



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

NANOTUBOS DE TITANATO: SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR
MICROONDAS E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Suziete Batista Soares Gusmão

Orientador: Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto

Teresina - Piauí

2017

SUZIETE BATISTA SOARES GUSMÃO

**NANOTUBOS DE TITANATO: SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR
MICROONDAS E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto

Teresina – Piauí

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco

G982n Gusmão, Suziete Batista Soares.
Nanotubos de titanato : síntese hidrotérmica assistida por
microondas e atividade fotocatalítica / Suziete Batista Soares
Gusmão. – 2017.
90 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) –
Universidade Federal do Piauí, 2017.
“Orientador: Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto”.

1. Ciência dos Materiais. 2. Nanoestrutura de titanato.
3. Hidrotérmico. 4. Microondas. I. Título.

CDD 620.112

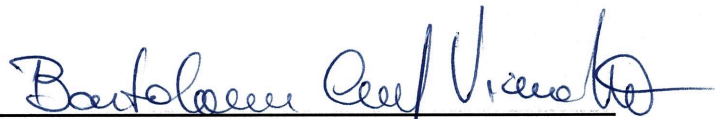
SUZIETE BATISTA SOARES GUSMÃO

**“NANOTUBOS DE TITANATO: SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR
MICROONDAS E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA”**

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 29/06/2017

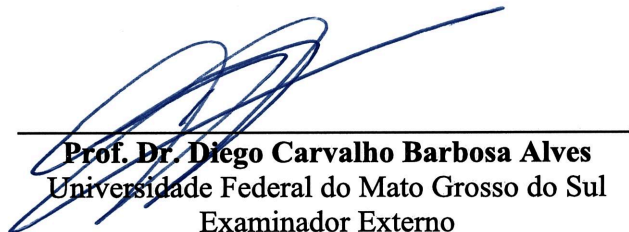
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto
Universidade Federal do Piauí
Orientador



Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho
Universidade Federal do Piauí
Examinador Interno



Prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves
Universidade Federal do Mato Grosso do Sul
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

A minha família, em especial aos meus filhos, Giovanni e Vinícius, maior presente de Deus em minha vida, meu marido, Gustavo fonte de motivação e exemplo e a minha mãe, Suzete e meu irmão, Luiz Felipe por todo amor e confiança.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida e por me conceder saúde e disposição para vim em busca de mais um sonho que hoje se torna realidade.

Ao meu marido Gustavo Gusmão, por estar sempre ao meu lado me incentivando e concedendo-me o suporte necessário, sempre com muito amor, paciência, compreensão e por me fazer acreditar que chegaria ao final desta difícil, porém gratificante etapa. Você é essencial em minha vida. Obrigada!

Aos meus príncipes Giovanni e Vinícius, por me estimular todos os dias a querer ser um exemplo de pessoa, mãe e amiga. São fonte de motivação e alegria. Obrigada filhos amados e sonhados!

À minha mãe Suzete e meu padrasto Luiz, meu irmão Luiz Felipe pelos seus conselhos, pelo amor dedicado a mim e por entender que estamos distantes em busca de conquistas e realizações profissionais. Obrigada mainha e Felipe!

A todos da minha família que de forma direta ou indireta contribuíram para minha formação como pessoa, que mesmo distante me dão força para continuar batalhando e vencendo cada obstáculo. Obrigada família Batista, Soares e Gusmão!

Ao meu orientador Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto, pela orientação e oportunidade de realização deste trabalho, contribuindo para a minha formação profissional, pela sua amizade e por sempre atender meus pedidos e necessidades. Muito obrigada!

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho e Prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves, pelo tempo e pelas valiosas colaborações e sugestões. Obrigada!

Ao Prof. Dr. Cleânio Luz Lima pelas discussões e amizade.

Aos Prof. Dr. Odair Ferreira Pastor e Prof. Dr. José Milton Elias de Matos pelas sugestões.

A Prof. Dra. Josy Anteveli Osajima pela ajuda com os resultados da atividade fotocatalítica.

A todos os meus professores da Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pelos ensinamentos.

Aos meus amigos Thalles Marques e Anupama Ghosh que me ensinaram muito, principalmente no início de meu mestrado, sei que pessoas como eles são raras nesse mundo. Sou muito grata por todo ensinamento, discussão, paciência, confiança e amizade ao longo

desta jornada, os quais certamente foram fundamentais para meu desenvolvimento pessoal e profissional. Muitíssimo obrigada!

Ao Roniel e Renato (alunos de I.C) por todo auxílio, suporte e empenho. Obrigada!

A todos os meus amigos de Pós-Graduação da UFPI que me acolheram tão calorosamente Ariane, Joyce, Fernando, Raquel, Alan, Priscila, Idglan, Wemerson e Layane. Obrigada por todos os momentos juntos, ajuda, conversas e amizade.

Aos meus amigos do FISMAT, Amanda, Girlene, Rubens, Rafael, Alexandre, Elisete, Rejane e Edynara, pela amizade e descontração.

A minha amiga/irmã de coração Naciane e família pela amizade, pelos conselhos, por sempre me apoiar e por todos os incríveis momentos de lazer em família que passamos juntas.

Enfim a todos os meus amigos de Teresina- PI, Natal-RN, Fortaleza-CE, Recife-PE e Cuiabá-MT, que peço desculpas por não citar nomes porque talvez eu possa cometer à injustiça de esquecer-me de alguém.

À UFPI, pela oportunidade e suporte durante a pós-graduação.

À UESPI, por me acolher tão bem quando preciso.

Ao FISMAT, por todo suporte para a realização desta dissertação.

Ao LIMAV, em especial Kelson e Raimundo por sempre estarem prontos e dispostos ajudar e aos técnicos Luciano e Edgar.

Ao LAMFA, pelas análises de BET.

Ao GERATEC, pelas análises de UV-Vis.

À CAPES/ FAPEPI pelo apoio financeiro.

**“A educação tem raízes amargas, mas
os seus frutos são doces”.**

(Aristóteles)

**“Mas se depender de mim
eu vou até o fim”.**

(Humberto Gessinger)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERÊNCIAS	3
CAPÍTULO 1	4
NANOESTRUTURAS DE TITANATO: SÍNTESE E APLICAÇÕES	4
RESUMO	5
ABSTRACT	6
1 INTRODUÇÃO	7
2 DIÓXIDO DE TITÂNIO – TiO₂	9
2.1 NANOESTRUTURAS DE TITANATO	10
3 MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TITANATO	14
3.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICROONDAS	16
4 APLICAÇÕES DOS NANOTUBOS DE TITANATO	19
4.1 CÉLULA SOLAR	19
4.2 BATERIAS DE LÍTIO	19
4.3 ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO	20
4.4 FOTOCATÁLISE	20
5 FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES	20
5.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)	22
5.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	23
6 CONCLUSÃO	26
7 REFERÊNCIAS	27
CAPÍTULO 2: ARTIGO ORIGINAL	37
NANOTUBOS DE TITANATO OBTIDOS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO POR MICROONDAS APLICADO NA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE REMAZOL	37
RESUMO	39
ABSTRACT	40
1 INTRODUÇÃO	41
2 PARTE EXPERIMENTAL	44

2.1 SISTEMA DE REAÇÃO HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICROONDAS.....	44
2.2 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DOS NANOTUBOS DE TITANATO	45
2.3 FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE REMAZOL	47
2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	48
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4 CONCLUSÃO	70
5 REFERÊNCIAS	72
ANEXOS	77

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1 - Estrutura cristalina do anatásio.....	9
Figura 2 - Morfologias típicas de nanoestruturas de titanato (a) nanofios/nanobastões, (b) nanotubos, (c) nanofitas e (d) nanofolhas (aberta ou em fase de enrolamento).	11
Figura 3 - Ilustra o mecanismo de formação dos nanotubos obtidos a partir (a) esfoliação das folhas, (b) enrolamento das folhas e (c) sessão transversal dos nanotubos de titanato formando nanotubos de titanato com multiparedes.	12
Figura 4 - Ilustra o aquecimento por microondas (a) reator sendo irradiado por microondas, (b) meio reacional e (c) Acoplamento da água com as microondas.	17
Figura 5 - Ilustra a estrutura molecular do corante Azul de Remazol.....	21
Figura 6 - Ilustra a geração de espécies reativas no processo fotocatalítico em um semiconductor.....	24

CAPÍTULO 2

Figura 7 - Fotografia do reator hidrotérmico assistido por microondas e seus componentes utilizados na síntese dos materiais em estudo.....	45
Figura 8 - Desenho esquemático do sistema fotocatalítico.	47
Figura 9 - Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas a diferentes temperaturas (a) 120 °C, (b) 130 °C, (c) 140 °C, (d) 150 °C e (e) 160 °C em 4 h de síntese.	52
Figura 10 - Difractogramas de raios X das amostras sintetizadas a 140 °C em diferentes tempos de síntese (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h e (d) 4 h.	53
Figura 11 - Espectros Raman referente às nanoestruturas sintetizadas em diferentes temperaturas (a) 120 °C, (b) 130 °C, (c) 140 °C, (d) 150 °C e (e) 160 °C em 4 h de síntese.	55
Figura 12 - Espectros Raman referente às nanoestruturas sintetizadas a 140 °C em diferentes tempos de reação, 1, 2, 3 e 4 h.	57
Figura 13 - Imagens de MEV para as amostras (a) NaTiNT120, (b) NaTiNT130, (c) NaTiNT140, (d) NaTiNT150 e (e) NaTiNT160 sintetizadas pelo método hidrotérmico por microondas.....	58
Figura 14 - Imagens de MEV para as amostras (a) NaTiNT1401, (b) NaTiNT1402, (c) NaTiNT1403 sintetizadas pelo método hidrotérmico por microondas.....	59
Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para TiO ₂ e para as amostras sintetizadas a 120, 130, 140, 150 e 160 °C por 4 h.....	61

Figura 16 - Distribuição do volume de poros por BJH para TiO ₂ e para as amostras sintetizadas a 120, 130, 140, 150 e 160 °C por 4 h.....	62
Figura 17 - Apresenta os espectros de absorção das amostras sintetizadas a 120 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C, 160 °C e do material de partida TiO ₂	64
Figura 18 - (a) Absorbância máxima do corante RB e (b) Porcentagem de degradação do corante na concentração 50 mg L ⁻¹ submetido a fotólise por 60 min.	66
Figura 19 - Resultados em porcentagem da degradação do corante azul de remazol com concentração de 50 mg L ⁻¹ ao longo de 60 min para os diferentes catalisador.	67
Figura 20 - Capacidade de degradação para as constantes (k) no tempo de 60 min. para as reações fotocatalíticas para os materiais sintetizados e precursor.....	68

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1 - Dados cristalográficos para as estruturas anatásio, rutilo e bruquita do TiO_2 10

Tabela 2 - Dados Estrutura cristalinas e parâmetros estruturais propostos para os NaTiNTs..... 13

CAPÍTULO 2

Tabela 3 - Reagentes utilizados nas sínteses dos materiais pelo método hidrotérmico assistido por microondas e na atividade fotocatalítica. 44

Tabela 4 - Relação das abreviaturas usadas no texto com as diferentes condições de síntese para as amostras obtidas pelo método hidrotérmico assistido por microondas. 46

Tabela 5 - Posição dos picos e planos de difração, estrutura e os valores da distância interlamelar dos NaTiNTs sintetizados em diferentes temperaturas e tratadas por 4 h. 54

Tabela 6 - Análise via EDS da razão Na/Ti para cada amostra sintetizada..... 60

Tabela 7 - Área superficial, diâmetro médio dos poros por BET e volume dos poros por BJH das amostras analisadas. 63

Tabela 8 - Valores calculados pelo método de Kubelka-Munk para a energia de *band gap* para as amostras sintetizadas e trocadas. 65

Tabela 9 - Valores da constante de velocidade de degradação para os sistemas bem como do coeficiente de regressão para a capacidade de degradação do Azul de remazol. 68

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DRX - Difração de raios X

BET- Método de Brunauer-Emmett-Teller

BJH - Método de Barret-Joyner- Halenda

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

UV/Vis - Ultravioleta/Visível

TiO₂ - Dióxido de Titânio

NaOH - Hidróxido de Sódio

NaTiNT- Nanotubos de titanato de sódio

hkl - Índices de Miller

d₍₀₂₀₎ - Distância interlamelar entre os planos (020)

nm - Nanômetro (unidade de comprimento, 1 nm = 10⁻⁹ m)

RB - Azul de Remazol, do inglês Blue Remazol

BV - Banda de valência

BC - Banda de condução

hν - Energia do fóton

POA's - Processos Oxidativos Avançados

e⁻/h⁺ - par elétron buraco

e⁻ - Elétron

h⁺ - Buraco

k - Constante de Velocidade

E_{gap} - Energia de *band gap*

RESUMO

A tecnologia baseada na ciência em escala nanométrica tem crescido nos últimos anos e vem potencializando avanços e investimentos no desenvolvimento de técnicas e materiais mais eficientes, com o intuito de aplicá-los em processos fotocatalíticos que trata-se de um processo oxidativo avançado promissor no tratamento de águas residuais. Entretanto alguns nanomateriais apresentam características que podem comprometer a eficiência do processo fotocatalítico, as quais podem ser superadas com o uso dos nanotubos de titanato (NaTiNT) devido a sua grande área superficial, mesoporosos e capacidade de troca iônica. Neste contexto, buscou-se com este trabalho sintetizar NaTiNT pelo método hidrotérmico assistido por microondas e investigar a atividade fotocatalítica dos nanotubos de titanato na degradação de um corante aniônico. No Capítulo 1 apresentaremos o artigo de revisão, onde descrevemos uma revisão sobre as diferentes fases do TiO_2 , das nanoestruturas de titanato, suas estruturas e morfologias e o uso dos nanotubos de titanato para diferentes tipos de aplicações. No Capítulo 2, o artigo original, onde serão apresentados os resultados e discussões da pesquisa realizada sobre a obtenção dos nanotubos de titanato através do método hidrotérmico assistido por microondas e da fotodegradação do azul de remazol usando TiO_2 e nanotubos de titanato.

Palavras-chave: Nanoestrutura de titanato, hidrotérmico, microondas

ABSTRACT

The science based technology at the nanoscale has been growing in recent years and has been enhancing advances and investments in the development of more efficient techniques and materials with the aim of applying them in photocatalytic processes, which is a promising advanced oxidative process in the treatment of waste water. However some nanomaterials of have characteristics that can compromise the efficiency of the photocatalytic process, which can be overcome with the use of titanate nanotubes (NaTiNT) due to its large surface area, mesoporous and ion exchange capacity. In this context, we sought to synthesize NaTiNT by the microwave assisted hydrothermal method and to investigate the photocatalytic activity of titanate nanotubes in the degradation of an anionic dye. In Chapter 1 we present the review article, where we describe a review of the different phases of TiO_2 , titanate nanostructures, their structures and morphologies and the use of titanate nanotubes for different types of applications. In Chapter 2, the original, paper will present the results and discussions of the research carried out on the production of titanate nanotubes through the microwave assisted hydrothermal method and the photodegradation of remazol blue using TiO_2 and titanate nanotubes.

Keywords: Titanate nanostructure, hydrothermal, microwave

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, materiais nanoestruturados, ou seja, materiais que possui tamanho na escala 1 a 100 nm, estão disponíveis em uma grande variedade de morfologias que incluem as nanofolhas, nanotubos, nanofitas (Morgado Jr, *et al.* 2007). Dentre esses vários materiais nanoestruturados os nanotubos de titanato em particular têm recebido grande atenção por possuírem inúmeras aplicações tecnológicas e apresentarem propriedades como, grande área superficial, capacidade de troca iônica, além de apresentarem propriedades físicas e químicas ajustáveis para importantes aplicações na área ambiental, como fotocatalise, entre outras (Morgado Jr, 2007; Bavykin, Friedrich, & Walsh, 2006).

Os nanotubos de titanato obtidos através do tratamento hidrotérmico possuem estrutura composta por paredes em multicamadas e devido a sua possibilidade de troca iônica têm sido objeto de muitos estudos com a finalidade de obter propriedades específicas e ajustáveis. Dentre as prováveis aplicações dos nanotubos destaca-se célula solares, fotocatalise e fotoluminescência (Viana, *et al.*, 2011). Atualmente as pesquisas têm se intensificado no sentido de compreender o mecanismo de reação, morfologia, exploração das propriedades físico-químicas e aplicações dessas nanoestruturas de titanato (Morgado Jr, *et al.* 2007).

Neste sentido, surge a necessidade de desenvolver novos métodos de processamento para obtenção de materiais que oferecem mais vantagens, como uma maior rapidez e menor custo, em relação ao processo convencional atualmente utilizado, a fim de melhorar as propriedades físicas e químicas desses materiais e suas morfologias finais direcionando a uma aplicação particular (Marques, *et al.* 2008).

Dentre os vários métodos de síntese que existem para modificação das nanopartículas de TiO_2 em nanoestruturas de titanato, o método hidrotérmico é o que mais se destaca. No entanto o método hidrotérmico sempre requer um tempo de reação muito longo. Por isso, surge a necessidade de empregar algumas técnicas auxiliares para sintetizar diferentes tipos nanoestruturas. O aquecimento por microondas é uma alternativa para se obter nanotubos de titanato com menor tempo. O processamento hidrotérmico por microondas é uma técnica aplicada às sínteses de baixas temperaturas e curtos tempos com altas taxas de aquecimento em relação à própria síntese hidrotérmica convencional e vêm sendo bastante utilizada nos últimos anos (Kormaneni, *et al.* 1999; Cavalcante, *et al.* 2012).

Dentre as aplicações potenciais dos nanotubos de titanato, a fotocatalise tem se destacado na degradação de poluentes orgânicos, contaminantes de solos, do ar e de águas promovendo desempenhos fotoquímicos de grande importância tecnológica ao meio ambiente (Bem, 2011). Entre os semicondutores mais citados na literatura, o TiO_2 têm sido o mais utilizado devido ao seu baixo custo, não toxicidade, alta estabilidade e alta eficiência em degradação de poluentes orgânicos descartados no meio ambiente (Schneider, *et al.* 2014).

A presente dissertação contém dois capítulos, onde o Capítulo 1 é uma revisão bibliográfica que contém as principais características das estruturas cristalinas do dióxido de titânio e das nanoestruturas de titanato em particular os nanotubos de titanato discutindo a suas morfologias e também aplicação em fotocatalise heterogênea. No Capítulo 2 encontram-se os procedimentos experimentais, as técnicas de caracterização usadas para caracterizar os nanotubos de titanato sintetizados bem como os resultados e discussões dos nanotubos de titanato, onde os mesmos apresentaram-se como materiais promissores na fotodegradação do corante Azul de Remazol (RB) quando ativados por irradiação na região do visível. Por fim, as conclusões deste trabalho são apresentadas com as perspectivas.

2 REFERÊNCIAS

- Bem, V., Neves, M. C., Nunes, M. R., Silvestre, A. J., & Monteiro, O. C. (2012). Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 232, 50-56;
- Bavykin, D. V., Friedrich, J. M., & Walsh, F. C. (2006). Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 18, 2807-2824;
- Cavalcante, L. S., Longo, V. M., Sczancoski, J. C., Almeida, M. A. P., Batista, A. A., Varela, J. A., Orlandi, M. O., Longo, E., Li, M. S. (2012). Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence on CaWO₄ crystals. *Crystal Engineering*, 14, 853-861;
- Komarneni, S., Rajha, R.K., Katsuki, H.(1999). Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide. *Materials Chemistry Physics*, 61, 50-58;
- Marques, V. S., Cavalcante, L. S., Sczancoski, J. C., Volanti, D. P., Espinosa, J. W. M., Joya, M. R., Santos, M., Pizani, P. S., Varela, J. A., Longo, E. (2008). Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO₃ powders. *Solid State Sciences*, 10, 1056-2008;
- Morgado Jr, E., Abreu, M. A. S., Moure, G. T., Marinkovic, B. A., Jardim, P.M. Araujo, A. S.(2007). Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of TiO₂-anatases with distinct crystal sizes. *Chemistry of Materials*, 19, 665–676;
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D.W. (2014). Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical Reviews*, 114, 9919–9986;
- Viana, B.C., Ferreira, O.P., Souza Filho, A.G., Hidalgo, A.A., Filho, J.M., Alves, O. L. J. (2011). Highlighting the mechanisms of the titanate nanotubes to titanate nanoribbons transformation. *Journal Nanoparticle Research*, 13, 3259-3265.

