostras do grupo T3.

5.2.4. Espectroscopia de refletância difusa

A Fig. 5.26 mostra os espectros de DRS na região UV-Visível (a) e de absorção (a função de Kubelka-Munk, $F(R)$, b) das amostras da série T1. Os materiais não absorvem luz na região visível do espectro eletromagnético, exceto pelo material neutralizado em pH 7. Neste caso, há uma pequena absorção na região entre 400 e 550 nm. A borda de absorção dos materiais aproxima-se do visível (*red shift*) quanto menor o pH de tratamento – entre 9 e 2 –, resultando em uma tendência de diminuição do *bandgap* (E_g) com o teor de Na^+ (Fig. 5.28). Outros pesquisadores (Bem et al., 2012; Kim, et al., 2012; Morgado et al., 2009) observaram que TNS protonados têm menor *bandgap* do que Na-TNS.

Fig. 5.26. (a) Espectros de DRS; (b) Absorção dada pela função de Kubelka-Munk; (c) Ampliação da região da borda da banda de absorção para estimativa do *band gap* da série T1.

A mesma tendência de deslocamento da borda da banda de absorção ocorre na série T3, sendo que a amostra T3-pH2-P tem menor *bandgap* do que a amostra T3-pH2-Cl (Fig. 5.27). Os valores de E_g de todas as amostras estão comparados na Fig. 5.28.

Fig. 5.27. (a) Espectros de DRS; (b) Absorção dada pela função de Kubelka-Munk; (c) Ampliação da região da borda da banda de absorção para estimativa do *band gap* da série T3.

Fig. 5.28. Comparação dos valores estimados de *bandgap* das amostras das séries T1 e T3.

5.2.5. Caracterização morfológica – MET

As Fig. 5.29 a 5.33 mostram micrografias de transmissão de algumas amostras discutidas nessa seção. Não há diferenças significativas na morfologia das partículas entre as amostras. Todas consistem de densos aglomerados de partículas com caráter lamelar. Nas regiões menos aglomeradas, foi possível identificar estruturas tubulares e folhas cristalinas parcialmente enroladas. A amostra T3-pH2-P, em especial, apresentou aglomerados muito densos e não há muitas imagens claras das nanoestruturas constituintes dos agregados, o que é condizente com a baixa área superficial da amostra.

Fig. 5.29. Imagens de MET da amostra T1-pH7. Nas bordas dos agregados são observadas folhas parcialmente enroladas formando “*scrolls*”. Em (k), uma folha fina foi iluminada com o feixe de elétrons para obtenção do perfil de difração, mostrando a cristalinidade da estrutura.

Fig. 5.30. Micrografias de transmissão da amostra T2-pH2. Nos agregados é possível observar nanotubos frequentemente, além de estruturas 2D cristalinas.

Fig. 5.31. Micrografias de transmissão da amostra T3-pH9. Os densos agregados contêm nanotubos e partículas lamelares.

Fig. 5.32. Micrografias de transmissão da amostra T3pH2-Cl. Diversos nanotubos com formato de “scroll” são visíveis nas regiões menos densas dos aglomerados. Em (d, e, f), há um enrolamento tipo “cebola”.

Fig. 5.33. Imagens de MET da amostra T3-pH2-P.

5.2.6. Considerações finais sobre o efeito do pH

A lavagem das amostras de TNS em soluções de diferentes valores de pH é responsável pela remoção do Na^+ dos materiais. Com a metodologia empregada neste estudo, quanto menor o pH do tratamento, menor a quantidade de Na^+ nas amostras até o limite de pH 2, quando o teor de sódio na estrutura é desprezível. A diferença na composição entre as amostras tratadas entre pH 9 e 2 provocou mudanças estruturais observadas por DRX: aumento no espaço interlamelar devido à substituição de Na^+ por H_3O^+ ; diminuição na ordem de longo alcance, indicando que a estrutura do titanato de sódio é mais ordenada do que o corresponde titanato protônico. A menor cristalinidade das amostras protonadas também foi observada por espectroscopia Raman, pelo alargamento dos picos. O desaparecimento das bandas centradas em *ca.* 160 cm^{-1} , 705 cm^{-1} e 920 cm^{-1} com a redução do pH

sugerem que essas bandas estão relacionadas à vibração de átomos ligados ao Na⁺ ou hidroxilas de superfície afetadas pela diminuição do pH do meio. A redução do teor de sódio também levou ao aumento da área superficial, sem que houvesse mudança no tipo da estrutura porosa. Com relação à morfologia, não foram observadas diferenças significativas entre as amostras com diferentes quantidades de Na⁺.

Embora a composição química em termos de Na e Ti tenha sido a mesma para as amostras tratadas em pH 2 e pH 1,5, foram observadas diferenças estruturais entre elas, e que não envolveram a formação de anatase como reportado em alguns casos da literatura com tratamento ácido agressivo. Foram observados: ainda maior aumento do espaço interlamelar; diminuição da cristalinidade; aumento muito expressivo da área superficial, agora acompanhado da mudança no formato das isotermas de adsorção, indicando grande diferença no tipo de estrutura porosa. Estes resultados indicam que o efeito do pH sobre as TNS não se limita a transformações estruturais devido à troca iônica de Na⁺ por prótons.

5.3. DESIDRATAÇÃO EM BAIXA TEMPERATURA

Durante o procedimento experimental de obtenção das amostras, observou-se que as amostras acidificadas são brancas quando secas a 60 °C, mas ficam levemente escurecidas depois do tratamento a 150 °C. Amostras lavadas em alto pH (alto teor de sódio), bem como amostras acidificadas calcinadas acima 300 °C não apresentaram cor, mostrando que a desidratação de H-TNSs em baixas temperaturas provoca modificações estruturais. Esse fato geralmente não é comentado na literatura, porque as amostras recém obtidas são secas em temperaturas inferiores a 200 °C, e muitas vezes não são sequer indicadas nas publicações (Morgado, 2007).

5.3.1. Análise térmica

As amostras T1-pH1,5 e T1-pH2 foram analisadas depois de secas a 60 °C. A Fig. 5.34 mostra os gráficos de perda de massa, DTG e DSC dessas amostras, e também os resultados para T1-pH9 (tratada a 150 °C) para comparação. As amostras com baixo teor de sódio (pH 1,5 e pH 2) tem um pico de perda de massa e um pico exotérmico que se estendem de 30 °C a pouco mais de 200 °C, centrado em 102 °C. T1-pH9 tem um pico na mesma região, mas centrado em 120,5 °C, com um ombro um pouco abaixo de 100 °C. Morgado et al. (2007) atribuíram o pico de perda de massa abaixo de 100 °C como eliminação de H₂O fisissorvida. Os TNS, por sua alta área superficial e hidrofiliçidade (Kórdas et al., 2015) podem adsorver rapidamente água da atmosfera em um processo reversível, de forma que a quantidade de água fisissorvida depende das condições de armazenamento e manipulação das amostras (Morgado et al., 2007; Mozia, 2010).

Os eventos de perda de massa que ocorrem acima de ca. 100 °C são

relativos à desidratação estrutural, sendo possível a ocorrência de dois processos: desidratação *interlamelar*, resultando na compressão do espaço interlamelar; desidratação *intralamelar*, que pode resultar na quebra das nanoestruturas em estruturas mais curtas (Zhang M. et al., 2004). Os resultados de DTG e DSC não permitem que se distinga entre esses processos de perda de água, já que há apenas um pico largo de perda de massa acima de 100 °C.

Fig. 5.34. Resultados de análise térmica (TG, DTG e DSC) das amostras (a) T1-pH1,5 e (b) T1-pH2 secas a 60 °C; (c) T1-pH9 tratada a 150 °C para comparação; (d) Detecção do fragmento $m/z=18$ por espectrometria de massas durante as análises.

A tabela 5.5 mostra a perda de massa em diferentes faixas de temperatura. Até 200 °C, a perda de H₂O foi maior quanto menor o pH de tratamento. Por outro lado, considerando os intervalos de temperatura acima de 200 °C, as amostras que contém o mesmo teor de Na⁺ (T1-pH1,5 e T1-pH2) apresentaram a mesma perda massa em cada intervalo. Já a amostra em pH 9 teve menor perda de massa em todas as faixas de temperaturas, e têm menor perda de água em geral, o que é condizente com resultados da literatura (Morgado et al., 2007; Turki et al., 2013;

Ferreira et al., 2006).

Tabela 5.5. Perda de massa das amostras do grupo T1 em diferentes intervalos de temperatura.

Perda de H ₂ O	T1-pH1,5	T1-pH2	T1-pH9 (150 °C)
Até 200 °C	12,6 %	10,7%	8,0%
200 – 300 °C	2,1%	2,1%	1,2%
300 – 600 °C	1,3%	1,5%	0,2%

5.3.2. DRX

Os difratogramas das amostras T1 e T3 tratadas em baixo pH estão na Fig. 5.35. As posições dos picos e as respectivas distâncias interlamelares estão nas Tabelas 5.6 e 5.7. Comparando os materiais com secagem a 60 °C e a 150 °C, há um deslocamento do pico em torno de 9° para a direita, indicando a compressão da região interlamelar. Ou seja, há perda de água da região interlamelar de forma irreversível com a secagem a 150 °C nas amostras sem Na⁺, de forma que é seguro afirmar que o pico da DTG em torno entre ca. 80 e 200 °C compreende a perda de água pela desidratação interlamelar.

Fig. 5.35. Difratogramas das amostras T1 e T3 tratadas em baixo pH, secas a 60 °C ou calcinadas a 150 °C.

Tabela 5.6. Posição dos picos de DRX das amostras do grupo T1.

T1 pH 2 60 °C		T1 pH 2 150 °C		T1 pH 1,5 60 °C		T1 pH 1,5 150 °C	
2θ (°)	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
9,60	9,23	11,75	7,56	8,50	10,4	10,30	8,61
24,5	3,71	24,71	3,68	24,50	3,71	24,59	3,70
27,5	3,34	--	--	--	--	--	--
48,4	2,06	48,53	2,06	48,50	2,06	48,44	2,06

Tabela 5.7. Posição dos picos de DRX das amostras do grupo T2.

T3 pH Cl 60 °C		T3 pH Cl 150 °C		T3 pH PI 60 °C		T3 pH P 150 °C	
2θ (°)	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
9,42	9,43	11,23	7,91	8,91	9,90	10,77	8,24
24,51	3,70	24,59	3,70	24,32	3,74	24,54	3,71
28,10	3,28	--	--	27,82	3,30	--	--
48,48	2,06	48,44	2,06	48,51	2,06	48,53	2,06

O pico em torno de 24,5° praticamente não foi alterado com o tratamento térmico a 150 °C. Se houvesse transformação da fase titanato para anatase, haveria um deslocamento para próximo de 25,5°, reflexão (101) deste polimorfo de TiO₂.

Nos difratogramas das amostras tratadas em pH 2 (T1-pH2, T3-pH2-Cl e T3-pH2-P) e secas a 60 °C, há um pico largo em torno 28°. Esse pico desaparece após o tratamento a 150 °C. A diminuição de intensidade desse pico em baixa temperatura pode ser observada em alguns resultados publicados na literatura, como os trabalhos de Zhang S et al. (2004) e Ferreira et al. (2006), embora não tenha sido discutida.

5.3.3. Espectroscopia vibracional

A Fig. 5.36 mostra os espectros de FTIR das amostras T1 e T3 em baixo pH.

Embora os DRXs tenham mostrado diferenças na estrutura dos materiais tratados a 150 °C, os espectros vibracionais na região do infravermelho não apresentam diferenças significativas. As bandas de vibração das moléculas de H₂O (ca. 3600 e 1600 cm⁻¹) mostram que as amostras continuam com algum percentual de água mesmo após o tratamento a 150 °C, o que condiz com os resultados de análise térmica, que mostram perda de água até temperaturas acima de 400 °C.

É preciso ressaltar que os espectros de FTIR não foram obtidos de forma quantitativa, com quantidades variáveis diluídas em KBr, não sendo possível comparar a quantidade de água presente nas amostras pela intensidade das bandas relativas às vibrações das moléculas de H₂O ou grupo -OH.

Fig. 5.36. Espectros de FTIR das amostras T1 e T3 em baixo pH.

Na Fig. 5.37 são mostrados os espectros Raman. Assim como FTIR, não foram observadas diferenças significativas na maior parte das bandas das amostras secas a 60 °C e 150 °C. Há um alargamento do pico em torno de 660 cm⁻¹, atribuído a um modo de vibração do esqueleto de octaedros de TiO₆.

