



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Tese de Doutorado

**Influência das propriedades dos compósitos de dióxido de
titânio e do hexatitanato de sódio na sua atividade
fotocatalítica**

Ana Rita Ferreira Alves Teixeira

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Iêda Maria Garcia dos Santos

2^a Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes

João Pessoa – PB

Dezembro de 2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Tese de Doutorado

**Influência das propriedades dos compósitos de dióxido de titânio
do hexatitanato de sódio na sua atividade fotocatalítica**

Ana Rita Ferreira Alves Teixeira*

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para obtenção do título de doutora em química.

Orientadoras: Prof^a Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos

Prof^a Dr^a Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes

*Bolsista CAPES

João Pessoa – PB

Dezembro de 2021

T266i Teixeira, Ana Rita Ferreira Alves.

Influência das propriedades dos compósitos de dióxido de titânio e do hexatitanato de sódio na sua atividade fotocatalítica / Ana Rita Ferreira Alves Teixeira. - João Pessoa, 2021.

117 f. : il.

Orientação: Iêda Maria Garcia dos Santos.

Coorientação: Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Fotocatálise. 2. Dióxido de titânio. 3. Brokita. 4. Titanato de sódio. 5. Fotocatálise heterogênea. I. Santos, Iêda Maria Garcia dos. II. Pontes, Liliana de Fátima Bezerra Lira de. III. Título.

UFPB/BC

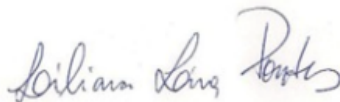
CDU 544.526.5(043)

Influência das propriedades dos compósitos de dióxido de titânio e do hexatitanato de sódio na sua atividade fotocatalítica.

Tese de Doutorado apresentada pela aluna **Ana Rita Ferreira Alves Teixeira** e aprovada pela banca examinadora em 08 de dezembro de 2021.



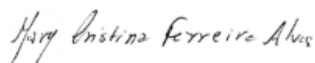
Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Departamento de Química – UFPB/PB
Orientadora/Presidente



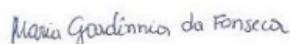
Profa. Dra. Liliana de Fátima Bezerra Lira Pontes
Departamento de Química – UFPB/PB
2ª. Orientadora



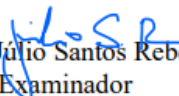
Profa. Dra. Josy Antevelli Osajima
Departamento de Química – UFPI/PI
Examinadora



Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves
Departamento de Química – UEPB/PB
Examinadora



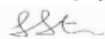
Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Departamento de Química – UFPB/pb
Examinadora



Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças
Examinador

Assinaturas da Banca realizadas em modo Webconferência em 08/12/2021, digitalizadas e certificadas pelo Profa. Dra.

Iêda Maria Garcia dos Santos (SIAPE 1347782) em 08/12/2021



Agradecimentos

A meus pais, Lúcia de Fátima Ferreira e Lúcio Alves Teixeira, por todo amor, carinho, exemplo, suporte e incentivo de sempre.

Aos meus amigos e familiares por todo apoio, parceria, partilhas e contribuições para meu crescimento pessoal e profissional.

Às professoras Ieda e Liliana, que admiro demais nos diversos papéis que tive o privilégio de conhecer: orientadoras, docentes, pesquisadoras, mulheres, mães, cidadãs, seres humanos incríveis, por terem sido uma fortaleza para mim durante todo o período do doutorado e fundamentais na conclusão deste trabalho. Por toda paciência, compreensão, humanidade e por terem sido sempre inspiração na minha vida.

Aos professores José Rodrigues e Ary Maia, meus orientadores na iniciação científica e TCC respectivamente, e que também foram fonte de inspiração na docência e no tratamento com os alunos.

Aos professores Júlio e Gardênnia, que foram fortes referências para mim (e unanimidade entre os alunos como exemplos de competência) e participaram ativamente da minha formação desde a graduação. Também por todas as contribuições neste trabalho como membros da banca avaliadora.

As professoras Josy e Mary por terem aceito o convite em participar da banca, todas as contribuições dadas ao trabalho e também às suas contribuições prévias à minha formação, durante workshops e cursos realizados em parceria com o LACOM, extremamente relevantes à pesquisa desenvolvida nesse trabalho.

Ao doutor André Menezes, por sua parceria fundamental para muitas análises e discussões neste trabalho, e por todas as contribuições dadas para nosso grupo de pesquisa e para minha formação.

Aos colegas e amigos do LACOM em especial àqueles com quem tive mais convivência e oportunidade de trocas, Alex, Ana Flávia e Luzia em especial que estiveram comigo mais próximos no dia a dia, fazendo companhia e contribuindo com minha pesquisa desde o mestrado.

Agradeço também aos órgãos de fomento à pesquisa pela bolsa concedida, que considero imprescindível para que o trabalho pudesse ser realizado.

Agradeço a UFPB, em especial ao departamento de química e ao PPGQ, onde tive a oportunidade de ter muitos outros mestres brilhantes e inspiradores.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
Lista de siglas e abreviações	xi
Resumo	xii
Abstract	xiii
Capítulo I – Aspectos Gerais	15
1.1. Introdução	15
1.2. Dióxido de Titânio	17
1.2.1 Parâmetros relacionados à transição de fases	20
1.2.2 Brokita	21
1.3. Titanatos de Metais Alcalinos	22
1.4. Métodos químicos de síntese	24
1.4.1. Método hidrotermal/solvotermal para obtenção de brokita	24
1.4.1.1. Método hidrotermal/solvotermal assistido por micro-ondas para obtenção de brokita	29
1.4.2. Método hidrotermal/solvotermal aplicados na síntese de titanatos	30
1.5. Fotocatálise heterogênea	31
1.5.1. TiO_2 com estrutura brokita aplicado em fotocatalise	35
1.5.2. Titanatos de metais alcalinos aplicados em fotocatalise	39
Capítulo II: Síntese de TiO_2 anatase/brookita pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas	43
2.1. Introdução	43
2.2. Objetivos	45
2.2.1. Objetivo Geral	45
2.2.2. Objetivos Específicos	45
2.3. Metodologia	46
2.3.1. Síntese de TiO_2 pelo método hidrotermal	46
2.3.2. Caracterização dos materiais	48
2.3.2.1. Difração de Raios-X	48

2.3.2.2.	Espectroscopia Raman	49
2.3.2.3.	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	50
2.3.2.4.	Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	50
2.3.2.5.	Microscopia eletrônica de Varredura.....	50
2.3.2.6.	Medida de tamanho de partícula	50
2.3.3.	Testes fotocatalíticos.....	51
2.4.	Resultados e discussões	53
2.4.1.	Caracterização dos fotocatalisadores	53
2.4.1.1.	Difração de Raios-X.....	53
2.4.1.2.	Espectroscopia Raman	56
2.4.1.3.	Espectroscopia eletrônica no UV-Vis	58
2.4.1.4.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	59
2.4.1.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	61
2.4.2.	Testes fotocatalíticos.....	62
2.5.	Conclusões.....	68
Capítulo III: Síntese e avaliação fotocatalítica de compósitos $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.....		70
1.1	Introdução	70
1.2	Objetivos	71
3.2.1.	Objetivo Geral	71
3.2.2.	Objetivos Específicos	71
3.3.	Metodologia	71
3.4.	Resultados e discussões	73
3.4.1.	Caracterização dos materiais	73
3.4.1.1.	Difração de Raios X	73
3.4.1.2.	Espectroscopia Raman	76
3.4.1.3.	Espectroscopia na região UV-Vis	78
3.4.1.4.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	79
3.4.1.5.	Análise morfológica dos materiais	79
3.4.1.6.	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética eletrônica.....	84
3.4.2.	Descoloração de soluções de remazol amarelo ouro utilizando $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ como fotocatalisador	91
4.	Conclusões.....	100
Capítulo IV: Conclusões Gerais		103
Referências		105

Lista de Figuras

Figura 1. Representação dos octaedros de coordenação TiO_6 (acima) e células unitárias (abaixo) das fases a) rutilo, b) anatase, c) brokita.	18
Figura 2. Parte da estrutura da brokita projetada no eixo c.	19
Figura 3. Representação esquemática de titanatos de sódio lamelares e com estrutura em túneis. Retirada de ^[49]	22
Figura 4. Número de publicações por ano envolvendo $Na_2Ti_6O_{13}$ na base de dados <i>Web of Science</i>	23
Figura 5. Esquema para os processos que podem ocorrer com elétrons e buracos fotogerados. 1, absorção de fóton; 2, redução de espécie adsorvida; 3, oxidação de espécie adsorvida; 4, captura de elétron; 5, captura de buraco; 6, recombinação.	32
Figura 6. Diagrama esquemático representando a geração de espécies reativas na fotodegradação de um corante.	34
Figura 7. Mecanismo de fotocatalise proposto para TiO_2 policristalino sob irradiação UV.	39
Figura 8. Fluxograma com as etapas das sínteses com aquecimento assistido por micro-ondas.	47
Figura 9. Fluxograma com as etapas das sínteses com aquecimento convencional.	47
Figura 10. Representação esquemática do reator utilizado para os ensaios de fotocatalise	52
Figura 11. DRX de amostras de anatase e brokita obtidas em diferentes experimentos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (a) ou por aquecimento convencional (b). Indexação de fases: A: Anatase, B: Brookita.	54
Figura 12. Espectros Raman de amostras obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (a) ou por aquecimento convencional (b).	57
Figura 13. Espectros UV-Vis e determinação do band gap das amostras contendo anatase e brokita obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (a) ou por convencional (b).	59
Figura 14. Espectro vibracional na região do infravermelho de amostras contendo anatase e brokita obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (a) ou por aquecimento convencional (b).	60
Figura 15. Imagens MEV obtidas de sinal de elétrons retroespalhados para diferentes amostras, identificadas em cada imagem.	62
Figura 16. Espectros de absorção no UV-Vis das soluções de RNL antes e após fotocatalise empregando como catalisador TiO_2 contendo diferentes quantidades de brokita: (a) 11%; (b) 17%; (c) 29%; 31%.	63
Figura 17. Percentuais de descoloração versus tempo de fotocatalise.	64
Figura 18. Percentuais de fotocatalise alcançados após 4 h de irradiação UVC para os diferentes catalisadores.	65
Figura 19. Correlação entre percentual de brookita e atividade fotocatalítica	66
Figura 20. Correlação entre largura a meia altura do pico de difração de DRX (101) e atividade fotocatalítica das amostras.	67
Figura 21. Difractogramas obtidos durante aquecimento <i>in situ</i> de diferentes amostras, sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (a) Amostra I; (b) Amostra J; (c) amostra K; (d) Amostra L; (e) Amostra M; legenda: T: $Na_2Ti_6O_{13}$, A: anatase, R: rutilo.	74
Figura 22. Difractogramas de amostras obtidas pelo método hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas após calcinação a 1000°C.	75
Figura 23. Espectro Raman das amostras identificadas como a) $Na_2Ti_6O_{13}$ /rutilo, b) $Na_2Ti_6O_{13}$	77
Figura 24. Espectros UV-Vis e determinação de <i>band gap</i> das amostras a) $Na_2Ti_6O_{13}$ /rutilo e b) $Na_2Ti_6O_{13}$	79
Figura 25. Espectros IV das amostras a) $Na_2Ti_6O_{13}$ / rutilo e b) $Na_2Ti_6O_{13}$	79

Figura 26. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras compostas por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (a) amostra G; (b) amostra J; (c) amostra N	80
Figura 27. Imagem MEV da amostra G ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada em meio hidrotermal com NaNO_3 e calcinada a 1000°C), mostrando a formação de fibras.	81
Figura 28. Imagens MET da amostra J ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada em meio hidrotermal com NaCH_3COO e calcinada a 1000°C).	82
Figura 29. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compósitos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$/rutilo (a) amostra H; (b) amostra I; (c) amostra K; (d) amostra L; (e) amostra /M.	83
Figura 30. Imagens MET da amostra I, constituída por um compósito $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$/rutilo.	84
Figura 31. Espectros de EPR na banda X das amostras constituídas essencialmente por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, em função da potência das micro-ondas na cavidade ressonante do EPR.	85
Figura 32. Espectros de EPR na banda X das amostras constituídas essencialmente por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, sem (curva escura) e com irradiação UV em 285 nm (curva clara). Os valores do fator ‘g’ são indicados em cada espectro.	86
Figura 33. Espectros de EPR na banda X dos compósitos por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$/rutilo, em função da potência das micro-ondas na cavidade ressonante do EPR.	90
Figura 34. Espectros de EPR na banda X dos compósitos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$/rutilo, sem (curva escura) e com irradiação UV 285 nm (curva clara). Os valores do fator ‘g’ são indicados em cada espectro.	91
Figura 35. Percentuais de descoloração das soluções de RNL alcançados após 4 h de fotocatalise com as amostras a) rutilo/$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, obtidas pelo método hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas.	92
Figura 36. Espectros de absorção no UV-Vis das soluções de RNL antes e após fotocatalise empregando como catalisador $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ obtido pelo método hidrotermal.	93
Figura 37. Medidas de EPR das amostras de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, em suspensão aquosa, na presença de DMPO, com iluminação UV em $\lambda = 365$ nm, em diferentes tempos. Legenda: * DMPO-OH, + $\text{DMPO}_{\text{degradado}}$, o DMPO-R^\bullet.	95
Figura 38. Medidas de EPR dos compósitos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$/rutilo, em suspensão aquosa, na presença de DMPO, com iluminação UV em $\lambda = 365$ nm, em diferentes tempos. Legenda: * DMPO-OH, + $\text{DMPO}_{\text{degradado}}$, o DMPO-R^\bullet.	99
Figura 39. Correlação entre a porcentagem de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ na amostra e a atividade fotocatalítica.	100

Lista de Tabelas

Tabela 1. Síntese hidrotermal de brokita a partir de titanatos, alcóxidos ou sais de titânio.....	26
Tabela 2. Síntese de brokita através de complexos solúveis de titânio.	28
Tabela 3. Quadro resumo de alguns trabalhos envolvendo aplicação de titanatos de metais alcalinos em fotocatalise:.....	40
Tabela 4. Reagentes utilizados na síntese dos pós de TiO ₂	46
Tabela 5. Identificação das amostras de acordo com as condições de síntese.....	48
Tabela 6. Características do corante remazol amarelo ouro ^[157]	51
Tabela 7. Resultados da deconvolução de picos dos difratogramas DRX.	55
Tabela 8. Resultados da deconvolução dos espectros Raman.	55
Tabela 9. Códigos, composição e atividade fotocatalítica das amostras anatase/brokita obtidas pelo hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas.	65
Tabela 10. Condições de síntese das amostras obtidas por síntese hidrotermal convencional e hidrotermal assistida por micro-ondas.	72
Tabela 11. Resultados da deconvolução de picos dos difratogramas de raios X REs.....	76
Tabela 12. Resultados da deconvolução dos picos dos espectros Raman, relativos às ligações Na-O-Ti (~277 cm ⁻¹) e Ti-O em octaedros distorcidos (~870 cm ⁻¹).	78
Tabela 13. Códigos, composição e atividade fotocatalítica das amostras calcinadas a 1000°C após síntese hidrotermal convencional e hidrotermal assistido por micro-ondas.	92

Lista de siglas e abreviações

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente

DRX – Difractometria de raios-X

e⁻ – Elétron

E_g – Energia de *band gap*

eV – Elétron-volt

FWHM – Largura a meia altura, do inglês *full width at half maximum*

h⁺ – Buraco ou lacuna

ICDD – Centro internacional de dados de difração, do inglês *International Centre for Diffraction Data*

IV – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

MO – Micro-ondas

P.A. – Pureza analítica

P25 – Catalisador comercial TiO₂ Evonik

POAs – Processos oxidativos avançados

RNL – Remazol amarelo ouro

RPM – Rotações por minuto

UVC – Radiação na região do ultravioleta que predispõe o câncer, do inglês *Ultraviolet Cancer*

UV-Vis – Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível

TTIP – Isopropóxido de Titânio, do inglês *Titatium tetraisopropoxide*

Resumo

Título: Influência das propriedades dos compósitos de dióxido de titânio e do hexatitanato de sódio na sua atividade fotocatalítica

Autora: Ana Rita Ferreira Alves Teixeira

Orientadoras: Prof^ª Dr^a Ieda Maria Garcia dos Santos e Prof^a Dr^a Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes

Palavras-chave: dióxido de titânio, brokita, hexatitanato de sódio, fotocatalise heterogênea.

Materiais a base de titânio são extensivamente estudados e com aplicações consolidadas no que concerne às fases cristalinas do TiO_2 anatase e rutilo. No entanto, a fase brokita, mais difícil de ser obtida, vem ganhando mais atenção, especialmente no campo de fotocatalise. Entre os métodos de síntese, o método hidrotermal se destaca, com diferentes condições de síntese reportadas, mas poucos trabalhos tratam de sua obtenção com aquecimento por micro-ondas. Titanatos de sódio também têm sido objeto de diversos estudos e mostram-se promissores para diversas aplicações. A fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, com estrutura em túneis, já foi descrita com boa atividade fotocatalítica. Diante disto, foram avaliadas diferentes condições de síntese utilizando o método hidrotermal para obtenção de TiO_2 -brokita. Os fatores estudados foram: pH, concentração de sódio e temperatura. Amostras compostas de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e compósitos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo também foram obtidas nesse estudo pelo método hidrotermal com posterior calcinação. Todos os materiais obtidos foram caracterizados e aplicados como catalisadores na fotodegradação de soluções aquosas do corante remazol amarelo ouro (RNL), e os resultados indicaram uma forte influência da composição de fases e da desordem à curto alcance na atividade catalítica. Os materiais obtidos apresentaram boa atividade fotocatalítica, com destaque para amostra composta de 31% de brokita entre os materiais não calcinados, e para $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ obtido pelo método hidrotermal que alcançaram 80% e 96% de descoloração do RNL após 4h de fotocatalise, respectivamente. Estudos de EPR dos materiais calcinados indicaram a presença de defeitos $\text{Ti}^{3+}_{\text{bulk}}$, possivelmente relacionados à orientação morfológica, nas amostras obtidas pelo método assistido por micro-ondas; para essas amostras, pode-se concluir que a além desses defeitos, a proporção de rutilo nos compósitos e a ordem a curto alcance influenciaram a fotocatalise.

Abstract

Title: Influence of composites of titanium dioxide and sodium hexatitanate properties on their photocatalytic activities

Author: Ana Rita Ferreira Alves Teixeira

Advisers: Dr^a Ieda Maria Garcia dos Santos and Dr^a Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes

Keywords: titanium dioxide, brookite, Na₂Ti₆O₁₃, heterogeneous photocatalysis.

Titania based materials are widely studied with well-known applications for anatase and rutile TiO₂ phases. However, brookite, which is more difficult to obtain, has caught the scientific community interest specially at photocatalysis field. Among many synthesis methodologies, hydrothermal method stands out, with different synthesis conditions reported, but only few works have referenced its synthesis by microwave assisted hydrothermal method. Sodium titanates have also been reported and seem to be promising for different applications. Na₂Ti₆O₁₃, with tunnel-like structure is known as a good photocatalyst. In this sense, the aim of this work is to evaluate different synthesis conditions employing hydrothermal for brookite obtainment. pH, sodium concentration and temperature on the microwave oven were the factors evaluated. Na₂Ti₆O₁₃ and Na₂Ti₆O₁₃/rutile composites were obtained with hydrothermal treatment and calcination. Na₂Ti₆O₁₃ were also obtained by Pechini method for the first time (data in the appendix) All samples obtained were characterized and employed as catalysts for the photodegradation of remazol golden yellow dye (RNL) aqueous solution, the results suggested the main influence of phase composition and short-range disorder on the activity. The materials obtained were considered good photocatalysts, highlighting the sample with 31% of brookite, and Na₂Ti₆O₁₃ obtained by hydrothermal method, which were able to promote around 80% and 96% of RNL decolorization after 4 h of irradiation, respectively. EPR studies of the calcined materials indicated the presence of Ti³⁺_{bulk} defects, possibly related to a morphological orientation, for those samples obtained by microwave assisted synthesis; so among titanates and composites, these defects, rutile ratio and short order disorder were shown to play a central role in the photocatalytic activity.

Capítulo I

Aspectos Gerais

Capítulo I – Aspectos Gerais

1.1.Introdução

O dióxido de titânio é um dos óxidos semicondutores mais estudados devido a sua estabilidade química e térmica, não toxicidade e facilidade de obtenção, com aplicações consolidadas em diversas áreas, tais como catálise, células solares, dispositivos eletrônicos e pigmentos. Entre os polimorfos de ocorrência natural, a anatase e o rutilo são obtidos facilmente por metodologias de síntese convencionais, sendo a anatase mais importante para sistemas catalíticos, e o rutilo aplicado principalmente em pigmentos e dispositivos de comunicação óticos ^[1]. Enquanto a brokita, de ocorrência rara na natureza e de difícil obtenção, passou a ser objeto de um número crescente de estudos nas últimas décadas, podendo ser importante para as áreas de fotocatalise e armazenamento de energia com inserção de lítio ^[1]. Este polimorfo, com estrutura ortorrômbica, tem sua rede cristalina formada por octaedros de coordenação TiO_6 , que se conectam através do compartilhamento de 3 arestas com as unidades vizinhas. O arranjo de poliedros de coordenação em sua rede deixa tuneis ao longo do eixo c, em que pequenos cátions podem ser incorporados. O *band gap* da brokita já foi reportado como tendo valores de 3,1 a 3,4 eV, mas ainda não há consenso na literatura sobre se este *gap* é direto ou indireto ^[2]. Outros materiais de titânio, como titanatos de metais alcalinos, também têm importância destacada nas áreas de fotocatalise^[3] e desenvolvimento de matérias para aplicação em baterias de íon lítio^[4].

No que diz respeito à fotocatalise, o catalisador comercial reportado com melhor eficiência sob irradiação UV-C é o P25, que consiste de uma mistura nanoparticulada das fases anatase e rutilo ^[5]. O TiO_2 na forma de anatase e rutilo, é o material mais aplicado e utilizado como modelo em diversos estudos para remediação ambiental, já reportado em trabalhos envolvendo degradação de corantes ^[6], pesticidas ^[7], fármacos ^[8], cianobactérias^[9], compostos modelo de cianotoxinas ^[10] e desinfecção de águas ^[11,12]. Mas o desenvolvimento de alternativas para o tratamento de efluentes continua sendo um desafio. Com o aumento do consumo e da geração de resíduos, associados ao despejo em corpos hídricos sem tratamento prévio, e a constatação que importantes aquíferos no mundo estão diminuindo^[13], a escassez de água potável torna-se uma preocupação cada vez maior. Uma possível solução é a proposta de metodologias capazes de degradar os

poluentes presentes nos efluentes a fim de que as reservas de água potável possam ser reabastecidas após o tratamento adequado. Diante deste cenário, o desenvolvimento de novos materiais que possam ser eficientemente aplicados na fotocatálise heterogênea é uma importante área de pesquisa.