CAPÍTULO 1

NANOESTRUTURAS DE TITANATO: SÍNTESE E APLICAÇÕES

RESUMO

Nanoestruturas obtidas a partir do TiO_2 apresentam propriedades físico-químicas únicas o que os torna atrativo na aplicação em diversos campos. Nanoestruturas de titanato (baseadas em TiO_2) tem grande capacidade de aplicação em fotocatalise heterogênea, tecnologia que tem se mostrado como alternativa para o tratamento de águas residuais, possuindo alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos como o corante azul de remazol. A síntese hidrotérmica assistida por microondas para a obtenção dos nanotubos de titanato tem atraído grande atenção da comunidade científica e destaca-se dos demais métodos de síntese pela sua eficiência, menor tempo de reação e economia.

Palavras-chave: Nanoestruturas, síntese, fotocatalise.

ABSTRACT

Nanostructures obtained from TiO_2 have unique physicochemical properties, which makes them attractive in the application in several fields. Titanate nanostructures (based on TiO_2) have a great capacity of application in heterogeneous photocatalysis, a technology that has been shown as an alternative for the treatment of waste water, having high efficiency in the degradation of numerous organic compounds such as remazol blue dye. The microwave assisted hydrothermal synthesis for titanate nanotubes has attracted great attention from the scientific community and stands out from the other synthesis methods for its efficiency, lower reaction time and economy.

Keywords: Nanostructures, synthesis, photocatalysis.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o dióxido de titânio (TiO_2) é um material muito utilizado em fotocatalise devido à sua fotoreatividade, não-toxicidade, estabilidade a longo prazo, alta resistência à corrosão e grande disponibilidade (Plodinec, *et al.* 2014). Além disso, a probabilidade de recombinação de carga dentro das nanopartículas de TiO_2 aumenta com a presença de defeitos, estados de superfície e limites de grãos que atuam como locais de captura de elétrons melhorando a eficiência fotocatalítica por exemplo (Pugazhenthiran, Murugesan, & Anandan, 2013).

Durante as duas últimas décadas, a demanda por novas tecnologias têm permitido a síntese e manipulação de materiais em escala nanométrica, resultando num grande crescimento das atividades de investigação dedicadas à nanociência e nanotecnologia (Walsh, *et al.*, 2006, Moncada, 2009). A manipulação das propriedades físico-químicas dessas estruturas nanométricas pode ser significativamente diferente quando comparadas com o material *bulk*, o que pode gerar novas possibilidades de aplicações (Bavykin, Friedrich, & Walsh, 2006). Este argumento, juntamente com o potencial de aplicações tem permitido a busca por métodos de controle de tamanho, forma, estrutura cristalina e propriedades superficiais dos nanomateriais, a fim de adequá-los diferentes áreas de aplicações (Bavykin, Friedrich, & Walsh, *et al.*, 2006; Ou, & Lo, 2007; Bavykin, & Walsh, 2010).

Desde a descoberta dos nanotubos de carbonos em 1991, por Iijima, (1991) a busca por novos materiais na escala nanométrica tem despertado o interesse de diversos pesquisadores, com o intuito de ampliar seus conhecimentos sobre as sínteses desses nanomateriais e suas propriedades (Bavykin & Walsh 2010). A síntese de nanoestruturas de titanato tais como: nanofolhas, nanofitas, nanofios e nanotubos a partir do dióxido de titânio (anatásio, rutilo ou a mistura das duas fases), especialmente os nanotubos, é amplamente

difundida, devido as suas boas propriedades físico-química destas nanoestruturas usadas nos processos de fotocatalise (Lee, *et al.* 2011), armazenamento de hidrogênio (Walsh, *et al.* 2006) e dispositivos semicondutores (Bavykin, & Walsh, 2009). Devido a sua estrutura unidimensional (1D) e seu espaço entre as paredes acessível, os nanotubos de titanato podem ser modificados através de reações de troca iônica. Geralmente mudanças significativas nas suas propriedades ópticas e eletrônicas. Essas alterações podem resultar na diminuição da energia da *banda de gap*, fazendo com que os nanotubos desloquem a sua banda de absorção da região do UV para a região do visível o que pode ser um atrativo para serem usados como catalisadores na fotodegradação de compostos orgânicos utilizando a luz solar (Bem, *et al.* 2012).

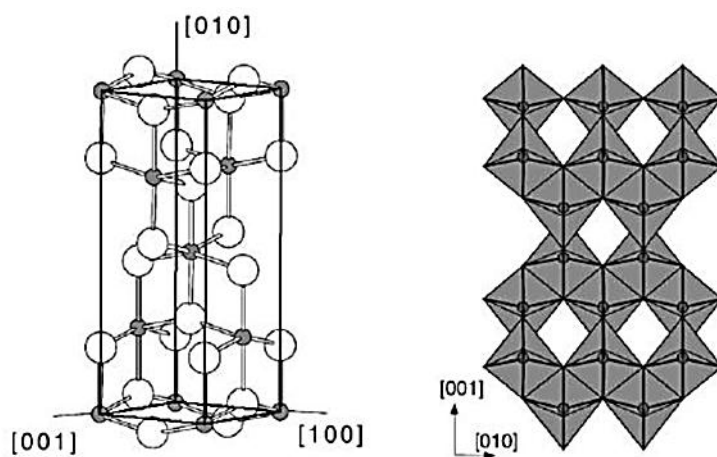
A indústria têxtil destaca-se como um dos principais poluidores ambientais devido à utilização de uma elevada quantidade de corantes, que são compostos altamente poluidores. Os corantes como o Azul de Remazol, possui cor acentuada, elevado poder carcinogênico e, quando em ambiente aquáticos, impedem a penetração de luz solar e retarda a fotossíntese (Kunz, & Peralta-Zamora, 2002). Neste sentido, com o intuito de avaliar a eficiência desses nanomateriais, vários estudos vêm sendo realizados na área de fotocatalise heterogênea, com a finalidade de degradar os compostos orgânicos descartados em efluentes líquidos.

Nesse contexto, esta revisão descreve as estruturas cristalinas do TiO_2 , as consequentes propriedades dos nanotubos de titanato, estrutura, morfologia, o método de síntese utilizado na preparação dos nanotubos de titanato, os fatores durante a reação hidrotérmica que podem afetar a formação de nanotubos, bem como suas propriedades fotocatalíticas são revisadas.

2 DIÓXIDO DE TITÂNIO – TiO₂

O TiO₂ é um óxido semiconductor que vêm sendo bastante utilizado (Manfroi, *et al.* 2014; Viana, *et al.* 2009; Morgado Jr, *et al.* 2007) por apresentar propriedades físicas e químicas interessantes como: baixa toxicidade, fotosensibilidade, resistência a corrosão, boa fotoestabilidade, entre outros. Estruturalmente os cristais são formados por uma estrutura básica octaédrica (TiO₆) conectadas entre si, que consiste de um átomo titânio envolvido por seis de átomos de oxigênio. Pode-se apresentar sob a forma de três diferentes fases cristalinas: anatásio e rutilo que possuem uma estrutura tetragonal e a bruquita com estrutura ortorrômbica (Morgado, 2007; Diebold, 2003). A Figura 1 ilustra a estrutura do TiO₂ na fase anatásio utilizada ao longo deste trabalho.

Figura 1 - Estrutura cristalina do anatásio



Fonte: Diebold (2003).

A fase rutilo é a fase termodinamicamente mais estável do TiO₂ enquanto que anatásio e a bruquita são metaestáveis em qualquer temperatura (Morgado, 2007; Moellmann, *et al.* 2012). O TiO₂ é um semiconductor com uma larga banda de *gap*, 3,2 eV para anatásio e 3,0 eV para rutilo (Roy, *et al.* 2011). Em geral os sistemas envolvendo reações fotocatalíticas por

TiO₂ utilizam a fase anatásio, que é mais estável na escala manométrica, e apresenta maior atividade do que a fase rutilo (Viana, *et al.* 2009).

Outras características relevantes do dióxido de titânio e as propriedades estruturais das três fases cristalinas mais conhecidas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados cristalográficos para as estruturas anatásio, rutilo e bruquita do TiO₂.

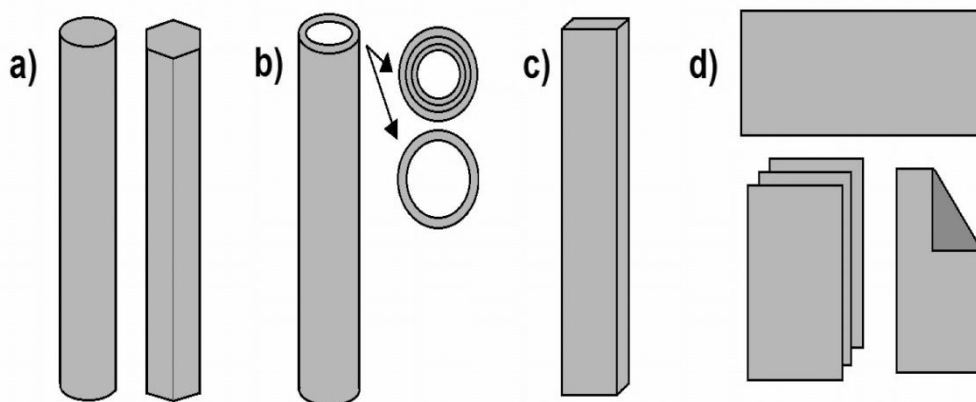
Propriedades	Anatásio	Rutilo	Bruquita
Simetria	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
Parâmetros de rede (nm)	a=b=3,784; c=9,515	a=b=4,5936; c=2,9587	a=9,184; b=5,447 c=5,154
Grupo espacial	I4 ₁ /amd	P4 ₂ /mnm	Pbca
Molécula / TiO₂(Célula)	2	4	4
Volume/Molécula (Å³)	34,061	31,216	32,172
Densidade (g/cm³)	3,79	4,13	3,99

Fonte: Adaptado de Gupta & Tripathi (2011).

2.1 NANOESTRUTURAS DE TITANATO

Nanomateriais com tamanho e forma controláveis têm estado em foco tanto da indústria quanto dos pesquisadores devido as suas potenciais utilizações em armazenamento de energia, sensores gás, fotocatalise e células fotovoltaicas (Bavykin, *et al.* 2010). As nanoestruturas de titanato, alongados, incluindo nanofolhas, nanoesferas, nanofitas, nanotubos e nanobastões/nanofios (Figura 2) são exemplos de nanomateriais que vêm sendo estudados intensamente em diferentes áreas (Morgado, 2007; Manfroi, *et al.* 2014; Bavykin & Walsh, *et al.* 2010; Bem, *et al.* 2012). Os nanotubos de titanato são relatados uma mobilidade na energia de *banda gap* de 3,1 - 3,7 eV (Bavykin, *et al.* 2005; Wang, *et al.* 2002).

Figura 2 - Morfologias típicas de nanoestruturas de titanato (a) nanofios/nanobastões, (b) nanotubos, (c) nanofitas e (d) nanofolhas (aberta ou em fase de enrolamento).



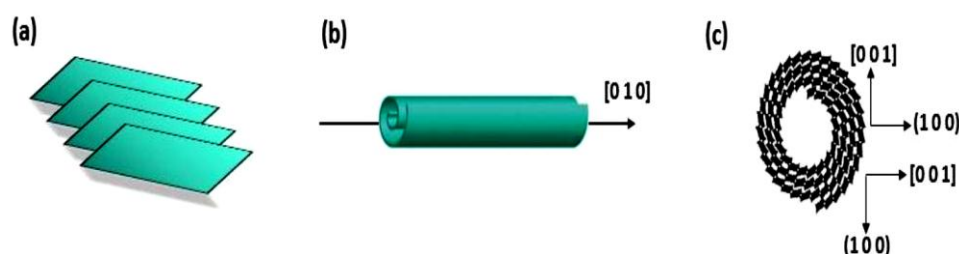
Fonte: Adaptado de Morgado (2007).

Na última década, pesquisas com nanotubos de titanato de sódio (NaTiNT), enfatizando principalmente o controle da morfologia, mecanismo de reação, exploração das propriedades físico-químicas e aplicações têm sido bastante explorada. Os nanotubos de titanato vêm sendo desenvolvidos pelo tratamento hidrotérmico alcalino (Li, *et al.* 2012) e, apresentam uma boa capacidade de troca iônica (Sun & Li, 2003) que combinada com uma morfologia mesoporosa aberta (Bavykin, *et al.* 2004) proporciona uma superfície acessível, que pode ser usada em aplicações químicas controladas e armazenamento de hidrogênio. (Walsh, *et al.* 2006). Devido à sua grande área superficial, porosidade, morfologia e cristalinidade, tais materiais têm demonstrado eficiência considerável devido as suas novas propriedades em aplicações catalíticas, células de combustível e células solares (Kochkar, *et al.* 2009).

Os titanatos com nanoestruturas unidimensionais produzidos pelo tratamento hidrotérmico alcalino possuem uma cavidade oca com características de parede simples ou multicamadas, morfologia tubular. A sua composição molecular pode ser descrita como $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$), onde x pode variar de 0 a 2, dependendo das condições de lavagem e n representa

a quantidade de água estrutural existente na amostra. Essa estrutura é formada por unidades de $\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$, onde os octaedros adjacentes estão ligados pelas arestas formando as camadas em forma de zigue-zague. Na literatura a distância média entre as camadas é aproximadamente 0,8 nm (Bavykin, Frieddrich, & Walsh, 2006; Ferreira, *et al.* 2006). A Figura 3 apresenta o mecanismo de formação de nanotubos de titanato proposto por (Bem, *et al.* 2012).

Figura 3 - Ilustra o mecanismo de formação dos nanotubos obtidos a partir (a) esfoliação das folhas, (b) enrolamento das folhas e (c) sessão transversal dos nanotubos de titanato formando nanotubos de titanato com multiparedes.



Fonte: Bem et al. (2012).

Alguns parâmetros como: escolha do precursor, tipo de íon intercalado nas paredes dos nanotubos, temperatura de reação, concentração alcalina e tempo de reação são parâmetros chaves para controlar a morfologia desejada (Viana, 2006; Ferreira, *et al.* 2006). A estrutura cristalina dos nanotubos de titanato, mecanismo de formação e sua composição ainda são debatidos na literatura. Algumas das estruturas químicas sugeridas para os nanotubos de titanato podem ser observada na Tabela 2.

No entanto, é relatado na literatura que a estrutura das paredes dos nanotubos e das nanofitas de titanato depende do tempo de reação, da temperatura, bem como da concentração de NaOH. Kochkar et al. (2009) apresentaram os resultados das investigações sobre o efeito de diferentes condições de preparação na estrutura de TiNTs. Eles relataram que esses parâmetros de síntese poderiam influenciar na obtenção de diferentes estruturas, tais como: TiO_2 - anatásio, bititanatos ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e trititanatos ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) (Kochkar, *et al.*, 2009).

Outros pesquisadores apresentaram trabalhos com o intuito de identificar a estrutura dos nanotubos de titanato como, por exemplo: Sun e Li (2003) e Chein, et al. (2012), que reportaram nanotubos de titanato com perfil de DRX muito similar para uma estrutura de trititanato $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Já Ma et al. (2005) propuseram que as estruturas do titanato são do tipo lepidocrocita ($\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$). Nakahira et al. (2004), propuseram que os nanotubos sintetizados pela síntese proposta por Kasuga et al (1999), consistiam de tetratitanato protonado ($\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Tabela 2 - Dados Estrutura cristalinas e parâmetros estruturais propostos para os NaTiNTs

Fase Cristalográfica	Simetria	Distância interlamelar (nm)	Referências
Trititanato $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Monoclínica	0, 838	(Marques, <i>et al.</i> , 2015, Ferreira, <i>et al.</i> , 2006)
Trititanato protonado $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Monoclínica	0, 787	(Yuan & Su, 2004, Wang, <i>et al.</i> , 2002)
Tetratitanato $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Monoclínica	0, 905	(Izawa, <i>et al.</i> , 1982 Nakahira, <i>et al.</i> , 2004)
Hexatrititanato $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_7$	Monoclínica	0, 747	(Anderson, <i>et al.</i> , 1962 Viana, <i>et al.</i> , 2006)
Titanato protonado de lepidocrocita $\text{H}_{0,7}\text{Ti}_{1,825}\text{O}_{4} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ortorrômbica	0, 940	(Sasaki, <i>et al.</i> , 1995 Mao & Wong, 2006)

Fonte: Adaptado de Morgado Jr (2007).

Os principais parâmetros que definem a cinética e as propriedades dos produtos resultantes da síntese são o pH inicial e final, a temperatura, a pressão e a duração da síntese

(Bouazza, *et al.* 2009). Outros fatores que podem influenciar a formação de nanotubos de titanato são as fases cristalinas, tamanhos de partículas dos materiais de partida, tipos e concentrações da solução alcalina bem como a temperatura de reação (Nishijima, *et al.* 2008; Bavykin, *et al.* 2005).

3 MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TITANATO

A primeira preparação de nanotubos à base de TiO_2 , foi relatada em 1996, por Hoyer e seus colaboradores, utilizando a técnica de replicação polimérica, que consistia na polimerização de metacrilato de metilo sobre alumina nanoporosa obtida por um processo anódico. A deposição de titânia ocorreu no molde polimérico que foi retirado após a síntese por tratamento químico. Os nanotubos formados tinham diâmetros de poro controlados pelo tamanho do molde que variava de 70 - 100 nm de diâmetro interno (Hoyer, 1996; Bavykin, *et al.* 2005).

O uso de nanotubos preparados por deposição anódica foi posteriormente, estudado por Imai *et al.* (1999) e Michailowski *et al.* (2001). No entanto, embora esta técnica de utilização de moldes pequenos fosse eficaz para a formação de óxido de titânio, não era rentável porque os materiais de partida eram sofisticados e não reutilizáveis uma vez que eram destruídos pela química da reação. Uma técnica baseada na anodização de chapas de titânio em solução de ácido fluorídrico foi utilizada em 2003 por Varghese e seus colaboradores com a deposição de titânia na superfície do eletrodo, levando à formação de uma película contínua por conversão de uma mistura de titânia amorfa das fases anatásio e rutilo após o tratamento térmico. Os nanotubos apresentaram diâmetro interno de 20 - 90 nm e comprimentos de 200 - 500 nm (Wang, *et al.* 2002). Subsequentemente, em 2004 Shin *et al.* (2004) descreveram a síntese da técnica de deposição de nanotubos de TiO_2 com base na fase gasosa, que consistiu na deposição de película de isopropóxido de titânio sobre uma

membrana de policarbonato (molde) que foi removida após a síntese por tratamento em clorofórmio. Os nanotubos formados não tinham diâmetro homogêneo, variavam de 30 - 200 nm.

Já em 1998, a primeira preparação de nanotubos sem o uso de moldes foi proposta por Kasuga et al. (1998) que propuseram a obtenção de nanotubos de óxido de titânio a partir do tratamento hidrotérmico de TiO_2 - SiO_2 (mistura) em solução aquosa de NaOH, em que o SiO_2 pode ser removido com tratamento químico. Desde então, a metodologia pioneira proposta por Kasuga tem sido estudada por muitos pesquisadores, a fim de compreender o mecanismo de formação e estrutura destes nanotubos.

A síntese hidrotérmica de nanotubos proposto Kasuga et al. (1998) é, sem dúvida o método mais utilizado pelos grupos de pesquisas (Ferreira, *et al.* 2006 ; Morgado Jr, *et al.* 2009; Viana, *et al.* 2011; Marques, *et al.* 2017). As vantagens e preferência por este método em relação aos demais citados anteriormente são: baixo custo, menor risco de contaminação e grande eficiência na produção dos nanotubos (Feng & Xu, 2002; Li, *et al.* 2014). É importante ressaltar que a principal desvantagem da síntese hidrotérmica é o longo tempo de reação de 20 h a 96 h, que esse método necessita para que ocorra o mecanismo de formação dos nanotubos com bom grau morfológico (Peng, *et al.* 2010; Li, *et al.* 2012; Marques, *et al.* 2015; Ferreira, *et al.*, 2006).