Fig. 5.37. Espectros Raman das amostras T1 e T3 tratadas em baixo pH, e secas a 60 °C ou 150 °C.

5.3.4. Espectroscopia de refletância difusa

A Fig. 5.38 mostra os espectros de refletância difusa (a) e de absorção (b) das amostras do grupo T1. Nos espectros de refletância difusa das amostras calcinadas a 150 °C, além da absorção atribuída à banda da transição proibida (*bandgap*), observa-se uma inclinação da curva entre cerca de 400 e 550 nm, indicando absorção dessa radiação, atribuída à coloração acinzentada dessas amostras.

Na série T3 acontece o mesmo fenômeno (Fig. 5.39). Tanto a amostra acidificada com HCl quanto a tratada com H₃PO₄ apresentam absorção na região do visível (entre ca. 400 e 650 nm) depois de tratadas a 150 °C.

Fig. 5.38. Espectros de DRS (a) e absorção (b) das amostras da série T1 tratadas em baixo pH.

Fig. 5.39. Espectros de DRS (a) e absorção (b) das amostras da série T3 tratadas em baixo pH.

O grupo de Zhensheng Jin (Zhang M, 2004; Zhang S, 2004) estudou a desidratação de TNS protonados sob vácuo a 100 °C, e relacionaram a intensidade de absorção em 450 nm com a intensidade do sinal em $g=2,003$ G do espectro de ressonância paramagnética (EPR). Esse sinal de EPR foi atribuído à presença de vacâncias de O formadas durante a desidratação. Comparando os resultados da literatura com os resultados apresentados nas Fig. 5.38 e 5.39, pode-se supor que a

desidratação a 150 °C das amostras T1 e T3 acidificadas pode ter levado à formação de vacâncias de O, explicando o escurecimento dos sólidos.

O valor do *bandgap* estimado para as amostras (Fig. 5.40) também variou com a desidratação. As amostras desidratadas apresentam menor energia de transição do que as não-desidratadas.

Fig. 5.40. Valores estimados de *bandgap* das amostras T1 e T3 tratadas em baixo pH, antes e depois do tratamento a 150 °C.

5.3.5. Considerações finais sobre a desidratação em baixa temperatura

Os resultados de DRX mostraram que há uma modificação estrutural irreversível após tratamento térmico das amostras a 150 °C. Essa modificação se deve à perda de água, como foi mostrado pela análise térmica, embora não tenha sido possível distinguir as faixas de temperatura em que ocorrem diferentes tipos de perda água – água fisissorvida, H₂O ou grupos -OH presentes no espaço interlamelar ou ainda desidratação intralamelar. Como foi observada a contração do espaço interlamelar, é possível que todos esses processos ocorram simultaneamente.

Essa desidratação não levou à formação do polimorfo anatase de TiO_2 , que deve ocorrer acima de 300 °C com a contínua perda de H_2O (discutido na seção 5.4). As transformações estruturais foram observadas por DRX com mudanças de intensidade e deslocamentos dos picos em torno de 10° e 28°, que também dependem do teor de sódio nos materiais, como foi visto na seção 5.2. No entanto, os espectros vibracionais (FTIR e Raman) não sofreram mudanças significativas.

Além disso, pode-se sugerir que a desidratação formou de vacâncias de O, que seriam responsáveis pelo escurecimento das amostras tratadas a 150 °C e diminuição do valor do *bandgap* dos materiais. A formação dessas vacâncias é um indício de que ocorre a perda de H_2O estrutural, com remoção de átomos de O presentes nas lamelas, o que corresponde à desidratação intralamelar.

5.4. ESTABILIDADE DA FASE TITANATO EM TNSs ACIDIFICADAS

5.4.1. DRX

O perfil de DRX da amostra T4-Cl como obtida (60 °C) é típico de TNSs neutralizados (Fig. 5.41, esq.). O pico relativo à distância interlamelar é largo, centrado em torno de 8,5°. O tratamento térmico a 300 °C provocou diminuição de intensidade e deslocamento para a direita desse primeiro pico. O segundo pico, em torno de 24,5°, foi parcialmente sobreposto pelo pico (101) de anatase (25,28° de acordo com JCPDS 21-1272), indicando a formação TiO_2 . A 400 °C, a transformação de fase está consolidada, não sendo observados picos da fase titanato.

O material tratado com H_3PO_4 não apresentou as mesmas mudanças nos perfis de DRX após o aquecimento nas diferentes temperaturas (Fig. 5.41, dir.). De 60 °C para 300 °C, o pico largo em torno de 8,5° desapareceu, e a intensidade do pico em torno de 28° diminuiu. Ao mesmo tempo, um pico largo e pouco intenso apareceu em torno de 44°.

Fig. 5.41. Difratogramas de raios X das amostras T4-Cl e T4-P.

Os difratogramas de raios X das amostras T5 não calcinadas estão na Fig. 5.42, e são típicos de titanatos nanoestruturados produzidos pelo método

hidrotérmico. A amostra não neutralizada (T5-OH) apresenta picos mais bem definidos, consistente com amostras não acidificadas contendo alto teor de Na^+ . Os perfis de DRX de todas as amostras têm um halo amorfo começando em torno de 25° , que se estende até 45° em T5-OH e 35° nas amostras acidificadas, embora seja mais pronunciado em T5-P. O pico próximo de 24° aparece mais largo e em maior ângulo nas amostras T5-S e -Cl ($24,8^\circ$ e $24,7^\circ$, respectivamente) do que nas amostras T5-OH e -P (ambos em $24,5^\circ$).

Fig. 5.42. Difratogramas de raios X das amostras T4 antes de calcinadas (secas a 60°C).

T5-Cl apresenta um pico em $18,2^\circ$, tanto no material seco quanto no calcinado a 300°C (Fig. 5.43.a). Esse pico não foi indexado, e será visto adiante que o mesmo ocorre em outras amostras tratadas com HCl. Algo semelhante parece acontecer em torno de 12° em amostras tratadas com outros ácidos.

O tratamento térmico das amostras T5-Cl e T5-S a 300°C provocou o desaparecimento do primeiro pico, sugerindo um colapso da estrutura lamelar. O segundo pico, em torno de 25° , foi parcialmente sobreposto pelo pico (101) de

anatase na amostra acidificada com H_2SO_4 , indicando a formação TiO_2 (anatase). A amostra lavada com HCl apresenta o difratograma de anatase já a 300 °C. Com o aumento da temperatura, ocorre o aumento de definição dos picos desse polimorfo de TiO_2 . A transformação da fase titanato para anatase se deu em maior temperatura quando o material foi tratado com H_2SO_4 do que com HCl , sendo que a 500 °C o difratograma de T5-Cl é mais definido do que o de T5-S.

Fig. 5.43. Difratogramas de raios das amostras T5-Cl (a) e T5-S (b) após tratamento em diferentes temperaturas por 3h.

O material tratado com H_3PO_4 não apresentou as mesmas mudanças nos perfis de DRX após calcinação (Fig. 5.44.a). De 60 °C para 300 °C, o pico largo em torno de 8,5° desapareceu, e as intensidades do ombro em torno de 28° e do pico em 49° diminuíram, mas não houve formação de anatase nem mesmo a 500 °C. Já T5-OH não apresentou quaisquer diferenças nos perfis de DRX entre 60 °C e 300 °C (Fig. 5.44. b). Esse resultado é esperado, pois a presença de Na^+ deve levar à cristalização de titanatos de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ou $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) que só ocorre acima de 650 °C (Poudel et al., 2005).

Fig. 5.44. Difractogramas de DRX das amostras T5-P (a) e T5-OH (b) após tratamento em diferentes temperaturas por 3h.

As amostras do grupo T6 foram calcinadas por apenas 30 min em cada temperatura. DRX da amostra tratada com HCl (Fig. 5.45.a) indicou a transformação da fase titanato em anatase entre 300 °C e 400 °C. A temperatura em que ocorreu a transição de fase foi diferente nos estudos feitos, provavelmente pela duração do tratamento térmico. Quando TNSs tratados com HCl foram aquecidos a 300 °C por pouco tempo (30 min) não ocorreu formação de anatase (T6); ao se aumentar o tempo de tratamento para 3h (T5), não se observa reflexões de titanato no DRX. Essas observações sugerem a necessidade de um estudo cinético dessa transição de fase, que pode ser realizado por difração de raios X em alta temperatura.

A amostra T6-S apresentou um pequeno deslocamento do pico de 24,6° para 24,9° (Fig. 5.45. b.) quando aquecida a 300 °C por 30 min. Isso é um indício de início de transição de fase, com formação de anatase evidente a 400 °C pelo aumento da intensidade do pico a 25,4° e picos aparecendo em 37,8° e em 54-55°.

Fig. 5.45. Difratogramas de raios X das amostras T6-Cl (a) e T6-S (b) após tratamento em diferentes temperaturas por 30 min.

O tratamento com HNO_3 levou a um resultado bastante semelhante (Fig. 5.46.a), mas os picos de anatase estão mais definidos a 400 °C do que no caso de H_2SO_4 . Já difratograma do material tratado com HF (Fig. 5.46.b.) apresentou apenas reflexões do polimorfo anatase mesmo no material seco. Ao neutralizar o filtrado da reação com esse ácido, ocorreu precipitação de um sólido branco. Essa observação sugere que o HF dissolveu parte do material, e a neutralização do resíduo pode ter formado hidróxidos de titânio. A formação de TiO_2 em baixa temperatura é condizente com essa evidência de dissolução de parte da amostra com HF. O mecanismo de dissolução e precipitação do óxido em meio ácido levam à formação da fase cineticamente favorável de TiO_2 , anatase (Tsai e Teng, 2006). Ainda que tenha ocorrido uma conversão parcial, não é possível identificar picos da fase titanato na amostra.

Fig. 5.46. Difratomogramas de raios X das amostras T6-N (a) e T6-F (b) após tratamento em diferentes temperaturas por 30 min.

A Fig 5.47 mostra os difratogramas das amostras tratadas com ácido acético (a) e ácido fosfórico (b). No primeiro caso, há formação de anatase a 400 °C. Já no segundo, a fase de titanato é estabilizada até 700 °C. Novamente foi observado que o tratamento com H_3PO_4 previne a formação de anatase.

Fig. 5.47. Difratomogramas de raios X das amostras T6-OAc e T6-P após tratamento em diferentes temperaturas por 30 min.

As amostras tratadas com HCl, HOAc e H_3PO_4 foram calcinadas também a 850 °C (Fig. 5.48). A amostra T6-Cl, que já apresentava anatase como principal componente cristalino a 400 °C, passou a ser composta principalmente pelo

polimorfo rutilo. Também ocorreu a transformação anatase/rutilo em T6-OAc, mas o DRX dessa amostra também exibiu picos, embora pouco intensos, de titanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (JCPDS 73-1398). O tratamento com ácido acético não foi suficiente, portanto, para eliminar todo Na^+ do material. Já no caso da amostra tratada com H_3PO_4 , ocorreu a transformação de fase titanato/anatase, sem a formação de rutilo nesta temperatura. Além disso, foram identificados picos pouco intensos de dois fosfatos de Ti, revelando que os grupos PO_4^{3-} permaneceram ligados à estrutura mesmo com a lavagem do pó durante a separação por filtração. Essa interação parece ser o motivo pelo qual foi necessária uma temperatura mais alta para formação de anatase nessa amostra.

Fig. 5.48. Difratogramas das amostras T6-OAc, -Cl e -P calcinadas a 850 °C por 30 min.

5.4.2. Análise Térmica

A Fig. 5.49. mostra as curvas de perda de massa, DTG e DSC das amostras do grupo T6. Todas exibiram perda de massa acentuada em torno de 100 °C,

evidenciado por um pico na DTG centrado entre 94 °C 116 °C. Esse pico na DTG é acompanhado de um pico endotérmico na DSC e corresponde à perda de água. Em T6-Cl e -S, esse pico tem ombro em ca. 165 °C, enquanto em T6-P há um segundo pico em 176 °C. As amostras T6-N e -F também apresentam um segundo evento de perda de massa, mas localizado acima de 200 °C, e é menos expressivo do que nas outras amostras.

Fig. 5.49. Perda de massa, DTG e DSC das amostras do grupo T6.

A Fig. 5.50 mostra a detecção do fragmento de massa 18 u por espectrometria de massas. É esperado que o perfil de perda de massa apresente dois eventos em baixa temperatura, o primeiro relativo à perda de água fisissorvida, e o segundo devido à desidratação estrutural. Em T6-F, -Cl e -S, há um pico próximo de 100 °C, e um pico largo entre 150 e 250 °C. Em T6-OAc, -N há picos em 110 e 250 °C, e em T6-P, em 90 e 175 °C.