Embora a brokita também venha sendo aplicada eficientemente em fotocatálise heterogênea para degradação de corantes ^[14–17] e outros poluentes^[16,18–20], as condições que favorecem sua formação não são bem compreendidas, e a dificuldade de obtenção na forma pura impulsiona ainda novos estudos sobre este polimorfo ^[2]. Alguns pesquisadores têm avaliado a influência de diversos fatores na obtenção de brokita, e a otimização das condições de síntese deste material torna-se importante. Além disto, trabalhos envolvendo a síntese hidrotermal de diferentes fases de TiO_2 e de titanatos de sódio apontam para a necessidade de compreensão dos fatores que direcionam a obtenção de cada um destes materiais e da interconversão entre eles^[1]. A escolha de metodologias de síntese por via úmida possibilita o controle de muitas variáveis que podem contribuir para a estabilização de um polimorfo de forma preferencial. Alguns parâmetros que podem ser controlados de modo a ajustar a estrutura final obtida são pH, presença de agentes quelantes, surfactantes, precursor de titânio utilizado, solventes, eletrólitos, tempo e temperatura de reação ^[1].

Titanatos de metais alcalinos são também reportados como materiais promissores para aplicações envolvendo inserção de cátions e troca iônica, especialmente para as estruturas lamelares ou em túnel, e em fotocatálise, como produção de hidrogênio, degradação de poluentes orgânicos. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ é um exemplo de titanato com estrutura em túneis já obtido pelos métodos hidrotermal, estado sólido e sal fundido. Mas não foi encontrado na literatura nenhum trabalho envolvendo $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e o método de síntese Pechini.

Diante disso, este trabalho busca uma compreensão da influência de algumas condições de síntese na obtenção de diferentes fases de TiO_2 e titanatos e de suas respectivas características. Bem como a aplicação dos materiais obtidos na degradação do corante têxtil remazol amarelo ouro (RNL).

1.2. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio é um material amplamente estudado, com características que o tornam atrativo para diversas aplicações, sendo de baixo custo, não tóxico, de fácil obtenção e boa estabilidade térmica. Com a publicação do trabalho do *splitting* da água com eletrodo de TiO_2 em 1972 por Honda e Fujishima ^[21], esse material ganhou atenção nas áreas de fotocatalise, materiais fotovoltaicos, ciências biomédicas e cristais fotônicos, com ênfase de aplicação na utilização de luz solar para remediação ambiental ou conversão de energia. Já foi reportada sua utilização, por exemplo, em: eletrodos em células solares sensibilizadas por corante (*dye sensitized solar cells – DSC*) ^[22–25], materiais de construção auto-limpantes ^[26] e que promovem a descontaminação do ar pela oxidação de óxidos de nitrogênio (NO_x) ^[27,28], catalisadores para degradação de corantes ^[6], pesticidas ^[7], fármacos ^[8], destruição de micro-organismos ^[9,10], e desinfecção de águas ^[11,12,29].

O TiO_2 apresenta diferentes formas de cristalização, a exemplo da anatase, rutilo, brokita e TiO_2 (B), sendo a anatase e o rutilo amplamente estudados e aplicados industrialmente, enquanto a brokita e o TiO_2 (B) são raros na natureza e obtidos apenas em condições específicas ^[1].

A estrutura do TiO_2 é composta por íons titânio (IV) (Ti^{4+}) coordenados de modo octaédrico por seis íons óxido (O^{2-}), sendo que a conectividade e distorção dessas unidades determina a rede cristalina de cada polimorfo. Rutilo é composto de unidades octaédricas $[\text{TiO}_6]^{-8}$ com 10 vizinhos, sendo que com 8 há compartilhamento de vértices e com 2 ocorre o contato por arestas; na anatase os octaedros $[\text{TiO}_6]^{-8}$ têm 8 vizinhos sendo 4 unidos pelos vértices e 4 pelas arestas. Ambas as fases apresentam células unitárias tetragonais, sendo que no rutilo as unidades TiO_6 apresentam diferentes comprimentos de ligação Ti-O para as posições axiais e equatoriais comparado a uma estrutura octaédrica perfeita, e na anatase, além desta variação, os íons O^{2-} também estão deslocados nas posições equatoriais, com menor simetria local. As células unitárias estão representadas na Figura 1, com ênfase na visualização a partir de unidades TiO_3 ou TiO_6 .

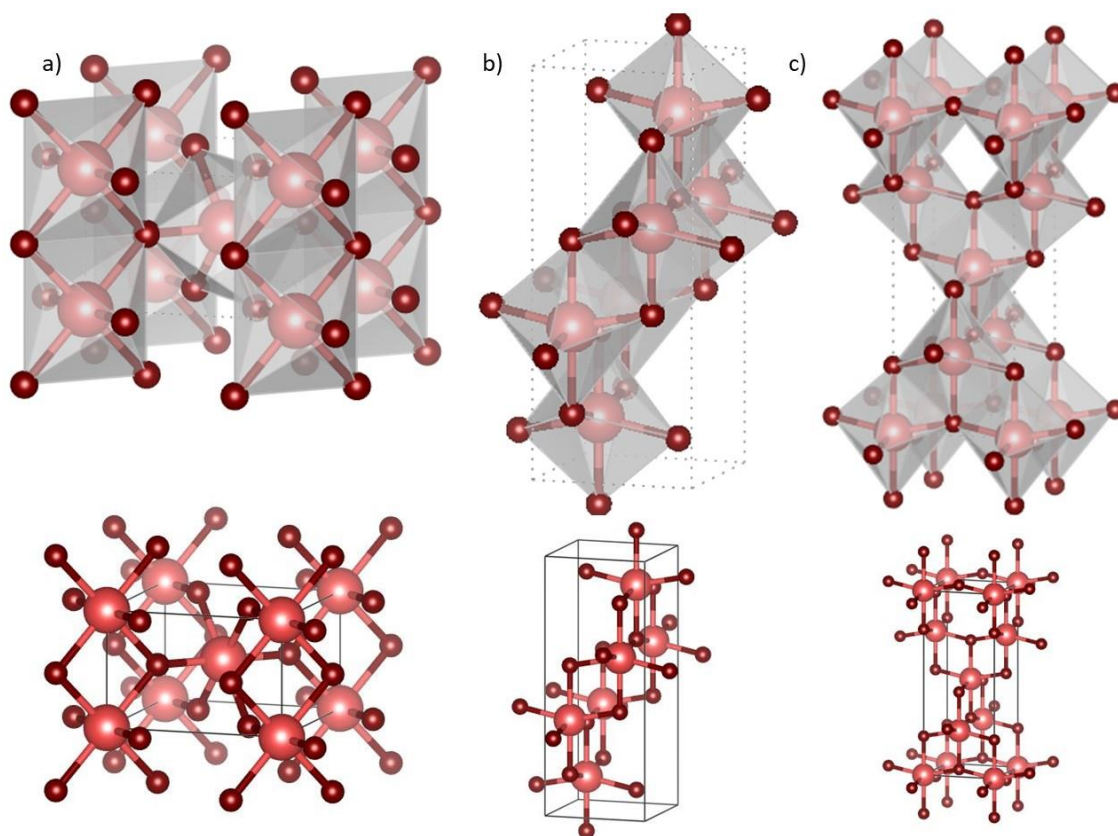


Figura 1. Representação dos octaedros de coordenação TiO_6 (acima) e células unitárias (abaixo) das fases a) rutilo, b) anatase, c) brokita.

Imagens obtidas com o programa VESTA^[30] e arquivos CIF a) 1532819^[31], b) 1526931^[32] e c) 7206075^[33].

Na estrutura ortorrômbica da brokita, os octaedros compartilham 1 vértice e 3 arestas com os vizinhos, como pode ser visto na Figura 2, formando túneis ao longo do eixo c, em que cátions pequenos como hidrogênio ou lítio podem ser incorporados ^[2].

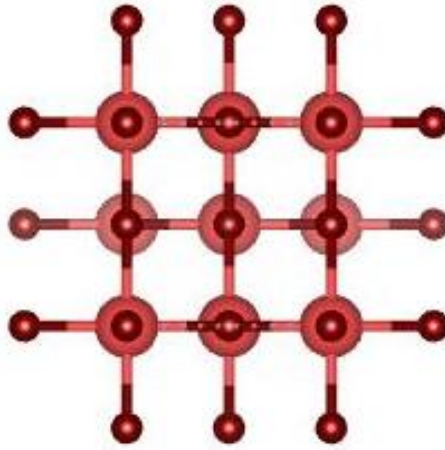


Figura 2. Parte da estrutura da brokita projetada no eixo c.

Imagem obtida com o programa VESTA^[30] e arquivo CIF 7206075^[33].

A estrutura cristalina de cada fase determina suas propriedades e direciona suas aplicações. Rutilo, por exemplo, com alto índice de refração, boa eficiência no espalhamento de luz e absorção de radiação ultravioleta (UV) é amplamente empregado em protetores solares, pigmentos e dispositivos de comunicação óticos. A anatase é mais aplicada na área de fotocatalise e fotovoltaicos. Como a brokita na forma pura não é facilmente obtida, só recentemente sua importância para as áreas de fotocatalise e inserção de lítio foi observada ^[1].

A estrutura da brokita apresenta certa semelhança com a da anatase, mas a maioria de suas propriedades é intermediária entre as da anatase e do rutilo, sendo os índices de refração da anatase, brokita e rutilo 2,52, 2,63 e 2,72 respectivamente e densidades teóricas 3,84, 4,11 e 4,26 g.cm⁻³, respectivamente ^[34]. Alguns estudos apontam também para band gap ótico (3,11 eV) e indireto (2,85 eV) com valores intermediários para brokita em relação aos outros dois polimorfos ^[35]. O estudo das propriedades da brokita pura ainda é um desafio devido à dificuldade de obtenção desta fase sem a coexistência de anatase ou rutilo ^[1].

1.2.1 Parâmetros relacionados à transição de fases

Embora não haja temperatura específica para o regime de transição de fase do TiO_2 , alguns parâmetros governam a temperatura e a energia de ativação para qualquer transformação e sua importância já é reconhecida, tais como densidade de defeitos, energia de superfície, pureza e natureza dos precursores, tamanho de partículas. E alguns fatores externos também podem influenciar as transições, como a adição de surfactantes ou modificadores, pH, eletrólitos e agentes quelantes ^[1]. Dessa forma, o entendimento de como ocorre a nucleação e o crescimento de grãos durante a cristalização do TiO_2 torna-se importante. Estudos reportam que cristalitos do tipo anatase têm a tendência de se formar inicialmente, mas que sua nucleação é facilmente inibida ou transformada para rutilo ^[36], já que a linearidade na estrutura do rutilo permite uma relaxação das ligações entre os íons Ti na rede cristalina. Dados de energia de ativação para a transição anatase-rutilo variam, mas entende-se que a velocidade dessa transformação é limitada pela densidade de sítios de nucleação da anatase, que ao se unirem na forma de *clusters* passam a se assemelhar com os do rutilo ^[37].

Por outro lado, dados acerca da preferência de transição de brokita para anatase ou para rutilo não estão bem estabelecidos. Mas alguns estudos apontam uma sequência de estabilidade termodinâmica decrescente na ordem rutilo>brookita>anatase ^[38]. Considerando que a brokita seja metaestável em relação ao rutilo, mas mais estável que anatase, a velocidade da transição para rutilo deve ser mais rápida partindo de brokita, já que sua barreira de energia será menor que aquela entre anatase-rutilo ^[39].

O mecanismo de nucleação e crescimento é o principal fator determinante para a velocidade de transição de uma fase para outra, ou seja, para a diferença de energia livre entre elas. No caso do TiO_2 , pode-se observar que as energias destes 3 polimorfos são tão próximas que uma pequena diferença na energia pode provocar uma mudança de fase, por esta razão já foi reportada uma dependência da estabilidade relativa dos 3 principais polimorfos do TiO_2 com o tamanho de partículas. Enquanto o rutilo é mais estável para partículas acima de 35 nm e anatase para tamanhos abaixo de 11 nm, a brokita é apontada como sendo mais estável para partículas intermediárias 11-35nm ^[39,40]. De modo alternativo, já foram reportados os limites de 4,9 e 30 nm para os intervalos de estabilidade relativa da brokita ^[41].

O balanço de energia considerando a contribuição do bulk e da superfície do material leva à mudança de fase. Então a presença de determinados adsorbatos, que interajam e promovam a estabilização da superfície de uma fase específica, também pode direcionar a transformação. Quaisquer que sejam os efeitos levados em consideração, a importância de estudos teóricos sobre a energia de bulk e de superfície dos polimorfos é evidenciada. Já foi reportado que a estabilização da superfície de nanopartículas de anatase é favorecida em presença de espécies ricas em hidrogênio, enquanto a superfície do rutilo é favorecida por espécies ricas em oxigênio ^[42].

1.2.2 Brokita

Embora o TiO_2 tenha sido amplamente estudado e tenha as principais aplicações industriais atribuídas às fases anatase e rutilo, o interesse pela fase brokita pura tem aumentado, por também se tratar de um bom material para aplicações relacionadas à fotocatálise ^[43,44] podendo apresentar atividade fotocatalítica por unidade de área superficial maior que a dos outros polimorfos ^[45]. De acordo com a ferramenta de busca *Web of Science*, o número de publicações envolvendo este material cresceu de menos de 5 por quinquênio até 1985, para 100 a partir de 2000 e cerca de 500 no quinquênio 2010-2014.

Esta fase cristalina do TiO_2 foi pouco estudada devido à dificuldade de obtenção na forma pura, mas o entendimento de sua estrutura eletrônica de bandas é importante para compreensão de seu comportamento fotocatalítico em amostras puras ou em misturas. Trabalhos experimentais e teóricos já reportaram valores de band gap tanto maiores quanto menores que da anatase. Apesar da incerteza no valor do gap e dos poucos dados disponíveis na literatura sobre os seus potenciais de banda, é possível afirmar que a hipótese mais provável é que o seu potencial seja deslocado negativamente em relação ao da anatase ^[2]. Um exemplo envolve a capacidade fotocatalítica de degradar isopropanol, mais pronunciada do que da anatase e rutilo, que foi relacionada à acidez de Bronsted ^[46].

1.3. Titanatos de Metais Alcalinos

O estudo de materiais semicondutores a base de titânio também trouxe o conhecimento de características interessantes para titanatos de metais alcalinos para aplicações envolvendo o desenvolvimento de tecnologias verdes como produção de hidrogênio, baterias recarregáveis e fotocatalise.

A estrutura cristalina dos titanatos de metais alcalinos $A_2Ti_nO_{2n+1}$ (com n entre 3 e 8) varia com a estequiometria do material. Os titanatos de sódio com maior proporção de Na/Ti ($n = 3, 4$) são constituídos de octaedros de titânio, coordenados com diferentes graus de compartilhamento de arestas ou vértices de acordo com o valor de n , formando camadas $(Ti_3O_7)^{2-}$ que se mantém unidas pelos cátions Na^+ e por isso são comumente aplicados como materiais com boa capacidade de troca iônica. Por sua vez, titanatos com menor teor de sódio ($n = 6, 7, 8$) apresentam uma estrutura do tipo túneis, apresentando boa estabilidade química^[47,48] (Figura 3).

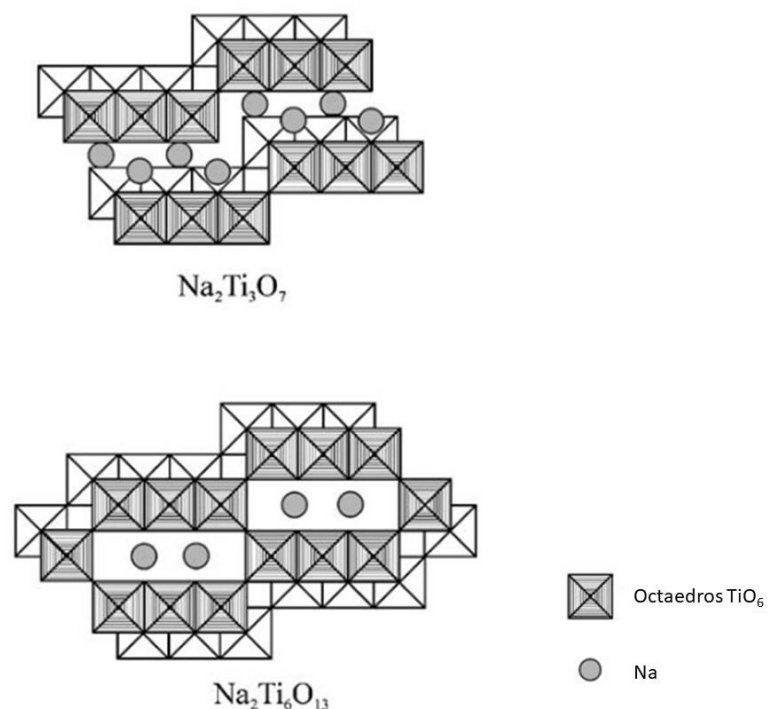


Figura 3. Representação esquemática de titanatos de sódio lamelares e com estrutura em túneis. Retirada de ^[49].

Apesar de as estruturas dos titanatos de sódio terem sido elucidadas na década de 1960^[50], até 1993, apenas 6 artigos haviam sido publicados sobre o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. No artigo de 1962, Andersson e Wadsley descreveram a elucidação da estrutura desse hexatitanato com octaedros TiO_6 distorcidos que compartilham arestas em grupos de 3 em 3, mantendo conexão com cadeias acima e abaixo também por compartilhamento de arestas formando fitas em zigue zague que se conectam pelos vértices, deixando túneis nas posições intersticiais onde os íons sódio se situam. Os autores comentam também que esse tipo de estrutura pode ser compreendido como unidades $\text{B}_n\text{Ti}_6\text{O}_{10+n}$ ($0 \leq n \leq 4$) em que n é o número de posições intersticiais, não necessariamente ocupadas pelo metal alcalino. De acordo com a base de dados *Web of Science*, o maior volume de publicações começou a partir de 1994, com 3 artigos, aumentando nos anos posteriores, como pode ser observado na Figura 4, obtida usando apenas a palavra-chave $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

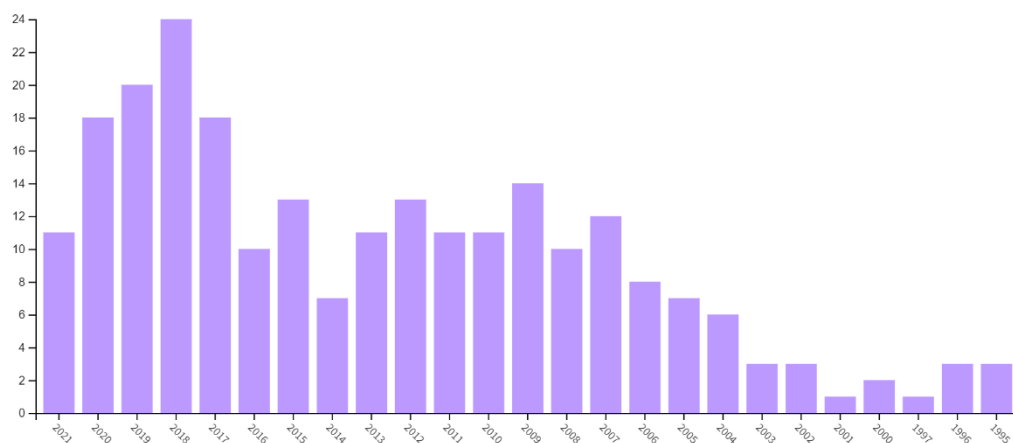


Figura 4. Número de publicações por ano envolvendo $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ na base de dados *Web of Science*.

O maior número de trabalhos com os titanatos de sódio surge do seu uso em baterias de íons sódio. Como exemplo, o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ com morfologia de nanobastões preparado por rota sonoquímica já foi estudado e aplicado como um eficiente eletrodo para baterias por ter apresentado um comportamento ideal para inserção reversível de sódio^[51]. Já foi também estudado, na forma de partículas de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ recobertas com $\text{Na}_{0,6}\text{MnO}_2$, com melhora na performance eletroquímica do óxido de manganês que tem sozinho estabilidade limitada^[52]. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ também já foi avaliado em compósitos com $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e adição de um polímero condutor (o-metoxivanilina – POMA) como um material

interessante para aplicações em dispositivos eletrônicos^[53]. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ obtido pelo método do sal fundido foi obtido e analisado como um material de alto grau de reflexão na região do ultravioleta-visível-infravermelho próximo^[54].

No presente trabalho, o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ foi sintetizado pelo método hidrotermal com pós calcinado e avaliado em processos fotocatalíticos.

1.4.Métodos químicos de síntese

Embora o mecanismo de nucleação e crescimento considerando a interface das partículas e grãos em reações no estado sólido seja importante para compreensão da estabilidade relativa de cada polimorfo, os mecanismos de dissolução-precipitação são mais importantes para compreensão da síntese de uma fase específica por via úmida, como é o caso das sínteses hidrotermais. De acordo com esse mecanismo, a fase com menor energia livre precipita enquanto a menos estável se redissolve ^[1]. O método hidrotermal/solvotermal já foi utilizado tanto para síntese do TiO_2 com estrutura anatase ou brokita, ou ainda rutilo após calcinação, quanto para síntese de diferentes titanatos, conforme será discutido a seguir.

1.4.1. Método hidrotermal/solvotermal para obtenção de brokita

Os métodos químicos de síntese possibilitam o controle de composição de fase do TiO_2 , uma vez que é possível direcionar a forma como os átomos de titânio se coordenam e se organizam na rede cristalina do sólido a partir da coordenação dos íons titânio em uma solução precursora durante a síntese ^[55,56]. O titânio é geralmente coordenado de forma octaédrica em solução como $\text{TiX}_{6-n}\text{Y}_n$ ^[56,57], sendo que quanto mais ligantes OH^- estiverem presentes na esfera de coordenação, maior a tendência de haver compartilhamento de arestas entre os poliedros a partir de reações de desidratação entre os grupos hidroxila. Com o aquecimento, a estrutura se condensa para TiO_2 . Considerando que os polimorfos anatase, brokita e rutilo têm diferentes estruturas cristalinas, em que o número de octaedros TiO_6 vizinhos com os quais ocorre o compartilhamento de arestas é diferente (anatase:4, brokita:3, rutilo:2), o controle da

esfera de coordenação do titânio em solução pode ser decisivo para a síntese seletiva de cada forma cristalina^[58].

Assim, de um modo geral, a anatase tem a maior tendência de se formar em condições básicas, uma vez que o compartilhamento de arestas entre os complexos formados em solução é facilitado. Já em meio fortemente ácido, com os grupos hidroxila da esfera de coordenação protonados, quando ocorre a aproximação de outros octaedros, a conexão por compartilhamento de arestas é suprimida parcialmente, devido à repulsão eletrostática entre os grupos protonados, e a estrutura do rutilo, com menor compartilhamento de arestas pode ser formada a partir daí. De modo semelhante, as diferentes capacidades de coordenação, bem como os efeitos estéricos gerados por diferentes ânions em solução podem, portanto, direcionar a formação de uma fase^[1].

Dessa forma, o controle de condições como pH, presença de ânions e agentes complexantes em solução podem direcionar a obtenção de uma fase, uma vez que diversos estudos já avaliaram a influência destes parâmetros e a relação entre as possíveis formas de coordenação do titânio em solução e a estrutura do sólido TiO_2 obtido na síntese^[1].

Brokita na forma pura já foi obtida através de diferentes precursores de titânio pelo método hidrotermal/solvotermal. As metodologias mais tradicionais podem ser divididas no tratamento hidrotermal de titanatos, de um precursor alcóxido ou de um sal de titânio, enquanto outros trabalhos reportam a obtenção de TiO_2 partindo de complexos solúveis de titânio previamente preparados no estudo. A Tabela 1 e a Tabela 2 resumizam as diversas condições de síntese já reportadas para obtenção de brokita pura.

