



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Thalles Moura Fé Marques

Tese de Doutorado

**Funcionalização de nanotubos de titanato
para aplicações ambientais**

Teresina

2019

Thalles Moura Fé Marques

**Funcionalização de nanotubos de titanato para aplicações
ambientais**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química – Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Submetido por: Thalles Moura Fé Marques

Orientador: Prof. Dr. José Milton Elias de Matos

Coorientador: Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto

Teresina

2019

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí Biblioteca
Setorial de Ciências da Natureza - CCN

M357f Marques, Thalles Moura Fé.
Funcionalização de nanotubos de titanato para aplicações ambientais / Thalles Moura Fé Marques. – Teresina: 2019.
192 f. il: color.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2019.
Orientador: Prof. Dr. José Milton Elias de Matos.
Coorientador: Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto.

1. Química Inorgânica. 2. Nanotubos de Titanato. 3. Fotocatálise. 4. Produção de Hidrogênio. 5. Adsorção. I. Título.

CDD 546



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Núcleo de Pesquisa em Ciências Básicas - Bloco A
Campus Ministro Petrônio Portella – CEP. 64.049-550 - Teresina / PI –
Fone: (086) 3237 1584, ppgquimica@ufpi.edu.br - www.ufpi.br/ppgquimica



ATA DE DEFESA DA 8ª TESE DE DOUTORADO

Candidato: **Thalles Moura Fé Marques**

Ao décimo sétimo dia do mês de Dezembro de dois mil e dezenove, às catorze horas e trinta minutos, reuniu-se, no Auditório do **PPGQ** da Universidade Federal do Piauí (UFPI), nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, a Comissão Julgadora composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. José Milton Elias de Matos (Orientador/Presidente/UFPI), Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto (Co-Orientador/UFPI), Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura (Examinador Interno/UFPI), Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos (Examinador Interno/UESPI), Prof. Dr. Lucinaldo dos Santos Silva (Examinador Externo à Instituição/IFMA), Prof. Dr. Jean Cláudio Santos Costa (Examinador Interno/UFPI), Prof. Dr. Anderson de Oliveira Lobo (Suplente/UFPI) e Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho (Suplente/UFPI), para a defesa de Tese de Doutorado, sob o título: **“Funcionalização de nanotubos de titanato para aplicações ambientais”**, apresentado por **Thalles Moura Fé Marques**. Ao final dos trabalhos, a Comissão Julgadora reuniu-se em sessão secreta para o julgamento e atribuição de pareceres. De acordo com o Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, o candidato foi considerado Aprovado. Encerrada a sessão secreta, o presidente informou ao público presente o resultado do consenso. Nada mais havendo a tratar, a reunião foi encerrada e, para constar, eu, José Milton Elias de Matos, Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química, lavrei a presente ata, que assino como os demais membros da Comissão Julgadora.

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
(Orientador/Presidente/UFPI)

Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto
(Co-Orientador/UFPI)

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura
(Examinador Interno/UFPI)

Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos
(Examinador Interno/UESPI)

Prof. Dr. Lucinaldo dos Santos Silva
(Examinador Externo à Instituição/IFMA)

Prof. Dr. Jean Cláudio Santos Costa
(Examinador Interno/UFPI)

Prof. Dr. Anderson de Oliveira Lobo
(Suplente/UFPI)











UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Núcleo de Pesquisa em Ciências Básicas - Bloco A
Campus Ministro Petrônio Portella – CEP. 64.049-550 - Teresina / PI –
Fone: (086) 3237 1584, ppgquimica@ufpi.edu.br - www.ufpi.br/ppgquimica



Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho
(Suplente/UFPI)

Teresina, 17 de Dezembro de 2019

Homologada pelo PPGQ
Data: ____/____/____
_____ Coordenação do Curso

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
Presidente

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

REITOR

Prof. Dr. José de Arimatéia Dantas Lopes

VICE-REITOR

Profa. Dra. Nadir do Nascimento Nogueira

PRO-REITOR DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Hélder Nunes da Cunha

DIRETOR DO CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura

COORDENADOR DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos

À minha filha Alice Marques,

À minha esposa Débora Aguiar,

Aos meus avós paternos, Juarez Marques e Maria do Socorro,

Aos meus avós maternos, Noé Moura Fé (in memoriam) e Marilu (in memoriam),

Aos meus pais Carlos Alberto Marques e Noelma Moura Fé

e aos meus Irmãos.

DEDICO!

AGRADECIMENTOS

Dedico meus sinceros agradecimentos a todas estas pessoas que de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho:

A Deus, por todos os momentos da vida, por me guiar nessa caminhada;

Aos meus avós, Juarez Marques, Maria do Socorro Pereira, Noé Moura Fé (*in memoriam*) e Dona Marilu (*in memoriam*), por tem me passados os melhores ensinamentos, levarei por toda a minha vida e transmitirei para minha filha, em especial agradeço a minha avó Socorro e meu avô Juarez por tem me criado como um filho, sou eternamente grato;

Aos meus pais Carlos Alberto Marques e Noelma Moura Fé, especialmente ao meu pai, por me incentivar e mostrar o caminho correto a ser seguido, por me ajudar em todos os momentos difíceis, por acreditar que a educação é o melhor caminho a seguir, sou eternamente grato;

A Vânia Carvalho; aos meus irmãos: Carlos Alberto Júnior, Karollyne Marques, Sabrina Moraes, Michael Douglas, Sara Bezerra, Jéssica Carvalho, Carlos Eduardo, Lívio Pedro, Carlos Vinicius, Carlos Leonardo; aos meus sobrinhos: Carlos Victor, Tiago, Ana Teresa, Bento, Caio Isaac, Bruna, Sofia; aos meus tios, primos e toda a minha família em nome do Doutor Marcílio Marques (*in memoriam*) e a família da minha esposa pelos ensinamentos, amizades, pelo apoio, amor, carinho e incentivo;

À minha filha, Alice Aguiar Marques e minha esposa, Débora Aguiar por serem minhas inspirações e por acreditar nesse sonho, pelo apoio, incentivo, confiança e amor;

Ao professor Dr. José Milton Elias de Matos, por me orientar nesse trabalho, acreditar em mim e me dar a liberdade para pesquisar e estar sempre disponível para discutir os resultados e resolver os problemas;

Ao meu coorientador Professor Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto, pela orientação segura, confiança, discussões, oportunidades, amizade e pela relevante contribuição para minha formação profissional, meus sinceros agradecimentos e respeito;

Aos professores: Dr. Reginaldo da Silva Santos, Dr. Edmilson Miranda de Moura, Dr. Jean Claudio Santos Costa, Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho e Prof. Dr. Lucinaldo dos Santos Silva por, gentilmente, se disponibilizarem a participar como membros da banca de defesa deste trabalho;

Ao Professor Dr. Odair Pastor Ferreira, pelas discussões, amizade, apoio constante e valiosas contribuição, serei sempre grato;

Agradeço aos Professores do Programa de Pós-graduação em Química ponto focal UFPI, em especial aos professores Dr. Edmilson e Jean Claudio;

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, ponto focal UFPI, em especial ao Professor Dr. Edson Cavalcanti, por disponibilizar toda a estrutura do laboratório-LIMAV e pela orientação e amizade;

Este doutorado não seria possível sem meus professores que despertaram a ciência em mim desde a época do ensino fundamental, Dona Fatima Moraes, Dona Gracinha Moraes, Dona Aparecida, Dona Remédios, Profa. Elaine e tantos outros professores que fizeram brotar e crescer esse conhecimento, Tadeu Mendes, Aluísio Lustosa e Fabio Batista na graduação no IFPI-Campus Teresina Central.

A Anupama pela sua incomensurável ajuda, contribuições, amizade, e sugestões neste trabalho e nos artigos publicados, sou eternamente grato;

Aos amigos, pelas discussões de química e crescimento profissional que vocês me fizeram alcançar: Lucinaldo, Jadiel, Wiury, Antônio Cavalcante, Francisco Ivan, Roosevelt, Maicon, Ivan, Jardel, Allan, Mateus, Giancarlo, Bernardo, Francisco e Rubens;

Aos amigos do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados e do Laboratório de Física dos Materiais, em especial a Suziete Gusmão, pela ajuda e enorme contribuição nesse trabalho;

Aos meus cunhados, Eliza Bueno, Neila Pio, Aley Vieira, Rodrigo Salvador, Thiago Mauriz, aos meus amigos, Carlos Moraes, Cleidenir Moraes, Aurélio, Jason Moraes, Leandro, Junior do Vale, Jailton Moraes, Wagner Veloso, Anderson Marques, Giliardo pelo apoio.

Aos funcionários da secretaria do curso de pós-graduação em Química, do departamento de Química e da pós-graduação em Ciência dos Materiais em especial o Kelson pela eficiência em suas funções;

Aos funcionários da biblioteca setorial do CCN;

Aos técnicos dos Laboratórios, Edgar e em especial meu grande amigo Bernardo, pela sua incomensurável ajuda no laboratório e nas análises dos resultados;

Ao FISMAT pela infraestrutura que nos propiciou a realização do trabalho e a aplicação de fotodegradação;

Ao CETENE-Recife por realizar o experimento de produção de H_2 em parceria com o professor Jean Claudio;

Ao professor Valmor por realizar as análises de XPS.

Ao LIMAV por pela infraestrutura que nos propiciou a realização do trabalho de adsorção em parceria com o professor Edson Cavalcanti;

A Universidade Federal do Piauí pela possibilidade de concretização de mais um desafio;

Ao IFPI pela liberação para a conclusão deste doutorado e aos amigos e servidores do Campus São João do Piauí.

“Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá”

(Ayrton Senna)

Principais trabalhos

MARQUES, T. M. F. *et al.* Amino-functionalized Titanate nanotubes for highly efficient removal of acid dye from aqueous solution. *Artigo submetido à revista Applied Surface Science*. 2019.

SALES, D. A.; MARQUES, T. M. F. *et al.* AgCe-TiNT: Synthesis, Subsequent Ion Exchange, Characterization and antibacterial properties. *Artigo submetido à revista Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2019.

MATEUS S. SILVA, LUCINALDO S. SILVA, ROOSEVELT D.S. BEZERRA, **THALLES M.F. MARQUES**, ANDRÉIA B. MENEGUINA, SILVIA H. SANTAGNELI, HERNANE S. BARUDE, JOSY A. OSAJIMA, EDSON C. SILVA FILHO. Study of Interactions between Organic Contaminants and a New Phosphated Biopolymer derived from Cellulose. *Artigo submetido à revista International Journal of Biological Macromolecules* 2019.

GUSMAO, S. B. S.; GHOSH, A.; **MARQUES, T. M. F.**; LAIS VIEIRA, ODAIR FERREIRA, EDSON SILVA FILHO, ANDERSON LOBO, JOSY OSAJIMA. Titanate-based one-dimensional nano-heterostructure: study of hydrothermal reaction parameters for improved photocatalytic application. *Solid State Sciences*. 106043. 2019.

MARQUES, T. M. F.; MORAIS, R.; NOBRE, F. X.; ROCHA, J. M.; GHOSH, ANUPAMA; VIANA, BARTOLOMEU C.; MACHADO, G.; COSTA, J. C. S.; MATOS, J. M. E.; SOARES, T. A. S. Hydrogen production from aqueous glycerol using titanate nanotubes decorated with Au nanoparticles as photocatalysts. *Artigo aceito para publicação na revista ANAIS DA ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS (ONLINE)*. 2019.

MARQUES, T. M. F.; SALES, D. A.; GUSMAO, S. B. S.; NETO, B. C. V.; MATOS, JOSE M. E. Caracterização por FTIR de (3-aminopropil)trimetoxisilano por Cálculos Teóricos e Estudo Experimental da Funcionalização em Nanotubos de Titanato In: *Explorando a Química Computacional*. 1 ed. Porto Alegre: Simplíssimo, 2019, v.1, p. 54-64.

MARQUES, T. M. F.; MATOS, J. M. E.; NETO, B. C. V.; GONCALVES, J. S.; SANTOS, V.; NOBRE, F. X. Experimental variables in the synthesis of TiO₂ nanoparticles and its catalytic activity in: experimental variables in the synthesis of tio₂ nanoparticles and its catalytic activity. 20, 2019.

GUSMÃO, S.; GHOSH, A.; **MARQUES, T. M. F.**; FERREIRA, O. P.; LOBO, A. O.; OSAJIMA, J. A. O.; LUZ-LIMA, C.; SOUSA, R. R. M.; MATOS, J. M. E.; VIANA, B. C. One-Pot Synthesis of Titanate Nanotubes Decorated with Anatase Nanoparticles Using a Microwave-Assisted Hydrothermal Reaction. Journal of Nanomaterials, v. 2019, 2019.

MARQUES, T. M. F.; STRAYER, M. E.; GHOSH, A.; SILVA, A.; FERREIRA, O. P.; FUJISAWA, K.; CUNHA, J. R. A. DA; ABREU, G. J. P.; TERRONES, M.; MALLOUK, T. E. Homogeneously dispersed CeO₂ nanoparticles on exfoliated hexaniobate nanosheets. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 111, p. 335–342, 2017.

MARQUES, T. M. F.; LUZ-LIMA, C.; SACILLOTTI, M.; FUJISAWA, K.; PEREA-LOPEZ, N.; TERRONES, M.; SILVA, E. N.; FERREIRA, O. P.; VIANA, B. C. Photoluminescence Enhancement of Titanate Nanotubes by Insertion of Rare Earth Ions in Their Interlayer Spaces. Journal of Nanomaterials, v. 2017, 2017.

MARQUES, T. M. F.; FERREIRA, O.; COSTA, J. DA; FUJISAWA, K.; TERRONES, M.; CRUZ VIANA, B. Study of the growth of CeO₂ nanoparticles onto titanate nanotubes, Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 87, p. 213-220, 2015.

Resumo

Marques, Thalles Moura Fé; Matos, José Milton Elias; Viana, Bartolomeu Cruz. **Funcionalização de nanotubos de titanato para aplicações ambientais.** Teresina, 2019. Tese de Doutorado - Área de Concentração: Química Inorgânica. Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí.

Nanoestruturas baseadas em TiO_2 , particularmente os titanatos, atraiu grande atenção da comunidade científica. Dentre eles, os nanotubos de titanato recebem cada vez mais atenção, pois apresentam uma elevada área superficial específica, facilidade de troca iônica e grupos hidroxilas na superfície. Baseando-se nesse contexto, os objetivos gerais deste estudo foram sintetizar nanoestruturas titanato decorados com nanopartículas de anatase, funcionalizar nanotubos de titanato com nanopartículas de ouro e com grupo amina para aplicações em fotocatalise, na produção de hidrogênio e na adsorção de corantes aniônicos, respectivamente. Nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de anatase com diâmetro médio de 3,3 nm foram obtidos pela síntese em uma única etapa usando o método hidrotérmico alcalino assistido por micro-ondas a partir do pó de anatase puro. A formação da heteroestrutura pode ser explicada pelo mecanismo que envolve a formação de nanotubos de titanato seguido de corrosão das paredes por hidróxido de sódio e recristalização de nanopartículas de anatase sobre a superfície dos nanotubos. Também foi produzido, nanotubos de titanato protonados decorados com nanopartículas de ouro, por um método livre de agente de encapsulamento orgânico, o diâmetro médio das nanopartículas de ouro foi medido em 9,6 nm, utilizando esse fotocatalisador sintetizado ocorreu um aumento na produção de hidrogênio de aproximadamente 600%, usando glicerol como agente de sacrifício, esse aumento pode ser atribuído ao potencial catalítico intrínseco das nanopartículas de ouro, bem como suas interações de ressonância plasmônica de superfície com os nanotubos de titanato. Outro nanomaterial produzido foi, nanotubos de titanato funcionalizados com grupo amina, obtido a partir da reação de nanotubos de titanato de sódio com 3-aminopropiltrimetoxissilano, foram utilizados como adsorvente do corante aniônico azul de remazol R em solução aquosa. A análise elementar CHN revelou uma razão molar de $\text{C/N} = 3,28$, a difração de raios X evidenciou que ocorreu a preservação da estrutura cristalina e da morfologia nanotubular após a interação covalente do silano com a superfície dos nanotubos. Os testes de adsorção mostraram que os nanotubos funcionalizados possuem capacidade de adsorção do corante aniônico em torno de $435,68 \text{ mg g}^{-1}$ e que o processo ocorre por quimissorção em monocamada, sendo exotérmico e termodinamicamente favorável. Estes resultados sugerem que os nanotubos amino-funcionalizados podem ser utilizados como material alternativo para a remoção do corante azul de remazol em solução aquosa. Por fim, ressalta-se que os produtos obtidos nesse trabalho são materiais com potencial para aplicações fotocatalise, produção de hidrogênio e adsorção.

Palavras-chave: Nanotubos de titanato; funcionalização; nanopartículas de ouro; 3-aminopropiltrimetoxissilano; fotocatalise; produção de hidrogênio; adsorção.

Abstract

Marques, Thalles Moura Fé; Matos, José Milton Elias; Viana, Bartolomeu Cruz. **Functionalization of titanate nanotubes for environmental applications**. Teresina, 2019. Doctoral Thesis - Concentration Area: Inorganic Chemistry. Graduate Program in Chemistry, Center for Natural Sciences, Federal University of Piauí.

Nanostructured materials have been successfully diffused in recent decades, due to their size and intriguing structural properties that can be explored, thus having a great potential for application in a wide area of nanotechnology, which has stimulated the search for different synthesis methods that can control the main properties of nanomaterials to suit them for special applications. TiO_2 -based nanostructures, particularly titanates, attracted wide attention from the scientific community. Among them, titanate nanotubes are receiving increasing attention because they have a high specific surface area, ease of ion exchange and hydroxyl groups on the surface. Based on this context, the general objectives of this study were to synthesize titanate nanostructures decorated with anatase nanoparticles, functionalize titanate nanotubes with gold nanoparticles and amino group for photocatalysis, hydrogen production and anionic dye adsorption applications, respectively. Titanate nanotubes decorated with anatase nanoparticles with an average diameter of 3.3 nm were obtained by one-step synthesis performed using a microwave-assisted alkaline hydrothermal method from pure anatase powder. The formation of the heterostructure can be explained by the mechanism involving the formation of titanate nanotubes followed by corrosion of the walls by sodium hydroxide and recrystallization of anatase nanoparticles on the surface of the nanotubes. Protonated titanate nanotubes decorated with gold nanoparticles were also produced by an organic encapsulating agent-free method, the mean diameter of the gold nanoparticles was measured at 9.6 nm, using the synthesized photocatalyst an increase in hydrogen production of approximately 600%, using glycerol as a sacrificial agent, this increase can be attributed to gold's intrinsic catalytic potential as well as its surface plasmon resonance interactions with titanate nanotubes. Another nanomaterial produced was amine-functionalized titanate nanotubes, obtained from the reaction of sodium titanate nanotubes with 3-aminopropyltrimethoxysilane, were used as adsorbent of remazol R blue anionic dye in aqueous solution. The elementary CHN analysis revealed a molar ratio of $\text{C/N} = 3.28$, the crystalline structure and nanotubular morphology were preserved after the covalent interaction of silane with the nanotube surface. The adsorption tests showed that the functionalized nanotubes have anionic dye adsorption capacity around 435.68 mg g^{-1} and that the process occurs by monolayer chemoreaction, being exothermic and thermodynamically favorable. These results suggest that amino-functionalized nanotubes may be used as an alternative material for the removal of remazol blue dye in aqueous solution. Finally, it is emphasized that the products obtained in this work are materials with potential for different applications in photocatalysis, hydrogen production and adsorption.

Keywords: Titanate nanotubes; Functionalization; Gold nanoparticles; 3-aminopropyltrimethoxysilane; Photocatalysis; Hydrogen production; Adsorption.

Lista de figuras

Figura 1.1 – Fluxograma indicando a disposição dos capítulos.....	34
Figura 2.1 – Célula unitária do TiO_2 nas fases (a) anatase, (b) rutilo, (c) (c) bruquita. As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio e as azuis os átomos de titânio. 43	43
Figura 2.2 – Principais formas morfológicas típicas para as nanoestruturas de titanato sintetizados por reação hidrotérmica alcalina, (a) nanofolhas (nanosheets), (b) nanotubos (nanotubes), (c) nanobastões (nanorods) e nanofibras (nanofibers) e (d) nanofita/nanotiras (nanoribbons).....	46
Figura 2.3 – (a) Octaedro TiO_6 visto em duas orientações distintas, (b) tira formada por três octaedros, (c) agrupamento de tiras visto em uma orientação aleatória e (d) no plano <i>a</i>	47
Figura 2.4 – Representação esquemática da estrutura dos TiNT.....	48
Figura 2.5 – Esquema de processo de síntese de TiNT com acompanhamento de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. (a) folhas $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (b) NaTiNT (c) sessão transversal dos NaTiNT.....	49
Figura 2.6 – Número de artigos com o termo “titanate nanotubes” no título, publicados por ano nas bases de dados bibliográficos: <i>ScienceDirect</i> , <i>Scopus</i> , <i>PubMed</i> e <i>Google Scholar</i>	50
Figura 2.7 – Síntese hidrotérmica alcalina de nanotubos de titanato, caminho I síntese na estufa e caminho II síntese assistida por micro-ondas.	51
Figura 2.8 – Imagens TEM dos nanotubos de titanato (NaTiNT). Essas imagens mostram a morfologia característica em forma de <i>scroll</i> dos nanotubos. Além disso, a distância entre camadas NaTiNT é mostrada (linha vermelha na imagem esquerda).....	54
Figura 2.9 – Transições de fase entre titanato de sódio e hidrogênio, anatase e rutilo que podem ser projetadas para produzir inúmeras nanoestruturas delicadas sob condições moderadas.....	55
Figura 2.10 – Representação de nanotubos de titanato decorado com nanopartículas de anatase (TiNT@AnNP).....	57
Figura 2.11 – Reação de troca iônica em nanotubos de titanato com cátions metálicos.	60
Figura 2.12 – Nanotubos decorados com nanopartículas de CeO_2	64
Figura 2.13 – Nanotubos de titanato decorados com nanopartículas: (a) CeTiNT, (b) CuTiNT, (c) AuTiNT, (d) PdTiNT, (e) PtTiNT, (f) NiTiNT.....	66
Figura 2.14 – Crescimento homogêneo de nanopartículas de CeO_2 na superfície dos TiNT.....	67
Figura 2.15 – Espectro de XPS Au 4f de AuTiNT.	70
Figura 2.16 – Estrutura geral de um agente de acoplamento silano.	72

Figura 2.17 – Mecanismo de silanização por condensação direta.....	73
Figura 2.18 – Condensação de silanóis na superfície de TiNT.	74
Figura 2.19 – Espectros de FTIR (a) HTiNT, (b) TiNT-NH ₂ e Cr(IV)-adsorvido-TiNT-NH ₂	76
Figura 3.1 - (a) difração de raios X e (b) espectros Raman de nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de anatase (TiNT@AnNP); inserção mostrando o zoom dos espectros na região 230-1000 cm ⁻¹ para facilitar a visualização das bandas relacionadas ao titanato. (c) micrografia eletrônica de varredura e (d) micrografia eletrônica de varredura por transmissão de TiNT@AnNP; a existência de aglomerados de precursor de anatase que não reagiram é mostrado no círculo.....	98
Figura 3.2 – Composição elementar (Na, Ti e O) de TiNT@AnNP examinada por EDS em diferentes partes da amostra, como mostrado no diagrama SEM.	100
Figura 3.4 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de anatase, mostrando (a) o diâmetro interno e externo dos nanotubos de titanato; a parte interna mostra os octaedros de TiO ₆ , organizados em zigue-zague, formando as paredes dos nanotubos de titanato. (b) nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de anatase; (c) distância interlamelar dos nanotubos; e (d) e (e) planos cristalinos com espaçamentos d correspondentes das nanopartículas de anatase decorando os nanotubos; as inserções em (d) e (e) mostram padrões de difração de elétrons de área selecionada mostrando um ponto brilhante, bem como círculos concêntricos correspondentes a esses planos. (f) Distribuição do diâmetro das nanopartículas de anatase, mostrando um diâmetro médio de partícula de 3,3 nm.	103
Figura 3.5 – Espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta e visíveis para os nanotubos titanato decorados com nanopartículas de anatase (TiNT@AnNP) e de TiO ₂ (anatase) e <i>band gap</i> obtidos pelo método Kubelka-Munk (inserção).	104
Figura 3.6 - (a) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X de TiNT@AnNP; (b) espectros de O1s deconvoluídos em subpicos.	105
Figura 3.7 – Dois mecanismos possíveis para a formação de nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de anatase (TiNT@AnNP) por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas [A figura foi criada com base na observação da referência (KIM <i>et al.</i> , 2007)].	107
Figura 3.8 – Degradação fotocatalítica do azul de remazol R em função do tempo de irradiação sob luz UV-visível para o precursor da anatase e os nanotubos de titanato decorados com as nanopartículas de anatase; inserção mostrando as constantes de velocidade do experimento de degradação, considerando a via cinética de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood.	109
Figura 4.1 – (a) DRX das amostras NaTiNT, HTiNT e AuHTiNT (b) espectros Raman das amostras NaTiNT, HTiNT e AuHTiNT.....	132

Figura 4.2 – (a) Imagens TEM dos HTiNT. (b) imagem TEM dos HTiNT mostrando a distancias interlamelar, (c) diâmetro externo e (d) diâmetro interno para HTiNT.....	133
Figura 4.3 – (a, b, d) Imagens TEM de AuHTiNT, (c) distribuição do diâmetro médio das AuNP e (e) espectroscopia de raios X de energia dispersiva.	134
Figura 4.4 – Espectros XPS de alta resolução de (a) Ti 2p, (b) O 1s para as amostras NaTiNT, HTiNT e AuHTiNT e (c) sinais Au 4f para a amostra AuHTiNT.....	136
Figura 4.5 – Espectros XPS de alta resolução de sinais O 1s de (a) de NaTiNT (b) HTiNT e (c) AuHTiNT.	136
Figura 4.6 – Curvas de Kubelka-Munk <i>versus</i> energia dos fótons ($E_{photon} = h\nu$) de (a) HTiNT e (b) AuHTiNT,.....	138
Figura 4.7 – Produção de H ₂ a partir de glicerol <i>versus</i> tempo de exposição à luz visível a 1,0% em peso de HTiNT (pontos azuis) e AuHTiNT (pontos vermelhos).	139
Figura 4.8 – Evolução de H ₂ utilizando o fotocatalisador AuHTiNT durante cinco ciclos sucessivos.	141
Figura 5.1 – Padrões de difração de raios X de nanotubos de titanato de sódio como sintetizados e de nanotubos de titanato amino-funcionalizados.	162
Figura 5.2 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos (a) nanotubos de titanato de sódio sintetizados mostrando o diâmetro interno e externo (b) nanotubos de titanato amino-funcionalizados, (c) o diâmetro interno e externo dos nanotubos de titanato amino-funcionalizados (d) nanotubos de titanato amino-funcionalizados mostrando a seção aberta.	163
Figura 5.3 – Mecanismo de silanização por condensação direta, a funcionalização ocorre a partir da formação de ligação covalente de moléculas de 3-aminopropiltrimetoxissilano na superfície dos nanotubos de titanato.	164
Figura 5.4 – Os espectros Raman de NaTiNT e NaTiNT-NH ₂ exibem características vibracionais típicas de nanotubos de titanato e em NaTiNT-NH ₂ , mostram várias bandas na faixa espectral de 1000-3500 cm ⁻¹ , que são características para vibrações de grupos aminosilanos ligados na superfície dos nanotubos de titanato; inserção mostrando o zoom dos espectros na região de 1000-3500 cm ⁻¹ para facilitar a visualização das bandas relacionadas com 3-aminopropiltrimetoxissilano.	166
Figura 5.5 – Espectros FTIR de NaTiNT, NaTiNT-NH ₂ e após adsorção (NaTiNT-NH ₂ + RB adsorvido), (a) nos espectros de NaTiNT-NH ₂ e NaTiNT-NH ₂ + RB adsorvido mostram bandas de molécula de APTMS que não estão presente em NaTiNT, os espectros mostram uma banda a 893 cm ⁻¹ para ligações Ti-O (non-bridging oxygen bonds), a amostra de NaTiNT-NH ₂ + RB adsorvida, apresentou alongamento na banda próximo a 3500 cm ⁻¹ relacionado aos grupos amina responsáveis pela interação com o corante. (b) deconvolução na faixa de 860-940 cm ⁻¹ , que mostra ligação química covalente de 3-aminopropiltrimetoxissilano à superfície dos nanotubos de titanato de Ti-O-Si.	169

Figura 5.6 – As curvas TGA de NaTiNT e NaTiNT-NH ₂ revelaram uma maior perda de massa de NaTiNT-NH ₂ em relação aos NaTiNT.....	170
Figura 5.7 – XPS de (a) NaTiNT, com sinais atribuídos aos elétrons Ti 2 <i>p</i> , O 1 <i>s</i> e Na 1 <i>s</i> , NaTiNT-NH ₂ , além desses sinais, a presença de sinais atribuídos aos elétrons N 1 <i>s</i> e Si 2 <i>p</i> e NaTiNT-NH ₂ + RB adsorvido que mostrou a presença de sinais atribuídos aos elétrons S 2 <i>p</i> do corante RB. (b) NaTiNT, mostra a linha espectral típica de duplete de Ti 2 <i>p</i> para nanotubos de titanato, NaTiNT-NH ₂ e NaTiNT-NH ₂ + RB adsorvido, observa-se uma mudança em direção a valores mais altos de energia de ligação, sugerindo a formação de Ti-O-Si e (c) N 1 <i>s</i> da amostra NaTiNT-NH ₂ exibiram dois picos em 399,1 e 401,0 eV, que foram atribuídos a -NH ₂ e -NH ₃ ⁺ , respectivamente.	171
Figura 5.8 – Gráfico com os pontos de carga zero de NaTiNT e NaTiNT-NH ₂	172
Figura 5.9 – O efeito do pH na adsorção de RB com o adsorvente NaTiNT-NH ₂ mostra que a maior capacidade de adsorção do corante RB usando a matriz NaTiNT-NH ₂ está na faixa de pH 4,0 a 9,0.	174
Figura 5.10 – Esquema do processo de adsorção de RB em NaTiNT-NH ₂ , no qual mostra que a matriz adsorvente com carga positiva retém o corante aniônico com carga negativa, de modo que o processo de adsorção pode ser favorecido por interações eletrostáticas.	175
Figura 5.11 – Efeito do tempo de contato na adsorção de RB com NaTiNT-NH ₂ e nos ajustes não lineares dos modelos cinéticos, observa-se que o tempo suficiente para o equilíbrio da adsorção entre o adsorvente e o adsorbato ocorre em torno de 13 h e mostra o melhor ajuste não linear, foram obtidos através dos modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich, que indicam a probabilidade de quimissorção ocorrer neste processo de adsorção.....	176
Figura 5.12 – Efeito da concentração de RB no processo de adsorção em NaTiNT-NH ₂ e nos ajustes não lineares de modelos isotérmicos, os dados revelam que a quantidade adsorvida de corante diminui com o aumento da temperatura.	178

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – TiNT intercalados com íons metálicos.....	62
Tabela 4.1 – Composição superficial do fotocatalisador AuHTiNT e porcentagem de concentração de espécies de Au.	137
Tabela 4.2 – Produção de H ₂ utilizando o fotocatalisador de AuHTiNT durante vários ciclos.	142
Tabela 5.1 – Os parâmetros cinéticos modelados para a adsorção de RB em NaTiNT-NH ₂ mostram que, usando o ajuste não linear, os maiores valores do coeficiente de correlação ($R^2 \geq 0,9917$) foram obtidos a partir de pseudo-segunda-ordem e modelos de Elovich, que indicam a probabilidade de quimissorção ocorrer neste processo de adsorção	177
Tabela 5.2 – Os parâmetros do modelo isotérmico para a adsorção de RB em NaTiNT-NH ₂ mostram que os maiores valores do coeficiente de correlação foram obtidos no modelo de Langmuir, com exceção da isotérmica a 35 °C, que os dados experimentais tiveram melhor ajuste através do modelo de Temkin.	179
Tabela 5.3 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção de RB em NaTiNT-NH ₂ , mostra que os valores de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) são negativos, portanto o processo de adsorção é de natureza exotérmica e que os valores negativos de ΔG indicam que o processo de adsorção é favorável e termodinamicamente espontâneo.	180

Lista de abreviaturas

AA: ácido ascórbico

AnNP: Nanopartículas de anatase

APTMS: 3-aminopropiltrimetoxissilano

AuHTiNT: Nanotubos de titanato protonados decorados com nanopartículas de ouro

AuNP: Nanopartículas de ouro

DRX: Difração de raios X

EDS: análise elementar por espectroscopia de dispersão de energia de raios X

FTIR: Espectroscopia de infravermelho com transformada Fourier

HTiNT: Nanotubos de titanato protonado

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MEV: Micrografias eletrônicas de varredura

NaTiNT: Nanotubos de titanato de Sódio

NaTiNT-NH₂: Nanotubos de titanato amino-funcionalizados com 3-aminopropiltrimetoxissilano

pH: Potencial hidrogeniônico

pHpzc: Ponto de carga zero

RB: Azul de Remazol R (do inglês *Remazol Blue*)

SAED: Análise difração de elétrons de área selecionada

SPR: Ressonância plasmônica de superfície

STEM: Microscopia eletrônica de transmissão de varredura

TGA: Análise termogravimétrica

TiNT: Nanotubos de titanato

TiNT@AnNP: Nano-heteroestrutura de nanotubos de titanato decorada com nanopartículas de anatase

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

ΔG : Energia livre de Gibbs

ΔH : Entalpia

ΔS : Entropia

Sumário

Principais trabalhos	11
Resumo	13
Abstract	14
Lista de figuras.....	15
Lista de tabelas.....	19
Lista de abreviaturas	20
INTRODUÇÃO.....	24
Referencias	26
CAPÍTULO 1	30
Estrutura da Tese.....	30
1. Introdução	31
2. Descrição do problema científico investigado	31
3. Objetivos deste estudo.....	32
3.1 Objetivos Gerais	32
3.2 Objetivos Específicos	32
4. Estrutura da tese ligando os trabalhos científicos.....	33
CAPÍTULO 2	35
Revisão da literatura	35
Propriedades e química da superfície dos nanotubos de titanato	35
Resumo	36
Abstract	37
1. Introdução	37
2. Poluição ambiental e energia renovável	39
3. Nanociência	40
4. Polimorfos do TiO ₂	42
5. Nanomateriais derivados de TiO ₂	45
6. Nanotubos de titanato	47
6. 1. Sínteses	50
6.1.1 Sínteses de nanotubos de titanato	51
6. 2. Estrutura e Morfologia	53
6. 3. Reação de transição de fase de titânia para o titanato ou vice-versa	54
6. 4. Heteroestrutura titanato-anatase	57

6. 5. Reação de troca iônica	59
6. 6. Cátions intercalados em nanotubos de titanato	61
6. 7. Funcionalização com metal/óxido metálico.....	63
6. 8. Formação e caracterização das nanopartículas de ouro na superfície dos nanotubos de titanato	69
6. 9. Caracterização plasmônica de nanopartículas suportadas e principais características dos aglomerados	71
6. 10 Reação de Funcionalização covalente com silanóis em nanotubos de titanato..	72
6. 11 Funcionalização covalente de silanóis em nanotubos de titanato	75
7. Considerações finais e perspectivas	77
Referências	79
CAPÍTULO 3	89
Síntese em uma única etapa de nanotubos de titanato decorado com nanopartículas de anatase utilizando o método hidrotérmico assistida por micro-ondas	89
1. Introdução	92
2. Parte experimental.....	95
2.1 Síntese das nanoheteroestruturas.....	95
2.2 Caracterização	95
2.3 Teste de atividade fotocatalítica	96
3. Resultados e discussão	97
4. Conclusão	110
Referências	111
CAPÍTULO 4	115
Produção de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol utilizando nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de Au como fotocatalisadores.....	115
Resumo	116
Abstract	117
1. Introdução	121
2. Parte experimental.....	125
2.1 Materiais	125
2.2 Preparação de Nanotubos de titanato	125
2.3 Síntese das nanopartículas da Au suportadas em nanotubos de titanate	125
2.4 Caracterizações.....	126
2.5 Fotocatálise	127

3. Resultados e discussão	130
4. Conclusão	143
Referências	143
CAPÍTULO 5	150
Nanotubos de titanato amino-funcionalizados para a remoção altamente eficiente de corante aniônico a partir de solução aquosa.....	150
Resumo	151
Abstract.....	152
1. Introdução	153
2. Materiais e métodos	154
2.1 Materiais	154
2.2 Preparação dos nanotubos de titanato.....	155
2.3 Modificação da superfície dos nanotubos de titanato.....	155
2.4 Ponto de carga zero (pHpzc)	155
2.5 Experimentos de adsorção.....	156
2.5.1 Modelos isotérmicos e parâmetros termodinâmicos	157
2.6 Caracterização	159
3. Resultado e discussão	160
3.1. Caracterização dos nanomateriais	160
3.2 Comportamento de adsorção de RB em NaTiNT-NH₂	173
4. Conclusão	180
Referências	182
Capítulo 6	186
Conclusões, impactos na sociedade e considerações finais	186
1. Conclusões	187
2. Impactos na sociedade e considerações finais	190
Anexos.....	191

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a tecnologia tem permitido a síntese e manipulação de materiais na escala nanométrica, resultando em um crescimento exponencial das atividades de investigação dedicadas à nanociência e nanotecnologia (WHITESIDES, 2005). A ciência e tecnologia em nanoescala tem ocupado um importante espaço na divulgação científica e tecnológica, e tem recebido muita atenção por parte de governos, órgãos de fomento de pesquisa, empresas de grande e pequeno porte, pela perspectiva de grandes avanços que permitam melhorar a qualidade de vida e ajudar a preservar o meio ambiente (ANDREWS; NANN; LIPSON, 2019).

A nanociência é uma área emergente na qual o tamanho e a estrutura dos materiais, são controlados em escala nanométrica (10^{-9} m). O grande interesse de se trabalhar na escala nanométrica está no fato dela representar um estágio intermediário entre átomos e moléculas e a física do estado sólido, que tem sua teoria baseada no *bulk*. Os materiais *bulk* possuem propriedades físicas constantes, independentemente do seu tamanho. Mas no nível da nanoescala, propriedades dependentes do tamanho, tais como confinamento quântico em semicondutores, ressonância plasmônica de superfície em partículas metálicas e superparamagnetismo em materiais magnéticos são observadas. As propriedades dos materiais nanocristalinos mudam devido ao seu pequeno tamanho de grão, à grande porcentagem de átomos em seus limites de grãos e à interação entre grãos.

Os nanomateriais têm propriedades físicas e químicas especiais, como o efeito de tamanho pequeno, o efeito de superfície, o efeito de tamanho quântico e o efeito de tunelamento do macroquântico (MAZZOLA, 2003). Isso tem estimulado a busca por métodos de controle de tamanho, forma, estrutura cristalina e propriedades de superfície

dos nanomateriais, a fim de adequá-los para uma determinada aplicação (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006).

Estruturas nanométricas baseadas em carbono (fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno) já são bastante conhecidas e estão entre as mais estudadas no meio científico. A descoberta dos nanotubos de carbono incentivou pesquisadores a ampliar seus conhecimentos na síntese e caracterização dos materiais unidimensionais (IIJIMA, 1991). As sínteses de nanoestruturas baseadas em TiO_2 , particularmente os titanatos, atraiu grande atenção da comunidade científica. Dentre eles os nanotubos de titanato (TiNT) sintetizados pela primeira vez por Kasuga *et al.* (KASUGA *et al.*, 1998), apresentam uma elevada área superficial específica, facilidade de troca iônica e grupos hidroxilas (^-OH) na superfície, chamaram a atenção de muitos pesquisadores que vislumbravam aplicações como fotocatalise (KIM *et al.*, 2012), baterias de lítio (BAVYKIN; WALSH, 2009), adsorção (SHARAF EL-DEEN; AMMAR; JAMIL, 2016; YANG *et al.*, 2013), produção de hidrogênio (YEH *et al.*, 2014), biomédicas (RÓNAVÁRI *et al.*, 2016), entre outros. Entretanto, várias abordagens têm sido tentadas para potencializar as propriedades dos nanotubos de titanato a fim de melhorar seu desempenho frente aplicações específicas.

Os TiNT possuem propriedade de troca iônica, e podem ser modificados por reações de troca iônica, que é considerada uma tecnologia de grande importância em muitas aplicações ambientais e industriais, também pode ser usada na deposição de nanopartículas de diferentes naturezas dispersas na superfície dos TiNT (ALBY *et al.*, 2018; MARQUES *et al.*, 2015). Os nanotubos podem ser modificados por ânions não-metálicos (DONG *et al.*, 2012; RODRIGUES; FERREIRA; ALVES, 2010), óxidos metálicos (CHANG *et al.*, 2016; MARQUES *et al.*, 2015; VIANA *et al.*, 2009), metais nobres (JIANG; GAO; CHEN, 2008; YANG *et al.*, 2016) e metais de transição (FERREIRA *et al.*, 2013; MARQUES *et al.*, 2017). Além disso, a química versátil da

superfície de nanotubos de titanato com hidroxilas (OH^-) presentes permitem a funcionalização covalente com grupos orgânicos, que podem então servir como agentes ligantes para reações químicas subsequentes (LIU *et al.*, 2013; PLODINEC *et al.*, 2014), com o objetivo de ajustar a superfície de TiNT convertendo grupos OH^- iniciais em grupos aminas, ácidos carboxílicos ou funções de tiol. Essas modificações não só podem aumentar a reatividade em relação a moléculas de interesse, mas também aumentar as interações eletrostáticas através de amônio (cargas positivas) ou carboxilas (cargas negativas) (BOUDON *et al.*, 2014).

As modificações nos métodos de síntese, controle de tamanho, forma, estrutura cristalina, íons intersticiais e propriedades de superfície dos nanomateriais de titanato tem a finalidade de adequá-los para uma determinada aplicação (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006; KUKOVECZ *et al.*, 2016). Tendo sido desenvolvidas distintas técnicas de síntese e modificações dos TiNT, assim são investigadas novas propriedades e possibilidades de aplicação para esses materiais.

Nesse contexto, essa tese fez uma avaliação crítica e comparativa das propriedades, da versátil química de superfície e dos métodos de modificação de superfície dos nanotubos de titanato. Foi investigado a síntese em uma única etapa de nanotubos de titanato decorado com nanopartículas de anatase para aplicação em fotocatalise. Os nanotubos de titanato foram modificadas com nanopartículas de ouro para aplicação na produção de hidrogênio e com moléculas orgânicas para aplicação na adsorção de corantes aniônicos. Esperamos que o presente trabalho possa trazer nova contribuição científica sobre o tema, que as modificações realizadas na estrutura e na superfície dos TiNT possibilita novas aplicações e afete positivamente a tecnologia corrente, com o intuito de provocar sua disseminação na comunidade acadêmica.

Referências

- ALBY, D.; CHARNAY, C.; HERAN, M.; PRELOT, B.; ZAJAC, J. Recent developments in nanostructured inorganic materials for sorption of cesium and strontium: synthesis and shaping, sorption capacity, mechanisms, and selectivity—a review. *Journal of hazardous materials*, v. 344, p. 511–530, 2018.
- ANDREWS, D.; NANN, T.; LIPSON, R. H. *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*. [s.l.] Academic Press, 2019.
- BAVYKIN, D. V.; WALSH, F. C. Elongated titanate nanostructures and their applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, n. 8, p. 977–997, 2009.
- BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F. C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, v. 18, n. 21, p. 2807–2824, 2006.
- BOUDON, J.; PAPA, A.; PARIS, J.; MILLOT, N. Titanate nanotubes as a versatile platform for nanomedicine. *Nanomedicine*, p. 403–428, 2014.
- CHANG, K. L.; SUN, Q.; PENG, Y. P.; LAI, S. W.; SUNG, M.; HUANG, C. Y.; KUO, H. W.; SUN, J.; LIN, Y. C. Cu₂O loaded titanate nanotube arrays for simultaneously photoelectrochemical ibuprofen oxidation and hydrogen generation. *Chemosphere*, v. 150, p. 605–614, 2016.
- DONG, P.; WANG, Y.; LIU, B.; GUO, L.; HUANG, Y.; YIN, S. Photocatalytic Activity of (B, N)-Codoped Titanate Nanotubes. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 95, n. 1, p. 82–84, 2012.
- FERREIRA, V. C.; NUNES, M. R.; SILVESTRE, A. J.; MONTEIRO, O. C. Synthesis and properties of Co-doped titanate nanotubes and their optical sensitization with methylene blue. *Materials Chemistry and Physics*, v. 142, n. 1, p. 355–362, 2013.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991.
- JIANG, J.; GAO, Q.; CHEN, Z. Gold nanocatalysts supported on protonic titanate nanotubes and titania nanocrystals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 280, n. 1–2, p. 233–239, 2008.
- KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T. Formation of Titanium Oxide Nanotube. v. 7463, n. 5, p. 3160–3163, 1998.
- KIM, S.; KIM, M.; HWANG, S. H.; LIM, S. K. Enhancement of photocatalytic activity of titania-titanate nanotubes by surface modification. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 123–124, p. 391–397, 2012.
- KUKOVECZ, Á.; KORDÁS, K.; KISS, J.; KÓNYA, Z. Atomic scale characterization

and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires. *Surface Science Reports*, v. 71, n. 3, p. 473–546, 2016.

LIU, Y.; LI, Y.; LI, X. M.; HE, T. Kinetics of (3-aminopropyl)triethoxysilane (aPTES) silanization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Langmuir*, v. 29, n. 49, p. 15275–15282, 2013.

MARQUES, T. M. F.; LUZ-LIMA, C.; SACILLOTI, M.; FUJISAWA, K.; PEREALLOPEZ, N.; TERRONES, M.; SILVA, E. N.; FERREIRA, O. P.; VIANA, B. C. Photoluminescence Enhancement of Titanate Nanotubes by Insertion of Rare Earth Ions in Their Interlayer Spaces. *Journal of Nanomaterials*, v. 2017, 2017.

MARQUES, T. M.; FERREIRA, O.; COSTA, J. DA; FUJISAWA, K.; TERRONES, M.; CRUZ VIANA, B. Study of the growth of CeO₂ nanoparticles onto titanate nanotubes, 1 set. 2015.

MAZZOLA, L. Commercializing nanotechnology. *Nature biotechnology*, v. 21, n. 10, p. 1137, 2003.

PLODINEC, M.; GAJOVIĆ, A.; IVEKOVIĆ, D.; TOMAŠIĆ, N.; ZIMMERMANN, B.; MACAN, J.; HARAMINA, T.; SU, D. S.; WILLINGER, M. Study of thermal stability of (3-aminopropyl)trimethoxy silane-grafted titanate nanotubes for application as nanofillers in polymers. *Nanotechnology*, v. 25, n. 43, 2014.

RODRIGUES, C. M.; FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. Interaction of sodium titanate nanotubes with organic acids and base: Chemical, structural and morphological stabilities. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 21, n. 7, p. 1341–1348, 2010.

RÓNAVÁRI, A.; KOVÁCS, D.; VÁGVÖLGYI, C.; KÓNYA, Z.; KIRICSI, M.; PFEIFFER, I. Ion exchange defines the biological activity of titanate nanotubes. *Journal of Basic Microbiology*, v. 56, n. 5, p. 557–565, 2016.

SHARAF EL-DEEN, S. E. A.; AMMAR, N. S.; JAMIL, T. S. Adsorption behavior of Co(II) and Ni(II) from aqueous solutions onto titanate nanotubes. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, v. 24, n. 7, p. 455–466, 2016.

VIANA, B. C.; FERREIRA, O. P.; SOUZA FILHO, A. G.; RODRIGUES, C. M.; MORAES, S. G.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O. L. Decorating titanate nanotubes with CeO₂ nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 47, p. 20234–20239, 2009.

WHITESIDES, G. M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. *Small*, v. 1, n. 2, p. 172–179, 2005.

YANG, B.; HE, D.; WANG, W.; ZHUO, Z.; WANG, Y. Gold-plasmon enhanced photocatalytic performance of anatase titania nanotubes under visible-light irradiation. *Materials Research Bulletin*, v. 74, p. 278–283, 2016.

YANG, D.; LIU, H.; ZHENG, Z.; SARINA, S.; ZHU, H. Titanate-based adsorbents for radioactive ions entrapment from water. *Nanoscale*, v. 5, n. 6, p. 2232–2242, 2013.

YEH, H. M.; LO, S. L.; CHEN, M. J.; CHEN, H. Y. Hydrogen production from formic acid solution by modified TiO₂ and titanate nanotubes in a two-step system under visible light irradiation. *Water Science and Technology*, v. 69, n. 8, p. 1676–1681, 2014.