Nos últimos anos, as pesquisas com o método hidrotérmico alcalino têm se voltado bastante para a otimização dos diversos parâmetros reacionais, a fim de compreender seus efeitos sobre as prováveis morfologias das nanoestruturas frequentemente formadas. Assim como as possíveis transições entre determinadas formas. Incluem-se nestes parâmetros: temperatura, tempo reacional, concentração alcalina, fase do precursor e tamanho dos

crystalitos (Bavykin, *et al.* 2004; Nakahira, *et al.* 2004; Yuan & Su, 2004; Morgado Jr, *et al.* 2007).

As nanoestruturas, de modo geral, podem ser sintetizadas por outras rotas de síntese como o método sol-gel, coprecipitação, microemulsão, entre outros. Neste sentido, surge a necessidade de desenvolver novos métodos de processamento de materiais que possam oferecer mais vantagens, como maior rapidez e menor custo, em relação ao processo convencional atualmente utilizado, a fim de melhorar as propriedades físicas e químicas desses materiais para serem aplicados em novas tecnologias (Marques, *et al.* 2008). A síntese hidrotérmica assistida por microondas tem se mostrado como um método potencial para a produção de nanomateriais, principalmente pelo seu rápido processamento.

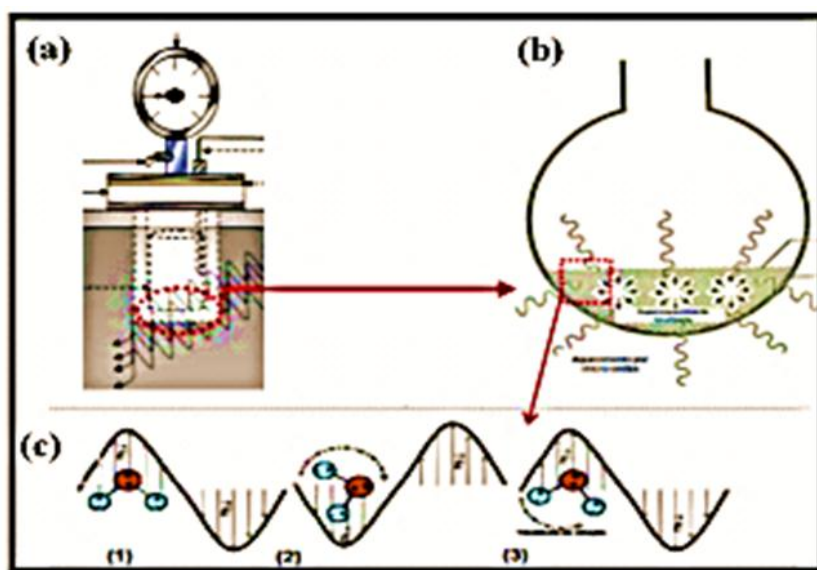
3.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICROONDAS

Desde Komarneni, *et al.* 1996, foram pioneiros na utilização do método hidrotérmico assistido por microondas para síntese de pós cerâmicos e a utilização dessa técnica tem-se intensificado, devido a esse tipo de síntese produzir materiais na escala manométrica e aumentar a purificação do precursor. O processamento utilizando irradiação por microondas é um método que têm atraído atenção da comunidade científica devido ao material produzidos, exibirem diversas vantagens em relação a outros métodos, tais como: baixas temperaturas de sínteses e curtos tempos, além disso, apresenta boa viabilidade econômica e ambiental (Yoshimura & Byrappa, 2008).

Nesse método a radiação eletromagnética atua diretamente sobre os dipolos permanentes da água, os quais oscilam e transferem energia em forma de calor para o soluto, auxiliando assim em seu processamento. Durante as sínteses (Figura 4), a interação das microondas com os reagentes envolve o rápido aquecimento por meio da transferência de

energia das microondas para o material, tanto por ressonância quanto por reflexão. A irradiação por microondas induz interação do momento de dipolo das moléculas polares com campos elétricos e magnéticos alternados, causando um aquecimento a nível molecular que leva a reações rápidas e homogêneas.

Figura 4 - Ilustra o aquecimento por microondas (a) reator sendo irradiado por microondas, (b) meio reacional e (c) Acoplamento da água com as microondas.



Fonte: Adaptado de Domingues, (2011).

As moléculas que possuem momento de dipolo elétrico tendem a se alinhar com o campo, quando o campo é aplicado. Quando esse campo é deslocado acontece uma relaxação dielétrica, ou seja, as amostras tendem a voltar para o estado anterior (menos alinhado), dissipando a energia absorvida na forma de calor. Quanto maior for o dipolo, mais intensa deve ser a orientação molecular sob a ação do campo elétrico. Quando um material possui um maior valor correspondente a sua constante dielétrica, conseqüentemente maior será a quantidade de energia que pode, a principio ser armazenada (Cheng, *et al.* 2004; Sreeja, *et al.* 2007). Desta forma, o aquecimento rápido até à temperatura de cristalização, é dado devido ao superaquecimento localizado na solução promovida pelas microondas, reduzindo assim o tempo de processamento (Abreu, *et al.* 2013; Sreeja, *et al.* 2007; Cheng, *et al.* 2004).

Estudos realizados por Suprabha et al. (2009) com TiO_2 , mostraram que eles conseguiram obter nanoestruturas de TiO_2 com morfologias de cubos, esferas e bastões a partir do método hidrotérmico assistido por microondas em diferentes pHs. As nanoestruturas de TiO_2 que apresentaram morfologia de cubos e com maior área superficial, tiveram o melhor desempenho fotocatalítico quando comparada com as outras nanoestruturas. Cui et al. 2012 prepararam nanotubos a partir do TiO_2 na fase anatásio crescidos em substratos de níquel (Ni) a partir do tratamento hidrotermal assistido por microondas em solução alcalina. Esse estudo mostrou que a morfologia e a estrutura dos cristais produzidos variam de acordo com a concentração de NaOH, o tempo de reação e a temperatura do tratamento hidrotermico. Li et al. (2011) sintetizaram nanofios a partir das partículas de TiO_2 pelo método utilizando irradiação por microondas com o tempo de 70 minutos, obtendo área superficial de $175 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Marques et al. (2008) estudaram a influencia da irradiação por microondas nas propriedades fotoluminescente do CaTiO_3 e compararam o aquecimento em microondas com aquecimento convencional, observaram que a intensidade da luminescência, deste material quando calcinado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos sobre o efeito das microondas, demonstrou ser maior do que quando calcinado em forno convencional nesta mesma temperatura por um maior tempo. Huang et al. (2011) sintetizaram a partir do citrato de titânio em solução aquosa, mesoporosos de TiO_2 em fase pura (anatásio), com cristalinidade homogênea e tamanho de cristalito variando entre 5 - 8 nm, em temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Esse processo além de diminuir o tempo de reação ainda contribuiu na formação de partículas regulares e em escala nanométricas, possibilitando melhoria nas propriedades desses materiais, o que permitiria seu uso em nanocompósitos de matrizes poliméricas.

Embora a síntese de NaTiNTs pareça ser bastante simples, os produtos obtidos em diferentes laboratórios diferem significativamente de um para outro. Devido a escolha no

material de partida como TiO_2 (anatásio, rutilo ou a mistura de ambas as fases) e outros fatores como por exemplo: as condições aplicadas nas reações.

4 APLICAÇÕES DOS NANOTUBOS DE TITANATO

A obtenção de nanoestruturas de titanato a partir do TiO_2 precursor têm sido bastante relatado na literatura pela diversidade de aplicações. Como já citado anteriormente a morfologia dos nanotubos de titanato e a estrutura mesoporosa, aliada à elevada área superficial, eficiente propriedade de troca iônica e boa condutividade protônica e eletrônica fazem dessas nanoestruturas materiais promissores em aplicações em diversas áreas (Brunatova, *et al.* 2014; Tanaka, Luesaiwong, & Hisanaga, *et al.* 1997).

4.1 CÉLULA SOLAR

O uso de nanoestruturas unidimensionais com morfologias de tubos, fitas, fios e bastões que possuem grande área superficial são capazes de melhorar o processo de adsorção e transporte eletrônicos nas camadas células solares sensibilizadas por corantes. Uma das vantagens da utilização dos nanotubos de titanato na construção de eletrodos para esse processo deve-se principalmente a sua capacidade de adsorção dos íons positivos dos corantes na superfície dos nanotubos de titanato de carga negativa, estima-se que é possível formar uma camada de corante com cerca de 1000 moléculas ao longo da superfície dos nanotubos (Bavykin & Walsh, 2010).

4.2 BATERIAS DE LÍTIO

A bateria de lítio ainda é um processo de muito estudo com o objetivo de aumentar sua taxa de carga/descarga e ciclo de vida, já foi comprovado que sua principal limitação está associada à difusão de íons de lítio no eletrodo sólido. Desta forma, busca-se por eletrodos

nanoestruturados que permitam diminuir a distância de difusão do íon lítio no corpo sólido (Morgado, *et al.* 2007). O interesse por nanotubos de titanato deve-se a sua capacidade de troca de íons e estrutura aberta, mesoporosa e com grande área superficial, que pode resultar em uma alta capacidade de carga/descarga desses eletrodos e cinética rápida (Bavykin & Walsh, 2010).

4.3 ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

Um dos grandes desafios tecnológicos é a viabilização, transporte e estocagem de hidrogênio, que possui um grande potencial em ser utilizado como fonte energética. Uma das estratégias que vêm sendo utilizado é o uso de materiais nanotubulares como os nanotubos de titanato que são materiais adsorventes com alta capacidade de acumular hidrogênio molecular e de modo reversível abrangendo um intervalo de temperaturas de -196 °C a 125 °C, o que gera torna em uma grande possibilidade de serem utilizados como célula de combustível no armazenamento de hidrogênio (Morgado, *et al.* 2007; Bavykin & Walsh 2010).

4.4 FOTOCATÁLISE

Os nanotubos de titanato são semicondutores com características morfológicas e texturais promissoras em fotocatalise heterogênea. De modo geral, a fotocatalise pode ser descrita como a aceleração de uma fotoreação na presença de um semicondutor (composto inorgânico) ativado por meio de luz solar ou artificial (Ajmal, *et al.* 2014). Mais a frente será discutida mais detalhadamente a fotocatalise heterogênea com a ativação por semicondutor.

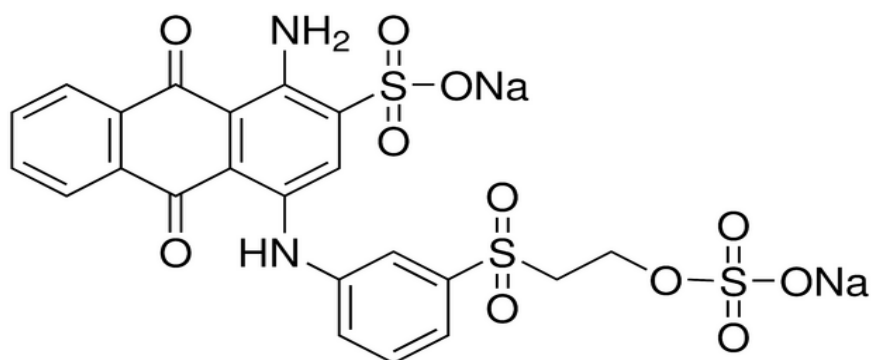
5 FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES

Os compostos orgânicos (corantes) são substâncias químicas amplamente utilizadas nas indústrias têxteis, alimentícia e de curtumes com a função de colorir e possuem um alto poder de fixação. São divididos em diversas classes dependendo de sua estrutura química ou

pelo método ao qual se ligam na fibra. (Guaratini & Zanoni, 2000, Zanoni & Carneiro, 2001). Geralmente, esses corantes sintéticos podem ser classificados como corantes aniônicos (diretos, ácidos e reativos), catiônicos (básicos) e não iônicos (dispersos) (Mishra & Tripathy, 1993).

Existem vários tipos de corantes reativos, porém os principais são formados pela combinação de cromóforos baseados em azo e antraquinona e com diferentes tipos de grupos reativos, como clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila. Corantes reativos são comumente usados em indústrias têxteis por causa de suas características favoráveis de cor brilhante, solidez à água e por técnicas de aplicação simples com baixo consumo de energia (Aksu, 2006). A remoção de corantes reativos é especialmente problemática porque eles podem passar facilmente através de sistemas de tratamento convencionais e sem muita mudança. O corante Azul de remazol (RB), também conhecido como *Reactive Blue 19*, derivado da antraquinona (Figura 5), possui peso molecular igual a 626,54 g mol⁻¹, fórmula molecular C₂₂H₁₆N₂Na₂O₁₁S₃ e apresenta absorvância máxima em 592 nm. Pode ser classificado como um corante reativo aniônico amplamente utilizado na indústria têxtil e representa uma importante classe de organopoluentes, que possui um grupo cromóforo e um grupo funcional responsável pela hidrólise e fixação do material às fibras de tecido (Mechichi, *et al.* 2006).

Figura 5 - Ilustra a estrutura molecular do corante Azul de Remazol.



Fonte: Saquib (2002).

Uma das grandes problemáticas ambiental é o descarte inadequado desses compostos em efluentes hídricos, a presença dos corantes mesmo em concentrações baixas podem ser facilmente visível, pois quando descartados em sistemas aquáticos, alteram a coloração natural dos rios, além de afetar o meio impedindo a penetração da luz solar, causando grandes problemas. Além disso, esses compostos possuem propriedades potencialmente cancerígenas, (Almeida, *et al.* 2004).

Nesse sentido, surge a necessidade de novos métodos para a degradação dessas substâncias. Têm sido estudados diversos tipos de tratamento para a descontaminação de efluentes, os quais destacam-se os processos biológicos que utilizam organismos aeróbios e anaeróbios (Hancock, *et al.* 1999), métodos físicos de decantação, filtração e osmose reversa (Gulyas, 1997) e métodos químicos de eletrocoagulação (Daneshvar, *et al.* 2007; Alinsafi, *et al.* 2005), adsorção utilizando carvão ativado (Daneshvar, *et al.* 2007) e processos oxidativos avançados, (POA) (Chia-Yun, *et al.* 2012; Hathaisamita, *et al.* 2012).

5.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

Os POA's têm atraído atenção de diversos pesquisadores por apresentarem uma série de vantagens sobre outros métodos de tratamento de efluentes com maior sustentabilidade a longo prazo. Esses processos consistem na oxidação da matéria orgânica, e também compostos inorgânicos, em solução aquosa, com o intuito de transformar potenciais poluidores em moléculas mais simples ou sua completa mineralização (Zanoni & Carneiro, 2001; Silva, *et al.* 2004; Guaratini & Zanoni, 2000; Almeida, *et al.* 2004).

Os POA's, por definição, são processos baseados na formação de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), sendo um poderoso agente oxidante. Este radical possui espécies reativas, não-seletivas e altamente oxidantes com capacidade de degradar compostos orgânicos a CO_2 e/ou ânions inorgânicos (Teixeira & Jardim, 2004, Teran, 2014). Os radicais hidroxila podem ser

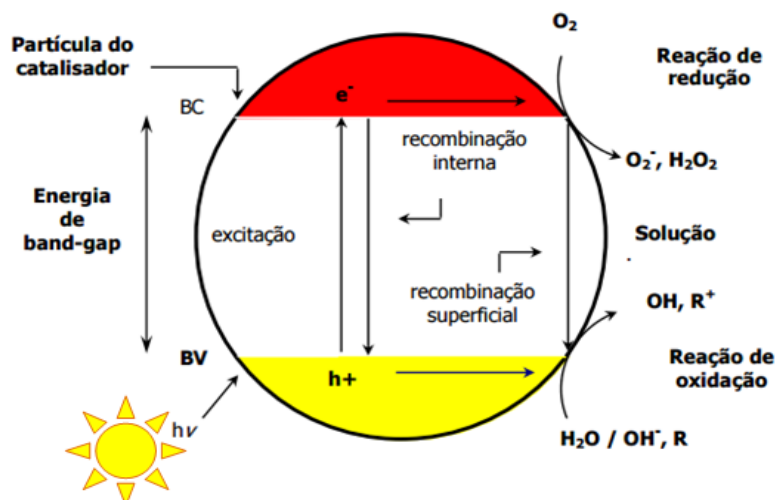
gerados a partir de reações que envolvem oxidantes fortes como o H_2O_2 e O_3 , que são capazes de aumentar sua eficiência pela combinação destes com irradiação ultravioleta (UV) e na presença de semicondutores como: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 e CdS (Teixeira & Jardim, 2004; Teran, 2014). Os POA's dividem-se em sistemas heterogêneos e homogêneos onde os radicais hidroxilas são gerados com ou sem radiação ultravioleta, dentre estes a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada na última década (Manfroi, *et al.* 2014). Embora existam muitos semicondutores utilizados na degradação de compostos orgânicos, o TiO_2 tem sido o mais atrativo e estudado nesses processos por apresentar características como: natureza não-tóxica, fotoestabilidade e estabilidade química em ampla faixa de pH (Nogueira & Jardim, 1998).

5.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Nos sistemas heterogêneos há a presença do catalisador sólido (semicondutor), que possui grande potencial para ser utilizado como (foto)catalisador devido a sua estrutura eletrônica, e não se encontra na mesma fase do efluente líquida a ser degradado. Já nos sistemas homogêneos, os catalisadores encontram-se na mesma fase que o efluente líquido a ser degradado (Teixeira & Jardim, 2004).

Conforme representado na Figura 6, quando um semicondutor absorve fótons ($h\nu$) de energia superior à energia de *band gap*, ocorre a excitação eletrônica que resulta na transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com a geração de par “elétron/lacuna” (e_{BC}^-/h_{BV}^+). Este par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador, onde poderá sofrer recombinação externa, participando de reações de oxi-redução, adsorvendo espécies como H_2O_2 , OH^- , O_2 e compostos orgânicos (Teixeira & Jardim, 2004).

Figura 6 - Ilustra a geração de espécies reativas no processo fotocatalítico em um semicondutor.



Fonte: Adaptado de Teixeira & Jardim, (2004).

De acordo com a literatura para que um catalisador apresente um bom desempenho no processo de fotocatalise deve-se levar em consideração algumas vantagens como: a escolha do catalisador, concentração, sua forma cristalina, dopagem, entre outras. Outras características importantes e que pode ser vantajosas para a escolha do catalisador é: alta área superficial, energia de *band gap*, distribuição uniforme de partículas e morfologia. O anatásio é a forma cristalina que apresenta uma das melhores propriedades fotocatalíticas encontradas para o óxido de titânio.

Recentemente a literatura menciona uma série de catalisadores que vem sendo desenvolvidos com o intuito de obter-se maior atividade no processo de degradação de corantes, dentre eles TiO_2 e suas estruturas como descrito seguir.

Guo et al. (2011) sintetizaram nanotubos pelo método hidrotérmico convencional e aplicaram na degradação dos corantes Rodamina-B e Alaranjado de metila por 1h e observaram a degradação de 98,9 % e 88,3 % dos corantes, respectivamente. Zhang et. al. (2001) utilizaram TiO_2 (degussa P25/ Fe^{3+}) como fotocatalisador para a degradação de

sulfadiazina, e verificou que a presença do Fe^{3+} melhorou a atividade fotocatalítica. Dariani et al, (2016) utilizaram TiO_2 anatásio na degradação do azul de metileno por 1 h e obtiveram 90 % de degradação. Liu et al.(2010) prepararam filmes de TiO_2 pelo método sol-gel e utilizaram na degradação de 9-AnCOOH obtendo 97 % de degradação.

Alguns pesquisadores como Folli et al. (2012) obtiveram nanopartículas de TiO_2 (anatásio) pelo método sol-gel e observaram alta área superficial, aplicaram na fotodegradação de rodamina-B obtendo bons resultados. Manfroi et al. (2015) relataram a preparação de nanotubos de titanato através do método hidrotérmico por microondas variando parâmetros de reação (tempo e temperatura) e utilizaram os materiais sintetizados na degradação do corante rodamina-B, que após 240 minutos de irradiação demonstraram 96,9 % de degradação do corante.