Tabela 1. Síntese hidrotermal de brokita a partir de titanatos, alcóxidos ou sais de titânio.

Precursor	Meio reacional	Ajuste de pH	Temperatura	Tempo	Referência
Ti ₂ (SO ₄) ₃	NaNO ₃	NaOH, pH = 10	200°C	20 h	[59]
Ti(SO ₄) ₂	-	NaOH, pH = 12,5	240°C	24 h	[25,60]
Ti(SO ₄) ₂	-	NaOH 2 mol.L ⁻¹ , proporção Ti:Na = 1:5	300°C	12h	[61]
Ti(SO ₄) ₂	-	NaOH 2 mol.L ⁻¹ , pH = 11	180°C	24 h	[62]
TiS ₂	-	NaOH 1,2 mol.L ⁻¹	200°C	24 h	[63]
TBOT	NaCl 0,25 mol.L ⁻¹	amônia	180°C	24 h	[45]
TBOT	NaCl 0,50 mol.L ⁻¹	amônia	180°C	72 h	[64]
TBOT	NaF, NH ₄ F, NaCl ou NH ₄ Cl	amônia	180°C	24 h	[65]
TBOT	-	NaOH 0,1 mol.L ⁻¹	180°C	24 h	[66]
Titanatos de sódio (anatase + NaOH 10 mol.L ⁻¹)	-	NaOH, pH = 10,9	200°C	24 h	[67]
Titanato de sódio (TiO ₂ + NaOH 10 mol.L ⁻¹) após tratamento ácido	NaF 1 mol.L ⁻¹	-	200°C	20 h	[68]
Ti(OH) ₄ amorfo	H ₂ O ₂ 30%, ácido glicólico, álcool polivinílico (PVA)	Amônia, pH = 10	200°C	48 h	[69,70]
TiF ₄	NaBH ₄ 2,5 mol.L ⁻¹	Amônia, pH = 11	250°C	18 h	[71]
TiCl ₄	-	NaOH, pH = 8	245°C	12 h	[61]
TiCl ₄	-	NaOH, pH = 9,3	200°C	24 h	[72]
TiCl ₄	triethylamina	-	150°C	24 h	[73]
TiCl ₄	Lactato de sódio	Ureia	200°C/ calcinação 500°C	20 h / calcinação 3 h	[74]
TiCl ₄	Lactato de sódio, Pb(NO ₃) ₂	Ureia	200°C/ calcinação 500°C	20 h / calcinação 3 h	[75]

TiCl ₄	Polivinilpirrolidona (PVP)	NaOH, pH = 10	200°C	12 h	[76]
TiOCl ₂	HCl, NH ₄ OH 25%	KOH, pH = 12	180°C	48 h	[46]
TiCl ₃	NaNO ₃	NaOH 2 mol.L ⁻¹ , pH = 10	200°C	20 h	[77]
TiCl ₃	NaCl 4,2 mol.L ⁻¹	NH ₄ OH	200°C	20 h	[15]
TiCl ₃	NaCl 5 mol.L ⁻¹ , monólitos cordierita	-	180°C	24 h	[78]
TiCl ₃	H ₂ O ₂ 30%, HNO ₃ 60% ou HClO ₄ 60%	HCl 30%, pH ~1,0	180°C	3 h	[35]
TiH ₂	H ₂ O ₂ 30%, NaBH ₄	NaOH 1 mol.L ⁻¹ , pH = 9	180°C/ N _{2(g)} 300, 500 ou 700°C	24 h/ calcinação 3 h	[79]
Nanotubos de titanatos	HClO ₄ , HCl ou HNO ₃	HClO ₄	200°C	1-50 h	[80]
Nanotubos de titanatos (P25 + NaOH 10 mol.L ⁻¹)	NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	amônia	220°C	72 h	[81]
Mg ₂ TiO ₄ (reação no estado sólido)	-	HCl 1 mol.L ⁻¹	110°C	24 h	[82]
Titânia amorfa (isopropóxido de titânio + isopropanol + água)	-	HCl 3 mol.L ⁻¹	175°C		[55]
Ti(OH) ₄ amorfo (etóxido de titânio + etanol + água)	H ₂ O ₂ 30%, NH ₃ 25%, ácido glicólico, PVA	Amônia, pH = 10	200°C	48 h	[83]
Ti(OH) ₄ amorfo (etóxido de titânio + etanol + água)	H ₂ O ₂ 30%, NH ₃ 25%, ácido glicólico	Amônia, pH = 10	180°C	24 h	[84]
Folhas de titânio	-	NaOH 0,1 mol.L ⁻¹	220°C	24 h	[85]
Butóxido de titânio	NaCl 0,25, 0,50 mol.L ⁻¹ ou NaOH 0,1 mol.L ⁻¹	NH ₃ 32%	180°C	48 h, 192 h ou 72 h	[16]

Tabela 2. Síntese de brokita através de complexos solúveis de titânio.

Precursor de Titânio	Preparação do complexo precursor	Ligantes/ meio reacional	Temperatura	Tempo	Referência
Ti ⁰	H ₂ O ₂ , NH ₃ , ácido glicólico	Amônia pH = 10	200°C	24 h	[92]
Ti ⁰	H ₂ O ₂ , NH ₃ , ácido picolínico	Amônia pH = 10	200°C	24 h	[93]
Ti ⁰	H ₂ O ₂ , NH ₃ , ácido cítrico	Amônia pH = 10	200°C	24 h	[94]
Ti ⁰	H ₂ O ₂ , NH ₃ , EDTA. 2NH ₄	[Ti] > 0,25 mol.L ⁻¹ , pH = 6,7 ou 8	200°C	24 h	[95]
H ₂ TiO ₃	H ₂ O ₂ , NH ₃ , ácido glicólico = ((NH ₄) ₆ [Ti ₄ (C ₂ H ₂ O ₃) ₄ (C ₂ H ₃ O ₃) ₂ (O ₂) ₄ O ₂])	pH = 10 ou pH = 4 com o polieletrólito PAH	120°C/ 200°C	6 h/ 18 h	[96]
TiO-(acac) ₂	Dihidróxido bis(amônio lactato) de titânio (TALH 50%)	Laureato de sódio (Na/Ti = 2), etilenoglicol	300°C	2 h	[97]
Dihidróxido bis(amônio lactato) de titânio (TALH 50%)		Ureia 7 mol.L ⁻¹	160°C/ calcinação 400°C	24 h/ calcinação 3 h	[43,44]
Dihidróxido bis(amônio lactato) de titânio (TALH 50%)		Uréia (ureia/Ti > 19,5)	160°C/ calcinação 400°C	24 h/ calcinação 3 h	[98]
Dihidróxido bis(amônio lactato) de titânio (TALH 50%)		Ureia > 6 mol.L ⁻¹	160°C	24 h	[99]

1.4.1.1. Método hidrotermal/solvotermal assistido por micro-ondas para obtenção de brokita

Diante das diversas condições de síntese de TiO_2 pelo método hidrotermal/solvotermal, pode-se observar as elevadas temperaturas e/ou longos tempos de síntese necessários para obtenção de um material com as características desejadas. A necessidade de diminuir o gasto energético e tempo de síntese aponta para a utilização do aquecimento por micro-ondas substituindo os fornos elétricos utilizados nos métodos convencionais. Já foi reportado que a redução do tempo de reação, com o uso de micro-ondas, assim como de ultrassom, ocorre porque a radiação ajuda a aumentar a cinética de cristalização dos materiais ^[102]. Além disto, é possível a obtenção de resultados diferentes daqueles obtidos pelo método de aquecimento convencional, com morfologias únicas.

Em um estudo comparativo do método convencional e assistido por micro-ondas, realizado por Dufour et al (2012), diversas condições de síntese foram testadas para avaliar a influência na composição de fases, e variações nos tamanhos de cristalito de TiO_2 . Na etapa inicial, um estudo cinético foi realizado a fim de estabelecer uma relação entre o tempo de síntese no método convencional e seu equivalente empregando micro-ondas, os resultados obtidos indicaram que em relação ao tamanho de cristalito das amostras, o tempo de aquecimento a 120°C por 2 dias pelo método convencional corresponde a 2h no forno de micro-ondas ^[102].

Amostras de TiO_2 nanoestruturado foram obtidas por Yoon e colaboradores (2012) através do método solvotermal assistido por micro-ondas, sendo avaliada a influência do solvente na composição de fases obtida. As amostras foram preparadas a partir de 1 mmol do precursor de titânio (TiCl_3 ou TiCl_4 em 20% de HCl) adicionado a 25 mL de diferentes álcoois (etanol, propanol, butanol ou octanol) sob agitação por 6 h, a solução transparente obtida foi submetida a aquecimento em micro-ondas a 190°C por 30 min. O micro-ondas foi operado a uma frequência de 2,45 GHz e potência de 600 W. Após o tratamento solvotermal, o material obtido foi filtrado, lavado com água e acetona e seco a vácuo a 80°C . A amostra obtida a partir de TiCl_3 tratado em butanol foi identificada como brokita com pequenas quantidades de rutilo, indicando que a formação de brokita pode estar relacionada a formação de grupos hidroxila na reação do TiCl_3 com butanol ^[103].

Masato Kakihana e colaboradores, haviam reportado em 2007 a obtenção de brokita pura empregando micro-ondas como fonte de aquecimento. 5 mmol de titânio em pó foi dissolvido em 20 mL de uma solução 30% H_2O_2 e 5 mL de 28% NH_3 aquosa a baixa temperatura. Após 2 h foi adicionado 7,5 mmol de ácido glicólico, após 12 h a mistura foi submetida a aquecimento a 80°C para eliminar o excesso de H_2O_2 e NH_3 . O complexo de titânio obtido de forma semelhante a outro trabalho já reportado ^[92] foi desta vez submetido a aquecimento em micro-ondas até 200°C em 5 min e depois mantido nesta temperatura por até 60 min, após adição de água até obtenção de $[\text{Ti}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ em uma autoclave de teflon com capacidade para 70 mL. Para todas as amostras foi determinada composição de brokita pura, com diferentes tamanhos de cristalito obtidos a partir de diferentes tempos de síntese ^[104]

1.4.2. Método hidrotermal/solvotermal aplicados na síntese de titanatos

Diante das diversas vantagens apresentadas por esse método de síntese, alguns autores já o utilizam também para obtenção de titanatos de metais alcalinos puros e na forma de compósitos com TiO_2 por exemplo. Alguns autores relatam mudanças de composição e morfologia de diversos titanatos de sódio partindo de materiais nanoparticulados de TiO_2 na presença de soluções concentradas de NaOH , sendo essa a principal rota de síntese hidrotermal desses materiais. Sui e colaboradores observaram essa variação na composição dos titanatos de sódio obtidos por método hidrotermal à medida que a temperatura de calcinação após a síntese variou ^[105]. Já Cao e colaboradores obtiveram especificamente o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ através de reações hidrotermais de diferentes durações e seguidas de aquecimento a 700°C por 10 h ^[106]. O hexatitanato de sódio também já foi obtido por via hidrotermal e posterior calcinação, partindo do TiO_2 nanoparticulado comercial P25 como precursor de titânio em solução 10M NaOH ^[4]. Uma metodologia diferente foi utilizada por Noer et al. ^[107], que utilizou um precursor a base de isopropóxido de titânio, na presença de cloreto de sódio e de *templates* orgânicos, para obter titanatos de sódio.

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ puro e compósitos com $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ também já foram obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas ^[108]. Nesse estudo os autores partiram de isopropóxido de titânio, NaOH e H_2O_2 para o tratamento hidrotermal e posterior

calcinação do precipitado formado. Por outro lado, Manfroi et al ^[109], Basilio et al ^[110] e Ou et al ^[111] realizaram a síntese do titanato de sódio de forma semelhante aos trabalhos com tratamento convencional – TiO₂ na presença de solução concentrada de NaOH.

O presente trabalho se diferencia em relação aos precursores mais utilizados para obtenção dos titanatos por via hidrotermal convencional ou assistido por micro-ondas.

1.5. Fotocatálise heterogênea

Um dos desafios para os cientistas da atualidade é a busca por alternativas mais eficientes, baratas e seguras para a remediação ambiental. Com o desenvolvimento industrial e tecnológico acelerado vivenciado nas últimas décadas, cresceu também a geração de resíduos, tanto domésticos quanto industriais, bem como a preocupação com sua destinação incorreta e os danos causados ao ambiente ^[112,113]. A implementação de uma legislação ambiental que regule sobre as formas de preservar os recursos naturais, através do estabelecimento de limites aceitáveis de cada tipo de contaminante, aparece como resposta aos problemas observados ou de maneira preventiva ^[112,114].

Diante disso, cresce também o número de estudos com enfoque em problemas ambientais e que propõem alternativas para solucioná-los ^[112,113,115–118]. O tratamento de efluentes é realizado há muito tempo e as técnicas envolvidas já evoluíram bastante, mas até hoje métodos convencionais ainda são aplicados, a exemplo da adsorção, filtração e degradação biológica. Enquanto a adsorção e a filtração apenas transferem o poluente de fase, sem destruí-lo, o tratamento biológico não é capaz de mineralizar diversas substâncias persistentes, especialmente aquelas presentes em efluentes industriais ^[116,118].

A fim de se alcançar a degradação dos poluentes, vários métodos químicos para oxidação de orgânicos foram estudados, e se destacam aqueles definidos como Processos Oxidativos Avançados (POAs). Embora fazendo uso de diversos sistemas reacionais, e podendo ser classificados em heterogêneos ou homogêneos, fotoquímicos ou não fotoquímicos, todos os POAs se caracterizam pela utilização de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como principal espécie oxidante ^[113,119].

Em estudos comparativos entre processos homogêneos e fotocatalise heterogênea aplicados na degradação de corantes, os resultados indicam que os processos homogêneos

são capazes de descolorir as soluções em tempos menores ^[120,121]. Mas por outro lado, encontram-se estudos apontando a fotocatalise como mostra mais eficiente na degradação das moléculas ^[121].

A fotocatalise heterogênea se caracteriza pela utilização de catalisadores com E_g entre 2,0 e 4,0 eV. Com a absorção de radiação com energia igual ou superior ao do *band gap* do semiconductor, deve haver a excitação de elétrons (e^-) para a banda de condução e consequente formação de buracos (h^+) na banda de valência. Os pares elétron-buraco fotogerados podem migrar do *bulk* para a superfície do material e interagir com espécies adsorvidas, podem ser capturados em estados intermediários de energia relacionados à dopagem ou a defeitos na sua estrutura, ou ainda sofrer recombinação ^[122]. O processo de recombinação é bastante rápido, mas se não ocorre, pode dar lugar a reações redox, através do alto potencial de redução dos elétrons e alto poder de oxidação dos buracos ^[115]. Alguns processos envolvidos na formação e reação de elétrons e buracos estão representados na Figura 5.

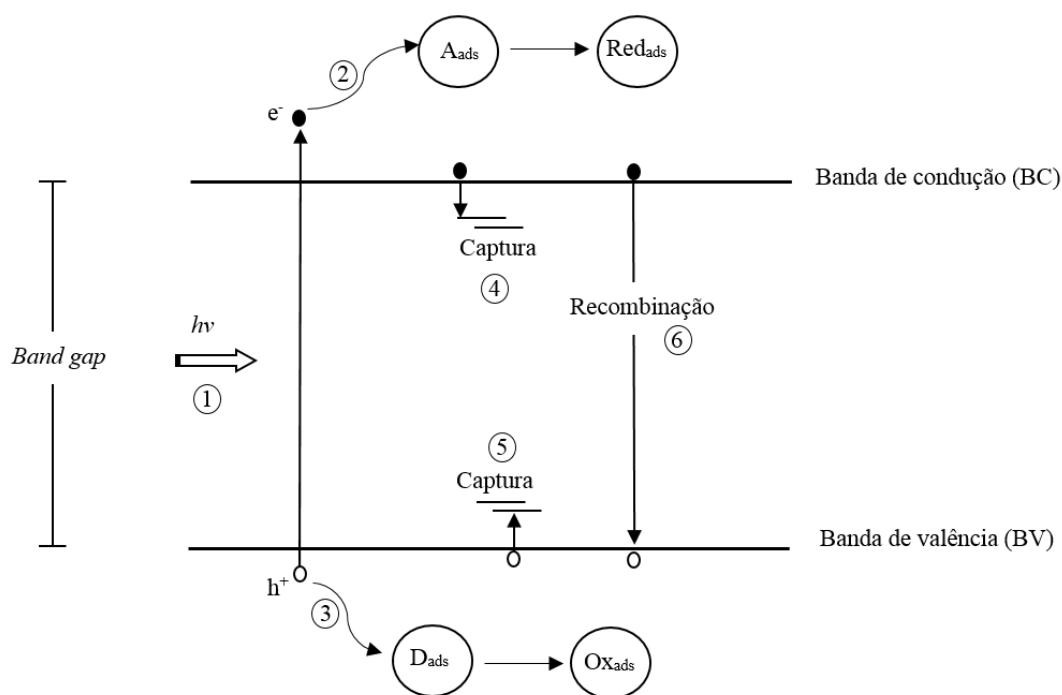


Figura 5. Esquema para os processos que podem ocorrer com elétrons e buracos fotogerados. 1, absorção de fóton; 2, redução de espécie adsorvida; 3, oxidação de espécie adsorvida; 4, captura de elétron; 5, captura de buraco; 6, recombinação.

Se não ocorrer recombinação, uma espécie receptora de elétrons (A_{ads}) adsorvida ao catalisador pode ser reduzida pelos elétrons na banda de condução (e^-), e/ou uma espécie doadora de elétrons (D_{ads}) pode ser oxidada pelo buraco (h^+) [123]:



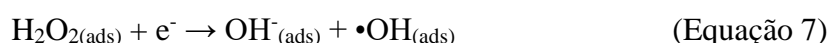
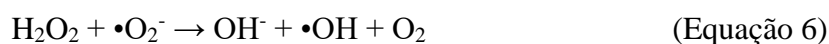
Em meio aquoso e em presença de oxigênio dissolvido, a espécie receptora de elétrons mais importante deve ser o oxigênio molecular (O_2).



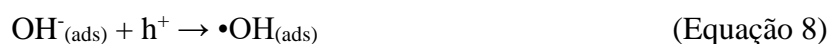
O radical aniônico superóxido pode, em meio prótico, formar radicais hidroperóxido, e estes podem se combinar gerando peróxido de hidrogênio:



O peróxido de hidrogênio pode reagir com o radical superóxido ou ser reduzido por elétrons, formando radicais hidroxila:



Por outro lado, a principal rota para formação do radical hidroxila deve ser a oxidação de um ânion hidroxila (OH_{ads}^-) ou de uma molécula de água (H_2O_{ads}) adsorvidos, diretamente por um buraco (h^+):



O peróxido de hidrogênio também pode ser gerado a partir da interação de dois radicais hidroxila presos à superfície do catalisador ($\bullet OH_{(sup)}$) [123]:



Outras reações reportadas que podem ocorrer em meio aquoso em presença de TiO_2 como fotocatalisador, por exemplo, são a formação de radicais hidróperóxido a partir de H_2O_2 e radicais $\bullet\text{OH}$, e a formação do diânion peróxido ^[123]:



Conforme as reações descritas, os diversos radicais formados podem reagir com poluentes orgânicos levando à sua oxidação e, eventualmente, mineralização. Algumas moléculas orgânicas podem também reagir pela interação direta com os buracos fotogerados (h^+), formando radicais catiônicos que, por sua vez, se combinam com água, oxigênio ou radicais aniônicos superóxidos formando os produtos de oxidação ^[123]:



Quando a fotocatalise é aplicada no tratamento de corantes, a degradação pode ocorrer com a ação de radicais formados pelo mecanismo de foto-oxidação, descrito anteriormente nas equações (3), (7), (8) e (9), e também pelo mecanismo da fotossensibilização, em que a excitação das moléculas do corante por luz visível as leva a estados que injetam elétrons na banda de condução do catalisador. Este processo converte as moléculas em radicais catiônicos, que podem interagir com outros radicais, gerados a partir da redução de oxigênio molecular presente no meio ^[124,125], conforme já descrito nas equações (3), (4) e (6) e esquematizado na Figura 6.

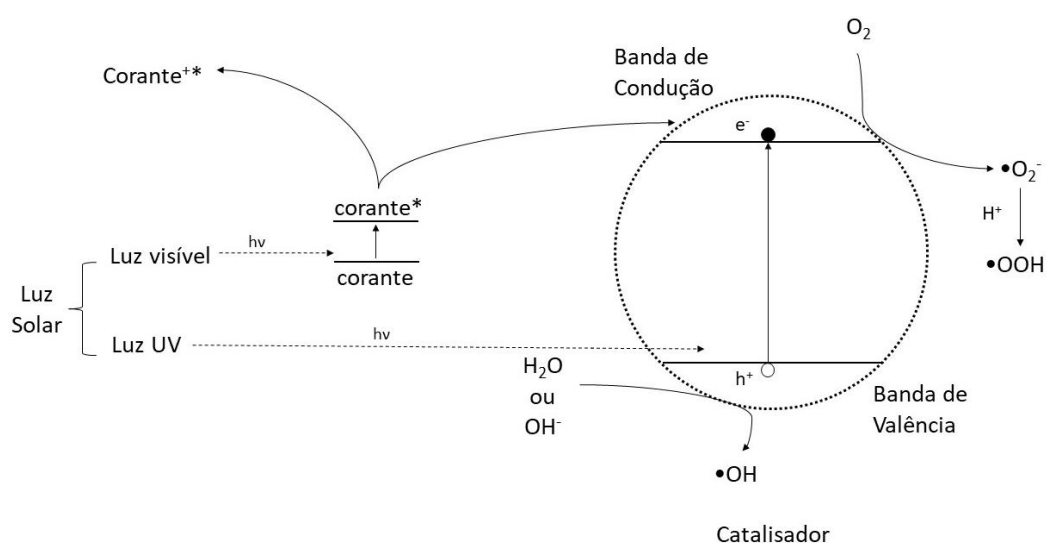


Figura 6. Diagrama esquemático representando a geração de espécies reativas na fotodegradação de um corante.

1.5.1. TiO₂ com estrutura brokita aplicado em fotocatalise

Brokita pura e misturas anatase-brokita foram aplicadas na redução fotocatalítica de CO₂ com vapor de H₂O [43,126], sendo obtido CO como produto principal e CH₄ em menor proporção. Comparando a eficiência de diversas amostras, aquela rica na fase anatase (anatase 75%-brokita25%) apresentou os melhores resultados, sendo inclusive mais ativa que a mistura anatase-rutilo com aproximadamente mesma fração de anatase (P25) [43].

Um outro trabalho de Xin e colaboradores (2016) avaliou a aplicação de brokita pura na redução fotocatalítica de CO₂ sob irradiação com luz visível. Neste trabalho, a indução de defeitos Ti³⁺ concentrados no bulk do material, a partir de tratamento térmico com atmosfera de N₂ após a síntese hidrotermal, possibilitou a diminuição do valor de band gap e aumentou a atividade catalítica [79].