CAPÍTULO 1

Estrutura da Tese

1. Introdução

Esta tese, “Funcionalização de nanotubos de titanato para aplicações ambientais” investiga a síntese, caracterização e funcionalização de nanotubos de titanato para aplicações em fotocatalise, produção de hidrogênio e adsorção. Este capítulo detalha o problema científico considerado o objetivo de estudo, além de fazer ligações entre os trabalhos de pesquisa publicados pelo autor durante o curso do estudo, a fim de colocar os capítulos subsequentes, e a tese como um todo dentro do contexto apropriado.

2. Descrição do problema científico investigado

Os Nanotubos de titanato sintetizados por reação hidrotérmica alcalina exibem um forte potencial para uma variedade de aplicações devido a sua morfologia única e às suas capacidades inerentes de troca iônica e funcionalização. No entanto, para maximizar seu potencial é de suma importância o estudo da (i) síntese de nanotubos de titanato-anatase utilizando o método hidrotérmico alcalino assistido por micro-ondas, partindo do pó de anatase puro afim aumentar a eficiência nas reações de fotodegradação. (ii) decoração de nanotubos de titanato com nanopartículas de ouro, a fim de aumentar a eficiência nas reações fotocatalíticas em geral e na produção fotocatalítica de H_2 , em particular e (iii) funcionalização com moléculas orgânicas para serem utilizados como adsorventes de corantes aniônicos em meio aquoso.

Desde sua descoberta, nanotubos de titanato vem sendo modificados para aumentar seu potencial nas aplicações de fotocatalise e adsorção entre outras, sem uma elucidação abrangente dessas modificações e das propriedades nos nanotubos de titanato modificados, seu potencial nas aplicações não serão totalmente alcançado. Este estudo examinou a síntese de nanotubos de titanato-anatase, investigou a decoração de nanotubos de titanato com nanopartículas de ouro e a funcionalização dos nanotubos de titanato com

3-aminopropiltrimetoxissilano, focando principalmente para aplicações em fotocatalise, produção de hidrogênio e adsorção, respectivamente. Estas investigações foram concebidas e realizadas de modo a colaborar com a caracterização das nanoestruturas, e também para fornecer novas percepções e compreensão das modificações nos nanotubos de titanato, nas suas propriedades e nas aplicações.

3. Objetivo deste estudo

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo foi sintetizar nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de anatase, funcionalizar nanotubos de titanato com nanopartículas de ouro e com grupo amina para aplicações em fotocatalise, na produção de hidrogênio e na adsorção de corantes aniônicos, respectivamente.

3.2 Objetivos Específicos

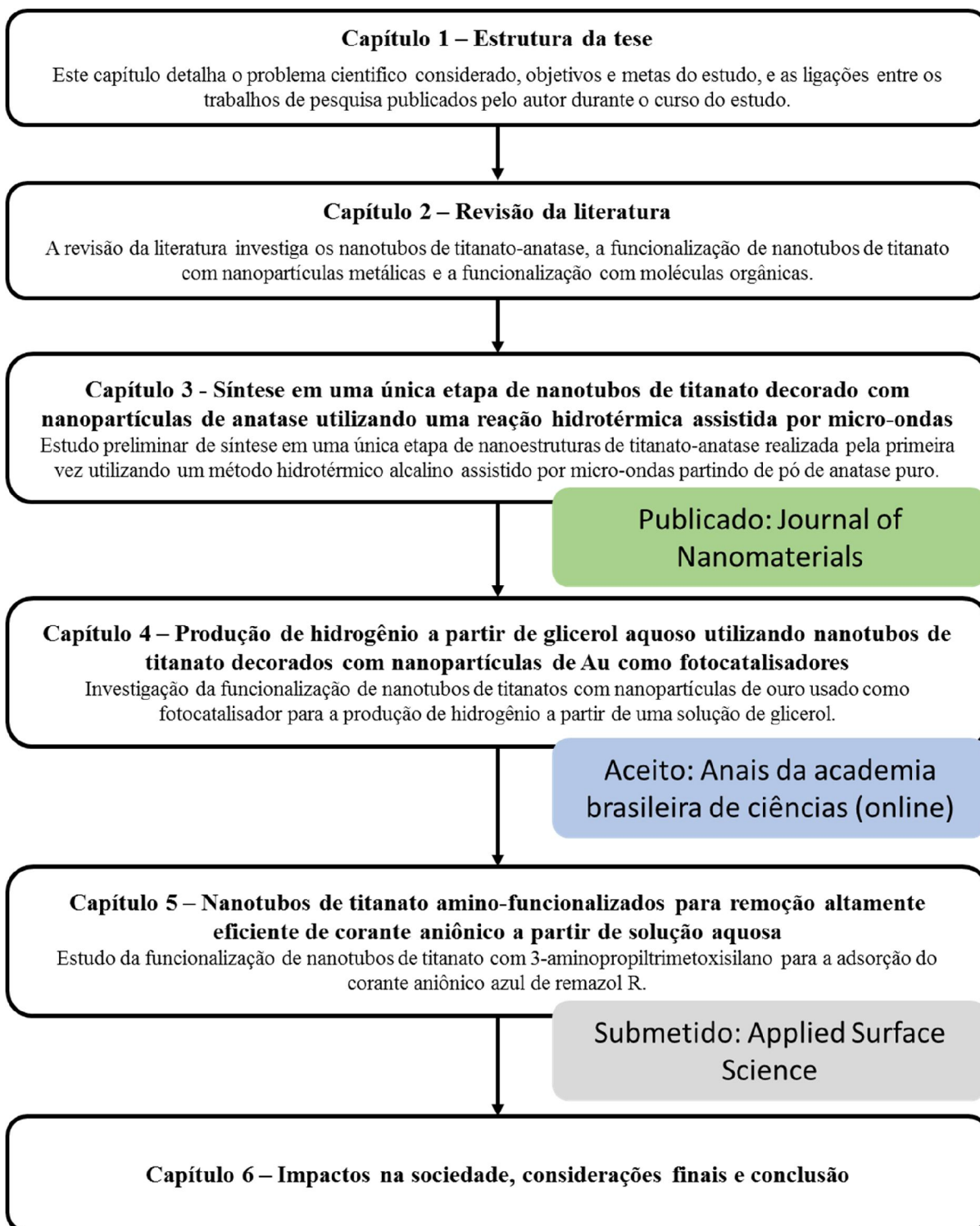
- (a) Realizar experimentos de síntese pelo método hidrotérmico alcalino assistido por micro-ondas, proceder troca iônica em meio ácido de modo a se obter amostras de nanotubos de titanato protonados;
- (b) Executar testes fotocatalíticos de degradação do corante azul de remazol R com as nanoheteroestruturas de titanato a fim de avaliar o desempenho do fotocatalisador nanoheteroestruturado comparando com o precursor comercial de anatase (TiO_2).
- (c) Realizar experimentos de geração de hidrogênio fotoassistida utilizando solução de glicerol como agente de sacrifício, sob uma condição solar e fazer testes de reutilização do fotocatalisador;
- (d) Funcionalizar nanotubos de titanato de sódio com 3-aminopropiltrimetoxissilano em diclorometano a fim de obter nanotubos de titanato amino-funcionalizados;

(e) Utilizar os nanotubos de titanato amino-funcionalizados na remoção do corante aniônico azul de remazol R e avaliar os parâmetros (pH, tempo, concentração e temperatura) que influenciam no processo de adsorção.

4. Estrutura da tese ligando os trabalhos científicos

O fluxograma a seguir, Figura 1.1, indica a estrutura da tese e disposição dos capítulos, ilustrando a relação entre os objetivos, resultados e aplicações relatados nos capítulos seguintes (artigos publicados e submetidos).

Figura 1.1 – Fluxograma indicando a disposição dos capítulos.



Fonte: Arquivo pessoal.

CAPÍTULO 2

Revisão da literatura

Química de superfície e funcionalização de nanotubos de titanato

Resumo

Os titanatos podem ser sintetizados como nanoestruturas em uma grande variedade de cristalinidade, morfologia, tamanho, teor de metais e química da superfície. Nanotubos de titanato (cilindros de extremidade aberta, medindo centenas de nanômetros de comprimento e ~15 nm de diâmetro externo) são os representantes mais difundidos dos titanatos. Esta revisão cobre as propriedades dos nanotubos de titanato do ponto de vista da nanociência de superfície. Os métodos de formação de heteroestrutura de titanato-anatase, modificação da superfície, incluindo funcionalização covalente, troca de íons e carga de metal, são abordados. Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e a morfologia são discutidos.

Palavras-chave: Nanotubos de titanato; Heteroestrutura; Funcionalização; Química de superfície.

Abstract

Titanates can be synthesized as nanostructures in a wide variety of crystallinity, morphology, size, metal content and surface chemistry. Titanate nanotubes (open-ended cylinders measuring hundreds of nanometers in length and 15 nm in outer diameter) are the most widespread representatives of titanates. This review covers the properties of titanate nanotubes from a surface nanoscience perspective. Methods of titanate anatase heterostructure formation, surface modification, including covalent functionalization, ion exchange and metal charge, are discussed. The results of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and morphology are discussed.

Key words: Titanate nanotubes, heterostructure, surface chemistry.

1. Introdução

Nas últimas décadas, ocorreu um amplo crescimento na área da nanotecnologia. O conceito de nanotecnologia foi inicialmente introduzido na reunião anual da *American Physical Society* em 1959 por Richard P. Feynman, cujo discurso foi intitulado "*There's Plenty of Room at the Bottom*" (FEYNMAN, 1960). Nas décadas seguintes a nanotecnologia progrediu, com grandes avanços ocorrendo em uma variedade de campos aliados, incluindo física, química, medicina e engenharia.

O interesse em nanoestruturas de baixa dimensionalidade, especialmente nanotubos, aumentou significativamente nas últimas três décadas (ALBY *et al.*, 2018). Os materiais nanoestruturados frequentemente exibem novas propriedades em comparação com o *bulk* e essas propriedades podem ser adaptadas para aplicações específicas (KLABUNDE *et al.*, 2010). Dentre esses vários nanomateriais os nanotubos de titanato, em particular, têm recebido grande atenção por apresentarem propriedades físicas e químicas ajustáveis para importantes aplicações na área ambiental, como fotocatalise, adsorção e produção de hidrogênio entre outras (LIU *et al.*, 2014).

Os nanotubos de titanato pode ser usado como excelentes adsorventes para a remoção de poluentes inorgânicos e orgânicos, como os íons de metais pesados e corantes, a partir de águas residuais (NAM *et al.*, 2014; SHARAF EL-DEEN; AMMAR; JAMIL, 2016), devido à sua distância intercamadas e elevada área superficial. Os nanotubos de titanato pode ser usado como permutadores de íons, fotocatalisadores e adsorventes (KUKOVECZ *et al.*, 2016a). Esta multifunção característica de nanotubos de titanato lhes permite ter vantagens na produção de hidrogênio e no tratamento de águas residuais.

Os TiNT podem ser modificados afim de melhorar algumas propriedades para aplicações específicas, por exemplo, a atividade fotocatalítica dos nanotubos titanatos é

baixa, uma vez que a sua estrutura eletrônica difere consideravelmente dos nanopartículas tais como TiO_x (ETACHERI *et al.*, 2015), assim não são adequados para aplicações catalíticas independentes como, por exemplo, o anatase. Por outro lado, a estrutura dos TiNT ainda é atraente, a sua elevada área superficial e morfologia tubular incentivaram estudos catalíticos heterogêneos onde os TiNT serviram de suporte para nanopartículas, por exemplo, de Au (EL ROUBY *et al.*, 2017) e Pt (YANG *et al.*, 2014) e outras. O processo de funcionalização com partículas metálicas pode levar a formação de um sistema híbrido que consiste em íons do metal intercalados nas paredes dos nanotubos de titanato e ao mesmo tempo a formação de nanopartículas decorando as paredes externas dos nanotubos (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006b; WALSH *et al.*, 2006).

Ao mesmo tempo, muitos investigadores têm tentado aumentar atividade fotocatalítica dos TiNT, através da transição de fase de nanotubos de titanato e cristais de anatase utilizando métodos com a calcinação (AOUADI *et al.*, 2017; KUO *et al.*, 2007; LIN *et al.*, 2008), tratamento com H_2O_2 (KHAN; JUNG; YANG, 2006), ou tratamento hidrotérmico (GUSMÃO *et al.*, 2019b; MAO; WONG, 2006; ZHU *et al.*, 2005). Por conseguinte, se a reação de transição de fase de titânia para o titanato ou vice-versa, pode ser controlada, o desenvolvimento de estruturas de nanotubos de titanato-titânia, com atividades catalíticas eficazes pode ser possível.

Outra abordagem adequada para modificar os TiNT é a funcionalização com moléculas orgânicas, um dos métodos mais vulgarmente utilizados é com organossilanos. As hidroxilas (-OH) presentes na superfície dos titanatos permitem funcionalização covalente, com tri-alcoxissilanos, por meio de uma ligação forte de Ti-O-Si (EMADZADEH *et al.*, 2015; KUKOVECZ *et al.*, 2016a). A funcionalização dos TiNT com tri-alcoxissilanos pode melhorar suas propriedades de adsorção tornando-os excelentes candidatos remediação ambiental (NIU *et al.*, 2013), entre outras aplicações

como por exemplo biomédicas (BOUDON *et al.*, 2014), e produção de nanocompósitos poliméricos (BRNARDIČ *et al.*, 2013; PAPA *et al.*, 2015).

Dentro deste contexto, esta revisão centrou-se na avaliação crítica da estrutura de nanotubos de titanato e da funcionalização com nanopartículas de metais e com moléculas orgânicas, a química de superfície é explorada a seguir: transformações de fase, carregamento de metal, funcionalização covalente, e outros fenômenos relacionados à superfície são revisados. A última seção cobre as aplicações emergentes de nanotubos de titanato. Atualmente são investigados como suportes catalíticos heterogêneos, fotocatalisadores, materiais de geração/armazenamento de energia e adsorventes.

2. Poluição ambiental e energia renovável

Problemas relacionados à poluição ambiental (ZHOU *et al.*, 2015) e ao esgotamento de energia (CHEN *et al.*, 2010) tornaram-se temas centrais em todo o mundo nas últimas décadas. A água, uma das substâncias fundamentais para a continuidade da vida no nosso planeta, é frequentemente contaminada por metais pesados (LÓPEZ-MUÑOZ *et al.*, 2016; SHARAF EL-DEEN; AMMAR; JAMIL, 2016; WANG *et al.*, 2013), agrotóxicos, fertilizantes (GRILLO; ABHILASH; FRACETO, 2016) e por corantes orgânicos que dificilmente são biodegradáveis (NAM *et al.*, 2014). Além disso, as emissões crescentes de gases do efeito estufa, tem como resultado o aquecimento global e mudança climática (VALDES *et al.*, 2012). Embora em escassez, os combustíveis fósseis continuam sendo a principal fonte de energia que impulsiona a civilização humana. Portanto, devido as preocupações energéticas e ambientais, a produção e utilização de energias alternativas, limpas e renováveis, como a energia solar, tornam-se um dos maiores desafios da atualidade.

A nanotecnologia tem produzido efeitos positivos na área ambiental, possibilitando avanços, os quais permitem, a preservação do meio ambiente contribuindo conjuntamente para melhorar a qualidade de vida (ANDREWS; NANN; LIPSON, 2019). Pode-se citar como benefícios das nanotecnologias: prevenção da poluição ou danos indiretos ao meio ambiente; tratamento ou remediação da poluição; produção de energias limpas e renováveis; aplicações biomédicas e na nanomedicina.

3. Nanociência

A nanociência é uma área emergente, mas já está consolidada, na qual o tamanho e a estrutura dos materiais, bem como os dispositivos, são controlados em escala nanométrica. As nanopartículas atuam como uma ponte entre materiais *bulk* e estruturas moleculares. Os materiais *bulk* possuem propriedades físicas constantes, independentemente do seu tamanho (ANDREWS; NANN; LIPSON, 2019). Mas no nível da nanoescala, propriedades dependentes do tamanho, tais como confinamento quântico em semicondutores, ressonância plasmônica de superfície em partículas metálicas e superparamagnetismo em materiais magnéticos são observadas (KLABUNDE *et al.*, 2010).

As propriedades dos materiais nanocristalinos mudam devido ao seu pequeno tamanho de grão e à interação entre grãos. Os nanomateriais têm propriedades físicas e químicas especiais, como o efeito de tamanho pequeno, o efeito de superfície e o efeito de tamanho quântico (KLABUNDE *et al.*, 2010). Os nanomateriais estão se tornando amplamente utilizados em eletrônica, magnetismo, óptica, biomedicina, farmacêutica, cosméticos, sensores de energia, catalisadores, adsorventes e outros campos (THEODORE; KUNZ, 2005).

A nanociência estuda a preparação e a caracterização dos sólidos nanométricos, buscando um entendimento de suas propriedades com base na composição, arranjo atômico (estrutura atômica) e propriedades físicas e químicas dos nanomateriais. Nanomateriais apresentam uma maior área superficial e podem apresentar efeitos quânticos relacionados aos seus tamanhos. Tais características levam a propriedades físicas e químicas diferentes e/ou intensificadas se comparado aos seus respectivos *bulks* (BURDA *et al.*, 2005; KLABUNDE *et al.*, 2010; THEODORE; KUNZ, 2005). Por outro lado, efeitos quânticos podem aparecer devido à restrição de movimento dos elétrons e outros (por exemplo, fônons) em uma, duas ou três dimensões (ANDREWS; NANN; LIPSON, 2019; KLABUNDE *et al.*, 2010). O confinamento quântico é o responsável pela explicação das novas propriedades induzidas pelo tamanho. Tais efeitos alteram, entre outras, as propriedades eletrônicas das nanopartículas se relacionadas aos seus *bulks* de composição química semelhante (KLABUNDE *et al.*, 2010; THEODORE; KUNZ, 2005).

Os sólidos podem ser classificados quanto a sua restrição na dimensionalidade com o crescimento preferencial em uma, duas ou três dimensões com efeito de confinamento quântico em suas propriedades (BAVYKIN; WALSH, 2009; KUKOVECZ *et al.*, 2016a). Têm-se observado que as nanoestruturas unidimensionais feitas de materiais inorgânicos têm propriedades estruturais intrigantes que podem ser exploradas, possuindo assim um grande potencial de aplicação numa vasta área da nanotecnologia (CHEN; MAO, 2007; TENNE, 2006).

A síntese de nanoestruturas inorgânicas passa pela ideia de que compostos lamelares serão os precursores da formação das nanoestruturas. A partir de estrutura lamelar, teríamos que cada camada cristalográfica (lamela) seria formada em separado pelo processo de síntese e a existência de ligações erráticas em suas bordas geraria tensão

energética suficiente para o fechamento da estrutura originando os nanotubos (TENNE, 2006). Somado ao mecanismo de eliminação das ligações erráticas, uma lamela poderia gerar tubos através de um mecanismo no qual as lamelas fossem enroladas similarmente a um “rocambole”, nanotubos do tipo “scrool” e a posterior formação de seus derivados (nanobastões e nanofitas) pelo crescimento e coalescência dos nanotubos (KUKOVECZ *et al.*, 2016a; VIANA *et al.*, 2009, 2011b). Assim, as forças fracas interlamelares e as fortes ligações covalentes intralamelares seriam as condições necessárias para a formação de nanopartículas unidimensionais e a etapa fundamental para a formação seria encontrar a força dirigente para tal fenômeno (BAVYKIN; WALSH, 2009; TENNE, 2006).

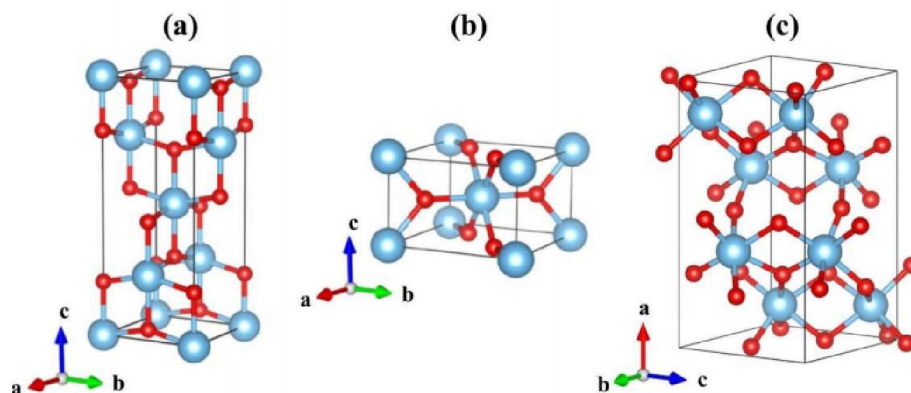
4. Polimorfos do TiO_2

As titânias são constituídas por unidades de octaedros de TiO_6 , que se conectam por vértices e arestas e se arranjam de variadas maneiras no espaço dando origem aos polimorfos de TiO_2 , os mesmos octaedros de TiO_6 também são as unidades para os titanatos, que se arranjam formando distintas estruturas de titanatos lamelares.

Sabe-se que o TiO_2 existe como, ou pode ser sintetizado em oito formas polimórficas: anatase, rutilo, bruquita, $\text{TiO}_2\text{-B}$, $\text{TiO}_2\text{-R}$ (estrutura de tipo *ramsdellite*), $\text{TiO}_2\text{-H}$ (estrutura de tipo *holandita*), $\text{TiO}_2\text{-II}$ (estrutura de tipo *columbita*) e $\text{TiO}_2\text{-III}$ (estrutura de tipo *baddeleyita*) (DENG *et al.*, 2008; SWAMY; GALE; DUBROVINSKY, 2001). Dos polimorfos de ocorrência natural, o rutilo é considerado o polimorfo mais termodinamicamente estável em condições ambientais, enquanto anatase, bruquita e $\text{TiO}_2\text{-B}$ são considerados polimorfos metaestáveis que se transformam em rutilo à temperaturas elevadas (SWAMY; GALE; DUBROVINSKY, 2001), a célula unitária do TiO_2 nas fases (a) anatase, (b) rutilo e (c) bruquita são mostrado na Figura 2.1. Todos os polimorfos de TiO_2 são compostos por um número de unidades de TiO_6 co-coordenadas,

que são compostas por um átomo de titânio coordenado com seis átomos de oxigênio vizinhos em uma configuração octaédrica. O que diferencia uma estrutura da outra é a distorção dos octaedros e a maneira como eles estão agrupados.

Figura 2.1 – Célula unitária do TiO_2 nas fases (a) anatase, (b) rutilo e (c) bruquita. As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio e as azuis os átomos de titânio.



Fonte: Adaptada de (LACERDA, 2017).

A célula unitária da fase anatase é mostrada na Figura 2.1a. Apresenta uma estrutura tetragonal de corpo centrado e é composta predominantemente por octaedros de compartilhamento de arestas, com cada octaedro compartilhando quatro arestas com outros, de modo que cada O^{2-} tenha três Ti^{4+} como vizinhos próximos (SWAMY; GALE; DUBROVINSKY, 2001).

A fase rutilo cristaliza em uma estrutura tetragonal simples, ilustrado na Figura 2.1b. O rutilo é composto predominantemente de octaedros de canto, ligados de ponta a ponta em cadeias paralelas ao eixo c , onde as cadeias são reticuladas compartilhando cantos octaédricos (SWAMY; GALE; DUBROVINSKY, 2001).

A bruquita apresenta um sistema cristalino ortorrômbico, conforme pode ser visto Figura 2.1c. Os octaedros do rutilo são alongados com as ligações equatoriais mais curtas, porém, não há distorções em seus ângulos, os octaedros TiO_6 são distorcidos, esses são

ligadas por bordas e cantos em uma estrutura semelhante em princípio àsquelas da anatase e do rutilo (DENG *et al.*, 2008).

O $\text{TiO}_2\text{-B}$ possui uma estrutura monoclinica e é metaestável sintético, foi relatado pela primeira vez em 1980 por Marchand *et al.* (MARCHAND; BROHAN; TOURNOUX, 1980), e é sintetizado através da troca de prótons e subsequente desidratação de titanatos em camadas a temperaturas inferiores a 350 °C (FEIST; DAVIES, 1992). A formação de $\text{TiO}_2\text{-B}$ é independente da estrutura de titanato de partida após troca iônica e desidratação. O $\text{TiO}_2\text{-B}$ é composto de folhas onduladas de octaedros de TiO_6 com compartilhamento de bordas e cantos, com folhas unidas para formar uma estrutura tridimensional (SWAMY; GALE; DUBROVINSKY, 2001). O $\text{TiO}_2\text{-B}$ pode ser transformado em anatase e rutilo a temperaturas elevadas (FEIST; DAVIES, 1992).

Dentre os quatros principais polimorfos do TiO_2 , o anatase é o que apresenta melhor atividade fotocatalítica. Isso ocorre pelo fato do anatase ser semicondutor de *gap* indireto, o que acarreta em um tempo de vida maior do par elétron-buraco criado pela absorção da radiação. Além do mais, esses portadores de carga apresentam uma massa efetiva menor do que a apresentado pelo rutilo e bruquita, o que sugere uma maior mobilidade desse estado excitado para a superfície do TiO_2 , região onde as reações fotocatalíticas ocorrem (ZHANG *et al.*, 2014). O fato do dióxido de titânio ser um material semicondutor com *gap* na região do ultravioleta, aproximadamente 3,05 eV para o rutilo e 3,40 eV para o a fase anatase (ZHANG *et al.*, 2014), faz com que efeitos assistidos por radiação solar sejam, em muitos casos, pouco eficientes. Essa eficiência também pode estar relacionada com aspectos estruturais e morfológicos do material, como por exemplo, sua área superficial. Visando contornar esses problemas, bastante esforço tem sido empregado na produção de óxidos de titânio que possuem uma maior

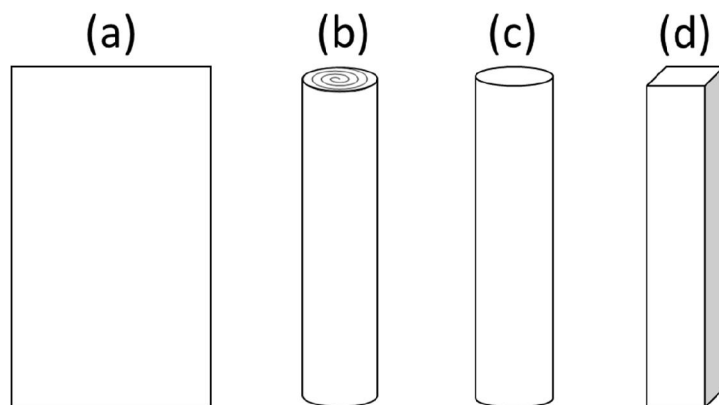
absorção na região visível (KUZNETSOV; SERPONE, 2006) e maior área superficial (SU *et al.*, 2006).

5. Nanomateriais derivados de TiO_2

Os principais tipos de materiais nanoestruturados podem ser classificados baseados nas dimensões em: nanomateriais de dimensão zero (0D), unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D). Na literatura contêm muitas referências para diferentes formas morfológicas de nanoestruturas de titanato. A Figura 2.2 resume as formas morfológicas típicas para as nanoestruturas de titanato, nanofolhas (*nanosheets*), nanotubos (*nanotubes*), nanobastões (*nanorods*), nanofibras (*nanofibers*), nanofita/nanotiras (*nanoribbons*), e nanopartículas (*nanoparticles*) (BAVYKIN; WALSH, 2009).

Conforme ilustrado na Figura 2.2, nanofolhas são planares, estruturas bidimensionais; nanotubos são estruturas cilíndricas, possuem morfologia alongada com uma cavidade oca característica através do centro ao longo do seu comprimento com paredes simples ou multilamelares; nanobastões são estruturas cilíndricas sólidas, com uma base circular; nanofibras são estruturas com morfologia alongada com clara definição da direção de crescimento, no entanto sua seção transversal não é necessariamente uniforme e bem definida e as nanopartículas são esféricas (BAVYKIN; WALSH, 2009).

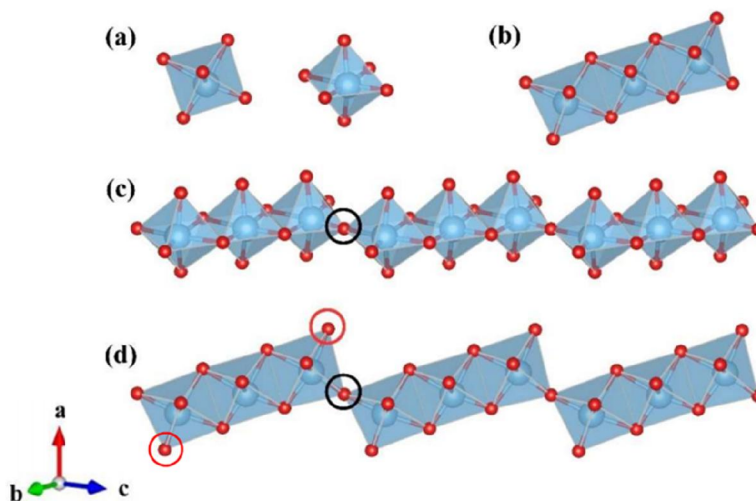
Figura 2.2 – Principais formas morfológicas típicas para as nanoestruturas de titanato sintetizados por reação hidrotérmica alcalina, (a) nanofolhas (*nanosheets*), (b) nanotubos (*nanotubes*), (c) nanobastões (*nanorods*) e nanofibras (*nanofibers*) e (d) nanofita/nanotiras (*nanoribbons*).



Fonte: Adaptada de (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006b).

Nanomateriais de titanato são formados por octaedros TiO_6 distorcidos, como o apresentado na Figura 2.3a. Esses octaedros são agrupados de forma paralela dando origem a uma nanotira, conforme pode ser visualizado na Figura 2.3b. Esse agrupamento ocorre pelas arestas equatoriais, como pode ser visto Figura 2.3c. A estrutura em camadas, com cada camada constituída por redes cristalinas em zigue-zague paralelas ao longo da direção $[010]$, nas quais os octaedros de TiO_6 compartilham bordas em grupos lineares de três e são conectados com outro grupo pelos cantos, pelo oxigênio no vértice dos octaedros localizados em uma das extremidades, representado pelo átomo circulado de preto nos esquemas (c) e (d) da Figura 2.3 (KUKOVECZ *et al.*, 2016a; ZHANG *et al.*, 2005). Essas redes compartilham os cantos terminais com fitas idênticas que formam uma estrutura octaédrica com posições intersticiais, nas quais os íons (geralmente H^+ , Na^+ ou K^+) estão situados (LIU *et al.*, 2014).

Figura 2.3 – (a) Octaedro TiO_6 visto em duas orientações distintas, (b) tira formada por três octaedros, (c) agrupamento de tiras visto em uma orientação aleatória e (d) no plano a .

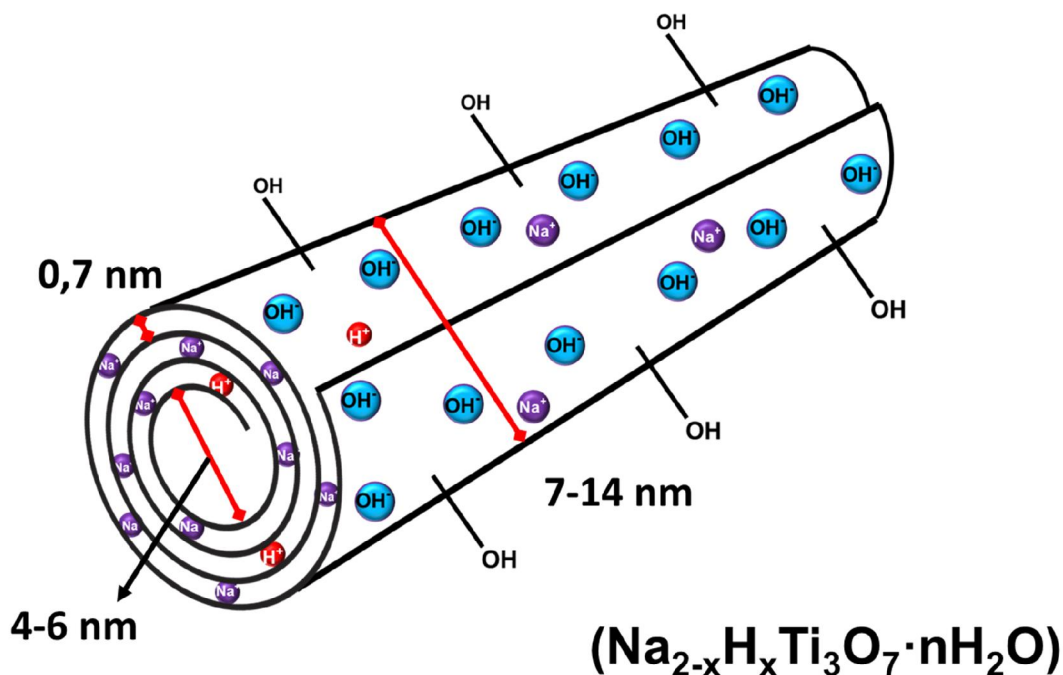


Fonte: Adaptada de (LACERDA, 2017).

6. Nanotubos de titanato

Os titanatos podem ser sintetizados como nanoestruturas em uma grande variedade de cristalinidade, morfologia, tamanho, teor de metais e química da superfície (KUKOVECZ *et al.*, 2016a). Nanotubos de titanato é o representante mais difundido da família dos nanomateriais de titanato. A representação esquemática com as dimensões dos TiNT pode ser observada na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Representação esquemática da estrutura dos TiNT.

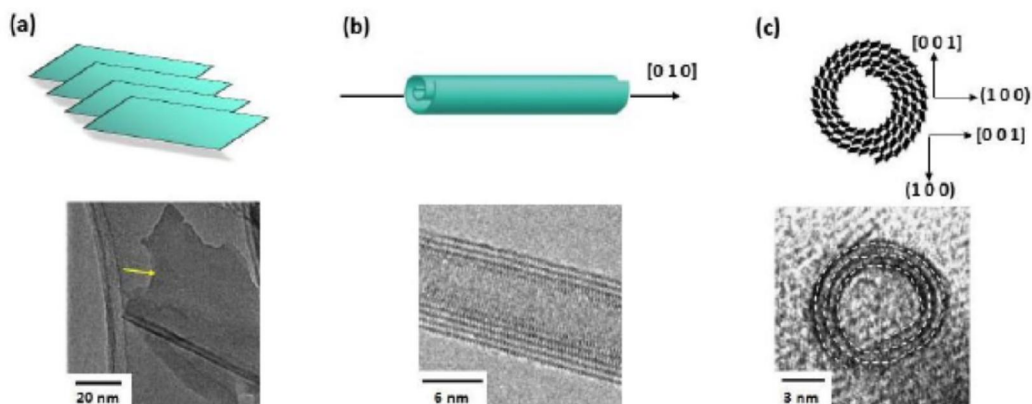


Fonte: Arquivo pessoal.

A formação de nanotubos envolve a transformação do precursor cristalino de TiO_2 (estrutura 3D) mediante tratamento alcalino, em nanofolhas de parede simples ou múltipla (estrutura 2D), através de um processo de laminação ou esfoliação (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006b). Essas nanofolhas subsequentemente enrolam em nanotubos (estrutura 1D), uma vez que a força motriz necessária tenha sido satisfeita, formando morfologias tipo *scroll* (Figura 2.5) (WANG *et al.*, 2004). Foi proposto que a força motriz que permite as folhas enrolarem, formando os nanotubos, ocorrem por meio da saturação de sítios subcoordenados ou "ligações pendentes" (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006b; WANG *et al.*, 2004). Esses locais consistem em átomos de titânio e oxigênio de cinco coordenadas presentes ao longo da superfície da nanofolhas, que coordenam ao longo da interface do nanotubo enrolado (OU; LO, 2007; WANG *et*

al., 2004). Acredita-se que os nanotubos abertos subsequentes se formem ao longo dos eixos tubulares [010] ou [100] (OU; LO, 2007).

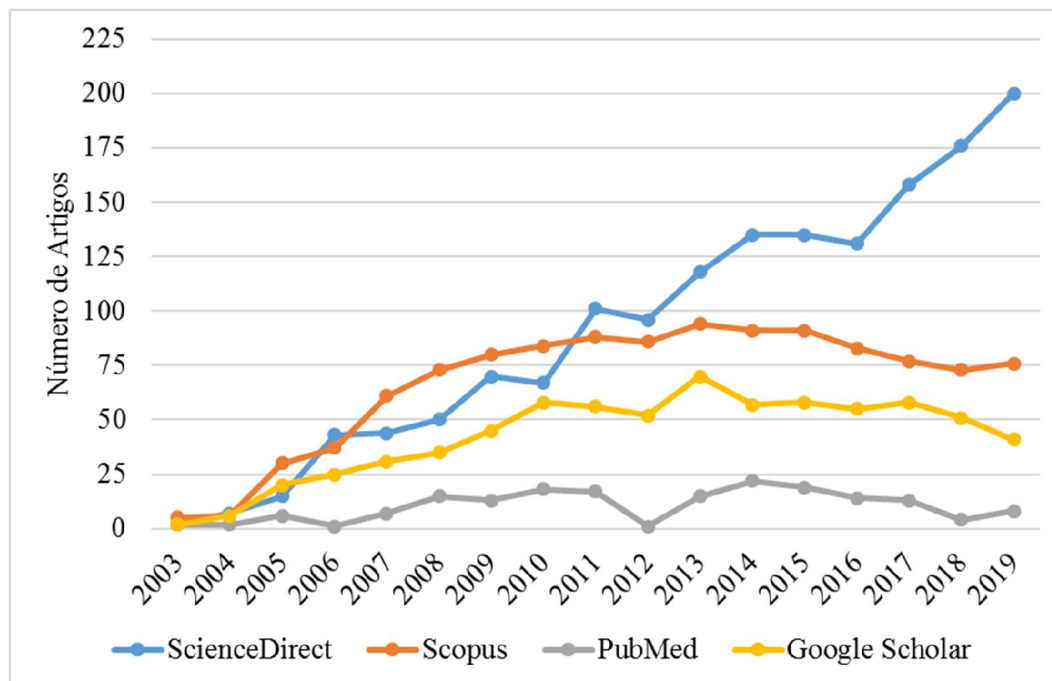
Figura 2.5 – Esquema de processo de síntese de TiNT com acompanhamento de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. (a) folhas $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (b) NaTiNT (c) sessão transversal dos NaTiNT.



Fonte: (BEM, 2011).

O número de estudos publicados de nanotubos de titanato, cresceu exponencialmente nos últimos anos, enfatizando o controle morfológico, mecanismo de reação, exploração das propriedades físico-químicas, modificação da superfície e aplicações, na Figura 2.6, apresentamos o número de artigos com o termo “*titanate nanotubes*” publicados por ano em quatro das principais bases de dados bibliográficos. Além disso, estudos envolvendo esses nanomateriais, decorados com grupos funcionais orgânicos/inorgânicos e/ou nanopartículas para fins específicos também têm sido extensivamente estudados na literatura (GUSMÃO *et al.*, 2019b; KUKOVECZ *et al.*, 2016).

Figura 2.6 – Número de artigos com o termo “titanate nanotubes” no título, publicados por ano nas bases de dados bibliográficos: *ScienceDirect*, *Scopus*, *PubMed* e *Google Scholar*.



Fonte: Arquivo pessoal.

6.1 Sínteses

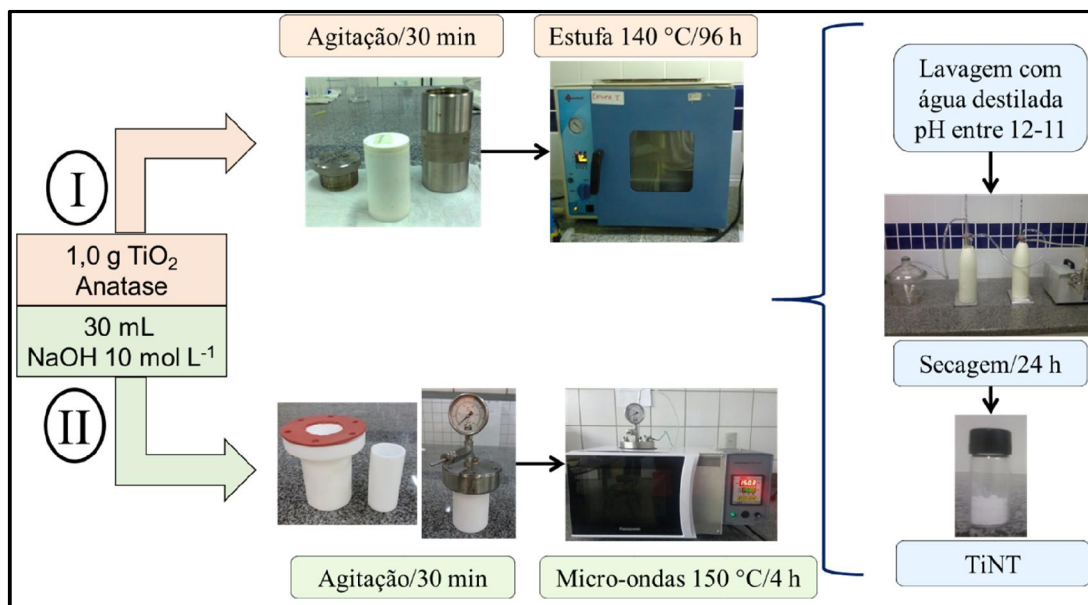
Nanomateriais de titanato em camadas são produzidos hoje quase que exclusivamente pela síntese hidrotérmica alcalina (GUSMÃO *et al.*, 2019b; HINOJOSA-REYES; CAMPOSECO-SOLIS; RUIZ, 2019; KASUGA *et al.*, 1998b). Este método utiliza materiais prontamente disponíveis (TiO_2 , NaOH e água) e oferece um bom rendimento de nanomaterial, mais a opção de controlar a morfologia do produto por meio do ajuste da composição da mistura de reação. Outras vantagens deste método podem ser destacadas a facilidade de processamento, a elevada pureza dos produtos, presença de nanopartículas simétricos, controle da composição e estequiometria, curtos intervalos de tempo, geração de pouco resíduo e o baixo custo econômico (BAMYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006b; DOONG; KAO, 2008). Tal método pode ser definido como uma reação heterogênea na presença de água ou outro solvente, sob condições de altas pressões e

baixa temperatura capaz de dissolver ou recristalizar materiais de baixa solubilidade em condições normais (DOONG; KAO, 2008) . Deste modo, o processo hidrotérmico possibilita o controle do tamanho de cristais, bem como, a transição entre as possíveis formas polimórficas . Por esses motivos, o método hidrotérmico possibilita o emprego de seus materiais em uma série de aplicações tecnológicas como, em células solares, diodos emissores de luz, dispositivos eletrônicos e fotoeletrônicos, sistemas ópticos, sensores de gás, catálise, fotocatálise, baterias de lítio, entre outras (BAVYKIN; WALSH, 2009; KUKOVECZ *et al.*, 2016b; OU; LO, 2007).

6.1.1 Sínteses de nanotubos de titanato

Em 1998, Kasuga *et al.* sintetizaram TiNT reagindo, dióxido de titânio (TiO_2) com soluções concentradas de hidróxido de sódio (KASUGA *et al.*, 1998b). Nesta ocasião, descreveram de modo pioneiro a morfologia nanotubular, considerado um marco no estudo das nanoestruturas de titanato. Desde então muitas discussões foram abertas, de modo que vários pesquisadores descreveram inúmeros mecanismos de formação das nanoestruturas de titanato (LIU *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2005). Na Figura 2.7 mostra o esquema de uma síntese típica de nanotubos de titanato.

Figura 2.7 – Síntese hidrotérmica alcalina de nanotubos de titanato, caminho I síntese na estufa e caminho II síntese assistida por micro-ondas.



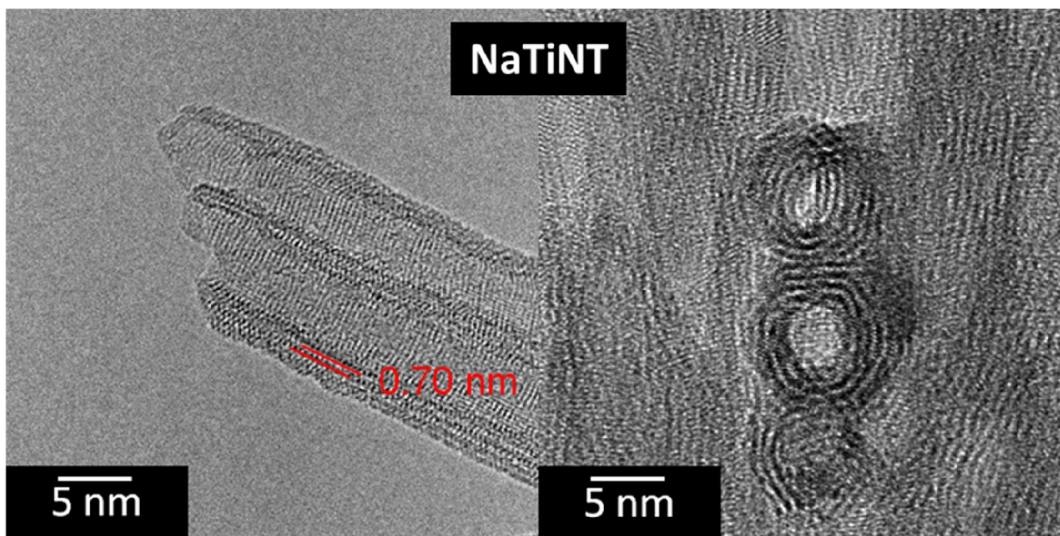
Fonte: Arquivo pessoal.

6.2 Estrutura e Morfologia

Nanotubos de titanato produzidos por tratamento hidrotérmico alcalino de TiO_2 têm características morfológicas tubulares de paredes multicamadas. Cada camada consiste em compartilhar arestas dos octaedros de TiO_6 , formando uma estrutura em zigue-zague. A distância entre as camadas é de $\sim 0,72$ nm (MARQUES *et al.*, 2017b; VIANA *et al.*, 2011a). A estrutura das paredes dos nanotubos de titanato seria semelhante ao material lamelar de titanato de sódio do tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, sendo formada por unidades de $\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$. Por outro lado, os íons de sódio ocupam as regiões entre as lamelas compensando as cargas negativas (KUKOVECZ *et al.*, 2016a). A partir de seus resultados de troca iônica e tratamento térmicos de TiNT, Ferreira *et al.* (2006) sugeriram a fórmula geral $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo x dependente da condição de lavagem e n da quantidade de água da estrutura (FERREIRA *et al.*, 2006).

As características morfológicas dos TiNT reportadas na literatura são muito semelhantes. O comprimento típico de 50-200 nm e o diâmetro externo e interno dos TiNT são de 8-15 nm e 4-8 nm, respectivamente (Liu *et al.*, 2014). Eles têm uma seção transversal espiral oca e são abertos em ambas as extremidades. Outra observação em comum foi que as paredes dos tubos eram compostas de multicamadas lamelares (2 a 7), mostraram que havia variação da espessura de parede no mesmo nanotubo, devido à distribuição desigual do número de camadas em um e outro lado do tubo, dando a impressão de terem sido enrolados ao modo de um pergaminho, *tipo scroll* (Bavykin e Walsh, 2009; Liu *et al.*, 2014). Tais aspectos em comum da morfologia dos TiNT estão ilustrados nas imagens de MET selecionadas na Figura 2.8.

Figura 2.8 – Imagens TEM dos nanotubos de titanato (NaTiNT). Essas imagens mostram a morfologia característica em forma de scroll dos nanotubos. Além disso, a distância entre camadas NaTiNT é mostrada (linha vermelha na imagem esquerda).



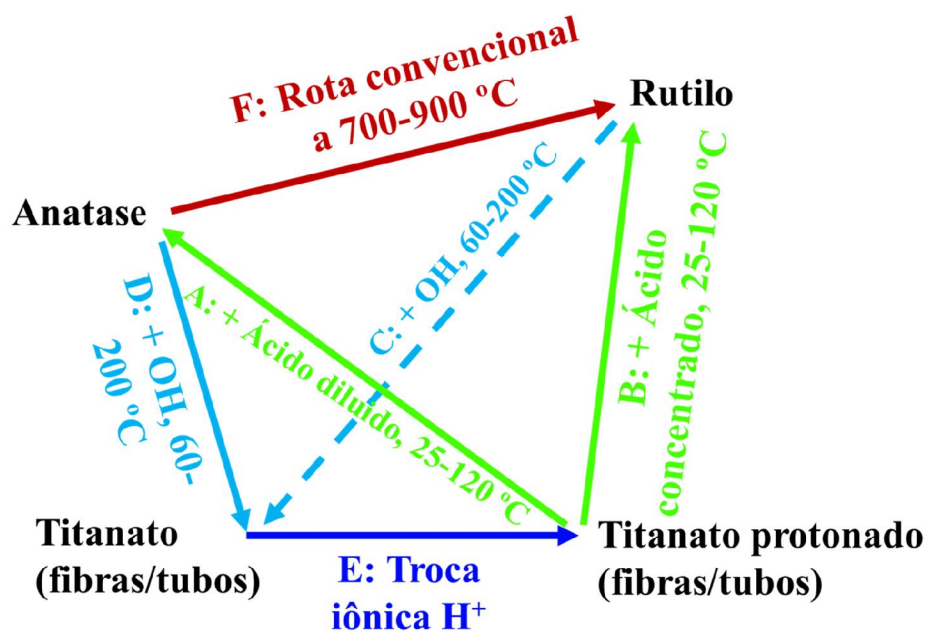
Fonte: Adaptado de (MARQUES *et al.*, 2017).