Fig. 5.50. Intensidade do sinal de massas do fragmento 18 u (H_2O) no gás evoluído da análise térmica das amostras T6.

As amostra T6-S e -N tiveram um terceiro evento de perda de massa a 619 °C e 460 °C, respectivamente. Esses picos foram atribuídos à decomposição de

resíduos das bases conjugadas, adsorvidas na superfície do material. A temperatura em que esses picos são observados são próximas da decomposição de nitratos e sulfatos em TiO_2 (Navio et al., 1992; Yang, Q. et al, 2005).

As curvas de DSC das amostras T6-OAc e T6-N apresentaram um pico exotérmico em 250 °C e 257 °C, respectivamente, que não parecem acompanhar um evento de perda de massa, sugerindo uma transformação de fase. No entanto, a formação de anatase nesses materiais só ocorreu acima de 300 °C. Já T6-P exibiu um pico endotérmico em 810 °C, que pode ser devido à formação dos fosfatos de Ti observados por DRX no material calcinado a 850 °C.

5.4.3. Área superficial e estrutura porosa

No grupo T4, a área superficial da amostra tratada com HCl é maior do que da amostra tratada com H_3PO_4 (418 e 338 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente). Após calcinadas a 400 °C, há uma redução drástica na área de T4-Cl para 192 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, acompanhada de um alargamento na distribuição do tamanho de poros (Fig. 5.51, *inset.*). Ao mesmo tempo, o formato das isotermas não se modificou. Esse comportamento não foi observado com T4-P. Esse resultado é condizente com as conclusões da análise de DRX, que indicou transformação de fase apenas em T4-Cl e não em T4-P. Ademais, o formato das isotermas de T4 tratado com HCl e H_3PO_4 é o mesmo. Podem ser classificadas como tipo IV, característica de materiais mesoporosos. Embora o tamanho da histerese varie de amostra para amostra, todas estão entre os tipos H1 (mesoporos uniformes) e H3 (agregados não rígidos de partículas achatadas).

Fig. 5.51. Isothermas de sorção de N_2 e distribuição BJH do tamanho de poros das amostras do grupo T4.

As isothermas de adsorção de N_2 da amostra T5 (Fig, 5.52) têm as mesmas características de T4 (não calcinadas). A amostra T5-OH, excepcionalmente, apresenta uma histerese larga, assemelhando-se ao tipo H2 que é típica de estruturas porosas complexas, com uma rede de poros interligados. A inclinação elevada no ramo da dessorção, próximo de $P/P_0 = 0,45$, assim como nas amostras derivadas de AnNano (seção 5.1), pode indicar poros parcialmente bloqueados que são esvaziados por cavitação. Isso leva a um artefato na distribuição do tamanho de poros (Fig. 5.53). As distribuições do tamanho de poros da amostras T5-Cl e -S são relativamente largas, indo de cerca de 6 a 22 nm. Já na amostra T5-P, a distribuição se alarga até 80 nm.

Fig. 5.52. Isothermas de adsorção de N_2 das amostras T5.

Fig. 5.53. Distribuição do tamanho de poros das amostras do grupo T5.

As isotermas do grupo T6 (Fig. 5.54) têm as mesmas características das amostras acidificadas do grupo T5, com exceção de T6-F. Além de apresentar a menor área superficial da série, a histerese é típica H3. Neste caso também aparece o artefato na distribuição do tamanho de poros em 3,8 nm (Fig. 5.55). As amostras derivadas do tratamento com HCl e H₂SO₄, assim como em T5, apresentam distribuições mais estreitas, centradas entre 10 e 20 nm. As derivadas da neutralização com HNO₃, H₃PO₄ e HOAc apresentaram distribuições mais largas.

Fig. 5.54. Isotermas de adsorção de N_2 das amostras T6

Fig. 5.55. Distribuição do tamanho de poros das amostras T6.

Comparando a área superficial de todas as amostras, T4, T5 e T6 (Fig. 5.56), observa-se um aumento da área superficial com a lavagem ácida, obedecendo a sequência $\text{HCl} > \text{HOAc} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HF} > \text{nenhuma lavagem}$. É interessante observar que há uma diferença importante no tratamento com H_3PO_4 , que promove a estabilização da estrutura cristalina de titanato até 700 °C, e resulta

em área superficial menor do que materiais tratados com outros ácidos. A amostra tratada com ácido acético apresentou a segunda maior área da série, apesar de ser o ácido mais fraco. Esses resultados sugerem que o contra-íon pode exercer um papel importante nas propriedades dos titanatos nanoestruturados.

Fig. 5.56. Área superficial específica das amostras tratadas com diferentes ácidos.

5.4.4. MET

Por microscopia eletrônica de transmissão da amostra T4-Cl (Fig. 5.57), foram observadas partículas com formatos diferentes: folhas, tubos e esferas. Os nanotubos apresentam comprimentos variados, mas diâmetros inferiores a 10 nm. Em sua maioria, as partículas formaram grandes aglomerados.

Fig. 5.57. Micrografias de transmissão da amostra T4-Cl, mostrando densos agregados de nanotubos e folhas parcialmente enroladas (b).

Com o tratamento térmico a 400 °C, a amostra T4-Cl passou a apresentar uma quarta morfologia de partícula, em bastante quantidade, com a formação de nanobastões curtos (Fig. 5.58). De acordo com DRX, essa amostra é composta de uma mistura de titanato com anatase, sugerindo que a transformação da estrutura cristalina é acompanhada do colapso dos nanotubos.

Fig. 5.58. Imagens de MET da amostra T4-Cl após 2h a 400 °C. A maioria das partículas são alongadas e maciças, embora algumas estruturas ocas estejam presentes (d,e).

A amostra T5-Cl consiste majoritariamente de nanotubos (Fig. 5.59. a-d), de diâmetro em torno de 10 nm e comprimentos acima de 50 nm. Os poros formados pelo interior dos nanotubos podem ser responsáveis pela distribuição BJH estar centrada próximo de 10 nm. Também estão presentes partículas com morfologia de folhas parcialmente enroladas (5.26 e, f), e estruturas alongadas não-ocas.

Fig. 5.59. Micrografias de transmissão da amostra T5-Cl.

As imagens de MET da amostra T6-Cl indicam o mesmo tipo de morfologia. Nanotubos são facilmente encontrados na amostra (Fig. 5.60. a-f), enquanto estruturas preenchidas e folhas parcialmente enroladas também podem ser observadas.

Fig. 5.60. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostras T6-Cl.

A amostra T4-P apresentou características morfológicas semelhantes à T4-Cl, com aglomerados de partículas esféricas e nanotubos, além de folhas parcialmente

enroladas (Fig. 5.61). Foram observados nanotubos com diâmetros de 5 nm.

Fig. 5.61. Imagens de MET da amostra T4-P.

A amostra T6-OAc (Fig. 5.62) apresentou partículas menos agregadas. Diversos nanotubos com mais de 50 nm de comprimento foram observados, além de algumas folhas.

Fig. 5.62. Micrografias de transmissão da amostra T6-OAc.

A amostra T5-S (Fig. 5.63) apresentou agregados de partículas alongadas, mas comprimento pequeno.

Fig. 5.63. Micrografias de transmissão da amostra T5-S.

5.4.5. Considerações finais sobre a estabilidade da fase titanato em TNS acidificadas

A acidificação de TNSs com diferentes tipos de ácido em concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ influenciou na estabilidade da fase titanato das amostras. Usando HCl como referência, os ácidos sulfúrico e nítrico levaram ao mesmo resultado de formação de anatase entre 300 e 400 °C. O uso de HF levou à formação de anatase

à temperatura ambiente. O tratamento com H_3PO_4 , por outro lado, estabilizou a fase titanato até pelo menos 600 °C. A 850 °C, observa-se a presença de fosfatos de Ti, mostrando que a lavagem posterior não elimina os derivados de ácido fosfórico, que devem ser responsáveis pela estabilização da estrutura a altas temperaturas.

A área superficial das amostras variou conforme a tendência: $\text{Cl} > \text{HOAc} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HF} > \text{nenhuma lavagem}$. A comparação não levou em conta a diferença de pH das suspensões, provocada pelos diferentes graus de ionização dos ácidos. A amostra tratada com ácido acético, resultando em suspensão de pH 3,6, apresentou resquícios de Na, formando titanatos de sódio em 850 °C. Apesar disso, essa amostra apresentou a segunda maior área superficial da série. Também foi a amostra cujas partículas apresentaram melhor dispersão, sendo observados diversos nanotubos por MET.

5.5. RESULTADOS-Ag/TNS

5.5.1. HTNS-Ag15%

Os ensaios preliminares foram realizados a partir de titanatos acidificados (H-TNS), brancos, que foram suspensos em solução aquosa de AgNO_3 . O sólido obtido apresentou coloração acinzentada. Não houve mudança de cor com o tratamento térmico a $250\text{ }^\circ\text{C}$ sob pressão reduzida, ou em fluxo de N_2 , permanecendo acinzentados. Com a calcinação à mesma temperatura, mas em presença de H_2 , o sólido se tornou preto.

5.5.1.1. Quantificação da prata adsorvida

Após a reação de HTNS com Ag^+ , o sólido foi separado por filtração, e o filtrado foi tratado com solução de NaCl para determinação semi-quantitativa de Ag^+ . Partiu-se de 15 mmol de AgNO_3 , e recuperou-se 12,4 mmol de AgCl , indicando a adsorção máxima de 2,6 mmol de Ag (ou 280 mg) em 1,5 g de HTNS de partida. Isso equivale à concentração de 18,5% em massa de Ag nas amostras obtidas nestes ensaios.

Os elementos Na, Ti e Ag foram quantificados na amostra Ag-TNS- H_2 por ICP-OES. A quantidade de Na^+ ficou abaixo do limite de detecção; Ti estava presente em $41,2 \pm 0,2\%$; e Ag em $14,8 \pm 0,4\%$ (proporções em massa), equivalente a 1,37 mmol de Ag por grama de amostra e correspondente a 0,159 mol de Ag por mol de Ti.

Li et al. (2012) determinaram a capacidade máxima de adsorção de Ag^+ por titanatos de sódio nanoestruturados como $5,06\text{ mmol.g}^{-1}$ após 60 min. Essa determinação foi feita pela quantificação de Ag nas soluções inicial e final. A

capacidade de adsorção relatada por esses pesquisadores é bastante superior à quantidade de Ag adsorvida no ensaio preliminar, embora este experimento tenha sido realizado com excesso de Ag^+ , e com tempo suficiente para a adsorção atingir o equilíbrio.

Estudos de adsorção de outros metais (Liu et al., 2014; Wang et al., 2013) mostraram que titanatos protônicos têm menor adsorção do que titanatos de sódio. Isso é explicado pelos mecanismos de adsorção, e pelo pH das suspensões de Na-TNS, que podem chegar a 12 dependendo de sua concentração. Em pH acima de 9 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2017) ocorre a precipitação de espécies de prata (óxidos e hidróxidos) que acabam interferindo na quantificação de Ag^+ na fase aquosa.

5.5.1.2. DRX

A Fig. 5.64 mostra os difratogramas de raios X das amostras do ensaio preliminar, antes e depois da reação com AgNO_3 e subsequentes tratamentos térmicos. O material de partida apresenta picos definidos em $8,9^\circ$, $24,5^\circ$ e $48,6^\circ$, além de um pico largo e pouco intenso em torno de 28° . Esse perfil é característico de titanatos com baixo teor de Na^+ , consistente com a forma de obtenção da amostra (acidificação em pH 2,5). Após a reação com AgNO_3 , o pico em $8,9^\circ$ não é mais observado; o segundo pico está deslocado para $24,8^\circ$; há dois picos largos centrados em $28,8^\circ$ e $33,4^\circ$. Com o tratamento térmico a 250°C , tanto em pressão reduzida quanto em atmosfera de N_2 , observa-se um pico em $25,3^\circ$, e um pico largo centrado em $29,7^\circ$. Quando o tratamento térmico foi realizado em presença de H_2 , ocorreu a diminuição de intensidade relativa do pico em *ca.* 30° , e novos picos em $38,1^\circ$ e $43,7^\circ$ apareceram. Em todas as amostras, desde o TNS de partida, o pico em $46,8^\circ$ se manteve igual.