Amostras de brokita pura e em misturas com anatase já foram eficientemente aplicadas na degradação fotocatalítica de Rhodamina B sob irradiação UV no trabalho de Shen et al (2012). Embora a amostra de brokita pura não tenha se destacado na eficiência fotocatalítica para este sistema, uma das misturas anatase-brokita apresentou atividade mais alta que o catalisador comercial P25 [77]. Em outro trabalho de Shen e colaboradores (2013), amostras mono e bicristalinas de anatase e brokita obtidas pelo tratamento hidrotermal de TiCl₃ em presença de NaCl e NH₄OH também foram aplicadas na degradação de Rhodamina B, sendo a mistura contendo 53,4% de brokita e 46,6% a mais eficiente deste estudo [15].

Brokita pura e misturas brokita-rutilo obtidas pelo método hidrotermal em presença de trietilamina também foram aplicadas na degradação do corante Rhodamina B sob irradiação de luz solar artificial em trabalho de Xu e Zhang (2009). A amostra com composição de 38% de brokita e 62% de rutilo apresentou a atividade catalítica mais alta nas condições avaliadas, sendo 6 vezes maior que a atividade apresentada pelo catalisador P25 [73].

Amostras de brokita pura com morfologia bem definida obtidas do tratamento hidrotermal de tetrabutyl titanato foram aplicadas na degradação de Alaranjado de metila [45,66], de ácido salicílico e fenol [66]. Em ambos os estudos, a atividade fotocatalítica de

amostras de brokita combinadas com outras fases foi maior do que as amostras monocristalinas.

Tomic e colaboradores (2015) avaliaram a atividade fotocatalítica da brokita para a degradação de alprazolam sob irradiação UV, neste estudo foram testadas as atividades de amostras policristalinas de TiO_2 e titanatos obtidos pelo método hidrotérmal e comparadas com o catalisador comercial P25. Os resultados mostraram a maior eficiência da brokita pura entre as amostras sintetizadas, com atividade semelhante ao P25 ^[72].

Amostras de brokita e de anatase, obtidas pelo tratamento solvotérmico de um complexo de titânio em etilenoglicol foram aplicadas na degradação fotocatalítica de ácido acético em condições aeradas, na desidrogenação de 2-propanol em ausência de O_2 e na formação de O_2 a partir de solução de sulfato de prata ^[127].

Em um trabalho de Beltram e colaboradores (2016) envolvendo a síntese hidrotérmica a partir de um complexo de bis(amônio lactato) de titânio em presença de ureia, as misturas anatase-brokita se mostraram mais eficientes para produção de hidrogênio, e a taxa de atividade em relação à área superficial foi diretamente proporcional à fração de brokita presente, indicando que as faces expostas de brokita bem como suas propriedades eletrônicas favoráveis a tornam um material promissor com uma atividade intrínseca mais alta que os outros polimorfos nesse estudo ^[98]. Já no trabalho de Ismail et al (2010), partindo da mesma metodologia de síntese, nanobastões de brokita pura apresentaram atividade fotocatalítica mais alta que as nanopartículas de anatase e até mesmo do que o P25 na evolução de H_2 a partir de solução aquosa de metanol ^[99].

TiO_2 nanoestruturado obtido pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas foi avaliado para aplicação em armazenamento de lítio. Neste estudo de Yoon e colaboradores (2012) foram obtidas amostras de anatase, brokita e rutilo, e os resultados indicaram que além da composição de fase, o tamanho e a morfologia são importantes características para inserção de lítio ^[103].

Partículas de brokita com morfologia bem definida e estabilidade térmica, obtidas pelo método hidrotérmico também já foram aplicadas como material da camada de espalhamento de luz para melhorar o desempenho fotovoltaico de células solares ^[60].

Brokita pura na forma de pós e filmes obtida pelo tratamento hidrotermal de um complexo glicolato de titânio apresentou atividade fotocatalítica superior ao P25 na degradação de acetaldeído sob irradiação UV ^[128].

Brokita pura obtida pelo tratamento hidrotermal de complexos de EDTA apresentaram maior atividade fotocatalítica na decomposição de NO do que P25 e amostras obtidas em trabalhos semelhantes do mesmo grupo, empregando complexos de titânio glicolato ^[95].

Nanopartículas de brokita obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas apresentaram maior eficiência fotocatalítica na degradação do ácido oxálico do que amostras obtidas pelo método hidrotermal convencional a partir da mesma solução precursora de titânio, em estudos do grupo de Kakihana. Entre as diversas amostras obtidas por aquecimento com micro-ondas, aquelas com menor tempo de síntese se destacaram no desempenho fotocatalítico ^[104].

Outras aplicações já reportadas em que a brokita pura apresenta excelente desempenho envolvem: tratamento antitumoral ^[71], material fotoanódico em células solares com corante (*DSSC*) ^[75], degradação do corante azul de metileno ^[76], redução de Cr(VI) ^[84] e oxidação de As (III) ^[16].

Materiais dopados a base de TiO₂ também têm sido amplamente estudados haja vista a possibilidade se aproveitar a alta eficiência catalítica do TiO₂ com irradiação na região da luz visível.

Nanopartículas e nanobastões de brokita pura e brokita dopada com Fe(III) foram obtidas pelo método hidrotermal e aplicadas na fotodegradação de acetaldeído sob irradiação de luz visível. Com o aumento na fração de Fe(III) usada na modificação do TiO₂ houve um aumento da atividade fotocatalítica dos materiais. Além disto, os resultados obtidos por Ohno et al (2015) indicaram a importância da morfologia no resultado, já que as nanopartículas obtidas com morfologia controlada apresentaram melhor atividade que partículas comerciais submetidas ao mesmo processo de modificação com Fe(III) ^[69].

Pós de TiO₂ na forma pura dos 3 polimorfos e suas misturas dopados com N foram obtidos pelo método solvotermal pelo grupo de pesquisa de Tsugio Sato ^[100,129–131] e o processo de *spin-coating* do líquido preparado a partir pós foi usado na obtenção de filmes

com mesma composição ^[100]. Os materiais foram aplicados na oxidação fotocatalítica de NO sob irradiação com luz visível e UV. O filme de brokita pura apresentou a mais alta habilidade hidrofílica fotoinduzida entre as amostras após irradiação UV por 40 min ^[100].

Amostras de TiO₂ carregado com Ag⁰ também foram obtidas por tratamento hidrotermal em presença de íons Na⁺. Neste estudo de Zhao e colaboradores (2011), amostras bicristalinas apresentaram maior atividade fotocatalítica na degradação de alaranjado de metila do que as amostras de anatase ou brokita puras obtidas ^[64].

O controle da composição de fases na titânia pode levar ao aprimoramento das propriedades do material ^[1]. Materiais com mais de uma fase do TiO₂, como o catalisador comercial P25 (anatase 75% e rutilo 25%, aproximadamente), tendem a apresentar elevada atividade de foto-oxidação, e embora alguns estudos apontem para o fato de a heterojunção facilitar o transporte de elétrons e evitar recombinação elétron-buraco, outros reportam que pelo menos no caso do P25, as reações são catalisadas independentemente por cada fase presente. Por outro lado, misturas brokita-anatase podem apresentar atividade mais elevada que misturas anatase-rutilo ^[132] e que a anatase pura ^[133,134] para oxidação de compostos orgânicos, pois o limite da banda de condução da brokita encontra-se ligeiramente abaixo da banda de condução da anatase ^[135], possibilitando a transferência de elétrons mesmo sem sítios de trapeamento na anatase.

Outro estudo de Zhao e colaboradores (2013) ^[66] reporta que o estabelecimento de uma heterojunção em materiais com as três fases do TiO₂, pode facilitar a transferência de elétrons fotogerados de uma fase para outra, diminuindo a recombinação e consequentemente aumentando o tempo de vida dos pares h⁺/e⁻ e a atividade fotocatalítica do material, como está representado na Figura 7.

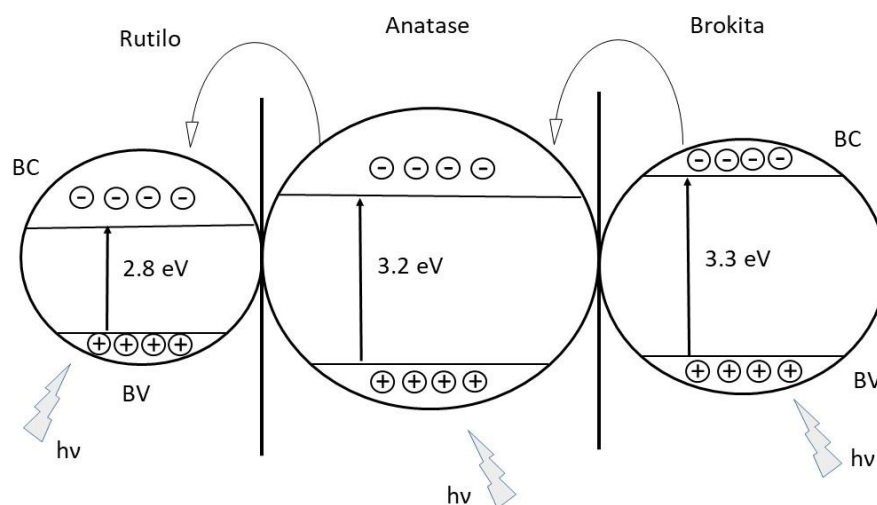


Figura 7. Mecanismo de fotocatalise proposto para TiO_2 policristalino sob irradiacao UV.

Algumas das publicacoes encontradas mencionam a brokita como uma fase minoritaria e que apareceu como impureza na sintese cujo objetivo era obter outras formas cristalinas do TiO_2 , e por esta razao nao foram citadas neste trabalho. Mas a grande maioria trata de materiais policristalinos, contendo duas ou as 3 fases em diferentes composicoes, com destaque para o importante papel da brokita na atividade apresentada pelo material.

Diante do exposto, fica evidenciada a importancia do desenvolvimento de trabalhos que investiguem a influencia das condicoes de sintese na composicao de fases do TiO_2 contendo brokita, bem como a avaliacao da atividade catalitica destes materiais.

1.5.2. Titanatos de metais alcalinos aplicados em fotocatalise

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ com morfologia de nanotubos foi obtido pelo metodo hidrotermal assistido por micro-ondas a partir de um po comercial de anatase TiO_2 . Esse material foi avaliado em estudo que relacionou a alta desordem na estrutura (com defeitos como vacancias de oxigenio e distorcões de *clusters*) com a fotoluminescência e band gap dos

materiais, testados como catalisadores para degradação de Rhodamina B sob radiação ultravioleta^[109]. Durante as sínteses dos materiais, foi observada a obtenção de materiais com maior organização e cristalinidade com o aumento do tempo e temperatura de reação, destacando uma amostra submetida a tratamento hidrotermal a 130°C com maior intensidade de fotoluminescência e outra obtida a 150°C por 4 h com a menor intensidade para essa análise. Mas esse fator não foi decisivo para a atividade fotocatalítica na descoloração da Rhodamina B, uma vez que os autores reportaram que o tempo reacional também influenciou na atividade fotocatalítica, sendo o melhor percentual de descoloração alcançado pela amostra obtida com tratamento hidrotermal a 150°C por apenas 1h.

Outros trabalhos reportando a atividade fotocatalítica de titanatos de metais alcalinos estão sumarizados na Tabela 3. Observa-se a pequena quantidade de trabalhos envolvendo a síntese desses materiais pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, aplicados na fotodegradação de corantes.

Tabela 3. Quadro resumo de alguns trabalhos envolvendo aplicação de titanatos de metais alcalinos em fotocatalise:

Material	Método de síntese	Morfologia	Molécula alvo	Eficiência	Ref
K ₂ Ti ₆ O ₁₃	Sal fundido	Fibras	<i>splitting</i> da água	*	[136]
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	Hidrotermal assistido por micro-ondas	nanotubos	Rhodamina B	96,9%	[109]
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ /TiO ₂	Sal fundido	nanobastões	Corante alaranjado de metila	74%	[137]
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ /TiO ₂ dopados com N	Reação no estado sólido + tratamento com ureia	nanocintos	Azul de metileno	99,2%	[138]
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ e H ₂ Ti ₃ O ₇	Hidrotermal	nanofitas	Ácido oxálico e <i>Splitting</i> da água,	*	[139]

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Crescimento com fluxo de NaCl	Bigodes	fluoroalquilsilano		[140]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ dopado com $\text{Cu}^{2+}/\text{Ag}^+$ e N^{3-}	Sol-gel	Partículas	Corante alaranjado de metila e 4- clorofenol	96% e 70%	[141]
Au- $\text{Cu(I)@Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Hidrotermal	Nanopartículas	acetaldeído	98%	[142]

*Avaliação qualitativa

Capítulo II

Síntese de TiO_2 anatase/brookita pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas

Capítulo II: Síntese de TiO₂ anatase/brookita pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas

2.1. Introdução

O dióxido de titânio é um semicondutor que tem sido aplicado em diferentes campos, como fotocatalise, células solares, dispositivos eletrônicos e pigmentos. Entre os polimorfos de ocorrência natural a anatase e o rutilo são os mais estudados, com diferentes aplicações dependendo da estrutura cristalina, enquanto a brookita só é obtida em condições específicas e só vem recebendo mais atenção nas últimas décadas^[143].

Em relação a aplicações envolvendo remediação ambiental, a anatase é bem mais utilizada principalmente como catalisador para degradação de poluentes, pura e também em combinação com o rutilo. Catalisadores bicristalinos TiO₂ anatase/rutilo tem sido aplicados como modelos para degradação de corantes^[6], fármacos^[8], pesticidas^[7], cianobactérias^[9], e desinfecção de águas^[11,12]. A brookita também tem sido reportada como um material promissor para degradação e descoloração de corantes^[14-17,45,73,77], e degradação de outros poluentes^[16,18-20], assim como redução de CO₂^[79] e degradação de fármacos^[72], tanto pura quanto em amostras bicristalinas. Materiais baseados na brookita também foram testados efetivamente para *splitting*^[144] e oxidação^[145] da água.

Alguns autores sugerem que a estrutura mista de materiais de TiO₂ apresenta uma característica na interface que afeta os tempos de vida dos portadores de carga e assim melhoram a atividade fotocatalítica dos materiais. As diferenças observadas nas atividades de cada um dos polimorfos se devem as diferenças nos defeitos que funcionam como sítios de recombinação^[143] e também as dinâmicas de recombinação^[146]. Em estudos experimentais foi reportado que a profundidade dos defeitos que capturam eletros na brookita foi estimada como maior do que na anatase e mais rasa que no rutilo, assim essa característica intermediária aumenta o tempo de vida de portadores de carga que continuam ativos^[147].

Estudos envolvendo o ajuste de propriedades fotocatalíticas através do ajuste de variáveis de síntese também aponta a importância da avaliação da ordem estrutural a curto alcance na compreensão dos processos fotocatalíticos^[148], e que são intimamente relacionados a defeitos locais nos materiais^[148-151]. De acordo com Sato e colaboradores^[152], octaedros distorcidos tem momentos de dipolo que promovem

separação de carga e favorecem a atividade fotocatalítica em indatos (MIn_2O_4 , $M = Ca, Sr; AInO_2$, $A = Li, Na$). De maneira similar, Kim et al^[149] mostraram que efeitos de tensão promoveram estabilização da fase anatase e também induziram vacâncias de oxigênio favorecendo a atividade fotocatalítica. Wu et al^[151] confirmaram que a distorção na superfície tem papel importante durante a fotocatalise. Para catalisadores com mais de uma fase de TiO_2 , outro aspecto relevante a ser observado é o efeito de defeitos na interface^[153].

A falta de compreensão das condições de síntese que favorecem a cristalização da brookita impulsiona novos estudos já que são diversos os efeitos em questão^[1,143]. Amostras de brookita pura já foram obtidas pelo método hidrotermal partindo de diferentes precursores de titânio como titanatos^[45,68,81], alcóxidos^[16,84], hidretos^[79] ou sais^[59,71,72,76] e de complexos solúveis previamente sintetizados^[98]. Entre as diversas metodologias reportadas os autores apontam sempre para o papel da química precursora em solução na obtenção de uma fase ou composição específica de fases do TiO_2 ^[65]. Nesse sentido a presença de íons F^- ou Na^{+} ^[65], dos ânions ClO_4^- e Cl^- em meio ácido^[80,86], e o efeito de ligantes específicos nos complexos precursores^[58] já foram reportados como exercendo grande influência na cristalização da brookita em detrimento da anatase ou rutilo. Para todos os estudos citados nesses casos, longos tempos de reação foram necessários (24-72 h) com temperaturas entre 180°C e 250°C.

Entre as metodologias reportadas, o método hidrotermal assistido por micro-ondas merece destaque. Estudo comparativo com o método convencional mostrou que o uso do micro-ondas pode reduzir os tempos de reações de 2 dias para 2 horas e diminuir a temperatura necessária para a reação de 200°C para 120°C^[102]. Yoon et al^[103] obtiveram brookita com apenas traços de rutilo depois de tratamento hidrotermal com micro-ondas de $TiCl_3$ e butanol por 30 minutos a 190°C. Kakihana et al^[104] reportaram obtenção de brookita pura após 5 minutos a 200°C, partindo de complexos solúveis de titânio previamente sintetizados.

Diante do exposto, fica evidenciada a importância de estudos envolvendo a síntese de novos materiais de brookita e suas propriedades. Nesse trabalho foram observados alguns parâmetros da síntese para formação de brookite-anatase através do método hidrotermal assistido por micro-ondas, que foi escolhido por ser versátil e não necessitar de altas temperaturas. Os materiais obtidos foram testados como catalisadores para descoloração

de soluções do corante remazol amarelo ouro (RNL). Propriedades estruturais e morfológicas foram avaliadas e relacionadas com essa atividade fotocatalítica.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo Geral

Sintetizar fotocatalisadores com composição TiO_2 , observando as condições que favorecem a estabilização de brokita através do método hidrotermal assistido por micro-ondas correlacionar as propriedades dos materiais com a atividade fotocatalítica.

2.2.2. Objetivos Específicos

- i. Sintetizar fotocatalisadores de TiO_2 na forma de pós pelo método hidrotermal/solvotermal assistido por micro-ondas;
- ii. Avaliar a influência das condições de síntese do método hidrotermal na obtenção de diferentes fases de TiO_2 ;
- iii. Realizar sínteses comparativas através do método hidrotermal com aquecimento convencional;
- iv. Caracterizar os materiais obtidos e analisar suas propriedades através das técnicas Difractometria de Raios-X, espectroscopia na região do ultravioleta-visível, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman;
- v. Correlacionar as propriedades estruturais com a atividade fotocatalítica dos materiais.

2.3. Metodologia

2.3.1. Síntese de TiO₂ pelo método hidrotermal

Para a realização das sínteses, foram utilizados os reagentes listados na Tabela 4.

Tabela 4. Reagentes utilizados na síntese dos pós de TiO₂.

Reagente	Fórmula química	Fabricante	Pureza (%)
Isopropóxido de Titânio (TTIP)	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Sigma Aldrich	97%
Ácido nítrico	HNO ₃	Neon	-
Hidróxido de Sódio	NaOH	Tedia	98%
Isopropanol	(CH ₃) ₂ CHOH	Tedia	-
Cloreto de Sódio	NaCl	Vetec	P.A.
Nitrato de Sódio	NaNO ₃	Neon	P.A.
Acetato de Sódio	C ₂ H ₃ NaO ₂ .3H ₂ O	Vetec	P.A.

A síntese dos pós de TiO₂ pelo método hidrotermal/solvothermal assistido por micro-ondas foi realizada em diversas condições, a fim de avaliar a influência das condições de síntese na obtenção de diferentes fases do dióxido de titânio e de otimizar as condições que favoreçam a formação da fase brokita. Inicialmente foi utilizada como referência a síntese reportada por Nguyen-Phan e colaboradores ^[154], que partia da hidrólise em meio alcalino de uma solução de isopropóxido de titânio (TTIP) em isopropanol, o mesmo precursor com que decidimos trabalhar neste trabalho. Outro trabalho utilizado como referência na escolha dos parâmetros de síntese a serem avaliados foi o de Jiao e colaboradores ^[155], em que foi avaliada a influência de diferentes sais como direcionadores na cristalização da fase brokita, assim como nos dispomos a avaliar no presente trabalho. Ambos os trabalhos utilizaram o método hidrotermal com aquecimento convencional para as sínteses, com tempos de reação variando em torno de 72 h. No presente trabalho, NaCl, NaNO₃, CH₃COONa, foram testados em diferentes concentrações, sendo possível obter amostras de brokita para sínteses realizadas em

presença de NaNO_3 $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A concentração de Ti na solução de TTIP em isopropanol foi de $[\text{Ti}] = 0,0626 \text{ mol L}^{-1}$.

O procedimento geral para síntese foi realizado conforme descrito no fluxograma da Figura 8.

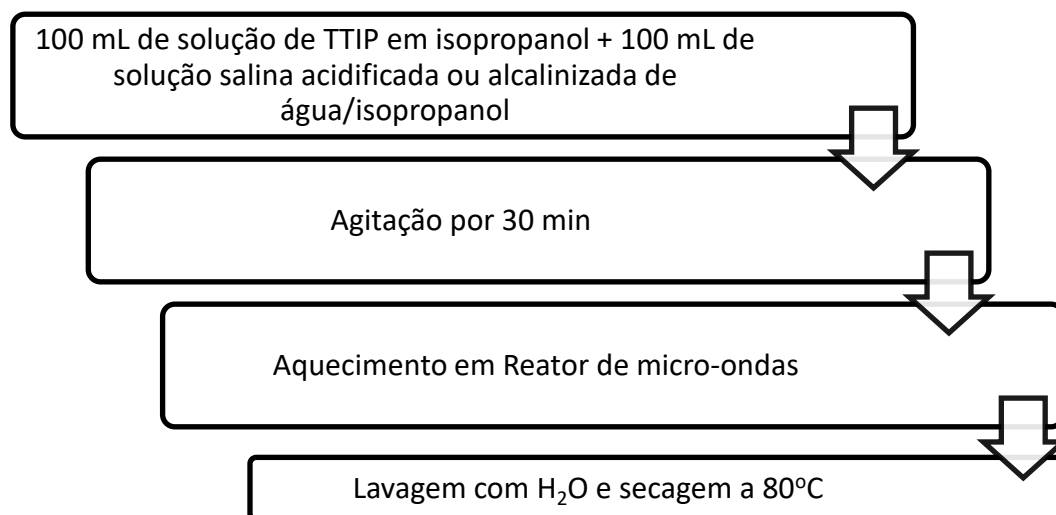


Figura 8. Fluxograma com as etapas das sínteses com aquecimento assistido por micro-ondas.

A fim de avaliar a influência da radiação de micro-ondas na composição de fases dos materiais obtidos, foram realizadas sínteses em condições semelhantes, mas utilizando aquecimento convencional em forno elétrico, conforme esquematizado no fluxograma da Figura 9.