6.3 Reação de transição de fase de titânia para o titanato ou vice-versa

Em 2005, foi relatado por Zhu *et al.* e colaboradores, pela primeira vez, que as transições de fase das nanoestruturas de titanato para os polimorfos de TiO_2 ocorrem espontaneamente em processos químicos úmidos simples a temperaturas próximas à temperatura ambiente (ZHU *et al.*, 2005). Nas dispersões aquosas ácidas, nanofibras de titanato se transformam em nanopartículas de anatase e rutilo, respectivamente, mas através de diferentes mecanismos. As nanofibras de titanato preparadas a baixas temperaturas hidrotermais se transformam em polimorfos de TiO_2 em temperaturas correspondentemente mais baixas porque são mais finas, possuem uma área de superfície maior e mais defeitos e possuem uma estrutura cristalina menos rígida, resultando em menor estabilidade. As transformações são reversíveis: nesse caso, os nanopartículas de TiO_2 obtidos reagiram com solução de NaOH concentrado, produzindo nanotubos de titanato de sódio. Consequentemente, existem vias de transformação reversíveis para transições entre os titanatos e os polimorfos de dióxido de titânio, por meio de reações

químicas úmidas a temperaturas moderadas (ZHU *et al.*, 2005). Essas transições podem ser projetadas para produzir inúmeras nanoestruturas delicadas sob condições moderadas (Figura 2.9), por exemplo, nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de TiO₂ anatase.

Figura 2.9 – Transições de fase entre titanatos de sódio e hidrogênio, anatase e rutilo que podem ser projetadas para produzir inúmeras nanoestruturas delicadas sob condições moderadas.



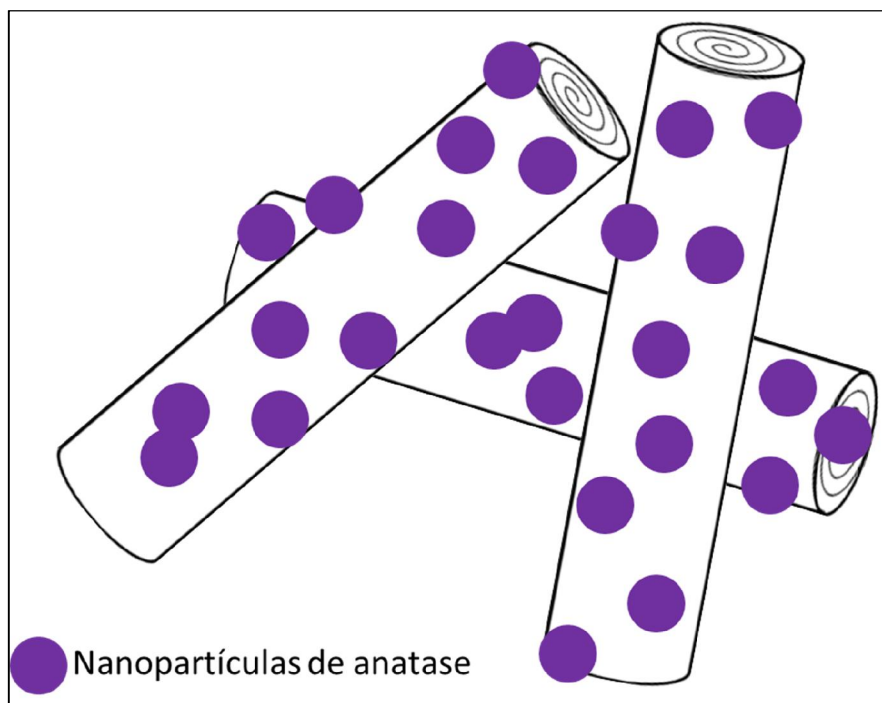
Fonte: Adaptada de (ZHU *et al.*, 2005).

As nanoestruturas de titanato possuem alta área superficial específica, o que é favorável para o aprimoramento da adsorção, além de serem catalisadores ou suportes para catalisadores, conforme relatado. Portanto, nanotubos de titanato decorado com nanopartículas de anatase (TiNT@AnNP), representados na Figura 2.10, podem apresentar funções duais de boa capacidade de adsorção e atividade fotocatalítica, simultaneamente.

Três métodos de síntese principais de obter TiNT@AnNP são encontrados na literatura: (i) síntese em duas etapas: primeiro TiNT foram sintetizados por um tratamento hidrotérmico alcalino seguindo o procedimento relatado por Kasuga e colaboradores (KASUGA *et al.*, 1998a, 1999), em seguida, os nanotubos contendo sódio foram misturados em 100 mL de solução de HCl 0,1 M por 2 h, depois filtrados, lavados com 500 mL de água deionizada e secos a 120 °C por 6 h, para obter nanotubos de titanato protonados (HTiNT). Segundo, os TiNT sintetizados foram submetidos ao procedimento de transição de fase adicional relatado por Zhu *et al.* (ZHU *et al.*, 2005). Este tratamento consistiu na preparação de uma dispersão de 1,5 g de nanotubos de titanato em 150 mL de 0,05 M solução aquosa de HNO₃ solução e mantê-lo a 70 °C durante 48 h mediante agitação. No final do tratamento, o produto branco obtido foi filtrado em vácuo, lavado várias vezes com água deionizada e seco a 120 °C por 6 h (SANDOVAL; ZANELLA; KLIMOVA, 2017; ZHU *et al.*, 2004). (ii) síntese em duas etapas com tratamento térmico: a síntese de uma heteroestrutura de TiNT@AnNP foi obtida por recozimento térmico controlado, causando uma desidratação em duas etapas, sendo a primeira etapa nas camadas, levando a uma diminuição da distância entre camadas, e a segunda etapa resultando em destruição parcial do tubo, formando partículas de anatase em nanotubos de titanato a 350–400 °C (ZHANG *et al.*, 2007). (iii) Síntese em uma única etapa: foi descrito pela primeira vez por Gusmão e colaboradores, o capítulo 3 desta tese é dedicado a essas heteroestruturas sintetizadas por este método. Nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de anatase de diâmetro médio de 3,3 nm, foram sintetizados por um método hidrotérmico alcalino assistido por micro-ondas. Para isso, 3,00 g de anatase TiO₂ (Sigma-Aldrich, 99,8% de pureza, isenta de outros íons metálicos, tamanho médio de partícula de 60-80 nm) foram dispersos em 90 mL de solução de NaOH (10 mol L⁻¹) sob agitação magnética por 30 min e depois transferido para um reator de Teflon, que foi

selado e sujeito a irradiação por micro-ondas (modelo de microforno doméstico Panasonic - 2,45 MHz, potência máxima de 700 W) a 140 °C por 3 h. O produto sólido obtido foi lavado com água deionizada e seco em vácuo por 24 h.

Figura 2.10 – Representação de nanotubos de titanato decorado com nanopartículas de anatase (TiNT@AnNP).



Fonte: Arquivo pessoal.

6.4 Heteroestrutura titanato-anatase

As heteroestruturas de trititanato-anatase são facilmente interconvertidas por *vias* que exigem pouca energia, devido à semelhança estrutural entre o trititanato e o TiO_2 (anatase) (ALVAREZ-RAMIREZ; RUIZ-MORALES, 2007). A seleção cuidadosa do tempo e temperatura da reação pode levar a um produto final de fase mista trititanato-anatase devido à conversão incompleta em nanotubos de titanato e retenção parcial da estrutura inicial (anatase). A formação de uma heteroestrutura de trititanato-anatase é um exemplo, relatado na literatura por apresentar eficiência na fotodegradação, pois

apresentam diferentes propriedades estruturais e eletrônicas, como *gap* (Figura 2.10) de energia e a área de superfície (DOONG; KAO, 2008).

Chen e colaboradores prepararam um fotocatalisador trititanato-anatase por tratamento hidrotérmico alcalino convencional de TiO_2 . Verifica-se que a heteroestrutura pode ser formada diretamente através da conversão do TiO_2 em trititanato. A nanoheteroestrutura possui capacidade aprimorada de adsorção para rodamina B (RhB) em comparação com o TiO_2 (CHEN *et al.*, 2015), devido à formação de uma quantidade aumentada de grupos hidroxila na superfície do catalisador preparado. Além disso, o trititanato gerado pode introduzir com sucesso um nível de energia superficial na nanoheteroestrutura, o que resulta na melhoria da eficiência de separação de pares elétron-buraco fotoinduzidos (CHEN *et al.*, 2015). Essas vantagens da nanoheteroestrutura em capacidade de adsorção e eficiência fotoelétrica podem torná-lo um nanomaterial com o potencial mais amplo para a remoção de poluentes orgânicos.

Nos últimos anos, outro grande avanço na estratégia de síntese foi o uso do aquecimento por micro-ondas no lugar do aquecimento convencional, pois é um método de aquecimento mais rápido e eficiente (MINGOS; BAGHURST, 1991). A primeira adaptação por micro-ondas da síntese hidrotérmica alcalina convencional introduzida por Kasuga de nanotubos de titanato a partir da anatase TiO_2 (KASUGA *et al.*, 1998a) foi em 2005 por Wang *et al.*, o tempo de reação foi reduzido para 6 h (WANG *et al.*, 2005).

A vantagem da irradiação por micro-ondas na síntese de nanoestruturas de nanoestruturas de titanato, são: redução do tempo de reação e obtenção de nanoestruturas com uma área de superfície maior comparada ao método convencional, que, por sua vez, pode ajudar as nanoestruturas a agir como um melhor catalisador (CHO; HAO; YAMAGUCHI, 2016; MANIQUE *et al.*, 2017).

Sandoval, Zanella e Klimova, sintetizaram nanopartículas de ouro suportadas em materiais nanoestruturados de titânia, os quais foram, caracterizadas e testadas na oxidação de CO (SANDOVAL; HERNÁNDEZ-VENTURA; KLIMOVA, 2017). Foram utilizados dois suportes nanoestruturados: TiNT sintetizados pelo método (KASUGA *et al.*, 1998a) e nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de TiO₂ anatase preparados pelo tratamento pós-sintético de TiNT com solução de HNO₃ 0,05 M a 70 °C por 48 h (TiNT@AnNP). Catalisadores com 4 % em peso de carga de Au foram preparados por precipitação-deposição com ureia. A caracterização de HRTEM mostrou que nanopartículas de ouro com tamanho médio entre 2 e 7 nm foram obtidas em todos os catalisadores, tornando-as adequadas para oxidação de CO. Os testes catalíticos mostraram diferenças na atividade e estabilidade entre os catalisadores preparados. O catalisador AuTiNT apresentou baixa atividade para oxidação de CO, enquanto o catalisador AuTiNT@AnNP apresentou atividade superior, especialmente em intervalo de baixa temperatura (-10 a 100 °C).

6.5 Reação de troca iônica

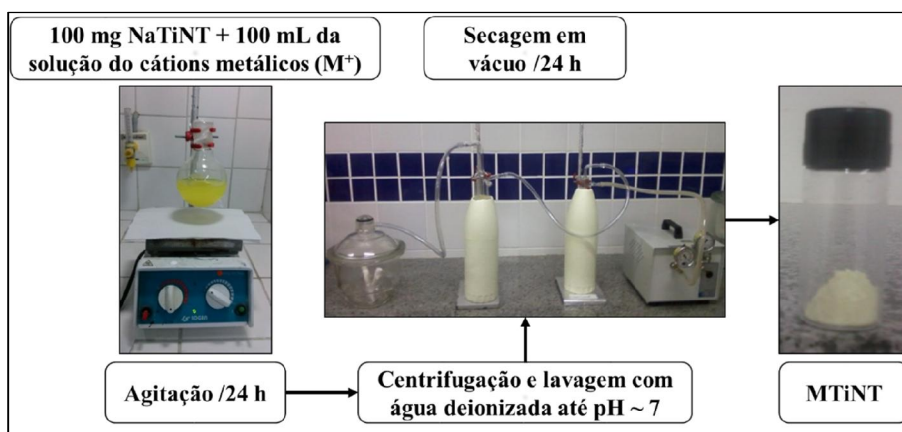
Para o sucesso da reação de troca iônica é importante escolher os precursores apropriados para que as interações eletrostáticas sejam as mais efetivas. Os precursores adequados devem ter uma forte afinidade de ligação com os nanotubos, como os cátions de metais de transição. Existem duas estratégias diferentes para a reação de troca iônica (i) adição do cátion de interesse diretamente à mistura reacional em processo de co-síntese hidrotérmica alcalina (XU *et al.*, 2006); (ii) pós-tratamentos do TiNT, já formado com solução precursora de interesse (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006b; WALSH *et al.*, 2006).

O primeiro método permite que os átomos do catalisador sejam incorporados na estrutura cristalina dos nanotubos de titanato. Uma limitação é que a dispersão e a carga

do catalisador não são facilmente controladas. O segundo método é o mais predominante e forma TiNT modificados com metais (BAVYKIN; WALSH, 2009). Tal método é eficaz devido principalmente à facilidade de troca iônica dos íons interlamelares (Na^+ , K^+) com íons metálicos, mantendo a morfologia nanotubular, com uma distribuição homogênea dos íons (FERREIRA *et al.*, 2006). O procedimento de lavagem ácida, também ocorre reação de troca iônica, adicionando próton (H^+) na estrutura cristalina dos TiNT (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006b).

As reações de troca iônica em nanotubos de titanato com íons metálicos (Figura 2.11) são realizadas suspendendo NaTiNT na solução aquosa do cátion metálico de interesse, à temperatura ambiente. A suspensão é mantida em agitação por 24 horas. O produto é isolado por centrifugação e lavado várias vezes com água, com o intuito de remover os íons solúveis remanescentes do precursor. Finalmente, o produto é seco para obter os TiNT intercalados com cátions metálicos (M^+) (MARQUES *et al.*, 2015, 2017b).

Figura 2.11 – Reação de troca iônica em nanotubos de titanato com cátions metálicos (M^+).



Fonte: Arquivo pessoal.

6.6 Cátions intercalados em nanotubos de titanato

Os cátions na superfície, bem como entre as camadas dos nanotubos de titanato, tornam estes materiais excelentes meios de troca iônica, que podem ser diretamente explorados, por exemplo, na mitigação de riscos como metais pesados em águas naturais, mas também na ancoragem de vários compostos na superfície (KUKOVECZ *et al.*, 2016a). Portanto, a troca de íons é considerada uma tecnologia de grande importância em muitas aplicações práticas industriais e ambientais.

A troca iônica é notória devido à sua facilidade de operação e alta eficiência de remoção de íons. Pesquisas sobre a síntese ou o *design* de trocadores de íons eficientes e econômicos têm sido extensivamente conduzidas. Os materiais em escala nanométrica são amplamente pesquisados na remoção de íons em águas residuais e para a descontaminação de resíduos de metais pesados, orgânicos e radioativos gerados por acidentes nucleares ou mineração de urânio (TAKAHASHI; KURODA, 2011; YANG *et al.*, 2013). Nanotubos de titanato são aplicados como adsorventes por causa de sua grande área superficial específica e outras propriedades potencialmente benéficas, como morfologia especial e distribuição de tamanho controlável.

Desde o trabalho de Sun & Li (2003) demonstrando a facilidade de troca iônica dos TiNT com metais, mantendo a morfologia original do suporte com homogênea distribuição dos íons, portanto, o seu potencial para a área de catálise, trabalhos começaram a surgir abordando as reações de troca iônica com metais de transição em TiNT (COSTA *et al.*, 2016; DOS SANTOS *et al.*, 2013; SUN; LI, 2003), na tabela 2.1 apresentamos íons metálicos que foram intercalados em TiNT.

Tabela 2.1 – TiNT intercalados com íons metálicos

Estrutura do titanato	Cátion	Referências
Na₂Ti₃O₇	Sr ²⁺	(RYU <i>et al.</i> , 2016)
	Ca ²⁺	
Na₂Ti₃O₇·nH₂O	Na ⁺	(VIANA <i>et al.</i> , 2011c)
	Li ⁺	
	K ⁺	
	Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺	(MARQUES <i>et al.</i> , 2015; VIANA <i>et al.</i> , 2009)
	La ³⁺	(DOS SANTOS <i>et al.</i> , 2013)
	Pr ³⁺	
	Nd ³⁺	(MARQUES <i>et al.</i> , 2017b)
	Er ³⁺	
	Yb ³⁺	
	Co ²⁺	(DOS SANTOS <i>et al.</i> , 2013; FERREIRA; MONTEIRO, 2013)
	Cu ²⁺	(CHANG <i>et al.</i> , 2014; DOS SANTOS <i>et al.</i> , 2013; LIU <i>et al.</i> , 2013a)
H₂Ti₃O₇	K ⁺	(SANTOS-LOPEZ; HANDY; GARCIA-DE-LEON, 2013)
	Mg ²⁺	
	Zn ²⁺	
	Ba ²⁺	

Um estudo interessante foi realizado por Song e colaboradores, foi observada uma diferença entre os nanotubos de titanato de sódio e os nanotubos de titanato protonados no processo de troca iônica (SONG *et al.*, 2011). Foram realizadas reações de troca iônica

com íons de chumbo em nanotubos de titanato de sódio e os nanotubos de titanato protonados. Verificou-se que íons de sódio em nanotubos de titanato são permutáveis com íons de chumbo, enquanto prótons não, o que revela um efeito espacial da camada dos nanotubos na reação de troca iônica.

6.7 Funcionalização com metal/óxido metálico

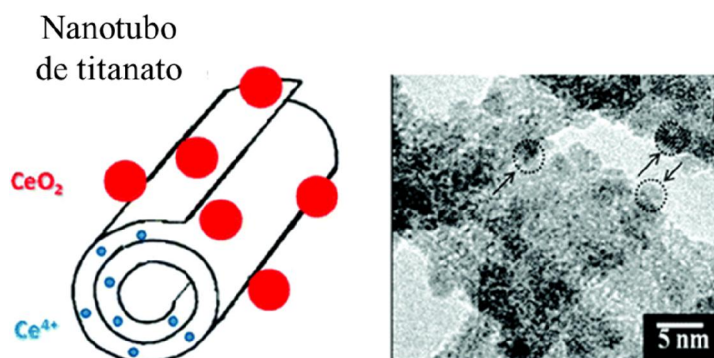
As nanoestruturas de titânio são de grande interesse para aplicações catalíticas, porque sua alta área de superfície e capacidade de troca catiônica oferece a possibilidade de obter uma alta dispersão de metal (KUKOVECZ *et al.*, 2016a).

Desde a síntese pioneira de TiNT, muitos esforços têm sido dedicado para melhorar a morfologia e as propriedades dos TiNT (BAVYKIN; WALSH, 2009). Nanotubos têm grande importância na área de fotocatalise heterogênea. Entretanto, seu uso é limitado pelo fato de que o intervalo da *band gap* dos nanotubos de titanato $\sim 3,7$ eV (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006b) ser maior que os 3,2 eV das partículas de TiO₂ (LIU *et al.*, 2014). Portanto, para reações fotocatalíticas, os TiNT são pouco eficientes para a conversão da energia solar na região do visível e fotoativo, principalmente na região ultravioleta (SANTOS-LOPEZ; HANDY; GARCIA-DE-LEON, 2013; VIANA *et al.*, 2009). Nestes aspectos, esforços consideráveis têm sido feitos para melhorar o desempenho fotocatalítico na região do visível dos TiNT. Uma estratégia é ampliar via modificação a resposta espectral de TiNT na região do visível por troca iônica com elementos metálicos para reduzir a *band gap* e sensibilizar os TiNT para melhorar a sua atividade óptica na região visível (KUKOVECZ *et al.*, 2016a). Troca iônica com íons metálicos tende a diminuir a *band gap* e melhorar a capacidade de absorção na região do visível dos catalisadores (ETACHERI *et al.*, 2015).

Os nanotubos de titanato são caracterizados por boas propriedades de troca iônica (LI *et al.*, 2012b; OU; LO, 2007), um método de precipitação de catalisador envolve a troca iônica preliminar do precursor do catalisador em sua forma catiônica com Na^+ dentro dos TiNT. Isso permite uma distribuição em escala atômica de cátions metálicos na rede de titanato, alcançando assim uma maior carga de metal em comparação com a simples adsorção do precursor na superfície.

O processo de troca iônica pode levar à formação de um sistema híbrido em uma única etapa como descrito por Viana e colaboradores (VIANA *et al.*, 2009), em que a nanoheteroestrutura consiste de íons de cério intercalados nas paredes dos nanotubos de titanato e ao mesmo tempo a formação de nanopartículas de CeO_2 decorando as paredes externas dos nanotubos conforme a Figura 2.12 (VIANA *et al.*, 2009). Portanto, a propriedade de troca iônica de TiNT também pode ser usada na deposição de metal/óxido metálico de diferentes naturezas dispersas na superfície dos TiNT. O cátion metálico intercalado pode às vezes influenciar a estrutura cristalina (expansão ou encolhimento da distância entre as lamelas) do titanato em camadas devido ao seu tamanho e/ou carregar em comparação ao íon de metal alcalino (KUKOVECZ *et al.*, 2016a).

Figura 2.12 – Nanotubos decorados com nanopartículas de CeO_2 .

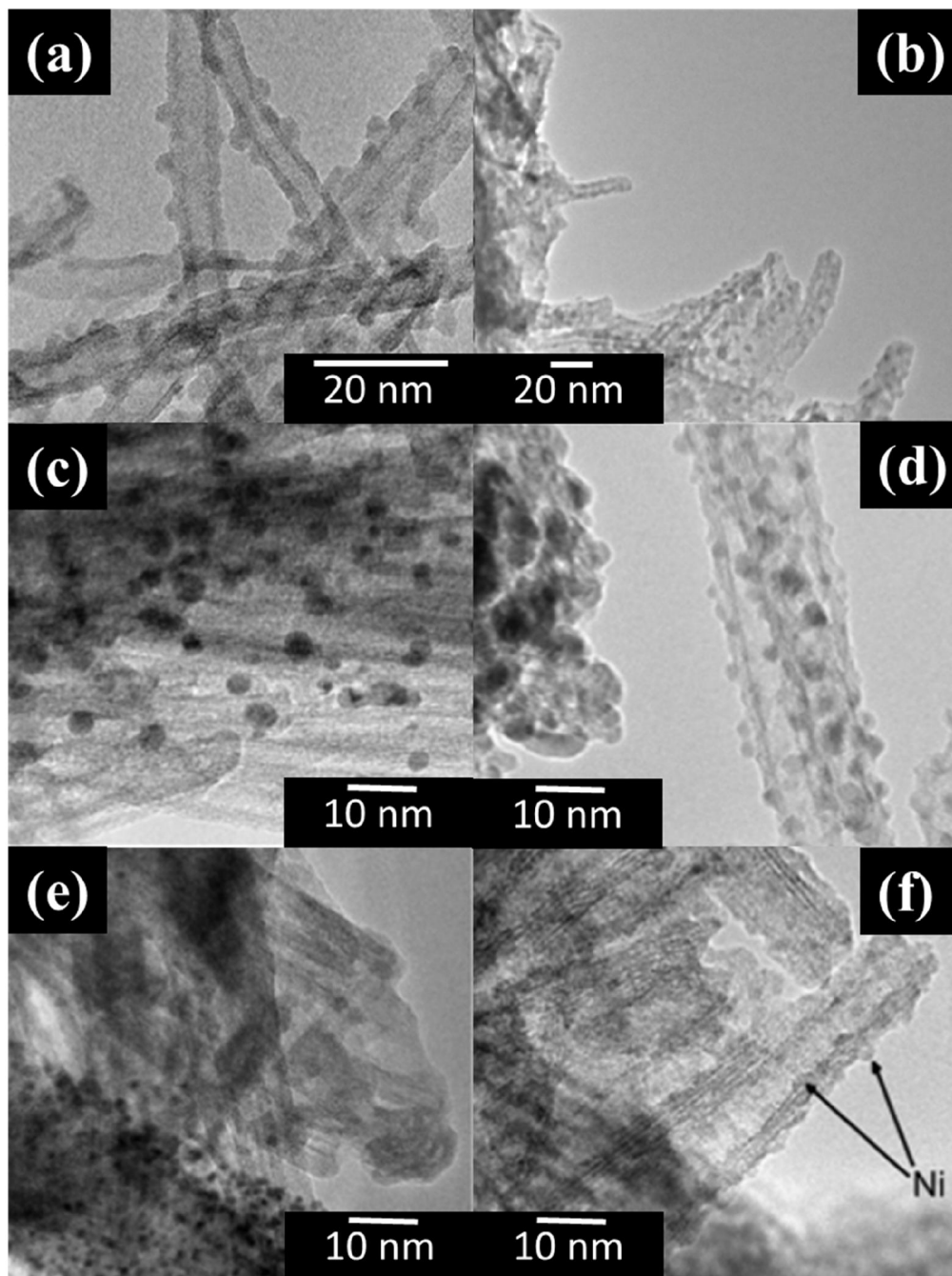


Fonte: (VIANA *et al.*, 2009).

Bavykin e colaboradores, relatam o mecanismo de funcionalização dos TiNT com metal/óxido metálico em duas etapas (BAVYKIN; WALSH, 2009)s: (i) o processo de troca iônica permite uma distribuição uniforme do precursor nas superfícies do TiNT por adsorção, bem como entre as camadas por difusão. O processo ocorre com os íons catiônicos precursores, que são trocados ionicamente por íons de sódio em nanotubos de titanato, ambos localizados entre as lamelas dos nanotubos (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006b).

A segunda etapa é o crescimento das nanopartículas dos metais na superfície dos nanotubos, utilizando uma reação química entre o precursor intercalado e os reagentes químicos adicionais (redução e precipitação). Durante esta etapa, o cátion do precursor se difunde para a superfície dos TiNT, onde reage com os produtos químicos adicionados à solução para formar nanopartículas que aderem à superfície dos TiNT (BAVYKIN; WALSH, 2009). Nanopartículas de metal/óxido de metal depositadas pelo método de troca iônica são caracterizadas por um tamanho médio na faixa de 1,2 a 9 nm. As nanopartículas são distribuídas uniformemente sobre a superfície, resultando em uma densidade de carregamento muito alta (KUKOVECZ *et al.*, 2016). Um aumento na quantidade de metal depositado resulta predominantemente em uma maior densidade de carga de nanopartículas, sem nenhum crescimento no tamanho das partículas. Vários catalisadores de metal depositados na superfície dos nanotubos de titanato são mostrados na Fig. 2.13. O método de deposição foi a troca iônica seguida de tratamento químico.

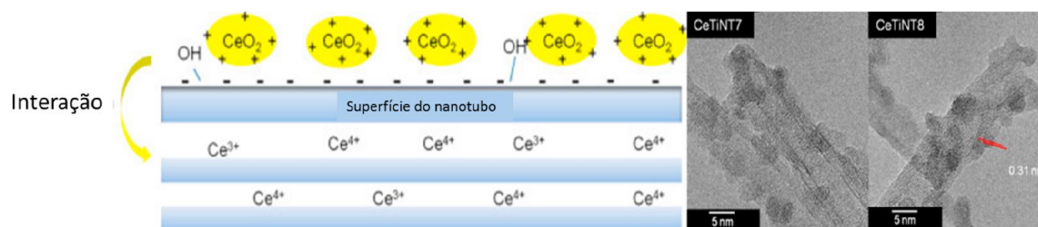
Figura 2.13 – Nanotubos de titanato decorados com nanopartículas: (a) CeTiNT, (b) CuTiNT, (c) AuTiNT, (d) PdTiNT, (e) PtTiNT, (f) NiTiNT.



Fonte: adaptado de (DOS SANTOS *et al.*, 2013; KUKOVECZ *et al.*, 2016b; MARQUES *et al.*, 2015).

Em nosso trabalho anterior Marques e colaboradores (MARQUES *et al.*, 2015), foi explicado que o crescimento homogêneo de nanopartículas de CeO_2 na superfície do TiNT ocorre através da intercalação de íons Ce^{4+} e Ce^{3+} (produzidas *via* reações de redução na solução aquosa) entre as lamelas dos nanotubos. Acima de uma concentração crítica de íons cério na solução aquosa, a decoração das superfícies externas dos nanotubos com nanopartículas de CeO_2 de aproximadamente ~ 3 nm, ocorre por reação de hidrólise nas soluções aquosas e a fixação das nanopartículas por simples interações eletrostáticas (Figura 2.14) (MARQUES *et al.*, 2015; VIANA *et al.*, 2009). Foi demonstrado que a reação de troca iônica preservou a estrutura atômica do TiNT, mas introduziu mudanças em seu ambiente intercalar. As medidas da EDS revelaram que o conteúdo de cério nas nanopartículas encontradas na superfície dos nanotubos é maior que a quantidade de cério intercalada nos nanotubos (MARQUES *et al.*, 2015).

Figura 2.14 – Crescimento homogêneo de nanopartículas de CeO_2 na superfície do TiNT.



Fonte: Adaptada de (MARQUES *et al.*, 2015).

Nanopartículas de diferentes metais (Au, Pd) ou óxidos metálicos (CeO_2 , CuO) foram imobilizadas na superfície de nanotubos de titanato produzidos pelo tratamento hidrotérmico alcalino do TiO_2 e foram caracterizadas por HRTEM (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006a; WALSH *et al.*, 2006). A reação de troca iônica, seguido de redução, foi utilizado para deposição de nanopartículas metálicas nas superfícies interna e externa dos nanotubos.

As nanopartículas de Au foram produzidas com uma forma esferoidal e com uma ampla distribuição de tamanho de partícula. Na amostra com carregamento de 2% em peso de ouro, o tamanho médio das partículas é de 4 nm, muito maior que o diâmetro interno dos nanotubos também presentes na amostra. Isso indica claramente que a deposição de nanopartículas de ouro ocorre na superfície externa dos nanotubos. Apesar do bloqueio da superfície externa dos nanotubos durante a redução com NaBH_4 , as nanopartículas de ouro revestem as superfícies interna e externa dos nanotubos (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006a).

Em nosso trabalho anterior (MARQUES *et al.*, 2019) nanopartículas de Au com o tamanho médio de $9,68 \text{ nm} \pm 0,03 \text{ nm}$ decorando os nanotubos de titanato foram obtidas pela redução de AuCl_4^- sob agitação vigorosa em solução aquosa de ácido ascórbico. Em um método livre de agente de encapsulamento orgânico. Utilizamos os nanotubos decorados com ouro (AuHTiNT) como fotocatalisador na produção de hidrogénio a partir de glicerol como agente de sacrifício (Marques *et al.*, 2019).

Nanopartículas de paládio foram depositadas por troca iônica a partir da solução de PdCl_2 seguida de redução com NaBH_4 . O diâmetro médio das nanopartículas de metal foi de 2–4 nm e as partículas têm uma forma esferoidal. As partículas podem ser bem dispersas em qualquer superfície dos nanotubos e podem ocupar superfícies internas e externas de nanotubos de titanato, como mostram as imagens TEM mostram (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006a; KUKOVECZ *et al.*, 2016a).

Caracterização e avaliação do desempenho catalítico de cátions ($\text{M} = \text{Ce}^{4+}$, La^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ou Na^+) nanotubos de titanato intercalados (MTiNT) foram realizados para a produção de ésteres α , β -insaturados. As propriedades estruturais dos sólidos foram avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de raios X (DRX)

e medidas de espectroscopia Raman. Os metais de transição foram intercalados em nanotubos de titanato por reação de troca iônica, onde os cátions Na^+ foram substituídos por Ce^{4+} , La^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+} . As caracterizações estruturais revelaram que os processos de troca iônica podem favorecer a formação de nanopartículas de óxidos metálicos nas superfícies do TiNT, nos seguintes casos, CeTiNT e CuTiNT (DOS SANTOS *et al.*, 2013).

Nem todos os catalisadores podem ser depositados usando esse método. Por exemplo, a abordagem falha nos casos em que uma forma catiônica adequada do metal não está disponível em solução aquosa, etc.

6.8 Formação e caracterização das nanopartículas de ouro na superfície dos nanotubos de titanato

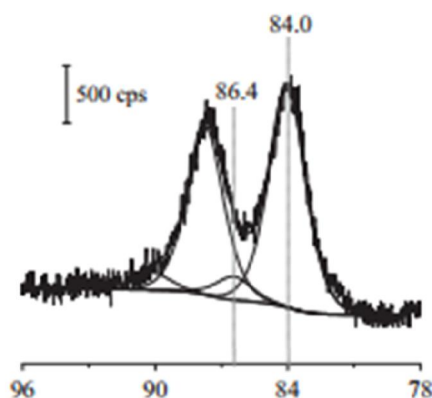
Os nanotubos titanato funcionalizados com nanopartículas de ouro são materiais promissores do ponto de vista fotocatalítico heterogênea. Nos últimos anos houve um progresso significativo na preparação de nanopartículas de ouro com uma distribuição estreita de diâmetro entre $\sim 2\text{-}10$ nm (BOCCUZZI *et al.*, 2001; HARUTA, 1997; KUKOVECZ *et al.*, 2016b; TSUBOTA *et al.*, 1991). Essa seção analisa a natureza química das nanopartículas de ouro em nanotubos de titanato.

Na literatura as nanopartículas de ouro sintetizadas na superfície dos TiNT foram preparadas por dois métodos principais: (i) redução de ouro com NaBH_4 : a redução de borohidreto de sódio dos íons metálicos é uma *via* química conhecida para sintetizar nanopartículas metálicas (STERLING *et al.*, 2009). Adiciona-se uma solução de HAuCl_4 com uma concentração apropriada para fornecer 2,5% em peso de carga de ouro à suspensão de TiNT bem homogeneizados. Após 10 min de agitação, 50 mg de NaBH_4 (separadamente dissolvidos em 5 ml de água destilada) adiciona-se rapidamente para obter a formação instantânea de nanopartículas de ouro a 20 °C. A suspensão é agitada

por mais 20 minutos e depois lavada com água destilada. A amostra purificada é seca em um forno elétrico a 70 °C. O segundo método correspondeu à (ii) redução de ouro com ácido ascórbico (AA): método utilizado para reduzir ouro na superfície dos nanotubos titanato (MARQUES *et al.*, 2019). HTiNT é adicionado a uma solução aquosa contendo 60 mL de etilenoglicol e 60 mg de ácido ascórbico sob agitação vigorosa. Em seguida, adicionou-se 150 µL de uma solução a 1% de HAuCl_4 (aq) e aqueceu-se esta mistura a 110 °C e manteve-se sob agitação durante 2 h.

O ambiente químico das nanopartículas de ouro preparadas foi caracterizado por XPS. Os espectros 4f de ouro depositados HTiNT são exibidos na Figura 2.15. Na região 4f, as características obtidas nas nanoestruturas de titanato na medida em que dois picos estão presentes nos espectros de amostra reduzida para Au 4f_{7/2} a 84,0 eV (estado metálico) e a 85,8–86,4 eV íons Au⁺ (KISS *et al.*, 2014; PUSZTAI *et al.*, 2014). A explicação mais plausível é que Au pode ter passado por um processo de troca iônica. O caráter catiônico do ouro (Au⁺) representa uma posição de energia de ligação mais alta nos titanatos em comparação com o estado metálico do ouro (PUSZTAI *et al.*, 2014).

Figura 2.15 – Espectro de XPS Au 4f de AuTiNT.



Fonte: adaptado de (PUSZTAI *et al.*, 2014).

6.9 Caracterização plasmônica de nanopartículas suportadas e principais características dos aglomerados

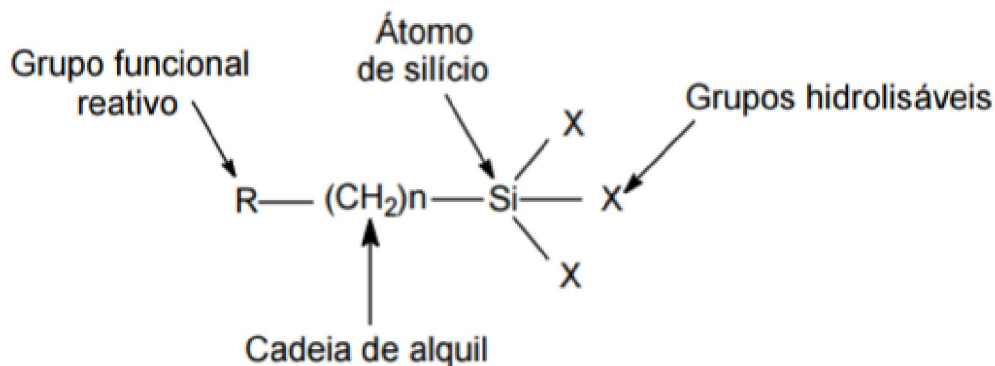
As nanoheteroestruturas do semicondutor-metal foram sugeridos para uma ampla variedade de aplicações, recentemente, por exemplo, eles são amplamente empregados em fotocatalise. Foi demonstrado acima que nanotubos de titanato podem ser modificados com sucesso com nanopartículas de ouro. Essas modificações podem resultar em melhores desempenhos catalíticos e fotocatalisadores mais apropriados para aplicações ambientais. Embora um metal em contato com um semicondutor de titanato melhore bastante a eficiência fotocatalítica geral, o papel que ele desempenha nos processos de transferência de carga interfacial ainda não foi totalmente compreendido (KUKOVECZ *et al.*, 2016).

Nanopartículas de Au têm sido frequentemente acopladas ao TiO₂ para utilizar suas propriedades da ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR) na fotocatalise (PARK *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2011). Supõe-se que o LSPR também possa existir em fases de titanato. Au suportados em titanato estão agora sob intensa investigação como potenciais sensibilizadores no visível e UV (JIANG; GAO; CHEN, 2008a; KISS *et al.*, 2014). LSPR é a oscilação livre de carga eletrônica de elétrons nas nanopartículas metálicas (> 5 nm), e depende fortemente do tamanho das partículas, forma e ambiente dielétrico local, (KOWALSKA *et al.*, 2010; KUKOVECZ *et al.*, 2016a). Sob LSPR, um plasmon pode excitar os elétrons na banda de condução para produzir "elétrons quentes" altamente energéticos. Esses "elétrons quentes" podem escapar das nanoestruturas plasmônicas e transferir para um semicondutor (titânia, titanatos) em contato com o metal, formando assim uma junção Schottky metal-semicondutora (KOWALSKA *et al.*, 2010; KUKOVECZ *et al.*, 2016a; WU *et al.*, 2014).

6.10 Reação de Funcionalização covalente com silanóis em nanotubos de titanato

Os derivados de amino-alcoxissilano são usados para modificar as superfícies de TiNT para introduzir grupos amina (Figura 16.4) (BOUDON *et al.*, 2014; PAREDES *et al.*, 2015). É uma abordagem orgânica conveniente para a modificação da superfície de TiNT (LIU *et al.*, 2013c; PLODINEC *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2013), pois inúmeros derivados estão disponíveis comercialmente, incluindo vários grupos químicos carregados em diferentes alcanos com diferente comprimento de cadeia. A estrutura geral de um agente de acoplamento silano é apresentada na Figura 2.16. Preferem-se cadeias curtas de carbono para que as funções implementadas não fiquem embutidas na camada orgânica (BOUDON *et al.*, 2014; PAPA *et al.*, 2015; SONG; HILDEBRAND; SCHMUKI, 2010). A seguir são descritos os mecanismos de silanização.

Figura 2.16 – Estrutura geral de um agente de acoplamento silano.

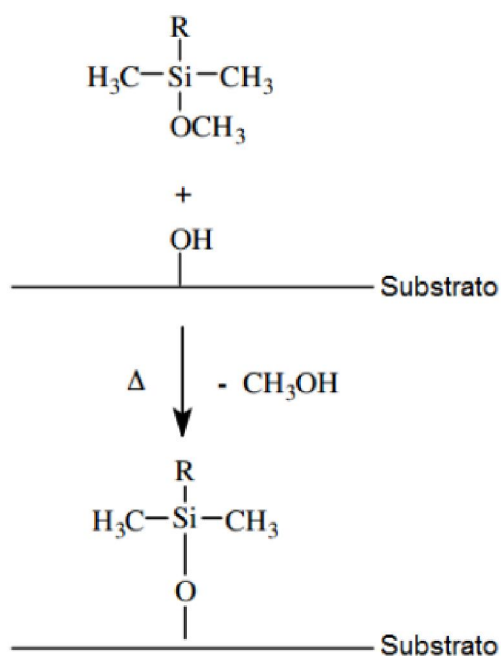


Fonte: adaptado de (MANCIC *et al.*, 2016; PONTÓN, 2013; PONTÓN *et al.*, 2014b).

O primeiro mecanismo de silanização é denominado de condensação direta, e no presente trabalho este mecanismo será explicado utilizando como substrato os TiNTs e como alcoxissilano o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), nesse mecanismo o silano pode ser ligado quimicamente à superfície das nanopartículas *via* condensação direta dos grupos alcóxido com os grupos -OH superficiais dos TiNT, como apresentado na Figura

2.17. De acordo com este mecanismo, a silanização deve ser conduzida em um meio de reação anidro (GUY; WALKER, 2016; SCHOELL *et al.*, 2012; SUBRAHMANYAM *et al.*, 2009). Pode ser usado fluxo de nitrogênio para proteger os reagentes da umidade (GUY; WALKER, 2016; RATNER; HOFFMAN, 2013). Com essa reação simples, a superfície dos TiNT pode ser modificada com grupos funcionais apropriados.

Figura 2.17 – Mecanismo de silanização por condensação direta.

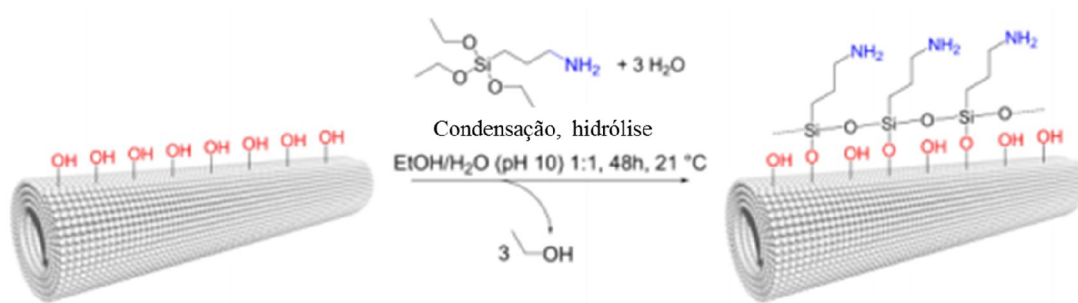


Fonte: Adaptado de (ASSUNÇÃO, 2013).

O segundo é chamado de mecanismo de hidrólise, proposto por Pluedemann (PLUEDDEMANN, 1982), o mecanismo de reação do silano sobre TiNT ocorre em três etapas consecutivas sob baixa temperatura e condições de pressão reduzida: i) os silanos são primeiro hidrolisados em silanóis; ii) os silanóis formam filmes de polissiloxanol; iii)

os filmes de polissiloxanol são condensados na superfície do óxido de metal (brevemente ilustrado na Figura 2.18) (YAMAURA *et al.*, 2004). É uma maneira conveniente de produzir nanotubos de titanato modificados na superfície estáveis, exibindo funções químicas prontamente disponíveis (NH_2 , COOH , SH).

Figura 2.18 – Condensação de silanóis na superfície de TiNT.



Fonte: Adaptado de (BRNARDIČ *et al.*, 2013).

O silano reduz o número de grupos hidroxila na superfície dos TiNTs por unidade de área, o qual implica na redução das ligações hidrogênio entre os TiNTs. Desta maneira, o agente de acoplamento silano melhora a dispersão dos nanotubos (PAPA *et al.*, 2015). A estrutura de um agente de acoplamento silano possui um grupo funcional reativo, o que facilita a ligação covalente a outra molécula orgânica. A outra parte consiste em grupos reativos ligados diretamente ao átomo de silício, que são grupos hidrolisáveis, responsáveis pela denominação do silano: clorosilano, silanol, alcoxilano (metoxilano, etoxilano), etc (BOUDON *et al.*, 2014). Os alcoxilanos são os agentes de acoplamento de uso mais comum.

A reação em meio aquoso forma uma multicamada na superfície do substrato. Por outro lado, quando a reação é realizada por condensação direta com solventes de hidrocarbonetos é formada uma monocamada (BRNARDIČ *et al.*, 2013; CHEN; STRUK;

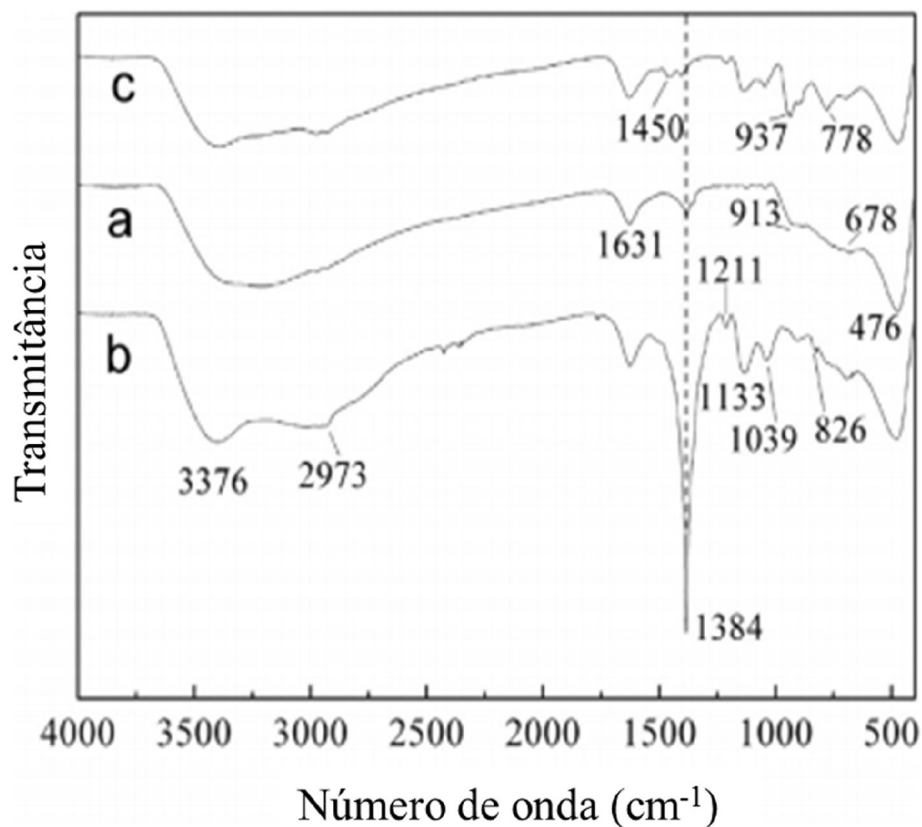
BRENNAN, 2011; LUECHINGER; PRINS; PIRNGRUBER, 2005; MANCIC *et al.*, 2016).

6.11 Funcionalização covalente de silanóis em nanotubos de titanato

Recentemente, celulose amino-modificada (SILVA *et al.*, 2013, 2018a), têm sido amplamente utilizados para remover corantes aniônicos e catiônicos de soluções aquosas. No entanto, devido à sua pequena área superficial e poucas cargas superficiais, as capacidades de adsorção ainda são baixas, mesmo após a modificação.

Recentemente, Wang *et al.* utilizaram o reagente aminosilano ([1-(2-amino-etil)-3-aminopropil]trimetoxisilano) (AAPTS) para funcionalizar nanotubos de titanato, a fim de melhorar suas propriedades de adsorção de Cr^{4+} (WANG *et al.*, 2013). A capacidade de adsorção de íons das amostras de TiNT-NH₂ resultantes subiu para 153,85 mg/g a partir do valor inicial de 26,60 mg/g, característica dos nanotubos não funcionalizados. O pico de titanato característico (200) localizado em torno de $10^\circ 2\theta$, sofreu apenas uma mudança mínima durante a funcionalização. Isso indica que o AAPTS não penetrou no espaço entre camadas e a estrutura cristalina das paredes de titanato permaneceu intacta. Um estudo FTIR sobre a ligação entre o AAPTS e o HiTNT revelou que ambos Si–O–Ti (ombro a 945 cm^{-1}) e Si-O-Si (pico em 1039 cm^{-1}) foram formadas durante a reação (Figura 2.19). Portanto, os autores sugeriram que a rede polimerizada de moléculas de aminosilano está ligada covalentemente à superfície do nanotubo de titanato. Pensa-se que a hidrólise dos grupos metoxi do AAPTS inicia a reação, que prossegue pela reação de condensação entre os grupos silanol-OH e os grupos de superfície Ti-OH (IDE; OGAWA, 2003; KUKOVECZ *et al.*, 2016).