Fig. 5.64. DRX das amostras do ensaio preliminar. Gráficos em barras referem-se aos padrões JCPDS de Ag^0 e Ag_2O para comparação.

Os padrões de difração de Ag^0 e dos óxidos de prata: Ag_2O , AgO , Ag_2O_3 , Ag_3O_4 e Ag_2O_2 foram comparados com os perfis das amostras modificadas com prata. O pico entre $28,8^\circ$ e $29,7^\circ$, que aparece apenas nas amostras contendo Ag, não pode ser atribuído a qualquer das reflexões dos compostos considerados. Na amostra calcinada em presença de H_2 , os picos em $38,1^\circ$ e $43,8^\circ$ são relativos às reflexões dos planos (111) e (200), respectivamente, de Ag^0 (cúbico).

O desaparecimento do pico em torno de 10° com a inserção de Ag foi

observado por Wang et al. (2005), Toledo-Antônio et al. (2009) e Yang et al. (2013). Foi sugerido que a incorporação de Ag^+ na região interlamelar provoca desordem no empilhamento da estrutura lamelar do titanato (Toledo-Antonio et al., 2009), e a forte interação $\text{Ag} - \text{O}$ desestabiliza a estrutura (Yang et al., 2013).

Já o aparecimento de um pico largo entre cerca de 28° e 35° foi atribuído por Wang et al. (2005) e Toledo-Antonio et al. (2009) como resultado da troca iônica dos cátions interlamelares por Ag^+ . De fato, o pico em torno de 28° presente em titanatos de Na^+ diminui de intensidade e desloca-se para a direita com a substituição do metal por íons H^+ , como visto na seção 5.2. Atribui-se a distorção da estrutura à presença de Ag^+ , com maior interação com O do que Na^+ , provocando alargamento e deslocamento desse pico (foi observado o deslocamento para cerca de 30°). Na amostra tratada com H_2 , em que houve redução de Ag^+ para Ag^0 , a intensidade relativa desse pico é menor se comparado com o pico em $24,5^\circ$ da mesma amostra. Pode-se especular que, durante o processo de redução, os íons Ag^+ interlamelares são parcialmente deslocados para a superfície.

O pico atribuído à reflexão de planos puramente do esqueleto de octaedros de TiO_6 , em $48,6^\circ$ não é alterado, indicando que essas estruturas não são modificadas pela presença da prata, nem pela redução com H_2 . Há um deslocamento do pico em $24,5^\circ$ para $25,2^\circ$ nas amostras calcinadas, que é decorrente de desidratação (seção 5.3).

5.5.1.3. Área superficial e estrutura porosa

Os valores área superficial das amostras do ensaio preliminar estão na Tabela 5.8. A área superficial das amostras Ag-HTNS calcinadas é menor do que do titanato de partida embora não dependa do gás usado durante a calcinação. Uma porção de HTNS calcinada a 250°C em pressão reduzida não apresentou uma diminuição

significativa da a área superficial. Portanto, a diminuição na área pode ser atribuída à adsorção de Ag nos poros da matriz de titanato.

Tabela 5.8. Área superficial, determinada por BET, das amostras do ensaio preliminar.

Amostra	HTNS	Ag-HTNS (N ₂)	Ag-HTNS (P red)	Ag-HTNS (H ₂)	HTNS (250 °C)
AS (m ² .g ⁻¹)	261	194	191	183	242

As isotermas de adsorção de N₂ e a distribuição do tamanho de poros das amostras estão na Fig. 5.65. Apesar da diferença de área superficial, todas amostras apresentaram o mesmo formato das isotermas. A histerese formada entre as pressões relativas 0,4 e 0,9 tem característica do tipo H3, não formando um platô em altas pressões. O tipo H3 é típico de mesoporos com formato de fenda. As distribuições do tamanho de poros apresentam um pico em 3,8 nm, que pode ser atribuído ao artefato causado pelo fenômeno TSE.

Fig. 5.65. Isotermas de adsorção de N_2 (a, c, e, g) e distribuição BJH do tamanho de poros (b, d, f, h) das amostras obtidas no ensaio preliminar.

5.5.1.4. MET

A Fig. 5.66 mostra imagens de MET da amostra HTNS. O material aparenta ser composto por densos agregados de partículas que sugerem ser nanotubos curtos e folhas parcialmente enroladas.

Fig. 5.66. MET da amostra HTNS, precursora do experimento preliminar.

A morfologia das partículas de titanato se manteve após adição de prata (Fig. 5.67). Junto aos aglomerados de nanotubos, estão presentes partículas esferoides de tamanho entre 10 e 30 nm. Essas partículas são cristalinas, com distância interplanar de 2,36 Å, consistente com a distância entre os planos (100) de Ag^0 (2,359 Å). EDS mostrou que a prata se concentra nessas partículas (região c), sendo pouco detectada nas regiões mais distantes delas (regiões a e b).

Fig. 5.67. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra Ag-HTNS (não calcinada), e resultados de EDS das regiões indicadas.

Já a amostra calcinada a 250 °C na presença do gás redutor H_2 consiste de agregados de nanotubos decorados com nanopartículas esféricas com tamanho em

torno de 5 nm (Fig. 5.68). Essa foi a única amostra em que foram observados os picos de Ag^0 por DRX, o que sugere que as partículas esféricas são formadas por Ag^0 proveniente da redução do Ag^+ adsorvido. A distância medida entre os planos cristalinos dessas partículas foi de 2,45 Å. Em nenhuma das amostras – Ag-HTNS ou Ag-HTNS- H_2 – foram observadas nanopartículas de Ag isoladas, estando sempre suportadas na matriz de titanato.

Fig. 5.68 Imagens de MET da amostra AgTNS – H₂.

5.5.2. TNS-Ag3%

Neste experimento, usou-se uma solução diluída de AgNO₃, acidificada com HNO₃ até pH 5. Partiu-se de titanato não acidificado, de forma que o pH da solução de Ag⁺ subiu para 7,5 após a suspensão da amostra TNS.

Diferentemente do ensaio preliminar, feito com excesso de Ag⁺, o sólido obtido neste experimento permaneceu branco como o material de partida. A exposição de parte da suspensão com radiação UV tornou a amostra cinza-azulada, ao passo que o tratamento térmico em fluxo de H₂, tanto a 150 °C quanto a 250 °C, tornou os pós preto-azulados.

5.5.2.1. Análise por ICP-OES

A Tabela 5.9 mostra os resultados da análise de ICP-OES da amostra depois da reação em AgNO₃. O teor de sódio foi de 7,5%, um valor alto quando comparado ao ensaio preliminar; e a quantidade de prata adsorvida pelo titanato foi de 3,3% em massa, equivalente a 0,31 mmol de Ag por grama de material.

Tabela 5.9. Porcentagens em massa de Ag, Na e Ti na amostra AgTNS-250-H₂, e as correspondentes frações molares Ag/Ti e Na/Ti.

% Ag	% Na	% Ti	Ag/Ti (mol)	Na/Ti (mol)
3,3 ± 0,4	7,5 ± 0,1	47,2 ± 1,7	0,03	0,33

5.5.2.2. DRX

Os difratogramas de raios X são apresentados na Fig. 5.69. A amostra de partida apresenta perfil típico de titanato de sódio, com picos bem definidos em 10,0°, 24,4°, 28,3° e 48,5°. A inserção de prata nessa quantidade não alterou a estrutura cristalina, já que os picos são os mesmos nas amostras modificadas (com exceção do aparecimento de um pico em 18,0°, conforme discutido nas sessões anteriores. Devido ao alto teor de Na⁺, o tratamento térmico não causou a desidratação e consequente mudança nos picos em 10° e 28°, como aconteceu no experimento preliminar. Picos largos das reflexões (111) e (200) da prata metálica estão presentes no difratograma da amostra calcinada a 250 °C em H₂, mas não na amostra tratada em 150 °C. Também não há picos de Ag⁰ no material irradiado com UV.

Fig. 5.69. Difratogramas de raios X de TNS e das amostras derivadas da modificação com ca. 3% (massa) de Ag.

5.5.2.3. Área superficial e estrutura porosa

Os resultados de adsorção de N_2 estão na Fig. 5.70. O TNS de partida e o derivado AgTNS- H_2 têm isotermas do mesmo tipo, com histerese mista entre H1 e H3 (mesoporos com formatos cilíndrico e de fenda). A área superficial praticamente não se alterou, sendo $215 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $190 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. As distribuições do

tamanho de poros de ambas amostras as apresentam o artefato TSE em 3,8 nm, e a maior parte de seus poros estão entre 5 e 10 nm.

Fig. 5.70. Isotermas de adsorção de N_2 e distribuição do tamanho de poros das amostras TNS1 e TNS1-Ag3%-250 °C

5.5.2.4. DRS

Os espectros de refletância difusa estão na Fig 5.71. A amostra AgTNS (seca) tem o mesmo espectro do material de partida (TNS1), sem absorção de luz em todo espectro visível. A amostra irradiada com UV tem uma queda na reflexão na região do violeta, que deve ser responsável pela cor do sólido. As amostras calcinadas em H_2 , que são pretas, têm baixa reflexão em quase todo espectro visível, mas têm uma banda larga de reflexão entre 400 e 600 nm.

Fig.5.71 Espectros de refletância difusão na região UV-Visível das amostras derivadas da reação com AgNO_3 .

Os valores de *band gap* estimados pela borda de absorção determinada através da função Kubelka-Munk, $F(R)$, (Fig 5.72) estão na Tabela 5.10. As amostras tratadas com H_2 têm o *band gap* deslocado para a região do UV próximo, alcançando a ordem de 3,06 eV para a amostra calcinada a 250 °C. O material tratado com radiação UV também tem um red shift na borda de absorção, com seu *band gap* estimado em 3,35 eV. Há uma segunda transição com energia correspondente a 3,08 eV.

Fig. 5.72. Função Kubelka-Munk e extrapolação da reta tangente à borda de absorção para estimativa do *bandgap*.

Tabela 5.10. Valores estimados da energia do *band gap* das amostras TNS e TNS-Ag3%.

	TNS	AgTNS	AgTNS-UV	AgTNS-H ₂ (150 °C)	AgTNS-H ₂ (250 °C)
E _g (eV)	3,48	3,48	3,35/3,08	3,20	3,06

5.5.2.5. MET

A Fig. 5.73 mostra as imagens de MET do TNS1 de partida. O material consiste de densos aglomerados de partículas com estrutura lamelar. A distância entre as lamelas está entre 6,3 e 6,7 Å. Em algumas regiões é possível distinguir a morfologia tubular de algumas partículas, mas a densidade dos agregados torna muito difícil a caracterização morfológica.

Fig. 5.73. Micrografias de transmissão das amostras TNS1.

A amostra AgTNS-H₂-250 °C também é formada por densos agregados de partículas (Fig. 5.74). Nesse material, além da estrutura lamelar, também estão presentes nanopartículas de tamanhos variando de 4 a 20 nm. Espectros de EDS feitos sobre uma partícula de cerca de 20 nm (a) e em regiões onde só foram observadas partículas da matriz (b) mostraram que a prata está concentrada nas partículas esféricas. Elas estão depositadas na matriz de titanato e são cristalinas. A

distância interplanar medida pelo contraste dos planos cristalinos na imagem foi de 2,6 Å.

Fig. 5.74. Imagens de MET da amostra TNS1-Ag3%- H₂-250 °C.

Já a amostra irradiada com luz UV (TNS1-Ag3%-UV, Fig. 5.75) apresentou uma mistura de agregados de nanotubos e folhas parcialmente enroladas com partículas esféricas depositadas sobre eles. Grande quantidade de partículas

esféricas também foi encontrada isolada, fora da matriz de titanato. Essas partículas têm tamanhos variando entre 1,5 nm e 3,5 nm e apresentam cristalinidade. EDS de uma região apenas de nanopartículas esféricas não detectou a presença de titânio, enquanto regiões com os agregados de TNS apresentaram Ag e Ti. Também foi detectado enxofre em ambas regiões. Enquanto Cu, C e pequenas porções de Si fazem parte da constituição do porta-amostra, S não foi detectado em nenhuma outra amostra desse estudo. É possível que tenha ocorrido a absorção de enxofre, sugerindo a formação de Ag_2S .

Fig. 5.75. Micrografias de transmissão da amostra AgTNS-UV, EDS de regiões selecionadas e distribuição do tamanho de partículas.