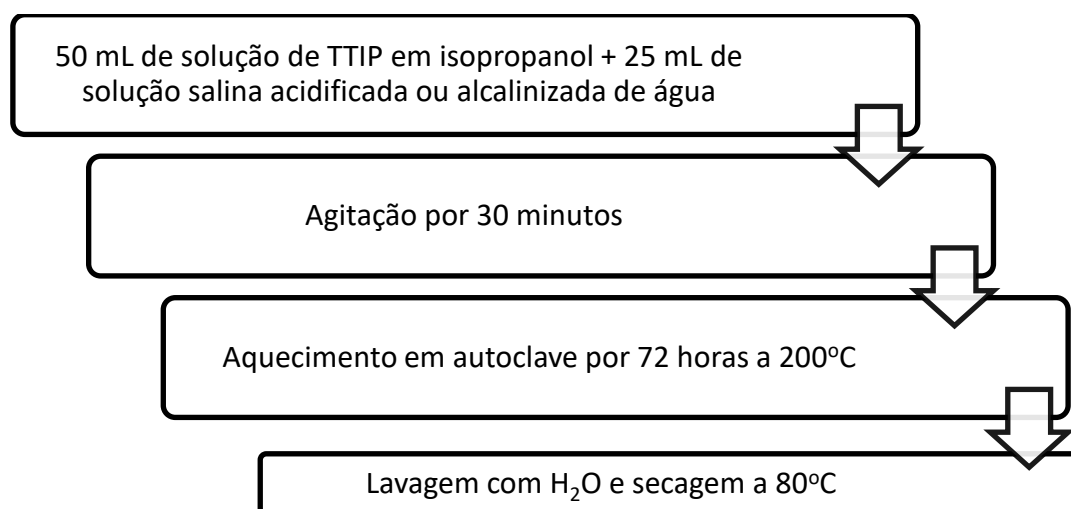


Figura 9. Fluxograma com as etapas das sínteses com aquecimento convencional.

As amostras obtidas, com as respectivas nomenclaturas e condições de síntese, são listadas na Tabela 5.

Tabela 5. Identificação das amostras de acordo com as condições de síntese.

Amostras	Método*	Condições de síntese	Temperatura
A	MO	NaNO ₃ 0,8 mol L ⁻¹ , pH = 10	80 °C
B	MO	NaNO ₃ 1,5 mol L ⁻¹ , pH = 6	80 °C
C	MO	NaNO ₃ 0,8 mol L ⁻¹ , pH = 6	130 °C
D	MO	NaNO ₃ 1,5 mol L ⁻¹ , pH = 10	130 °C
E	AC	NaNO ₃ 0,8 mol L ⁻¹ , pH = 6	200 °C
F	AC	NaCH ₃ COO 1,5 mol L ⁻¹ , pH = 6	200 °C

*legenda: MO = assistido por micro-ondas, CH = aquecimento convencional

2.3.2. Caracterização dos materiais

Todas as análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão – Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM), exceto quando especificado na descrição da análise.

2.3.2.1. Difração de Raios-X

Para caracterizar os catalisadores quanto a sua fase cristalina e organização a longo alcance foram realizadas análises de difração de raios-X, empregando um difratômetro de raios-X da Shimadzu modelo XRD – 6000, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação K α do cobre ($\lambda = 0,15406 \text{ \AA}$). As análises dos materiais na forma de pós foram feitas com varredura de 10° a 80° com passo de 0,02° e velocidade de 2 ° s⁻¹.

Para estimar o percentual de cada fase (anatase, rutilo, brokita) presente em cada amostra, foi utilizada metodologia de cálculo descrita por Zhang e Banfield ^[39], conforme as equações a seguir:

$$W_A = \frac{\kappa_A A_A}{\kappa_A A_A + A_R + \kappa_B A_B} \quad (\text{Equação 14})$$

$$W_R = \frac{A_R}{\kappa_A A_A + A_R + \kappa_B A_B} \quad (\text{Equação 15})$$

$$W_B = \frac{\kappa_B A_B}{\kappa_A A_A + A_R + \kappa_B A_B} \quad (\text{Equação 16})$$

Em que:

W_A e W_B são as frações mássicas de anatase e brokita na amostra, respectivamente;

A_B é a intensidade integrada do pico (121) da brokita ($2\theta = 30,8^\circ$);

A_A é a intensidade integrada do pico (101) da anatase ($2\theta = 25,3^\circ$);

A_R é a intensidade integrada do pico (110) do rutilo ($2\theta = 27,2^\circ$);

K_A e K_B são coeficientes, otimizados para os valores de 0,886 e 2,721, respectivamente.

Esta metodologia já foi utilizada também para amostras contendo apenas anatase e brokita ^[15], caso em que as equações podem ser simplificadas para:

$$W_A = \frac{\kappa_A I_A}{\kappa_A I_A + \kappa_B I_B} \quad (\text{Equação 17})$$

$$W_B = \frac{\kappa_B I_B}{\kappa_A I_A + \kappa_B I_B} \quad (\text{Equação 18})$$

Em que:

W_A e W_B são as frações mássicas de anatase e brokita na amostra, respectivamente;

I_B é a intensidade integrada do pico (121) da brokita ($2\theta = 30,8^\circ$);

I_A é a intensidade integrada do pico (101) da anatase ($2\theta = 25,3^\circ$);

K_A e K_B são coeficientes, otimizados para os valores de 0,886 e 2,721, respectivamente.

2.3.2.2. Espectroscopia Raman

Para avaliar a estrutura cristalina dos catalisadores quanto a sua organização a curto alcance, foram realizadas análises de espectroscopia Raman, nas condições de

potência do laser em 40%, com aumento mínimo e varredura da região de 50 a 4.000 cm^{-1} de deslocamento Raman, com laser de Ar – 20 mW – 518 nm.

2.3.2.3. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

O espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2550, na região ultravioleta-visível foi empregado na análise dos catalisadores; a janela de varredura de comprimentos de onda (λ) utilizada para as análises foi de 190 a 900 nm.

Para as análises dos catalisadores de TiO_2 , foi utilizado o modo de reflectância difusa, e empregado o método de Wood e Tauc ^[156] para determinação do *band gap* dos materiais.

2.3.2.4. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) foram realizadas empregando espectrofotômetro da Shimadzu, modelo IRPrestige-21. As amostras foram prensadas para formação de pastilhas de cerca de 1 cm de diâmetro com composição de aproximadamente 1:100 (mg) de amostra: brometo de potássio (KBr). Os espectros foram registrados na região entre 400 e 2000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

2.3.2.5. Microscopia eletrônica de Varredura

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura com o equipamento Zeiss LEO 1430. As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais (TECNOMAT), no Instituto de desenvolvimento da Paraíba (IDEP), da UFPB.

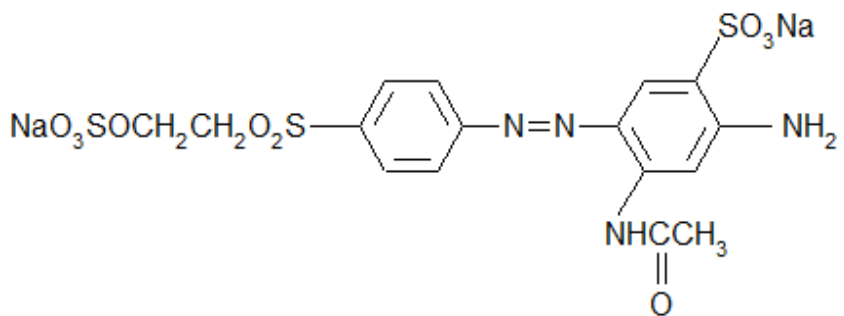
2.3.2.6. Medida de tamanho de partícula

As amostras também foram analisadas por distribuição de tamanho de partícula por dispersão de luz dinâmica, utilizando um equipamento Zetasizer Advance, da Malvern Panalytical. Para isso, foram utilizadas suspensões aquosas de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, para cada material. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM), no Departamento de Química da UFPB.

2.3.3. Testes fotocatalíticos

O corante RNL foi usado para avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais obtidos e caracterizados nos capítulos anteriores. Na Tabela 6 constam algumas informações deste corante, fornecido pela *Dystar*.

Tabela 6. Características do corante remazol amarelo ouro ^[157].

Característica	Valor
Fórmula molecular	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_3 \cdot 2\text{Na}$
Peso molecular	$566 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
pK_a	3; 3,5; 6
Fórmula Estrutural	

As reações foram realizadas em um reator *lab made*, confeccionado em madeira com as dimensões 50 cm (comprimento) x 50 cm (largura) x 50 cm (altura) e revestido internamente com folhas de alumínio (para melhorar o espalhamento da radiação dentro do reator e garantir que a incidência no vaso reacional não ocorra somente de maneira vertical, diminuindo a dependência da eficiência do processo com a altura do leito). O

reator é equipado com ventoinhas para circulação de ar, e com três lâmpadas para irradiação na região do ultravioleta C (comprimento de onda dominante igual a 254 nm) com potência de 9W cada, da marca OSRAM, modelo Puritec HNS S 9W (Referência GCF9DS/G23/SE/OF) fixadas nas laterais e no fundo do reator, conforme esquematizado na Figura 10.

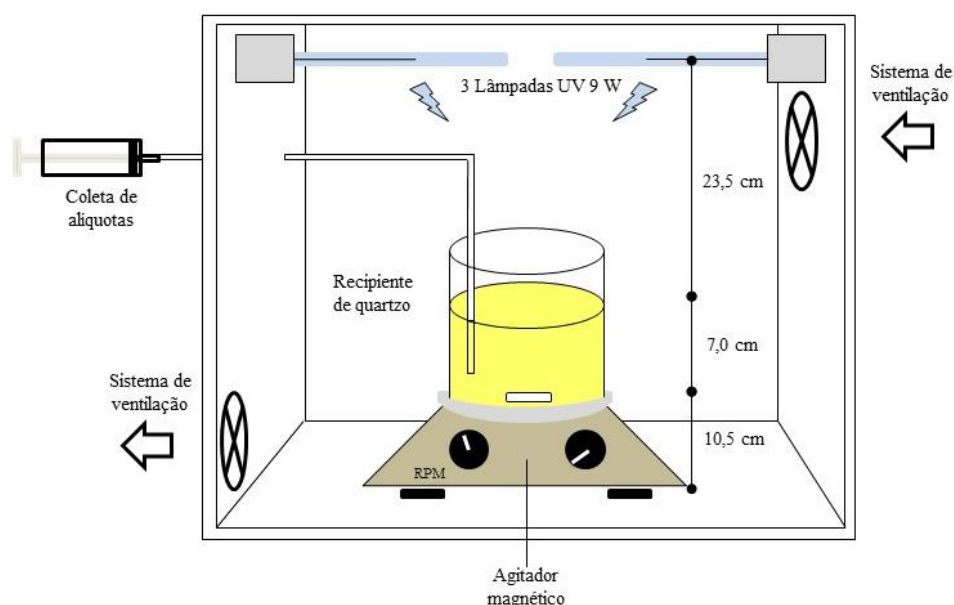


Figura 10. Representação esquemática do reator utilizado para os ensaios de fotocatalise

Os ensaios de fotocatalise foram realizados no sistema de batelada com agitação de 450 RPM (suficiente para manter o catalisador em suspensão), em um recipiente de quartzo com capacidade de 150 mL e diâmetro interno de 4,5 cm. Cada reação foi preparada utilizando 90 mL da solução do corante na concentração de 10 mg L^{-1} e 60 mg do catalisador – proporção otimizada em resultados preliminares não publicados do grupo de pesquisa em fotocatalise.

Antes de iniciar a irradiação, o sistema foi deixado sob agitação no escuro por 30 minutos. Para avaliar a reação ao longo do tempo, foram realizadas análises com alíquotas de cerca de 6 mL recolhidas com o auxílio de uma seringa, em diferentes tempos de reação, sem a necessidade interrupção da irradiação. O tempo de coleta variou de 1 a 4 h. Após o tempo de irradiação estipulado para retirada de cada alíquota, as amostras foram tratadas, para que fosse possível o acompanhamento da variação da concentração da

solução do corante após eliminação do catalisador, através de centrifugação a 5000 RPM por 10 min.

As alíquotas foram analisadas no modo de absorbância por espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2550, na região ultravioleta-visível; a janela de varredura de comprimentos de onda (λ) utilizada para as análises foi de 190 a 900 nm.

2.4. Resultados e discussões

2.4.1. Caracterização dos fotocatalisadores

2.4.1.1. Difração de Raios-X

Para caracterizar uma amostra como sendo constituída de brokita, deve-se além de observar os sinais característicos dessa fase cristalina, confirmar a ausência de sinais relativos às outras fases do TiO_2 , especialmente de anatase.

Numa análise de difração de raios X, deve ser observado o aparecimento no difratograma do pico relativo ao plano (121) da brokita em $2\theta = 30,81^\circ$. Mas é importante notar que outro importante plano de difração da brokita (111) em $2\theta = 25,69^\circ$ pode se sobrepor com o pico relativo ao plano (120) da anatase em $2\theta = 25,34^\circ$ ^[2].

Dessa forma, uma importante evidência para inferir a ausência da fase anatase numa amostra é o não aparecimento de picos para valores de 2θ na região de 65° . Mas segundo alguns autores a única forma de garantir que uma amostra contém apenas a fase brokita é empregar algum método de refinamento estatístico nos dados de DRX, a exemplo do refinamento Rietveld^[43,158–160].

A partir dos resultados de DRX obtidos (Figura 11) foi possível avaliar a cristalinidade dos materiais bem como estimar a composição de fases utilizando metodologia descrita por Zhang e Banfield (2000)^[39]. A atribuição das fases anatase e brokita foi feita de acordo com as fichas cristalográficas ICDD 71-1166 e 29-1360, respectivamente.

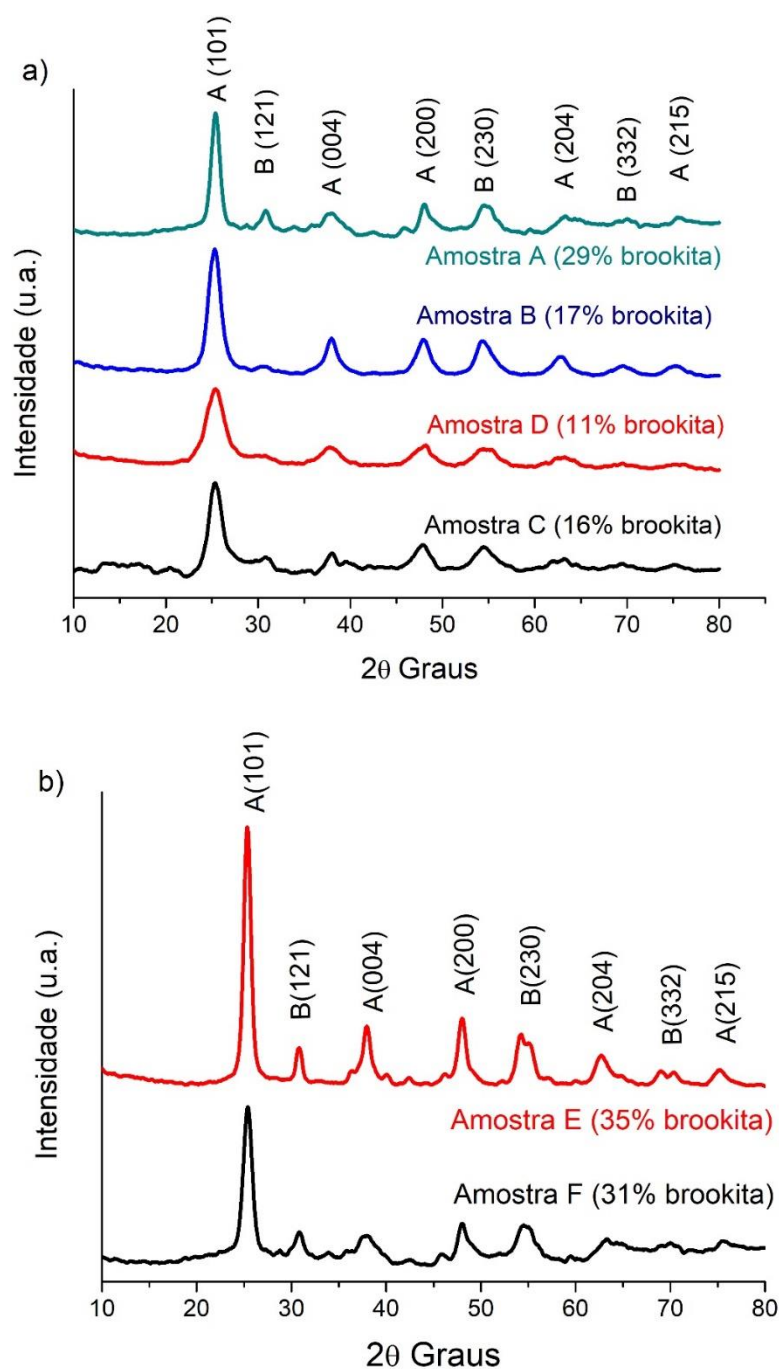


Figura 11. DRX de amostras de anatase e brookita obtidas em diferentes experimentos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (a) ou por aquecimento convencional (b). Indexação de fases: A: Anatase, B: Brookita.

Comparações entre as amostras obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e aquelas obtidas pelo aquecimento convencional indicam uma diminuição da cristalinidade das amostras com o aumento da temperatura de síntese. Esse comportamento foi confirmado através da síntese de mais uma amostra aquecida a 150°C

utilizando a radiação micro-ondas e com concentração maior de Na^+ ($1,5 \text{ mol L}^{-1}$) e pH 10, que apresentou característica amorfa. Isso pode ser relacionado ao processo de dissolução-recristalização que ocorre usualmente durante o aquecimento com micro-ondas. Amostras amorfas também foram obtidas pelo tratamento hidrotermal com micro-ondas utilizando acetato de sódio como precursor e pelo aquecimento convencional desse precursor em pH 10. Esses dados indicam que a presença de acetato como contra-íon em solução dificulta a cristalização de TiO_2 .

A desordem a longo alcance foi associada a largura a meia altura (FWHM) dos principais picos dos difratogramas, já que essa desordem leva ao deslocamento das posições de equilíbrio dos átomos e íons e assim torna os picos mais largos. Comparação entre os dois métodos de síntese indica que o aquecimento convencional leva à formação de amostras com menor cristalinidade, mas também com menor desordem a longo alcance para ambas as fases anatase e brookita, como indicado pelos menores valores de FWHM das Tabela 7 e 8. Além disso, as amostras B e C obtidas em pH = 6, apresentaram uma maior desordem a longo alcance para anatase comparada com as outras amostras obtidas com aquecimento por micro-ondas.

Tabela 7. Resultados da deconvolução de picos dos difratogramas DRX.

Amostra	Tamanho de Partícula (nm)	Plano DRX - (101) - Anatase			Plano DRX - (121) - Brookita		
		FWHM [#] (°)	CR* (%)	D** (nm)	FWHM [#] (°)	CR* (%)	D** (nm)
A	248	1.58	74	5.17	1.39	92	5.95
B	333	2.08	78	3.92	2.23	77	3.70
C	312	1.96	100	4.16	1.97	66	4.19
D	259	1.51	88	5.42	2.20	100	3.75
E	355	1.05	53	7.82	1.12	25	7.40
F	194	1.21	66	6.75	0.77	29	10.82

[#]Full width at half maximum (do inglês largura a meia altura); *Cristalinidade relativa; **Tamanho de cristalito

Tabela 8. Resultados da deconvolução dos espectros Raman.

Amostra	Tamanho de Partícula (nm)	Anatase		Brookita	
		Pico (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Pico (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
A	248	516	54	316	55
B	333	519	94	317	69
C	312	517	80	317	66
D	259	517	42	317	70
E	355	519	51	310	31
F	194	517	45	320	31

#*Full width at half maximum* (do inglês largura a meia altura); *Cristalinidade relativa; **Tamanho de cristalito

Medidas de tamanho de partícula foram realizadas por DLS. Os resultados não mostraram correlação com o tamanho de cristalito provavelmente devido à sinterização entre as partículas. Todas as amostras apresentaram uma curva de distribuição bimodal, exceto a amostra E com um comportamento multimodal. Picos secundários na distribuição das curvas ocorreram devido à aglomeração das partículas, com valores máximos variando entre 4,2 e 5,6 μm , enquanto os valores para o primeiro pico estiveram distribuídos entre 206 e 298 nm.

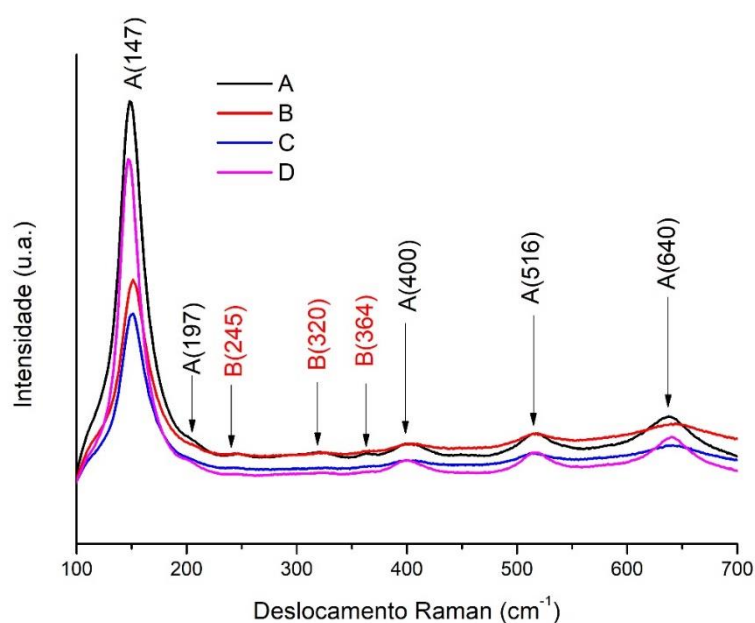
2.4.1.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é outra forma de caracterização que pode auxiliar na diferenciação entre as fases cristalinas do TiO_2 , pois o espectro da brokita apresenta um perfil mais complexo se comparado aos da anatase e do rutilo, com uma maior simetria. A ausência do pico em 516 cm^{-1} , característico da anatase, ou do pico em torno de 610 cm^{-1} , característico do rutilo, é uma boa evidência para confirmar a pureza da fase brokita.

Para o rutilo, grupo espacial $\text{P4}_2/\text{mmn}$, são esperados 5 modos de vibração ativos no Raman, enquanto a anatase de grupo espacial $\text{I4}_1/\text{amd}$ deve apresentar 6 modos de vibração ativos. A brokita apresenta grupo espacial Pbca e suas amostras naturais e sintéticas de brokita apresentaram picos intensos em torno de 128, 153 cm^{-1} e mais fracos em 247, 332 e 636 cm^{-1} . Para anatase são esperados sinais intensos em torno de 144, 397 e 515 cm^{-1} e para rutilo em 143, 235, 449 e 610 cm^{-1} [161].

A espectroscopia Raman já foi utilizada não só para identificar, mas também para estimar a proporção da fase brokita em uma mistura, com a anatase sendo a fase majoritária. Os espectros obtidos com alta resolução, tempo de exposição mais longo e grande número de acumulações foram utilizados para calcular a soma das intensidades integradas dos picos Lorentzianos originados dos modos da brokita e comparados ao modo B_{1g} da anatase. A partir da razão das intensidades dos modos da brokita e da anatase, os valores estimados de fração mássica das duas fases obtidas foram similares, porém maiores do que aqueles obtidos por refinamento Rietveld das análises de DRX [162].

Para as amostras obtidas neste estudo, foram observados sinais característicos das fases anatase e broquita do TiO_2 . Como ocorre sobreposição do pico principal das duas fases, só foi possível atribuir os picos de menor intensidade da fase broquita para os espectros das amostras com maior percentual desta fase em sua composição, como pode ser observado de acordo com as atribuições marcadas nas Figura 12.