Figura 2.19 – Espectros de FTIR (a) HTiNT, (b) TiNT-NH₂ e Cr(IV)-adsorvido-TiNT-NH₂.



Fonte: Adaptado (WANG *et al.*, 2013).

Huskic e colaboradores funcionalizaram nanotubos de titanato por silanos usando 3-(aminopropil)-trietoxissilano (APTES), trietóxi-octililano, 3-glicidiloxipropil trimetoxissilano e 3-aminopropilmetil dietetoxissilano (HUSKIČ *et al.*, 2013). Seu objetivo era melhorar a transferência de carga em nanocompósitos de resina epóxi reforçados com nanotubos de titanato. Um relato detalhado da espectroscopia FT-IR dos materiais baseados em APTES foi publicado. Uma banda de cerca de 900 cm⁻¹ indicava a formação de ligações orgânico-inorgânicas que poderiam ser devidas às ligações Ti-O-Si ou, alternativamente, aos grupos Si-O ou Si-OH (BRUSATIN *et al.*, 1997; MENDOZA-SERNA *et al.*, 1997). As amostras funcionalizadas foram tratadas

termicamente a 500 e 800 °C. Os espectros de infravermelho registrados após o recozimento em alta temperatura ainda apresentavam os picos orgânico-inorgânicos característicos em 900 e 940 cm^{-1} , portanto a presença de ligações Si-O-Si e Ti-O-Si foi confirmada (KUKOVECZ *et al.*, 2016a).

Pontón e colaboradores estudaram a funcionalizaram de TiNT com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) (PONTÓN *et al.*, 2014b). Os efeitos do teor de sódio e o tipo de solvente sobre a eficiência do silano de enxertia foram cuidadosamente estudados. O estudo indicou o etanol aquoso como meio de reação mais eficiente para a funcionalização do TiNT com o APTES, quando comparado à água pura. Na solução aquosa de etanol, o TiNT com baixo teor de sódio é funcionalizado com mais eficiência do que o TiNT com alto teor de sódio. Os espectros de FTIR das amostras funcionalizadas mostraram uma banda assimétrica próxima de 940 cm^{-1} , o que sugeriu a sobreposição de duas absorções diferentes podendo ser relacionada à ligação química de APTES na superfície TiNT através de ligações Ti-O-Si. Foi realizado de deconvolução da banda obtendo duas bandas, $\nu(\text{Ti-O})$ em $\sim 907 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{Ti-O-Si})$ apareceu em $\sim 941 \text{ cm}^{-1}$.

7. Considerações finais e perspectivas

Nesta revisão abordamos três tópicos principais: (a) as nanoheteroestruturas de nanotubos de titanato decorado com nanopartículas de anatase, que podem ser sintetizadas uma única etapa por reação hidrotérmica alcalina assistida de micro-ondas, tem como vantagens uma alta capacidade de adsorção e eficiência fotoelétrica que podem torná-lo um nanomaterial com o potencial para a remoção de poluentes orgânicos, (b) a funcionalização com metal/óxido metálico em nanotubos de titanato pode reduzir o intervalo da *band gap* dos TiNT, podendo melhorar a sua atividade óptica na região visível. TiNT podem ser carregados com nanopartículas de Au pelo método de redução

com ácido ascórbico (AA), na superfície dos nanotubos titanato, as nanopartículas de Au, apresentam LSPR na qual podem transferir elétrons excitados para um semiconductor aumentando a atividade catalítica e (c) a funcionalização covalente de silanóis em nanotubos de titanato, ocorre prontamente por condensação direta, nesse mecanismo o silano pode ser ligado quimicamente à superfície dos nanotubos *via* condensação dos grupos alcóxido com os grupos –OH superficiais dos TiNT. Foi analisado por FTIR que as ligações Si–O–Ti e Si–O–Si foram formadas durante a reação, a presença dessas ligações confirmada e sugerem que ocorreu a formação de ligações orgânico-inorgânica. Além disso, a funcionalização de nanotubos de titanato com grupos aminos aumenta a capacidade de adsorção de íons metálicos e compostos orgânicos.

Os materiais de titanato em camadas (nanotubos, fios, fios e folhas) possuem características atraentes próprias, incluindo grande capacidade de troca iônica, rápida difusão iônica, possibilidades de intercalação e de funcionalização. Esses materiais se prestam muito bem à construção de estruturas pequenas em todos os tipos de tamanhos e formas. Nanoestruturas de óxido de titânio são quase sempre amorfas ou da fase anatase. Isso fornece uma boa motivação para a ciência de superfície descobrir mais sobre a superfície desses materiais. Vários grupos de pesquisa mostraram que as propriedades dos titanatos podem ser alteradas por modificadores de superfície. Isso abre amplas possibilidades de aplicação para titanatos. Esperamos que os titanatos continuem sendo materiais importantes por muitos anos e que esta revisão ajude a vincular as correntes fundamentais e aplicadas da pesquisa sobre esses nanomateriais interessantes.

Referências

ALBY, D.; CHARNAY, C.; HERAN, M.; PRELOT, B.; ZAJAC, J. Recent developments in nanostructured inorganic materials for sorption of cesium and strontium: synthesis and shaping, sorption capacity, mechanisms, and selectivity—a review. **Journal of hazardous materials**, v. 344, p. 511–530, 2018.

ALVAREZ-RAMIREZ, F.; RUIZ-MORALES, Y. Ab Initio Molecular Dynamics Calculations of the Phase Transformation Mechanism for the Formation of TiO₂ Titanate-Type Nanosheets from Anatase. **Chemistry of materials**, v. 19, n. 12, p. 2947–2959, 2007.

ANDREWS, D.; NANN, T.; LIPSON, R. H. **Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology**. [s.l.] Academic Press, 2019.

AOUADI, I.; TOUATI, H.; TATIBOUËT, J. M.; BERGAOUI, L. Titanate nanotubes as ethanol decomposition catalysts: Effect of coupling photocatalysis with non-thermal plasma. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 346, p. 485–492, 2017.

ASSUNÇÃO, F. C. R. **Funcionalização de nanotubos de titanato e sua aplicação como reforço de nanocompósitos de matriz náilon-11**PUC-Rio, , 2013.

BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F. C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 18, n. 21, p. 2807–2824, 2006.

BAVYKIN, D. V.; WALSH, F. C. Elongated titanate nanostructures and their applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 8, p. 977–997, 2009.

BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F. C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 18, n. 21, p. 2807–2824, 2006.

BEM, V. R. **Síntese e fotosensibilização de nanotubos de titanato**, 2011.

BOCCUZZI, F.; CHIORINO, A.; MANZOLI, M.; LU, P.; AKITA, T.; ICHIKAWA, S.; HARUTA, M. Au/TiO₂ Nanosized Samples: A Catalytic, TEM, and FTIR Study of the Effect of Calcination Temperature on the CO Oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 202, n. 2, p. 256–267, 2001.

BOUDON, J.; PAPA, A.; PARIS, J.; MILLOT, N. Titanate nanotubes as a versatile platform for nanomedicine. **Nanomedicine**, p. 403–428, 2014.

BRNARDIC, I.; HUSKIC, M.; UMEK, P.; FINA, A.; GRGURIĆ, T. H. Synthesis of silane functionalized sodium titanate nanotubes and their influence on thermal and mechanical properties of epoxy nanocomposite. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 210, n. 11, p. 2284–2291, 2013.

BRUSATIN, G.; GUGLIELMI, M.; INNOCENZI, P.; MARTUCCI, A.; BATTAGLIN,

- G.; PELLI, S.; RIGHINI, G. Microstructural and optical properties of sol-gel silica-titania waveguides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 220, n. 2, p. 202–209, 1997.
- BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025–1102, 2005.
- CHANG, Y.; XING, S.; WEI, X.; WU, Y.; MA, Z. Lignosulfonate-assistant hydrothermal method for synthesis of titanate nanotubes with improved adsorption capacity for metal ions. **Materials Letters**, v. 132, p. 353–356, 2014.
- CHEN, F.; LI, Y.; LIU, Z.; FANG, P. Facile synthesis of TiO₂/tritanate heterostructure with enhanced photoelectric efficiency for an improved photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 341, p. 55–60, 2015.
- CHEN, J.-J.; STRUK, K. N.; BRENNAN, A. B. Surface Modification of Silicate Glass Using 3-(Mercaptopropyl)trimethoxysilane for Thiol–Ene Polymerization. **Langmuir**, v. 27, n. 22, p. 13754–13761, 2011.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.
- CHEN, X.; SHEN, S.; GUO, L.; MAO, S. S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6503–6570, 2010.
- CHO, S. H.; HAO, N. H.; YAMAGUCHI, T. Comparative analysis and characterization of TiO₂ nanotubes produced by microwave assisted hydrothermal method and normal hydrothermal. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 17, n. 1, p. 41–45, 2016.
- COSTA, L. N.; XAVIER NOBRE, F.; NETO, B. C. V.; MATOS, J. M. E. DE. Ion Exchange in Sodium Titanate Nanoribbons and its Application in Dye Photodegradation of Remazol Blue. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 795–799, 2016.
- DENG, Q.; WEI, M.; DING, X.; JIANG, L.; YE, B.; WEI, K. Brookite-type TiO₂ nanotubes. **Chemical Communications**, n. 31, p. 3657–3659, 2008.
- DOONG, R.; KAO, I. Fabrication and Characterization of Nanostructured Titanate Materials by the Hydrothermal Treatment Method. p. 84–102, 2008.
- EMADZADEH, D.; LAU, W. J.; RAHBARI-SISAKHT, M.; ILBEYGI, H.; RANA, D.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A. F. Synthesis, modification and optimization of titanate nanotubes-polyamide thin film nanocomposite (TFN) membrane for forward osmosis (FO) application. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, n. March 2016, p. 243–251, 2015.
- ETACHERI, V.; VALENTIN, C. DI; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D.; PILLAI, S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, p. 1–29, 2015.

FEIST, T. P.; DAVIES, P. K. The soft chemical synthesis of TiO₂ (B) from layered titanates. **Journal of solid state chemistry**, v. 101, n. 2, p. 275–295, 1992.

FERREIRA, O. P.; SOUZA FILHO, A. G.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O. L. Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 393–402, 2006.

FERREIRA, V. C.; MONTEIRO, O. C. Synthesis and properties of Polythionine/Co-doped titanate nanotubes hybrid materials. **Electrochimica Acta**, v. 113, p. 817–824, 2013.

FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. **California Institute of Technology, Engineering and Science magazine**, 1960.

GRILLO, R.; ABHILASH, P. C.; FRACETO, L. F. Nanotechnology applied to bio-encapsulation of pesticides. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 1, p. 1231–1234, 2016.

GUSMÃO, S.; GHOSH, A.; MARQUES, T. M. F.; FERREIRA, O. P.; LOBO, A. O.; OSAJIMA, J. A. O.; LUZ-LIMA, C.; SOUSA, R. R. M.; MATOS, J. M. E.; VIANA, B. C. One-Pot Synthesis of Titanate Nanotubes Decorated with Anatase Nanoparticles Using a Microwave-Assisted Hydrothermal Reaction. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, 2019.

GUY, O. J.; WALKER, K.-A. D. Chapter 4 - Graphene Functionalization for Biosensor Applications. In: SADDOW, S. E. B. T.-S. C. B. (SECOND E. (Ed.). . [s.l.] Elsevier, 2016. p. 85–141.

HARUTA, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. **Catalysis Today**, v. 36, n. 1, p. 153–166, 1997.

HINOJOSA-REYES, M.; CAMPOSECO-SOLIS, R.; RUIZ, F. H₂Ti₃O₇ titanate nanotubes for highly effective adsorption of basic fuchsin dye for water purification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 276, p. 183–191, 2019.

HUSKIC, M.; GRGURIC, T. H.; UMEK, P.; BRNARDIĆ, I. Functionalization of sodium titanate nanoribbons with silanes and their use in the reinforcement of epoxy nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 34, n. 8, p. 1382–1388, 2013.

IDE, Y.; OGAWA, M. Surface modification of a layered alkali titanate with organosilanes. **Chemical Communications**, v. 3, n. 11, p. 1262–1263, 2003.

JIANG, J.; GAO, Q.; CHEN, Z. Gold nanocatalysts supported on protonic titanate nanotubes and titania nanocrystals. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 280, n. 1–2, p. 233–239, 2008.

KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T. Formation of Titanium Oxide Nanotube. v. 7463, n. 5, p. 3160–3163, 1998.

KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Formation of titanium oxide nanotube. **Langmuir**, v. 14, n. 12, p. 3160–3163, 1998.

_____. Titania nanotubes prepared by chemical processing. **Advanced Materials**, v. 11, n. 15, p. 1307–1311, 1999.

KHAN, M. A.; JUNG, H.-T.; YANG, O.-B. Synthesis and characterization of ultrahigh crystalline TiO₂ nanotubes. **The journal of physical chemistry B**, v. 110, n. 13, p. 6626–6630, 2006.

KISS, J.; PUSZTAI, P.; ÓVÁRI, L.; BAÁN, K.; MERZA, G.; ERDŐHELYI, A.; KUKOVECZ, A.; KÓNYA, Z. Decoration of titanate nanowires and nanotubes by gold nanoparticles: XPS, HRTEM and XRD characterization. **e-Journal of Surface Science and Nanotechnology**, v. 12, p. 252–258, 2014.

KLABUNDE, K. J.; ERICKSON, L.; KOPER, O.; RICHARDS, R. Review of nanoscale materials in chemistry: environmental applications. *In*: **Nanoscale Materials in Chemistry: Environmental Applications**. [s.l.] ACS Publications, 2010. p. 1–13.

KOWALSKA, E.; MAHANEY, O. O. P.; ABE, R.; OHTANI, B. Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 10, p. 2344–2355, 2010.

KUKOVECZ, A.; KORDAS, K.; KISS, J.; KONYA, Z. Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires. **Surface Science Reports**, v. 71, n. 3, p. 473–546, 2016.

KUKOVECZ, Á.; KORDÁS, K.; KISS, J.; KÓNYA, Z. Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires. **Surface Science Reports**, v. 71, n. 3, p. 473–546, 2016.

KUO, H.-L.; KUO, C.-Y.; LIU, C.-H.; CHAO, J.-H.; LIN, C.-H. A highly active bi-crystalline photocatalyst consisting of TiO₂ (B) nanotube and anatase particle for producing H₂ gas from neat ethanol. **Catalysis Letters**, v. 113, n. 1–2, p. 7–12, 2007.

KUZNETSOV, V. N.; SERPONE, N. Visible light absorption by various titanium dioxide specimens. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 50, p. 25203–25209, 2006.

LACERDA, F. Estudo das Propriedades Vibracionais de Titanatos Lamelares Estudo das Propriedades Vibracionais de Titanatos Lamelares Fábio Lacerda Resende e Silva. p. 1–163, 2017.

LI, N.; ZHANG, L.; CHEN, Y.; FANG, M.; ZHANG, J.; WANG, H. Highly efficient, irreversible and selective ion exchange property of layered titanate nanostructures. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 4, p. 835–841, 2012.

LIN, C.-H.; CHAO, J.-H.; LIU, C.-H.; CHANG, J.-C.; WANG, F.-C. Effect of calcination temperature on the structure of a Pt/TiO₂ (B) nanofiber and its photocatalytic activity in generating H₂. **Langmuir**, v. 24, n. 17, p. 9907–9915, 2008.

- LIU, N.; CHEN, X.; ZHANG, J.; SCHWANK, J. W. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. **Catalysis Today**, v. 225, p. 34–51, 2014.
- LIU, W.; WANG, T.; BORTHWICK, A. G. L.; WANG, Y.; YIN, X.; LI, X.; NI, J. Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ and Cr³⁺ onto titanate nanotubes: competition and effect of inorganic ions. **Science of the Total Environment**, v. 456, p. 171–180, 2013.
- LIU, Y.; LIU, J.; YAO, W.; CEN, W.; WANG, H.; WENG, X.; WU, Z. The effects of surface acidity on CO₂ adsorption over amine functionalized protonated titanate nanotubes. **RSC Advances**, v. 3, n. 41, p. 18803, 2013.
- LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; ARENCIBIA, A.; CERRO, L.; PASCUAL, R.; MELGAR, Á. Adsorption of Hg(II) from aqueous solutions using TiO₂ and titanate nanotube adsorbents. **Applied Surface Science**, v. 367, p. 91–100, 2016.
- LUECHINGER, M.; PRINS, R.; PIRNGRUBER, G. D. Functionalization of silica surfaces with mixtures of 3-aminopropyl and methyl groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 85, n. 1–2, p. 111–118, 2005.
- MANCIC, L.; PONTÓN, P. I.; LETICHEVSKY, S.; COSTA, A. M.; MARINKOVIC, B. A.; RIZZO, F. C. **Application of silane grafted titanate nanotubes in reinforcing of polyamide 11 composites**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2016. v. 93
- MANIQUE, M. C.; SILVA, A. P.; ALVES, A. K.; BERGMANN, C. P. Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis : characterization, adsorption and photocatalytic activity. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 01, p. 331–339, 2017.
- MAO, Y.; WONG, S. S. Size-and shape-dependent transformation of nanosized titanate into analogous anatase titania nanostructures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 25, p. 8217–8226, 2006.
- MARCHAND, R.; BROHAN, L.; TOURNOUX, M. TiO₂ (B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇. **Materials Research Bulletin**, v. 15, n. 8, p. 1129–1133, 1980.
- MARQUES, T. M. F.; LUZ-LIMA, C.; SACILLOTI, M.; FUJISAWA, K.; PEREA-LOPEZ, N.; TERRONES, M.; SILVA, E. N.; FERREIRA, O. P.; VIANA, B. C. Photoluminescence Enhancement of Titanate Nanotubes by Insertion of Rare Earth Ions in Their Interlayer Spaces. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017.
- MARQUES, T. M.; FERREIRA, O.; COSTA, J. DA; FUJISAWA, K.; TERRONES, M.; CRUZ VIANA, B. **Study of the growth of CeO₂ nanoparticles onto titanate nanotubes**, 1 set. 2015. (Nota técnica).
- MENDOZA-SERNA, R.; BOSCH, P.; PADILLA, J.; LARA, V. H.; MÉNDEZ-VIVAR, J. Homogeneous Si□Ti and Si□Ti□Zr polymeric systems obtained from monomeric precursors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 217, n. 1, p. 30–40, 1997.

MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 20, n. 1, p. 1–47, 1991.

NAM, C. T.; FALCONER, J. L.; DUC, L. M.; YANG, W. D. Morphology, structure and adsorption of titanate nanotubes prepared using a solvothermal method. **Materials Research Bulletin**, v. 51, p. 49–55, 2014.

NIU, G.; LIU, W.; WANG, T.; NI, J. Absorption of Cr(VI) onto amino-modified titanate nanotubes using 2-Bromoethylamine hydrobromide through SN2 reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 401, p. 133–140, 2013.

OU, H. H.; LO, S. L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 1, p. 179–191, 2007.

PAPA, A.-L.; BOUDON, J.; BELLAT, V.; LOISEAU, A.; BISHT, H.; SALLEM, F.; CHASSAGNON, R.; BÉRARD, V.; MILLOT, N. Dispersion of titanate nanotubes for nanomedicine: comparison of PEI and PEG nanohybrids. **Dalton Trans.**, v. 44, n. 2, p. 739–746, 2015.

PAREDES, V.; SALVAGNI, E.; RODRÍGUEZ-CASTELLON, E.; GIL, F. J.; MANERO, J. M. Study on the use of 3-aminopropyltriethoxysilane and 3-chloropropyltriethoxysilane to surface biochemical modification of a novel low elastic modulus Ti-Nb-Hf alloy. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 103, n. 3, p. 495–502, 2015.

PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W.; CHOI, W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 15, p. 1–20, 2013.

PLODINEC, M.; GAJOVIĆ, A.; IVEKOVIĆ, D.; TOMAŠIĆ, N.; ZIMMERMANN, B.; MACAN, J.; HARAMINA, T.; SU, D. S.; WILLINGER, M. Study of thermal stability of (3-aminopropyl)trimethoxy silane-grafted titanate nanotubes for application as nanofillers in polymers. **Nanotechnology**, v. 25, n. 43, 2014.

PLUEDDEMANN, E. P. Nature of adhesion through silane coupling agents. *In: Silane coupling agents*. [s.l.] Springer, 1982. p. 111–139.

PONTÓN, P. I. Patricia Isabel Pontón Bravo Funcionalização de nanotubos de titanato e sua aplicação como reforço de nanocompósitos de matriz náilon-11 Patricia Isabel Pontón Bravo Funcionalização de nanotubos de titanato e sua aplicação como reforço de nanocompósitos d. **Dissertação de Mestrado, PUC-Rio**, p. 1–17, 2013.

PONTÓN, P. I.; D'ALMEIDA, J. R. M.; MARINKOVIC, B. A.; SAVIĆ, S. M.; MANCIC, L.; REY, N. A.; MORGADO JR, E.; RIZZO, F. C. The effects of the chemical composition of titanate nanotubes and solvent type on 3-aminopropyltriethoxysilane grafting efficiency. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 315–322, 2014.

PUSZTAI, P.; PUSKAS, R.; VARGA, E.; ERDOHELYI, A.; KUKOVECZ, A.; KONYA, Z.; KISS, J. Influence of gold additives on the stability and phase transformation of titanate nanostructures. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 48, p. 26786–26797, 2014.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S. Chapter I.2.12 - Physicochemical Surface Modification of Materials Used in Medicine. *In*: RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. B. T.-B. S. (THIRD E. (Eds.). . [s.l.] Academic Press, 2013. p. 259–276.

ROUBY, W. M. A. EL; COMESAÑA-HERMO, M.; TESTA-ANTA, M.; CARBÓ-ARGIBAY, E.; SALGUEIRIÑO, V.; PÉREZ-LORENZO, M.; CORREA-DUARTE, M. A. Au-decorated sodium titanate nanotubes as high-performance selective photocatalysts for pollutant degradation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 14, p. 144002, 2017.

RYU, J.; KIM, S.; HONG, H. J.; HONG, J.; KIM, M.; RYU, T.; PARK, I. S.; CHUNG, K. S.; JANG, J. S.; KIM, B. G. Strontium ion (Sr^{2+}) separation from seawater by hydrothermally structured titanate nanotubes: Removal vs. recovery. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 503–510, 2016.

SANDOVAL, A.; HERNÁNDEZ-VENTURA, C.; KLIMOVA, T. E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. **Fuel**, v. 198, p. 22–30, 2017.

SANDOVAL, A.; ZANELLA, R.; KLIMOVA, T. E. Titania nanotubes decorated with anatase nanocrystals as support for active and stable gold catalysts for CO oxidation. **Catalysis Today**, v. 282, p. 140–150, 2017.

SANTOS-LOPEZ, I. A.; HANDY, B. E.; GARCIA-DE-LEON, R. Titanate nanotubes as support of solid base catalyst. **Thermochimica Acta**, v. 567, p. 85–92, 2013.

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

SCHOELL, S. J.; OLIVEROS, A.; STEENACKERS, M.; SADDOW, S. E.; SHARP, I. D. Chapter 3 - Multifunctional SiC Surfaces: From Passivation to Biofunctionalization. *In*: SADDOW, S. E. B. T.-S. C. B. (Ed.). . Oxford: Elsevier, 2012. p. 63–117.

SHARAF EL-DEEN, S. E. A.; AMMAR, N. S.; JAMIL, T. S. Adsorption behavior of Co(II) and Ni(II) from aqueous solutions onto titanate nanotubes. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 24, n. 7, p. 455–466, 2016.

SILVA, L. S.; FERREIRA, F. J. L.; SILVA, M. S.; CITÓ, A. M. G. L.; MENEGUIN, A. B.; SÁBIO, R. M.; BARUD, H. S.; BEZERRA, R. D. S.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C. Potential of amino-functionalized cellulose as an alternative sorbent intended to remove anionic dyes from aqueous solutions. **International journal of**

biological macromolecules, v. 116, p. 1282–1295, 2018.

SILVA, L. S.; LIMA, L. C. B.; SILVA, F. C.; MATOS, J. M. E.; SANTOS, M. R. M. C.; JÚNIOR, L. S. S.; SOUSA, K. S.; SILVA FILHO, E. C. DA. Dye anionic sorption in aqueous solution onto a cellulose surface chemically modified with aminoethanethiol. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 89–98, 2013.

SONG, L.; CAO, L.; LI, J.; LIU, W.; ZHANG, F.; ZHU, L.; SU, G. Lead titanate nanotubes synthesized via ion-exchange method: Characteristics and formation mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 20, p. 6061–6066, 2011.

SONG, Y.-Y.; HILDEBRAND, H.; SCHMUKI, P. Optimized monolayer grafting of 3-aminopropyltriethoxysilane onto amorphous, anatase and rutile TiO₂. **Surface Science**, v. 604, n. 3–4, p. 346–353, 2010.

STERLING, E. A.; STOLK, J.; HAFFORD, L.; GROSS, M. Sodium Borohydride Reduction of Aqueous Silver-Iron-Nickel Solutions: a Chemical Route to Synthesis of Low Thermal Expansion–High Conductivity Ag-Invar Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 40, n. 7, p. 1701–1709, 2009.

SU, C.; LIN, K.-F.; LIN, Y.-H.; YOU, B.-H. Preparation and characterization of high-surface-area titanium dioxide by sol-gel process. **Journal of Porous Materials**, v. 13, n. 3–4, p. 251–258, 2006.

SUBRAHMANYAM, K. S.; GHOSH, A.; GOMATHI, A.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. N. R. Covalent and Noncovalent Functionalization and Solubilization of Graphene. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, v. 1, n. 1, p. 28–31, 2009.

SUN, X.; LI, Y. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. **Chemistry–A European Journal**, v. 9, n. 10, p. 2229–2238, 2003.

SWAMY, V.; GALE, J. D.; DUBROVINSKY, L. S. Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO₂ polymorphs. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, n. 5, p. 887–895, 2001.

TAKAHASHI, N.; KURODA, K. Materials design of layered silicates through covalent modification of interlayer surfaces. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 38, p. 14336–14353, 2011.

TENNE, R. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles. **Journal of materials research**, v. 21, n. 11, p. 2726–2743, 2006.

THEODORE, L.; KUNZ, R. G. **Nanotechnology: environmental implications and solutions**. [s.l.] Wiley Online Library, 2005.

TSUBOTA, S.; HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; UEDA, A.; NAKAHARA, Y. Preparation of Highly Dispersed Gold on Titanium and Magnesium Oxide. In: PONCELET, G.; JACOBS, P. A.; GRANGE, P.; DELMON, B. B. T.-S. IN S. S. AND C. (Eds.). . **Preparation of Catalysts V**. [s.l.] Elsevier, 1991. v. 63p. 695–704.

VALDES, A. *et al.* Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 1, p. 49–70, 2012.

VIANA, BARTOLOMEU C.; FERREIRA, O. P.; FILHO, A. G. S.; HIDALGO, A. A.; FILHO, J. M.; ALVES, O. L. Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study. **Vibrational Spectroscopy**, v. 55, n. 2, p. 183–187, 2011.

VIANA, BARTOLOMEU C.; FERREIRA, O. P.; SOUZA FILHO, A. G.; HIDALGO, A. A.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O. L. Highlighting the mechanisms of the titanate nanotubes to titanate nanoribbons transformation. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 8, p. 3259–3265, 2011.

VIANA, BARTOLOMEU C.; FERREIRA, O. P.; SOUZA FILHO, A. G.; HIDALGO, A. A.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O. L. Alkali metal intercalated titanate nanotubes: a vibrational spectroscopy study. **Vibrational Spectroscopy**, v. 55, n. 2, p. 183–187, 2011.

VIANA, B. C.; FERREIRA, O. P.; SOUZA FILHO, A. G.; RODRIGUES, C. M.; MORAES, S. G.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O. L. Decorating titanate nanotubes with CeO₂ nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 47, p. 20234–20239, 2009.

WALSH, F. C.; BAVYKIN, D. V.; TORRENTE-MURCIANO, L.; LAPKIN, A. A.; CRESSEY, B. A. Synthesis of novel composite materials via the deposition of precious metals onto protonated titanate (TiO₂) nanotubes. **Transactions of the IMF**, v. 84, n. 6, p. 293–299, 2006.

WANG, L.; LIU, W.; WANG, T.; NI, J. Highly efficient adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions by amino-functionalized titanate nanotubes. **Chemical engineering journal**, v. 225, p. 153–163, 2013a.

_____. Highly efficient adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by amino-functionalized titanate nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 153–163, 2013b.

WANG, W.; VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; GRIMES, C. A.; WANG, Q.; DICKEY, E. C. A study on the growth and structure of titania nanotubes. **Journal of materials research**, v. 19, n. 2, p. 417–422, 2004.

WANG, Y.; YANG, J.; ZHANG, ã. J.; LIU, H.; ã. Z. Z. Microwave-assisted Preparation of Titanate Nanotubes. **Chemistry letters**, v. 34, n. 8, p. 1168–1169, 2005.

WU, Z.; JIANG, D.; MANN, A. K. P.; MULLINS, D. R.; QIAO, Z.-A.; ALLARD, L. F.; ZENG, C.; JIN, R.; OVERBURY, S. H. Thiolate Ligands as a Double-Edged Sword for CO Oxidation on CeO₂ Supported Au₂₅(SCH₂CH₂Ph)₁₈ Nanoclusters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 16, p. 6111–6122, 23 abr. 2014.

XU, X. G.; DING, X.; CHEN, Q.; PENG, L.-M. Electronic, optical, and magnetic properties of Fe-intercalated H₂Ti₃O₇ nanotubes: First-principles calculations and

experiments. **Physical Review B**, v. 73, n. 16, p. 165403, 2006.

YAMAURA, M.; CAMILO, R. L.; SAMPAIO, L. C.; MACÊDO, M. A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H. E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 279, n. 2–3, p. 210–217, 2004.

YANG, D.; LIU, H.; ZHENG, Z.; SARINA, S.; ZHU, H. Titanate-based adsorbents for radioactive ions entrapment from water. **Nanoscale**, v. 5, n. 6, p. 2232–2242, 2013.

YANG, X.; YU, X.; LONG, L.; WANG, T.; MA, L.; WU, L.; BAI, Y.; LI, X.; LIAO, S. Pt nanoparticles entrapped in titanate nanotubes (TNT) for phenol hydrogenation: the confinement effect of TNT. **Chemical Communications**, v. 50, n. 21, p. 2794, 2014.

ZHANG, C.; JIANG, X.; TIAN, B.; WANG, X.; ZHANG, X.; DU, Z. Modification and assembly of titanate sodium nanotubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 257–258, n. 2002, p. 521–524, 2005.

ZHANG, J.; ZHOU, P.; LIU, J.; YU, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20382–20386, 2014.

ZHANG, L.; LIN, H.; WANG, N.; LIN, C.; LI, J. The evolution of morphology and crystal form of titanate nanotubes under calcination and its mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 431, p. 230–235, 2007.

ZHANG, N.; LIU, S.; FU, X.; XU, Y.-J. Synthesis of M@TiO₂ (M = Au, Pd, Pt) Core–Shell Nanocomposites with Tunable Photoreactivity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 18, p. 9136–9145, 12 maio 2011.

ZHOU, Q.; FANG, Z.; LI, J.; WANG, M. Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy fields: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, n. C, p. 22–35, 2015.

ZHU, H.; GAO, X.; LAN, Y.; SONG, D.; XI, Y.; ZHAO, J. Hydrogen titanate nanofibers covered with anatase nanocrystals: a delicate structure achieved by the wet chemistry reaction of the titanate nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 27, p. 8380–8381, 2004.

ZHU, H. Y.; LAN, Y.; GAO, X. P.; RINGER, S. P.; ZHENG, Z. F.; SONG, D. Y.; ZHAO, J.-C. Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 18, p. 6730–6736, 2005.

CAPÍTULO 3

Síntese em uma única etapa de nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de anatase utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas

Resumo

Nanoheteroestruturas de nanotubos de titanato decorada com nanopartículas de anatase (TiNT@AnNP) foram sintetizadas pela primeira vez por uma reação hidrotérmica em uma só etapa. Caracterização por difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios X por energia dispersiva, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, difração de elétrons de área selecionada e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X mostraram TiNT@AnNP altamente cristalino e nanométrico. As TiNT@AnNP sintetizadas degradou o corante aniônico azul de remazol R com mais eficiência sob luz UV-Visível (380–780 nm) do que o precursor comercial TiO₂ (anatase). Correlacionamos esse aumento da eficiência da fotodegradação com a grande área de superfície e a separação eficiente de pares elétrons-buracos fotoinduzidos. Finalmente, propomos um mecanismo para destacar a influência da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas na produção de TiNT@AnNP para aplicações ambientais.

Palavras-chave: Nanotubos de titanato; Anatase; Nanoheteroestruturas; Micro-ondas; Fotocatálise.

Abstract

A nanoheterostructure of titanate nanotubes decorated with anatase nanoparticles (TiNT@AnNP) was synthesized for the first time by a microwave-assisted hydrothermal one-pot reaction. Characterization by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, high-resolution transmission electron microscopy, selected-area electron diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy showed highly crystalline and nanometer-sized TiNT@AnNP. The synthesized TiNT@AnNP degraded an anionic dye Remazol blue more efficiently under UV-visible light (380–780 nm) than a commercial TiO₂ (anatase) precursor. We correlated this increased efficiency of photodegradation to the large surface area and the efficient separation of photoinduced electron-hole pairs. Finally, we propose a mechanism to highlight the influence of microwave-assisted hydrothermal synthesis in the production of TiNT@AnNP for environmental applications.

Keywords: Titanate nanotubes; Anatase; Nanoheterostructure; Microwave; Photocatalysis.

1. Introdução

Os compostos à base de óxido de titânio (TiO_2) nanoestruturado são uma das famílias de óxidos inorgânicos mais estudadas na literatura (ZHANG *et al.*, 2015). Suas fascinantes propriedades estruturais, eletrônicas e biológicas os tornam úteis para várias aplicações ambientais, energéticas e biomédicas, como adsorção, degradação fotoquímica, baterias de íon-lítio, células fotovoltaicas, separação óleo-água, atividade antibacteriana etc. (ZHANG *et al.*, 2015).

Nanoestrutura de titanato em camadas tem forte semelhança estrutural com a fase anatase do TiO_2 , com unidades semelhantes de octaedros de TiO_6 , conectados por átomos de oxigênio que compartilham arestas e bordas, formando folhas bidimensionais com carga negativa, o que facilita a rápida difusão de íons, levando à troca e intercalação, e ao aumento da área superficial facilitando a aplicação fotocatalítica (PANG *et al.*, 2014).

Diferentes técnicas sintéticas, como métodos utilizando *templates*, processo sol-gel, oxidação anódica, tratamento hidrotérmico e etc., têm sido usadas para gerar nanoestruturas de titanato com diferentes morfologias e propriedades (OU; LO, 2007). Um grande número de estudos da relação estrutura-propriedades direcionou os cientistas não só para aplicar estes materiais em várias áreas, mas também para compreender o mecanismo básico da transformação de fase entre as fases cristalinas de titânia e titanatos, bem como para a possibilidade de gerar novos materiais funcionais com propriedades adaptadas (XU *et al.*, 2012).

A formação de heteroestrutura de trititanato- TiO_2 (anatase) é um exemplo, que tem sido um tema muito debatido recentemente por causa de sua maior eficiência na fotocatalise e fotodegradação (DOONG; TSAI, 2015). Estas propriedades têm sido associadas com diferentes propriedades estruturais e eletrônicas, tais como o *band gap* e a área de superfície (CHEN *et al.*, 2015; DOONG; TSAI, 2015).

As heteroestruturas de trititanato-TiO₂ (anatase) são facilmente interconvertidas por *vias* que requerem pouca energia, devido à semelhança estrutural entre o trititanato e o TiO₂ (anatase) (ALVAREZ-RAMIREZ; RUIZ-MORALES, 2007). Esse comportamento está associado a uma reação química espontânea, envolvendo desidratação das camadas de titanato, seguida por um rearranjo *in situ* das unidades estruturais, levando à transformação de fase de titanato em anatase (ZHU *et al.*, 2005), ou uma decomposição e dissolução gradual da superfície do titanato, causando a produção de fragmentos de Ti(OH)₄, os quais sofrem desidratação, resultando na formação da ponte Ti-O-Ti, iniciando assim a nucleação da fase anatase (LI; XU, 2010).

A síntese de heteroestrutura de titanato-anatase foi obtida por tratamento térmico controlado, causando uma desidratação em duas etapas, sendo a primeira etapa nas camadas, levando a uma diminuição da distância entre camadas, e a segunda etapa resultando em destruição parcial do tubo, formando partículas de anatase na superfície dos nanotubos de titanato a 350–400 °C (ZHANG *et al.*, 2007). Um tratamento pós-sintético mais ameno de nanotubos de titanato (48 h de agitação em 0,05 mol L⁻¹ HNO₃ a 70 °C) gerou nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de anatase de 5 a 20 nm de diâmetro (SANDOVAL; ZANELLA; KLIMOVA, 2017; ZHU *et al.*, 2004). Yu *et al.* relataram que o tratamento hidrotérmico pós-síntese dos nanotubos de titanato a 150 °C por 24 h produziu a transformação de fase do trititanato em nanopartículas de anatase na superfície da nanoestrutura, que exibiu uma maior área superficial e um *band gap* menor, ideal para reações de fotocatalise (YU *et al.*, 2006).

Nos últimos anos, outro grande avanço na estratégia sintética foi o uso do aquecimento por micro-ondas substituindo o aquecimento convencional, pois é um método de aquecimento mais rápido e eficiente (MINGOS; BAGHURST, 1991). A primeira adaptação por micro-ondas da síntese hidrotérmica alcalina convencional

introduzida por Kasuga *et al.* de nanotubos de titanato a partir de TiO_2 (anatase) (KASUGA *et al.*, 1998) foi em 2005 realizada por Wang *et al.* (WANG *et al.*, 2014), o tempo de reação foi reduzido para 6 h.

Recentemente, análises detalhadas foram realizadas na síntese de nanoestruturas de titanato por micro-ondas para entender e avaliar a vantagem da irradiação por micro-ondas em comparação com o tratamento térmico convencional, e verificou-se que não apenas diminui o tempo de reação muitas vezes, mas também ajuda a obter nanoestruturas com área superficial maior comparada ao método convencional, que, por sua vez, pode ajudar as nanoestruturas a agir como um melhor catalisador (CHO; HAO; YAMAGUCHI, 2016; MANIQUE *et al.*, 2017).

A seleção cuidadosa do tempo e temperatura da reação pode levar a um produto final de fase mista trititanato-anatase devido à conversão incompleta em nanotubos de titanato e retenção parcial da estrutura inicial (anatase), o que pode gerar uma melhor fotoatividade comparado com a fase anatase pura ou a fase trititanato pura (MANFROI *et al.*, 2014; PREDA *et al.*, 2015). Além disso, a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas pode dar origem à formação de nanoestruturas derivadas de anatase em condições semelhantes às que resultam em nanotubos de titanato na síntese hidrotérmica convencional, possivelmente devido ao rápido rearranjo molecular causado pela irradiação uniforme por micro-ondas (RIBBENS *et al.*, 2008).

Aqui, uma síntese muito simples em uma única etapa de nanoheteroestrutura titanato-anatase foi realizada pela primeira vez usando um método hidrotérmico alcalino assistido por micro-ondas a partir do anatase puro. Nanotubos de titanato longos e finos decorados com nanopartículas de anatase de diâmetro médio de 3,3 nm (TiNT@AnNP) foram obtidos. Essas nanoheteroestruturas foram minuciosamente caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e constatou-se que

contém nanoestruturas de titanato-anatase, corroborando os achados de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e análise difração de elétrons de área selecionada (SAED). Propomos e discutimos um mecanismo para explicar a influência da *via* hidrotérmica assistida por micro-ondas na produção de TiNT@AnNP. Nosso método é uma rota de síntese alternativa e econômica em uma única etapa para obter um melhor catalisador.

2. Parte experimental

2.1 Síntese das nanoheteroestruturas

As TiNT@AnNP foram sintetizadas por um método hidrotérmico alcalino assistido por micro-ondas. Para isso, 3,00 g de TiO₂ (anatase) (Sigma-Aldrich, 99,8% de pureza, isenta de outros íons metálicos, tamanho médio de partícula de 60-80 nm) foram dispersos em 90 mL de solução de NaOH (10 mol L⁻¹) sob agitação magnética por 30 min e depois transferido para um reator de Teflon, que foi selado e sujeito a irradiação por micro-ondas (modelo de micro forno doméstico Panasonic - 2,45 MHz, potência máxima de 700 W) a 140 °C por 3 h. O produto sólido obtido foi lavado com água deionizada e seco em vácuo por 24 h (GUSMÃO *et al.*, 2019a).

2.2 Caracterização

Os padrões de DRX foram obtidos com um difratômetro Shimadzu XRD 6000 com uso de radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro Raman (Senterra, Bruker) com uma fonte de excitação a *laser* de 2,33 eV. Microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura (FEI Quanta 250 FEG com um detector EDAX Genesis-Apollo X SDD conectado). HRTEM e SAED foram realizados

com um instrumento FEI Tecnai G2 F20. A análise de adsorção-dessorção de N_2 foi conduzida com um Bellsorp mini II a 77 K até 760 Torr. A espectroscopia de reflectância difusa no Ultravioleta-Visível das amostras foi realizada no modo de absorbância com um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600. Para a energia da largura de banda óptica para uma transição indireta, foi utilizada a função Kubelka-Munk (VALENCIA; MARIN; RESTREPO, 2010). Os espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizados no laboratório de Física da USP (São Carlos) e foram obtidos usando um sistema de Scienta Omicron ESCA mais um espectrômetro equipado com um analisador hemisférico EA125 e uma fonte de raios X (Xm1000) monocromática Al $K\alpha$ (1486,7 eV). A fonte de raios X foi usada com uma potência de 280 W enquanto o espectrômetro trabalhava em um modo de energia de passo-constante de 50 eV. Um neutralizador de carga Scienta Omicron CN10 com uma energia de feixe de carga de 1,6 eV foi usado para compensar o efeito da carga enquanto os espectros eram obtidos. Para fazer as correções nos deslocamentos dos picos devido ao efeito de carga remanescente, as energias de ligação de todos os espectros foram calibradas usando como referência o pico principal de $Cl\ 1s$ a 284,8 eV. Os espectros *survey* (varredura ampla) foram coletados com um passo de 0,5 eV, e para os espectros de alta resolução, obtidos somente para os níveis de caroço, foi utilizado um passo de 0,03 eV. Todos os espectros de XPS foram analisados utilizando o *software* CasaXPS, onde o *background* dos espectros de alta resolução foi ajustado pelo método Shirley. O ajuste de pico dos níveis de caroço, foi realizado com uma função assimétrica do produto Gaussiano-Lorentziano para a forma do pico.

2.3 Teste de atividade fotocatalítica

Em uma experiência típica de fotodegradação com o corante aniônico azul de remazol R (RB), foi adicionado 350 ml de solução aquosa de corante com uma concentração de 50 mg L^{-1} em um copo e foram suspensos 200 mg do catalisador. O

sistema foi mantido em uma caixa fechada e primeiro foi agitado no escuro por 30 minutos com a ajuda de um agitador magnético para estabelecer o equilíbrio de adsorção-dessorção. Observou-se que as bandas de absorvância do corante RB não diminuíram com o tempo, o que nos leva a inferir que o processo de adsorção não ocorre ou é desprezível. Após o teste de adsorção, a fotodegradação foi realizada imergindo uma lâmpada de mercúrio (80 W, Philips, com emissão na faixa UV-Visível de 380 nm-780 nm) inserida em um tubo de quartzo. A solução continuou sob agitação magnética, a temperatura foi mantida a 25 ± 5 °C com um banho termostático e oxigênio em excesso foi borbulhado com uma bomba de ar. A taxa de degradação do corante foi observada por 60 minutos, durante os quais foram retiradas alíquotas aos 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos, centrifugadas e analisadas com um espectrofotômetro Shimadzu UV-3600 (no modo de absorvância). A concentração de corante foi determinada pelo valor correspondente da absorvância em $\lambda_{\text{max}} = 593$ nm. Todas as experiências de fotocatalise foram realizadas em triplicata.

Para estudar a influência da luz na degradação do corante RB, na ausência do catalisador, foi realizado um estudo de fotólise. A metodologia foi muito semelhante ao experimento típico de fotocatalise, descrito acima, mas sem o catalisador. Os resultados para fotólise indicaram 49,5% de degradação do corante RB ao final de 60 minutos de irradiação em nosso reator.

3. Resultados e discussão

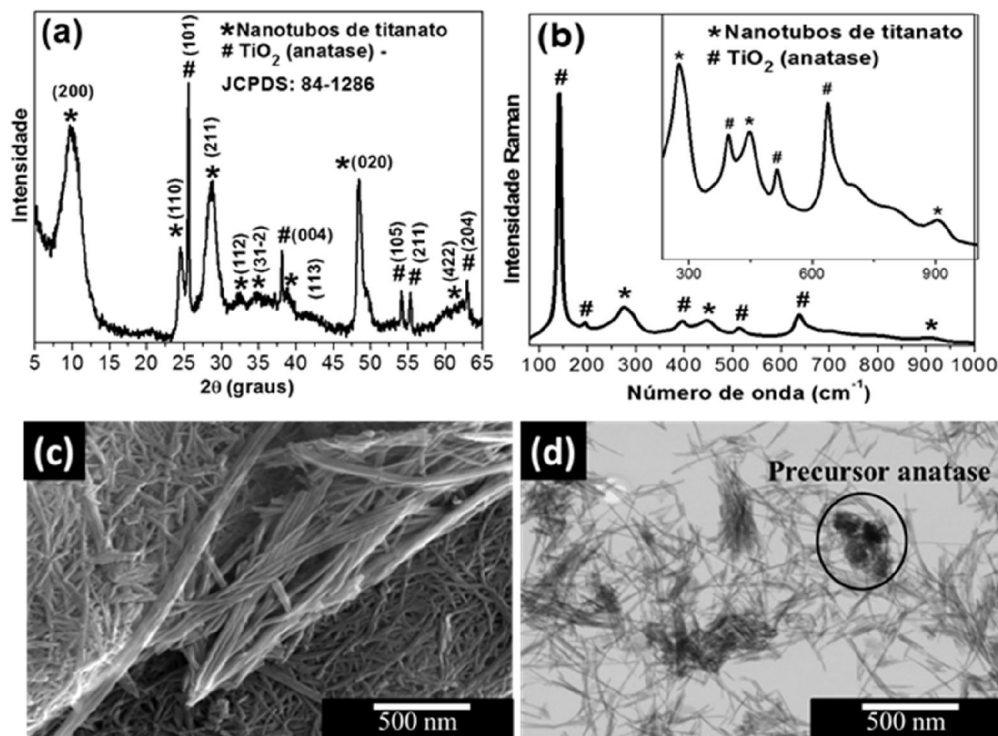
Os difratogramas de DRX (Figura 3.1a), mostraram picos de difração característicos da fase anatase do TiO_2 em torno de $2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 54^\circ, 55^\circ$ e 63° correspondendo aos planos cristalográficos (101), (004), (105), (211) e (204), respectivamente (cartão JCPDS nº 84-1286), e picos mais largos característicos dos TiNT

em $2\theta = 9,8^\circ, 24^\circ, 28^\circ$ e 48° , que correspondem aos planos cristalográficos (200), (110), (211) e (020), respectivamente, característicos dos nanotubos de titanato (LEE *et al.*, 2007b; MANFROI *et al.*, 2014; VIANA *et al.*, 2011b). Após um exame cuidadoso, outros picos mais amplos com baixas intensidades foram atribuídos às estruturas de nanotubos de titanato, centradas em torno de $2\theta = 32^\circ, 34,8^\circ, 38,8^\circ$ e $61,5^\circ$, correspondendo aos planos cristalográficos (112), $(31\bar{2})$, (113) e (422) planos, respectivamente, característicos dos nanotubos de titanato (CHEN *et al.*, 2002).