5.5.3. TNS com baixo teor de Ag

As amostras TNS2 dopadas com Ag sem tratamentos (térmicos ou químicos) posteriores são brancas. O tratamento a 250 °C em H₂ tornou as amostras cinzas. A reação com BH₄⁻ provou várias mudanças de cor. Ao adicionar a suspensão de TNS em solução de BH₄⁻ (ou vice-versa), notou-se a imediata coloração da suspensão de branco para o marrom. Ao filtrar essa suspensão, fica evidente que a cor se deve ao sólido, que é amarronzado. No entanto, após secagem do sólido a 60 °C, sua cor passa a um amarelo bem claro, quase imperceptível.

5.5.3.1. ICP-OES

A análise elementar de Ag, Na e Ti foi feita para as amostras de partida e para o material com quantidade nominal de 1% (massa) de Ag (Tabela 5.11). Diferente do esperado, a quantidade de prata nas amostras não passa de 0,05% em massa. O motivo para a baixa adsorção de Ag pelas amostras pode ser desde o preparo da solução de AgNO₃ usada, como a baixa concentração de Ag⁺ na suspensão de TNS.

Tabela 5.11. Quantificação de Ag, Na e Ti (em massa) determinados por ICP-OES.

Amostra	Ag%	Na%	Ti%
TNS2 (partida)	-	7,52 ± 0,01	41,7 ± 1,9
Ag1%-H ₂	0,052 ± 0,003	6,4 ± 0,4	44,0 ± 1,0
Ag1%-BH ₄	0,045 ± 0,009	5,8 ± 0,5	42,2 ± 3,7

5.5.3.2. DRX

Os difratogramas de raios X das amostras dopadas com Ag em diferentes condições estão na Fig. 5.76, junto com o perfil de difração do TNS de partida. Este apresenta perfil característico da fase titanato de sódio, com os picos, em ordem de

intensidade: em aproximadamente $10,0^\circ$, $28,3^\circ$, $48,5^\circ$ e $24,4^\circ$, além de picos largos e pouco intensos em $20,0^\circ$, $33,58^\circ$, $38,9^\circ$ e $62,1^\circ$. As amostras derivadas do tratamento com Ag apresentam o mesmo perfil de DRX. Apenas o material Ag1% (meio ácido) tem um deslocamento do primeiro pico para $10,5^\circ$ e redução da intensidade do pico em $28,5^\circ$, provavelmente devido à reação ter sido feita em meio ácido (maior teor de H^+ interlamelar), seguida de desidratação causada pela calcinação a $250^\circ C$

Fig. 5.76. DRX das amostras com baixo teor de Ag, e o do material TNS de partida.

5.5.3.3. Área superficial e estrutura porosa

A Fig. 5.77 mostra as isotermas de adsorção de N_2 , a distribuição do tamanho de poros e os valores de área superficial das amostras deste grupo.

Fig. 5.77. Isotermas de adsorção de N_2 e distribuição do tamanho de poros; Área superficial das amostras.

Assim como o material de partida, as isotermas apresentam histerese tipo H1/H3 entre 0,4 e 0,8. Devido à dessorção acentuada à pressão crítica, as distribuições do tamanho de poros têm um pico 3,8, resultado do efeito TSE. Os

poros têm tamanho entre 5 e 10 nm. A área superficial das amostras calcinadas é um pouco inferior ao do TNS de partida (144 e 155 m².g⁻¹, respectivamente). As amostras tratadas com borohidreto, apesar de não terem sido calcinadas, tiveram uma redução significativa no valor da área (120 e 131 m².g⁻¹ para Ag1% e Ag0,5%, respectivamente).

5.5.3.4. DRS

Os espectros de refletância difusa e de absorção estão apresentados na Fig. 5.78. O tratamento térmico em presença de H₂ provocou: absorção de radiação em todo espectro visível; presença de uma banda larga em torno de 500 nm, atribuída à ressonância de plasmon de superfície de nanopartículas de Ag⁰; e redução do *bandgap* na amostra TNS2-Ag1%. As amostras tratadas com borohidreto apresentaram propriedades óticas semelhantes às do titanato não modificado, sem indicação da formação de prata metálica.

A curva de refletância da amostra TNS2-Ag0,5%-BH₄ apresentou uma inflexão na borda de adsorção. A partir da função Kubelka-Munk, foi possível estimar a energia de duas transições eletrônicas, assim como na amostra TNS-Ag3%-UV.

Fig. 5.78. Espectros de DRS e espectros de absorção das amostras TNS2, e suas derivadas com baixo teor de Ag.

5.5.3.5. MET

A Fig. 5.79 mostra as imagens de MET da amostra TNS2 de partida. É constituída de agregados densos partículas com estrutura lamelar, formando folhas e nanotubos.

Fig. 5.79. Micrografias de transmissão da amostra TNS de partida.

A Fig. 5.80 mostra as imagens de MET da amostra TNS2-Ag1%-H₂. São observados os mesmos agregados de nanofolhas e nanotubos do precursor, mas com a presença de nanopartículas esféricas (até 4 nm) distribuídas por toda

amostra, sempre suportadas na matriz de titanato. Os mesmos tipos de estrutura estão presentes na amostra tratada com borohidreto (Fig. 5.81). As nanopartículas esféricas são cristalinas, com espaço interplanar de 2,6 Å.

Fig. 5.80. Imagens de MET da amostra TNS2-Ag1%-H₂.

Fig. 5.81. Micrografias de transmissão da amostra TNS2-Ag1%-BH₄.

A Fig. 5.82 mostra as imagens de MET da amostra TNS2-Ag0,5%-H₂. As nanopartículas esféricas são menos frequentes do que nas amostras com TNS2-Ag1%, condizente com o menor teor de Ag usado. A amostra TNS2-Ag0,5%-BH₄ (Fig. 5.83) também apresenta nanopartículas esféricas sobre agregados de nanofolhas/nanotubos, embora também tenham sido observadas partículas de maior tamanho, entre 10 e 20 nm.

Fig. 5.82. Imagens de MET da amostra TNS2-Ag0,5%-H₂.

Fig. 5.83. Imagens de MET da amostra TNS2-Ag0,5%-BH₄.

5.5.4. Considerações finais sobre TNSs modificadas com Ag

Nanopartículas cristalinas de 3 a 5 nm contendo Ag foram depositadas em TNS pela suspensão do sólido em solução de AgNO₃. Diferentes quantidades de Ag levaram a distintos efeitos sobre a estrutura, a área superficial e a interação dos materiais com a luz. Não foi possível determinar se os íons Ag⁺ foram adsorvidos na superfície das TNS, ou se ocorreu troca iônica com os cátions interlamelares (Na⁺ ou H⁺). A amostra contendo cerca de 14% de Ag (0,159 mol Ag/mol de Ti) apresentou cor cinza após a secagem a 60 °C, e perfil de DRX indicando a presença de Ag⁺ na

estrutura dos titanatos. Além disso, a presença de prata foi responsável pela diminuição da área superficial nas amostras calcinadas a 250 °C. O tratamento térmico em presença de H₂ provocou a mudança de cor da amostra para preto, e levou à formação de Ag metálica que pôde ser identificada por DRX.

A amostra contendo 3% de Ag (0,03 mol Ag/mol Ti) apresentou cor branca após a reação com AgNO₃, mudando de cor apenas após a etapa de redução. A irradiação da suspensão com luz UV tornou a amostra cinza-azulado. O espectro de absorção mostrou duas bandas de absorção, com transições estimadas em 3,35 e 3,08 eV. Esse comportamento ótico se deve à formação de nanopartículas de ca. 2,5 nm não depositadas na matriz de titanato. O processo de redução em presença de H₂ levou à mudança de cor para preto e redução do bandgap dependendo da temperatura (3,20 eV a 150 °C e 3,06 eV a 250 °C). A 250 °C, a formação de Ag metálica foi confirmada por DRX. A adsorção de 3% de Ag não afetou a área superficial.

Quando dopadas com Ag, as amostras de TNS mudaram de cor para cinza após o tratamento com H₂ a 250 °C, havendo redução do *bandgap* para 3,16 eV quando a concentração de Ag foi igual a 0,05% em massa. As amostras calcinadas com H₂ também apresentaram uma banda de absorção em torno de 500 nm, atribuída ao efeito de ressonância de plasmon de superfície de nanopartículas de Ag. O tratamento com BH₄⁻ não reduziu Ag⁺ de maneira permanente, havendo mudança na cor da amostra antes e depois da secagem do pó.

5.6. COMENTÁRIOS SOBRE AS CONDIÇÕES DE SÍNTESE

Neste trabalho foram usadas diversas condições de síntese. Embora não tenha sido feito um estudo sistemático da variação dessas condições, a morfologia de partícula dos materiais obtidos foi praticamente constante. Densos agregados de estruturas lamelares foram o componente majoritário observado em todas as amostras durante as sessões de microscopia. Ao mesmo tempo, nanofolhas, nanofolhas parcialmente enroladas e nanotubos foram observados nas regiões menos densas. Essas folhas e tubos apresentaram franjas de rede oblíquas à direção das lamelas, assim como descrito na revisão da literatura (Capítulo 3).

A área superficial das amostras foi fortemente dependente das condições de lavagem dos sólidos após a reação hidrotérmica. Nesta etapa, o controle do pH de equilíbrio das suspensões não é suficiente para garantir que a extensão de remoção de Na seja a mesma, levando a diferentes resultados de quantificação de Na entre os pesquisadores (ver seção 5.2.1). Também foi observado que a temperatura de secagem das amostras acidificadas pode provocar mudanças estruturais irreversíveis.

Dada a sensibilidade química e térmica das nanoestruturas de titanato produzidas, a variação de temperatura entre 130 e 140 °C; da duração da dispersão do precursor na solução de NaOH; do preenchimento da autoclave; e da velocidade de seu resfriamento após a reação não foi significativa para a obtenção de diferentes formatos de partícula, nem provocou alteração significativa na área superficial das amostras (Tabela 5.12). Uma vez formadas as nanoestruturas de titanato, sua estrutura cristalina e suas propriedades texturais parecem ser muito mais dependentes das condições de pós-tratamento do que das próprias condições de síntese.

Tabela 5.12. Comparação do efeito de condições de síntese na área superficial específica das amostras.

Efeito da agitação magnética			
	pH 9	pH 2	pH 1,5
T1 (2h)	155 m ² .g ⁻¹	205 m ² .g ⁻¹	368 m ² .g ⁻¹
T2 (70h)	158 m ² .g ⁻¹	263 m ² .g ⁻¹	381 m ² .g ⁻¹
Efeito do banho de ultrassom		Efeito da variação de temperatura	
T2 (5 min)	381 m ² .g ⁻¹ (pH 1,5)	T4 (140 °C)	418 m ² .g ⁻¹ (pH 1)
T6 (60 min)	392 m ² .g ⁻¹ (pH)	T5 (130 °C)	366 m ² .g ⁻¹ (pH3)
Efeito da velocidade de resfriamento da autoclave			
	pH 9	pH 2	
T1 (rápido)	155 m ² .g ⁻¹	205 m ² .g ⁻¹	
T3 (lento)	162 m ² .g ⁻¹	216 m ² .g ⁻¹	

Se assumimos que a área superficial é dependente principalmente do tratamento ácido de lavagem das amostras, e que esse processo é difícil de ser reproduzido, o uso desse parâmetro como sonda para determinação das condições ótimas de síntese de nanotubos (como em Bavykin et al. (2004), Tsai e Teng (2004) e Kochkar et al. (2009)) deve ser feito com cautela. Esses trabalhos propuseram um conjunto de condições que levou aos maiores valores de área superficial, e que, portanto, seriam ideais para a síntese de nanotubos.

A tentativa de reprodução dessas condições de síntese não levou à formação extensiva de nanotubos neste trabalho. É possível que cada sistema em particular (por exemplo, formato do reator) tenha condições ótimas específicas para o controle da morfologia; ou a descrição nem sempre minuciosa do procedimento experimental não tenha permitido a reprodução exata dos experimentos; ou ainda a forma de preparação das amostras para obtenção de imagens não tenha sido favorável para a observação das nanoestruturas.

Além disso, é de se esperar que nanofolhas tenham área superficial superior a nanotubos; e área superficial da amostra depende não só da morfologia das partículas primárias, mas também do seu grau de agregação e densidade esquelética. Se as nanopartículas como obtidas do tratamento hidrotérmico possuem grande quantidade de hidroxilas de superfície, como seria de se esperar dado o alto pH da suspensão, essas partículas devem ter alta tendência de agregação. Com o tratamento ácido, parte das hidroxilas pode ser removida, permitindo que as partículas se separem, além de remover os íons Na^+ reduzindo a densidade esquelética. Esses dois fatores em conjunto promovem o aumento da área superficial e do volume de poros, independente se as partículas sejam nanotubos, nanofolhas ou uma mistura dos dois formatos.