(a)

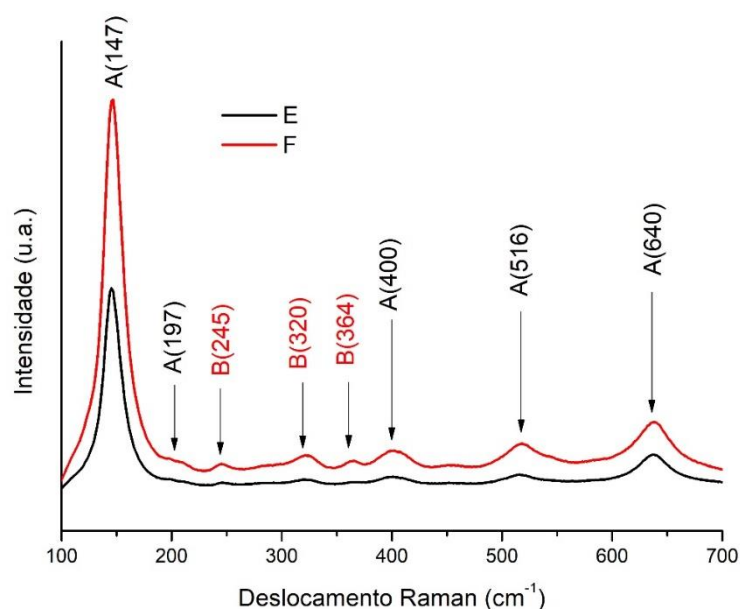


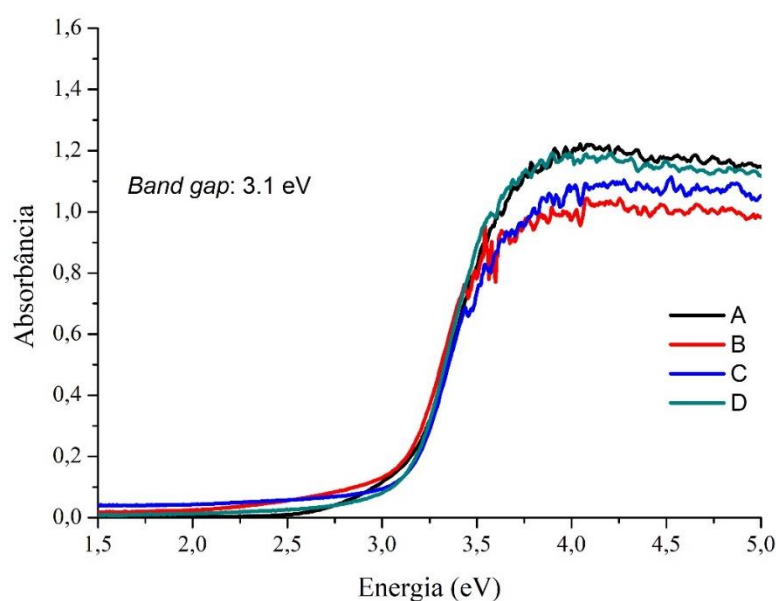
Figura 12. Espectros Raman de amostras obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (a) ou por aquecimento convencional (b).

De maneira similar ao que foi observado para os difratogramas de raios x, os espectros Raman apresentaram picos mais largos associados à desordem a curto alcance devido ao deslocamento dos átomos e íons das posições de equilíbrio. Os valores de largura a meia altura dos picos principais relacionados à anatase e à brookita estão na Tabela 7 e confirmaram uma maior desordem a curto alcance para amostras B e C, em concordância com os dados obtidos por DRX.

2.4.1.3. Espectroscopia eletrônica no UV-Vis

A partir da análise de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis com a metodologia descrita por Wood e Tauc ^[156] foi possível determinar o *band gap* dos materiais sintetizados. Os resultados indicaram que as pequenas variações na composição das fases anatase e brookita das amostras caracterizadas não provocaram mudanças significativas no *band gap* destes materiais, que foi determinado como 3,1 eV, como pode ser observado na Figura 13a.

Para as amostras obtidas pelo método hidrotermal com aquecimento convencional, os valores de band gap obtidos também não apresentaram variação em relação aos das amostras obtidas com aquecimento por micro-ondas, como pode ser visualizado na Figura 13b.



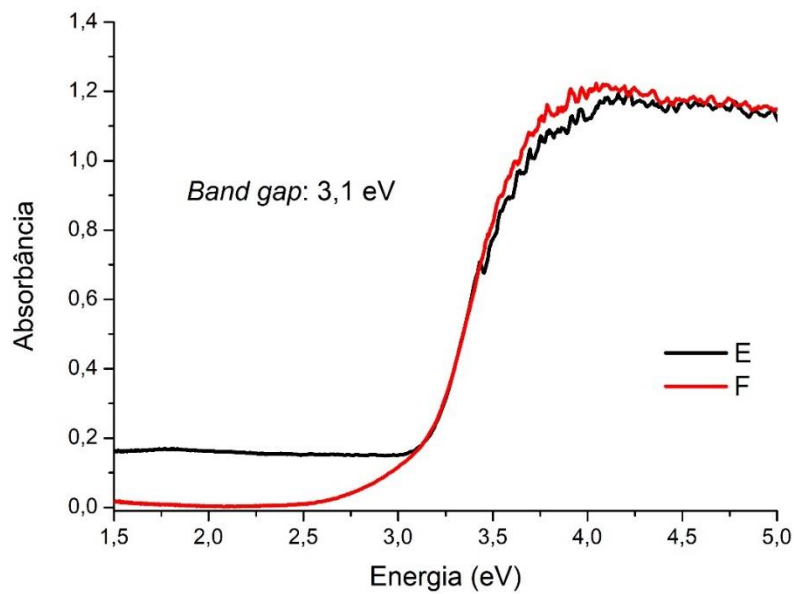


Figura 13. Espectros UV-Vis e determinação do band gap das amostras contendo anatase e brokita obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (a) ou por convencional (b).

2.4.1.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho de TiO_2 podem apresentar pequenos deslocamentos da absorção atribuída ao estiramento da ligação Ti-O de acordo com o polimorfo presente. Amostras consistindo de anatase têm essa absorção centrada em 500 cm^{-1} , enquanto para rutilo são reportados valores deslocados para uma região de maior energia, o que pode ser atribuído às menores distâncias de ligação Ti-O no rutilo. É esperado que haja também algum deslocamento da absorção para comparações entre amostras de anatase e brokita, mas para as variações de composição observadas neste estudo não é possível observar diferenças nos valores de absorção, como pode ser visualizado na Figura 14a.

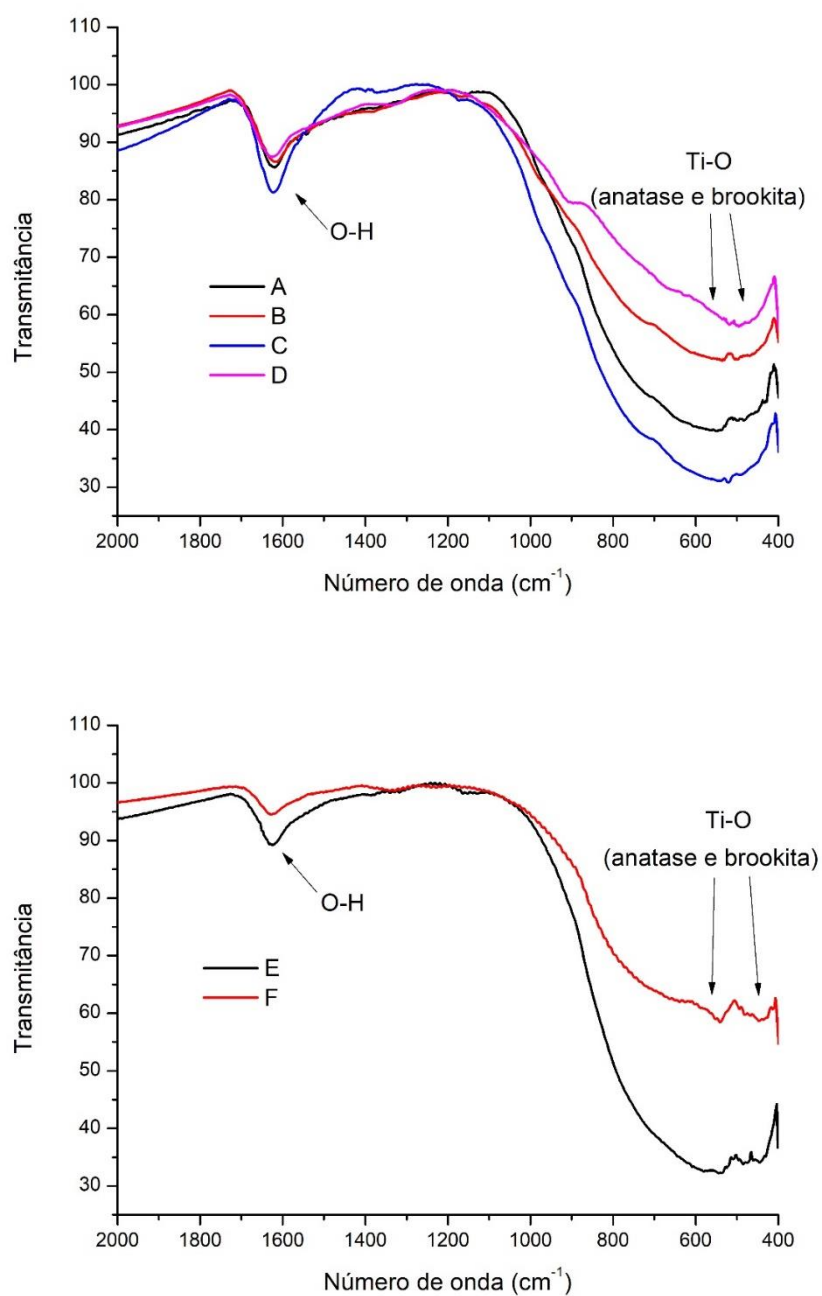
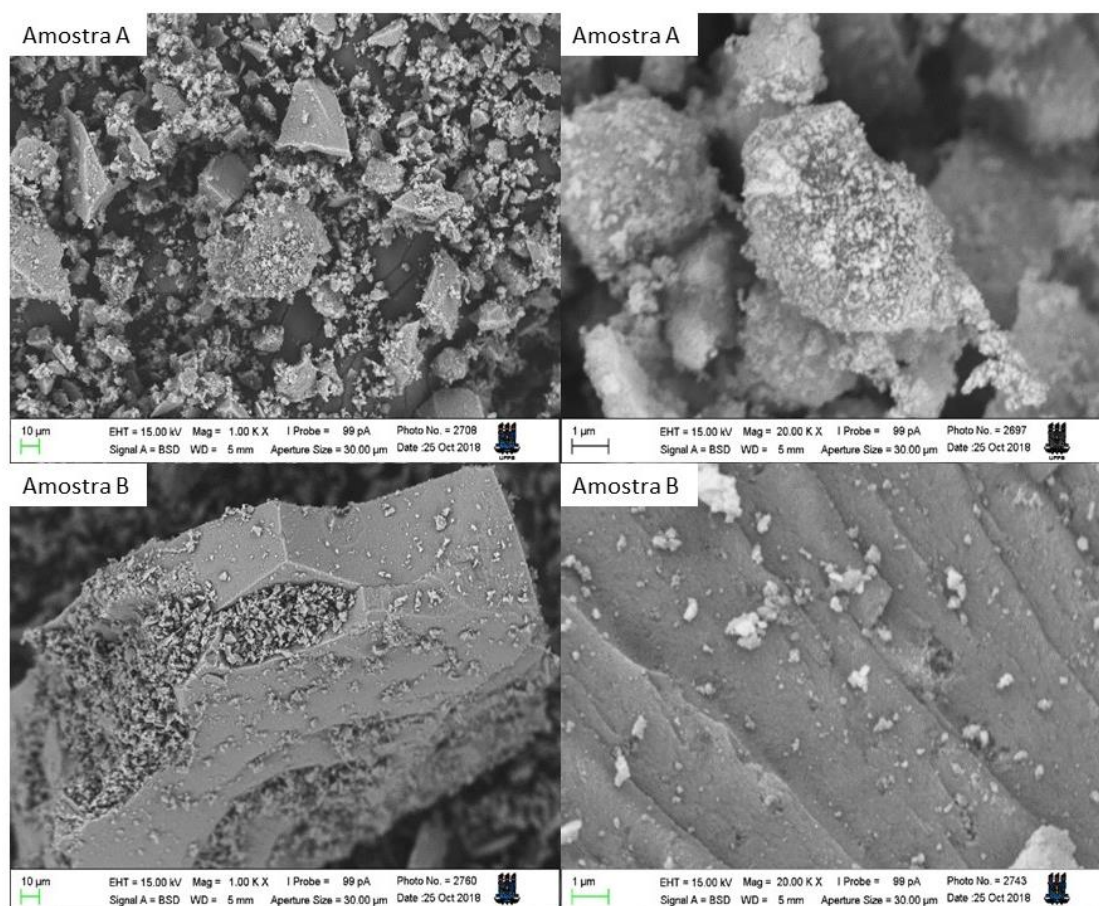


Figura 14. Espectro vibracional na região do infravermelho de amostras contendo anatase e brookita obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (a) ou por aquecimento convencional (b).

Resultados semelhantes foram obtidos para as amostras obtidas pelo método hidrotermal com aquecimento convencional, como pode ser observado na Figura 14b.

2.4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Algumas amostras também foram analisadas por Microscopia eletrônica de Varredura. As imagens, obtidas com sinal de elétrons retroespalhados estão na Figura 15. Todas as amostras são compostas por aglomerados de pequenas partículas. A amostra B apresentou aglomerados maiores e mais densos enquanto a amostra A pareceu ser composta por partículas mais fracamente ligadas.



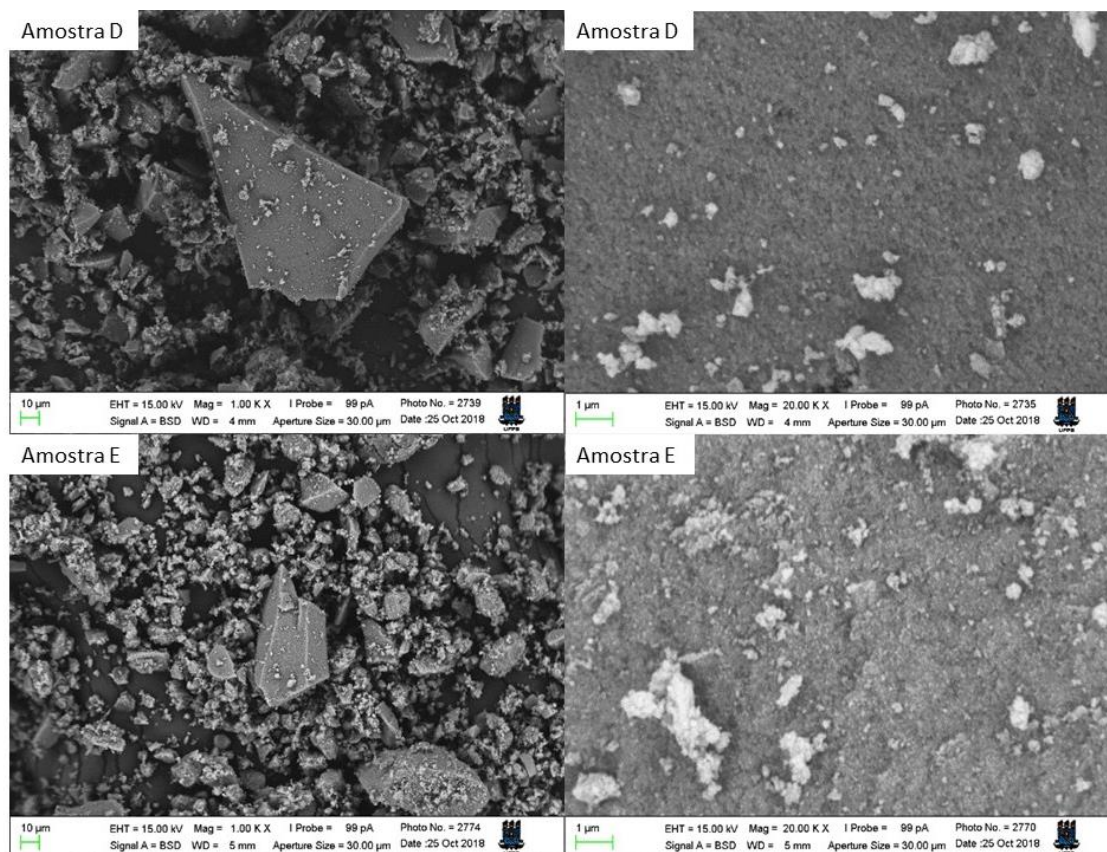


Figura 15. Imagens MEV obtidas de sinal de elétrons retroespalhados para diferentes amostras, identificadas em cada imagem.

2.4.2. Testes fotocatalíticos

Todas as amostras foram aplicadas para descoloração das soluções aquosas do corante RNL. É interessante notar que os catalisadores foram capazes de promover a diminuição da intensidade de todas as bandas de absorção das moléculas de RNL no UV-Vis (Figura 16), a saber a banda relacionada a ligação azo (com máximo em 411 nm) e as bandas atribuídas ao grupo acetanilida (máximos em 292 e 238 nm) ^[163]. Esse comportamento é indicativo de que os materiais foram capazes de promover a degradação das moléculas e não apenas a descoloração das soluções, que ocorre com a quebra da ligação azo (N=N).

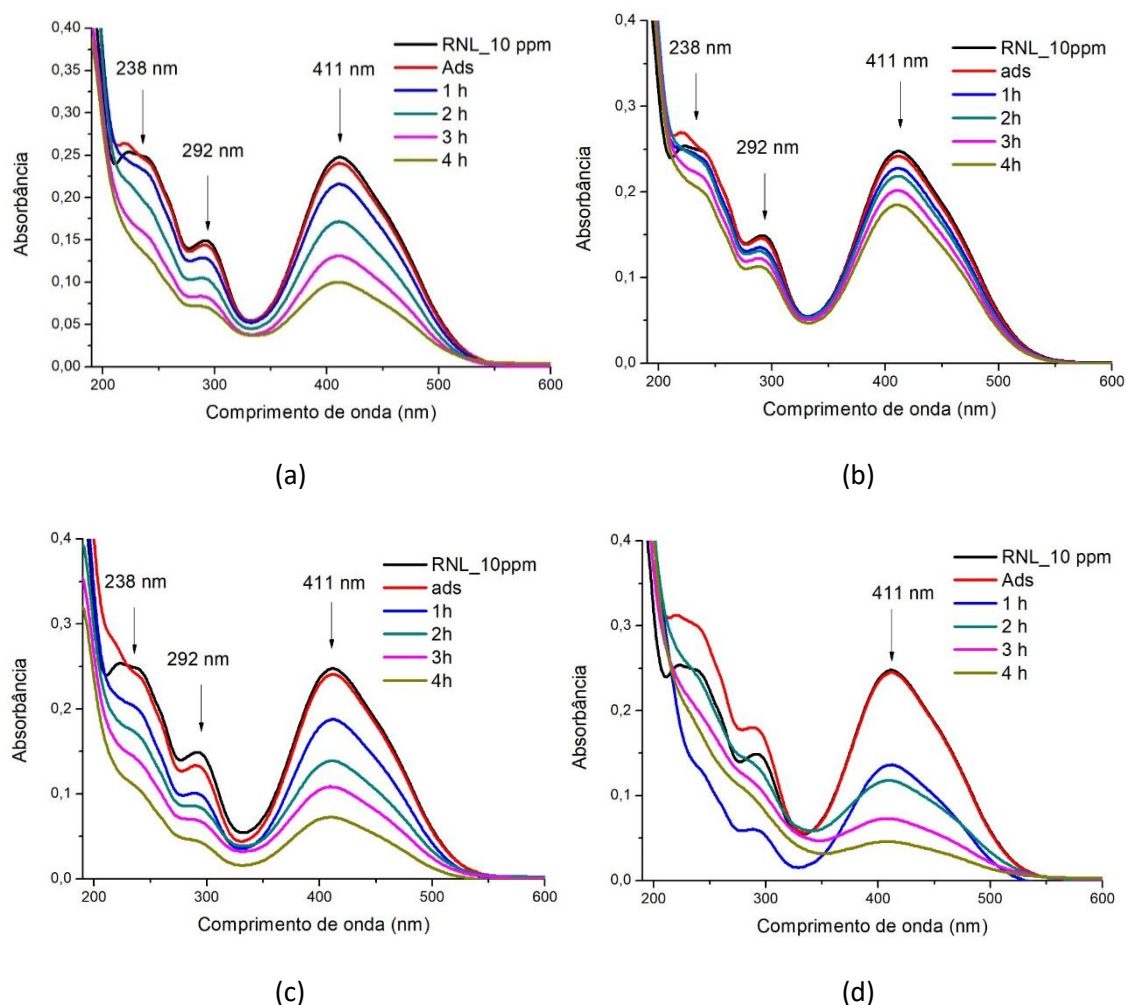


Figura 16. Espectros de absorção no UV-Vis das soluções de RNL antes e após fotocatalise empregando como catalisador TiO_2 contendo diferentes quantidades de brokita: (a) 11%; (b) 17%; (c) 29%; (d) 31%.

Legenda: ads - solução do corante após 30 min em equilíbrio de adsorção (no escuro) com o catalisador, 1 h: solução do corante após 1 h de fotocatalise e assim sucessivamente.

Resultados do teste de adsorção indicaram que não houve mudança significativa na concentração corante, mesmo após 4 h de agitação da solução de RNL, com o catalisador, no escuro. As porcentagens de descoloração para esses testes variaram de 1 a 5% para amostras obtidas por aquecimento com micro-ondas e de 3 a 8% para as amostras E e F, obtidas por aquecimento convencional.

As amostras bicristalinas de TiO_2 mostraram boa performance para fotocatalise, destacando as amostras obtidas pelo método hidrotermal em meio de $\text{pH} = 10$. A amostra A composta de 29% de brookita promoveu a descoloração de 69% da solução de RNL

depois de 4h de irradiação UVC (Figura 16), e a amostra D com 11% de brookita em sua composição promoveu 58% de descoloração. Entretanto o melhor resultado foi obtido para uma amostra sintetizada pelo método hidrotermal convencional, a amostra F com 31% de brookita, que alcançou 80% de descoloração da solução de RNL depois da reação de fotocatalise nas mesmas condições, como pode ser visto na Figura 17 e Figura 18. Além disso, os percentuais de descoloração obtidos por cada amostra foram comparados com os dados estruturais e morfológicos dispostos na Figura 11, Figura 12 e na Tabela 7, como pode ser observado na Figura 19 e Figura 20.