6 CONCLUSÃO

As nanoestruturas de titanato possuem propriedades físico-químicas distintas e tem proporcionado diversas possibilidades de aplicações. Vale ressaltar, que muitos esforços têm sido realizados para compreender o mecanismo de formação e crescimento dos nanotubos titanato, a influência dos parâmetros de síntese na estrutura final e sua composição química. Dessa forma, vários métodos de síntese (sol-gel, microemulsão, coprecipitação e hidrotérmico convencional) foram utilizados para produção de estruturas em escala nanométrica e o método hidrotérmico assistido por microondas destaca-se em relação aos demais por apresentar vantagens como menor tempo de reação no processo de obtenção dos nanotubos de titanato, taxas de aquecimento uniforme fazendo desse método um bom amigo do meio ambiente devido ao seu menor tempo de processamento e custo relativamente baixo comparado aos demais. Sendo assim, os nanotubos de titanato apresentam-se como um material promissor para aplicação fotocatalítica, por exemplo.

7 REFERÊNCIAS

- Abreu, M.F.C., Motta, F.V., Lima, R.C., Lie, M.S., Longo, E., Marques, A.P.D.A. (2014). Effect of process parameters on photophysical properties and bromine molybdate phosphors characteristics. *Ceramics International*, 40, 6719-6729;
- Almeida, E., Salin, M. R., Rosa, M. A., Duran, N. (2004). Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, 27, 818-824;
- Anderson, S. & Wadsley, A. D. (1962). The structure of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and the metal titanates. *Acta Crystallographica*, 15, 194-201;
- Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R. F., Idriss, H., Nadeem, M. A. (2014). Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO_2 based photocatalysts: a comparative overview. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4, 37003-37026;
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M. N., Leclerc, J. P., Yaacoubi, A., Benhammou, A., Nejmeddine, A. (2005). Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical Engineering and Processing*, 44, 461-470;
- Aksu, Z., Cagatay, S. S. (2006). Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems. *Separation and Purification Technology*, 48, 24-35;
- Bavykin, D. V., & Walsh, F. C. (2010). Structural and Physical Properties of Elongated TiO_2 and Titanate Nanostructures. *Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*, 50-84;
- Bavykin, D. V., & Walsh, F. C. (2009). Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 977-997;

Bavykin, D. V., Lapkin, A. A., Plucinski, P. K., Torrente-Murciano, L., Friedrich, J. M., & Walsh, F. C. (2006). Deposition of Pt, Pd, Ru and Au on the surfaces of titanate nanotubes. *Topics in Catalysis*, 39, 151-160;

Bavykin, D. V., Friedrich, J. M., & Walsh, F. C. (2006). Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructure Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, 18, 2807-2824;

Bavykin, D. V., Milson, E. V., Marken, F., Kim, D. H., Marsh, D. J., Walsh, K. H., El-Abiary, K. H., Lapkin, A. A. (2005). A novel cation-binding TiO₂ nanotube substrate for electro- and bioelectro- catalysis. *Electrochemistry Communications*. 7, 1050-1058;

Bavykin, D. V., Parmon, V. N., Lapkin A. A., Whalsh, F. C. (2004). The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *Journal Materials Chemistry*, 14, 3370-3377;

Bem, V., Neves, M. C., Nunes, M. R., Silvestre, A. J., & Monteiro, O. C. (2012). Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 232, 50-56;

Bouazza, N., Ouzzine, M., Lillo-Ródenas, M. A., Eder, D., Linares-Solano, A. (2009). TiO₂ nanotubes and CNT-TiO₂ hybrid materials for the photocatalytic oxidation of propene at low concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 377-383;

Brunatova, T., Popelkova, D., Wan, Wei., Oleynikov, P., Danis, S., Zou, X., Kuzel, R. (2014). Study os titanate nanotubes by X-ray and electron diffraction and electron microscopy. *Materials characterization*, 87, 166-171;

Chein, S.-H, Liou, Y.-C, Kuo, M.-C. (2012) Preparation and characterization of nanosized Pt/Au particles on TiO₂-nanotubes. *Synthetic Metals*, 152, 333-336;

Cheng, B. E., Samulski, E, T., (2004).Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios. *Chemichal Communications*, 12, 986-987;

Chia-Yun, C. A., Meng-Cheng, C. B., Arh-Hwang, C. (2012). Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 and Remazol Brilliant Orange 3R by mesoporous TiO₂. *Journal of Environmental Management*, 102, 125-133;

Célia Costa Domingues. Hematita: Um novo método de síntese para a indústria. Dissertação de mestrado, São Paulo, 2011;

Cui, L., Hui, K, N., Hui, K, S, Lee, S, K., Zhou, W., Wan, Z, P, Thuc, Chi-Nhanha. (2012). Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes. *Materials Letters*, 75 175-178;

Dariani, R.S., Esmaili, A., Mortezaali, A., Dehghanpour, S. (2016). Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. *Optik*, 127, 7143-7154;

Daneshvar, N. Abrer, S., Khani, A., Khani, A., Khataee, A. R. (2007). Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 47-51;

Daneshvar, N., Khataee, A. R., Ghadim, A. R., Rasoulifard, M. H. (2007). Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *Journal of Hazardous Materials*. 148, 566-572;

Diebold, U. (2003). The surface of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48, 53-229;

Edisson Morgado Junior. (2007). Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino. Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte;

Ferreira, O. P., Souza, A. G., Mendes, J., & Alves, O. L. (2006). Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, 393-402;

- Feng, S. H., Xu, R. R. (2002). New materials in hydrothermal synthesis. *Accounts Chemistry Research*, 34, 239-247;
- Folli, A., Pade, C., Hansen, T. B., Marco, T., Macphee, D. E. (2012). TiO₂ Photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. *Cement and Concrete Research*, 42, 539-548;
- Guaratini, C. C. I., & Zanoni, M. V. B. (2000). Corantes têxteis. *Química Nova*, 23,71-78;
- Gupta, S. M.; Tripathi, M. (2011). A review of TiO₂ nanoparticles. *Physical Chemistry*, 56. 1639 – 1657;
- Gulyas, H. (1997). Process for removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters. *Water Science Technology*, 36, 9-16;
- Guo, C., Xu, J., He, Y., Zhang, Y., Wang, Y. (2011). Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over one-dimensional TiO₂ catalysts under simulated solar irradiation. *Applied Surface Science*, 257, 3798 – 3803;
- Hathaisamita, K., Suthaa, W., Kamruanga, P., Pudwatb, S., Teekasap, S. (2012). Decolorization of Cationic Yellow X-G1 200% from Textile Dyes by TiO₂ Filmes-Coated Rotor. *Procedia Engineering*, 32, 800-806;
- Hancock, F. E. (1999). “Catalytic strategies for industrial water re-use” *Catalysis Today*, 53, 3-9;
- Hoyer, P. (1996). Formation of titanium dioxide nanotube array. *Langmuir*, 12, 1411–1413;
- Huang, C., Yang, Y., Doong, R. (2011). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO₂ via sol-gel process for dye-sensitized solar cells. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, 473- 480;
- Iijima, S. (1991). Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, 354, 56-58;

Imai, H., Takei, Y., Shimizu, K., Matsuda, M., Hirashima, H. (1999) Direct preparation of anatase TiO₂ nanotubes in porous alumina membranes. *Journal Materials Chemistry*, 9, 2971–2972;

Izawa, H., Kikkawa, S., Koizumi, M. (1982). Ion exchange dehydration of layered titanates. *The Journal of Physical Chemistry*, 86, 5023-5026;

Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., & Niihara, K. (1999). Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Advanced Materials*, 11, 1307-1311;

Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., Niihara, K. (1998). Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, 14, 3160 – 3163;

Kochkar, H., Turki, A., Bergaoui, L., Berhault, G., Ghorbel, A. (2009). Study of Pd(II) adsorption over titanate nanotubes of different diameters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, 27-31;

Komarneni, S., Rajha, R.K., Katsuki, H. (1999). Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide. *Materials Chemistry Physics*, 61, 50-58;

Komarneni, S., Menon, V. C., Li, Q. H., Roy, R & Ainger, F. (1996). Microwave-hydrothermal processing of BiFeO₃ and CsAl₂PO₆. *Journal of the American Ceramic Society*. 79, 1409-1415;

Kunz, A., & Peralta-Zamora, P. (2002). Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 1, 78-82;

Lee, N. H., Oh, H. J., Jung, S. C., Lee, W. J., Kim, D. H., & Kim, S. J. (2011). Photocatalytic Properties of Nanotubular-Shaped TiO₂ Powders with Anatase Phase Obtained from Titanate Nanotube Powder through Various Thermal Treatments. *International Journal of Photoenergy*, 7, 51-58;

Li, R., Chen, G., Dong, G., Suna, X. (2014). Controllable synthesis of nanostructured TiO₂ by CTAB-assisted hydrothermal route. *New Journal Chemical*, 38, 4684-4689;

Li, N., Zhang, L., Chen, Y., Fang, M., Zhang, J., Wang, H. (2012). Highly Efficient, Irreversible and Selective Ion Exchange Property of Layered Titanate Nanostructures. *Advanced Functional Materials*, 22, 835-841;

Li, L., Qin, X., Wang, G., Qi, L., Du, G., Hu, Z. (2011). Synthesis of anatase TiO₂ nanowires by modifying TiO₂ nanoparticles using the microwave heating method. *Applied surface Science*, 257, 8006-8012;

Liu, Y., Liu, R., Liu, C., Luo, S., Yang, L., Fan, S., Teng, Y., Yang, R., Cai, Q. (2010). Enhanced photocatalysis on TiO₂ nanotube arrays modified with molecularly imprinted TiO₂ thin film. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 912-918;

Ma, R., Fukuda, K., Sasaki, T., Osada, M., Bando, Y. (2005). Structural features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by Raman, X-ray absorption fine structure and electron diffraction characterizations. *Journal of physical Chemistry B*, 109, 6210-6214;

Manfroi, D. C., dos Anjos, A., Cavaleiro, A. A., Perazolli, L. A., Varela, J. A., Zaghete, M.A. (2014). Titanate nanotubes produced from microwave assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties. *Ceramics International*, 40, 14483-14491;

Marques, V.S., Cavalcante, L.S., Sczancoski, J.C., Volanti, D.P., Espinosa, J.W.M., Joya, M.R., Santos, M., Pizani, P.S., Varela, J.A., Longo, E. (2008). Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO₃ powders. *Solid State Sciences*, 10, 1056-1061;

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. (2017). Photoluminescence Enhancement of Titanate Nanotubes by Insertion of Rare Earth Ions in Their Spaces. *Journal de nanomaterials*, 1-10;

- Marques, T. M. F., Ferreira, O. P., Costa, J. A. P., Fujisawa, K., Terrones, M., Viana, B. C. (2015). Study of the growth of CeO₂ nanoparticles onto titanate nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 87, 213-220;
- Menzel, R., Peiró, A.M., Durrant, J. R., Shaffer, S. P. (2006). Impact of hydrothermal processing conditions on high aspect ratio titanate nanostructures. *Chemistry of Materials*, 18, 6059 – 6068;
- Mechichi, T., Mhiri, N., Sayadi, S. (2006). Remazol Brilliant Blue R decolourization by the laccase from *Trametes trogii*. *Chemosphere*, 64, 998-1005;
- Michailowski, A., AlMawlawi, D., Cheng, G., Moskovits, M. (2001). Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates. *Chemical physics letters*, 349, 1–5;
- Mishrag & Tripathy, M. (1993). A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. *Colourage*, 40, 35-38;
- Moncada, A. E. (2009). Nanotechnology: Obtaining of Nanoparticles and Nanocomposites and Their Use in Food and Drug Packaging. *Encyclopedia of Nanotechnology*, 1, 1321-1347;
- Morgado Jr., E., Abreu, M.A.S., Moure, G.T., Marinkovic, B.A., Jardim, P.M., Araujo, A.S. (2007). Characterization of nanostructures titanates obtained by alkali treatment of TiO₂-anatases with distinct crystal sizes. *Chemistry of Materials*, 19, 665-676;
- Moellmann, J., Ehrlich, S., Tonner, R., Grimme, S. A. (2012). DFT-D study on structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal Physics Condensed Matter*, 24, 1-8;
- Nakahira, A., Kato, W., Tamai, M., Isshiki, T., Nishio, K., & Aritani, H. (2004). Synthesis of nanotube from a layered H₂Ti₄O₉ center dot H₂O in a hydrothermal treatment using various titania sources. *Journal of Materials Science*, 39, 4239-4245;

Nishijima, K., Fujisawa, Y., Murakami, N., Tsubota, T., Ohno, T. (2008). Development of a S-doped titania nanotube (TNT) site-selectively loaded with iron (III) oxide and its photocatalytic activities. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 584-590;

Nogueira, R. F. P., Jardim, W. F. (1998). A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química nova*, 21, 69-72;

Ou, H. H., & Lo, S. L. (2007). Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Separation and Purification Technology*, 58, 179-191.

Peng, Y-P., Lo, S.-L., Ou, H.-H., Lai, S.-H.(2010). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of N-doped titanate nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 754-758;

Plodinec, M., Gajovic, A., Jakša, G., Zagar, K., Ceh, M. (2014). High-temperature hydrogenation of pure and silver-decorated titanate nanotubes to increase their solar absorbance for photocatalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 591, 147–155;

Pugazhenthiran, N., Murugesan, S., Anandan. (2013). High surface area Ag-TiO₂ nanotubes for solar/visible-light photocatalytic degradation of ceftriaxone sodium. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 541– 549;

Roy, P., Berger, S., Schmuki, P. (2011). TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Nanoscience Angewandte Chemie International*, 50, 2904-2939;

Saqib, M., & Muneer, M. (2002). Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. *Dyes and Pigments*, 53, 237-249;

Sasaki, T., Watanabe, M., Michiue, Y., Komatsu, Y., Izumi, F., Takenouchi, S. (1995). Preparation and acid-base properties of a protonated titanate with the lepidocrocite-like layer structure. *Chemistry of Materials*, 7, 1001-1007;

Sreeja, V., Joy, P, A., (2007). Microwave-hydrothermal synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their magnetic properties. *Materials Research Bulletin*, 42, 1570-1578;

Silva, M. R. A.,Oliveira, M. C.,Nogueira, R. F. P. (2004). Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. *Eclética Química*, 29, 19-26;

Shin, H., Jeong, D-K, Lee, J., Sung, M. M., Kim, J. (2004). Formation of TiO₂ and ZrO₂ Nanotubes Using Atomic Layer Deposition with Ultraprecise Control of the Wall Thickness. *Advanced Materials*, 16, 1197-1200;

Suprabha, T., Roy, H, G, Thomas, J., Kumar, K, P., Mathew, S. (2009). Microwave-assisted synthesis of titaniananocubes,nanospheres and nanorods for photocatalytic dye degradation. *Nanoscale Research Letter*, 4, 144-152;

Sun, X. M., & Li, Y, D. (2003). Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. *Chemistry-a European Journal*, 9, 2229-2238;

Tanaka K., Luesaiwong, W., Hisanaga, T. (1997). Photocatalytic degradation of mono-, di- and trinitrophenol in aqueous TiO₂ suspension. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 122, 67-74;

Teixeira, C. P. de A. B., & Jardim, W. de F. (2004). Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. *Caderno temático*, 3. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química - IQ, Laboratório de Química Ambiental - LQA. Campinas;

Teran, F. (2014). Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para remoção de cor em efluentes provenientes de indústrias de processamento de couro. *Remoa*, 14, 3316-3325;

Viana, B.C., Ferreira, O. P., Souza, A.G., Rodrigues, C.M., Moraes, S.G., Mendes, J. & Alves, O. L. (2009). Decorating Titanate Nanotubes with CeO₂ Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 20234-20239;

- Viana, B. C. (2006). Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO₂ dispersos em matriz vítrea porosa. Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal do Ceará;
- Wang, Y. Q., Hu, G. Q., Duan, X. F., Sun, H. L., Xue, Q. K. (2002). Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 365, 427-431;
- Walsh, F. C., Bavykin, D. V., Torrente-Murciano, L., Lapkin, A. A., Cressey, B. A. (2006). Synthesis of novel composite materials via the deposition of precious metals onto protonated titanate (TiO₂) nanotubes. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 84, 293-299;
- Yoshimura, M., Byrappa, K. (2008). Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*, 43, 2085-2103;
- Yuan, Z.-Y., Su, B.-L. (2004). Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and surface A*, 241, 173-183;
- Zanoni, M. V. B., & Carneiro, P. A. (2001). O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, 29, 61-64.

CAPÍTULO 2: ARTIGO ORIGINAL

**NANOTUBOS DE TITANATO OBTIDOS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO POR
MICROONDAS APLICADO NA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE REMAZOL**

NANOTUBOS DE TITANATO OBTIDOS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO POR MICROONDAS APLICADO NA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE REMAZOL

Suziete Batista Soares Gusmão¹, Bartolomeu Cruz Viana Neto¹

¹Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Laboratório de Física dos Materiais - FISMAT, Centro de Ciências da Natureza-CCN, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI, CEP 64049-550

RESUMO

Nanotubos de titanato de sódio foram sintetizados utilizando o método hidrotérmico assistido por microondas. No processo de síntese foi utilizado TiO_2 em pó na fase anatásio como precursor e alguns parâmetros experimentais foram variados tempo de reação e temperatura. As nanoestruturas sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) e também suas propriedades texturais foram analisadas por adsorção de N_2 . Por meio dos resultados obtidos, foi possível confirmar a formação de nanotubos isoestruturais ao trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, com boa morfologia e potencial para diferentes aplicações. Por fim, realizou-se ainda testes fotocatalíticos utilizando-se os nanotubos obtidos a diferentes temperaturas de sínteses como catalisadores, os nanotubos produzidos a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas demonstraram-se com maior eficiência na degradação do corante azul de remazol.

Palavras-chave: Nanotubos, titanato, TiO_2 , microondas, fotodegradação

ABSTRACT

Sodium titanate nanotubes were synthesized using the microwave assisted hydrothermal method. In the synthesis process was used TiO_2 powder in the anatase phase as precursor and some experimental parameters were varied reaction time and temperature. The synthesized nanostructures were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS), visible ultraviolet (UV-Vis) spectroscopy and their Textural properties were analyzed by adsorption of N_2 . By means of the obtained results, it was possible to confirm the formation of isostructural nanotubes to $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sodium trititanate, with good morphology and potential for different applications. Finally, photocatalytic tests were performed using the nanotubes obtained at different temperatures of syntheses as catalysts, the nanotubes produced at $140\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 hours showed with greater efficiency in the degradation of the remazol blue dye.

Keyword: Nanotubes, titanate, TiO_2 , microwave, photodegradation

1 INTRODUÇÃO

Pesquisas relacionadas com nanoestruturas têm sido bastante exploradas devido às propriedades específicas e aplicações como em sensores de gás, fotocatalise, células solares, catalisadores, entre outros (Chen, *et al.* 2007). Além disso, as propriedades físicas e químicas dessas nanoestruturas são diferentes quando comparadas com o seu material *bulk*, tornando-se esses materiais nanoestruturas mais promissores em diferentes tipos de aplicações (Bavykin, Friedrich, & Walsh, 2006).

Nanoestruturas baseadas em TiO_2 , em especial os nanotubos de titanato, têm sido sintetizados pelo método hidrotérmico e tem mostrado amplo potencial para uma variedade de aplicações devido à sua morfologia (1D) e por possuírem grande capacidade de troca iônica. Os nanotubos formados através do método hidrotérmico alcalino são estruturas cilíndricas de paredes múltiplas formadas por unidades de octaedros (TiO_6) conectados entre si (Morgado Jr, *et al.* 2007; Viana, *et al.* 2009; Dos Santos, *et al.* 2013).

De acordo com a literatura, o mecanismo de formação dessas nanoestruturas ainda é objeto de muitos estudos com o intuito de elucidar seu mecanismo como também a influência dos parâmetros de síntese e composição química na sua formação.

Desta forma, um grande número de métodos vem sendo utilizados nas sínteses desses nanomateriais, como os métodos sol-gel (Krishnamurth, *et al.* 2010), evaporação térmica (Yan Yu, *et al.*, 2012), coprecipitação (Mouret, 2009), microemulsão (Wang, *et al.* 2014), hidrotérmico convencional (Viana, *et al.* 2011). Contudo, as pesquisas com o método hidrotérmico alcalino têm se voltado para a otimização dos diversos parâmetros reacionais, e uma das principais desvantagens do método hidrotérmico proposto por Kasuga *et al.* (1999) é o tempo de processamento prolongado, muitas vezes dias de síntese.