6. CONCLUSÕES

Nanoestruturas de titanato foram produzidas pelo método hidrotérmico de Kasuga sob condições de síntese variadas. Utilizando como precursor anatase nanocristalina, observou-se que a reação hidrotérmica leva à formação de nanofolhas que se enrolam, formando nanotubos em densos agregados.

Os materiais como obtidos apresentam alto teor de sódio, que foi removido por lavagem com água e/ou por tratamento ácido. Quando mais intenso é o tratamento, menor a quantidade Na^+ e maior é a área superficial das amostras. Em geral, amostras tratadas em pH acima de 2 apresentaram isotermas de adsorção de N_2 com histerese mista entre tipo H1/H3, indicando a presença de poros cilíndricos e com formato de fenda. As isotermas de dessorção de N_2 dessas amostras mostraram que ocorreu a dessorção abrupta de gás à pressão relativa de 0,45, indicando a evaporação por cavitação devido à presença de uma rede de poros interconectados. Esse fenômeno, conhecido como *tensile strength effect*, gera um artefato na distribuição do tamanho de poros, com um pico em $d = 3,8$ nm. Em todos os casos, a distribuição de poros foi estreita, e diversas amostras apresentaram também um pico em torno de 10 nm de diâmetro.

Com tratamento em pH 2, as amostras tiveram quantidades desprezíveis de Na. Além do aumento da área superficial, foram observadas diminuição da cristalinidade e aumento na distância interlamelar com a redução do pH de tratamento entre 9 e 2, devido à troca de Na^+ por H_3O^+ na região interlamelar. O *bandgap* das amostras se aproximou da região visível do espectro eletromagnético com o tratamento ácido. As amostras tratadas em pH 1,5, embora com mesmo teor de Na das amostras de pH 2 (≈ 0), apresentaram o mesmo *bandgap*, mas ainda maior distância interlamelar e menor cristalinidade do que as amostras em pH 2. A

área superficial também aumentou nessa faixa de pH, acompanhada de uma mudança do tipo das isotermas.

As amostras tratadas em pH abaixo de 2, com os ácidos clorídrico, fosfórico, nítrico ou sulfúrico, e a amostra tratada com ácido acético em pH 3,6 apresentaram isotermas de adsorção de N₂ com histerese tipo H1, indicando a prevalência de mesoporos cilíndricos. A distribuição do tamanho de poros, nesses casos, foi mais larga e centrada entre 10 e 20 nm.

A base conjugada do ácido usado na neutralização pode ter o efeito de estabilizar a fase titanato, que em geral se transforma em anatase entre 300 e 400 °C. As amostras tratadas com H₃PO₄ só apresentaram o polimorfo anatase acima de 600 °C. Em contrapartida, apresentaram menor área superficial. A presença de grupos fosfato foi confirmada por FTIR em amostra seca a 60 °C, e pela formação de fosfatos de titânio a 850 °C.

As amostras protônicas sofrem um processo de desidratação irreversível à baixa temperatura (150 °C). Essa desidratação não levou à formação de anatase, apenas contração do espaço interlamelar. Também provocou a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura. Essas vacâncias são responsáveis pela absorção de luz na região visível do espectro eletromagnético, causando também a diminuição do *bandgap*.

Também foram produzidas amostras de titanatos nanoestruturados modificadas com prata. Ag foi inserida nos materiais pela suspensão de TNSs em soluções de AgNO₃ de diferentes concentrações. Como resultado, foram produzidas amostras com 14% de Ag, 3% além de amostras com menos de 0,05% de Ag. Em todos os casos, nanopartículas cristalinas, de 3 a 5 nm, contendo Ag foram depositadas na superfície dos titanatos.

As amostras com alto teor de prata apresentaram coloração cinza após secagem a 60 °C, e preta após calcinadas a 250 °C em presença de H₂. Esse tratamento térmico reduziu Ag⁺ a Ag⁰, ao menos parcialmente. As amostras com 3% de Ag reduzidas com H₂ também apresentaram cor preta, além de diminuição do *bandgap* com relação à matriz de titanato. A irradiação com UV promoveu a formação de nanopartículas de Ag de cerca de 2,5 nm fora da matriz de titanato.

O tratamento com H₂ das amostras dopadas com Ag levou à diminuição do *bandgap* e à presença de uma banda de absorção em torno de 500 nm, atribuída à ressonância de plasmon de superfície (SPR) de nanopartículas de Ag. Tentou-se promover a redução de Ag⁺ com borohidreto, mas nesses casos não foi observada a banda de SPR.

Esses resultados mostram que o tratamento térmico brando a 250 °C em presença de H₂ reduz o Ag⁺ adsorvido nas nanoestruturas de titanato em Ag⁰. Em nenhum dos casos foi observada diferença significativa na morfologia das partículas da matriz de titanato, sendo possível obter Ag⁰/TNS preservando a estrutura da TNS de partida.

7. PERSPECTIVAS

As evidências de formação de vacâncias de O com a desidratação à baixa temperatura sugerem que esses materiais podem ser usados em fotocatalise heterogênea com ativação por corante na região visível do espectro eletromagnético. Estudos de atividade fotocatalítica das TNSs já estão sendo conduzidos.

Os resultados mostraram a importância do teor de Ag na determinação das propriedades de amostras de TNS modificadas. A construção de isothermas de adsorção de Ag^+ , levando em consideração a composição dos titanatos e o pH do meio, deve contribuir para que se possa controlar a quantidade de Ag nos materiais obtidos pela suspensão de TNS em solução de AgNO_3 .

As técnicas de caracterização utilizadas nem sempre foram capazes de determinar o estado de oxidação da prata nas amostras de TNS modificadas. Um estudo de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) pode contribuir nessa caracterização, permitindo melhor adequação dos processos de redução.

As amostras dopadas com Ag^0 apresentaram absorção na região visível do espectro eletromagnético. Assim, é de interesse o estudo de aplicações em fotocatalise heterogênea utilizando radiação visível.

A obtenção, caracterização e aplicação de TNS modificados com outros metais empregando a troca iônica como método de inserção dos metais é também um estudo em perspectiva.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdullah M, Kamarudin SK. Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview. *Renew Sustain Energy Rev.* 2017;76(February 2016):212–25.

Alguacil FJ, Lopez FA, Garcia-Diaz I. Extracting metals from aqueous solutions using Ti-based nanostructures: a review. *Desalin Water Treat.* 2015;3994(April):1–13.

Barrocas B, Nunes CD, Carvalho ML, Monteiro OC. Titanate nanotubes sensitized with silver nanoparticles: Synthesis, characterization and in-situ pollutants photodegradation. *Appl Surf Sci.* 2016;385:18–27.

Bavykin D V., Parmon VN, Lapkin AA, Walsh FC. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO_2 nanotubes. *J Mater Chem.* 2004;14:3370–7.

Bavykin D V., Gordeev SN, Moskalenko A V., Lapkin AA, Walsh FC. Apparent two-dimensional behavior of TiO_2 nanotubes revealed by light absorption and luminescence. *J Phys Chem B.* 2005;109(18):8565–9.

Bavykin D V., Friedrich JM, Walsh FC. Protonated Titanates and TiO_2 Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv Mater.* 2006 Nov 3;18(21):2807–24.

Bavykin D V., Walsh FC. *Titanate and Titania Nanotubes.* Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2009.

Bavykin D V., Kulak AN, Walsh FC. Metastable nature of titanate nanotubes in an alkaline environment. *Cryst Growth Des.* 2010;10(10):4421–7.

Bo A, Zhan H, Bell J, Zhu H, Gu Y. Mechanical bending properties of sodium titanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) nanowires. *RSC Adv.* 2014;4(100):56970–6.

Bouaziz R. E Mayer M., The binary sodium oxide-titanium dioxide. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. C*, 1971, 272, 1874–1877

Buhro WE, Colvin VL. Shape matters. *Nature.* 2003;2(March):3–4.

Camposeco R, Castillo S, Mejia-Centeno I, Navarrete J, Gómez R. Effect of the Ti/Na molar ratio on the acidity and the structure of TiO_2 nanostructures: Nanotubes, nanofibers and nanowires. *Mater Charact.* 2014;90:113–20.

Camposeco R, Castillo S, Mejia-Centeno I, Navarrete J, Rodríguez-González V. Behavior of Lewis and Brönsted surface acidity featured by Ag, Au, Ce, La, Fe, Mn, Pd, Pt, V and W decorated on protonated titanate nanotubes. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016;236:235–43.

- Cesano F, Bertarione S, Uddin MJ, Agostini G, Scarano D, Zecchina A. Designing TiO₂ Based Nanostructures by Control of Surface Morphology of Pure and Silver Loaded Titanate Nanotubes. *J Phys Chem C*. 2010;114:169–78.
- Chen Q, Du GH, Zhang S, Peng LM. The structure of trititanate nanotubes. *Acta Crystallogr*. 2002;B58:587–93. a
- Chen Q, Zhou W, Du GH, Peng LM. Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment. *Adv Mater*. 2002 Sep 3;14(17):2000–3. b
- Chen Q, Peng LM. Structure and applications of titanate and related nanostructures. *Int J Nanotechnol*. 2007;4(1/2):44.
- Chen Q, Sun X, Liu A, Zhang Q, Cao G, Zhou X. Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using TiO₂ nanotubes aggregates produced by hydrothermal synthesis. *Int J Mod Phys B*. 2015;29(25n26):1542050.
- Chen YF, Lee CY, Yeng MY, Chiu HT. Preparing titanium oxide with various morphologies. *Mater Chem Phys*. 2003 Jul;81(1):39–44.
- Cortés-Jácome MA, Ferrat-Torres G, Ortiz LFF, Angeles-Chávez C, López-Salinas E, Escobar J, et al. In situ thermo-Raman study of titanium oxide nanotubes. *Catal Today*. 2007;126(1–2):248–55.
- Dawson G, Chen W, Zhang T, Chen Z, Cheng X. A study on the effect of starting material phase on the production of trititanate nanotubes. *Solid State Sci*. 2010 Dec;12(12):2170–6.
- Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surf Sci Rep*. 2003;48(5):53–229.
- Dong P, Liu B, Wang Y, Guo L, Huang Y, Yin S. A Study on the H₂Ti₃O₇ Sheet-Like Products During the Formation Process of Titanate Nanotubes. *J Electrochem Soc*. 2011 ;158(9):K183.
- Du GH, Chen Q, Che RC, Yuan ZY, Peng LM. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes. *Appl Phys Lett*. 2001;79(22):3702–4.
- Ewing FJ. The Crystal Structure of Lepidocrocite. *J Chem Phys*. 1935;3:420–4.
- Fattakhova-rohl D, Zaleska A, Bein T. Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chem Rev*. 2014;114(19):9487–558.
- Ferreira OP, Alves OL. Unveiling the Structure and Composition of Titanium Oxide Nanotubes through Ion Exchange Chemical Reactions and Thermal Decomposition Processes. *J Braz Chem Soc*. 2006;17(2):393–402.
- Filipowicz B, Pruszyński M, Krajewski S, Bilewicz A. Adsorption of ¹³⁷Cs on titanate nanostructures. *J Radioanal Nucl Chem*. 2014 Jun 22;301(3):889–95.

Gao T, Fjellvåg H, Norby P. Crystal structures of titanate nanotubes: a Raman scattering study. *Inorg Chem*. 2009 Feb 16;48(4):1423–32.

Gao Y, Fang P, Liu Z, Chen F, Liu Y, Wang D, et al. A facile one-pot synthesis of layered protonated titanate nanosheets loaded with silver nanoparticles with enhanced visible-light photocatalytic performance. *Chem - An Asian J*. 2013;8(1):204–11.

Ge M, Cao C, Huang J, Li S, Chen Z, ZHANG KQ, et al. A Review of One-dimensional TiO₂ Nanostructured Materials for Environmental and Energy Applications. *J Mater Chem A*. 2016;4:6772–801. a

Ge M, Li Q, Cao C, Huang J, Li S, Zhang S, et al. One-dimensional TiO₂ Nanotube Photocatalysts for Solar Water Splitting. *Adv Sci*. 2016;1600152. b

Grandcolas M, Ye J, Hanagata N. Combination of photocatalytic and antibacterial effects of silver oxide loaded on titania nanotubes. *Mater Lett*. 2011;65(2):236–9.