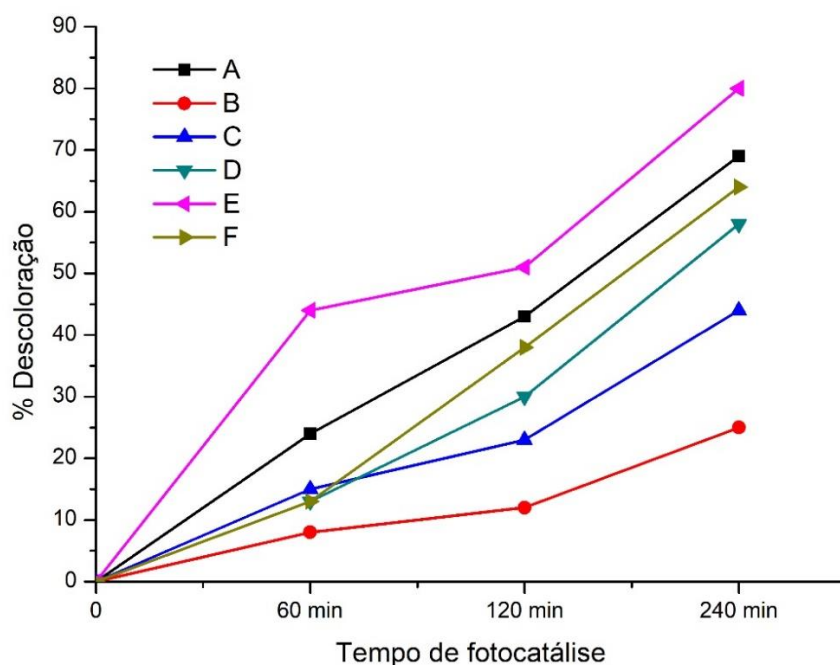


Figura 17. Percentuais de descoloração versus tempo de fotocatalise.

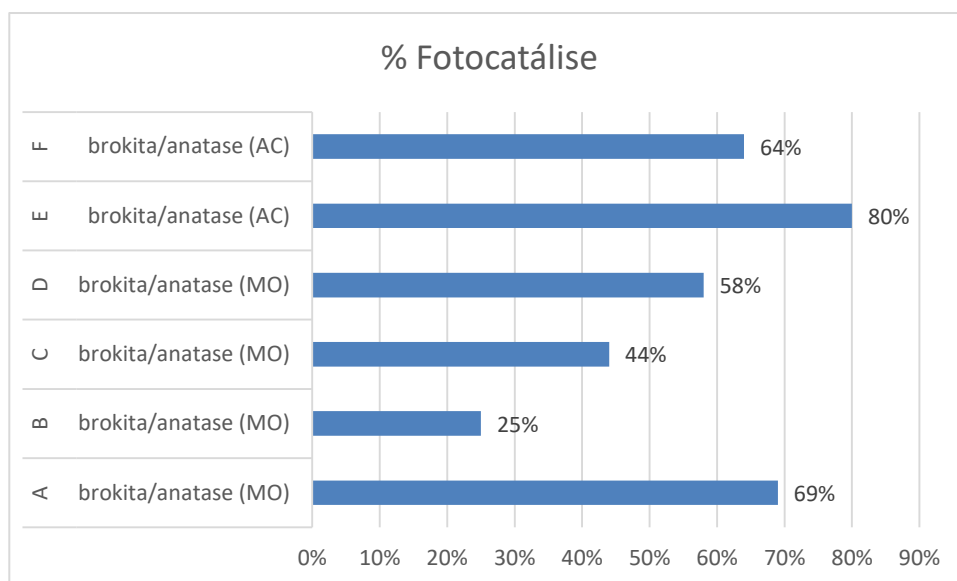


Figura 18. Percentuais de fotocatalise alcançados após 4 h de irradiação UVC para os diferentes catalisadores.

As atividades fotocatalíticas das amostras bicristalinas anatase/brokita em função do percentual de brokita estão descritas na Tabela 9.

Tabela 9. Códigos, composição e atividade fotocatalítica das amostras anatase/brokita obtidas pelo hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas.

Código	Método de síntese	Composição	%FC
A	MO	29% de brokita	69%
B	MO	17% de brokita	25%
C	MO	16% de brokita	44%
D	MO	11% de brokita	58%
E	HC	35% de brokita	80%
F	HC	31% de brokita	64%

Legenda: MO: hidrotermal assistido por micro-ondas, HC: hidrotermal convencional, FC: fotocatalise.

Não foi observada correlação entre tamanho de partícula e atividade fotocatalítica, já que a amostra E apresentou maior tamanho de partícula e melhor atividade. Além disto, a amostra A apresentou maior tamanho de partícula e maior atividade que a amostra F,

que apresentou o menor tamanho de partícula entre todas as amostras mesmo considerando a posição do primeiro pico na curva de distribuição de tamanho de partícula.

Três fatores podem estar relacionados à atividade fotocatalítica das amostras: as desordens a curto e a longo alcance e o percentual de brookita na composição. As amostras com maior percentual de brookita foram também as que apresentaram melhor atividade catalítica para descoloração das soluções de RNL neste estudo, como indicado na **Figura 19**.

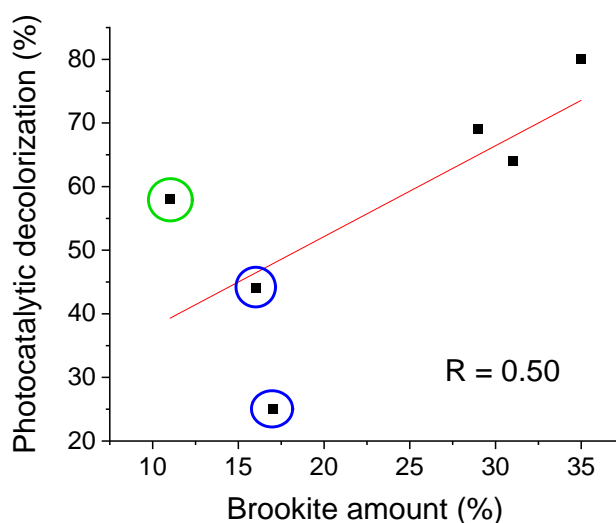


Figura 19. Correlação entre percentual de brookita e atividade fotocatalítica

A brookita já foi de fato reportada como um material promissor para fotocatalise^[2] e foi testado e considerado efetiva para redução de CO_2 ^[43,79,126], degradação de corantes^[15,45,66,77], fármacos^[72] e outros poluentes^[66]. E na maioria destes estudos, amostras bicristalinas de anatase e brookita foram apontadas também como as melhores em fotocatalise comparadas àquelas compostas de uma única fase. É atribuído a estruturas mistas, mesmo para outras composições de fase como anatase/rutilo^[153], um efeito na mobilidade dos portadores de carga e consequentemente na atividade fotocatalítica. Tay e colaboradores^[63,164] sintetizaram amostras de anatase e brookita e reportaram que a maior atividade fotocatalítica da brookita para *splitting* da água desse estudo esteve relacionada com o maior potencial catódico da banda de condução favorecendo a transferência de elétrons para o hidrogênio. Um efeito similar também deve ser observado para redução de O_2 em meio aquoso. Além disso, as posições das bandas de potencial das

diferentes fases podem favorecer a transferência de elétrons da banda de condução da brookita para a da anatase, que é ligeiramente menor em energia aumento a eficiência elétron-buraco. Consequentemente, o processo de transferência de cargas devido à interface pode melhorar a eficiência fotocatalítica de materiais bicristalinos devido à diminuição da recombinação.

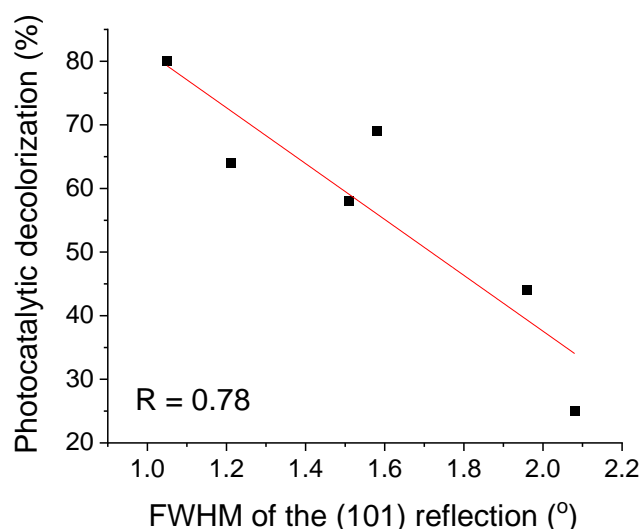


Figura 20. Correlação entre largura a meia altura do pico de difração de DRX (101) e atividade fotocatalítica das amostras.

Apesar da clara influência da brookita na atividade fotocatalítica dos materiais desse estudo (**Figura 19**), esse não é o único fator a ser considerado. As amostras B e C (destacadas por círculos azuis na **Figura 19**) apresentaram atividade menor do que outras amostras. Enquanto a amostra D (destacada em verde na **Figura 19**) tem um menor percentual de brookita (11%) do que a amostra B (17%) e uma maior atividade fotocatalítica. De acordo com os espectros Raman, as amostras B e C apresentam maior desordem a curto alcance, indicada pelos picos largos atribuídos a fase anatase e pequenos cristallitos associados maior desordem a longo alcance (**Figura 20**). Esses dados indicam que os materiais compostos de anatase e brookita podem apresentar menor atividade fotocatalítica quando uma maior desordem a curto alcance está presente. Como a anatase tem uma estrutura cristalina com octaedros TiO_6 distorcidos, um aumento maior na desordem a curto alcance induzido pelo método de síntese pode promover a formação de novos estados de gap intermediário favorecendo a recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados e diminuindo assim a atividade fotocatalítica. Como esse tipo de desordem

leva a pequenas mudanças de simetria, outras técnicas seriam necessárias para uma caracterização acurada desses materiais.

2.5. Conclusões

Nesse trabalho, diferentes condições de síntese foram utilizadas com o método hidrotermal para produzir materiais com composição de fases semelhantes, mas com diferentes percentuais das fases anatase e brookita. Essa proporção se mostrou ser particularmente importante para a atividade fotocatalítica já que amostras com maior percentual de brookita foram também as melhores catalisadoras. Análises dos espectros Raman indicaram que esse foi o fator mais importante, mas não o único, já que a desordem a curto e longo alcance claramente influenciaram a descoloração do azo corante; visto que nas amostras B e D, por exemplo, com alto percentual de brookita, mas com alta desordem a curto alcance, a atividade fotocatalítica foi menor.

Capítulo III

Síntese e avaliação
fotocatalítica de compósitos
 $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Capítulo III: Síntese e avaliação fotocatalítica de compósitos $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

1.1 Introdução

A ampla família de titanatos de metais alcalinos apresenta diferentes propriedades de acordo com a proporção de metal alcalino em sua estrutura, destacando-se aqueles com fórmula $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ em que $n = 6-8$ por apresentarem estrutura em forma de túneis e boa estabilidade química e mecânica, como é o caso do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, estudado no presente trabalho.

Em relação à síntese desses compostos, alguns autores têm reportado o comportamento de conversão entre TiO_2 e titanatos de sódio e também entre diferentes titanatos dependendo da concentração de íons presentes em solução^[1,165] e da temperatura de calcinação na síntese^[166]. Os processos de dissolução-precipitação de diferentes complexos de Ti presentes de acordo com o meio reacional hidrotérmico podem levar à formação não só de diferentes polimorfos de TiO_2 , como já discutido, mas também de titanatos de metais alcalinos. Essa transição titanatos- TiO_2 já foi utilizada tanto como metodologia de síntese para obtenção de brookita a partir de titanatos^[143,167–169], quando na obtenção de titanatos nanoestruturados partindo de TiO_2 ^[170].

Assim como no caso do TiO_2 , titanatos de metais alcalinos tem sido estudados devido a seu potencial para diversas aplicações como sensores^[171], baterias^[52] e fotocátalise^[109,139,172]. Na área de fotocátalise, o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ já foi aplicado para degradação de Rhodamina B^[109], Alaranjado de metila^[137,141], Azul de metileno^[138] e outras moléculas além dos corantes, como ácido oxálico^[139], 4-clorofenol^[141] e acetaldeído^[142]. Em seu trabalho, Kiatkittipong e colaboradores reportaram o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ como melhor fotocatalisador do estudo para splitting da água devido à melhor separação elétron buraco promovida pela estrutura em túneis deste titanato. O mesmo efeito, já reportado na literatura^[173], foi comentado por Veldurthi e colaboradores reforçando que no caso de titanatos dopados esse efeito de separação de cargas pode ser intensificado pela presença de dopantes com capacidade de sequestrar elétrons^[141].

1.2 Objetivos

3.2.1. Objetivo Geral

Sintetizar o titanato de sódio a partir da transição de fases durante calcinação de materiais obtidos pelos métodos hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas, e avaliar a sua atividade fotocatalítica na descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro.

3.2.2. Objetivos Específicos

- i. Avaliar a influência das condições de síntese do método hidrotermal na obtenção de diferentes fases de TiO_2 e de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ após calcinação em diferentes temperaturas (500-1000°C);
- ii. Caracterizar os materiais obtidos e analisar suas propriedades através das técnicas de difratometria de Raios-X, espectroscopia na região do ultravioleta-visível, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia de elétrons paramagnéticos.
- iii. Avaliar a atividade fotocatalítica desses materiais e correlacionar com as características estruturais observadas.

3.3. Metodologia

Foi realizada a calcinação em diferentes temperaturas dos materiais obtidos a partir das sínteses pelo método hidrotermal convencional e hidrotermal assistido por micro-ondas, que foram previamente caracterizados e consistiam de anatase ou de materiais amorfos contendo titânio e sódio. As condições iniciais de síntese desses materiais são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Condições de síntese das amostras obtidas por síntese hidrotermal convencional e hidrotermal assistida por micro-ondas.

Cód	Método de síntese	Precursor	Concentração de Na ⁺	pH	Temperatura
G	MO	NaNO ₃	1,5 mol L ⁻¹	10	80°C
H	MO	NaCl	1,5 mol L ⁻¹	10	150°C
I	MO	NaCH ₃ COO	0,5 mol L ⁻¹	6	150°C
J	MO	NaCH ₃ COO	0,5 mol L ⁻¹	10	130°C
K	MO	NaCH ₃ COO	0,8 mol L ⁻¹	6	150°C
L	MO	NaCH ₃ COO	0,8 mol L ⁻¹	10	130°C
M	MO	NaNO ₃	0,8 mol L ⁻¹	10	150°C
N	HC	NaCH ₃ COO	0,5 mol L ⁻¹	10	200°C

Legenda: MO: hidrotermal assistido por micro-ondas, HC: hidrotermal convencional.

Foi realizada a análise de DRX nas temperaturas de 400°C a 1000°C com aquecimento *in situ* (HT-DRX) com unidade de aquecimento HA-1001 acoplada ao equipamento XRD-6000 Shimadzu, com radiação Cu K_α ($\lambda = 0.15406 \text{ \AA}$), operado com 2 kVA, 30 V, e 30 mA.

Foi estabelecida uma condição única de calcinação para todas as amostras, a 1000°C por 2 h com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e após a calcinação, os materiais foram caracterizados por DRX, espectroscopias Raman, UV-Vis, IV e microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme discutido no capítulo II. As análises de Microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento TESCAN Lyra 3 XMU Scanning Electron Microscope (SEM), equipado com um detector Bruker EDS. Imagens de MEV foram obtidas com o equipamento JEOL 2100.

Além disso, foram realizadas também análises de Espectroscopia Paramagnética eletrônica de onda contínua X-Band Bruker EMX plus spectrometer equipado com Bruker X-SHQ 4119HS-W1 X-Band resonator.. Experimentos de banda X também foram realizados com potência de microondas variando entre 1 e 7,5 mW. Experimentos de *spin trapping* foram realizados utilizando 5,5-Dimetil-1-pirrolina-N-óxido (DMPO) como agente para trapping. As amostras, cada um contendo 1mM TiO₂ e 1mM de DMPO em solução aquosa, foram irradiadas por um diodo UV (365 nm) por diferentes intervalos. Diretamente após a irradiação, os espectros de EPR foram registrados com os seguintes parâmetros: frequência de micro-ondas 9,8799 GHz, potência de micro-ondas 6,32 mW,

amplitude de modulação de 0,2mT, ganho do receptor 30dB, tempo de conversão 40,15 ms, constante de tempo 20,48ms, número de pontos 1000 e número de scans 5..

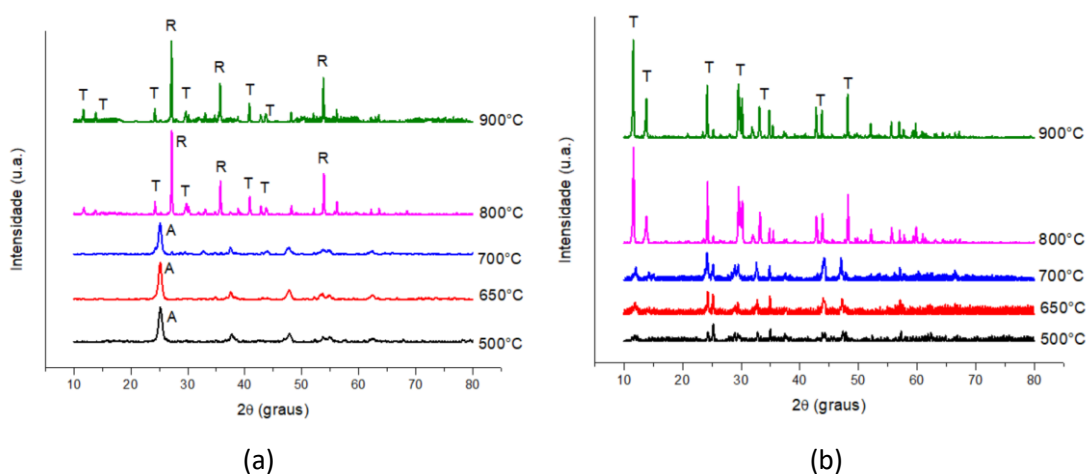
As amostras obtidas após calcinação foram utilizadas nos testes fotocatalíticos, para descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro, conforme também descrito no capítulo II.

3.4. Resultados e discussões

3.4.1. Caracterização dos materiais

3.4.1.1. Difração de Raios X

As análises de DRX com aquecimento in situ, revelaram que a transição de fases de TiO_2 para $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ começaram a ocorrer em 650°C , como pode ser observado na Figura 21. Para as amostras que apresentaram composição $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo após a calcinação a 1000°C , uma mudança significativa é observada a partir de 700°C , com o desaparecimento contínuo dos picos atribuídos à anatase (ICDD 71-1166) e aparecimento de picos atribuídos ao rutilo (ICDD 70-7347) e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (ICDD 073-1398). Enquanto para a amostra identificada como $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, o perfil de picos observado durante o aquecimento sugere que o titanato cristaliza a partir do material amorfo rico em sódio, obtido do tratamento hidrotermal (Figura 21b).



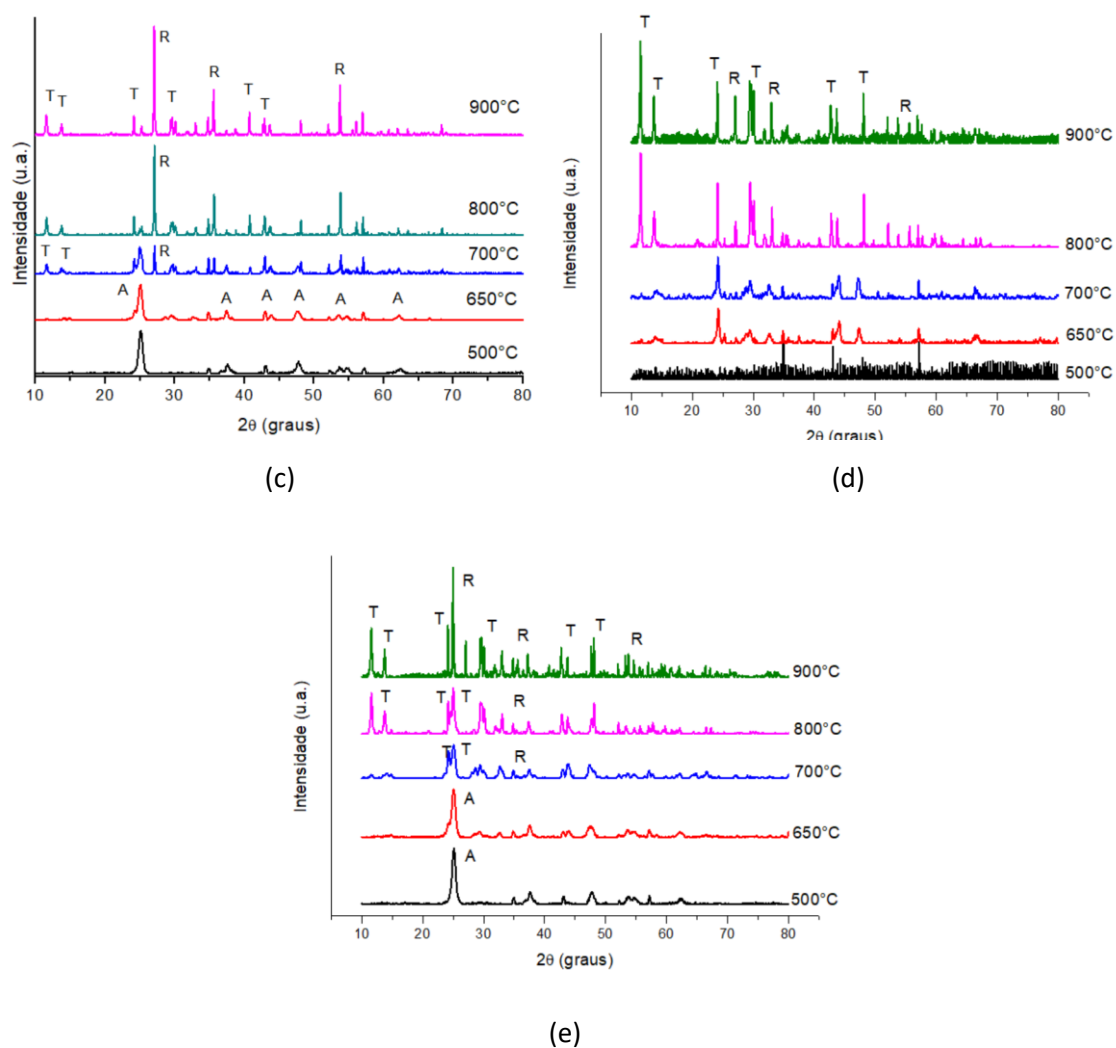


Figura 21. Difractogramas obtidos durante aquecimento *in situ* de diferentes amostras, sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (a) Amostra I; (b) Amostra J; (c) amostra K; (d) Amostra L; (e) Amostra M; legenda: T: $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, A: anatase, R: rutilo.

Com a calcinação a 1000°C o resultado foi a obtenção de materiais identificados como $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ou $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo, como pode ser observado na Figura 22 e na Tabela 11.

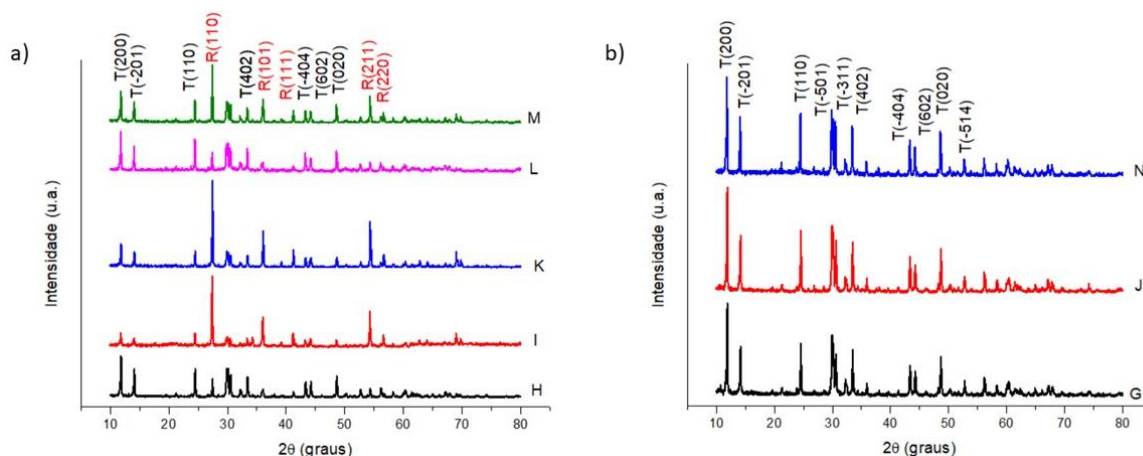


Figura 22. Difratomogramas de amostras obtidas pelo método hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas após calcinação a 1000°C.