Assim, diante de todos os métodos citados anteriormente, o uso da energia de microondas em sistema hidrotérmico convencional possibilita o desenvolvimento de um novo

método de síntese e processamento capaz de acelerar as cinéticas de reação e crescimento dos cristais, devido ao superaquecimento localizado na solução promovida pelas microondas, reduzindo o tempo de processamento (Godinho, *et al.* 2008). Em um processamento por sistema hidrotérmico assistido por microondas, o fator “aceleração da reação química” é promovido pela alta frequência da radiação eletromagnética (2,45 GHz) que interage com os dipolos permanentes da fase líquida (água) (Wilson, *et al.* 2006). O movimento dos dipolos permanentes ou induzidos na solução dispersa resulta em um rápido aquecimento das partículas e favorece o aumento da energia de reação. Por este mecanismo, ocorre o acoplamento entre os reagentes da reação química, os quais resultam na formação dos produtos (Fortuny, *et al.* 2008; Menezes, *et al.* 2007). Além disso, essa síntese pode oferecer outras vantagens, tais como: diferentes formas, fases altamente puras, menor tempo de processamento e baixo consumo de energia elétrica comparando com o método hidrotérmico convencional (Komarneni, *et al.* 1999).

Na área ambiental existe uma grande preocupação mundial com contaminantes orgânicos jogados livremente nas águas subterrâneas, afluentes de rios e lagos sem o devido tratamento pelas indústrias de papel e têxtil (Ullah, *et al.* 2009; Costa & Júnior, 2005). Os corantes orgânicos industriais usados, são grandes contaminantes de águas fluviais que causam sérios problemas ao meio ambiente por serem não biodegradáveis e potencialmente carcinogênicos (Assis, *et al.* 2012). Além disso, afetam diretamente a fotossíntese devido a pouca penetração da luz no sistema aquático, causando uma diminuição da demanda química de oxigênio nas águas (Fernandes, *et al.* 2005). Com o intuito de atenuar estes problemas ambientais, nanotubos de titanato têm sido testados para o uso como catalisadores em fotocatalise heterogênea, e têm proporcionado um excelente desempenho na decomposição de poluentes orgânicos, utilizando radiação na faixa do UV-Visível (Bem, *et al.* 2012).

Diante do apelo tecnológico que estes materiais apresentam, o objetivo do presente trabalho foi realizar sínteses para a obtenção dos nanotubos de titanato de sódio utilizando o método hidrotérmico assistido por microondas, com o intuito de investigar a influência da temperatura e tempo na formação dos nanotubos e aplicá-los na degradação do corante aniônico azul de Remazol.

2 PARTE EXPERIMENTAL

O trabalho foi realizado em duas etapas: a primeira etapa foi à obtenção dos nanotubos de titanato utilizando o método de síntese hidrotérmico assistido por microondas, e a segunda etapa: trata-se da aplicação em composto orgânico a fim de se estudar a atividade foto(catalítica) das amostras sintetizadas.

A origem e a pureza dos reagentes usados na síntese e na atividade fotocatalítica estão descritos na Tabela 3. Foi utilizado água deionizada na preparação das soluções.

Tabela 3 - Reagentes utilizados nas sínteses dos materiais pelo método hidrotérmico assistido por microondas e na atividade fotocatalítica.

Reagentes	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Óxido de Titânio-IV (anatásio)	TiO ₂	Sigma-Aldrich	99,8
Hidróxido de Sódio	NaOH	Sigma-Aldrich	97,0
Azul de Remazol	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ Na ₂ O ₁₁ S ₃	Sigma-Aldrich	50,0

Fonte: Autoria própria (2017).

2.1 SISTEMA DE REAÇÃO HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICROONDAS

Para a obtenção das nanoestruturas de titanato foi utilizado um reator de microondas desenvolvido a partir da modificação de um forno microondas doméstico (Panasonic – 2,45 MHz, potência máxima de 700 W). A Figura 7 apresenta o reator de microondas e seus componentes utilizados na síntese dos materiais em estudo. O copo utilizado no reator para o processamento hidrotérmico possui volume total de 140 mL, sendo utilizado 90 mL, cerca de 64,2% de sua capacidade. O copo é constituído de politetrafluoretileno (Teflon[®]), pois é inerte, um bom isolante térmico, além de possuir uma elevada resistência mecânica,

permitindo que as amostras sejam inseridas adequadamente dentro do reator com copo de Teflon[®] totalmente fechado, garantindo a eficiência da pressão do sistema.

Figura 7 - Fotografia do reator hidrotérmico assistido por microondas e seus componentes utilizados na síntese dos materiais em estudo.



Fonte: Autoria própria (2017).

2.2 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DOS NANOTUBOS DE TITANATO

Na síntese foram utilizados 3,00 g de óxido de titânio (TiO_2) em pó na fase anatásio disperso em 90 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) à 10 mol L^{-1} , e agitado magneticamente por 30 min em temperatura ambiente no próprio copo de Teflon[®]. Em seguida a suspensão formada foi inserida dentro do reator de Teflon[®], que foi selado e submetido à irradiação por microondas. As sínteses estudadas ocorreram em cinco diferentes

temperaturas da solução 120 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C e 160 °C por 4 h todas, com razão de aquecimento de 5° / min para todas as sínteses. Para a amostra tratada 140 °C variou-se o tempo de patamar em 4, 3, 2 e 1h. Após o processamento, a amostra permaneceu no reator, sendo resfriada naturalmente até atingir a temperatura ambiente. Quando já resfriado, o precipitado formado foi lavado várias vezes com água deionizada e separado em uma centrífuga a temperatura ambiente em rotação de 3500 rpm (2320. g). A lavagem é utilizada para retirar o excesso de íons de sódio e outras impurezas da superfície do material sendo realizado até pH do sobrenadante entre 10 e 12. Posteriormente foi realizada a secagem a vácuo do produto por 24 horas. A Tabela 4 descreve as condições de síntese dos nanotubos de titanato de sódio (NaTiNT), para cada amostra.

Tabela 4 - Relação das abreviaturas usadas no texto com as diferentes condições de síntese para as amostras obtidas pelo método hidrotérmico assistido por microondas.

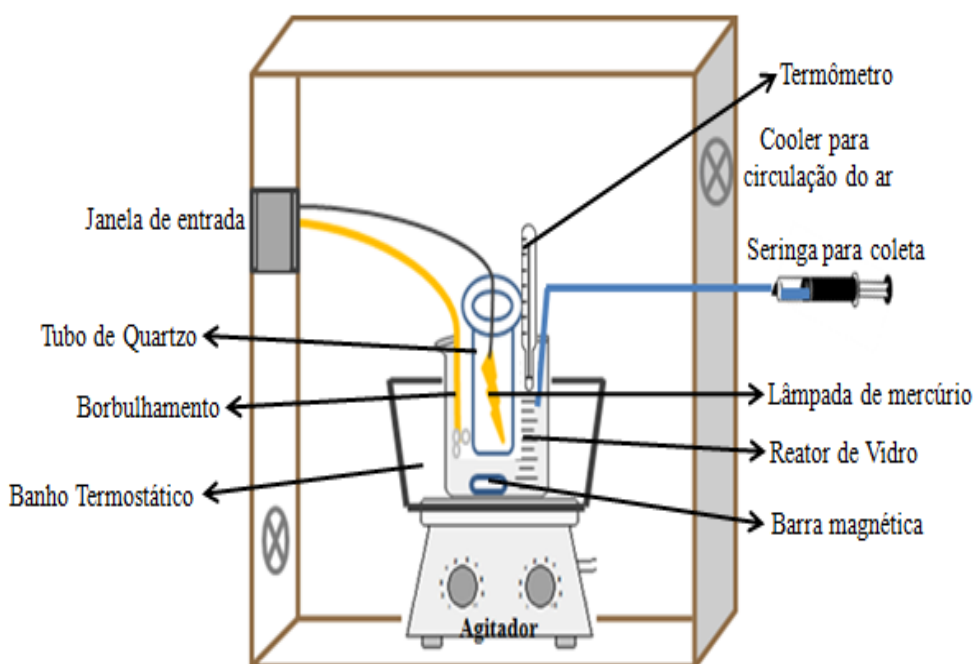
Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)
NaTiNT120	120	4
NaTiNT130	130	4
NaTiNT140	140	4
NaTiNT1401	140	1
NaTiNT1402	140	2
NaTiNT1403	140	3
NaTiNT150	150	4
NaTiNT160	160	4

Fonte: Autoria própria (2017).

2.3 FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE REMAZOL

Após as sínteses e caracterização das nanoestruturas de titanato de sódio estes foram então aplicados como catalisadores na fotodegradação do corante aniônico Azul de Remazol. O sistema utilizado nos processos fotocatalíticos e de fotólise é ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Desenho esquemático do sistema fotocatalítico.



Fonte: Autoria própria (2017).

O sistema fotocatalítico usado em todos os ensaios baseia-se em uma caixa fechada, possuindo uma lâmpada de mercúrio (80 W, Philips) inserida dentro de um tubo de quartzo, imersa em 350 mL de solução aquosa de corante diluída a uma concentração de 50 mg L^{-1} e adicionados 200 mg do catalisador. A solução foi mantida sob agitação magnética durante todo o processo e borbilhada com oxigênio por meio de uma bomba de ar. A temperatura foi mantida em torno de $25 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ que foi controlada por meio de um banho termostático.

A taxa de degradação do corante foi observada durante 60 minutos, no qual alíquotas foram retiradas nos tempos pré-estabelecidos (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 min). Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm (2320.g) durante 3 minutos.

Posteriormente, as leituras da absorbância do corante foram analisadas por espectroscopia na região do UV-Vis e os testes foram realizados em triplicata.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

2.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As amostras foram analisadas quanto a sua estrutura e cristalinidade através da difração de raios-X, em um difratômetro de pó, XRD 6000 da Shimadzu, usando a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os dados foram coletados na faixa 2θ em um intervalo $5^\circ - 65^\circ$ com uma velocidade de varredura de $1^\circ/\text{minuto}$.

2.5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para a continuidade da identificação das ligações estrutural e composicional, foi utilizada a espectroscopia Raman à temperatura ambiente. As análises foram realizadas em um espectrômetro Raman, modelo Senterra da Bruker, com microscópio Olympus BX50 acoplado e um dispositivo de carga acoplada (CCD – “Charge-Coupled Device”) como detector. Como excitação utiliza-se um laser fornecendo comprimento de onda de 532 nm, potência de 5 mW de saída do laser. O espectrômetro foi ajustado para obter uma resolução espectral de 3 cm^{-1} varrendo na faixa $50 - 1550 \text{ cm}^{-1}$.

2.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As caracterizações morfológicas foram realizadas através do microscópio eletrônico de varredura, Quanta FEG 250 da FEI, usando detector de elétrons secundários e energia de

aceleração dos elétrons de 20KV. Antes da análise as amostras foram aderidas a um porta amostra por meio de uma fina fita de carbono.

2.5.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As análises dos elementos químicos existentes nas amostras foram realizadas no MEV acima citado utilizando um detector EDS acoplado ao MEV, da marca EDAX, modelo Apollo X- SDD.

2.5.5 PROPRIEDADES TEXTURAIS

Inicialmente, as amostras foram pré-tratadas a 90 °C por 3 horas em um Belprep II, da BEL, com fluxo de N₂, para a eliminação de impurezas adsorvidas na superfície. As amostras foram analisadas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio em um equipamento BELSORP – mini II, BEL JAPAN, INC, utilizando N₂. O cálculo da área superficial e o diâmetro médio do poro foi realizado utilizando o método Brunauer-Emmet-Teller (BET) e o cálculo do volume do poro foi obtido a partir do método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

2.5.6 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NA REGIÃO UTRAVIOLETA E VISÍVEL

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro UV-2600, da Shimadzu, programado para o modo absorvância com um comprimento de onda na faixa de 200 - 800 nm. Para encontrar a energia de *band gap* óptico para uma transição indireta empregou-se a função de Kubelka-Munk, de acordo com as seguintes considerações teóricas (Valencia, *et al.* 2010). Com o intuito de analisar a fotodegradação das soluções do corante azul de remazol, foi utilizado um espectrofotômetro UV-3600, da Shimadzu, no modo absorvância, variando o

comprimento de onda na faixa de 300 - 800 nm com acessório para líquido e água deionizada como padrão.

2.5.7 ESTUDO CINÉTICO

A partir dos dados obtidos por espectroscopia de absorção no UV-Vis, realizou-se o estudo cinético do processo fotocatalítico, considerando o tempo e a taxa de degradação do corante. O modelo cinético utilizado foi descrito originalmente por Lagmuir-Hinshelwood conforme a equação 1:

$$\ln [RB/RB_0] = -k t \quad (1)$$

onde, $(RB)_0$ corresponde a concentração inicial de corante no tempo zero e, (RB) , corresponde a concentração de corante remanescente na solução no tempo t .

A partir destes dados, é possível obter os valores das constantes de velocidades de degradação do corante (k) que foram determinadas sob condições de pseudo-primeira ordem. Estes valores foram calculados a partir da inclinação da reta entre o logaritmo natural da área da banda correspondente ao corante degradado, RB , em função do tempo de irradiação, (Atkins, 2002). A taxa de degradação foi calculada com base na concentração inicial e na concentração de equilíbrio do corante, após decorrer 60 minutos de reação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

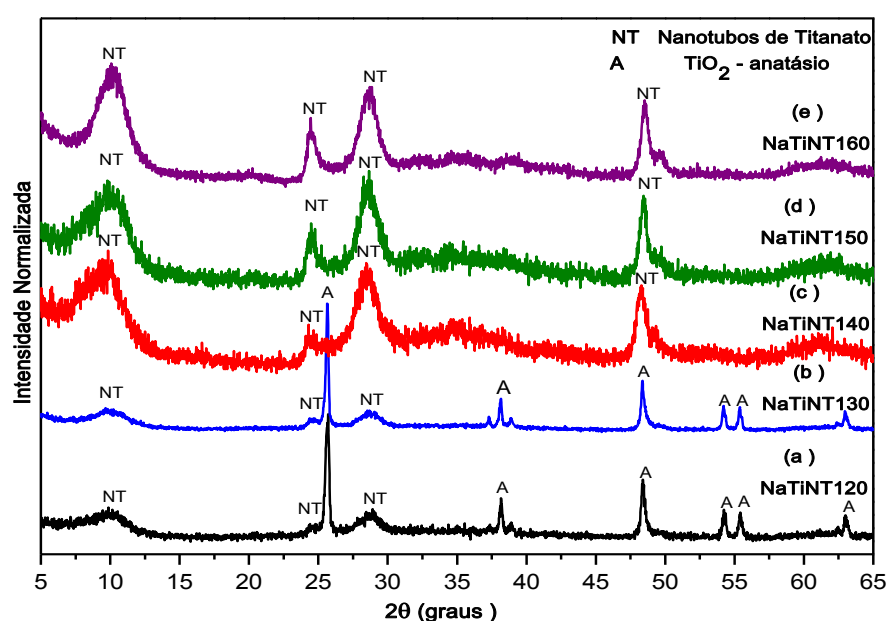
Na Figura 9, tem-se os padrões de difração de raios-X (DRX) para todas amostras tratadas por 4 h em diferentes temperaturas de síntese e na Figura 10 para as amostras sintetizadas a 140 °C variando o tempo de síntese por 1, 2, 3 e 4 h.

Observa-se para as amostras (a) NaTiNT120 e (b) NaTiNT130 (Figura 9) e para (a) NaTiNT1401, (b) NaTiNT1402 e (c) NaTiNT1403 (Figura 10), picos de difração em torno de $2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 55^\circ$ e 63° que correspondem, respectivamente, à difração dos planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211) e (204) referentes à fase cristalina anatásio, porém percebe-se um indicativo de que se iniciou a produção de nanotubos de titanato em todas essas citadas, devido a presença dos picos em torno de $2\theta = 9,8^\circ$ mais alargado, o qual é assinalado como a distância interlamelar dos tubos, responsável pelo plano (200) (JCPDS 84-1286; Lee, C.-K, *et al.* 2007; Manfroi, *et al.* 2014). É possível também observar para (a) NaTiNT120 e (b) NaTiNT130 (Figura 9) e para (a) NaTiNT1401, (b) NaTiNT1402 e (c) NaTiNT1403 (Figura 10), o início do aparecimento de picos próximos a 24° e 28° referente ao plano (110) e (211) responsável pelos planos diagonais formados pela ligação entre íon-lamela e pelos planos diagonais formados pela ligação sódio lamela, respectivamente.

Na Tabela 5 estão descritos as posições dos picos de difração, seus planos cristalográficos, fase cristalina e a distância interlamelar para todas as amostras NaTiNTs sintetizadas. De acordo com resultados já publicados (Zhang, *et al.* 2012; Morgado Jr, *et al.* 2007; Viana, *et al.* 2011), utiliza-se a reflexão em torno de ($2\theta = 10^\circ$) para calcular a distância interlamelar dos nanotubos onde os valores encontrados foram de $d_{(200)} = 0,89$ nm para todas as amostras citadas acima. Para o cálculo da distância interlamelar utilizou-se a lei de Bragg e considerou-se apenas a primeira casa decimal para todas as reflexões encontradas.

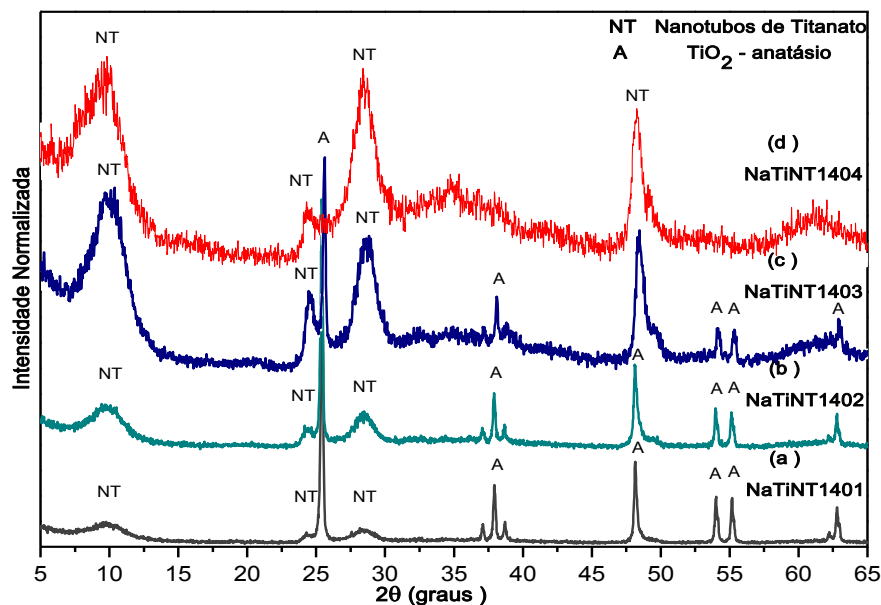
Para as demais amostras na Figura 9 (c) NaTiNT140, (d) NaTiNT150 e (e) NaTiNT160, as análises por DRX indicaram uma conversão da fase inicial do material (anatásio) para outra fase de menor cristalinidade (nanotubos de titanato), observada pela modificação do perfil de difração, ou seja, os picos referentes à fase anatásio desapareceram como pode ser visto em (d) e (e) com exceção de (c) que pode-se observar ainda um pico em torno de $2\theta = 25^\circ$ característico da estrutura de anatásio. Além disso, com a elevação da temperatura a 140°C , 150°C e 160°C aumenta a intensidade dos picos de difração em torno de $2\theta = 10,1^\circ$ referente à distância lamelar dos nanotubos de titanatos, $2\theta = 24,4^\circ$ referente aos planos diagonais formados por íon-lamela, $2\theta = 28,6^\circ$ referente aos planos diagonais formados pela interação sódio-lamela, $2\theta = 48,5^\circ$ referente aos planos formados pela rede TiO_6 , correspondentes aos planos cristalográficos (200), (110), (211), (020), respectivamente. De acordo com a literatura (Morgado Jr, *et al.* 2007; Viana, *et al.* 2009) os nanotubos de titanato possuem estrutura típica do $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 2$), onde x depende das condições de lavagem e n representa a quantidade água presente na estrutura da amostra.