Groen JC, Peffer LAA, Pérez-Ramírez J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous Mesoporous Mater*. 2003;60(1–3):1–17.

Grover IS, Singh S, Pal B. Photodegradation of imidacloprid insecticide by ag-deposited titanate nanotubes: A study of intermediates and their reaction pathways. *J Agric Food Chem*. 2014;62(52):12497–503.

Guo G, Yu B, Yu P, Chen X. Synthesis and photocatalytic applications of Ag/TiO₂-nanotubes. *Talanta*. 2009;79(3):570–5.

Horva E, Kukovecz Á, Kónya Z, Kiricsi I. Hydrothermal Conversion of Self-Assembled Titanate Nanotubes into Nanowires in a Revolving Autoclave. *Chem Mater*. 2007;19(4):927–31.

Hua S, Yu X, Li F, Duan J, Ji H, Liu W. Hydrogen titanate nanosheets with both adsorptive and photocatalytic properties used for organic dyes removal. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2017;516:211–8.

Huang J, Cao YG, Huang Q, He H, Liu Y, Guo W, et al. High-temperature formation of titanate nanotubes and the transformation mechanism of nanotubes into nanowires. *Cryst Growth Des*. 2009;9(8):3632–7.

Huang J, Cao YG, Wang M, Huang C, Deng Z, Tong H, et al. Tailoring of Low-Dimensional Titanate Nanostructures. *J Phys Chem C*. 2010 Sep 9;114(35):14748–54.

Huang J, Cao YG, Deng Z, Tong H. Formation of titanate nanostructures under different NaOH concentration and their application in wastewater treatment. *J Solid State Chem*. 2011 Mar;184(3):712–9.

Huang J, Cao YG, Liu Z, Deng Z, Tang F, Wang W. Efficient removal of heavy metal ions from water system by titanate nanoflowers. *Chem Eng J*. 2012;180:75–80.

Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon. *Lett To Nat*. 1991;354 (novembro): 737–40.

Izawa H, Kikkawa S, Koizumi M. Ion Exchange and Dehydration of layered titanates $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. *J Phys Chem*. 1982;86:5023–6.

Izawa H, Kikkawa S, Koizumi M. Cation exchange selectivity of layered titanates $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. *J Solid State Chem*. 1985;60:264–7.

Jose M, Kumari M, Karunakaran R, Shukla S. Hydrothermal synthesis of highly crystalline nanotubes/nanoplates of pure and silver-doped anatase-titania using acid-catalyst-modified sol–gel precursors. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2015;73(1):38–47.

Kan S, Mokari T, Rothenberg E, Banin U. Synthesis and size-dependent properties of zinc-blende semiconductor quantum rods. *Nat Mater*. 2003;2(3):155–8.

Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*. 1998 Jun;14(12):3160–3.

Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Adv Mater*. 1999;567(15):1307–11.

Kochkar H, Lakhdhar N, Berhault G, Bausach M, Ghorbel A. Optimization of the Alkaline Hydrothermal Route to Titanate Nanotubes by a Doehlert Matrix Experience Design. *J Phys Chem C*. 2009 Feb 5;113(5):1672–9.

Kordás K, Muhl M, Kónya Z, Kukovecz Á. Layered titanate nanostructures: perspectives for industrial exploitation. *Transl Mater Res*. 2015;2(1):15003.

Krösi L, Papp S, Hornok V, Oszkó A, Petrik P, Patko D, et al. Titanate nanotube thin films with enhanced thermal stability and high-transparency prepared from additive-free sols. *J Solid State Chem*. 2012;192:342–50.

Kukovecz Á, Horva E. Oriented Crystal Growth Model Explains the Formation of Titania Nanotubes. *J Phys Chem B*. 2005;109(38):17781–3.

Kukovecz Á, Kordás K, Kiss J, Kónya Z. Atomic Scale Characterization and Surface Chemistry of Metal Modified Titanate Nanotubes and Nanowires. *Surf Sci Rep*. 2016;71(3):473–546.

Lai Y, Chen Y, Zhuang H, Lin C. A facile method for synthesis of Ag/TiO_2 nanostructures. *Mater Lett*. 2008 Aug;62(21–22):3688–90.

Lan Y, Gao XP, Zhu HY, Zheng ZF, Yan TY, Wu F, et al. Titanate Nanotubes and Nanorods Prepared from Rutile Powder. *Adv Funct Mater*. 2005 Aug;15(8):1310–8.

Lee CK, Wang CC, Lyu M Du, Juang LC, Liu SS, Hung SH. Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates. *J Colloid Interface Sci.* 2007;316(2):562–9.

Lee CK, Lin KS, Wu CF, Lyu M Du, Lo CC. Effects of synthesis temperature on the microstructures and basic dyes adsorption of titanate nanotubes. *J Hazard Mater.* 2008;150(3):494–503.

Lee K, Mazare A, Schmuki P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes. *Chem Rev.* 2014;114(19):9385–454.

Leite MM. Síntese e Caracterização de Diferentes Óxidos de Titânio por meio de Rotas Verdes. 2012;164.

Li H, Duan X, Liu G, Liu X. Photochemical synthesis and characterization of Ag/TiO₂ nanotube composites. *J Mater Sci.* 2008;43(5):1669–76.

Li N, Zhang L, Chen Y, Fang M, Zhang J, Wang H. Highly Efficient, Irreversible and Selective Ion Exchange Property of Layered Titanate Nanostructures. *Adv Funct Mater.* 2012 Feb 22;22(4):835–41.

Li X, Liu W, Ni J. Short-cut synthesis of tri-titanate nanotubes using nano-anatase: Mechanism and application as an excellent adsorbent. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015;213:40–7.

Lin X, Rong F, Ji X, Fu D, Yuan C. Preparation and enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped titanate nanotubes by loaded with Ag for the degradation of X-3B. *Solid State Sci.* 2011 Jul;13(7):1424–8.

Liu G, Wang L, Yang HG, Cheng H-M, (Max) Lu GQ. Titania-based photocatalysts—crystal growth, doping and heterostructuring. *J Mater Chem.* 2010;20(5):831.

Liu N, Chen X, Zhang J, Schwank JW. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catal Today.* 2014 Apr;225:34–51.

Liu W, Chen H, Borthwick AGL, Han Y, Ni J. Mutual promotion mechanism for adsorption of coexisting Cr(III) and Cr(VI) onto titanate nanotubes. *Chem Eng J.* 2013 Oct;232:228–36.

Liu W, Zhao X, Borthwick AGL, Wang Y, Ni J. Dual-Enhanced Photocatalytic Activity of Fe-Deposited Titanate Nanotubes Used for Simultaneous Removal of As(III) and As(V). *ACS Appl Mater Interfaces.* 2015;7(35):19726–35. a

Liu W, Zhao X, Wang T, Fu J, Ni J. Selective and irreversible adsorption of mercury(ii) from aqueous solution by a flower-like titanate nanomaterial. *J Mater Chem A.* 2015;0(34):17676–84. b

- Liu Z, Chen J, Zhang Y, Wu L, Li X. The effect of sandwiched Ag in the wall of TiO₂ nanotube on the photo-catalytic performance. *Mater Chem Phys*. 2011 Jul;128(1–2):1–5.
- Lu H, Zhao J, Li L, Zheng J, Zhang L, Gong L, et al. A systematic study on evolution mechanism of titanate nanostructures in the hydrothermal process. *Chem Phys Lett*. 2011 May;508(4–6):258–64.
- Ma R, Bando Y, Sasaki T. Nanotubes of lepidocrocite titanates. *Chem Phys Lett*. 2003 Oct;380(5–6):577–82.
- Ma R, Sasaki T, Bando Y. Layer-by-layer assembled multilayer films of titanate nanotubes, Ag- or Au-loaded nanotubes, and nanotubes/nanosheets with polycations. *J Am Chem Soc*. 2004;126(33):10382–8.
- Ma R, Fukuda K, Sasaki T, Osada M, Bando Y. Structural features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by Raman, X-ray absorption fine structure and electron diffraction characterizations. *J Phys Chem B*. 2005 Apr 7;109(13):6210–4.
- Ma Y, Lin Y, Xiao X, Zhou X, Li X. Sonication–hydrothermal combination technique for the synthesis of titanate nanotubes from commercially available precursors. *Mater Res Bull*. 2006 Feb;41(2):237–43.
- Madarász D, Szentí I, Sápi A, Halász J, Kukovecz Á, Kónya Z. Exploiting the ion-exchange ability of titanate nanotubes in a model water softening process. *Chem Phys Lett*. 2014 Jan;591:161–5.
- Maxim F, Ferreira P, Vilarinho PM. Influence of the neutralization process on the preparation of titanate nanotubes by hydrothermal synthesis. *J Porous Mater*. 2010 Feb 14;18(1):37–45.
- Miao L, Ina Y, Tanemura S, Jiang T, Tanemura M, Kaneko K, et al. Fabrication and photochromic study of titanate nanotubes loaded with silver nanoparticles. *Surf Sci*. 2007 Jul;601(13):2792–9.
- Mogilevsky G, Chen Q, Kleinhammes A, Wu Y. The structure of multilayered titania nanotubes based on delaminated anatase. *Chem Phys Lett*. 2008 Jul;460(4–6):517–20.
- Morgado E, Abreu MAS, Pravia ORCC, Marinkovic BA, Jardim PM, Rizzo FC, et al. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sci*. 2006;8(8):888–900.
- Morgado E. Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino. UFRN; 2007.
- Morgado E, Abreu MAS De, Moure GT, Marinkovic BA, Jardim PM, Araújo AS. Characterization of Nanostructured Titanates Obtained by Alkali Treatment of TiO₂ - Anatases with Distinct Crystal Sizes. *Chem Mater*. 2007;(6):665–76.

Morgan DL, Zhu HY, Frost RL, Waclawik ER. Determination of a Morphological Phase Diagram of Titania / Titanate Nanostructures from Alkaline Hydrothermal Treatment of Degussa P25. *Chem Mater*. 2008;20(12):3800–2.

Morgan DL, Liu H, Frost RL, Waclawik ER. Implications of Precursor Chemistry on the Alkaline Hydrothermal Synthesis of Titania/Titanate Nanostructures. *J Phys Chem C*. 2010 Jan 14;114(1):101–10.

Nakahira A, Kubo T, Numako C. TiO₂-derived titanate nanotubes by hydrothermal process with acid treatments and their microstructural evaluation. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2010;2(9):2611–6. a

Nakahira A, Kubo T, Numako C. Formation mechanism of TiO₂-derived titanate nanotubes prepared by the hydrothermal process. *Inorg Chem*. 2010 Jul 5;49(13):5845–52. b

Nakahira A, Kubo T, Yamasaki Y. Microstructural control of mesoporous bulk composed of TiO₂-derived titanate nanotubes. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2010 Apr;2(4):1136–40. c

Nakamoto, K Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part A: Theory and applications in inorganic chemistry; 6thed. John Wiley and Sons, 2009. p. 286, 392.

Navio JA, Macias M, Justo A, Real C. Thermal decomposition of sodium nitrate and sodium nitrate pre-adsorbed on TiO₂ surfaces. *J Therm Anal*. 1992;38:673–82.

Nian JN, Teng H. Hydrothermal Synthesis of Single-Crystalline Anatase TiO₂ Nanorods with Nanotubes as the Precursor. *J Phys Chem B*. 2006;110:4193–8.

Nitta N, Wu F, Lee JT, Yushin G. Li-ion battery materials: Present and future. *Mater Today*. 2015;18(5):252–64.

Ou HH, Lo SL. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Sep Purif Technol*. 2007 Dec 1;58(1):179–91.

Pang YL, Lim S, Ong HC, Chong WT. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. *Appl Catal A Gen*. 2014;481:127–42.

Papp A-L, Millot N, Saviot L, Chassagnon R, Heintz O. Effect of Reaction Parameters on Composition and Morphology of Titanate Nanomaterials. *J Phys Chem C*. 2009 Jul 23;113(29):12682–9.

Peng X, Manna L, Yang W, Wickham J, Scher E, Kadavanich A, et al. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*. 2000;404(6773):59–61.

Plodinec M, Gajović A, Jakša G, Žagar K, Čeh M. High-temperature hydrogenation of pure and silver-decorated titanate nanotubes to increase their solar absorbance for photocatalytic applications. *J Alloys Compd.* 2014;591:147–55.

Poudel B, Wang WZ, Dames C, Huang JY, Kunwar S, Wang DZ, et al. Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires. *Nanotechnology.* 2005 Sep 1;16(9):1935–40.