A distância interlamelar dos nanotubos (d_{200}) foi calculada com a lei de Bragg, mensurada em 0,87 nm, que corresponde a uma estrutura semelhante ao trititanato de sódio, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, que está de acordo com a literatura (MONTEIRO, 2013; MORGADO *et al.*, 2007). As distâncias interplanares referentes aos planos da fase anatase também foram calculadas com a lei de Bragg e foram $d_{101} = 0,35$ nm, $d_{004} = 0,24$ nm, $d_{200} = 0,18$ nm, $d_{105} = 0,17$ nm, $d_{211} = 0,16$ nm, and $d_{204} = 0,15$ nm. O tamanho médio do cristalito da partícula anatase foi calculado em aproximadamente 65 nm a partir do pico mais agudo do anatase a $2\theta \approx 25^\circ$, o que corresponde ao precursor que não reagiu, também identificado na imagem STEM (Figura 3.1d). O espectro Raman (Figura 3.1b) mostra modos vibracionais correspondentes à fase anatase em 142, 196, 395, 515 e 638 cm^{-1} , bem como modos vibratórios de nanotubos de titanato em 280, 448 e 908 cm^{-1} , enfatizado na inserção da Figura 3.1b (CORTÉS-JÁCOME *et al.*, 2007; VIANA *et al.*, 2011a). Foi possível confirmar a formação de nanotubos de titanato a partir do precursor anatase com as informações estruturais obtidas dos padrões de DRX e espectros Raman e os dados morfológicos obtidos por microscopia eletrônica de varredura e STEM (Figura 3.1c e d).

Figura 3.1 – (a) difração de raios X e (b) espectros Raman de nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de anatase (TiNT@AnNP); inserção mostrando o zoom dos espectros na região $230\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ para facilitar a visualização das bandas relacionadas ao titanato. (c) micrografia eletrônica de varredura e (d) micrografia

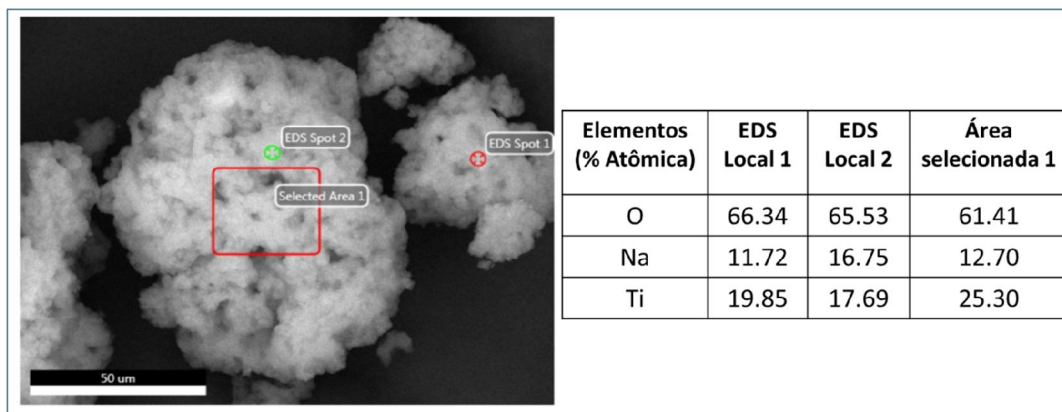
eletrônica de varredura por transmissão de TiNT@AnNP; a existência de aglomerados de precursor de anatase que não reagiram é mostrado no círculo.



Fonte: Adaptado de (Gusmão *et al.* 2019).

A composição química dos nanotubos de titanato foi investigada por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). As porcentagens atômicas dos elementos foram mostradas na Figura 3.2, o que leva à razão atômica Na/Ti e Ti/O de 0,66 e 0,32, respectivamente. Esses valores sugerem uma estrutura de fase Na₂Ti₃O₇ (FERREIRA; ALVES, 2006) com um pequeno excesso de oxigênio, provavelmente devido à presença de água na estrutura.

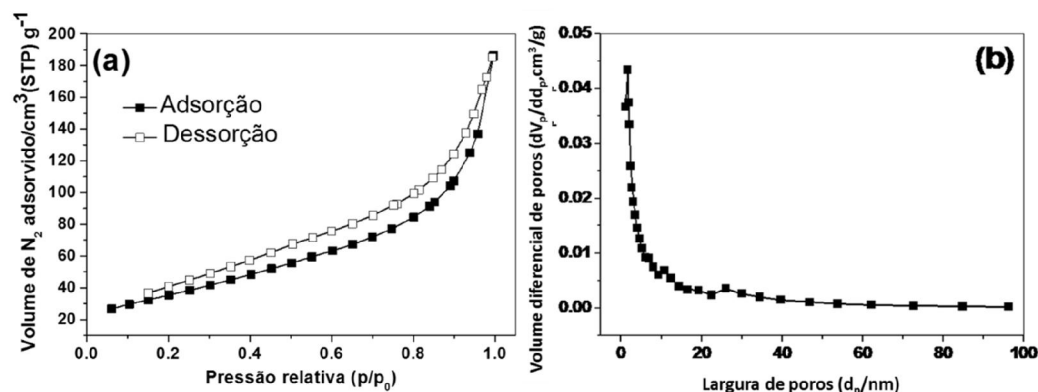
Figura 3.2 – Composição elemental (Na, Ti e O) de TiNT@AnNP examinada por EDS em diferentes partes da amostra, como mostrado no diagrama SEM.



Fonte: Adaptado de (Gusmão *et al.* 2019).

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K de TiNT@AnNP (Figura 3.3a), mostram uma natureza mista do tipo II e IV, com um pequeno ciclo de histerese H4, característico dos nanotubos de titanato, refletindo sua natureza mesoporosa (THOMMES *et al.*, 2015). A área superficial específica foi calculada usando o método Brunauer-Emmet-Teller (BET), que mostrou um aumento da área de superfície BET de TiNT@AnNP ($127 \text{ m}^2/\text{g}$) em comparação com o material precursor da anatase- TiO_2 ($15 \text{ m}^2/\text{g}$). A distribuição do tamanho dos poros de TiNT@AnNP foi mostrada na Figura 3.3b e o diâmetro médio dos poros e o volume total de poros foram calculados usando o método Brunauer-Joyner-Halenda (BJH) e foram encontrados $8,7 \text{ nm}$ e $0,26 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente, confirmando a natureza mesoporosa.

Figura 3.3 – (a) Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e (b) distribuição de tamanho de poro de TiNT@AnNP.

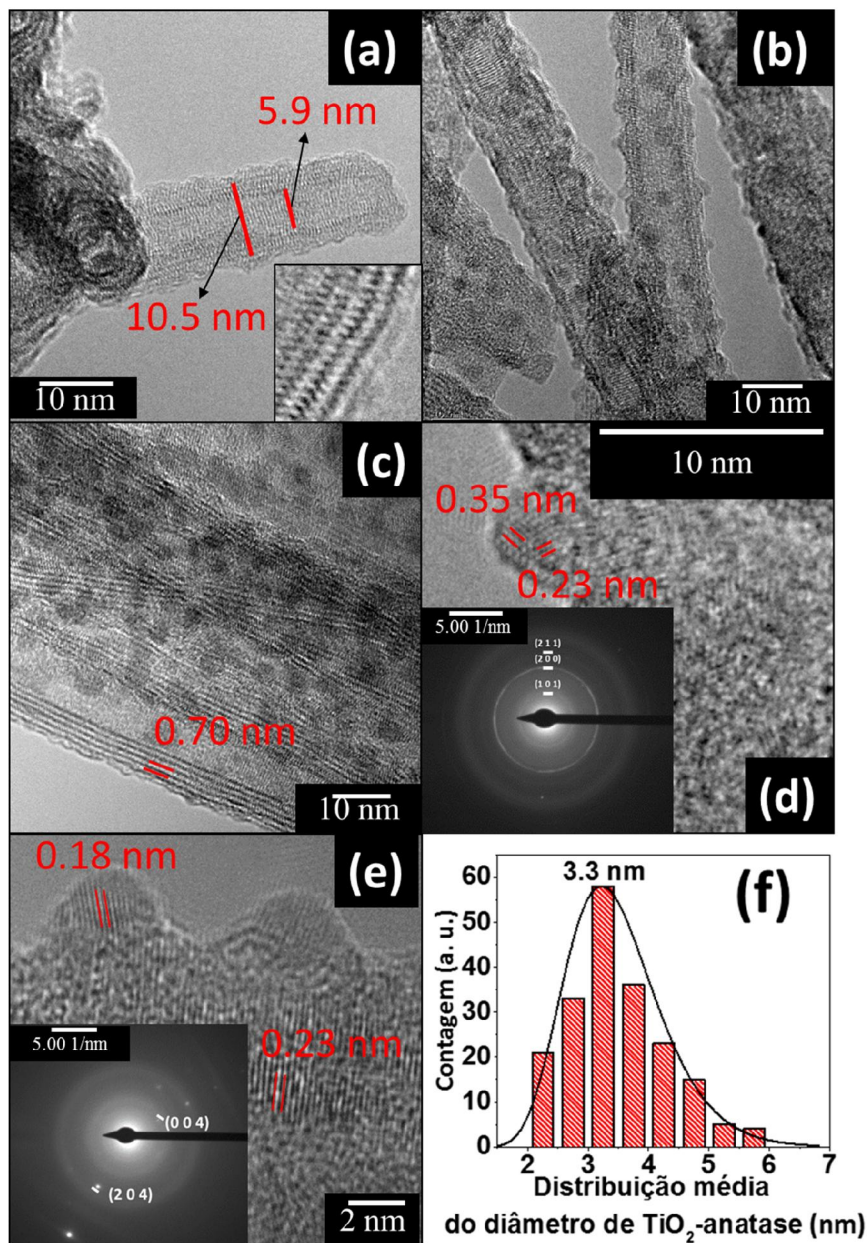


Fonte: Adaptado de (Gusmão *et al.* 2019).

Para estudar cuidadosamente TiNT@AnNP, o HRTEM foi realizado rigorosamente e, os nanotubos de titanato foram encontrados de maneira homogênea e intensamente decorados com nanopartículas de anatase. Imagens representativas de HRTEM são mostradas na Figura 3.4a – e. Os diâmetros interno e externo dos nanotubos de titanato foram de 5,9 e 10,5 nm, respectivamente (Figura 4a). Um zoom aproximado da estrutura da parede do nanotubo de titanato mostra os octaedros de TiO₆, conectada em zigue-zague, foram representados na inserção da Figura 3.4a. No entanto, uma característica anteriormente não relatada foi observada: os nanotubos de titanato parecem ser uniformemente decorados com nanopartículas de anatase após a reação hidrotérmica de micro-ondas (Figura 3.4b), dando origem a uma nanoheteroestrutura. O espaçamento interlamelar entre as multicamadas dos nanotubos medidos por HRTEM foi de 0,70 nm (Figura 3.4c). A redução da distância entre camadas (comparada com o valor obtido por DRX) pode ser racionalizada pelo fato de que, para a análise HRTEM, a amostra foi submetida a um alto vácuo, o que resultou na liberação de água das camadas de titanato, promovendo um encurtamento da distância entre as camadas (MARQUES *et al.*, 2017a).

Os padrões SAED de TiNT@AnNP mostrados nas inserções nas Figura 3.4d-e, e indicam a predominância de anéis concêntricos difusos (CHEN *et al.*, 2002), mas devido à baixa cristalinidade dos nanotubos de titanato, foi difícil atribuir os planos dessa fase. No entanto, anéis concêntricos associados à fase mais cristalina relacionada aos nanopartículas de anatase foram vistos nas imagens SAED, correspondendo aos diferentes planos de Bragg, especialmente (101), (004), (200), (211) e (204). As distâncias interplanares dos nanopartículas de anatase da heteroestrutura foram medidas diretamente das imagens HRTEM (Figura 3.4d-e), e foram $d_{101} = 0,35$ nm, $d_{004} = 0,23$ nm e $d_{200} = 0,18$ nm, o que corrobora os valores encontrado pelo DRX e pelo SAED. Se cuidadosamente observada, uma interface amorfa pode ser vista entre essas duas fases cristalinas, nanotubos de titanato e nanopartículas de anatase, podem ser vistas claramente na Figura 3.4e. Este é um local com defeitos estruturais, que pode ser responsável pelo aprisionamento de elétrons, interrompendo a recombinação de pares elétron-buraco e, portanto, levando a uma melhor foto-oxidação dos corantes. A distribuição média do diâmetro das nanopartículas de anatase de TiNT@AnNP é mostrada na Figura 3.4f e foi de 3,3 nm.

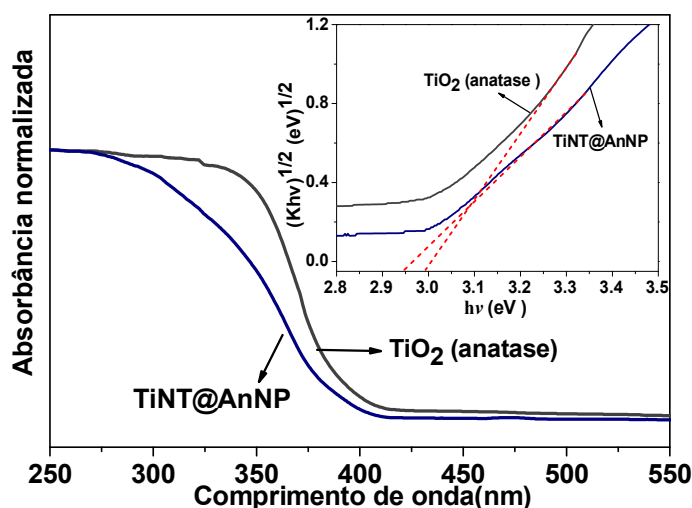
Figura 3.4 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de anatase, mostrando (a) o diâmetro interno e externo dos nanotubos de titanato; a parte interna mostra os octaedros de TiO_6 , organizados em zigue-zague, formando as paredes dos nanotubos de titanato. (b) nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de anatase; (c) distância interlamelar dos nanotubos; e (d) e (e) planos cristalinos com espaçamentos d correspondentes das nanopartículas de anatase decorando os nanotubos; as inserções em (d) e (e) mostram padrões de difração de elétrons de área selecionada mostrando um ponto brilhante, bem como círculos concêntricos correspondentes a esses planos. (f) Distribuição do diâmetro das nanopartículas de anatase, mostrando um diâmetro médio de partícula de 3,3 nm.



Fonte: Adaptado de (Gusmão *et al.* 2019).

Os espectros de absorção no UV-Visível (sólidos) de TiNT@AnNP e do precursor TiO_2 (anatase) são mostrados na Figura 3.5. Os intervalos de banda dos espectros correspondentes foram avaliados pelo método de Kubelka-Munk (VALENCIA; MARIN; RESTREPO, 2010) e são mostrados na Figura 3.5. Os resultados indicam que a formação de TiNT@AnNP resultou em uma alteração nos níveis eletrônicos do precursor da anatase à medida que o *band gap* diminuiu de 2,99 eV (anatase) para 2,94 eV (TiNT@AnNP). Embora a mudança seja pequena, a atividade fotocatalítica aprimorada do TiNT@AnNP na degradação do azul de Remazol R pode ser atribuída ao sinergismo associado aos limites da fase mista e da fase rica em defeitos, o que aumenta a eficiência da geração de pares elétron-buraco.

Figura 3.5 – Espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta e visíveis para os nanotubos titanato decorados com nanopartículas de anatase (TiNT@AnNP) e de TiO_2 (anatase) e *band gap* obtidos pelo método Kubelka-Munk (inserção).

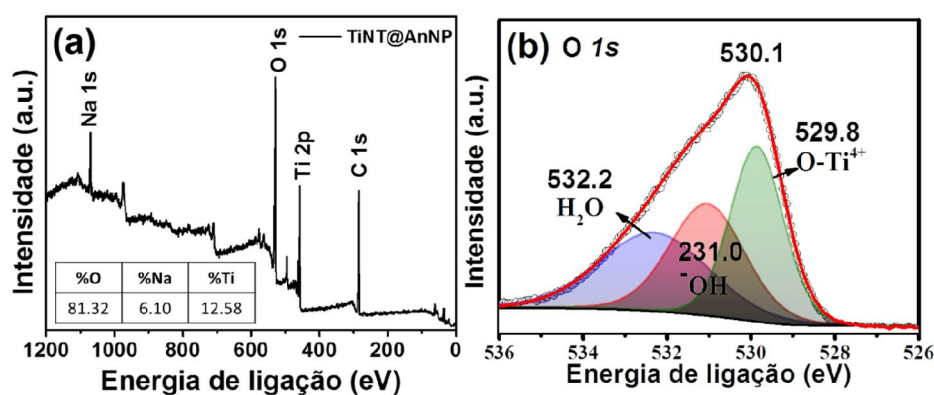


Fonte: Adaptado de (Gusmão *et al.* 2019).

O XPS (Figura 3.6a, a energia máxima para C 1s [284,8 eV] foi usada como energia de ligação de referência) revela as informações de composição superficial do

TiNT@AnNP. Verificou-se que a composição elementar da superfície do TiNT@AnNP era $\text{Na}_2\text{Ti}_{4,12}\text{O}_{26,68}$ (Figura 3.6a), com um maior valor composicional de Ti e O em comparação com o encontrado na EDS, mencionado anteriormente. Isso pode ser atribuído à sensibilidade superficial do método XPS, pois absorve os sinais adicionais de Ti e O das nanopartículas de TiO_2 (anatase), na superfície dos tubos. Um excesso adicional de O pode ser considerado devido a água estrutural, pois o espectro de $\text{O } 1s$ de TiNT@AnNP (Figura 3.6b) mostra que o pico de $\text{O } 1s$ em 530,1 eV pode ser deconvoluído em subpicos em 532, 531 e 529,8 eV, que são atribuídos a H_2O , $-\text{OH}$ e $\text{Ti}-\text{O}$, respectivamente. Resultados semelhantes foram relatados por Kim *et al.* (KIM *et al.*, 2007), que descobriram que o pico de $\text{O } 1s$ é formado a partir de $\text{Ti}-\text{O}$ em TiO_2 e OH em nanotubos de titanato. A maior intensidade dos grupos $\text{Ti}-\text{OH}$ no TiNT@AnNP indica a presença de uma grande quantidade de grupos hidroxila na superfície (CHEN *et al.*, 2015).

Figura 3.6 – (a) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X de TiNT@AnNP; (b) espectros de $\text{O } 1s$ deconvoluídos em subpicos.



Fonte: Adaptado de (Gusmão *et al.* 2019).

Embora a formação gradual de TiNT@AnNP a partir de partículas de anatase tenha sido investigada exaustivamente neste trabalho, dois mecanismos possíveis são

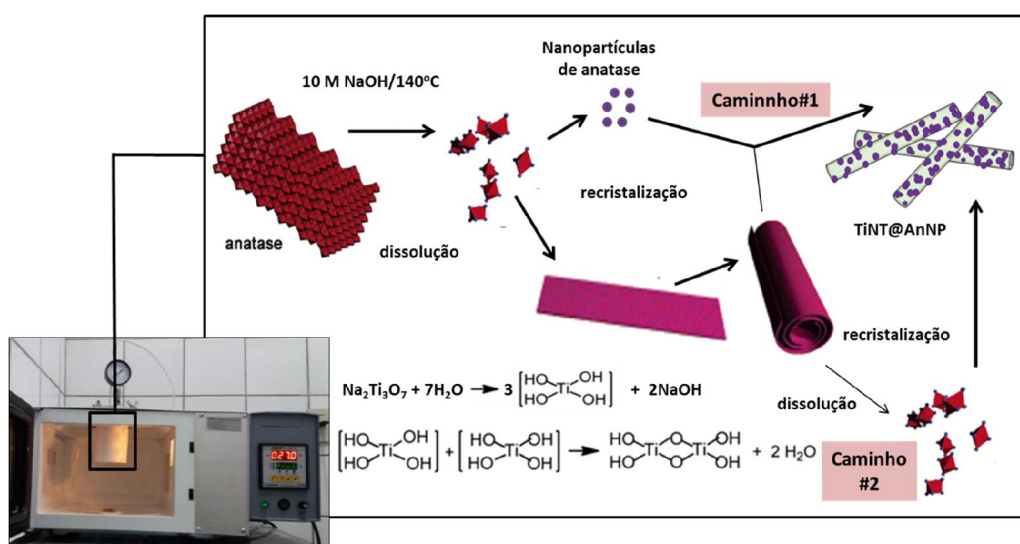
sugeridos a partir de um estudo da literatura e de evidências indiretas, e são mostrados nos esquemas da Figura 3.7. Como os nanotubos de titanato possuem blocos de construção semelhantes aos do TiO_2 (anatase), o primeiro pode ser convertido no posterior por simples rotas químicas. Em condições ácidas, essa transformação segue um mecanismo de reação espontânea, enquanto que em condições alcalinas prossegue através de um mecanismo de dissolução e nucleação (LI *et al.*, 2012a). Houve muita controvérsia sobre o mecanismo exato de formação de nanotubos de titanato a partir do TiO_2 (anatase) por meio da rota de síntese hidrotérmica alcalina, mas há um consenso em que começa com a superfície do material de partida, partículas da anatase, sendo delaminada em um meio alcalino, dando origem a entidades menores, como $\text{Ti}(\text{OH})_4$, e depois recristalizando para formar nanopartículas de trititanato, que se acumulam para formar nanotubos (KUKOVECZ *et al.*, 2016).

Em nosso primeiro mecanismo proposto (caminho 1 na Figura 3.7), supõe-se que, devido ao aquecimento interno supereficiente, rápido e menos seletivo das micro-ondas, todos os processos acima mencionados provavelmente ocorram simultaneamente e a uma taxa elevada no reator. À medida que as partículas precursoras de anatase são dissolvidas em NaOH, gerando $\text{Ti}(\text{OH})_4$, elas cristalizam não apenas como folhas de trititanato, que depois rolam para formar nanotubos de titanato, mas também como nanopartículas de anatase de menor diâmetro (3-4 nm), que pode precipitar na superfície do nanotubo, formado ao mesmo tempo, e é anexado com a ajuda de grupos hidroxila na superfície do nanotubo de titanato, gerando a heteroestrutura TiNT@AnNP observada.

Como alternativa, propomos outro mecanismo de duas etapas, representado na Figura 3.7 como caminho 2, em que o nanotubo de titanato é gerado pela *via* dissolução-recristalização das partículas de anatase, seguida na segunda etapa pela corrosão da parede dos tubos em solução alcalina para gerar $\text{Ti}(\text{OH})_4$, que recristaliza como

nanopartículas de anatase sobre os nanotubos. Um mecanismo semelhante foi observado no pós-tratamento hidrotérmico alcalino convencional de nanotubos de trititanato de sódio, em que a superfície do tubo de trititanato de sódio se decompõe lentamente para produzir fragmentos de $\text{Ti}(\text{OH})_4$, que se reorganizam por desidratação, dando origem a ligação Ti-O-Ti, disperso para formar um único cristal tetragonal de TiO_2 (anatase) (LI; XU, 2010).

Figura 3.7 – Dois mecanismos possíveis para a formação de nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de anatase (TiNT@AnNP) por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas [A figura foi criada com base na observação da referência (KIM *et al.*, 2007)].

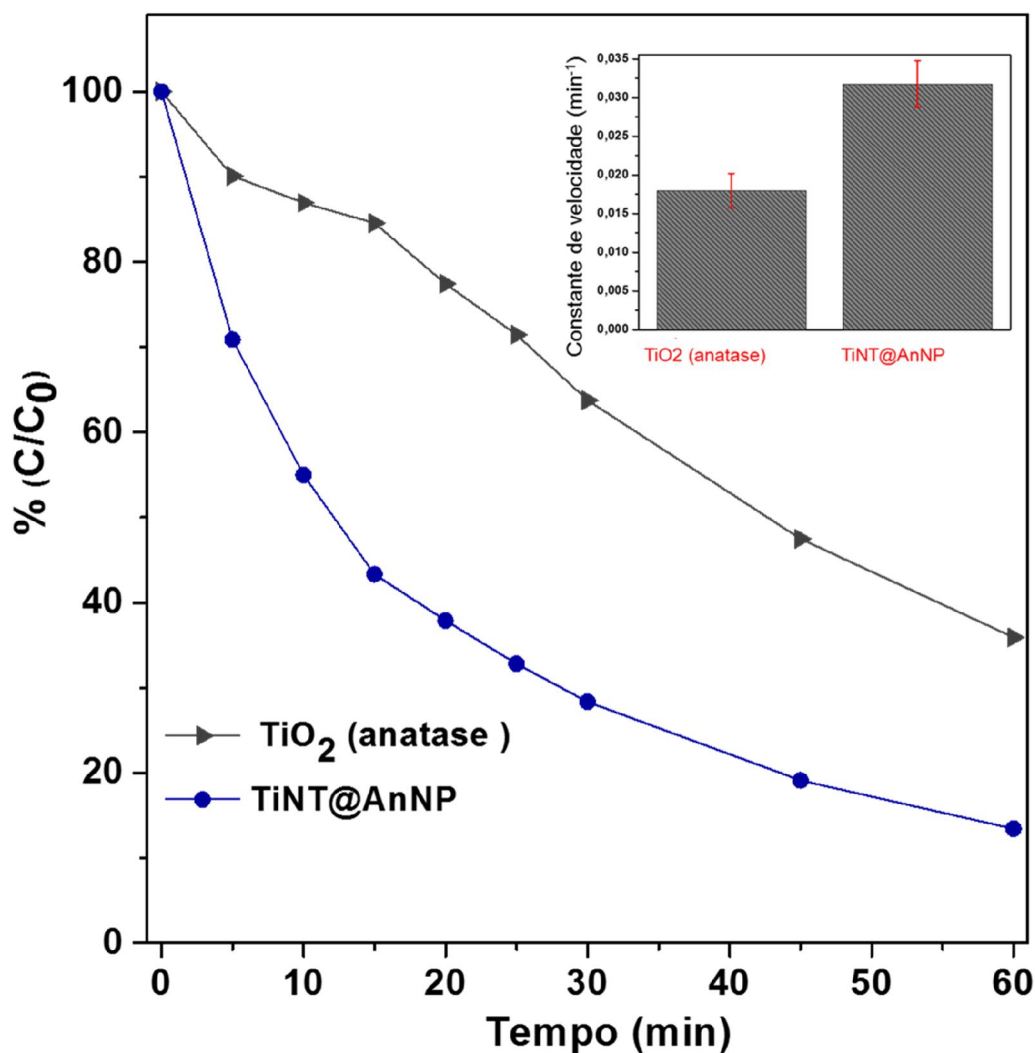


Fonte: Adaptado de (Gusmão *et al.* 2019).

Experimentos que investigaram a degradação fotocatalítica do corante aniônico azul de remazol R por TiNT@AnNP, bem como do precursor, foram realizados sob irradiação de luz UV-visível (Figura 3.8). No início do experimento de fotocatalise, os fotocatalisadores foram adicionados à solução (50 mg/L) do corante azul remazol R e agitados por 30 minutos no escuro. Em seguida, a concentração da solução foi medida

por espectroscopia UV-Vis e foi encontrada inalterada, isto é, não foi observada adsorção significativa do corante pelo catalisador nas condições experimentais. Nos dois casos, a degradação seguiu o modelo de cinética de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood, como mostrado pelo melhor ajuste com um coeficiente de correlação (R^2) = 0,953 e 0,977, respectivamente. A constante da taxa de degradação foi de $0,0317 \text{ min}^{-1}$ para TiNT@AnNP, enquanto para o precursor da anatase foi de $0,017 \text{ min}^{-1}$. A taxa constante e a capacidade de degradação, conforme mostrado na Figura 3.8, para o TiNT@AnNP em comparação com o material precursor eram muito maiores, indicando que a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas é uma alternativa para a produção rápida e eficiente de um catalisador, que pode ser usado para degradação do corante Azul de remazol R.

Figura 3.8 – Degradação fotocatalítica do Azul de remazol R em função do tempo de irradiação sob luz UV-visível para o precursor de anatase e os nanotubos de titanato decorados com as nanopartículas de anatase; inserção mostrando as constantes de velocidade do experimento de degradação, considerando a *via* cinética de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood.



Fonte: Adaptado de (Gusmão *et al.* 2019).

4. Conclusão

Heteroestrutura de um nanotubo de titanato decorado com nanopartículas de anatase foi gerada por um método hidrotérmico assistido por micro-ondas em uma única etapa com anatase como precursora; isso não havia sido relatado anteriormente. A caracterização morfológica e estrutural mostrou que essas nanopartículas de anatase estão ancoradas nos nanotubos de titanato com distribuição homogênea e diâmetro médio de 3,3 nm. Foram propostos dois mecanismos possíveis para a formação da heteroestrutura, e o mecanismo que envolve a formação de nanotubos de titanato seguido de corrosão das paredes por NaOH e recristalização das nanopartículas de anatase sobre a superfície do nanotubo foi considerado mais provável, porque a síntese mais longa produz nanopartículas maiores de anatase em nanotubos. Finalmente, o TiNT@AnNP foi investigado por sua capacidade de degradar o corante aniônico azul de remazol R fotocataliticamente, e mostrou-se mais eficiente do que o precursor TiO₂ (anatase), provavelmente devido à sua maior área superficial e eficiência na separação dos pares elétron-buraco fotoinduzidos. Assim, a via hidrotérmica assistida por micro-ondas pode ser usada como um método alternativo eficiente e em uma única etapa para gerar TiNT@AnNP com maior eficiência para a fotodegradação dos corantes.

Referências

- ALVAREZ-RAMIREZ, F.; RUIZ-MORALES, Y. Ab Initio Molecular Dynamics Calculations of the Phase Transformation Mechanism for the Formation of TiO₂ Titanate-Type Nanosheets from Anatase. **Chemistry of materials**, v. 19, n. 12, p. 2947–2959, 2007.
- CHEN, F.; LI, Y.; LIU, Z.; FANG, P. Facile synthesis of TiO₂/tritanate heterostructure with enhanced photoelectric efficiency for an improved photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 341, p. 55–60, 2015.
- CHEN, Q.; DU, G. H.; ZHANG, S.; PENG, L.-M. The structure of trititanate nanotubes. **Acta Crystallographica Section B**, v. 58, n. 4, p. 587–593, 1 ago. 2002.
- CHO, S. H.; HAO, N. H.; YAMAGUCHI, T. Comparative analysis and characterization of TiO₂ nanotubes produced by microwave assisted hydrothermal method and normal hydrothermal. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 17, n. 1, p. 41–45, 2016.
- CORTÉS-JÁCOME, M. A.; FERRAT-TORRES, G.; ORTIZ, L. F. F.; ANGELES-CHÁVEZ, C.; LÓPEZ-SALINAS, E.; ESCOBAR, J.; MOSQUEIRA, M. L.; TOLEDO-ANTONIO, J. A. In situ thermo-Raman study of titanium oxide nanotubes. **Catalysis Today**, v. 126, n. 1–2, p. 248–255, ago. 2007.
- DOONG, R.; TSAI, C. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Synergistic effect of Cu adsorption on the enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A by TiO₂ / titanate nanotubes composites. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 57, p. 69–76, 2015.
- FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. Unveiling the Structure and Composition of Titanium Oxide Nanotubes through Ion Exchange Chemical Reactions and Thermal Decomposition Processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 393–402, 2006.
- KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T. Formation of Titanium Oxide Nanotube. v. 7463, n. 5, p. 3160–3163, 1998.
- KIM, G. S.; ANSARI, S. G.; SEO, H. K.; KIM, Y. S.; SHIN, H. S. Effect of annealing temperature on structural and bonded states of titanate nanotube films. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 2, 2007.
- KUKOVECZ, Á.; KORDÁS, K.; KISS, J.; KÓNYA, Z. Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires. **Surface Science Reports**, v. 71, n. 3, p. 473–546, 2016.
- LEE, C.-K.; WANG, C.-C.; LYU, M.-D.; JUANG, L.-C.; LIU, S.-S.; HUNG, S.-H. Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates. **Journal of Colloid and Interface**

Science, v. 316, n. 2, p. 562–569, dez. 2007.

LI, J.; XU, D. Tetragonal faceted-nanorods of anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of active {100} facets. **Chemical Communications**, v. 46, n. 13, p. 2301–2303, 2010.

LI, J.; YANG, H.; LI, Q.; XU, D. Enlarging the application of potassium titanate nanowires as titanium source for preparation of TiO₂ nanostructures with tunable phases. **CrystEngComm**, v. 14, n. 9, p. 3019–3026, 2012.

MANFROI, D. C.; ANJOS, A. DOS; CAVALHEIRO, A. A.; PERAZOLLI, L. A.; VARELA, J. A.; ZAGHETE, M. A. Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 9 PART A, p. 14483–14491, 2014.

MANIQUE, M. C.; SILVA, A. P.; ALVES, A. K.; BERGMANN, C. P. Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis : characterization, adsorption and photocatalytic activity. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 01, p. 331–339, 2017.

MARQUES, T. M. F.; LUZ-LIMA, C.; SACILLOTI, M.; FUJISAWA, K.; PEREA-LOPEZ, N.; TERRONES, M.; SILVA, E. N.; FERREIRA, O. P.; VIANA, B. C. Photoluminescence Enhancement of Titanate Nanotubes by Insertion of Rare Earth Ions in Their Interlayer Spaces. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017.

MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 20, n. 1, p. 1–47, 1991.

MONTEIRO, V. C. F. O. C. New hybrid titanate elongated nanostructures through organic dye molecules sensitization. **Journal of nanoparticle research**, 2013.

MORGADO, E.; ABREU, M. A. S. DE; MOURE, G. T.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; ARAUJO, A. S. Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of TiO₂-anatases with distinct crystal sizes. **Chemistry of materials**, v. 19, n. 4, p. 665–676, 2007.

OU, H. H.; LO, S. L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 1, p. 179–191, 2007.

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

PREDA, S.; RUTAR, M.; UMEK, P.; ZAHARESCU, M. A study of thermal properties of sodium titanate nanotubes synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **Materials Research Bulletin**, v. 71, p. 98–105, 2015.

RIBBENS, S.; MEYNEN, V.; TENDELOO, G. VAN; KE, X.; MERTENS, M. Development of photocatalytic efficient Ti-based nanotubes and nanoribbons by conventional and microwave assisted synthesis strategies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 114, p. 401–409, 2008.

SANDOVAL, A.; ZANELLA, R.; KLIMOVA, T. E. Titania nanotubes decorated with anatase nanocrystals as support for active and stable gold catalysts for CO oxidation. **Catalysis Today**, v. 282, p. 140–150, 2017.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). v. 87, p. 1051–1069, 2015.

VALENCIA, S.; MARIN, J. M.; RESTREPO, G. Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticles using the sol-gel method and a hydrothermal treatment. **Open Mater. Sci.**, v. 4, p. 9–14, 2010.

VIANA, B. C.; FERREIRA, O. P.; FILHO, A. G. S.; HIDALGO, A. A.; FILHO, J. M.; ALVES, O. L. Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study. **Vibrational Spectroscopy**, v. 55, n. 2, p. 183–187, 2011.

VIANA, B. C.; FERREIRA, O. P.; SOUZA FILHO, A. G.; HIDALGO, A. A.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O. L. Highlighting the mechanisms of the titanate nanotubes to titanate nanoribbons transformation. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 8, p. 3259–3265, 2011.

WANG, Y.; YU, J.; XIAO, W.; LI, Q. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of graphene based Au–TiO₂ photocatalysts for efficient visible-light hydrogen production. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 11, p. 3847–3855, 2014.

XU, D.; LI, JIANMING; YU, Y.; LI, JINGJIAN. From titanates to TiO₂ nanostructures: controllable synthesis, growth mechanism, and applications. **Science China Chemistry**, v. 55, n. 11, p. 2334–2345, 2012.

YU, H.; Å, J. Y.; CHENG, B.; ZHOU, M. Effects of hydrothermal post-treatment on microstructures and morphology of titanate nanoribbons. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, p. 349–354, 2006.

ZHANG, L.; LIN, H.; WANG, N.; LIN, C.; LI, J. The evolution of morphology and crystal form of titanate nanotubes under calcination and its mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 431, p. 230–235, 2007.

ZHANG, Y.; JIANG, Z.; HUANG, J.; LIM, L. Y.; LI, W.; DENG, J.; GONG, D.; TANG, Y.; LAI, Y.; CHEN, Z. Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review. **RSC Advances**, v. 5, p. 79479–79510, 2015.

ZHU, H.; GAO, X.; LAN, Y.; SONG, D.; XI, Y.; ZHAO, J. Hydrogen titanate nanofibers

covered with anatase nanocrystals: a delicate structure achieved by the wet chemistry reaction of the titanate nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 27, p. 8380–8381, 2004.

ZHU, H. Y.; LAN, Y.; GAO, X. P.; RINGER, S. P.; ZHENG, Z. F.; SONG, D. Y.; ZHAO, J.-C. Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 18, p. 6730–6736, 2005.

CAPÍTULO 4

Produção de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol utilizando nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de Au como fotocatalisadores

Resumo

Nanotubos de titanato protonados foram sintetizados pelo método hidrotérmico, seguido de reação de troca iônica com ácido. Nanopartículas de ouro decorando os nanotubos de titanato foram obtidas pela redução de AuCl_4^- sob agitação vigorosa em solução aquosa contendo 1% em massa de ácido ascórbico. Para investigar a superfície química estrutural das nanoestruturas produzidas, foram utilizados os seguintes métodos de caracterização: espectroscopia Raman, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis. Os diâmetros interno e externo dos nanotubos de titanato protonados foram de $5,46 \pm 0,08$ nm e $8,42 \pm 0,03$ nm, respectivamente, enquanto o diâmetro médio das nanopartículas de ouro foi mensurado em $9,68 \text{ nm} \pm 0,03$ nm. Os nanotubos de titanatos foram utilizados como fotocatalisadores na produção de hidrogénio a partir de glicerol como agente de sacrifício. Ocorreu um aumento na produção de hidrogênio de 669,89% utilizando nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de ouro como catalisadores heterogêneos, esse aumento pode ser atribuído a ressonância plasmônica de superfície (SPR) das nanopartículas de ouro, ao potencial catalítico intrínseco do ouro, bem como suas interações com a nanoestrutura de titanato.

Palavras-chave: Nanotubos de titanato; Nanopartículas de Au; Produção fotocatalítica de hidrogênio; Glicerol.

Abstract

Protonated titanate nanotubes were synthesized using the hydrothermal method, followed by ionic exchange with acid. Gold nanoparticles decorated the titanate nanotubes were obtained by the reduction of AuCl_4^- under vigorous stirring with an aqueous solution containing 1 wt% of ascorbic acid. To investigate the surface structural chemistry of the produced nanostructures, the following characterization methods were used: Raman spectroscopy, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, X-ray photo-electron spectroscopy and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The mean internal and external diameters for titanate nanotubes were 5.46 ± 0.08 nm and 8.42 ± 0.03 nm, respectively, whereas the mean diameter of gold nanoparticles was $9.68 \text{ nm} \pm 0.03$ nm. Titanate nanotubes were used as photocatalyst in hydrogen production from glycerol as a sacrificial agent. There was an increase in hydrogen production of 669.89% using titanate nanotubes decorated with gold nanoparticles as heterogeneous catalysts, this increase can be attributed to gold nanoparticle surface plasmon resonance (SPR), the intrinsic catalytic potential of gold as well as their interactions with the titanate nanostructure.

Keywords: Titanate nanotubes; Au nanoparticles; Photocatalytic hydrogen production; Glycerol.

1. Introdução

Depois que Fujishima e Honda (1972) relataram pela primeira vez em 1972 a oxidação da água com TiO_2 como fotocatalisador, gerando hidrogênio e oxigênio, muitos estudos foram desenvolvidos com diferentes eletrólitos (DE LA PISCINA; HOMS, 2008) e fotoelétrodos (VALDES *et al.*, 2012) a fim de aumentar a produção de hidrogênio (AHMAD *et al.*, 2015). Entretanto, a produção de H_2 a partir do *water splitting* é muito baixa para atender à demanda industrial (CRABTREE; DRESSELHAUS; BUCHANAN, 2004). Por outro lado, o processo fotocatalítico de compostos orgânicos com semicondutores provou ser um método eficiente e atraente para produzir hidrogênio com o auxílio da energia solar a partir de uma rota limpa, sustentável e renovável (ESTAHBANATI; FEILIZADEH; ILIUTA, 2017). Glicerol, um subproduto da produção de biodiesel (MCNUTT; YANG, 2017), tem um grande potencial como material de partida para a produção sustentável de hidrogênio (BOWKER; DAVIES; AL-MAZROAI, 2009).

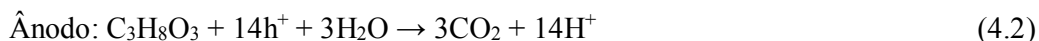
O óxido de titânio é um dos fotocatalisadores mais utilizados devido às suas propriedades eletrônicas e ópticas excepcionais, alto poder de oxidação, baixa toxicidade, estabilidade química, abundância e baixo custo de síntese (FANG; XING; ZHANG, 2017). Nanotubos de titanato (TiNT) têm morfologia mesoporosa e alta área superficial específica (GE *et al.*, 2016), com propriedades fotocatalíticas semelhantes ao TiO_2 (GUIMARÃES *et al.*, 2017), o que é ainda melhor para fotocátalise e, portanto, tem recebido muita atenção nos últimos anos (ABDULLAH; KAMARUDIN, 2017; GE *et al.*, 2017). Ainda assim, o uso de TiNT, bem como o TiO_2 como fotocatalisador eficiente, é limitado devido ao seu alto *band gap* (3,4 eV para os TiNT), que restringe sua capacidade de capturar luz além da região UV (LIU *et al.*, 2014). Para superar essa barreira, muitos

estudos têm se concentrado na síntese de nanoheteroestruturas baseadas em TiO_2 como substratos que podem ser decorados com diferentes catalisadores ativos, levando a aplicações fotocatalíticas mais eficientes (KUKOVECZ *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2015).

A produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da fotoreforma da mistura glicerol-água usando nanotubos de titanato é de grande interesse da comunidade científica, embora seus conhecimentos mecanicistas ainda não sejam totalmente compreendidos. Após a irradiação dos fótons, com energia mais alta que o intervalo de banda dos nanotubos de titanato, os elétrons (e^-) são excitados da banda de valência para a banda de condução, deixando para trás buracos (h^+). Esses pares e^-/h^+ fotogerados reagem com espécies oxi-redutíveis disponíveis, como moléculas de água ligadas à superfície ou moléculas de oxigênio dissolvido que reagem seguindo muitas rotas possíveis de oxirredução, evoluindo diferentes espécies reativas de oxigênio (ROS), como $\text{O}_2^{\cdot-}$, $^1\text{O}_2$, H_2O_2 e OH^{\cdot} e etc (JEDSUKONTORN *et al.*, 2018). Estas ROS reagem com moléculas de glicerol de muitas maneiras possíveis, levando à sua completa oxidação ao CO_2 através da geração de muitos intermediários orgânicos com fórmulas gerais, $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, como gliceraldeído ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), dihidroxiacetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), glicolaldeído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), acetaldeído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), formaldeído (CH_2O) e ácido fórmico (CH_2O_2) na fase líquida (SANWALD *et al.*, 2016). Um estudo cuidadoso com D_2O mostrou que tanto a molécula de H_2O quanto a de glicerol participam da geração da H_2 (FUJITA *et al.*, 2016) e a reação de oxirredução total pode ser escrita como (DASKALAKI; KONDARIDES, 2009):



Considerando que a meia reação pode ser escrita como:





Os metais nobres, como Au, Pt e Pd foram relatados como dopantes eficientes para ativação em luz visível, melhorando assim o desempenho dos fotocatalisadores (BAMWENDA *et al.*, 1995; JAKOB; LEVANON; KAMAT, 2003; SAKTHIVEL *et al.*, 2004; ST. JOHN; FURGALA; SAMMELLS, 1983). Os níveis de Fermi desses metais nobres são menores que os dos semicondutores, como TiO₂ e TiNT, o que resulta em uma transferência efetiva de elétrons fotogerados da banda de condução do semicondutores para as partículas de metal (ETACHERI *et al.*, 2015). Esse processo de captura de elétrons reduz significativamente a taxa de recombinação dos pares elétron-buraco, dando origem a reações fotocatalíticas mais eficientes. Entre outras vantagens, as nanopartículas de ouro (AuNP) permitem a fotosensibilização da heteroestrutura devido à possibilidade do efeito de ressonância plasmônica de superfície (SPR) (CUSHING *et al.*, 2015; PRIMO; CORMA; GARCÍA, 2011). Também reduz a energia necessária para promover a formação dos pares elétron-buraco (EL ROUBY *et al.*, 2017; INGRAM *et al.*, 2011; PRIMO; CORMA; GARCÍA, 2011). Além disso, Pusztai *et al.* relataram que a *band gap* de nanofios de titanato, 3,10 eV e nanotubos, 3,07 eV como sintetizados reduziram para 2,84 eV (1% de Au) e 2,74 eV (2,5% de Au) após serem dopados com Au, respectivamente (PUSZTAI *et al.*, 2014).

Murdoch e colaboradores, relataram que AuNP na faixa de 3-30 nm na superfície do TiO₂ são muito ativos na produção de hidrogênio a partir de etanol (MURDOCH *et al.*, 2011). Melhoria semelhante nas propriedades fotocatalíticas foi observada nos casos de cristais de ZnO (WANG *et al.*, 2016), nanoheteroestruturas de Au-BiVO (CAO *et al.*, 2011) e TiNT (DOSADO *et al.*, 2015) com a decoração de AuNP na superfície dessas nanoestruturas. O efeito de ressonância plasmônica de superfície (SPR) permite o

transporte direto de elétrons do metal para a banda condutora do semicondutor (EL ROUBY *et al.*, 2017; PRIMO; CORMA; GARCÍA, 2011) melhorando a atividade fotocatalítica (MURDOCH *et al.*, 2011).

AuNP bem dispersas têm sido utilizadas para decorar TiNT, a fim de aumentar a eficiência das reações fotocatalíticas em geral e na produção fotocatalítica de H₂, em particular. As razões para o efeito sinérgico observado são: a forte capacidade de absorção de luz visível das AuNP, devido ao efeito SPR e a rápida transferência de elétrons dos TiNT para AuNP, que retém os elétrons foto gerados e evitam sua recombinação com os buracos gerados (YANG *et al.*, 2016). Renhong Li e colaboradores, relataram que a redistribuição da carga de superfície entre AuNP e nanotubos de titanato protonado (HTiNT) leva a uma alta atividade fotocatalítica para a geração de hidrogênio a partir da desidrogenação do ácido fórmico sem nenhum aditivo (LI *et al.*, 2016). Na tentativa de desenvolver catalisadores mais eficientes para reações de oxirredução da água, o uso de ligantes de encapsulamento orgânicos para a síntese de AuNP diminui a eficácia do catalisador porque uma parte desse reagente orgânico permanece na interface do metal e dos nanotubos, levando a uma barreira Schottky entre AuNP e TiNT (LI *et al.*, 2012). Portanto, é de extrema necessidade o desenvolvimento de métodos de decoração direta de nanopartículas sem fração orgânica para a superfície do nanomaterial hospedeira.

Neste artigo, relatamos um método livre de agente de encapsulamento orgânico para decorar HTiNT com AuNP, produzindo nanotubos de titanatos protonados decorados com nanopartículas de ouro (AuHTiNT), que foi usado como fotocatalisador para a produção de H₂, usando glicerol como agente de sacrifício.

2. Parte experimental

2.1 Materiais

TiO₂-Anatase ($\geq 99,8\%$), HAuCl₄·3H₂O (99%) e glicerol ($\geq 99\%$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e utilizados sem purificação adicional. HCl (36,5-38% em peso) e NaOH (98%) foram adquiridos da Dinâmica, etileno glicol e ácido ascórbico foram adquiridos da Vetec, e também foram utilizados sem purificação adicional. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

2.2 Preparação de Nanotubos de titanato

Nanotubos de titanato foram preparados usando TiO₂ comercial (anatase, pureza de 99,8%). Tipicamente, 3,0 g de TiO₂ foram misturados em 90 mL de uma solução de NaOH a 10 mol L⁻¹, agitados por 30 minutos em um agitador magnético para obter uma dispersão homogênea, depois transferidos para um reator de Teflon e levados para um forno de microondas (Panasonic - 2,45 MHz, potência máxima de 700 W) e aquecida a 150 °C por 4 h. Após o resfriamento do sistema até a temperatura ambiente, uma porção do sólido branco resultante foi lavada com água deionizada até pH 10 para gerar nanotubos de titanato de sódio (NaTiNT) e a outra parte com solução aquosa de HCl 0,1 mol L⁻¹ até pH 6 a gerar nanotubos de titanato trocado por prótons (HTiNT). Ambas as amostras foram secas em vácuo por 12 h (FERREIRA *et al.*, 2006; GUSMÃO *et al.*, 2019).