Figura 9 - Difrátogramas de raios X das amostras sintetizadas a diferentes temperaturas (a) 120°C , (b) 130°C , (c) 140°C , (d) 150°C e (e) 160°C em 4 h de síntese.



Fonte: Autoria própria (2017).

Figura 10 - Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas a 140 °C em diferentes tempos de síntese (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h e (d) 4 h.



Fonte: Autoria própria (2017).

As distâncias interlamelares calculadas para as demais amostras foram de 0,89 nm para NaTiNT140, de 0,87 nm para NaTiNT150 e de 0,87 nm para NaTiNT160. Estes resultados encontrados pelo DRX são associados à estrutura similar ao trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ corroborando com trabalhos já publicados (Ferreira & Monteiro, 2013; Viana, *et al.* 2011).

O uso da irradiação por microondas revelou-se bastante vantajoso em comparação com o método hidrotérmico convencional na obtenção dos nanotubos de titanato, pois o tempo de síntese para a obtenção de NaTiNT de 96 horas em uma típica síntese convencional relatada por Marques *et al.* (2015) e Dos Santos *et al.* (2013) foi reduzido para apenas 4 horas utilizando o método hidrotérmico por microondas neste trabalho.

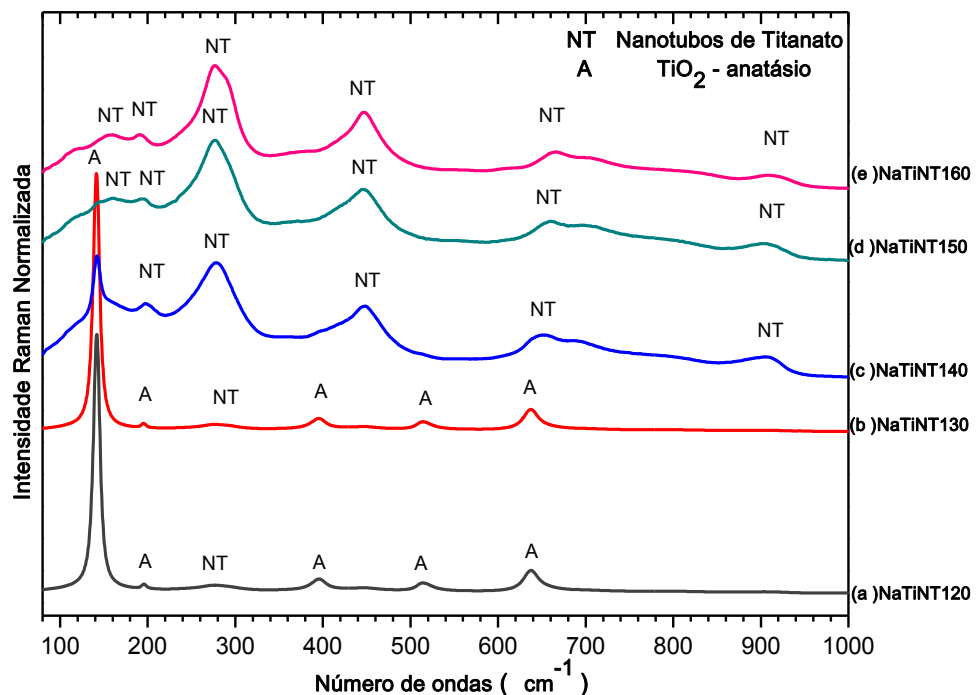
Tabela 5 - Posição dos picos e planos de difração, estrutura e os valores da distância interlamelar dos NaTiNTs sintetizados em diferentes temperaturas e tempo.

Amostras	2θ (Graus)	hkl	Estrutura	$d_{(200)}$ (nm) onde, $d = n \lambda / 2 \sin \theta$
NaTiNT120	9,8	200	NaTiNT	0,89
	24,3	110	NaTiNT	
	25,5	101	Anatásio	
	28,7	211	NaTiNT	
	38,0	004	Anatásio	
	48,3	020	NaTiNT	
	54,2	105	Anatásio	
	55,0	211	Anatásio	
	63,0	204	Anatásio	
NaTiNT130	9,8	200	NaTiNT	0,89
	24,4	110	NaTiNT	
	25,6	101	Anatásio	
	28,6	211	NaTiNT	
	38,1	004	Anatásio	
	48,4	020	NaTiNT	
	54,2	105	Anatásio	
	55,4	211	Anatásio	
	62,7	204	Anatásio	
NaTiNT140	9,8	200	NaTiNT	0,89
	24,3	110	NaTiNT	
	28,5	211	NaTiNT	
	48,3	020	NaTiNT	
	61,2	422	NaTiNT	
NaTiNT1401	9,8	200	NaTiNT	0,89
	24,3	110	NaTiNT	
	25,4	101	Anatásio	
	28,5	211	NaTiNT	
	38,7	004	Anatásio	
	48,1	020	NaTiNT	
	54,0	105	Anatásio	
	55,1	211	Anatásio	
	62,7	204	Anatásio	
NaTiNT1402	9,8	200	NaTiNT	0,89
	24,4	110	NaTiNT	
	25,4	101	Anatásio	
	28,5	211	NaTiNT	
	38,6	004	Anatásio	
	48,1	020	NaTiNT	
	54,0	105	Anatásio	
	55,1	211	Anatásio	
	62,8	204	Anatásio	
NaTiNT1403	9,8	200	NaTiNT	0,89
	24,6	110	NaTiNT	
	25,6	101	Anatásio	
	28,6	211	NaTiNT	
	38,1	004	Anatásio	
	48,4	020	NaTiNT	
	54,1	105	Anatásio	
	55,3	211	Anatásio	
	62,9	204	Anatásio	
NaTiNT150	10,1	200	NaTiNT	0,87
	24,4	110	NaTiNT	
	28,6	211	NaTiNT	
	48,5	020	NaTiNT	
	61,6	422	NaTiNT	
NaTiNT160	10,1	200	NaTiNT	0,87
	24,4	110	NaTiNT	
	28,6	211	NaTiNT	
	48,4	020	NaTiNT	
	61,4	422	NaTiNT	

Fonte: Autoria própria (2017).

Na Figura 11 observa-se os espectros Raman dos nanotubos sintetizados com o intuito de investigar vestígios de precursor TiO_2 (anatásio), que é um excelente espalhador Raman, os espectros obtidos corroboram com os resultados de DRX (Figuras 9), que indicam que estas amostras (a) NaTiNT120, (b) NaTiNT130 possuem ainda material precursor de partida (TiO_2), pois apresentam bandas referentes à fase anatásio e bandas alargadas referentes aos nanotubos de titanato. Observou-se nestas amostras indicativos de que iniciou-se a transformação de nanopartículas em nanotubos através do aumento das bandas em torno de 278 cm^{-1} e 280 cm^{-1} , atribuídas as vibrações envolvendo Ti-O-Ti do TiO_6 , e a diminuição das bandas em torno de $142, 196, 395, 515$ e 638 cm^{-1} referentes a fase anatásio.

Figura 11 - Espectros Raman referente às nanoestruturas sintetizadas em diferentes temperaturas (a) $120 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $130 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $140 \text{ }^\circ\text{C}$, (d) $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e (e) $160 \text{ }^\circ\text{C}$ em 4 h de síntese.



Fonte: Autoria própria (2017).

Verificou-se em (c) NaTiNT140 somente uma banda, em aproximadamente 142 cm^{-1} (pouco intensa), referente ao anatásio, e as demais bandas (mais alargadas e intensas) correspondentes a quase completa formação do precursor em nanotubos de titanato de sódio,

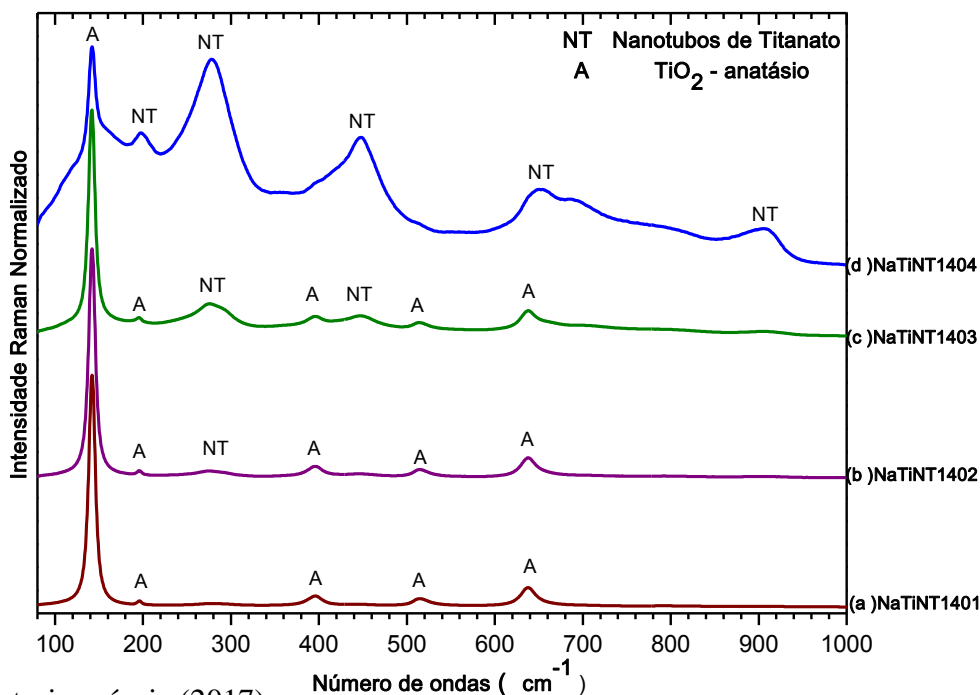
corroborando com o resultados de DRX e com relatos na literatura (Manfroi, *et al.* 2014; Cortés-Jácome, *et al.* 2007; Meng, *et al.* 2014; Morgan, *et al.* 2010).

As amostras (d) NaTiNT150 (e) NaTiNT160 (Figura 11) apresentam modos vibracionais em torno de 156 cm^{-1} e 195 cm^{-1} , os quais estão associadas a vibração da rede e estiramento da ligação Na-O-Ti. Bandas em torno de 278, 446, 656 e 701 cm^{-1} , identificadas como vibrações entre Ti-O-Ti referentes ao octaedro TiO_6 e a banda em torno de 908 cm^{-1} relacionada a ligações terminais não compartilhadas Ti-O. (Meng, *et al.* 2004; Menzel, *et al.* 2006; Viana, *et al.* 2009). Sugerindo que nestas temperaturas aconteceu a completa formação de nanotubos, sem a presença de TiO_2 anatásio.

Diante dos resultados obtidos até o presente momento, podemos inferir que a temperatura de reação é um importante fator para a transformação de partículas de TiO_2 (material de partida) em nanotubos de titanato em apenas 4 h de síntese. Observou-se através do DRX e Raman (Figura 9 e 11) respectivamente, que as amostras sintetizadas a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e $130\text{ }^\circ\text{C}$ ainda existe a presença de partículas de TiO_2 , porém a formação dos nanotubos e iniciada. Baseado no estudo dessas amostras observou-se que estas temperaturas ainda não são apropriadas para a completa obtenção de nanotubos de titanato. No entanto, para o NaTiNT140 sintetizado a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, verificou-se a efetiva produção de nanotubos, chegando a seu maior rendimento em $150\text{ }^\circ\text{C}$ e $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.

Considerando que a NaTiNT140 apresentou boa estrutura cristalográfica, foi a mesma submetida a diferentes tempos de síntese (3, 2, e 1 h), conforme mostrado na (Figura 12), com o intuito de estudar a otimização do tempo de reação.

Figura 12 - Espectros Raman referente às nanoestruturas sintetizadas a 140 °C em diferentes tempos de reação, 1, 2, 3 e 4 h.

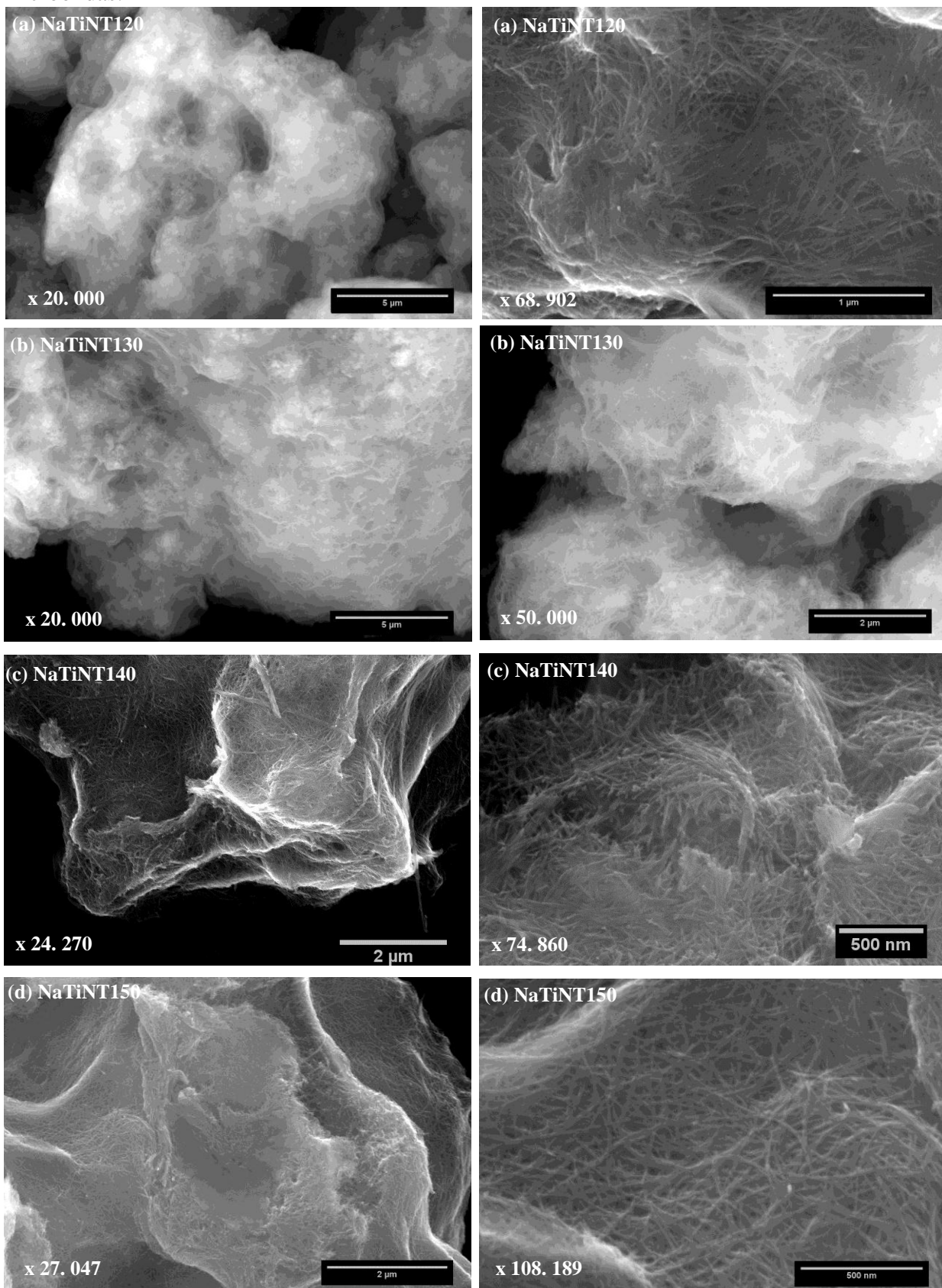


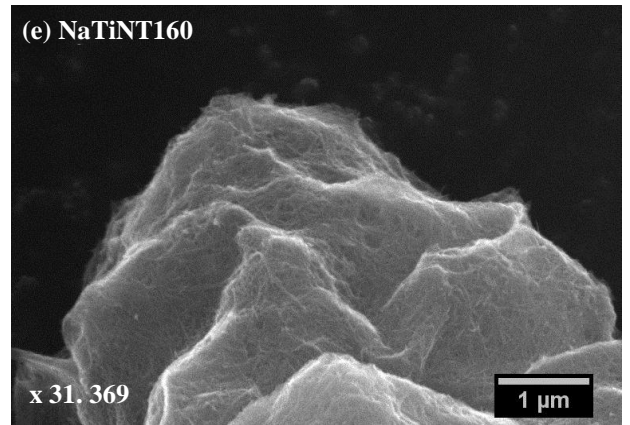
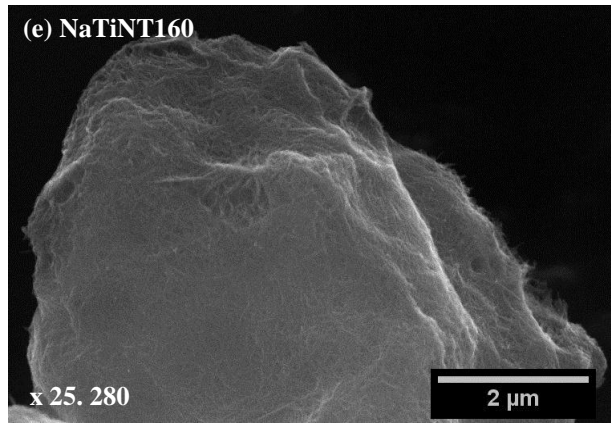
Fonte: Autoria própria (2017).

Observa-se que na amostra (a) NaTiNT1401, existem bandas em aproximadamente 142, 196, 395, 515 e 638 cm⁻¹ típicas da fase anatásio, (material precursor) e, também observa-se as mesmas bandas em (b) NaTiNT1402 e (c) NaTiNT1403 com bandas mais alargadas em 278 cm⁻¹ e 446 cm⁻¹ que são associadas às vibrações Ti-O-Ti do octaedro TiO₆. Desta forma, pode-se afirmar que a amostra (d) NaTiNT1404 obteve melhores resultados para a formação completa de nanotubos de titanato de sódio, gerando quantidade residual de precursor.

Na Figura 13 (a) e (b) e na Figura 14 (a), (b) e (c) observa-se de forma clara a predominância de partículas de TiO₂ e fibras (nanotubos), já para (c), (d) e (e) (Figura 13), observa-se a predominância de nanotubos entrelaçados.