Rahimi N, Pax RA, Gray EM. Progress in Solid State Chemistry Review of functional titanium oxides . I : TiO_2 and its modifications. *Prog Solid State Chem.* 2016;44(3):86–105.

Rajamathi M, Seshadri R. Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 2002;6(4):337–45.

Rodríguez-González V, Obregón-Alfaro S, Lozano-Sánchez LM, Lee SW. Rapid microwave-assisted synthesis of one-dimensional silver- $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes. *J Mol Catal A Chem.* 2012 Feb;353–354:163–70.

Sasaki T, Watanabe M, Michiue Y, Komatsu Y, Izumi F, Takenouchi S. Preparation and acid-base properties of a protonated titanate with the lepidocrocite-like layer structure. *Chem Mater.* 1995;7(5):1001–7.

Sato H, Ono K, Sasaki T, Yamagishi A. First-Principles Study of Two-Dimensional Titanium Dioxides. *J Phys Chem B.* 2003;107(36):9824–8.

Shibata T, Sakai N, Fukuda K, Ebina Y, Sasaki T. Photocatalytic properties of titania nanostructured films fabricated from Titania nanosheets. *Phys Chem Chem Phys.* 2007 May 21;9(19):2413–20.

Souza JS, Krambrock K, Pinheiro MVB, Ando RA, Guha S, Alves WA. Visible-light photocatalytic activity of NH_4NO_3 ion-exchanged nitrogen-doped titanate and TiO_2 nanotubes. *J Mol Catal A Chem.* 2014;394(3):48–56.

Souza JS, Pinheiro MVB, Krambrock K, Alves WA. Dye Degradation Mechanisms Using Nitrogen Doped and Copper(II) Phthalocyanine Tetracarboxylate Sensitized Titanate and TiO_2 Nanotubes. *J Phys Chem C.* 2016;120(21):11561–71.

Sun X, Li Y. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. *Chem Eur J.* 2003 May 23;9(10):2229–38.

Thennarasu S, Rajasekar K, Balkis Ameen K. Hydrothermal temperature as a morphological control factor: Preparation, characterization and photocatalytic activity of titanate nanotubes and nanoribbons. *J Mol Struct.* 2013 Oct;1049:446–57.

Thorne A, Kruth A, Tunstall D, Irvine JTS, Zhou W. Formation , Structure , and Stability of Titanate Nanotubes and Their Proton Conductivity. *J Phys Chem B.* 2005;109:5439–44.

Tobaldi DM, Pullar RC, Seabra MP, Labrincha JA. Fully quantitative X-ray characterisation of Evonik Aeroxide TiO₂ P25®. *Mater Lett*. 2014;122:345–7.

Toledo-Antonio JA, Cortés-Jácome MA, Angeles-Chávez C, Lopez-Salinas E, Quintana P. Highly quasi-monodisperse Ag nanoparticles on titania nanotubes by impregnative aqueous ion exchange. *Langmuir*. 2009;25(17):10195–201.

Tsai CC, Teng H. Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO₂ with different post-treatments. *Chem Mater*. 2006;18(2):367–73.

Tsai CC, Teng H. Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment. *Chem Mater*. 2004;16(24):4352–8.

Turki A, Kochkar H, Guillard C, Berhault G, Ghorbel A. Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid. *Appl Catal B Environ*. 2013;138–139:401–15.

Vu THT, Au HT, Tran LT, Nguyen TMT, Tran TTT, Pham MT, et al. Synthesis of titanium dioxide nanotubes via one-step dynamic hydrothermal process. *J Mater Sci*. 2014;49(16):5617–25.

Wang LS, Xiao MW, Huang XJ, Wu YD. Synthesis, characterization, and photocatalytic activities of titanate nanotubes surface-decorated by zinc oxide nanoparticles. *J Hazard Mater*. 2009 Jan 15;161(1):49–54.

Wang X, Jin Z, Feng C, Zhang Z, Dang H. Alternative adsorption-desorption of C₃H₆ on nanotube-like silver titanate. *J Solid State Chem*. 2005;178(3):638–44.

Wang YQ, Hu GQ, Duan XF, Sun HL, Xue QK. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes. *Chem Phys Lett*. 2002 Nov;365(5–6):427–31.

Wei M, Konishi Y, Arakawa H. Synthesis and characterization of nanosheet-shaped titanium dioxide. *J Mater Sci*. 2006 Nov 15;42(2):529–33.

Wu D, Liu J, Zhao X, Li A, Chen Y, Ming N. Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, Nanowires and Nanobelts. *Chem Mater*. 2006;18(2):547–53.

Xiao MW, Wang LS, Huang XJ, Wu YD, Dang Z. Synthesis and characterization of WO₃/titanate nanotubes nanocomposite with enhanced photocatalytic properties. *J Alloys Compd*. 2009;470:486–91.

Xu J, Zhang H, Zhang J, Kim EJ. Capture of toxic radioactive and heavy metal ions from water by using titanate nanofibers. *J Alloys Compd*. 2014 Nov;614:389–93.

Xu XG, Ding X, Chen Q, Peng LM. Modification of electronic, optical, and magnetic properties of titanate nanotubes by metal intercalation. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*. 2007;75(3):4–15.

Yang DJ, Liu H, Liu L, Sarina S, Zheng ZF, Zhu HY. Silver oxide nanocrystals anchored on titanate nanotubes and nanofibers: promising candidates for entrapment of radioactive iodine anions. *Nanoscale*. 2013;5(22):11011–8.

Yang J, Jin Z, Wang X, Li W, Zhang J, Zhang S, et al. Study on composition, structure and formation process of nanotube $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. *Dalt Trans*. 2003;4(20):3898.

Yang J, Shen X, Wei J, Zhang L, Zhao D, Yao B. Selective oxidation of alcohols on hydrogen titanate nanotubes under visible light irradiation: relationship between nanostructure and catalytic activity. *Catal Sci Technol*. 2016;6(20):7604–14.

Yang Q, Xie C, Xu Z, Gao Z, Du Y. Synthesis of highly active sulfate-promoted Rutile Titania nanoparticles with a response to visible light. *J Phys Chem B*. 2005;109(12):5554–60.

Yao BD, Chan YF, Zhang XY, Zhang WF, Yang ZY, Wang N. Formation mechanism of TiO_2 nanotubes. *Appl Phys Lett*. 2003;82(2):281.

Yarali M, Biçer E, Gürsel SA, Yürüm A. The effect of pH on the interlayer distances of elongated titanate nanotubes and their use as a Li-ion battery anode. *Nanotechnology*. 2016;27(1):15401.

Yu J, Yu H, Cheng B, Zhao X, Zhang Q. Preparation and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO_2 nanofibers by a hydrothermal method. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2006;182(2):121–7.

Yu L, Yang X, Ye Y, Peng X, Wang D. Silver nanoparticles decorated anatase TiO_2 nanotubes for removal of pentachlorophenol from water. *J Colloid Interface Sci*. 2015;453:100–6.

Yuan ZY, Su BL. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2004 Jul;241(1–3):173–83.

Zhang M, Jin Z, Zhang J, Guo X, Yang J, Li W, et al. Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. *J Mol Catal A Chem*. 2004 Aug;217(1–2):203–10.

Zhang Q, Gao L, Sun AJ, Zheng S. Preparation of Long TiO_2 Nanotubes from Ultrafine Rutile Nanocrystals. *Chem Lett*. 2002;226–7.

Zhang S, Chen Q, Peng LM. Structure and formation of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes in an alkali environment. *Phys Rev B*. 2005 Jan;71(1):14104.

Zhang S, Peng LM, Chen Q, Du GH, Dawson G, Zhou W. Formation Mechanism of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Nanotubes. *Phys Rev Lett*. 2003 Dec;91(25):256103.

Zhang S, Li W, Jin Z, Yang J, Zhang J, Du Z, et al. Study on ESR and inter-related properties of vacuum-dehydrated nanotubed titanitic acid. *J Solid State Chem.* 2004;177(4–5):1365–71.

Zhang Y, Jiang Z, Huang J, Lim LY, Li W, Deng J, et al. RSC Advances Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications : a review. *RSC Adv.* 2015;5:79479–510.

Zhu HY, Lan Y, Gao XP, Ringer SP, Zheng ZF, Song DY, et al. Phase Transition between Nanostructures of Titanate and Titanium Dioxides via Simple Wet-Chemical Reactions. *J Am Chem Soc.* 2005;127:6730–6.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Marina Moraes Leite

Local e data de nascimento: Itatiba – SP, 17/11/1986

2. EDUCAÇÃO

Anglo/Campinas, Campinas, 2004.

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
Química (Bacharelado e Licenciatura)

São Paulo, São Paulo, 2012.
Mestrado em Química

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, CNPq, set/2012 a set/2016

4. PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

Artigos completos publicados em periódicos

LEITE, MARINA M.; VICHÍ, FLAVIO M. Influence of synthesis route on the morphology of SrTiO₃ particles. MRSP proceedings, v. 1552, p. 5157, 2013.

Resumos publicados em anais de congressos

LEITE, M. M.; VICHÍ, F. M. Preparation of Ag nanoparticles on TiO₂-derived nanostructures from hydrothermal method. In: 46th World Chemistry Congress, 2017, São Paulo. Proceedings -Technical Papers. da 39ª RASBQ, 2016.

LEITE, M. M.; VICHÍ, F. M. . TiO₂-derived nanotubes treated with different acids. In: 39a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia. Anais da 39ª RASBQ, 2016.

TORRES, C. F. ;LEITE, M. M.; VICHÍ, F. M. ; FREIRE, R. S. . BiOCl: preparation and applications in photocatalytic degradation of phenol. In: 39a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia. Anais da 39ª RASBQ, 2016.

LEITE, M. M.; VICHÍ, F. M. . Soft chemical synthesis of lepidocrocite alkaline titanates. In: 38a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindoia. CD-ROM de Resumos, 2015.

LEITE, M. M.; RAMON, J. G. A. ; FREITAS, R. S. ; VICHÍ, F. M. . Synthesis of Yttrium-Gadolinium Titanate Pyrochlores by a Sol-Gel Route. In: Materials Research Society 2014 Fall Meeting, 2014, Boston. Materials Research Society 2014 Fall Meeting Program and Abstract, 2014.

LEITE, M. M.; VICHÍ, F. M. . TiO₂-based nanotubes synthesized from amorphous titania. In: 2013 Materials Research Society Spring Meeting, 2013, São Francisco - EUA. Program - Symposium YY: Titanium Dioxide-Fundamentals and Applications, 2013.

LEITE, M. M.; VICHÍ, F. M. . Formação dos titanatos H₂Ti₂O₅.H₂O e Na₂Ti₆O₁₃ por processo hidrotérmico em meio alcalino. In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. CD de Resumos, 2011.

LEITE, M. M.; VICHÍ, E. J. S. ; VICHÍ, F. M. . Synthesis of high-temperature stable anatase titania polymorph through the addition of La(III), Cu(II), Ba(II) and Sr(II). In: 12th International Ceramics Congress. In: 12th International Ceramics Congress, 2010, Montecatini Terme. 12th International Ceramics Congress Book of Abstracts, 2010. v. 1. p. 39-39.

LEITE, M. M.; VICHÍ, F. M. . Estudo da eficiência de catalisadores a base de titânio na degradação do corante Remazol Vermelho RB 133. In: 17º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2009, São Carlos. CD de Resumos, 2009.

LEITE, M. M.; VICHÍ, F. M. . Síntese de BaTiO₃ pelo método molten salt. In: 17º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2009, São Carlos. CD de Resumos, 2009.

HANZL, E. R. ; LEITE, M. M.; CHAGAS, M. O. ; VICHÍ, F. M. . Photocatalytic Degradation of Commercial Dyes Using Mesoporous TiO₂ and TiO₂/ZrO₂. In: XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - I Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, 2008, Foz do Iguaçu. XIV BMIC - I LABI(C Book of Abstracts, 2008. v. 1. p. 321-321.

LEITE, M. M.; VICHÍ, F. M. ; VICHÍ, E. J. S. . Caracterização Estrutural de TiO₂ Dopado com La³⁺, Cu²⁺ e Ba²⁺, Sr²⁺ ou Ca²⁺. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. CD de Resumos, 2008.

LEITE, M. M.; VICHÍ, F. M. ; VICHÍ, E. J. S. . Estabilização do Polimorfo Anatase do TiO₂ Através da Adição de La³⁺, Cu²⁺, Ba²⁺ e Sr²⁺. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia. CD de Resumos, 2007.