2.3 Síntese das nanopartículas de Au suportadas em nanotubos de titanate

Para gerar AuHTiNT, os HTiNT foram adicionados a uma solução aquosa (60 mL) contendo 1% em peso de ácido ascórbico (AA) sob agitação vigorosa. Em seguida,

foram adicionados 150 μL de uma solução de AuCl_4^- (aq) a 1%, e esta mistura foi aquecida a 110 ° C e mantida em agitação por 2 h.

2.4 Caracterizações

A espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro Raman confocal, Bruker Senterra, com lentes objetivas de fonte de excitação a *laser* de 50x e 785 nm. A baixa densidade de potência do *laser* foi usada para evitar o superaquecimento da amostra. Foi utilizada uma resolução espectral de 3 cm^{-1} e o intervalo utilizado foi de 80-1050 cm^{-1} .

Os padrões de difração de raios X (DRX) foram obtidos com um difratômetro Shimadzu XRD6000 usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) operando a 30 mA e 40 kV. Foi utilizada uma taxa de varredura de 2° min^{-1} e a faixa de 2θ foi de 5-70 graus.

As imagens por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas usando um microscópio JEOL-JEM-2010F operando a 200 keV. As amostras foram preparadas colocando uma suspensão aquosa da amostra em uma grade de cobre com revestimento de carbono (malha 300, suprimentos SPI) e deixando a água evaporar à temperatura ambiente, durante 24 h. A composição do catalisador foi adquirida por imagens de espectro XEDS (XEDS-SI), Thermo-Noran XEDS.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram coletadas usando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, FEI Quanta 250 FEG. A análise elementar por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) foi realizada utilizando um detector EDAX Genesis-Apollo X, acoplada ao FESEM. As amostras em pó foram aderidas a uma fita de carbono e colocadas no suporte de amostras SEM.

Os espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizados no laboratório de Física da USP (São Carlos) e foram obtidos usando um sistema de Scienta Omicron ESCA mais um espectrômetro equipado com um analisador hemisférico EA125 e uma fonte de raios X (Xm1000) monocromática Al K α (1486,7 eV). A fonte de raios X foi usada com uma potência de 280 W enquanto o espectrômetro trabalhava em um modo de energia de passo-constante de 50 eV. Um neutralizador de carga Scienta Omicron CN10 com uma energia de feixe de carga de 1,6 eV foi usado para compensar o efeito da carga enquanto os espectros eram obtidos. Para fazer as correções nos deslocamentos dos picos devido ao efeito de carga remanente, as energias de ligação de todos os espectros foram calibradas usando como referência o pico principal de C1s a 284,8 eV. Os espectros survey (varredura ampla) foram coletados com um passo de 0,5 eV, e para os espectros de alta resolução, obtidos somente para os níveis de caroço, foi utilizado um passo de 0,03 eV. Todos os espectros de XPS foram analisados utilizando o software CasaXPS, onde o background dos espectros de alta resolução foi ajustado pelo método Shirley. O ajuste de pico dos níveis de caroço, foi realizado com uma função assimétrica do produto Gaussiano-Lorentziano para a forma do pico.

Os espectros de reflectância difusa UV-Vis foram obtidos por um espectrofotômetro UV-Vis (Agilent, Cary 300) equipado com um acessório para amostragem de reflectância difusa usando BaSO₄ como material de referência. 2 g de BaSO₄ e 50 mg de material de titanato foram bem misturados e prensados na forma de pastilhas.

2.5 Fotocatálise

Os experimentos de produção de hidrogênio fotoassistidos foram realizados em um reator fotoquímico com janela de quartzo desenvolvido pelo laboratório L3Fnano da

UFRGS em parceria com o CETENE. O reator é fechado hermeticamente por válvulas que permitem a realização da purga antes da reação, e impedem a saída dos gases produzidos durante a reação de dissociação da água. O reator também apresenta paredes duplas, por onde circula água, agindo como filtro de infravermelho, além de controlar a temperatura da solução fotocatalítica em 25 °C durante os experimentos (sob agitação magnética contínua), por meio de um sistema de refrigeração (chiller) acoplado. 7,5 mg de AuHTiNT foram dispersos em 15 mL de solução de H₂O:glicerol (5% em peso de glicerol) e introduzidos no reator. Antes da irradiação, o sistema foi desareado usando ciclos de ar-vácuo por cerca de 10 minutos para reduzir o conteúdo de oxigênio.

O sistema foi iluminado por um simulador solar de 600 W (Newport, Power solar) com lâmpada de Xe de 450W (Ushio) com uma intensidade solar. O reator foi posicionado a uma distância de 9,0 cm da saída da lâmpada. Foi utilizada uma irradiância de 1 sol (100 mW/cm²) calibrado com uma célula solar padrão de Silício na mesma distância de trabalho. É importante o uso de condições padrões de irradiância definidas pela comunidade científica internacional para poder comparar os resultados obtidos em nosso trabalho com materiais similares na literatura. A evolução da produção de H₂ foi monitorada pela coleta de alíquotas de 500 µL do gás, em duplicatas, em intervalos de 0,5 h (Sample Lock Syring, seringa *Hamilton*). A quantidade de H₂ acumulado produzido no espaço superior do reator de quartzo selado foi medida em um cromatógrafo gasoso da Agilent com um detector por condutividade térmica (TCD) e colunas HP-PLOT/Q 30 M, HPMOLESIEVE 30 M. Para determinação da taxa, os dados foram coletados em intervalos regulares de 30 a 210 minutos.

A evolução do hidrogênio foi observada sob uma condição solar em função do tempo. O experimento foi realizado em uma sequência de 5 ciclos sem substituir a solução

de glicerol. No primeiro ciclo, (denominado ciclo-1 na Figura 4.8) após 1h de exposição à luz, a irradiação foi intencionalmente interrompida por um período de 1h. Este procedimento foi repetido duas vezes para observar o comportamento da amostra no escuro. Nos outros quatro ciclos muito mais longos (denominados ciclo-2, 3, 4 e 5 na Figura 4.8), a amostra foi irradiada por 5 horas e a evolução do H_2 foi medida constantemente a cada 30 minutos. Após 5 horas, a irradiação foi interrompida e o reator foi deixado fechado em uma câmara escura por 18 h. Após cada ciclo, o sistema foi totalmente evacuado, purgado repetidamente e a irradiação foi reiniciada para um novo ciclo.

3. Resultados e discussão

Os padrões de difração de raios X (DRX) forneceram informações sobre a estrutura cristalina e as distâncias interlamelares dos NaTiNT e HTiNT, além de caracterizar a natureza cristalina das AuNP (Figura 4.1a). As pequenas alterações nos perfis de difratograma de NaTiNT e HTiNT, estão de acordo com a literatura (FERREIRA *et al.*, 2006). Destaca-se quatro picos de difração típicos de NaTiNT: i) em torno de 10° (2θ), referentes à distância interlamelar (MARQUES *et al.*, 2017b); ii) 24° (2θ), referente aos planos diagonais formados por íon-lamela (MORGADO *et al.*, 2011); (iii) 28° (2θ), referente aos planos diagonais formados pela interação sódio-lamela (MORGADO *et al.*, 2006); e (iv) 48° (2θ), referente aos planos formados pela rede de TiO_6 (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006; CHEN *et al.*, 2002). Esses picos são consistentes com o arquivo de informações cristalográficas relatado para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS #. 13-3129), indexada aos planos (200), (110), (211) e (020), respectivamente (FERREIRA *et al.*, 2006). No perfil difratograma de HTiNT, observou-se que a intensidade do pico centrado em $2\theta = 28^\circ$ diminuiu em comparação com o pico localizado na mesma região da amostra de NaTiNT, indicando que ocorreu a troca de íons Na^+ por íons H^+ (MORGADO *et al.*, 2006). Os processos de redução e decoração das AuNP na superfície dos HTiNT afetaram a intensidade de alguns planos cristalinos, no entanto, manteve a estrutura cristalina preservada para os AuHTiNT. O pico em torno de 10° , correspondente ao plano (200), relacionado à distância interlamelar, bem como os planos diagonais da estrutura dos nanotubos, representados pelos picos entre 20° e 40° , exibiram mudanças na intensidade sugerindo a inserção de íons H^+ e Au^+ provenientes da reação em meio ácido, da decoração de AuNP. A inserção de Au^+ com a remoção de H^+ e Na^+ remanescente após a reação de protonação, resultou na distorção desses planos

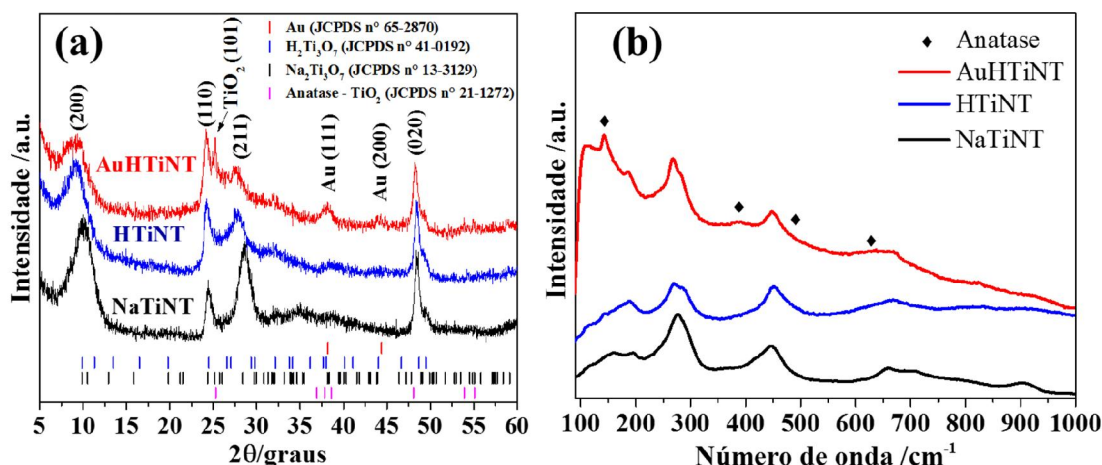
cristalinos, reduzindo a intensidade dos picos em 10° e 28° (2θ) juntamente com um deslocamento de pico em 10° (2θ) para valores mais baixos (VIANA *et al.*, 2011c), sugerindo assim o aumento da distância interlamelar através da inserção de íons Au^+ entre as lamelas dos nanotubos.

A formação das AuNP foi confirmada pela indexação dos picos em 38° e 44° com os dados cristalográficos do cartão JCPDS nº 65-2870, pertinentes ao padrão de reflexão de Bragg (111) e (200) para uma rede cúbica de face centrada (CFC) de Au. O tamanho médio das AuNP foi estimado, aplicando a equação de Scherrer, utilizando largura a meia altura da reflexão intensa (111), que foi calculada em torno de 9,9 nm. Também foi observado um pico de difração em 25° , que foi indexado como (101) reflexão plana da fase TiO_2 (anatase) (Cartão JCPDS nº 21-1272), indicando a presença de fase anatase, a ocorrência de fase TiNT-anatase pode ser devido à uma reação espontânea em meio ácido, estudado por Zhu e colaboradores (ZHU *et al.*, 2005).

Os espectros Raman de NaTiNT, HTiNT e AuHTiNT são ilustrados na Figura 4.1b. De acordo com estudos anteriores (FERREIRA; ALVES, 2006; MARQUES *et al.*, 2015), os modos vibracionais em torno de 164 e 195 cm^{-1} são atribuídos aos modos de rede ($\text{Na}^+\text{-O-Ti}$); os modos centralizados em 275 , 448 e 662 e 700 cm^{-1} correspondem a estiramentos Ti-O-Ti do octaedro de TiO_6 referente a bordas compartilhadas e o modo a 906 cm^{-1} representa a vibração de estiramento das ligações Ti-O não compartilhadas nas unidades de TiO_6 distorcidas dos NaTiNT (VIANA *et al.*, 2011). No espectro dos HTiNT, foi observado que o modo de energia mais alto (906 cm^{-1}) e os mais baixos (145 e 195 cm^{-1}) têm seus números de onda e intensidades amplamente afetadas pela troca iônica com prótons. O modo mais afetado é o relacionado à ligação Ti-O , cujo oxigênio não é compartilhado entre as unidades TiO_6 , a intensidade do modo em torno de 906 cm^{-1}

desaparece após a reação de protonação (VIANA *et al.*, 2011). Comparando os espectros Raman do AuTiNT com os de HTiNT, observou-se que apresentam as mesmas características espectrais Raman de energia intermediária, indicando que a rede de TiO_6 não sofreu grandes alterações após a decoração com AuNP. Além disso, um dos aspectos importantes a serem destacados é o surgimento dos modos de anatase em 142, 393, 515 e 639 cm^{-1} . Essa transformação de fase de TiNT em anatase pode ser atribuída à reação espontânea, semelhante a relatada na literatura, na qual transições de nanoestruturas de titanato para nanopartículas de TiO_2 (anatase) foram observadas em dispersões aquosas ácidas a temperaturas próximas à temperatura ambiente (ZHU *et al.*, 2005).

Figura 4.1 – (a) DRX das amostras NaTiNT, HTiNT e AuHTiNT (b) espectros Raman das amostras NaTiNT, HTiNT e AuHTiNT.

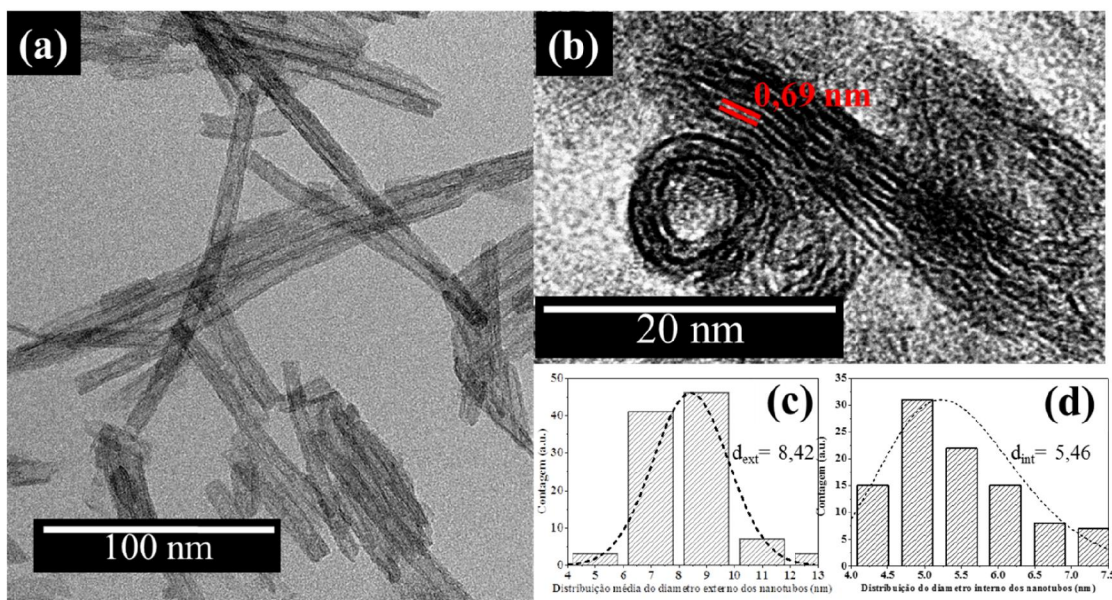


Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2019).

As imagens de TEM para HTiNT e AuHTiNT foram obtidas com o objetivo de confirmar a morfologia tubular e medir o valor médio dos diâmetros externo e interno dos nanotubos (Figura 4.2). As imagens TEM de HTiNT confirmam a morfologia tubular com uma estrutura em *scroll* de extremidade aberta (Figura 4.2a-b), característica dos nanotubos de titanato, com uma distribuição não homogênea para comprimento e largura

dos nanotubos (TANG *et al.*, 2013; VEMPATI *et al.*, 2015). O diâmetro externo e interno dos nanotubos foi medido a partir das imagens (Figura 4.2c-d) e a média da distribuição do diâmetro externo e a da distribuição do diâmetro interno foi de $8,42 \pm 0,03$ nm e $5,46 \pm 0,08$ nm, respectivamente. A distância interplanar para os HTiNT foi de 0,69 nm. Tanto os diâmetros externos e internos quanto a distância interplanar estão em boas concordância com os relatados na literatura (FERREIRA *et al.*, 2006).

Figura 4.2 – (a) Imagens TEM dos HTiNT. (b) imagem TEM dos HTiNT mostrando a distancias interlamelar, (c) distribuição do diâmetro externo e (d) diâmetro interno para HTiNT.

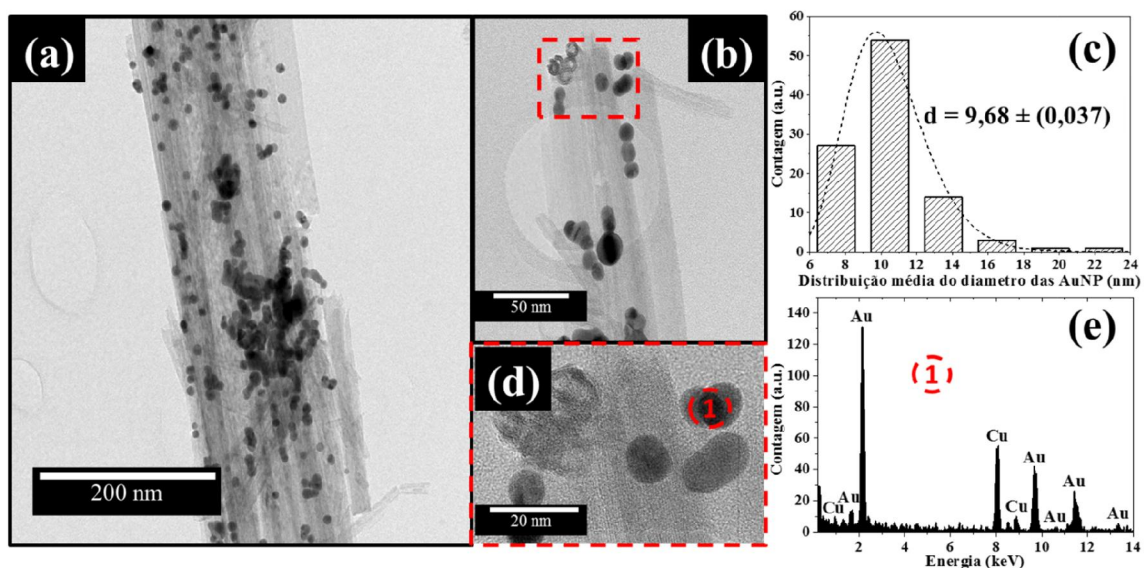


Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2019).

As nanopartículas de ouro ancoradas na superfície dos nanotubos são mostradas na Figuras 4.3a-b e d. A distribuição do tamanho médio de AuNP foi determinada a partir das imagens TEM (Figura 4.3a) em $9,68 \pm 0,03$ nm, concordando com o valor obtido pelas análises de DRX. A morfologia e o tamanho das AuNP obtidos no presente estudo estão de acordo com os resultados apresentados na literatura (LI *et al.*, 2016). AuHTiNT foram submetidos a espectroscopia de raios X por energia dispersiva acoplado ao TEM.

A medição foi realizada na região indicada como "1" na Figura 4.3d, entre duas partículas para confirmar que a composição elementar de Au (Figura 4.3e), o sinal de Cu é proveniente do *grid*.

Figura 4.3 – (a, b, d) Imagens TEM de AuHTiNT, (c) distribuição do diâmetro médio das AuNP e (e) espectroscopia de raios X de energia dispersiva.



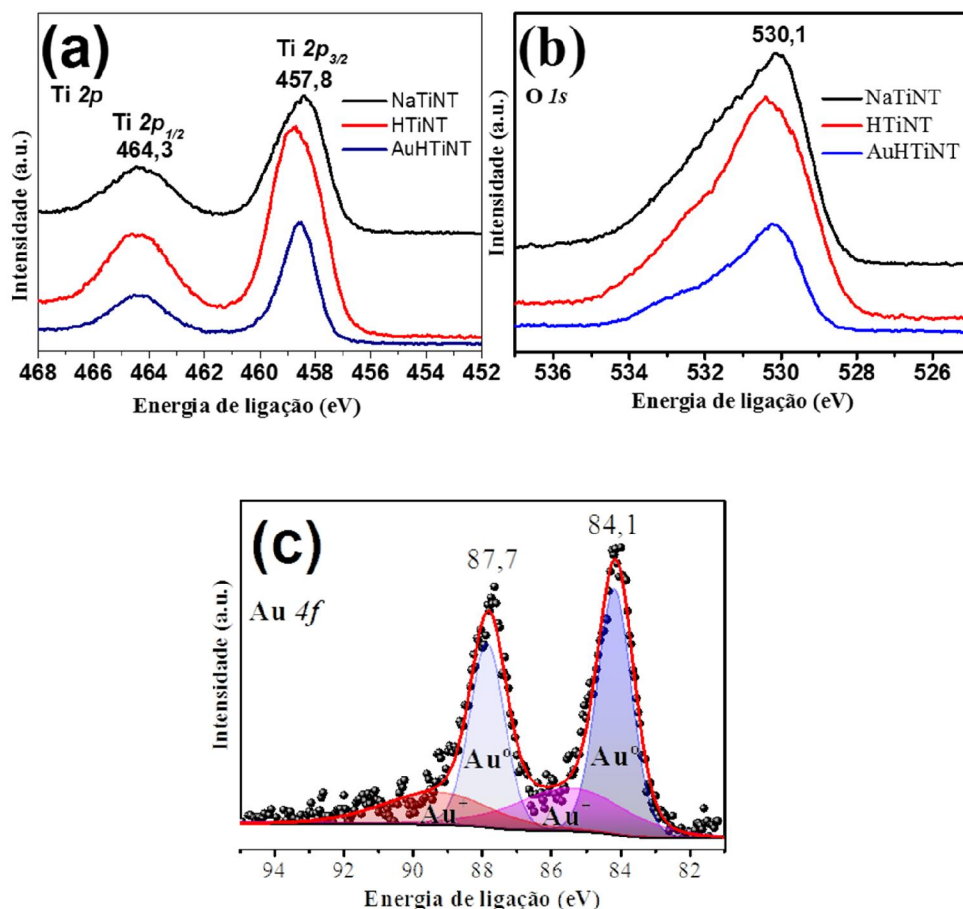
Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2019).

A composição elementar das amostras de NaTiNT, HTiNT e AuHTiNT foi investigada por EDS. A razão atômica de Na/Ti foi de 0,71 e 0,05 para NaTiNT e HTiNT, respectivamente. A quantidade de íons Na^+ em NaTiNT está de acordo com a fórmula química $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$) (FERREIRA *et al.*, 2006). Após a lavagem com HCl, o teor de sódio diminuiu drasticamente (cerca de 90%) nos HTiNT, sugerindo que a troca iônica entre Na^+ e H^+ ocorreu com sucesso (MORGADO *et al.*, 2006). Também a presença de Au foi verificada na amostra de AuHTiNT. Um estudo mais detalhado do ambiente químico foi realizado por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

A estrutura eletrônica e a composição da superfície dos nanotubos de titanato (NaTiNT, HTiNT e AuHTiNT) foram estudadas por XPS. Os espectros detalhados de todas as amostras são mostrados na Figura 4.4. Os sinais de Ti 2*p* para NaTiNT, HTiNT e AuHTiNT foram mostrados na Figura 4.4a. A linha espectral de duplete de Ti 2*p* para os NaTiNT foi caracterizada por energia de ligação de 457,8 eV (2*p*_{3/2}) com FWHM de 2,05 eV e 464,3 eV (2*p*_{1/2}) com FWHM de 2,60 eV e energia de separação de 5,7 eV. As linhas espectrais de Ti 2*p*_{3/2} e Ti 2*p*_{1/2} são muito semelhantes aos valores relatados (KIM *et al.*, 2007; PÓTÁRI *et al.*, 2013). As linhas espectrais de Ti 2*p* para HTiNT e AuHTiNT apresentam resultados semelhantes, mostrando a presença de Ti⁴⁺ (DENG *et al.*, 2009; KISS *et al.*, 2014). Os espectros de O 1*s* para todas as amostras foram mostrados na Figura 4.4b. Os espectros de O 1*s* das amostras podem ser deconvoluído em subpicos, que podem ser atribuídos a H₂O, ⁻OH e Ti-OH, respectivamente (Figura 4.5). Resultados semelhantes foram relatados por Kim e equipe de trabalho., onde descobriram que o pico de O 1*s* é formado de Ti-O em TiO₂ e Ti-OH em titanatos (KIM *et al.*, 2007).

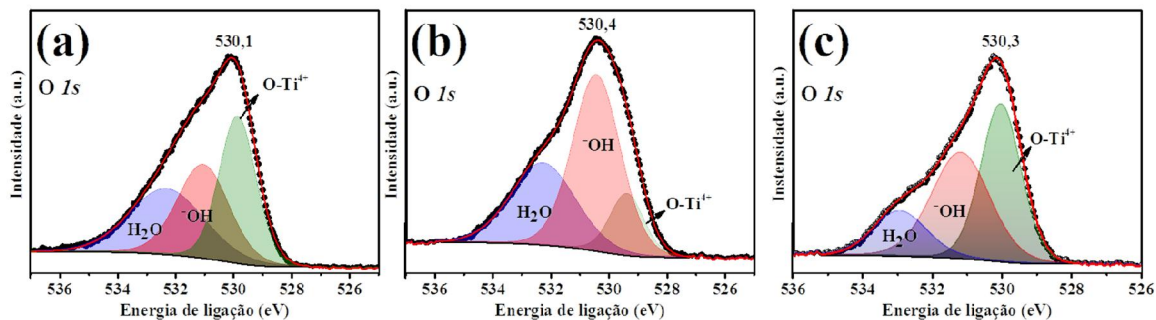
O ambiente químico do ouro também foi investigado por XPS. Os espectros Au4*f* de AuHTiNT são exibidos na Figura 4.4c. As linhas espectrais 4*f*_{7/2} e 4*f*_{5/2} de Au metálico foram observadas em 84,1 e 87,8 eV, respectivamente, também foi observado ombros com energias mais elevadas devido à presença de Au⁺ (KISS *et al.*, 2014; PUSZTAI *et al.*, 2014).

Figura 4.4 – Espectros XPS de alta resolução de (a) Ti 2p, (b) O 1s para as amostras NaTiNT, HTiNT e AuHTiNT e (c) sinais Au 4f para a amostra AuHTiNT.



Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2019).

Figura 4.5 – Espectros XPS de alta resolução de sinais O 1s de (a) de NaTiNT (b) HTiNT e (c) AuHTiNT.



Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2019).

O surgimento de picos em $4f_{7/2}$ (85,4 eV) e $4f_{5/2}$ (89,4 eV) confirma que ocorreu o processo de troca iônica. A composição da superfície de todas as amostras foi investigada por XPS (Tabela 4.1) e, no caso da amostra AuHTiNT, a relação Au^0/Au^+ foi de 1,96, o que indica que aproximadamente 66,22% de Au está na forma reduzida (Au^0), decorando a superfície externa dos nanotubos como AuNP. O estado de oxidação Au^+ encontrado neste estudo parece ser semelhante ao encontrado na literatura (KISS *et al.*, 2014), indicando a presença de Au^+ entre os espaços interlamelares. Este fenômeno pode ser explicado porque Au é parcialmente estabilizada nos nanotubos de titanato na forma de Au^+ por troca iônica, bem como na forma de aglomerados de Au^0 . É provável que ocorra nos nanotubos de titanato, porque são conhecidos como bons trocadores de íons (KISS *et al.*, 2014). A banda de energia mais alta (85,5 eV) de Au^+ indica que Au^{3+} foi reduzido a Au^+ , que participa da reação de troca iônica nos nanotubos de titanato, pois Au^+ representa uma maior energia de ligação no XPS em comparação com o estado do ouro metálico (TSAI; CHAO; LIN, 2009).

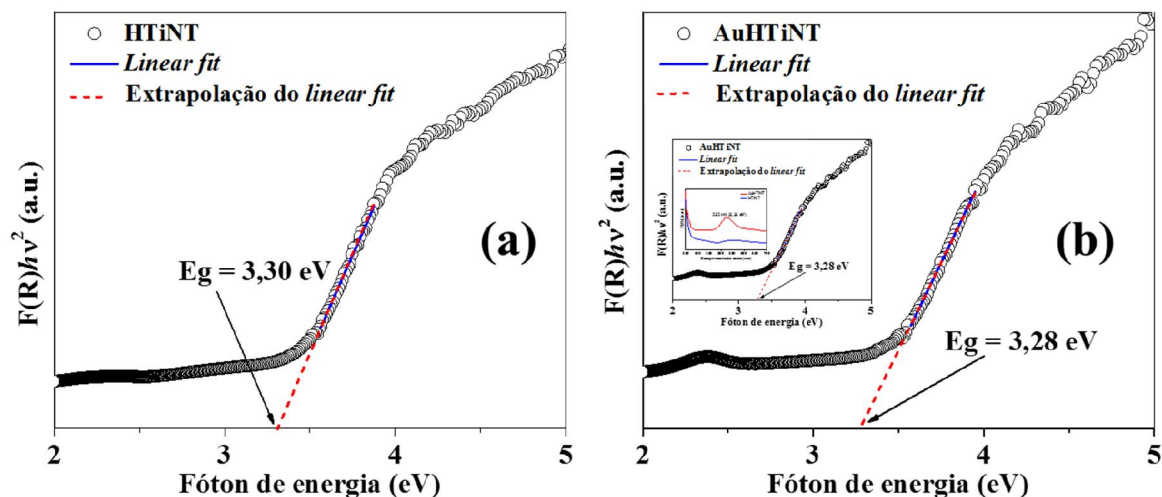
Tabela 4.1 – Composição superficial dos NaTiNT, HTiNT, AuHTiNT e porcentagem de concentração das espécies de Au do fotocatalisador AuHTiNT.

Amostras	Composição da superfície					Concentração das espécies de Au (%)	
	Na 1s	O 1s	Ti 2p	Na/Ti	Au 4f	Au^0 (mol%) [$4f_{7/2}$:84,1 eV; $4f_{5/2}$:87,8 eV]	Au^+ (mol%) [$4f_{7/2}$:85,5 eV; $4f_{5/2}$:89,4 eV]
NaTiNT	7,25	79,85	11,48	0,63		-	-
HTiNT	0,66	80,90	21,29	0,03		-	-
AuHTiNT	0,69	76,91	21,60	0,03	0,80	66,22	33,78

Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2019)

A espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis foi realizada para HTiNT e AuHTiNT para obter os espectros ópticos (Figura 4.6), bem como os valores da energia de *band gap* (E_{gap}) extrapolando-se a seção reta da curva paraboloide obtida a partir do *plot* $[F(R_{\infty})hv]^2$ *versus* E_{phot} . Os HTiNT apresentaram E_{gap} igual a 3,30 eV, concordando com os valores reportados por Ferreira e colaboradores (FERREIRA *et al.*, 2013). No entanto, quando os HTiNT foram decorados com AuNP, houve uma ligeira diminuição do E_{gap} para 3,28 eV, corroborando os resultados relatados por Pusztai e colaboradores (PUSZTAI *et al.*, 2014). O efeito está relacionado à inserção de níveis intermediários originados das AuNP e Au^+ interlamelar, entre os orbitais da banda de valência (O 2p) para a banda de condução (Ti 3d), facilitando o transporte de cargas nas estruturas internas dos materiais (EL ROUBY *et al.*, 2017).

Figura 4.6 – Curvas de Kubelka-Munk *versus* energia dos fótons ($E_{\text{phot}} = hv$) de (a) HTiNT e (b) AuHTiNT.

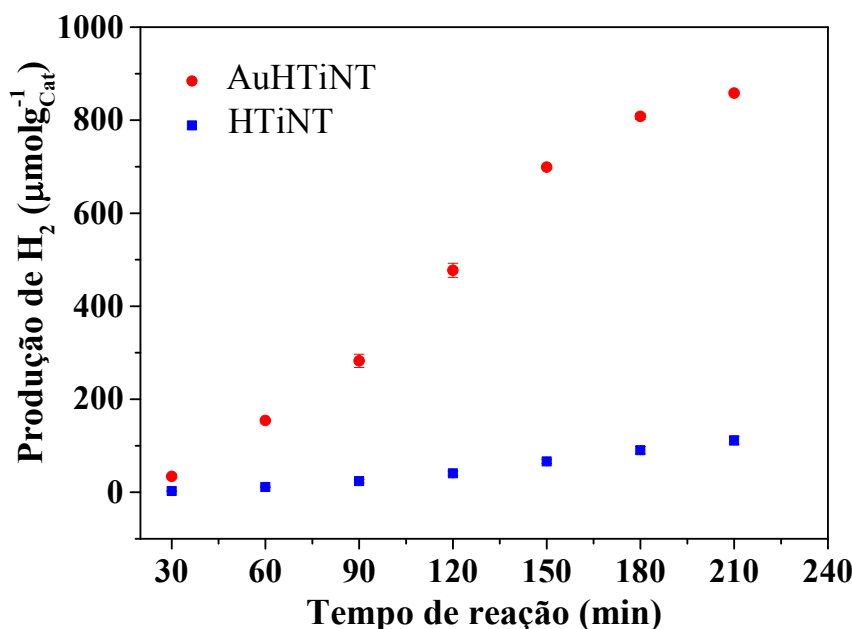


Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2019).

A Figura 4.7 apresenta os resultados de irradiação do glicerol como agente de sacrifício (solução de glicerol/água a 5% v/v) empregando HTiNT e AuHTiNT como

fotocatalisadores. A produção de H_2 na presença de AuHTiNT foi fortemente aumentada em comparação com HTiNT. Os valores obtidos da produção de H_2 foram de $853 \mu\text{mol g}^{-1}$ em 210 min, valor consideravelmente superior ao valor apresentado pelo HTiNT, que foi de $121 \mu\text{mol g}^{-1}$.

Figura 4.7 – Produção de H_2 a partir de glicerol *versus* tempo de exposição à luz visível a 1,0% em peso de HTiNT (pontos azuis) e AuHTiNT (pontos vermelhos).



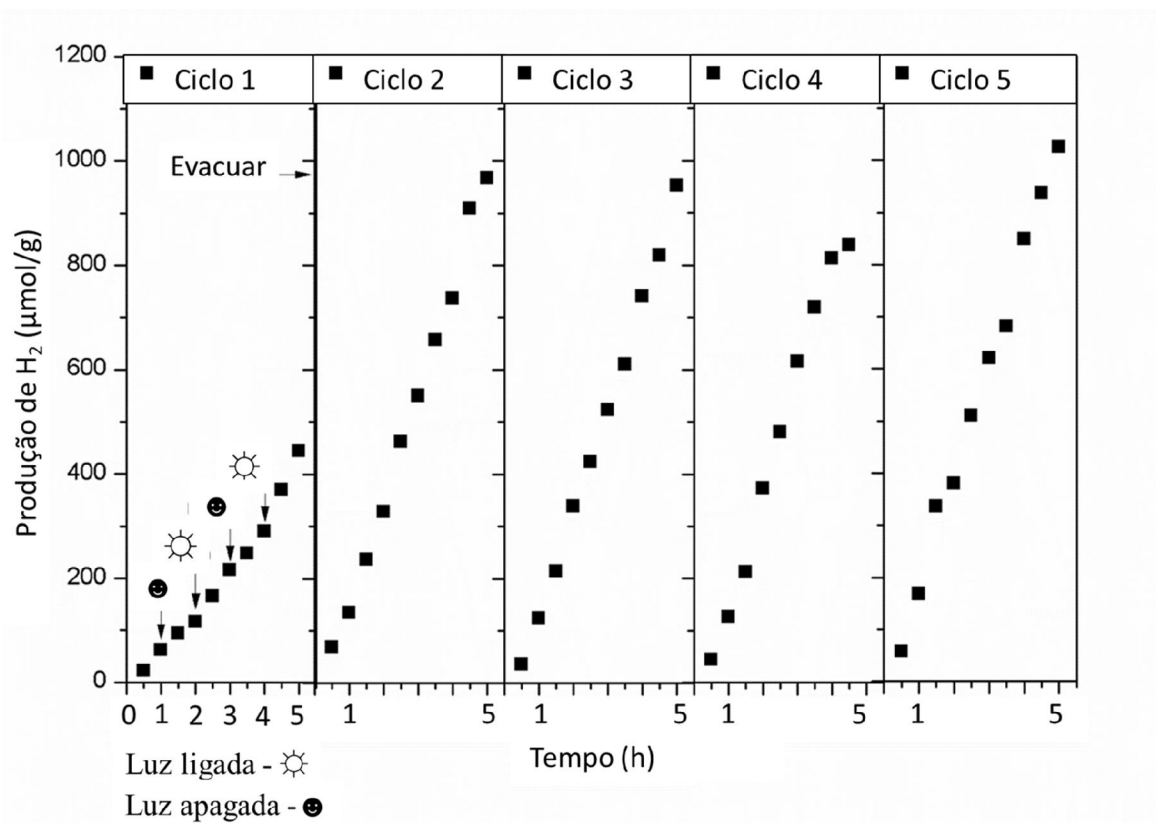
Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2019).

As nanopartículas de Au <30 nm, como observado neste trabalho (Figura 4.3c), atuam como absorvedores de fótons na região visível do espectro como consequência do efeito SPR (Figura 4.6). Esse fenômeno permite que as AuNP atuem como agentes sensibilizadores, injetando elétrons excitados na banda de condução dos nanotubos de titanato. Por outro lado, as AuNP também se comportam como pontos quânticos locais concentradores de luz, responsáveis por aumentar a geração de pares de elétrons-buraco que são induzidos por SPR na interface semiconductor/líquido (XINHUA *et al.*, 2017). A

combinação desses processos diminuiu a recombinação dos elétrons excitados, resultando em um aumento mais de 600% na produção de H_2 observada para AuHTiNT em comparação com HTiNT.

O teste de estabilidade das amostras AuHTiNT foi apresentado na Figura 4.8. O experimento realizado no ciclo 1 mostra que a geração de H_2 não é interrompida imediatamente após a ausência de luz, conforme observado por Jiang e colaboradores (JIANG; GAO; CHEN, 2008b). Esse fenômeno é observado devido à adsorção do H_2 fotogerado na superfície externa ou interna dos nanotubos, que é liberado posteriormente e da continuação da reação em cadeia dos radicais livres na solução, durante a ausência de luz. No entanto, na presença de luz, o ciclo 1 apresentou uma taxa significativamente menor do que a observada nos ciclos 2, 3 e 4 (Tabela 4.2). Nos ciclos 2, 3 e 4 subsequentes, a taxa de geração de hidrogênio permanece estável, o que mostra a excelente estabilidade dos AuHTiNT, pois esse material não passa por processo de foto-oxidação da fase metálica.

Figura 4.8 – Evolução de H₂ utilizando o fotocatalisador AuHTiNT durante cinco ciclos sucessivos.



Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2019).

Na Tabela 4.2 são mostradas a quantidade de H₂ produzida durante os ciclos mais longos, bem como a taxa de produção. Por exemplo, para o ciclo 2, 966,54 μmol g⁻¹ de H₂ foram produzidos durante 5 horas de irradiação com uma taxa de produção de 193,17 μmol g⁻¹ h⁻¹. Depois que a irradiação foi interrompida e o reator foi mantido fechado em uma câmara escura por 18 horas, verificou-se que mais 161,09 μmol g⁻¹ de H₂ foram produzidos no escuro durante essas 18 horas, com taxa de 8,95 μmol g⁻¹ h⁻¹ de H₂.

Tabela 4.2 – Produção de H₂ utilizando o fotocatalisador de AuHTiNT durante vários ciclos.

Ciclo	Quantidade de H ₂ gerado (μmol g ⁻¹)		Taxa de produção de H ₂ (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)	
	Depois de 5h	No escuro	Depois de 5h	No escuro
2	966,54	1127,63	193,17	8,95
3	952,18	1156,36	185,86	11,34
4	1149,18	1125,58	206,43	-1,31

Vale ressaltar que a taxa de geração de H₂ durante os ciclos sugere que o processo de fotoreforma do glicerol ocorre lentamente em comparação com a reação de redução $H^+ \rightarrow H_2$. Esse comportamento é atribuído à ausência de buracos energéticos, evidenciados apenas em nanopartículas de Au ~ 2 nm, diferentemente dos elétrons *quentes* relatados nas nanopartículas de Au <30nm (MURDOCH *et al.*, 2011).

Como esperado, a deposição de AuNP na superfície dos nanotubos pode facilitar a captura de elétrons, responsável pela reação de redução que dá origem a moléculas de H₂ (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; MURDOCH *et al.*, 2011). A presença de partículas de Au promoveu o surgimento da banda de absorção na faixa visível, com λ_{max} = 525 nm, devido ao efeito SPR (inserção na Figura 4.6b), e as AuNP podem gerar a dissipação de carga na banda de condução de nanotubos, melhorando a transferência de carga (PANAYOTOV; FRENKEL; MORRIS, 2017).

4. Conclusão

O fotocatalisador AuHTiNT foi aplicado na produção de hidrogênio usando glicerol como agente de sacrifício. Os fotocatalisadores foram caracterizados por espectroscopia Raman, apresentando modos vibracionais típicos de nanotubos de titanato, que não sofreram grandes alterações após a decoração com AuNP. Além disso, a presença da fase anatase foi confirmada. A partir da DRX, observou-se que a estruturas cristalina e a morfologia dos nanotubos de titanato estavam intactas após a deposição das AuNP. As imagens de TEM exibiram distribuição uma homogênea das AuNP na superfície dos nanotubos com tamanho médio de 9,6 nm. Verificou-se pelo XPS que o ouro é estabilizado nos nanotubos de titanato parcialmente na forma de Au^+ por troca iônica e também como aglomerados de Au^0 na superfície dos nanotubos. Ocorreu uma produção elevada de hidrogênio, usando o fotocatalisador AuHTiNT, devido ao SPR, ao potencial catalítico intrínseco do ouro e suas interações com os nanotubos de titanato.

Assim, nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de Au pode ser usados como fotocatalisadores heterogêneos alternativo eficiente para produção de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol.

Referências

- ABDULLAH, M.; KAMARUDIN, S. K. Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 212–225, 2017.
- AHMAD, H.; KAMARUDIN, S. K.; MINGGU, L. J.; KASSIM, M. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 599–610, 2015.
- BAMWENDA, G. R.; TSUBOTA, S.; NAKAMURA, T.; HARUTA, M. Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au/TiO₂ and Pt/TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 89, n. 2, p. 177–189, 1995.
- BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F. C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 18, n. 21, p. 2807–2824, 2006.
- BOWKER, M.; DAVIES, P. R.; AL-MAZROAI, L. S. Photocatalytic reforming of glycerol over gold and palladium as an alternative fuel source. **Catalysis letters**, v. 128, n. 3–4, p. 253, 2009.
- CAO, S.-W.; YIN, Z.; BARBER, J.; BOEY, F. Y. C.; LOO, S. C. J.; XUE, C. Preparation of Au-BiVO₄ heterogeneous nanostructures as highly efficient visible-light photocatalysts. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 1, p. 418–423, 2011.
- CHEN, Q.; DU, G. H.; ZHANG, S.; PENG, L.-M. The structure of trititanate nanotubes. **Acta Crystallographica Section B**, v. 58, n. 4, p. 587–593, 1 ago. 2002.
- CRABTREE, G. W.; DRESSELHAUS, M. S.; BUCHANAN, M. V. The hydrogen economy. **Physics Today**, v. 57, n. 12, p. 39–44, 2004.
- CUSHING, S. K.; LI, J.; BRIGHT, J.; YOST, B. T.; ZHENG, P.; BRISTOW, A. D.; WU, N. Controlling Plasmon-Induced Resonance Energy Transfer and Hot Electron Injection Processes in Metal@TiO₂ Core–Shell Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 28, p. 16239–16244, 16 jul. 2015.
- DASKALAKI, V. M.; KONDAKIDES, D. I. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1–2, p. 75–80, 2009.
- DENG, L.; WANG, S.; LIU, D.; ZHU, B.; HUANG, W.; WU, S.; ZHANG, S. Synthesis, Characterization of Fe-doped TiO₂ Nanotubes with High Photocatalytic Activity. **Catalysis Letters**, v. 129, n. 3, p. 513–518, 2009.
- DOSADO, A. G.; CHEN, W. T.; CHAN, A.; SUN-WATERHOUSE, D.; WATERHOUSE, G. I. N. Novel Au/TiO₂ photocatalysts for hydrogen

production in alcohol-water mixtures based on hydrogen titanate nanotube precursors. **Journal of Catalysis**, v. 330, p. 238–254, 2015.

DZUBIELLA, J. **Explicit and implicit modeling of nanobubbles in hydrophobic confinement** *Anais da Academia Brasileira de Ciências* scielo , , 2010.

ESTAHBANATI, M. R. K.; FEILIZADEH, M.; ILIUTA, M. C. Photocatalytic valorization of glycerol to hydrogen: Optimization of operating parameters by artificial neural network. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 483–492, 2017.

ETACHERI, V.; VALENTIN, C. DI; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D.; PILLAI, S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, p. 1–29, 2015.

FANG, W.; XING, M.; ZHANG, J. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 32, p. 21–39, 2017.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. Unveiling the Structure and Composition of Titanium Oxide Nanotubes through Ion Exchange Chemical Reactions and Thermal Decomposition Processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 393–402, 2006.

FERREIRA, O. P.; SOUZA FILHO, A. G.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O. L. Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 393–402, 2006.

FERREIRA, V. C.; NUNES, M. R.; SILVESTRE, A. J.; MONTEIRO, O. C. Synthesis and properties of Co-doped titanate nanotubes and their optical sensitization with methylene blue. **Materials Chemistry and Physics**, v. 142, n. 1, p. 355–362, 2013.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.

FUJITA, S.; KAWAMORI, H.; HONDA, D.; YOSHIDA, H.; ARAI, M. Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol solution using NiO/TiO₂ catalysts: Effects of preparation and reaction conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 818–824, 2016.

GE, M.-Z.; CAO, C.-Y.; HUANG, J.-Y.; LI, S.-H.; ZHANG, S.-N.; DENG, S.; QING-SONG; ZHANG, K.-Q.; LAI, Y.-K. Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: a review. **Nanotechnology Reviews**, v. 5, n. 1, 2016.

GE, M.; LI, Q.; CAO, C.; HUANG, J.; LI, S.; ZHANG, S.; CHEN, Z.; ZHANG, K.; AL-DEYAB, S. S.; LAI, Y. One-dimensional TiO₂ Nanotube Photocatalysts for Solar Water

Splitting. **Advanced Science**, v. 4, n. 1, p. 1600152, 2017.

GUIMARÃES, Z. A. S.; DAMATTA, R. A.; GUIMARÃES, R. S.; FILGUEIRA, M. A. **Novel Porous Diamond - Titanium Biomaterial: Structure, Microstructure, Physico-Mechanical Properties and Biocompatibility**scielo, , 2017. (Nota técnica).

GUSMÃO, S.; GHOSH, A.; MARQUES, T. M. F.; FERREIRA, O. P.; LOBO, A. O.; OSAJIMA, J. A. O.; LUZ-LIMA, C.; SOUSA, R. R. M.; MATOS, J. M. E.; VIANA, B. C. One-Pot Synthesis of Titanate Nanotubes Decorated with Anatase Nanoparticles Using a Microwave-Assisted Hydrothermal Reaction. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, 2019.

INGRAM, D. B.; CHRISTOPHER, P.; BAUER, J. L.; LINIC, S. Predictive Model for the Design of Plasmonic Metal/Semiconductor Composite Photocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 10, p. 1441–1447, 7 out. 2011.

JAKOB, M.; LEVANON, H.; KAMAT, P. V. Charge Distribution between UV-Irradiated TiO₂ and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level. **Nano Letters**, v. 3, n. 3, p. 353–358, 1 mar. 2003.

JEDSUKONTORN, T.; UENO, T.; SAITO, N.; HUNSOM, M. Mechanistic aspect based on the role of reactive oxidizing species (ROS) in macroscopic level on the glycerol photooxidation over defected and defected-free TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 367, p. 270–281, 2018.

JIANG, J.; GAO, Q.; CHEN, Z. Gold nanocatalysts supported on protonic titanate nanotubes and titania nanocrystals. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 280, n. 1–2, p. 233–239, 2008.

JOHN, M. R. ST.; FURGALA, A. J.; SAMMELLS, A. F. Hydrogen generation by photocatalytic oxidation of glucose by platinized n-titania powder. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 5, p. 801–805, 1 mar. 1983.

KIM, G. S.; ANSARI, S. G.; SEO, H. K.; KIM, Y. S.; SHIN, H. S. Effect of annealing temperature on structural and bonded states of titanate nanotube films. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 2, 2007.