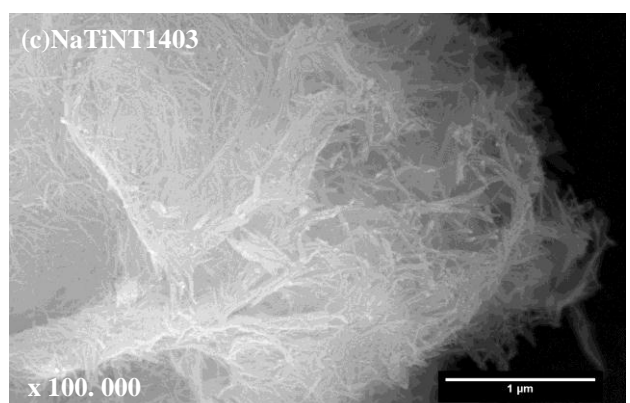
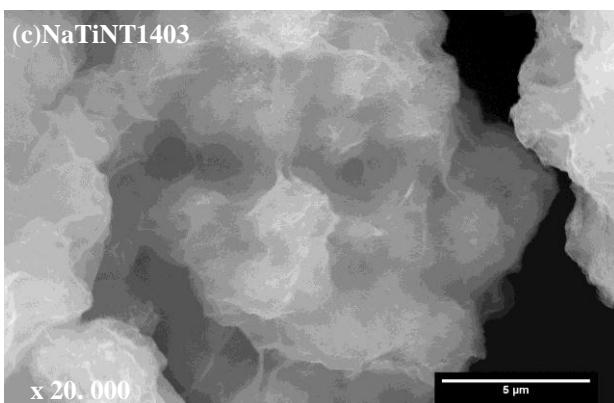
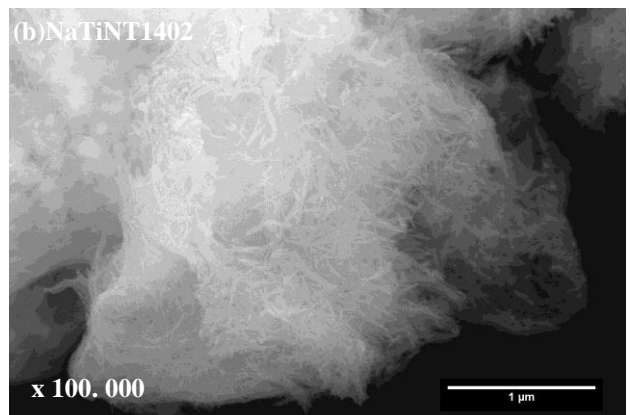
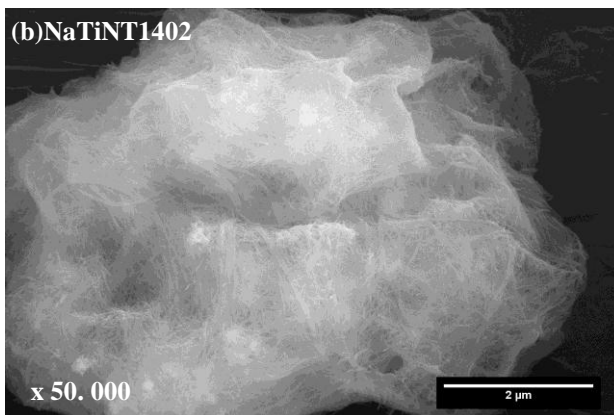
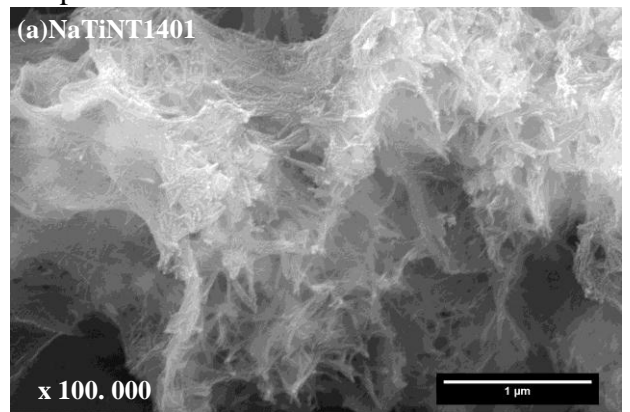
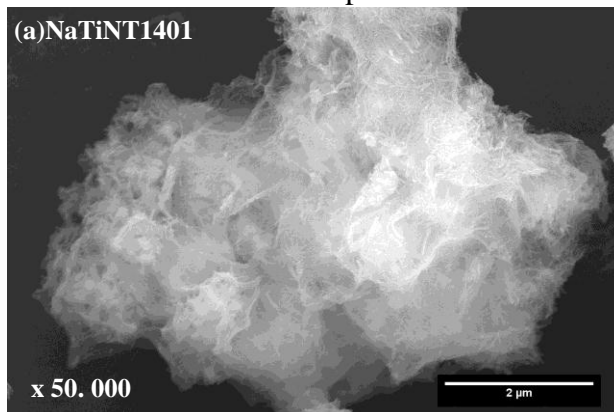
Figura 13 - Imagens de MEV para as amostras (a) NaTiNT120, (b) NaTiNT130, (c) NaTiNT140, (d) NaTiNT150 e (e) NaTiNT160 sintetizadas pelo método hidrotérmico por microondas.





Fonte: Autoria própria (2017).

Figura 14 - Imagens de MEV para as amostras (a) NaTiNT1401, (b) NaTiNT1402, (c) NaTiNT1403 sintetizadas pelo método hidrotérmico por microondas.



Fonte: Autoria própria (2017).

Todas as amostras foram analisadas por EDS com o intuito de investigar a composição química, sendo realizadas análises em vários pontos da mesma amostra. Utilizamos a média das medidas para as razões atômicas que encontram-se listadas na Tabela 6.

Conforme foi verificado nas análises de EDS as amostras de nanotubos lavados somente com água deionizada por repetidas vezes com o intuito de remover impurezas e reduzir excesso Na^+ e OH^- , continuou a indicar a presença de alto teor de sódio nas amostras NaTiNT120, NaTiNT140, NaTiNT150 e NaTiNT160. De acordo com Ferreira, *et al.* (2006) a presença em excesso dos íons de sódio está associado ao Na^+ que pode estar adsorvido na superfície do tubo.

Tabela 6 - Análise via EDS da razão Na/Ti para cada amostra sintetizada.

Amostra	Na/Ti	Ti/O
NaTiNT120	0,75	0,31
NaTiNT130	0,40	0,44
NaTiNT140	0,95	0,27
NaTiNT1401	0,43	0,32
NaTiNT1402	0,68	0,26
NaTiNT1403	0,66	0,40
NaTiNT150	0,72	0,34
NaTiNT160	0,95	0,21

Fonte: Autoria própria (2017).

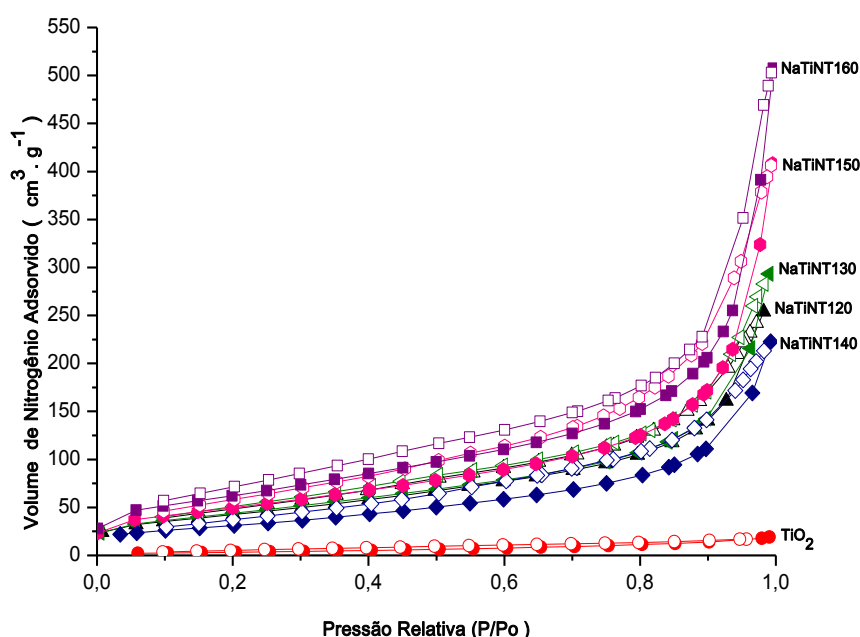
Através dos resultados descritos na Tabela 6 verifica-se a presença de sódio na estrutura de todas as amostras preparadas e observa-se também razão atômica Na/Ti 0,95 para as amostras NaTiNT140 e NaTiNT160, aproximadamente 0,75 para as amostras NaTiNT120 e NaTiNT150, aproximadamente 0,43 para as amostras NaTiNT130 e NaTiNT1401 e de aproximadamente 0,68 para as amostras NaTiNT1402 e NaTiNT103. Contudo, com base nos resultados da análise quantitativa, não podemos sugerir que a estrutura cristalina das amostras NaTiNT120, NaTiNT130, NaTiNT140, NaTiNT150, NaTiNT160 e NaTiNT1401 é similar

para a composição química que pertencem à formação da estrutura $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Já as amostras NaTiNT1402 e NaTiNT1403 possuem razão atômica Na/Ti similar sendo associado a estrutura dos trititanato de sódio.

Verificou-se também a razão atômica Ti/O para todas as amostras sintetizadas e observou-se que a razão Ti/O não se equivale para uma estrutura similar aos trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) com exceção das amostras NaTiNT130 e NaTiNT1403 com razão atômica de aproximadamente 0,44.

A Figuras 15 tem-se as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, para o TiO_2 e para as amostras sintetizadas em diferentes temperaturas tratadas por 4 h. Todas as amostras apresentam um comportamento similar para uma isoterma do tipo IV, que são características de materiais mesoporosos ($2 \leq 50 \text{ nm}$), de acordo com a classificação da Internacional Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Esse tipo de isoterma exibe um “loop” de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção. (Teixeira, *et al.* 2001, Cortés-Jácome, *et al.* 2007).

Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para TiO_2 e para as amostras sintetizadas a 120, 130, 140, 150 e 160 °C por 4 h.



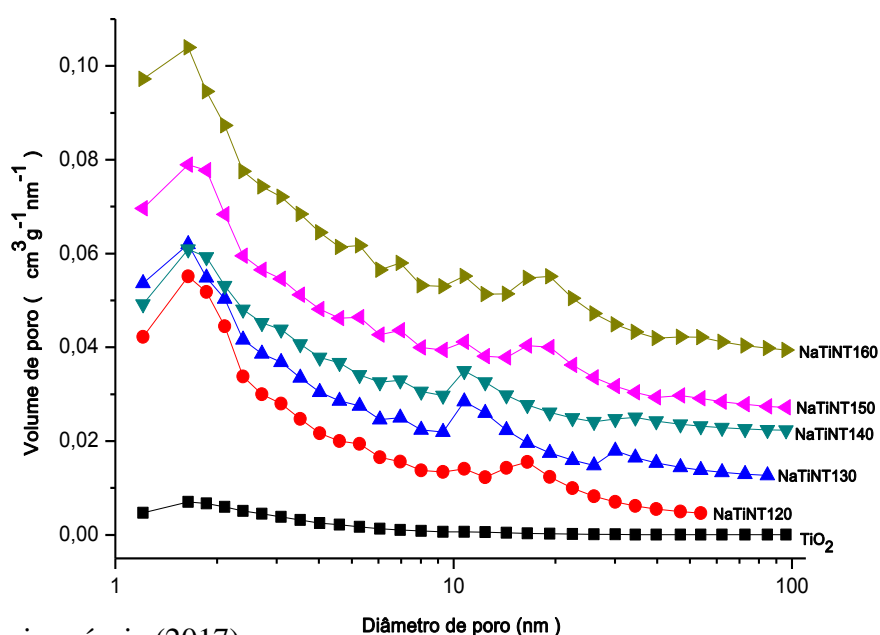
Fonte: Autoria própria (2017).

Ainda, de acordo com a classificação da IUPAC, as histereses das amostras são definidas do tipo I, características de materiais com sistemas de poros cilíndricos bem definidos e de tamanhos uniformes, formados a partir de agregados ou aglomerados de partículas. Vale ressaltar que no caso dos poros cilíndricos, eles se apresentam abertos nas duas extremidades, pois se levamos em consideração que fossem fechados em uma das suas extremidades não exibiriam isotermas com histerese (Teixeira, *et al.* 2001).

Foi possível verificar que todas as nanoestruturas sintetizadas em diferentes temperaturas adsorveram uma maior quantidade de nitrogênio por unidade de massa (adsorção máxima entre 224 - 512 cm^3g^{-1}), com exceção da primeira que é material de partida (TiO_2) adsorvendo uma menor quantidade de N_2 em torno (20 cm^3g^{-1}).

Verifica-se na Figura 16 a distribuição dos poros para as nanoestruturas sintetizadas em diferentes temperaturas. A distribuição dos poros, considerados mesoporosos ($2 \leq 50 \text{ nm}$), derivada das curvas de adsorção/dessorção de N_2 se equivale em termo do perfil de nanotubos de titanato com exceção do TiO_2 .

Figura 16 - Distribuição do volume de poros por BJH para TiO_2 e para as amostras sintetizadas a 120, 130, 140, 150 e 160 $^\circ\text{C}$ por 4 h.



Fonte: Autoria própria (2017).

Observa-se na mesma Figura à distribuição dos poros com a presença de picos definidos para todas as amostras sintetizadas em torno de 3 - 50 nm. É interessante ressaltar que um pico discreto em torno de 3,1 nm aparece para as todas as amostras sintetizadas em diferentes temperaturas, correspondendo ao diâmetro interno dos nanotubos, conforme relatado anteriormente (Wang, *et al.* 2008). Já, na região onde encontra-se os picos mais largos pode ser atribuída a agregação dos nanotubos. Desta forma, o volume de poros referente ao espaço intra-tubular pode ser bem maior devido ao espaço referente à inter-agregação em todas as nanoestruturas de titanato.

Encontra-se na Tabela 7, os valores referentes à área superficial e diâmetro médio dos poros, obtidos a partir das isotermas de adsorção pelo método de (BET) e o volume dos poros obtidos pelo método de (BJH).

Tabela 7 - Área superficial, diâmetro médio dos poros por BET e volume dos poros por BJH das amostras analisadas.

Amostras	S_{BET} (m²/g)	Volume do Poro (cm³/g)	Diâmetro médio do Poro (nm)
TiO₂	14,53	0,03	8,08
NaTiNT120	150,48	0,38	10,44
NaTiNT130	158,35	0,43	11,45
NaTiNT140	112,71	0,33	11,98
NaTiNT150	175,34	0,58	13,55
NaTiNT160	218,75	0,71	13,22

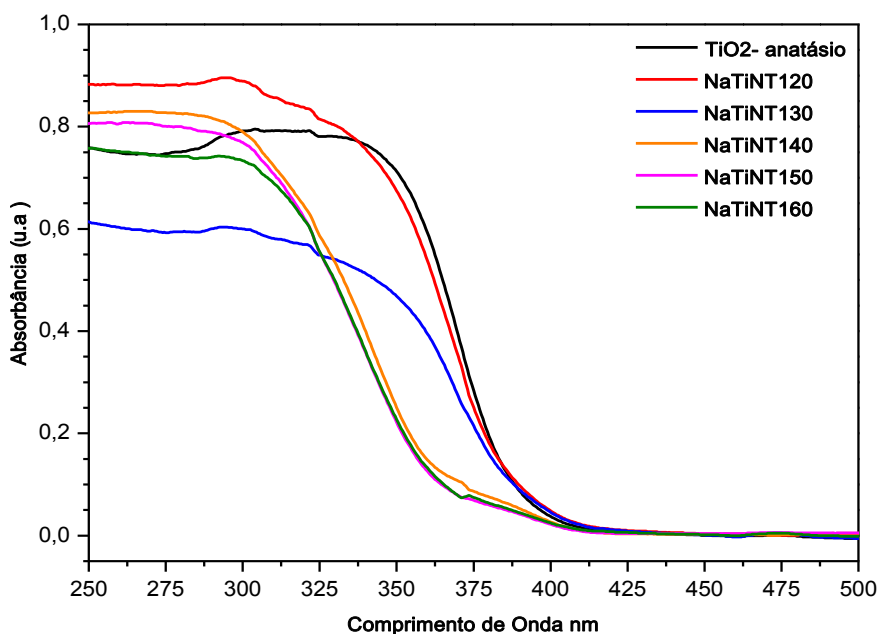
Fonte: A autoria própria (2017).

Verifica-se que as áreas superficiais para as amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por microondas aumentam com a formação da morfologia (1D), os nanotubos assim como, volume e diâmetro do poro. Estes resultados corroboram com as imagens do MEV (Figura 13), onde observamos a transformação morfológica do precursor da

síntese (TiO₂) nanopartículas em nanotubos e/ou a mistura dos dois. Todos os valores estão de acordo com os resultados já publicados (Peng, *et al.* 2010; Ferreira, *et al.* 2006; Silva, *et al.* 2013).

As medidas de espectroscopia de absorvância na região do UV-Vis neste trabalho têm por objetivo comparar se as nanoestruturas sintetizadas possuem energia da *band gap* maior ou menor que o valor ao TiO₂ anatásio (Figura 17). De acordo com a literatura quanto menor a energia (E_{gap}), maior será o potencial para serem utilizados como catalisadores em fotocatalise na região do visível.

Figura 17 - Apresenta os espectros de absorção das amostras sintetizadas a 120 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C, 160 °C e do material de partida TiO₂.



Fonte: Autoria própria (2017).

Para a determinação da energia de *band gap* através do espectro de absorção do material empregou-se o método de Kubelka-Munk conforme metodologia descrita anteriormente (Valencia, *et al.* 2010). Calculou-se o valor (E_{gap}) que encontra-se descrito na Tabela 8 para todas amostras sintetizadas em diferentes temperaturas por 4 h.

As menores E_{gap} foram de 2,94 eV para o NaTiNT120 e 2,98 eV para NaTiNT130. Já, para o material de partida (TiO_2 anatásio) temos um E_{gap} de 3,17 eV. As demais nanoestruturas sintetizadas apresentaram E_{gap} praticamente similar.

Tabela 8 - Valores calculados pelo método de Kubelka-Munk para a energia de *band gap* para as amostras sintetizadas e trocadas.

Amostras	E_{gap} (eV)
TiO_2	3,17
NaTiNT120	2,94
NaTiNT130	2,98
NaTiNT140	3,19
NaTiNT150	3,18
NaTiNT160	3,16

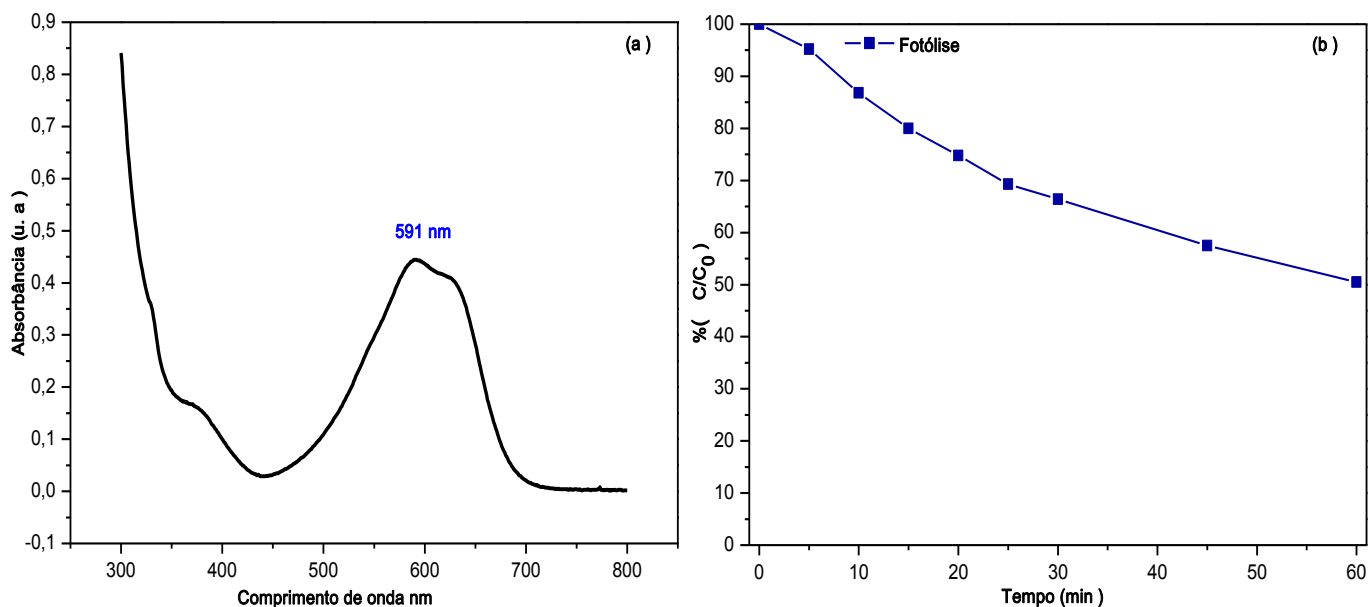
Fonte: Autoria própria (2017).

A eficiência dos catalisadores foi investigado através da degradação fotocatalítica do corante aniônico azul de remazol sob irradiação de luz visível. A banda de absorbância máxima do corante RB encontra-se em torno de 591 nm (que representa o cromóforo antraquinona) e se reduz à medida que a solução é irradiada com luz visível corroborando com a degradação do corante. Os catalisadores utilizados correspondem a nanoestruturas sintetizados em diferentes temperaturas de síntese por 4 h e ao TiO_2 anatásio (precursor utilizado nas sínteses).

Para a identificação da influência da luz na degradação da molécula do corante e com o intuito do estudo cinético dos catalisadores, realizou-se um estudo prévio de fotólise (solução do corante sendo irradiada pela luz), ou seja, ausência do catalisador, e também a atividade fotocatalítica (solução de corante + catalisador + luz) para este estudo utilizamos as seguintes nanoestruturas: NaTiNT120, NaTiNT130, NaTiNT140, NaTiNT150 e NaTiNT160 e TiO_2 anatásio.

Na Figura 18 (a) e (b), observa-se a banda de absorbância máxima do RB e os resultados para fotólise que mostraram 49,5 % de degradação do corante ao final de 60 min de irradiação.