KISS, J.; PUSZTAI, P.; ÓVÁRI, L.; BAÁN, K.; MERZA, G.; ERDÖHELYI, A.; KUKOVECZ, A.; KÓNYA, Z. Decoration of titanate nanowires and nanotubes by gold nanoparticles: XPS, HRTEM and XRD characterization. **e-Journal of Surface Science and Nanotechnology**, v. 12, p. 252–258, 2014.

KUKOVECZ, Á.; KORDÁS, K.; KISS, J.; KÓNYA, Z. Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires. **Surface Science Reports**, v. 71, n. 3, p. 473–546, 2016.

LA PISCINA, P. R. DE; HOMES, N. Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes). **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 11, p. 2459–2467, 2008.

LI, Q.; ZHANG, H.; TU, Z.; YU, J.; XIONG, C.; PAN, M. Impregnation of amine-tailored titanate nanotubes in polymer electrolyte membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 423–424, p. 284–292, 2012.

LI, R.; ZHU, X.; YAN, X.; SHOU, D.; ZHOU, X.; CHEN, W. Single component gold on protonated titanate nanotubes for surface-charge-mediated, additive-free dehydrogenation of formic acid into hydrogen. **RSC Advances**, v. 6, n. 102, p. 100103–100107, 2016.

LIU, N.; CHEN, X.; ZHANG, J.; SCHWANK, J. W. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. **Catalysis Today**, v. 225, p. 34–51, 2014.

MARQUES, T. M. F.; LUZ-LIMA, C.; SACILLOTI, M.; FUJISAWA, K.; PEREALLOPEZ, N.; TERRONES, M.; SILVA, E. N.; FERREIRA, O. P.; VIANA, B. C. Photoluminescence Enhancement of Titanate Nanotubes by Insertion of Rare Earth Ions in Their Interlayer Spaces. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017.

MARQUES, T. M.; FERREIRA, O.; COSTA, J. DA; FUJISAWA, K.; TERRONES, M.; CRUZ VIANA, B. **Study of the growth of CeO₂ nanoparticles onto titanate nanotubes**, 1 set. 2015. (Nota técnica).

MCNUTT, J.; YANG, J. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 63–76, 2017.

MORGADO, E.; ABREU, M. A. S. DE; PRAVIA, O. R. C.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; RIZZO, F. C.; ARAÚJO, A. S. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. **Solid State Sciences**, v. 8, n. 8, p. 888–900, 2006.

MORGADO, E.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; ABREU, M. A. S. DE; ROCHA, M. DA G. C.; BARGIELA, P. Studies on Fe-modified nanostructured trititanates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, n. 1, p. 118–127, 2011.

MURDOCH, M.; WATERHOUSE, G. I. N.; NADEEM, M. A.; METSON, J. B.; KEANE, M. A.; HOWE, R. F.; LLORCA, J.; IDRIS, H. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles. **Nature Chemistry**, v. 3, n. 6, p. 489, 2011.

PANAYOTOV, D. A.; FRENKEL, A. I.; MORRIS, J. R. Catalysis and photocatalysis by nanoscale Au/TiO₂: Perspectives for renewable energy. **ACS Energy Letters**, v. 2, n. 5, p. 1223–1231, 2017.

PÓTÁRI, G.; MADARÁSZ, D.; NAGY, L.; LÁSZLÓ, B.; SÁPI, A.; OSZKÓ, A.; KUKOVECZ, A.; ERDOHELYI, A.; KÓNYA, Z.; KISS, J. Rh-induced support transformation phenomena in titanate nanowire and nanotube catalysts. **Langmuir**, v. 29,

n. 9, p. 3061–3072, 2013.

PRIMO, A.; CORMA, A.; GARCÍA, H. Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 3, p. 886–910, 2011.

PUSZTAI, P.; PUSKAS, R.; VARGA, E.; ERDOHELYI, A.; KUKOVECZ, A.; KONYA, Z.; KISS, J. Influence of gold additives on the stability and phase transformation of titanate nanostructures. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 48, p. 26786–26797, 2014.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V.; OBREGÓN-ALFARO, S.; LOZANO-SÁNCHEZ, L. M.; LEE, S.-W. Rapid microwave-assisted synthesis of one-dimensional silver–H₂Ti₃O₇ nanotubes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 353, p. 163–170, 2012.

ROUBY, W. M. A. EL; COMESAÑA-HERMO, M.; TESTA-ANTA, M.; CARBÓ-ARGIBAY, E.; SALGUEIRIÑO, V.; PÉREZ-LORENZO, M.; CORREA-DUARTE, M. A. Au-decorated sodium titanate nanotubes as high-performance selective photocatalysts for pollutant degradation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 14, p. 144002, 2017.

SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M. V; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; BAHNEMANN, D. W.; MURUGESAN, V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. **Water Research**, v. 38, n. 13, p. 3001–3008, 2004.

SANWALD, K. E.; BERTO, T. F.; EISENREICH, W.; GUTIÉRREZ, O. Y.; LERCHER, J. A. Catalytic routes and oxidation mechanisms in photoreforming of polyols. **Journal of catalysis**, v. 344, p. 806–816, 2016.

TANG, Z.-R.; YIN, X.; ZHANG, Y.; XU, Y.-J. Synthesis of titanate nanotube–CdS nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity. **Inorganic chemistry**, v. 52, n. 20, p. 11758–11766, 2013.

TSAI, J.-Y.; CHAO, J.-H.; LIN, C.-H. Low temperature carbon monoxide oxidation over gold nanoparticles supported on sodium titanate nanotubes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 298, n. 1–2, p. 115–124, 2009.

VALDES, A. *et al.* Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 1, p. 49–70, 2012.

VEMPATI, S.; KAYACI-SENIRMAK, F.; OZGIT-AKGUN, C.; BIYIKLI, N.; UYAR, T. Surface ionic states and structure of titanate nanotubes. **RSC Advances**, v. 5, n. 101, p. 82977–82982, 2015.

VIANA, B. C.; FERREIRA, O. P.; SOUZA FILHO, A. G.; HIDALGO, A. A.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O. L. Alkali metal intercalated titanate nanotubes: a vibrational spectroscopy study. **Vibrational Spectroscopy**, v. 55, n. 2, p. 183–187, 2011.

WANG, X.; WANG, W.; MIAO, Y.; FENG, G.; ZHANG, R. Facet-selective photodeposition of gold nanoparticles on faceted ZnO crystals for visible light photocatalysis. **Journal of colloid and interface science**, v. 475, p. 112–118, 2016.

XINHUA, D. U.; YANG, L. I.; HUI, Y. I. N.; QUANJUN, X. Preparation of Au/TiO₂/MoS₂ Plasmonic Composite Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Generation Activity. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 34, n. 4, p. 414–423, 2017.

YANG, B.; HE, D.; WANG, W.; ZHUO, Z.; WANG, Y. Gold-plasmon enhanced photocatalytic performance of anatase titania nanotubes under visible-light irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 74, p. 278–283, 2016.

YANG, X.; WU, L.; DU, L.; LI, X. Photocatalytic water splitting towards hydrogen production on gold nanoparticles (NPs) entrapped in TiO₂ nanotubes. **Catalysis letters**, v. 145, n. 9, p. 1771–1777, 2015.

ZHU, H. Y.; LAN, Y.; GAO, X. P.; RINGER, S. P.; ZHENG, Z. F.; SONG, D. Y.; ZHAO, J.-C. Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 18, p. 6730–6736, 2005.

CAPÍTULO 5

**Nanotubos de titanato amino-funcionalizados para a
remoção altamente eficiente de corante aniônico a
partir de solução aquosa**

Resumo

No contexto de mitigar os impactos causados ao meio ambiente, em particular a poluição da água, causada pela descarga indiscriminada de corantes aniônicos, este trabalho relata o uso de nanotubos de titanato de sódio (NaTiNT) funcionalizados com o grupo amina (NaTiNT-NH₂), obtido a partir da reação de nanotubos de titanato com 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), como adsorvente. As caracterizações físico-químicas mostraram que o adsorvente proposto reteve a estrutura morfológica e cristalina após a funcionalização e mostraram que o APTMS interagiu covalentemente com a superfície do NaTiNT. O azul de Remazol R (RB) foi utilizado como molécula modelo do corante aniônico e os testes de adsorção foram realizados em solução aquosa, o que mostrou que a matriz NaTiNT-NH₂ apresenta capacidade de adsorção muito alta do corante RB ($435,68 \pm 6,05 \text{ mg g}^{-1}$) e o processo ocorre em monocamada por quimissorção, além de natureza exotérmica e termodinamicamente favorável. Estes resultados sugerem que o NaTiNT-NH₂ pode ser utilizado como material alternativo para a remoção de corantes aniônicos em solução aquosa

Palavras-chave: Nanotubos de titanato funcionalizados; APTMS; Adsorção; Corante aniônico.

Abstract

In the context of to mitigate the harmful impacts caused to the environment, in particular the water pollution, caused by the indiscriminate discharge of anionic dyes, this work reports the use of sodium titanate nanotubes (NaTiNT) functionalized with amine group (NaTiNT-NH₂), obtained from the reaction of nanotubes with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS), as adsorbent. The physical-chemistry characterizations showed that proposed adsorbent, retained morphological and crystalline structure after the functionalization and showed that APTMS interacted covalently with the surface of NaTiNT. Remazol blue R (RB) was used as the model molecule of anionic dye and the adsorption tests were carried out in the aqueous solution, which showed that the matrix NaTiNT-NH₂ presents very high adsorption capacity of RB dye (435.68 ± 6.05 mg g⁻¹) and the process occurs at monolayer by chemisorption as well as exothermic in nature and thermodynamically favorable. These results suggest that NaTiNT-NH₂ can be used as an alternative material for the removal of anionic dyes in aqueous solution.

Keywords: Functionalized titanate nanotubes; APTMS, Adsorption; Anionic dyes.

1. Introdução

A poluição da água decorrente de corantes tem despertado o desenvolvimento de técnicas para a remoção destes em solução aquosa, sendo a adsorção um método promissor para minimizar os impactos causados por estas moléculas orgânicas no meio ambiente (DOS SANTOS SILVA *et al.*, 2018; HINOJOSA-REYES; CAMPOSECO-SOLIS; RUIZ, 2019; LI *et al.*, 2018). Estima-se que 0,7 milhões de toneladas de diferentes corantes são produzidos por ano a partir de vários processos industriais, sendo a maioria de origem sintética e de natureza tóxica que pode gerar ação teratogênico, mutagênico e carcinogênico para os organismos aquáticos e seres humanos (CHATTERJEE *et al.*, 2005; SUBBAIAH; KIM, 2016).

A indústria têxtil é a principal fonte poluidora desta classe de compostos orgânicos, uma vez que, 10 a 15% do corante é descartado durante o processo de tingimento, produzindo águas residuais contendo este efluente têxtil, contribuindo para a poluição ambiental quando são despejados de forma inapropriada no meio ambiente (SALLEH *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2018). Assim, a demanda por materiais e o desenvolvimento de métodos para a obtenção de adsorventes com alta capacidade de adsorção é de grande relevância contra o desafio da poluição ambiental mencionada (JIANG *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2013).

Neste cenário, pode-se destacar os nanotubos de titanato de sódio (NaTiNT) que pode ser obtido através do método hidrotérmico e possui propriedade de troca iônica, alta área de superfície e volume de poros, sendo um excelente adsorvente para remoção de metais nocivos (LIU *et al.*, 2013a; MA *et al.*, 2017) e corantes catiônicos (SANDOVAL; HERNÁNDEZ-VENTURA; KLIMOVA, 2017; SUBRAMANIAM *et al.*, 2017) em solução aquosa. No entanto, devido à presença de grupos aniônicos ^-OH na superfície dos NaTiNT, possui cargas superficiais negativas que mostram menor atração por corantes

aniônicos, levando a uma baixa adsorção em relação a eles. Portanto, para melhorar as propriedades de adsorção de NaTiNT em relação aos corantes aniônicos em meio aquoso, é de suma importância modificar sua superfície com moléculas que contém grupos aminas para serem utilizados como adsorventes de corantes aniônicos em meio aquoso, uma vez que, estes grupos podem ser facilmente protonados em condições ácidas e o corante aniônico (por exemplo, o RB) carregado negativamente, o processo de adsorção pode ser favorecido por interações eletrostáticas. Além disso, os nanotubos de titanato amino-funcionalizados continuam com uma grande capacidade de adsorver corante catiônico. Materiais como nanotubo de carbono foram amino-funcionalizados para remoção de corantes aniônicos em solução aquosa (JUANG *et al.*, 2008; LEE *et al.*, 2007).

No presente trabalho, nanotubos de titanato amino-funcionalizados foram sintetizados a partir da reação de NaTiNT com APTMS. O NaTiNT funcionalizado com amina foi denominado de NaTiNT-NH₂, foi caracterizado por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise elementar CHN, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Estudos detalhado de adsorção do corante azul de remazol R por NaTiNT-NH₂, foi realizado e a influência de vários parâmetros como pH, tempo, concentração e temperatura que influenciam no processo de adsorção foram examinados. Finalmente, os dados obtidos experimentalmente foram ajustados a vários modelos físico-químicos de isotermas.

2. Materiais e métodos

2.1 Materiais

Dióxido de titânio (TiO₂, Sigma-Aldrich, 99.8%), hidróxido de sódio (NaOH, Dinâmica, 98%), 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS, Sigma-Aldrich, 98%),

diclorometano (CCl_2H_2 , Sigma-Aldrich, 97%), ácido clorídrico (HCl , Dinâmica, 36.5-38%), nitrato de potássio (KNO_3 , Química moderna Ind., 99%), corante azul de remazol R (RB, Vetec) e água deionizada, sendo os reagentes todos com grau analítico e utilizados sem prévia purificação.

2.2 Preparação dos nanotubos de titanato

Nanotubos de titanato de sódio (NaTiNT) foram preparados colocando 3,00 g de TiO_2 (anatase) em 90,0 mL de uma solução de NaOH $10,0 \text{ mol L}^{-1}$, posteriormente, a solução foi transferida para um reator de Teflon de um forno de micro-ondas e aquecidos a 150°C durante 4 h. Após arrefecer o sistema até a temperatura ambiente, o sólido branco resultante foi lavado várias vezes com água deionizada até pH entre 10,0 e 12,0, em seguida, o material foi seco em vácuo durante 24 h (GUSMÃO *et al.*, 2019b, 2019a).

2.3 Funcionalização da superfície dos nanotubos de titanato

Para a obtenção de NaTiNT amino-funcionalizados (NaNiNT-NH_2) foi adaptado o método descrito por Wang e colaboradores, 0,25 g de NaTiNT foi suspensa em 50,0 mL de CCl_2H_2 e adicionou lentamente 0,5 mL (2,81 mmol) de APTMS, a mistura reacional ficou em agitação a temperatura ambiente durante 3 h. Posteriormente, lavagem do sólido com diclorometano e acetona para remover reagentes e produtos indesejáveis, em seguida, secagem do material em vácuo a temperatura ambiente durante 12 h (WANG *et al.*, 2013). Após adsorção adequada com RB, a amostra foi lavada, seca e denominada $\text{NaTiNT-NH}_2 + \text{RB}$ adsorvido, foi realizada FTIR e XPS.

2.4 Ponto de carga zero (pHpzc)

Os pontos de carga zero das amostras foram determinados pelo método da adição de sólidos (LI *et al.*, 2019; VIEIRA *et al.*, 2010). Cerca de 20,0 mL de solução de KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionados em uma série de béqueres com pH ajustado de 1,0 a 12,0

com adição de soluções HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e/ou NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), depois foram transferidos para erlenmeyers de 125,0 mL. 0,02 g do sólido (NaTiNT ou NaTiNT-NH₂) foram pesados e adicionados em erlenmeyers de 125,0 mL contendo os 20,0 mL de solução de KNO₃ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), a que foram colocados em agitação (150 rpm) a temperatura de 25 °C. Após 24 h de agitação, as suspensões foram centrifugadas a 3500 rpm por 5 min, e o pH final (pH_f) foi medido. A diferença entre o pH inicial e final foi calculada, $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$, e plotado o gráfico de ΔpH em função de pH_i. O valor de pH_i correspondente a ΔpH igual a zero é calculado a partir do gráfico e é chamado ponto de carga zero, pH_{pzc}, do material.

2.5 Experimentos de adsorção

Os ensaios de adsorção do corante RB utilizando a matriz NaTiNT-NH₂ foram sistematicamente investigados avaliando os fatores que influenciam no processo de adsorção (pH, tempo de contato, concentração e temperatura). Os testes foram realizados utilizando 0,02 g do adsorvente que ficou em contato com 20,0 mL da solução do corante sob agitação (150 rpm). A concentração inicial e a final do corante, após centrifugação a 3500 rpm por 5 min, foi determinada a partir de uma curva de calibração (DE CASTRO SILVA *et al.*, 2016; QUEIROGA *et al.*, 2019).

O efeito do pH foi observado utilizando uma solução de concentração 1000,0 mg L⁻¹ do corante num intervalo de pH de 1,0-12,0, no tempo de 13 h a 25 °C. O efeito do tempo foi avaliado na faixa de 0 a 16 h a 25 °C, utilizando uma solução de concentração 1000,0 mg L⁻¹ do corante em pH 6,5 (pH da solução natural do corante). O efeito da concentração inicial de corante em diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C) foi investigado para concentrações iniciais de corante variando de 0 a 1000 mg L⁻¹. A quantidade de corante retida, q_e (mg g⁻¹), no adsorvente foi calculada usando a equação (5.1):

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{m} \quad (5.1)$$

onde C_i e C_e correspondem à concentração inicial e de equilíbrio do corante (mg L^{-1}), respectivamente, m é a massa do adsorvente (g) e V é o volume da solução de corante (L) (DE CASTRO SILVA *et al.*, 2016; QUEIROGA *et al.*, 2019).

2.5.1 Modelos isotérmicos e parâmetros termodinâmicos

Os resultados experimentais obtidos com o estudo do tempo foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) e Elovich (ELOVICH; LARINOV, 1962) descritos pelas equações não lineares (5.2-5.4), respectivamente:

$$q_t = q_{e,cal} [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (5.2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_{e,cal}^2 t}{1 + q_{e,cal} k_2 t} \quad (5.3)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t) \quad (5.4)$$

onde $q_{e(exp ou cal)}$ (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente em equilíbrio, q_t (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (min), k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade da pseudo-segunda ordem, β (g mg^{-1}) é a constante de adsorção relacionada com o grau de cobertura da superfície do adsorvente e a energia de ativação do processo de quimissorção e α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é constante de velocidade inicial de adsorção.

Resultados experimentais com o estudo da concentração do corante em diferentes temperaturas foram analisados usando Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich

(FREUNDLICH, 1907) e Temkin (TEMKIN; PYZHEV, 1940) modelos com equações não lineares (5.5-5.7), respectivamente:

$$q_e = \frac{K_L q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5.5)$$

$$q_e = K_f C_e^{(1/n_f)} \quad (5.6)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (5.7)$$

onde q_e (mg g⁻¹) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, C_e (mg L⁻¹) é a concentração de equilíbrio do corante em solução, q_{max} (mg g⁻¹) é a quantidade máxima de adsorção teórica no equilíbrio, K_L (L mg⁻¹) é a constant de Langmuir, K_f (L g⁻¹) é uma constante relacionada com a capacidade de adsorção, n_f é uma constante relacionada com a intensidade de adsorção e a espontaneidade da adsorção, quando $n_f > 1$, A_T (L mg⁻¹) é a constante de isoterma, b_T (J mol⁻¹) é a constante de Temkin, T (K) é a temperatura e R é a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹).

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção, incluindo entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), foram calculados através das equações (5.8) e (5.9), sendo (ΔH) e (ΔS) obtidos a partir da equação de Vant't Hoff.

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5.8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.9)$$

onde R é a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T é a temperatura em (K), K_e é a constante de equilíbrio em relação à temperatura T , calculados a partir da equação 5.10:

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (5.10)$$

onde q_e (mg g⁻¹) é a capacidade de adsorção em equilíbrio e C_e (mg L⁻¹) é a concentração de corante em equilíbrio (MBARKI *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2015).

2.6 Caracterização

Os padrões de difração de raios X (DRX) foram obtidos com um difratômetro Shimadzu XRD6000 usando radiação CuK α ($\lambda = 1,5406$ Å) operando a 30 mA e 40 kV. Foi utilizada uma taxa de varredura de 2° min⁻¹ e a faixa de 2 θ foi de 5-70 graus.

A morfologia do adsorvente foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão usando um microscópio JEOL-JEM-2010F operando a 200 keV. As amostras foram preparadas colocando uma suspensão aquosa do pó do material em uma grade de cobre revestida de carbono e permitindo que a água evapore à temperatura ambiente.

As análises elementares de CHN foram registradas usando o equipamento Thermo Electron Corporation Flash EA 1112 Series.

A espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro Raman confocal, Bruker Senterra, com lentes objetivas de fonte de excitação a *laser* de 50x e 785 nm. A baixa densidade de potência do *laser* foi usada para evitar o superaquecimento da amostra. Foi utilizada uma resolução espectral de 3 cm⁻¹ e o intervalo utilizado foi de 50-3700 cm⁻¹.

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi registrada usando uma configuração de reflectância total atenuada (ATR) em um espectrômetro Vertex 70 (empresa Bruker). Um total de 64 varreduras e uma resolução de 4 cm⁻¹ foram utilizadas para a obtenção de espectros com boas relações sinal-ruído. O intervalo utilizado foi de 600-4000 cm⁻¹.

As análises termogravimétricas (TGA) foram registradas usando um instrumento Setaram Setsys Evolution na faixa de temperatura de 25-1000 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ sob uma vazão de N₂ de 50,0 mL min⁻¹.

Os espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizados no laboratório de Física da USP (São Carlos) e foram obtidos usando um sistema de Scienta Omicron ESCA mais um espectrômetro equipado com um analisador hemisférico EA125 e uma fonte de raios X (Xm1000) monocromática Al K α (1486,7 eV). A fonte de raios X foi usada com uma potência de 280 W enquanto o espectrômetro trabalhava em um modo de energia de passo-constante de 50 eV. Um neutralizador de carga Scienta Omicron CN10 com uma energia de feixe de carga de 1,6 eV foi usado para compensar o efeito da carga enquanto os espectros eram obtidos. Para fazer as correções nos deslocamentos dos picos devido ao efeito de carga remanente, as energias de ligação de todos os espectros foram calibradas usando como referência o pico principal de C1s a 284,8 eV. Os espectros survey (varredura ampla) foram coletados com um passo de 0,5 eV, e para os espectros de alta resolução, obtidos somente para os níveis de caroço, foi utilizado um passo de 0,03 eV. Todos os espectros de XPS foram analisados utilizando o software CasaXPS, onde o background dos espectros de alta resolução foi ajustado pelo método Shirley. O ajuste de pico dos níveis de caroço, foi realizado com uma função assimétrica do produto Gaussiano-Lorentziano para a forma do pico.

A concentração de corante foi quantificada em um espectrofotômetro UV-VIS (Cary 60, Agilent Technologies) no comprimento de onda (λ) de 593 nm, a partir de uma curva de calibração.

3. Resultado e discussão

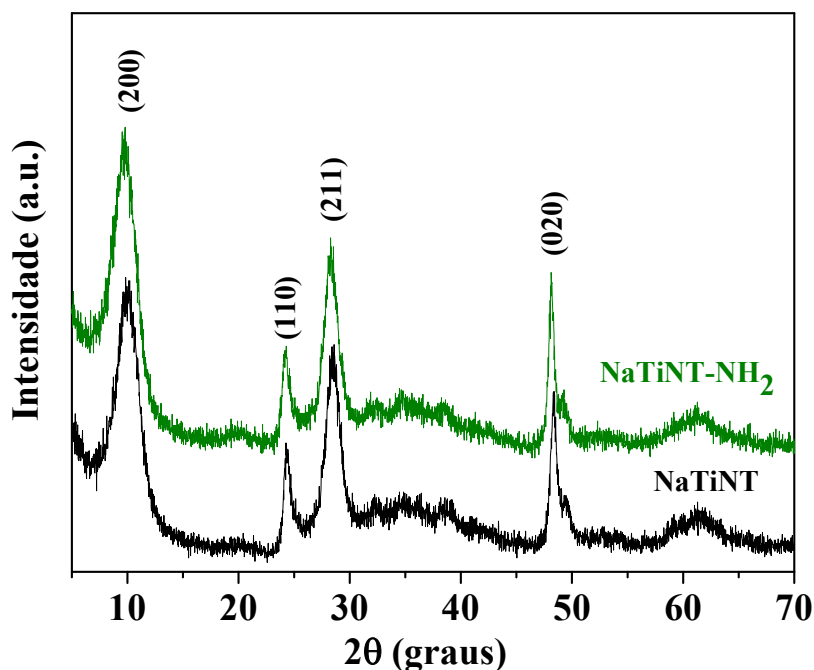
3.1. Caracterização dos nanomateriais

O resultado de Difração de Raios X dos materiais (NaTiNT e NaTiNT-NH₂) é mostrado na Figura 5.1. O perfil do difratograma para os NaTiNT está em concordância com os dados publicados, revelando em destaque quatro picos de difração típicos dos nanotubos de titanato. Esses picos podem ser relacionados aos planos cristalinos do

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ indexados como (200), (110), (211) e (020), respectivamente (KUKOVECZ *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2018).

Comparando os difratogramas mostrados na Figura 5.1, observa-se que os difratogramas das amostras NaTiNT e NaTiNT-NH₂ são semelhantes, indicando que ocorreu preservação da estrutura cristalina dos nanotubos de titanato de partida após a reação de funcionalização. Para NaTiNT-NH₂, a posição de reflexão (200) pouco deslocada, indicando que a distância interlamelar não obteve grandes alterações, por conseguinte, evidenciou-se que o processo de funcionalização com grupos aminas não ocorreu no espaço intercalar dos nanotubos. Não foi observado reflexões de aminosilanois nos resultados de DRX, indicando que não existe excesso de APTMS (KUKOVECZ *et al.*, 2016; PONTÓN *et al.*, 2014).

Figura 5.1 – Padrões de difração de raios X de nanotubos de titanato de sódio como sintetizados (NaTiNT) e de nanotubos de titanato amino-funcionalizados (NaTiNT-NH₂).

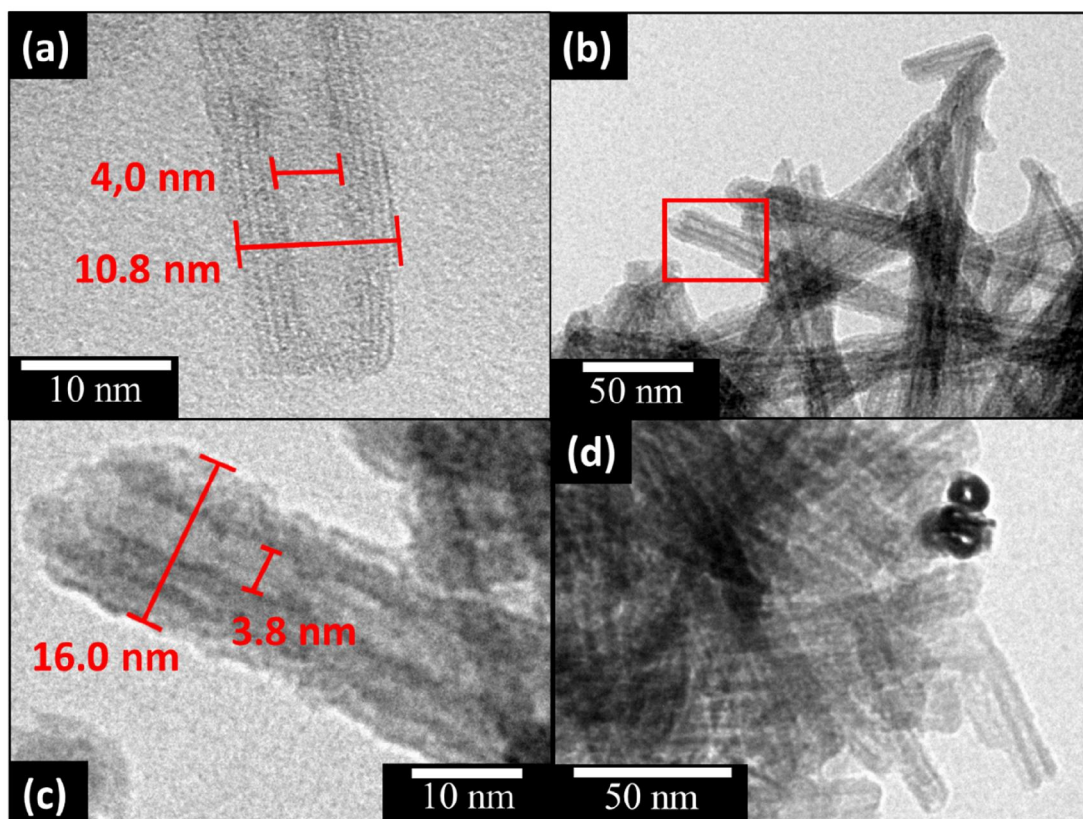


Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2020).

As imagens TEM de NaTiNT-NH₂ e NaTiNT são apresentadas na Figura 5,2, que mostra nanotubos de titanato com dimensões características (Figura 5.2a), com diâmetros internos e externos típicos de 4,0 e 10,8 nm, respectivamente (KUKOVECZ *et al.*, 2016). A morfologia tubular dos nanotubos de titanato é preservada após a funcionalização (Figura 5.2b-d), que corrobora com o resultados obtidos por DRX, semelhantes aos trabalhos relatados em literaturas anteriores sobre TiNT funcionalizados com [1-(2-amino-etil)-3-aminopropil]trimetoxissilano (WANG *et al.*, 2013) e trietanolamina (WANG *et al.*, 2018). As imagens HRTEM de NaTiNT-NH₂ (Figura 5.2b-c) exibem nanotubos funcionalizados com alguma irregularidade na superfície devido à funcionalização, mas a estrutura tubular de forma cilíndrica é mantida como também a região central aberta dos nanotubos. Os diâmetros interno e externo dos nanotubos

funcionalizados foram calculados em 3,8 e 16,0 nm, respectivamente, a partir da Figura 5.2c. Os nanotubos amino-funcionalizados são revestidos por materiais orgânicos sobre a superfície externa, comparado ao nanotubo como sintetizado, cuja imagem HRTEM foi mostrada na Figura 5.2a, onde a forma cilíndrica com paredes multicamadas dos nanotubos de titanato é claramente visível.

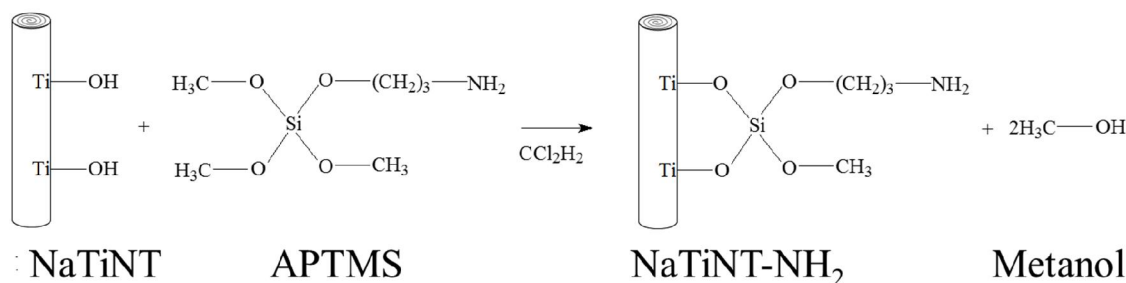
Figura 5.2 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos (a) nanotubos de titanato de sódio sintetizados mostrando o diâmetro interno e externo (b) nanotubos de titanato amino-funcionalizados, (c) o diâmetro interno e externo dos nanotubos de titanato amino-funcionalizados (d) nanotubos de titanato amino-funcionalizados mostrando a seção aberta.



Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2020).

Para avaliar a quantidade de APTMS na superfície dos NaTiNT-NH₂ foi realizado a análise elementar de N, C e H. A amostra NaTiNT-NH₂ apresentou quantidades de 2,38 mmol de N g⁻¹, 7,82 mmol de C g⁻¹ e 2,11 mmol de H g⁻¹. O alto teor de carbono e a presença de nitrogênio sugerem a obtenção dos NaTiNT-NH₂, com razão molar de C/N 3,29. Este valor é ligeiramente superior ao valor teórico de 3,0, valor calculado quando os grupos metoxi de APTMS são completamente condensados e os grupos aminopropil mantidos na superfície dos NaTiNT, conforme relatado no estudo similar desenvolvido por Pontón e colaboradores (PONTÓN *et al.*, 2014). Assim, este resultado revela que ocorreu uma reação incompleta de APTMS em diclorometano, devido ao meio reacional, seguida da condensação de unidades de silanóis e reação com NaTiNT para obter NaTiNTs-NH₂, como mostrado na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Mecanismo de silanização por condensação direta, a funcionalização ocorre a partir da formação de ligação covalente de moléculas de 3-aminopropiltrimetoxisilano na superfície dos nanotubos de titanato.



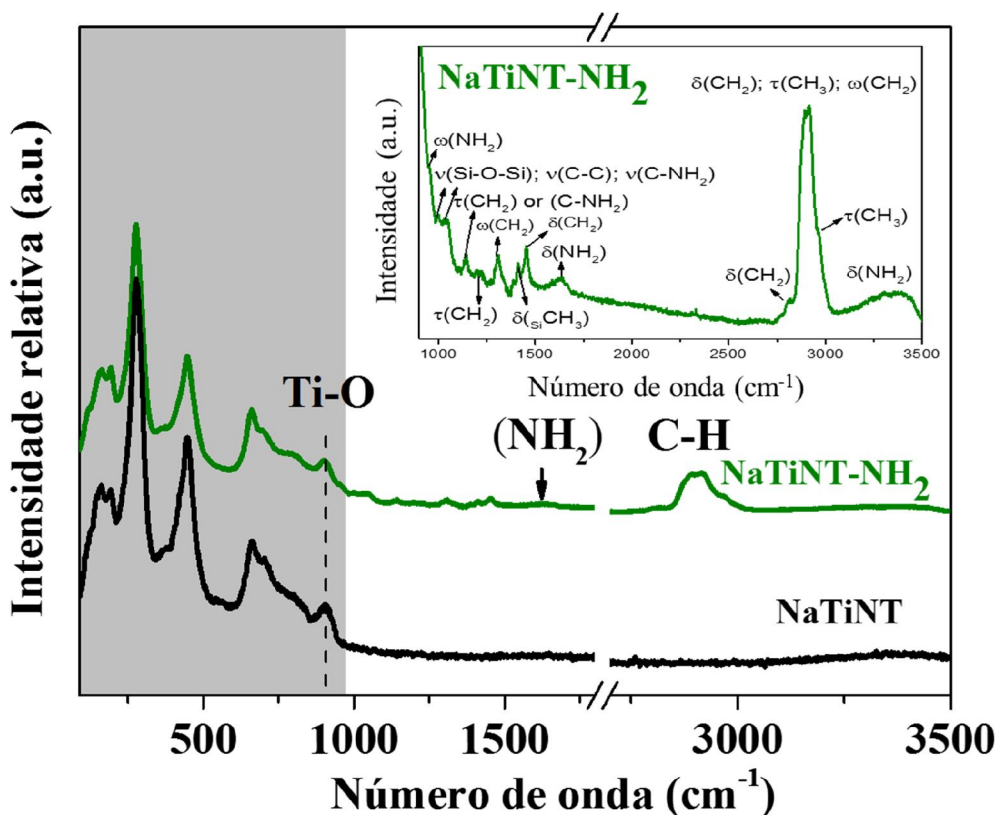
Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2020).

A partir dos resultados de espectroscopia Raman mostrados na Figura 5.4, analisase evidencias da funcionalização da matriz NaTiNT. Assim, os espectros Raman dos NaTiNT exibem características vibracionais típicas, com modos de rede em torno de 164 e 195 cm⁻¹ que são atribuídos aos modos de vibracionais Na⁺-O-Ti. Os modos localizados em torno de 275, 448 e 662 e 700 cm⁻¹ correspondem ao estiramento Ti-O-Ti no TiO₆ compartilhados e o modo em 906 cm⁻¹ representam a vibração de estiramento das ligações terminais Ti-O não compartilhadas em unidades de TiO₆ (VIANA *et al.*, 2011). Esses

modos vibracionais foram preservados na amostra NaTiNT-NH₂, indicando que a funcionalização com APTMS, na superfície dos NaTiNT não altera os modos vibracionais característicos dos nanotubos de titanato, corroborando com os resultados de DRX e TEM. Além disso, o espectro da amostra NaTiNT-NH₂ exibe múltiplas bandas na gama espectral de 1000-3500 cm⁻¹, que é característico para vibrações de grupos orgânicos. Portanto, essas bandas podem ser atribuídas aos modos vibracionais de grupos aminosilanois ligadas na superfície dos nanotubos de titanato (PLODINEC *et al.*, 2014).

Também é importante notar no espectro vibracional da amostra dos NaTiNT-NH₂ (na inserção da Figura 5.4), modos de grupo funcionais característico da molécula (-NH₂, -CH₂- e -CH₃), observa modos em torno de 1132-1153, 1193-1234, 1289-1332 e 1442-1464, 2916, 2894, e 2817 cm⁻¹ relacionadas às vibrações de -CH₂. Um modo vibracional na região observada em 1412 cm⁻¹ referente a deformação assimétrica de CH₃. O espectro Raman do NaTiNT-NH₂ mostra um ombro em 950 cm⁻¹ de NH₂, um modo de deformação dos grupos amino que aparece como uma banda Raman fraca a 1620 cm⁻¹. Além de bandas características para os modos de alongamento NH₂ observados na faixa de 3385-3328 cm⁻¹ e bandas na faixa de 2970 e 2909 cm⁻¹ que são atribuídos aos modos de estiramento C-H de grupos CH₃., indicando uma reação incompleta de grupos metoxi do APTMS (PLODINEC *et al.*, 2014), conforme foi observado no estudo de análise elementar.

Figura 5.4 – Os espectros Raman de NaTiNT e NaTiNT-NH₂ exibem características vibracionais típicas de nanotubos de titanato e em NaTiNT-NH₂, mostram várias bandas na faixa espectral de 1000-3500 cm⁻¹, que são características para vibrações de grupos aminosilanos ligados na superfície dos nanotubos de titanato; inserção mostrando o zoom dos espectros na região de 1000-3500 cm⁻¹ para facilitar a visualização das bandas relacionadas com 3-aminopropiltrimetoxissilano.



Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2020).

A Figura 5.5a mostra os espectros FTIR dos materiais (NaTiNT e NaTiNT-NH₂), pode-se observar no espectro do NaTiNT a banda em 2600-3700 cm⁻¹ referente a grupos O-H e a banda em 1643 cm⁻¹ pode ser atribuída a vibrações de flexão O-H das moléculas de água. Nota-se também uma banda próximo de 893 cm⁻¹, que corresponde a ligações de Ti-O (*nonbridging oxygen bonds*) envolvendo modos de estiramento, as quais são um tipo de ligação terminal saindo a partir das paredes dos nanotubos de titanato e que podem formar ligações com outras moléculas (PAVIA *et al.*, 2014; PONTÓN *et al.*, 2014).

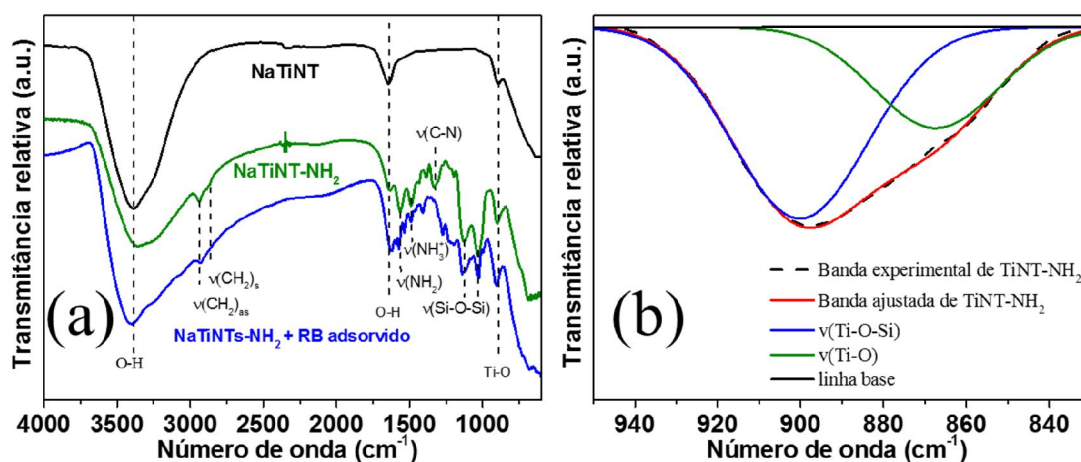
Após a funcionalização dos NaTiNT com moléculas de APTMS, percebe-se mudanças significativas que evidenciam a funcionalização proposta para obter NaTiNT-NH₂. Assim, além do alongamento da banda referente a grupos O-H, é possível observar bandas na faixa de 1290–1400 cm⁻¹, atribuídas aos modos de vibração CH₂ do fragmento 3-aminopropil. Outros modos de alongamento CH_x estão presentes entre 2850-2990 cm⁻¹. Mais especificamente, os modos de estiramento assimétrico e simétrico CH₂ são observados a 2932 e 2864 cm⁻¹, respectivamente, confirmando a presença da cadeia propílica da molécula APTMS. Também está presente os modos CH₃ assimétrico, em 1444 e 2991 cm⁻¹ e estiramento vibracional de CH₃ em 1391 cm⁻¹. A observação do modo CH₃ ratifica que alguns grupos metoxi não foram completamente hidrolisados, consequentemente, que as moléculas APTMS não estão totalmente ligadas com a superfície dos NaTiNT ou com uma molécula APTMS vizinha (polimerização horizontal), corroborando com os resultados do estudo de análise elementar e Raman (PLODINEC *et al.*, 2014).

A banda em 1570 cm⁻¹, correspondente à vibração de deformação -NH₂ confirmando a presença do grupo terminal amina da molécula de APTMS. A vibração de estiramento de -NH- correspondente a 3500 cm⁻¹ é mais difícil de observar devido está sobreposto com a banda de estiramento O-H. A banda centrada em 1126 cm⁻¹ é característica da rede Si-O-Si, enquanto a banda a 1032 cm⁻¹ corresponde às vibrações das cadeias Si-O-Si lineares mais curtas, indicando a reação de condensação entre grupos silanóis. A aparência de bandas de amina, metileno e siloxano no espectro FTIR de NaTiNT-NH₂ indica claramente o enxerto das moléculas de silanóis na superfície dos nanotubos de titanato (PAVIA *et al.*, 2014; PLODINEC *et al.*, 2014).

Uma faixa (Figura 5.5b) de interesse particular para este estudo está relacionada à ligação química covalente de APTMS à superfície dos NaTiNT através das ligações Ti-

O-Si. A funcionalização de NaTiNT com agentes de acoplamento de silano indica que essa ligação foi identificada como uma faixa pequena em torno de $860\text{-}940\text{ cm}^{-1}$, uma vez que, o espectro FTIR da amostra funcionalizada mostra um pequeno ombro deslocado para um número de onda maior de 892 cm^{-1} (Ti-O) para 898 cm^{-1} (Ti-O-Si), assim, ocorreu absorção de uma maior energia indicando que ocorreu a formação da ligação covalente, além disso, é uma faixa assimétrica o que sugere a sobreposição de duas absorções diferentes. As posições e formas dessas duas bandas foram obtidas após o procedimento de ajuste de perfil no PeakFit com duas funções gaussianas. Essas duas bandas podem ser correlacionadas como ligações Ti-O e Ti-O-Si, descrevendo a presença de estrutura funcionalizada, bem como a retenção da vibração de Ti-O (*non-bridging*) de TiNT como sintetizado.

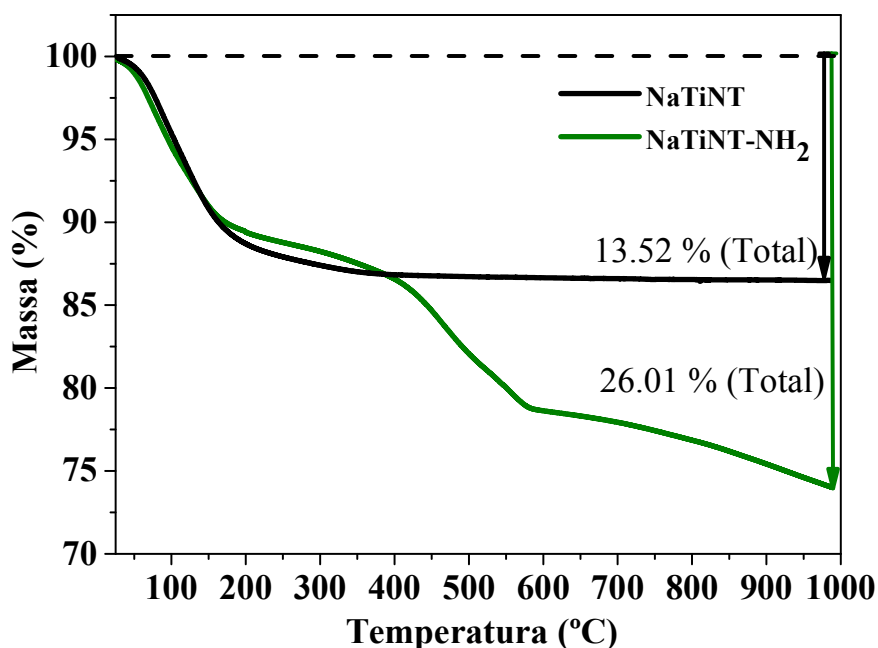
Figura 5.5 – (a) Espectros FTIR de NaTiNT, NaTiNT-NH₂ e após adsorção (NaTiNT-NH₂ + RB adsorvido), nos espectros de NaTiNT-NH₂ e NaTiNT-NH₂ + RB adsorvido mostram bandas de molécula de APTMS que não estão presente em NaTiNT, os espectros mostram uma banda a 893 cm⁻¹ para ligações Ti-O (*non-bridging oxygen bonds*), a amostra de NaTiNT-NH₂ + RB adsorvida, apresentou alongamento na banda próximo a 3500 cm⁻¹ relacionado aos grupos amina responsáveis pela interação com o corante. (b) deconvolução na faixa de 860-940 cm⁻¹, que mostra ligação química covalente de 3-aminopropiltrimetoxissilano à superfície dos nanotubos de titanato de Ti-O-Si.



Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2020).

Os resultados de análise térmica, Figura 5.6, revelaram que a perda de massa total em NaTiNT como sintetizado (13,52%) é menor que em NaTiNT-NH₂ (26,01%) resultando em uma diferença de 12,49% em perda de massa dentro da faixa de temperatura investigada. A partir de aproximadamente 400 °C ocorre uma maior perda de massa na amostra de NaTiNT-NH₂. Este comportamento pode ser atribuído à dificuldade de decomposição dos silanos fortemente ligado à superfície de NaTiNT-NH₂, sendo a energia térmica que provoca a ruptura da ligação Si-C a 200-650 °C (consequentemente, a perda do grupo aminopropil de APTMS), conforme relatado em estudos similares (ABBOUD *et al.*, 1997; PONTÓN *et al.*, 2014).

Figura 5.6 – As curvas TGA de NaTiNT e NaTiNT-NH₂ revelaram uma diferença na perda de massa de NaTiNT-NH₂ em relação aos NaTiNT.



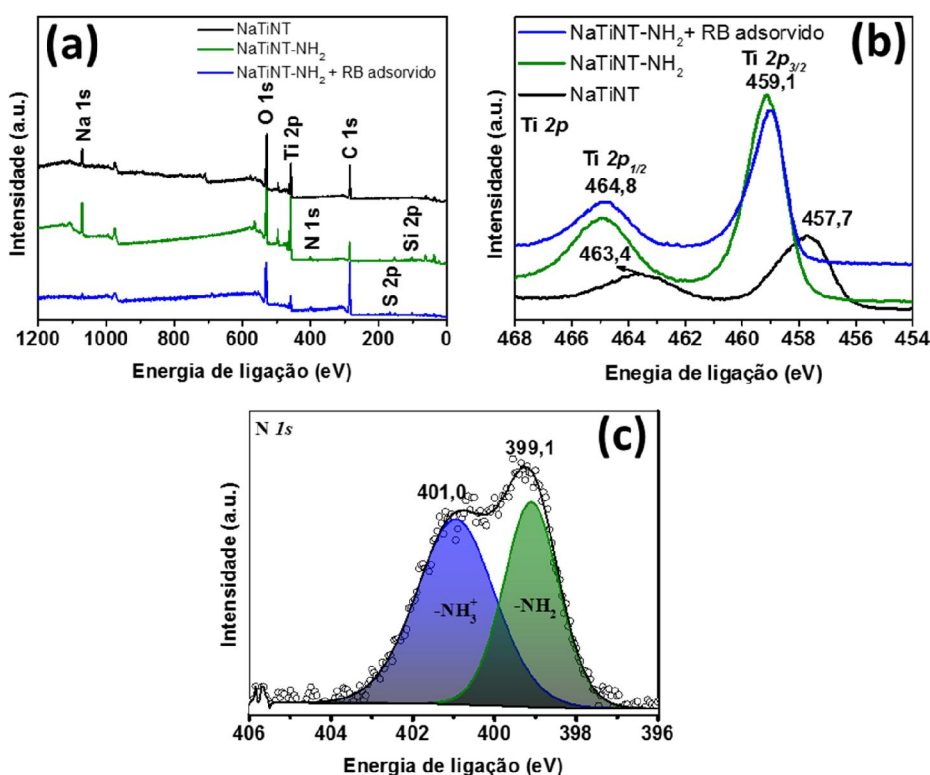
Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2020).