Figura 18 - (a) Absorbância máxima do corante RB e (b) Porcentagem de degradação do corante na concentração 50 mg L^{-1} submetido a fotólise por 60 min.

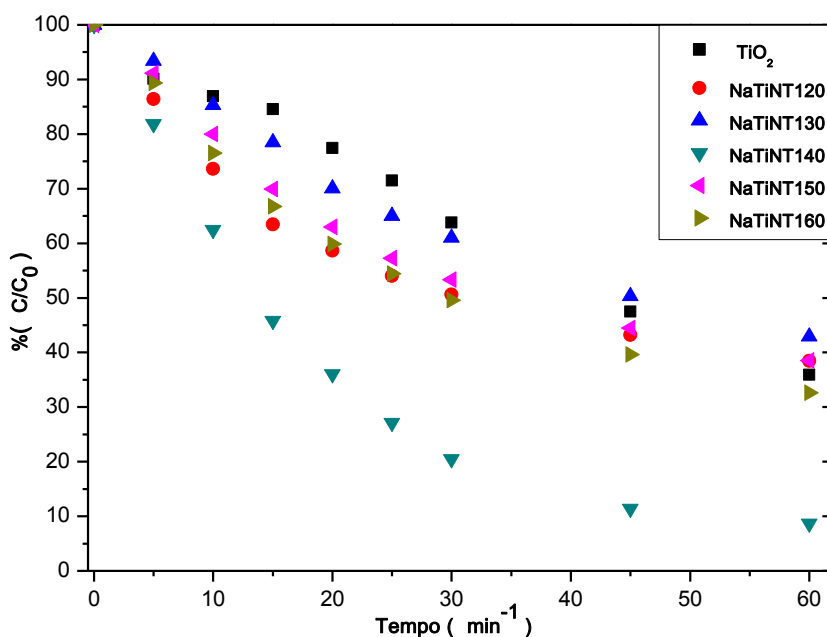


Fonte: Autoria própria (2017).

Preliminarmente ao estudo da atividade fotocatalítica, foi realizado o estudo de adsorção (solução de corante + catalisador), ou seja, ausência de luz, a fim de observar se há absorção nessa condição. Foi possível analisarmos que as bandas de absorbância do corante não reduziam com o decorrer do tempo desta forma podemos concluir que o processo de adsorção não ocorre ou é muito pequeno.

A Figura 19 mostra os resultados referentes à média para o estudo da atividade fotocatalítica em função do tempo realizado em triplicata neste trabalho. Verifica-se através da atividade fotocatalítica que todas as amostras sob irradiação de luz visível demonstraram potencial para degradar o corante RB e a amostra que exibe maior atividade fotocatalítica foi NaTiNT140 com 91,3 % de degradação do corante comparada com as demais.

Figura 19 - Resultados em porcentagem da degradação do corante azul de remazol com concentração de 50 mg L^{-1} ao longo de 60 min para os diferentes catalisador.



Fonte: Autoria própria (2017).

Os modelos cinéticos foram testados e o melhor modelo foi selecionado com base na regressão linear analisando o coeficiente de correlação. De acordo com o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, a degradação do azul de remazol pode ser expressa como $\ln(RB / RB_0) = -k t$, descrito anteriormente neste trabalho no tópico 2.5.7. Verificamos pelos coeficientes de correlação (R^2) que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem é o que mais se aproxima dos dados experimentais para os sistemas estudados. A tabela 9 mostra o cálculo da média para as constantes cinéticas e para os coeficientes e a Figura 20 apresenta as constantes de velocidade de degradação dos sistemas com seus respectivos erros.

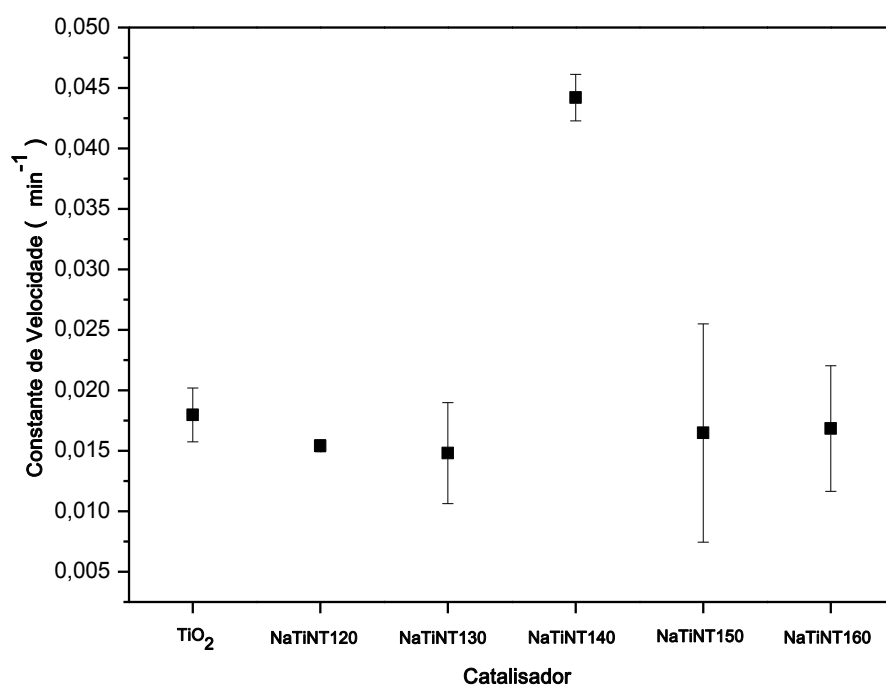
Verifica-se através do perfil do DRX (Figura 9) e Raman (Figura 11), que as estruturas (morfologia) dos catalisadores NaTiNT120 e NaTiNT130 são similares e essa observação também foi feita com relação NaTiNT150 e NaTiNT160, já o NaTiNT140 possui uma quantidade de anatásio restante. Desta forma, acreditamos que há existência de uma heteroestrutura $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ /anatásio na amostra NaTiNT140 que pode aumentar a capacidade da

Tabela 9 - Valores da constante de velocidade de degradação para os sistemas bem como do coeficiente de regressão para a capacidade de degradação do Azul de remazol.

Amostra	Velocidade de degradação, k (min ⁻¹)	Coeficiente de regressão, (R ²)
FOTÓLISE	0,0091	-
TiO ₂	0,0179	0,977
NaTiNT120	0,0154	0,922
NaTiNT130	0,0148	0,974
NaTiNT140	0,0442	0,970
NaTiNT150	0,0164	0,941
NaTiNT160	0,0168	0,976

Fonte: Autoria própria (2017).

Figura 20 - Capacidade de degradação para as constantes (k) no tempo de 60 min. para as reações fotocatalíticas para os materiais sintetizados e precursor.



Fonte: Autoria própria (2017).

atividade fotocatalítica. Existem vários trabalhos na literatura que relatam esta condição da junção de estruturas gerando maior eficiência na atividade fotocatalítica (Sun, *et al.* 2015, Ning, *et al.* 2009, Wang, *et al.* 2011). Além disso, estudos anteriores (Sun, *et al.* 2015 e Ning, *et al.* 2009), demonstraram que algumas características podem ser importantes para que o catalisador alcance melhor atividade fotocatalítica, fatores como: elevada razão área superficial/volume, defeitos estruturais e eficiência na transferência de elétron/lacuna. Para todas as outras amostras, a capacidade da velocidade de degradação é quase a mesma.

4 CONCLUSÃO

O método hidrotérmico assistido por microondas foi utilizado com sucesso nas sínteses dos nanotubos de titanato. A temperatura de reação afeta diretamente a formação de determinados tipos de morfologias. Deste modo, as amostras sintetizadas a 150 °C e 160 °C por 4 horas alcançaram a completa transformação dos precursores em nanotubos de titanato. As imagens do MEV nos revelou a formação dos nanotubos, através dos resultados quantitativos obtidos pelo EDS foram possíveis confirmar a composição química das amostra.

Através do Raman e DRX verifica-se a concordância quanto à estrutura dos nanotubos e nota-se ainda a presença do material precursor (anatásio) nas amostras sintetizadas a 120 °C, 130 °C e 140 °C. Ainda, por meio do DRX foi possível calcular a distância interlamelar das amostras dos nanotubos, usando a lei de Bragg com valores de (~0,90 nm), a qual foi possível confirmar a formação de nanotubos isoestruturais ao trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). Nas análises pelos métodos BET e BJH demonstraram que todas as amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por microondas apresentaram área superficial, diâmetros e volumes de poros superiores ao anatásio. As amostras de nanotubos sintetizadas, exibe E_{gap} que varia de 2,94 eV a 3,20 eV.

Todos os catalisadores apresentaram eficiência na degradação do corante RB sendo o NaTiNT140 que apresentou a maior eficiência com cerca de 91,3 % na degradação do corante azul de remazol.

4.1. PERSPECTIVAS

Para continuidade do trabalho, apresenta-se as seguintes sugestões:

Estabelecer um melhor conhecimento sobre as condições de síntese no processamento por microondas e a morfologia das nanoestruturas.

Realizar caracterizações por microscopia eletrônica de transmissão.

Investigar o potencial fotocatalítico dos NaTiNTs sintetizados a 140 °C nos tempos de 1, 2 e 3 h.

5 REFERÊNCIAS

Assis, F. C. C., Albeniz, S., Gil, A., Korili, S. A., Trujillano, R., Vicente (Spain), M. A., Marcal, L., Saltarelli, M., Ciuffi, K. J. (2012). Removal of organic pollutants from industrial wastewater-performance evaluation of inorganic adsorbents based on pillared clays. *Desalination and Water Treatment*, 39, 316-324;

Atkins, P. W. (2002). *Physical Chemistry*. (6th ed). Rio de Janeiro: Brasil;

Bavykin, D. V., Friedrich, J. M., & Walsh, F. C. (2006). Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructure Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, 18, 2807-2824;

Bavykin, D. V., Parmon, V. N., Lapkin, A. A., Walsh, F. C. (2004). The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 14, 3370-3377;

Bem, V., Neves, M. C., Nunes, M. R., Silvestre, A. J., & Monteiro, O. C. (2012). Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 232, 50-56;

Chen, X., Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. (2007). *Chemical Reviews*, 107, 2891- 2959;

Costa, D. M. A., Júnior, A. C. B. (2005). Avaliação da necessidade do reuso de águas residuais. *Holos*, 21, 81-89;

Cortes-Jacome, M. A., Ferrat-Torres, G., Ortiz, L. F. F., Angeles-Chavez, C., Lopez-Salinas, E., Escobar, J., Mosqueira, M. L & Toledo-Antonio, J. A. (2007). In situ thermo-Raman study of titanium oxide nanotubes. *Catalysis Today*, 126, 248-255;

Dos Santos, N. M., Rocha, J. M., Matos, J. M. E., Ferreira, O. P., Filho, J. M., Viana, B. C & Oliveira, A. C. (2013). Metal cations intercalated titanate nanotubes as catalysts for alpha,beta unsaturated esters production. *Applied Catalysis-General*, 454, 74-80;

Fernandes, L. F., Wosiak, A. C., Domingues, L., Pacheco, C. V., Lagos, P. E. (2005). Comunidades fitoplanctônicas em ambientes lênticos. In: Cleverson V. Andreoli e Charles Carneiro. *Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados. Curitiba: Sanepar*, 335;

Ferreira, O. P., Filho, A. G. S., Filho, J. M., Alves, O. L. (2006). Unveiling the Structure and Composition of Titanium Oxide Nanotubes through Ion Exchange Chemical Reactions and Thermal Decomposition Processes. *Brazilian Chemical Society*, 17, 393 – 402;

Ferreira, V. C., & Monteiro, O. C. (2013). New hybrid titanate elongated nanostructures through organic dye molecules sensitization. *Journal of nanoparticle research*, 15, 1-15;

Fortuny, M., Ramos, A. L. D., Dariva, C., Egues, S. M. S., Santos, A., Nele, F. M., Coutinho, R. C. C. (2008). Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. *Quimica. Nova*, 31, 1553;

Godinho, M., Ribeiro, C., Longo, E., Leite, E.R. (2008) Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. *Crystal Growth Design*, 8, 384;

Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., & Niihara, K. (1999). Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Advanced Materials*, 11, 1307-1311;

Komarneni, S., Rajha, R. K., Katsuki, H. (1999). Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide. *Materials Chemistry Physics*, 61, 50-58;

Krishnamurthy, P., Pinjari, D. V., Pandit, A. B., Mhaske, S. T. (2010). Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound sol-gel technique. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 409-415;

- Lee, C.-K., Wnag, C. C., Lyu, M. D., Juang, L. C., Liu, S. S., Hung, S. H. (2007). Effects of sodium content and calcination temperature on the morphorlogy, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanatos. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 562-569;
- Manfroi, D. C., dos Anjos, A., Cavalheiro, A. A., Perazolli, L. A., Varela, J. A., Zaghete, M.A. (2014). Titanate nanotubes produced from microwave assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties. *Ceramics International*, 40, 14483-14491;
- Marques, T. M. F., Ferreira, O. P., Costa, J. A. P., Fujisawa, K., Terrones, M., Viana, B. C. (2015). Study of the growth of CeO₂ nanoparticles onto titanate nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 87, 213-220;
- Menezes, R. R., Souto, P. M., Kiminami, R. H. G. A. (2007). Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais, *Cerâmica*, 53;
- Meng, X. D., Wang, D. Z., Liu, J. H., Zhang, S. Y. (2014). Preparation and characterization of sodium titanate nanowires from brookite nanocrystallites. *Materials Research Bulletin*, 39, 2163-2170;
- Menzel, R., Peiró, A. M., Durrant, J. R., Shaffer, S. P. (2006). Impact of hydrothermal processing conditions on high aspect ratio titanate nanostructures. *Chemistry of Materials*, 18, 25, 6059 – 6068;
- Mouret, G., Mozet, K., Muhr, H., Plasari, E., Martin, M. (2009). Production of Al₂O₃-TiO₂ catalyst supports with controlled properties using a co-precipitation process. *Powder Technology*, 190, 84-88;
- Morgado Jr., Zotin, E., J. L.; De Abreu, M. A. S.; Rosas, D. O.; Jardim, P. M.; Marinkovic, B. A. (2009). Characterization and hydrotreating performance of NiMo catalysts supported on nanostructured titanate. *Applied Catalysis A: General*, 357, 142–149;

Morgado Jr., E., Abreu, M. A. S., Moure, G. T., Marinkovic, B. A., Jardim, P. M., Araujo, A.S. (2007). Characterization of nanostructures titanates obtained by alkali treatment of TiO₂-anatases with distinct crystal sizes. *Chemistry of Materials*, 19, 665-676;

Morgan, D. L., Liu, H.-W., Frost, R. L., Waclawik, E. R.(2010). Implications of Precursor Chemistry on the Alkaline Hydrothermal Synthesis of Titania/Titanate Nanostructures. *Journal of Physical Chemistry C*, 114,101-110;

Ning, F., u, Y., Jin, Z., Lu, G. (2009). Structural-Dependent Photoactivities of TiO₂ Nanoribbon for Visible-Light-Induced H₂ Evolution: The Roles of Nanocavities and Alternate Structures. *Langmuir*, 26, 447-455;

Peng, Y.-P., Shang-L. O., Ou, H.-H., Lai, S.-W. (2010). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of N-doped titanate nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 754-758;

Silva, W. L., Lansarini, M. A.; Moro, C. C. (2013). Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. *Química Nova*. 36, 382-386;

Sun, P., Wei, Y., Wang, C., Zhang, X. (2015). Vacuum Heat Treated Titanate Nanotubes for Visible-Light Photocatalysis. *New Journal. Chemistry.*, 39, 1281-1286;

Teixeira, V. G., Coutinho, F. M. B., & Gomes, A. S. (2001). Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, 24, 808-818;

Ullah, R. Malik, R. N. Qadir, A. (2009). Assessment of groundwater contamination in an industrial city, Sialkot, Pakistan. *African Journal Environmental Science Technology*, 3, 429-436;

Valencia, S., Marin, J. M., Restrepo, G. (2010). Study of the Band Gap of Synthesid Titanium Dioxide Nanoparticules Using the sol-gel Method and a Hydrothermal Treatment. *Materials Science Journal*, 4, 9-14;

Viana, B.C. Propriedades Estruturais e Vibracionais de Nanotubos e Nanofitas de Titanato (2009). Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal do Ceará;

Viana, B. C., Ferreira, O. P., Souza, A. G., Hidalgo, A. A., Mendes, J., & Alves, O. L. (2011). Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study. *Vibrational Spectroscopy*, 55, 183-187;

Viana, B. C., Ferreira, O. P., Souza Filho, A. G., Hidalgo, A. A., FILHO, J. M., Alves, O. L. J. (2011). Highlighting the mechanisms of the titanate nanotubes to titanate nanoribbons transformation. *Journal Nanoparticle Research*, 13, 3259-3265;

Viana, B. C., Ferreira, O. P., Souza, A. G., Rodrigues, C. M., Moraes, S. G., Mendes, J. & Alves, O. L. (2009). Decorating Titanate Nanotubes with CeO₂ Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 20234-20239;

Wang, L., Zhang, H., Deng, Q., Huang, Z., Zhou, A., Li, J. (2014). Superior rate performance of Li₄Ti₅O₁₂/TiO₂/C/CNTs composites via microemulsion-assisted method as anodes for lithium ion battery. *Electrochimica Acta*, 142, 202-207;

Wang, D. A., Zhou, F., Liu, Y., Liu, W. M. (2008). Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes with uniform diameter from titanium powder. *Materials Letters*, 62, 1819–1822;

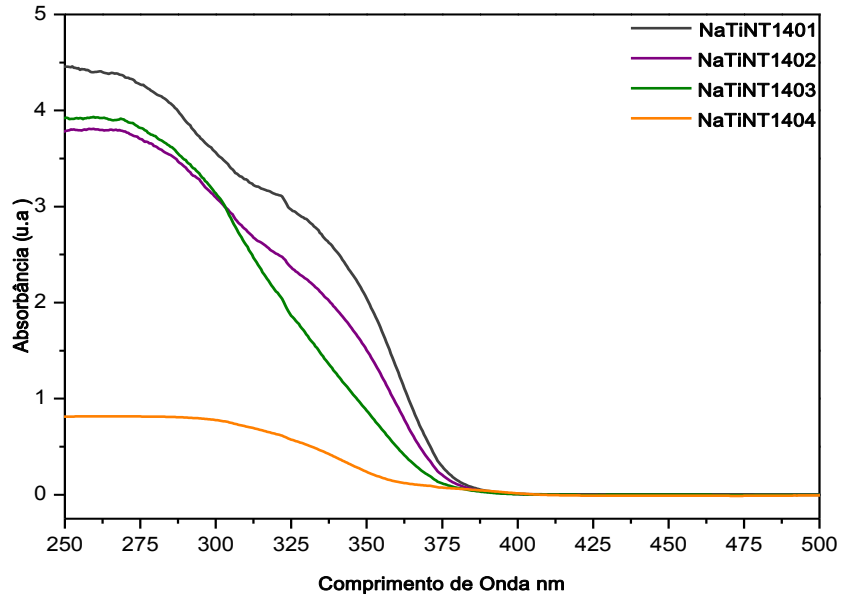
Wilson, G. J., Matijasevich, A. S., Mitchell, D. R. G., Schulz, J. C., Will, G. D. (2006) Modification of TiO₂ for enhanced surface properties: finite Ostwald Ripening by a microwave hydrothermal process. *Langmuir*, 22,2016;

Yan Y., Wang, J., Parr, J. F. (2012). Preparation and properties of TiO₂/fumed silica composite, photocatalytic materials. *Procedia Engineering*, 27, 448-456;

Zhang, H., Liang, C., Liu, J., Tian, Z., Wang, G., Cai, W. (2012). Defect-mediated formation of Ag cluster-doped TiO₂ nanoparticles for efficient photodegradation of pentachlorophenol. *Langmuir*, 28, 3938-3944.

ANEXOS

Anexo A - Apresenta os espectros de absorção das amostras sintetizadas em diferentes tempos de síntese a 140 °C.



Anexo B - Determinação da energia de *band gap* óptico de transição indireta para as amostras sintetizadas pelo método de Kubelka-Munk.