A estrutura eletrônica dos NaTiNT, NaTiNT-NH₂ e NaTiNT-NH₂ + RB adsorvido foi estudada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Para os espectros XPS mostrados na Figura 5.7, os picos atribuídos aos elétrons Ti, O e Na foram identificados para todas as amostras (Figura 5.7a). O pico de carbono nos NaTiNT pode se originar de grupos ou moléculas orgânicas absorvidas. Os resultados do XPS confirmaram que as moléculas de APTMS foram incorporadas com sucesso aos NaTiNT, sendo observados picos atribuídos aos elétrons N e Si para NaTiNT-NH₂.

Os sinais de Ti 2p são mostrados na Figura 5.7b e a linha espectral típica de duplete de Ti 2p para NaTiNT foi caracterizada por uma energia de ligação de 457,7 eV (2p_{3/2}) e 463,4 eV (2p_{1/2}), estão muito próximos dos valores relatados (KIM *et al.*, 2007; KUKOVECZ *et al.*, 2016a). Observa-se uma mudança para valores mais altos de energia de ligação para os espectros de duplete de Ti 2p de NaTiNT-NH₂ 459,1 eV (2p_{3/2}) e 464,8

eV ($2p_{1/2}$), sugerindo a formação da ligação Ti-O-Si. A Figura 5.7c mostra os espectros XPS de N $1s$ da amostra NaTiNT-NH₂. Os espectros N $1s$ exibiram dois picos em 399,1 e 401,0 eV, que foram atribuídos a -NH₂ e -NH₃⁺, respectivamente, sugerindo que NaTiNT-NH₂ pode ser um adsorvente de corante aniônico (KUKOVECZ *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2013).

Figura 5.7 – XPS de (a) NaTiNT, com sinais atribuídos aos elétrons Ti $2p$, O $1s$ e Na $1s$, NaTiNT-NH₂, além desses sinais, a presença de sinais atribuídos aos elétrons N $1s$ e Si $2p$ e NaTiNT-NH₂ + RB adsorvido que mostrou a presença de sinais atribuídos aos elétrons S $2p$ do corante RB. (b) NaTiNT, mostra a linha espectral típica de dupletto de Ti $2p$ para nanotubos de titanato, NaTiNT-NH₂ e NaTiNT-NH₂ + RB adsorvido, observa-se uma mudança em direção a valores mais altos de energia de ligação, sugerindo a formação de Ti-O-Si e (c) N $1s$ da amostra NaTiNT-NH₂ exibiram dois picos em 399.1 e 401.0 eV, que foram atribuídos a -NH₂ e -NH₃⁺, respectivamente.

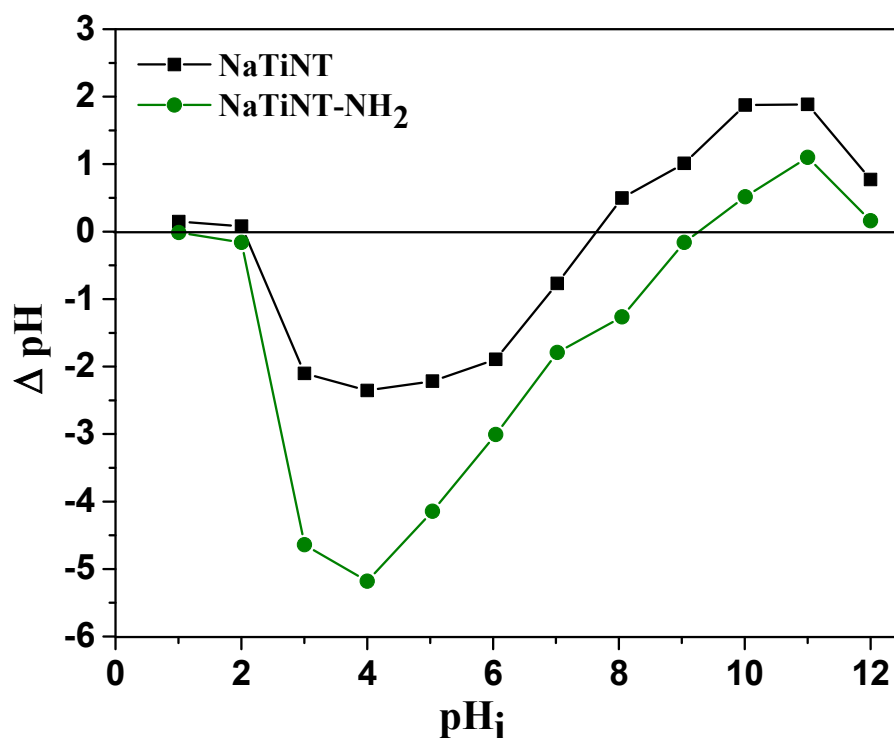


Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2020).

A Figura 5.8 mostra o gráfico do potencial de carga zero das matrizes NaTiNT e NaTiNT-NH₂, o qual mostra que a principal diferença está no ponto de carga zero, pH_{pzc} , de 7,62 (NaTiNT) e 9,31 (NaTiNT-NH₂). Este comportamento está relacionado com a

funcionalização de NaTiNT com grupos aminas, que aumenta a densidade de carga positiva devido a facilidade de protonação destes grupos, que ocorre até em torno de pH 9,0, (MALEKI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2013).

Figura 5.8 – Gráfico com os pontos de carga zero de NaTiNT e NaTiNT-NH₂.

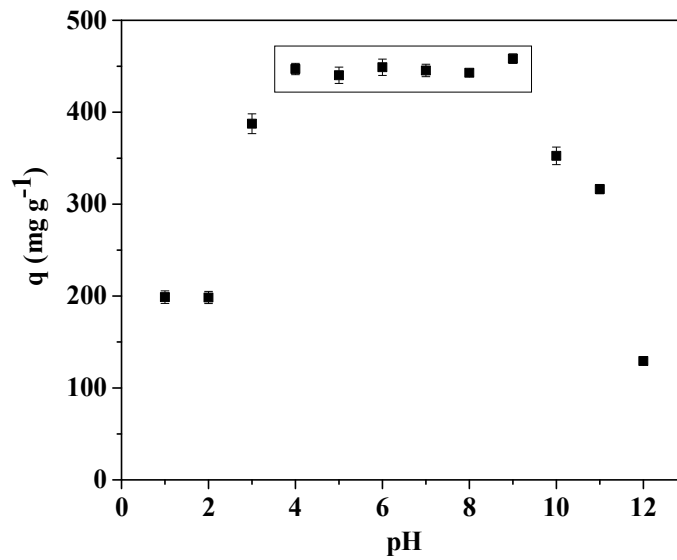


Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2020).

3.2 Comportamento de adsorção de RB em NaTiNT-NH₂

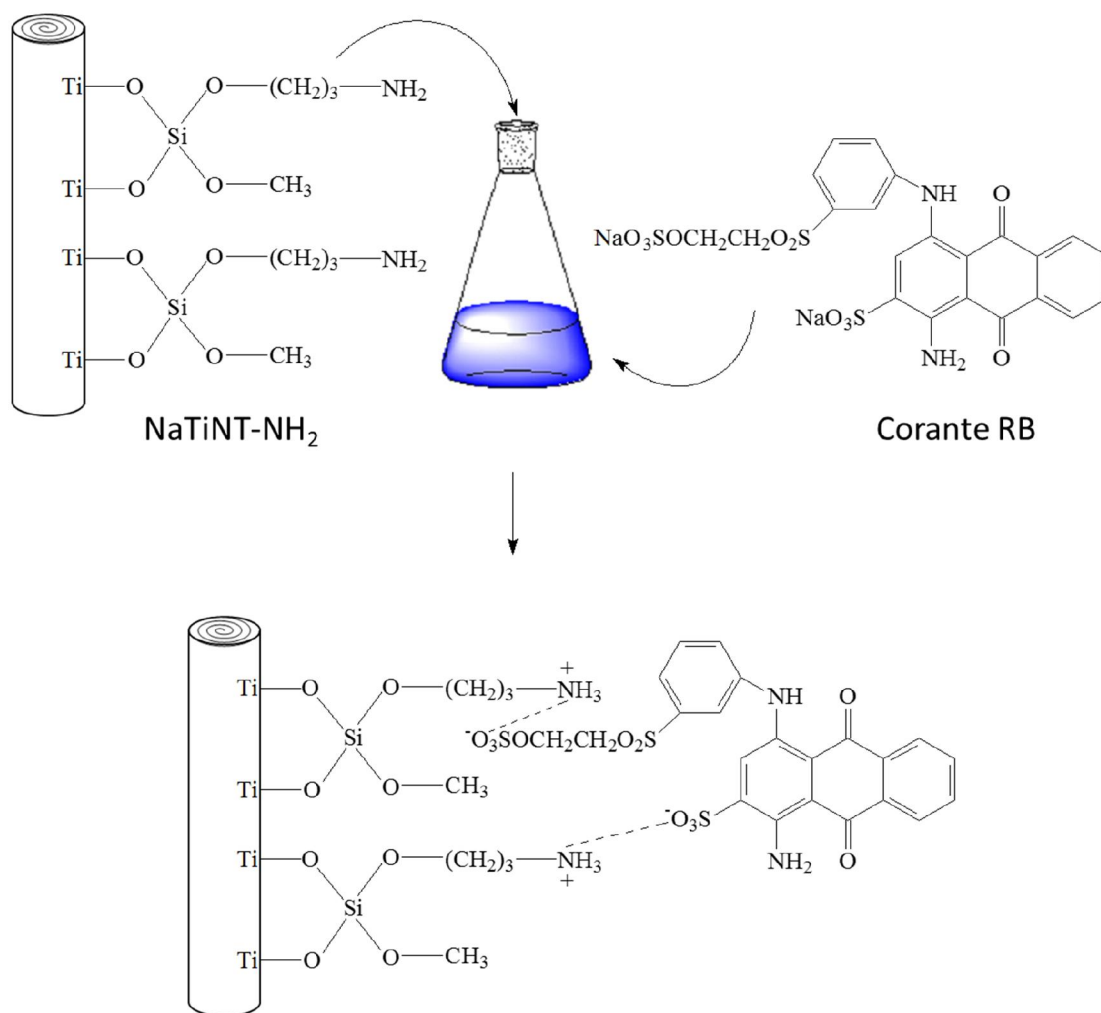
A Figura 5.9 que mostra que a maior capacidade de adsorção do corante RB utilizando a matriz NaTiNT-NH₂ foi na faixa de pH 4,0 a 9,0. Este resultado foi relevante, pois os demais parâmetros de adsorção foram avaliados em pH 6,5 (pH da solução natural do corante) que se encontra dentro da faixa de pH citada. Como em $\text{pH} = 6.5 < \text{pH}_{\text{pzc}} = 9.22$, a matriz adsorvente (NaTiNT-NH₂) retém prótons do meio, tornando-se carregado positivamente e o corante ácido carregado negativamente, o processo de adsorção pode ser favorecido por interações eletrostáticas como mostrado na Figura 5.10, não descartando a possibilidade de ocorrer no processo de adsorção ligações de hidrogênio e força de Van der Waals, conforme relatado em outros trabalhos (SILVA *et al.*, 2018b, 2018a). Evidências da adsorção do RB em NaTiNT-NH₂ foi observado por FTIR (Figura 5.5a), que mostrou alongamento na banda próximo de 3500 cm⁻¹ relacionada com grupos aminas responsáveis pela interação com o corante e por XPS, no espectro de XPS do adsorvente NaTiNT-NH₂ mostra um sinal referente a S 2p (Figura 5.7a) e no espectro de N 1s antes e depois da adsorção revelam que após adsorção os picos 399,1 e 401,0 eV, que foram atribuídos a -NH₂ e -NH₃⁺, foram deslocados para 399,85 ± 0,05 eV, 401,75 ± 0,05 eV, respectivamente (WANG *et al.*, 2018, 2013).

Figura 5.9 – O efeito do pH na adsorção de RB com o adsorvente NaTiNT-NH₂ mostra que a maior capacidade de adsorção do corante RB usando a matriz NaTiNT-NH₂ está na faixa de pH 4,0 a 9,0.



Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2020).

Figura 5.10 – Esquema do processo de adsorção de RB em NaTiTN-NH₂, no qual mostra que a matriz adsorvente com carga positiva retém o corante aniônico com carga negativa, de modo que o processo de adsorção pode ser favorecido por interações eletrostáticas.

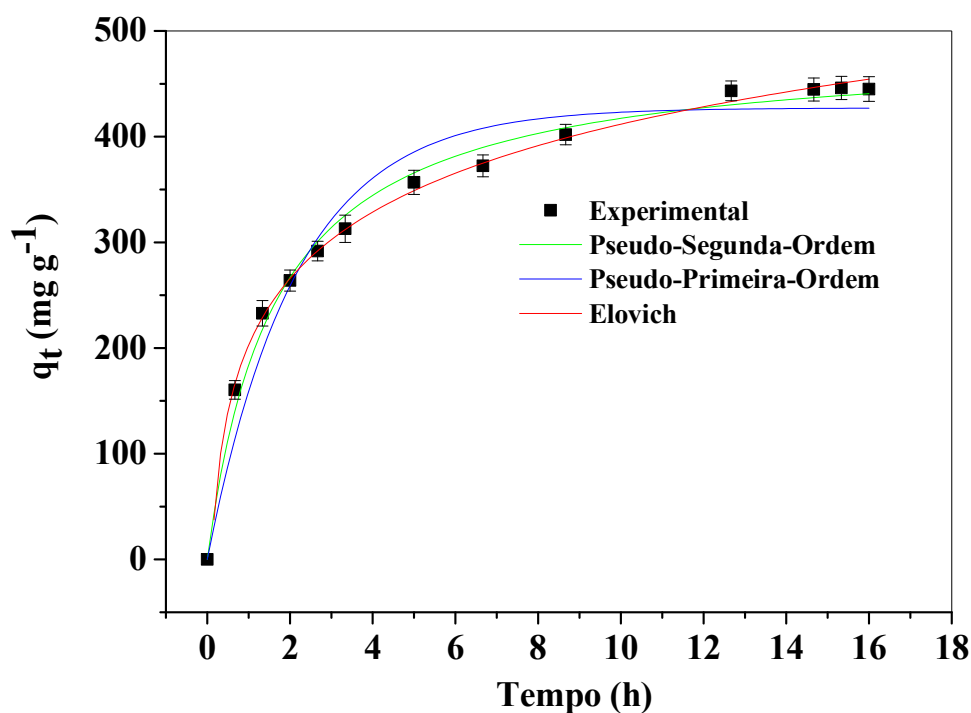


Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2020).

A partir do estudo da influência do tempo na adsorção do corante RB utilizando NaTiTN-NH₂, pode-se observar na Figura 5.11, que o tempo suficiente para que ocorra o equilíbrio de adsorção entre o adsorvente e o adsorbato foi em torno de 13 h, sendo este tempo utilizado para estudos posteriores. O resultado obtido avaliando este parâmetro de adsorção foi submetido a tratamento matemático utilizando diferentes modelos cinéticos, com o intuito de examinar a cinética e o mecanismo que determina o processo de adsorção. Assim, a Tabela 5.1 mostra que utilizando ajuste não linear, os maiores valores

do coeficiente de correlação ($R^2 \geq 0.9917$) foram obtidos através dos modelos de pseudo-segunda-ordem e Elovich, que indicam a probabilidade de ocorrer a quimissorção neste processo de adsorção, como pode ser observado em estudo similar (MALEKI *et al.*, 2017).

Figura 5.11 – Efeito do tempo de contato na adsorção de RB com NaTiNT-NH₂ e nos ajustes não lineares dos modelos cinéticos, observa-se que o tempo suficiente para o equilíbrio da adsorção entre o adsorvente e o adsorbato ocorre em torno de 13 h e mostra o melhor ajuste não linear, foram obtidos através dos modelos de pseudo-segunda-ordem e Elovich, que indicam a probabilidade de quimissorção ocorrer neste processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2020).

Tabela 5.1 – Os parâmetros cinéticos modelados para a adsorção de RB em NaTiNT-NH₂ mostram que, usando o ajuste não linear, os maiores valores do coeficiente de correlação ($R^2 \geq 0,9917$) foram obtidos através da ordem de pseudo-segunda e modelos de Elovich, que indicam a probabilidade de quimissorção ocorrer neste processo de adsorção.

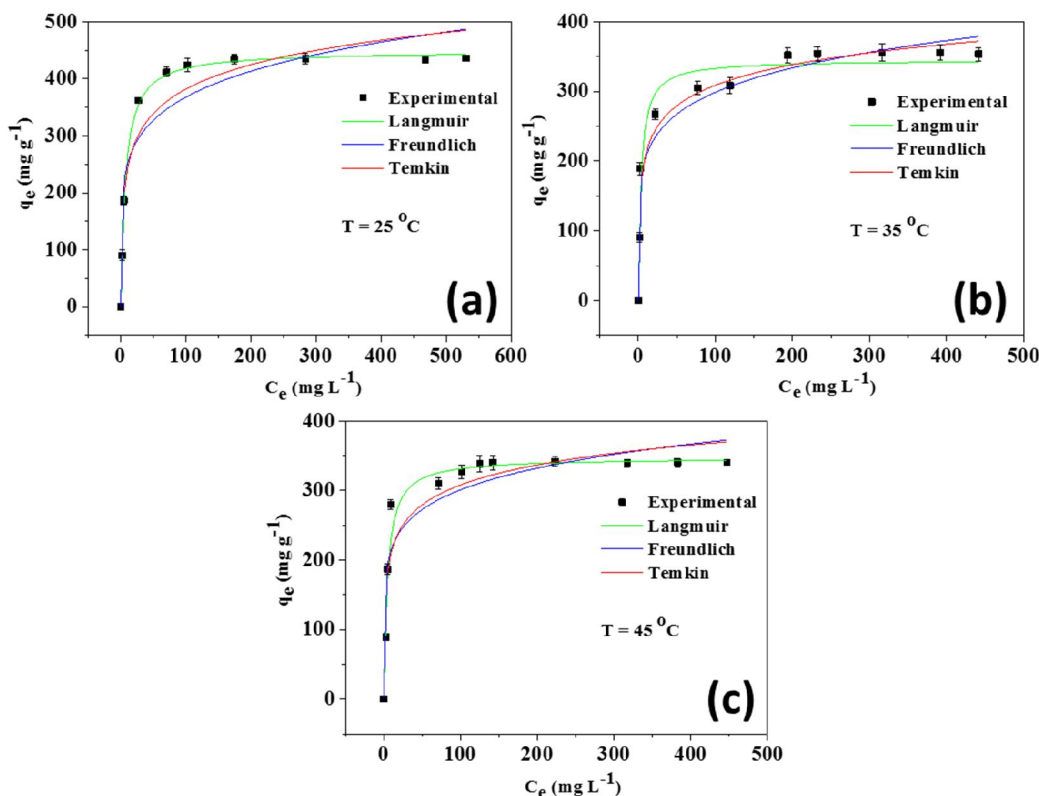
Pseudo-segunda-ordem		
k_2	$q_{e(cal)}$	R^2
(g mg ⁻¹ min ⁻¹)	(mg g ⁻¹)	
0,0013	485,8700	0,9917
Pseudo-primeira-ordem		
k_1	$q_{e(cal)}$	R^2
(min ⁻¹)	(mg g ⁻¹)	
0,4656	427,1714	0,9596
Elovich		
α	B	R^2
(mg g ⁻¹ min ⁻¹)	(g mg ⁻¹)	
848,1578	0,0110	0,9982

Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2020).

A Figura 5.12 mostra as isotermas, obtidos experimentalmente, de adsorção do corante RB utilizando NaTiNT-NH₂, realizadas nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Os dados revelam que a quantidade adsorvida do corante diminui com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura pode gerar uma competição adicional entre as moléculas de corante pelos os sítios ativos do adsorvente, e também pode ocasionar o enfraquecimento da interação responsável pelo processo de adsorção mostrada na Figura 5.10, comprometendo a remoção do corante, conforme relatado em estudos

utilizando outros materiais amino-funcionalizados para remoção de corantes aniônicos (SILVA *et al.*, 2018a; TIAN *et al.*, 2015).

Figura 5.12 – Efeito da concentração de RB no processo de adsorção em NaTiNT-NH₂ e nos ajustes não lineares de modelos isotérmicos, os dados revelam que a quantidade adsorvida de corante diminui com o aumento da temperatura.



Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2020).

A partir do ajuste não linear dos dados experimentais pelos modelos de isotermas, pode-se inferir através da Tabela 5.2, que os maiores valores do coeficiente de correlação foram obtidos utilizando o modelo de Langmuir, com exceção da isoterma a 35 °C que os dados experimentais tiveram melhor ajuste através do modelo de Temkin. Sendo o modelo de Temkin mais próximo do modelo de Langmuir, o processo de adsorção do corante RB utilizando NaTiNT-NH₂ ocorre em monocamada, com quantidade de adsorção experimental do corante em torno de 435,68 (25 °C), 355,97 (35 °C) e 340,63 (45 °C) mg g^{-1} .

Tabela 5.2 – Os parâmetros do modelo isotérmico para a adsorção de RB em NaTiNT-NH₂ mostram que os maiores valores do coeficiente de correlação foram obtidos no modelo de Langmuir, com exceção da isotérmica a 35 °C, que os dados experimentais tiveram melhor ajuste através do modelo de Temkin.

Modelo	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir			
$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	448,5456	344,9990	346,8823
K_L (L mg ⁻¹)	0,1386	0,2810	0,2136
R^2	0,9978	0,9524	0,9612
Freundlich			
n_f	5,9514	6,2613	7,0126
K_f (L g ⁻¹)	169,7049	143,2705	156,1137
R^2	0,8677	0,9401	0,8684
Temkin			
A_T (L mg ⁻¹)	4,8618	14,5600	17,1850
b_T (J mol ⁻¹)	9,2628	16,7822	20,5973
R^2	0,9272	0,9602	0,8985

Fonte: Adaptado de (Marques *et al.* 2020).

A Tabela 5.3 mostra dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, os valores de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) negativos conferem que o processo de adsorção é de natureza exotérmica e que ocorre uma diminuição na aleatoriedade sólido/solução durante o processo de adsorção, respectivamente. Já os valores negativos de ΔG indicam que o processo de adsorção é favorável e espontâneo termodinamicamente. Geralmente, o valor de ΔG entre -20 e 0 kJ mol⁻¹, indica processo de adsorção de natureza física (TIAN *et al.*, 2015). Com isso, a remoção do corante azul de remazol R pode ser influenciada por processo de adsorção física, conforme fora relatado no estudo do pH,

porém, a etapa determinante do processo de adsorção é a quimissorção, como fora discutido no estudo do tempo, resultados similares aos discutidos anteriormente podem ser observados no estudo do processo de adsorção do corante alaranjado de metila em $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{KCC-1}$ (TIAN *et al.*, 2015) e adsorção do corante eosina Y em quitosana modificada com tetraetilenopentamina-TEPA (HUANG *et al.*, 2011).

Tabela 5.3 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção de RB em NaTiNT-NH₂, mostra que os valores de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) são negativos, portanto o processo de adsorção é de natureza exotérmica e que os valores negativos de ΔG indicam que o processo de adsorção é favorável e termodinamicamente espontâneo.

Temperatura	ΔG	ΔH	ΔS
(K)	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	- 3,7018		
308	- 3,0008	- 24,5900	- 70,0948
318	- 2,2999		

Realizamos testes para avaliar a capacidade de adsorção de NaTiNT e NaTiNT-NH₂ para corantes catiônicos. Os resultados da adsorção para corante catiônico, mostraram que a capacidade de adsorção saturada calculada para o corante violeta cristal foi de 92,6 e 68,8 mg/g a 25 °C no pH da solução de corante natural para NaTiNT e NaTiNT-NH₂, respectivamente, uma redução de 25,7% na adsorção de corante violeta cristal (CV), devido principalmente a mudança da densidade de carga na superfície dos NaTiNT-NH₂, no entanto, esses resultados confirmam que os NaTiNT-NH₂ são capazes de adsorver corantes aniônicos e catiônicos em meio aquoso (MARQUES *et al.* 2020).

4. Conclusão

A reação para obter a matriz de nanotubos de titanato de sódio amino-funcionalizados (NaTiNT-NH₂) foi confirmada com as caracterizações propostas.

Através de DRX e STEM, verificou-se que a estrutura morfológica nanotubular e cristalina dos NaTiNT foram preservados após a funcionalização com APTMS, respectivamente. E por Raman, FTIR e XPS mostraram que APTMS interagiu covalentemente com a superfície dos NaTiNT.

O processo de adsorção do corante (RB) utilizando o adsorvente (NaTiNT-NH₂) sintetizado é exotérmico e favorável termodinamicamente. No estudo do tempo, os dados obtidos experimentalmente tiveram o melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda-ordem e Elovich. As isotermas de concentração obtidas em diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C) tiveram o melhor ajuste ao modelo proposto por Langmuir, com exceção da isoterma a 35 °C que os dados experimentais tiveram melhor ajuste através do modelo de Temkin, com maior capacidade de adsorção do RB em NaTiNT-NH₂ (pH 6,5 e tempo de equilíbrio em torno de 13 h) de 435,68, 355,97 e 340,63 mg g⁻¹, respectivamente.

Por conseguinte, o adsorvente NaTiNT-NH₂ pode ser utilizado como material alternativo para a remoção de corantes aniônicos e catiônico (por exemplo, o RB e CV) em solução aquosa, uma vez que, esta matriz possui boa capacidade de adsorção.

Referências

- ABBOUD, M.; TURNER, M.; DUGUET, E.; FONTANILLE, M. PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers. Part 1.—Chemical modification and characterisation of ceramic particles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1527–1532, 1997.
- CASTRO SILVA, F. DE; SILVA, M. M. F. DA; LIMA, L. C. B.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C. DA. Integrating chloroethyl phosphate with biopolymer cellulose and assessing their potential for absorbing brilliant green dye. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 4, n. 3, p. 3348–3356, 2016.
- CHATTERJEE, SUDIPTA; CHATTERJEE, SANDIPAN; CHATTERJEE, B. P.; DAS, A. R.; GUHA, A. K. Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads. **Journal of colloid and interface science**, v. 288, n. 1, p. 30–35, 2005.
- ELOVICH, S. Y.; LARINOV, O. G. Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. **Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk**, v. 2, n. 2, p. 209–216, 1962.
- ELWAKEEL, K. Z.; EL-BINDARY, A. A.; ISMAIL, A.; MORSHIDY, A. M. Sorptive removal of Remazol Brilliant Blue R from aqueous solution by diethylenetriamine functionalized magnetic macro-reticular hybrid material. **RSC Advances**, v. 6, n. 27, p. 22395–22410, 2016.
- FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für physikalische Chemie**, v. 57, n. 1, p. 385–470, 1907.
- GUSMÃO, S. B. S.; GHOSH, A.; MARQUES, T. M. F.; VIEIRA, L. H. S.; FERREIRA, O. P.; SILVA-FILHO, E. C.; LOBO, A. O.; OSAJIMA, J. A.; VIANA, B. C. Titanate-based one-dimensional nano-heterostructure: Study of hydrothermal reaction parameters for improved photocatalytic application. **Solid State Sciences**, p. 106043, 2019.
- GUSMÃO, S.; GHOSH, A.; MARQUES, T. M. F.; FERREIRA, O. P.; LOBO, A. O.; OSAJIMA, J. A. O.; LUZ-LIMA, C.; SOUSA, R. R. M.; MATOS, J. M. E.; VIANA, B. C. One-Pot Synthesis of Titanate Nanotubes Decorated with Anatase Nanoparticles Using a Microwave-Assisted Hydrothermal Reaction. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, 2019.
- HINOJOSA-REYES, M.; CAMPOSECO-SOLIS, R.; RUIZ, F. H₂Ti₃O₇ titanate nanotubes for highly effective adsorption of basic fuchsin dye for water purification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 276, p. 183–191, 2019.
- HO, Y.-S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- HUANG, X.-Y.; MAO, X.-Y.; BU, H.-T.; YU, X.-Y.; JIANG, G.-B.; ZENG, M.-H. Chemical modification of chitosan by tetraethylenepentamine and adsorption study for anionic dye removal. **Carbohydrate research**, v. 346, n. 10, p. 1232–1240, 2011.
- JIANG, R.; ZAN, R.; ZENG, J.; WEN, X. Preparation of 3D pompon-like titanate nanotube microspheres and their adsorption properties on cationic dyes. **RSC Advances**,

v. 6, n. 100, p. 97899–97906, 2016.

JUANG, L.-C.; LEE, C.-K.; WANG, C.-C.; HUNG, S.-H.; LYU, M.-D. Adsorptive removal of Acid Red 1 from aqueous solution with surfactant modified titanate nanotubes. **Environmental Engineering Science**, v. 25, n. 4, p. 519–528, 2008.

KIM, G. S.; ANSARI, S. G.; SEO, H. K.; KIM, Y. S.; SHIN, H. S. Effect of annealing temperature on structural and bonded states of titanate nanotube films. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 2, 2007.

KUKOVECZ, A.; KORDAS, K.; KISS, J.; KONYA, Z. Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires. **Surface Science Reports**, v. 71, n. 3, p. 473–546, 2016.

LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven. Vetenskapsakad. Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LEE, C.-K.; LIU, S.-S.; JUANG, L.-C.; WANG, C.-C.; LYU, M.-D.; HUNG, S.-H. Application of titanate nanotubes for dyes adsorptive removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 756–760, 2007.

LI, C.; HE, Y.; ZHOU, L.; XU, T.; HU, J.; PENG, C.; LIU, H. Fast adsorption of methylene blue, basic fuchsin, and malachite green by a novel sulfonic-grafted triptycene-based porous organic polymer. **RSC advances**, v. 8, n. 73, p. 41986–41993, 2018.

LI, Z.; YANG, Y.; JÁUREGUI-HAZA, U.; GUO, Z.; CAMPOS, L. C. The impact of humic acid on metaldehyde adsorption onto powdered activated carbon in aqueous solution. **RSC advances**, v. 9, n. 1, p. 11–22, 2019.

LIU, W.; WANG, T.; BORTHWICK, A. G. L.; WANG, Y.; YIN, X.; LI, X.; NI, J. Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ and Cr³⁺ onto titanate nanotubes: competition and effect of inorganic ions. **Science of the Total Environment**, v. 456, p. 171–180, 2013.

MA, J.; LI, F.; QIAN, T.; LIU, H.; LIU, W.; ZHAO, D. Natural organic matter resistant powder activated charcoal supported titanate nanotubes for adsorption of Pb (II). **Chemical Engineering Journal**, v. 315, p. 191–200, 2017.

MALEKI, A.; HAMESADEGHI, U.; DARAEI, H.; HAYATI, B.; NAJAFI, F.; MCKAY, G.; REZAEI, R. Amine functionalized multi-walled carbon nanotubes: single and binary systems for high capacity dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 826–835, 2017.

MBARKI, F.; KESRAOUI, A.; SEFFEN, M.; AYRAULT, P. Kinetic, thermodynamic, and adsorption behavior of cationic and anionic dyes onto corn stigmata: nonlinear and stochastic analyses. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 3, p. 95, 2018.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. A. **Introduction to spectroscopy**. [s.l.] Cengage Learning, 2014.

PLODINEC, M.; GAJOVIĆ, A.; IVEKOVIĆ, D.; TOMAŠIĆ, N.; ZIMMERMANN, B.; MACAN, J.; HARAMINA, T.; SU, D. S.; WILLINGER, M. Study of thermal stability of (3-aminopropyl)trimethoxy silane-grafted titanate nanotubes for application as nanofillers in polymers. **Nanotechnology**, v. 25, n. 43, 2014.

PONTÓN, P. I.; D'ALMEIDA, J. R. M.; MARINKOVIC, B. A.; SAVIĆ, S. M.; MANČIĆ, L.; REY, N. A.; MORGADO, E.; RIZZO, F. C. The effects of the chemical

- composition of titanate nanotubes and solvent type on 3-aminopropyltriethoxysilane grafting efficiency. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 315–322, 2014.
- QUEIROGA, L. N. F.; PEREIRA, M. B. B.; SILVA, L. S.; SILVA FILHO, E. C.; SANTOS, I. M. G.; FONSECA, M. G.; GEORGELIN, T.; JABER, M. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 478–487, 2019.
- SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1–3, p. 1–13, 2011.
- SANDOVAL, A.; HERNÁNDEZ-VENTURA, C.; KLIMOVA, T. E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. **Fuel**, v. 198, p. 22–30, 2017.
- SANTOS SILVA, L. DOS; OLIVEIRA CARVALHO, J. DE; SOUSA BEZERRA, R. D. DE; SILVA, M. DA; FERREIRA, F.; OSAJIMA, J.; SILVA FILHO, E. DA. Potential of cellulose functionalized with carboxylic acid as biosorbent for the removal of cationic dyes in aqueous solution. **Molecules**, v. 23, n. 4, p. 743, 2018.
- SILVA, L. S.; FERREIRA, F. J. L.; SILVA, M. S.; CITÓ, A. M. G. L.; MENEGUIN, A. B.; SÁBIO, R. M.; BARUD, H. S.; BEZERRA, R. D. S.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C. Potential of amino-functionalized cellulose as an alternative sorbent intended to remove anionic dyes from aqueous solutions. **International journal of biological macromolecules**, v. 116, p. 1282–1295, 2018.
- SILVA, L. S.; LIMA, L. C. B.; FERREIRA, F. J. L.; SILVA, M. S.; OSAJIMA, J. A.; BEZERRA, R. D. S.; SILVA FILHO, E. C. Sorption of the anionic reactive red RB dye in cellulose: Assessment of kinetic, thermodynamic, and equilibrium data. **Open Chemistry**, v. 13, n. 1, 2015.
- SILVA, L. S.; LIMA, L. C. B.; SILVA, F. C.; MATOS, J. M. E.; SANTOS, M. R. M. C.; JÚNIOR, L. S. S.; SOUSA, K. S.; SILVA FILHO, E. C. DA. Dye anionic sorption in aqueous solution onto a cellulose surface chemically modified with aminoethanethiol. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 89–98, 2013.
- SILVA, L. S.; SILVA, M. S.; FERREIRA, F. J. L.; LIMA, L. C. B.; BEZERRA, R. D. S.; CITÓ, A. M. G. L.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C. Effective Removal of the Remazol Yellow GR Dye Using Cellulose Functionalized by Basic Groups. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 7, p. 218, 2018.
- SUBBAIAH, M. V.; KIM, D.-S. Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 128, p. 109–117, 2016.
- SUBRAMANIAM, M. N.; GOH, P. S.; ABDULLAH, N.; LAU, W. J.; NG, B. C.; ISMAIL, A. F. Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue using high surface area titanate nanotubes (TNT) synthesized via hydrothermal method. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 19, n. 6, 2017.
- TEMKIN, M. J.; PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir isotherms. 1940.
- TIAN, Y.; LIU, Y.; SUN, Z.; LI, H.; CUI, G.; YAN, S. Fibrous porous silica microspheres decorated with Mn₃O₄ for effective removal of methyl orange from aqueous solution. **RSC Advances**, v. 5, n. 128, p. 106068–106076, 2015.

- VIANA, B. C.; FERREIRA, O. P.; FILHO, A. G. S.; HIDALGO, A. A.; FILHO, J. M.; ALVES, O. L. Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study. **Vibrational Spectroscopy**, v. 55, n. 2, p. 183–187, 2011.
- VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; MELO, J. C. P. DE; SILVA FILHO, E. C. DA; AIROLDI, C. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. **Chemical engineering journal**, v. 161, n. 1–2, p. 99–105, 2010.
- WANG, H.; ZHENG, L.; LIU, G.; ZHOU, Y. Enhanced adsorption of Ag^+ on triethanolamine modified titanate nanotubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 537, n. August 2017, p. 28–35, 2018.
- WANG, L.; LIU, W.; WANG, T.; NI, J. Highly efficient adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions by amino-functionalized titanate nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 153–163, 2013.
- MARQUES, Thalles MF et al. Amino-functionalized titanate nanotubes for highly efficient removal of anionic dye from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 512, p. 145659, 2020.

Capítulo 6

Conclusões, impactos na sociedade e considerações finais

1. Conclusões

Esta tese de doutorado contribuiu na área de nanotubos de titanato sintetizados a partir do método hidrotérmico alcalino. Foi abordado os métodos de modificações da superfície de nanotubos de titanato para diferentes aplicações em catálise, fotocatálise, produção de hidrogênio e adsorção.

O estudo explorou uma revisão de nanoestruturas de titanatos abordando as propriedades e a química de superfície dos nanotubos de titanato. Três tópicos principais foram discutidos: (i) heteroestruturas de nanotubos de titanato decorado com nanopartículas de anatase, esse conteúdo fez uma ligação com o Capítulo 3 deste trabalho, referente ao artigo publicado por Suziete Gusmão e colaboradores em 2019, na qual foi discutido a síntese de heteroestruturas de nanotubos de titanato decorado com nanopartículas de anatase pelo método hidrotérmico alcalino convencional (em duas etapas) e no micro-ondas (em uma única etapa), também foi discutido resumidamente as reações de transição de fase de titânia para titanato ou vice-versa, (ii) a funcionalização com metal/óxido metálico em nanotubos de titanato, esse conteúdo fez uma ligação com o Capítulo 4 deste trabalho, referente ao trabalho aceito para publicação de Marques e colaboradores de 2019, na qual foi discutido a síntese e decoração de nanotubos de titanato com nanopartículas metal/óxido metálico, em especial as nanopartículas de ouro, realizamos também uma breve discussão sobre a ressonância plasmônica de nanopartículas suportadas em nanotubos de titanato. (iii) a funcionalização covalente de nanotubos de titanato com silanos, esse conteúdo fez uma ligação com o Capítulo 5 deste trabalho, referente ao trabalho submetido para publicação, na qual foi discutido as reações de funcionalização covalente com silanóis em nanotubos de titanato e vários trabalhos

que apresentam nanotubos de titanato funcionalizados com agentes de acoplamento silano.

Foi realizado a síntese, caracterização e discussão da heteroestrutura de nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de anatase gerada por um método hidrotérmico assistido por micro-ondas em uma única etapa com anatase como precursora, isso não havia sido relatado anteriormente, chegamos nas seguintes conclusões:

- A caracterização morfológica e estrutural mostrou que essas nanopartículas de anatase estão ancoradas nos nanotubos de titanato com distribuição homogênea e diâmetro médio de 3,3 nm.
- Foram propostos dois mecanismos possíveis para a formação da heteroestrutura, e o mecanismo que envolve a formação de nanotubos de titanato seguido de corrosão das paredes por NaOH e recristalização de nanopartículas de anatase sobre a superfície do nanotubo foi considerado mais provável, porque a síntese mais longa produz nanopartículas maiores de anatase na superfície dos nanotubos de titanato.
- Finalmente, o TiNT@AnNP foi investigado por sua capacidade de degradar o corante aniônico azul de remazol R fotocataliticamente, e mostrou-se mais eficiente do que o precursor TiO_2 (anatase), provavelmente devido à sua maior área superficial e eficiência na separação dos pares elétron-buraco fotoinduzidos.

Foi realizado a síntese de um fotocatalisador de nanotubos de titanato decorados com ouro, no qual foi aplicado na produção de hidrogênio usando glicerol como agente de sacrifício.

- No DRX, observou-se que a estruturas cristalina e a morfologia dos nanotubos de titanato estavam intactas após a deposição das AuNP, e foram observados picos característicos de ouro.
- A espectroscopia Raman, apresentou modos vibracionais típicos de nanotubos de titanato, que não sofreram grandes alterações após a decoração com AuNP.
- As imagens de TEM exibiram uma distribuição uma homogênea das AuNP na superfície dos nanotubos de titanato com tamanho médio de 9,6 nm.
- Verificou-se pelo XPS que o ouro é estabilizado nos nanotubos de titanato parcialmente na forma de Au^+ por troca iônica e também como aglomerados de Au^0 na superfície dos nanotubos.
- A produção de hidrogênio foi elevada quando utilizou o fotocatalisador AuHTiNT, devido ao SPR, ao potencial catalítico intrínseco do ouro e suas interações com os nanotubos de titanato.

Foi realizado uma síntese de uma matriz nanotubos de titanato de sódio amino-funcionalizados que foi aplicado na adsorção de corante aniônico.

- A partir do DRX e TEM, verificou-se que a estrutura morfológica nanotubular e cristalina de NaTiNT foram preservados após a funcionalização com APTMS, respectivamente, também foi observado um aumento do diâmetro externo, indicando que o 3-aminopropiltrimetoxisilano foi enxertado na superfície externa dos nanotubos de titanato.
- Por Raman, FTIR e XPS mostraram que APTMS interagiu covalentemente com a superfície dos NaTiNT.
- Mostramos que o processo de adsorção do corante azul de remazol R utilizando o adsorvente NaTiNT-NH₂ é exotérmico e favorável termodinamicamente.

- No estudo do tempo, os dados obtidos experimentalmente tiveram o melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda-ordem e Elovich.
- As isotermas de concentração obtidas em diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C) tiveram o melhor ajuste ao modelo proposto por Langmuir, com exceção da isoterma a 35 °C que os dados experimentais tiveram melhor ajuste através do modelo de Temkin, com maior capacidade de adsorção do azul de remazol R em NaTiNT-NH₂ (pH 6.5 e tempo de equilíbrio em torno de 13 h) de 435.68, 355.97 e 340.63 mg g⁻¹, respectivamente.

2. Impactos na sociedade e considerações finais

Esta investigação profunda e fundamental sobre a modificação da superfície e aplicações, determinando métodos de síntese, reações de decoração e reações de funcionalização com moléculas orgânicas, forneceu informações significativas e uma caracterização completa, determinando a formação final da nanoestrutura de titanato para uma gama de aplicações na área ambiental. Os resultados contribuíram para a literatura neste campo através de trabalhos publicados e aumentam o entendimento geral dos nanotubos de titanato funcionalizados para aplicações ambientais.

Anexos

Research Article

One-Pot Synthesis of Titanate Nanotubes Decorated with Anatase Nanoparticles Using a Microwave-Assisted Hydrothermal Reaction

Suziete B. S. Gusmão,¹ Anupama Ghosh²,³ Thalles M. F. Marques,³ Odair P. Ferreira⁴,
Anderson O. Lobo,^{1,5} Josy A. O. Osajima,¹ Cleanio Luz-Lima,² Romulo R. M. Sousa,¹
Jose M. E. Matos,⁶ and Bartolomeu C. Viana^{1,2}

¹Interdisciplinary Laboratory of Advanced Materials, Materials Science and Engineering Graduate Program, Federal University of Piauí, Teresina, PI CEP 64049-550, Brazil

²FisMat, Department of Physics, Federal University of Piauí, Teresina, PI CEP 64049-550, Brazil

³Federal Institute of Technology, Ciência e Tecnologia do Piauí, São João do Piauí, PI 64760-000, Brazil

⁴Laboratory of Advanced Functional Materials, Department of Physics, Federal University of Ceará, Fortaleza, CE CEP 60455-900, Brazil

⁵Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA

⁶Department of Chemistry, Federal University of Piauí, Teresina, PI CEP 64049-550, Brazil

Correspondence should be addressed to Anupama Ghosh; anupama1984@gmail.com
and Bartolomeu C. Viana; bartolomeu@ufpi.edu.br

Received 27 November 2018; Accepted 20 January 2019; Published 14 March 2019

Guest Editor: Zhen Yu

Copyright © 2019 Suziete B. S. Gusmão et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

A nanoheterostructure of titanate nanotubes decorated with anatase nanoparticles (TiNT@AnNP) was synthesized for the first time by a microwave-assisted hydrothermal one-pot reaction. Characterization by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, high-resolution transmission electron microscopy, selected-area electron diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy showed highly crystalline and nanometer-sized TiNT@AnNP. The synthesized TiNT@AnNP degraded an anionic dye (Remazol blue) more efficiently under UV-visible light (380–780 nm) than a commercial anatase-TiO₂ precursor. We correlated this increased efficiency of photodegradation to the large surface area and the efficient separation of photoinduced electron-hole pairs. Finally, we propose a mechanism to highlight the influence of a microwave-assisted hydrothermal synthesis in the production of TiNT@AnNP for environmental applications.



Hydrogen production from aqueous glycerol using titanate nanotubes decorated with Au nanoparticles as photocatalysts

THALLES M.F. MARQUES¹, REINALDO N. MORAIS², FRANCISCO X. NOBRE³, JARDEL M. ROCHA⁴, ANUPAMA GHOSH⁵, THIAGO ANDRÉ S. SOARES⁴, BARTOLOMEU C. VIANA^{5,6}, GIOVANNA MACHADO⁴, JEAN CLAUDIO S. COSTA² and JOSÉ M.E. DE MATOS²

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus São João do Piauí, Travessa Sete de Setembro, s/n, Centro, São João do Piauí, Piauí, 64760-000, Brazil.

²Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Avenida Universitária, s/n, Ininga, 64049-550 Teresina, PI, Brazil

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Campus Coari, Estrada Coari Itapeua, s/n, Itamarati, 69460-000 Coaro, AM, Brazil

⁴Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Av. Prof. Luis Freire, 1, Cidade Universitária, 50740-545 Recife, PE, Brazil

⁵Departamento de Física Universidade Federal do Piauí, Avenida Universitária, Ininga, s/n, 64049-550 Teresina, PI, Brazil

⁶Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados/LIMAV, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Piauí, Avenida Universitária, Ininga, s/n, 64049-550 Teresina, PI, Brazil

Manuscript received on January 24, 2019; accepted for publication on April 11, 2019

How to cite: MARQUES TMF, MORAIS RN, NOBRE FX, ROCHA JM, GHOSH A, SOARES TAS, VIANA BC, MACHADO G, COSTA JCS AND MATOS JME. 2019. Hydrogen production from aqueous glycerol using titanate nanotubes decorated with Au nanoparticles as photocatalysts. *An Acad Bras Cienc* 91: e20190082. DOI 10.1590/0001-3765201920190082.

Abstract: Protonated titanate nanotubes (HTiNTs) were synthesized using the hydrothermal method, followed by proton exchange with acid. Gold nanoparticles decorated titanate nanotubes (AuHTiNTs) were obtained by the reduction of AuCl_4^- under vigorous stirring with an aqueous solution of HTiNTs containing 1 wt% of ascorbic acid. To investigate the surface structural chemistry of the titanate and AuHTiNTs, the following characterization methods were used: scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, Raman spectroscopy and X-ray photo-electron spectroscopy. The mean internal and external diameters for titanate nanotubes were found to be 5.46 ± 0.08 nm and 8.42 ± 0.03 nm, respectively, whereas the mean diameter of gold nanoparticles was measured to be 9.68 ± 0.03 nm. The as-synthesized AuHTiNTs was used as photocatalyst in hydrogen production from glycerol as a sacrificial agent. The enhancement in the production of hydrogen, using the heterogeneous AuHTiNTs catalysts, can be attributed to the intrinsic catalytic potential of gold as well as its interactions with titanate nanostructure.

Key words: Titanate nanotubes, Au nanoparticles, catalytic hydrogen production, glycerol.

Correspondence to: José Milton Elias de Matos
E-mail: jmematos@ufpi.edu.br
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3476-399X>
Thalles Moura Fé Marques
E-mail: marquesttt@gmail.com
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5211-5235>

Surface Science

Elsevier Editorial System(tm) for Applied

Manuscript Draft

Manuscript Number: APSUSC-D-19-16377

Title: Amino-functionalized titanate nanotubes for highly efficient removal of anionic dye from aqueous solution

Article Type: Full Length Article

Keywords: Functionalized titanate nanotubes; APTMS; Adsorption; Anionic dyes.

Corresponding Author: Mr. Thalles Marques,