Observa-se que a formação de rutilo é favorecida em pH 6 (amostras I e K), que pode estar relacionado à coordenação do rutilo em solução, sendo que dados da literatura indicam que a estrutura do TiO_2 pode ser direcionada pelas condições de síntese^[1]. Isso ocorre porque, em condições alcalinas, uma maior quantidade de hidroxilas ligadas ao Ti^{4+} favorece o compartilhamento de arestas entre os octaedros de Ti^{4+} durante o processo de desidratação e o rutilo é o polimorfo do TiO_2 com menos compartilhamento de arestas^[1]. Observa-se ainda, a partir do DRX em alta temperatura, que o rutilo é obtido a partir da conversão da fase anatase.

Por outro lado, o uso de menores concentrações de acetato de sódio na síntese ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), associado a uma solução em pH 10 favorece a formação de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, como observado nas amostras J e N que não possuem quantidades significativas de rutilo na amostra. Esse comportamento independe do método de aquecimento. Os padrões de DRX em alta temperatura da amostra J indicam que o titanato é cristalizado diretamente a partir do material amorfo. Além disso, a estrutura $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ é a que possui maior proporção $\text{Ti}^{4+}:\text{Na}^+$, de modo que a sua cristalização pode ser favorecida pela menor concentração de Na^+ em solução. Com o aumento da concentração de acetato de sódio em solução para 0,8, a formação do titanato continua majoritária após calcinação a 1000°C, mas uma concentração maior de rutilo é obtida.

Uma situação diferenciada ocorre na amostra G, que tem formação apenas de titanato, mas possui uma alta concentração de nitrato de sódio na síntese realizada em pH 10. Essa amostra tem uma situação diferenciada, pois a síntese hidrotermal foi realizada

a 80°C, que leva à formação de um material amorfo, que aparentemente, favorece a formação do titanato.

De acordo com os valores de áreas dos picos principais das fases, uma proporção aproximada sugerida é de cerca de 45% titanato na amostra I e de 51 a 57% nas demais amostras, como pode ser observado na Tabela 11, que também tem informações acerca de tamanho de cristalito, cristalinidade relativa e largura a meia altura. Não é observada uma variação muito significativa nos valores de largura a meia altura (maior diferença é de 0,14°) e diâmetro de cristalito dos titanatos, enquanto uma variação maior de FWHM foi determinada para o rutilo (maior diferença é de 0,30°). Observa-se, ainda, uma baixa cristalinidade para a amostra I, tanto para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, quanto para o rutilo, seguida da amostra K.

Tabela 11. Resultados da deconvolução de picos dos difratogramas de raios X REs

Amostra	Quantidade de titanato (%)	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$			TiO_2 - Rutilo		
		Plano DRX - (200)			Plano DRX - (110)		
		FWHM [#] (°)	CR* (%)	D** (nm)	FWHM [#] (°)	CR* (%)	D** (nm)
G	~ 100	0,80	92	10,09	-	-	-
H	57,6	0,85	97	9,48	0,91	89	9,01
I	45,8	0,94	28	8,56	1,19	52	6,86
J	~ 100	0,80	100	10,09	-	-	-
K	51,6	0,92	53	8,75	1,21	64	6,75
L	52,6	0,87	81	9,26	0,95	100	8,62
M	54,9	0,86	71	9,37	1,03	89	7,94
N	~ 100	0,84	92	9,60	-	-	-

[#]Largura a meia altura (do inglês *full width at half maximum*); *Cristalinidade relativa; **Tamanho de cristalito

3.4.1.2. Espectroscopia Raman

As amostras calcinadas a 1000°C foram também analisadas com espectroscopia Raman e foi possível diferenciar aquelas compostas apenas por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ daquelas contendo $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ / rutilo em concordância com os resultados de DRX. Bandas em 108, 138, 167, 195, 224, 251 277, 394, 410, 481, 526, 616, 658, 681, 745 e 871 cm^{-1} já foram atribuídas a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ^[174,175] e estão todas presentes nos espectros obtidos neste trabalho (Figura 23). Os picos em aproximadamente 190 e 279 cm^{-1} são atribuídas a

ligações Na-O-Ti e aqueles na faixa de 600 e 680 cm^{-1} às ligações Ti-O-Ti, sendo observados no tritanato e hexatitanato de sódio, ocorrendo nesses em maiores valores de número de onda, sendo que o deslocamento do pico em relação ao $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ocorre devido à maior regularidade da estrutura octaédrica do hexatitanato com menores comprimentos de ligação Na-O-Ti e Ti-O-Ti^[165]. Já foi reportando que, apesar da mesma forma de coordenação TiO_6 que no TiO_2 rutilo, o hexatitanato de sódio apresenta muitas bandas adicionais na região 400-700 cm^{-1} por conta das diferentes formas de compartilhamento de O por arestas e vértices. As bandas na região de 660 e 680 cm^{-1} por exemplo são atribuídas ao estiramento Ti-O-Ti em octaedros com compartilhamento de arestas, enquanto o pico em 870 cm^{-1} é relativo a octaedros distorcidos com uma ligação Ti-O mais curta^[176].

As amostras contendo também rutilo apresentaram bandas adicionais, mudando o perfil do espectro Raman com duas outras bandas intensas comparado ao de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ puro. Dados da literatura indicam que o espectro Raman do rutilo é composto de 6 bandas fracas e 2 absorções fortes em 449 e 610 cm^{-1} ^[161], identificadas nos espectros das amostras $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo deste estudo (Figura 23), mais uma vez confirmando os dados de DRX.

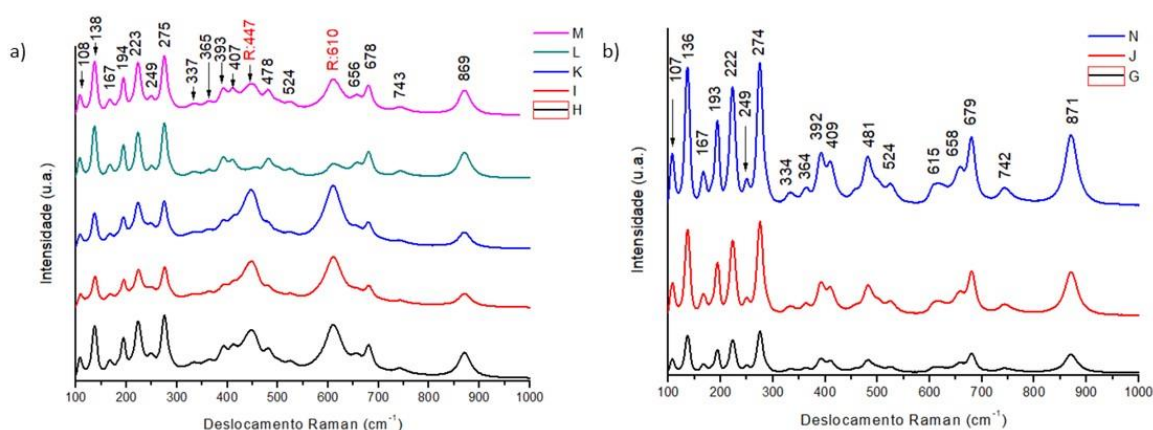


Figura 23. Espectro Raman das amostras identificadas como a) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo, b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

Para uma análise mais detalhada dos espectros Raman, foi feita uma deconvolução do pico em 277 cm^{-1} , referente à ligação Na-O-Ti do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, e do pico em 611 cm^{-1} do rutilo, conforme apresentado na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados da deconvolução dos picos dos espectros Raman, relativos às ligações Na-O-Ti ($\sim 277 \text{ cm}^{-1}$) e Ti-O em octaedros distorcidos ($\sim 870 \text{ cm}^{-1}$).

Amostra	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃				TiO ₂ - Rutilo	
	Pico (cm ⁻¹)	FWHM [#] (cm ⁻¹)	Pico (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Pico (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)
G	277	34,5	870	44,8	-	-
H	277	36,2	870	48,6	611	53,8
I	278	38,7	871	48,0	611	54,6
J	277	33,8	871	44,4	-	-
K	277	37,1	870	48,6	610	51,7
L	277	34,6	870	44,0	612	60,3
M	277	36,2	871	44,0	612	54,2
N	277	33,8	871	43,8	-	-

[#] largura a meia altura (do inglês *Full width at half maximum*).

Comparando-se as diferentes amostras, observa-se uma maior desordem a curto alcance das amostras H, I e K, tanto para a ligação Na-O-Ti, quanto para a ligação Ti-O para os octaedros distorcidos. A amostra M apresenta maior desordem a curto alcance da ligação Na-Ti-O, porém com baixa desordem dos octaedros distorcidos. Em relação ao rutilo, a maior desordem é observada para a amostra L e a menor para a amostra K.

3.4.1.3. Espectroscopia na região UV-Vis

O *band gap* determinado através do método de Wood e Tauc^[156] das amostras calcinadas a 1000°C se mostrou dependente de sua composição. Para as amostras identificadas como Na₂Ti₆O₁₃ foi determinado um *band gap* de 3,4 eV, enquanto para aquelas identificadas com Na₂Ti₆O₁₃/rutilo o *band gap* determinado foi de 2,95 eV (Figura 24). Na literatura, é reportado o valor de 3,53 eV^[138,172] ou 3,51 eV^[171] para o Na₂Ti₆O₁₃ puro e valores menores para compósitos do hexatitanato dopados ou com TiO₂^[109,138].

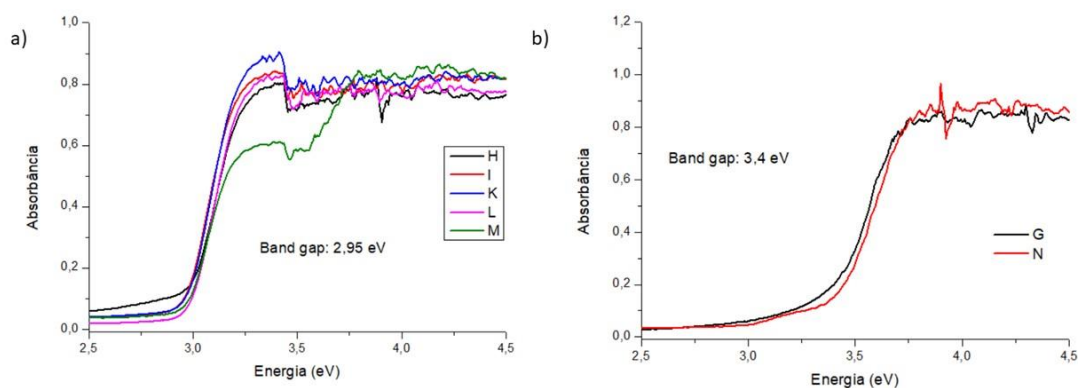


Figura 24. Espectros UV-Vis e determinação de *band gap* das amostras a) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo e b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

3.4.1.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro infravermelho de TiO_2 e de titanatos mostra bandas intensas na região de $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Para as amostras calcinadas foi observado um espectro com bandas mais agudas nessa região, que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento de diferentes ligações Ti-O dos octaedros distorcidos na estrutura dos titanatos^[53]. (Figura 25).

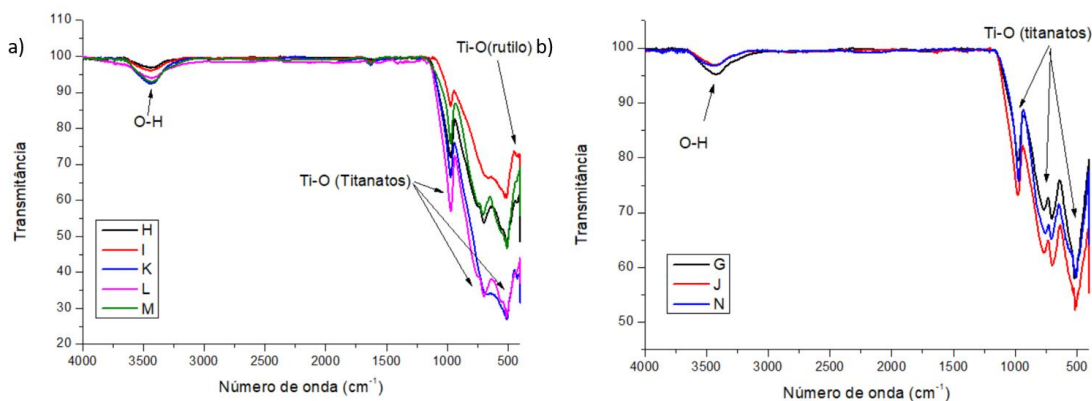
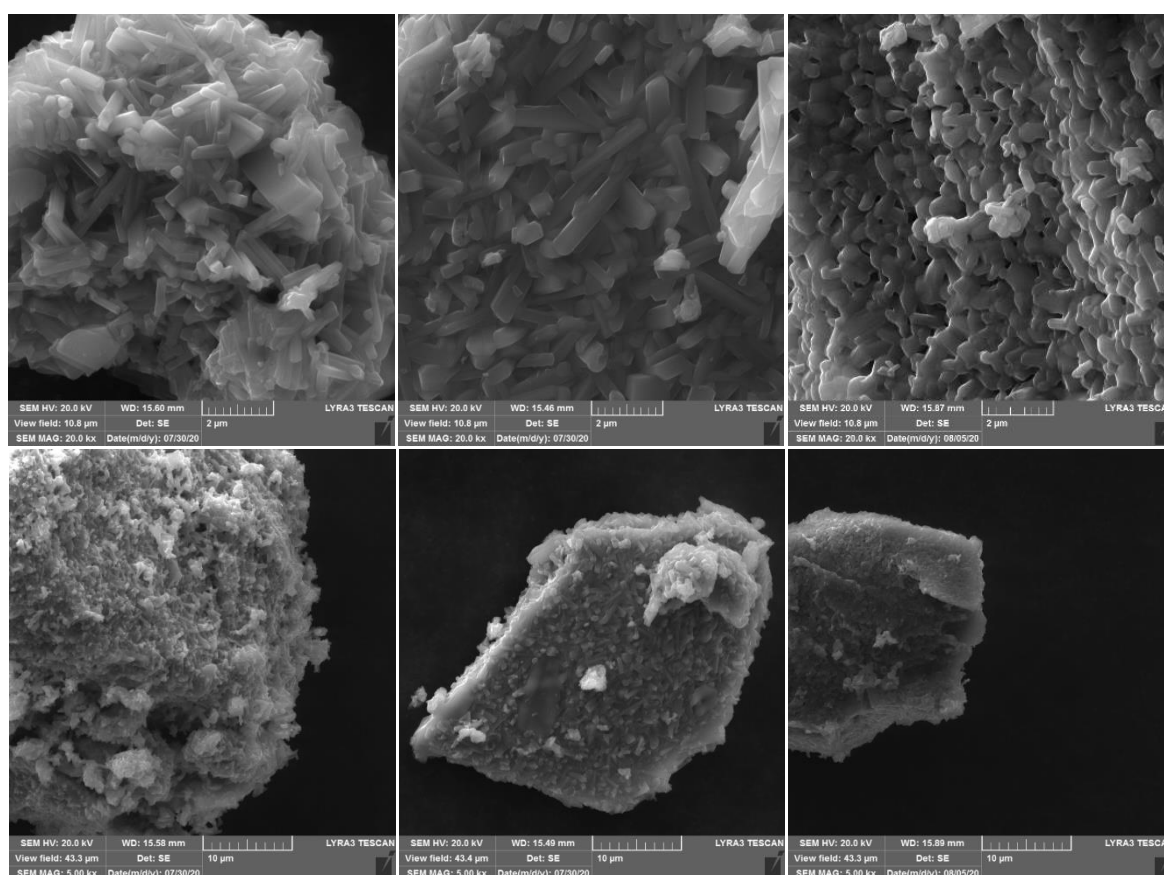


Figura 25. Espectros IV das amostras a) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ / rutilo e b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

3.4.1.5. Análise morfológica dos materiais

As imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura das amostras compostas por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Figura 27.) indicaram uma morfologia composta de partículas aglomeradas com formato de bastões, exceto para a amostra N (obtido com aquecimento

convencional), que possui uma sinterização entre as partículas, provavelmente devido à maior temperatura de síntese hidrotermal. Para a amostra G (Figura 27), também foi observada a presença de fibras, de dimensões em torno de 190 nm de diâmetro e 5,8 µm de comprimento. Cabe ressaltar que o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ possui uma estrutura em forma de túnel, o que pode favorecer uma morfologia com elevada razão de aspecto, ou seja, elevada relação comprimento/diâmetro.



(a)

(b)

(c)

Figura 26. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras compostas por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (a) amostra G; (b) amostra J; (c) amostra N

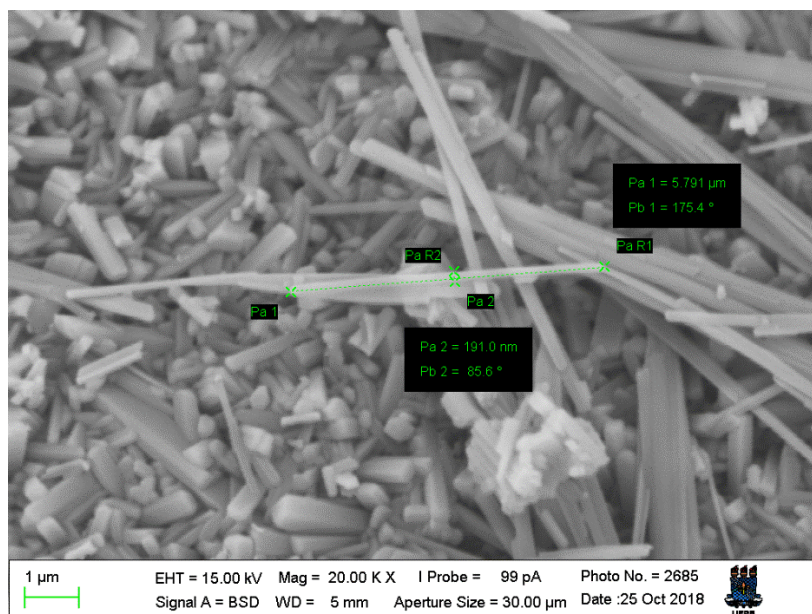


Figura 27. Imagem MEV da amostra G ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada em meio hidrotermal com NaNO_3 e calcinada a 1000°C), mostrando a formação de fibras.

O resultado da amostra J foi confirmado por microscopia eletrônica de transmissão, que indica a formação de partículas alongadas, na forma de bastões (Figura 28).

As imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura dos compósitos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo são apresentadas na Figura 29. Todas as amostras possuem partículas com formato arredondado, com exceção da amostra M, que possui partículas mais alongadas, indicando um processo de sinterização entre elas, com a clara formação de pescoço entre algumas partículas. Observa-se, ainda, que a amostra I possui menor tamanho de partícula, comparado com as outras amostras.

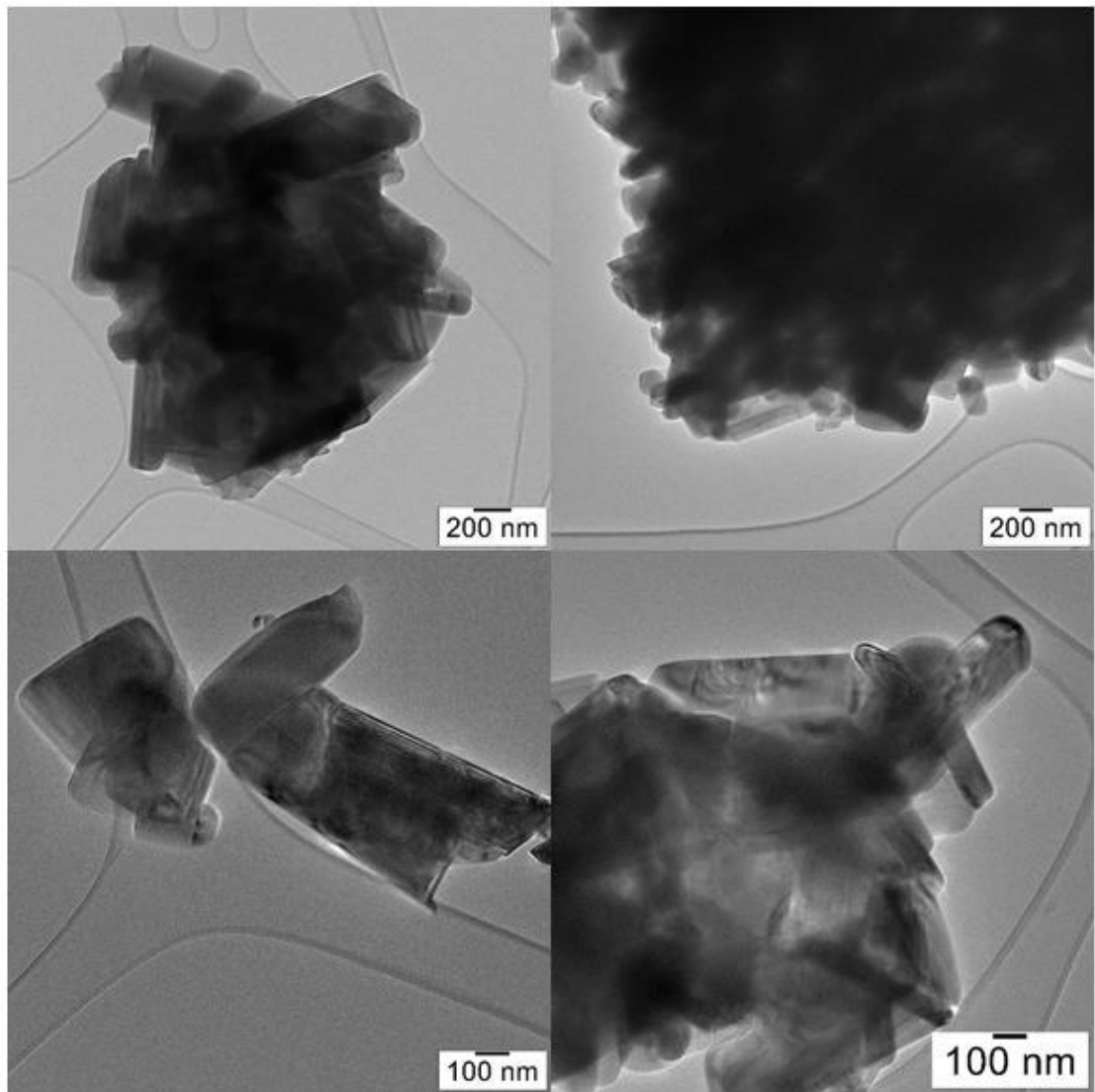


Figura 28. Imagens MET da amostra J ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizada em meio hidrotermal com NaCH_3COO e calcinada a 1000°C).

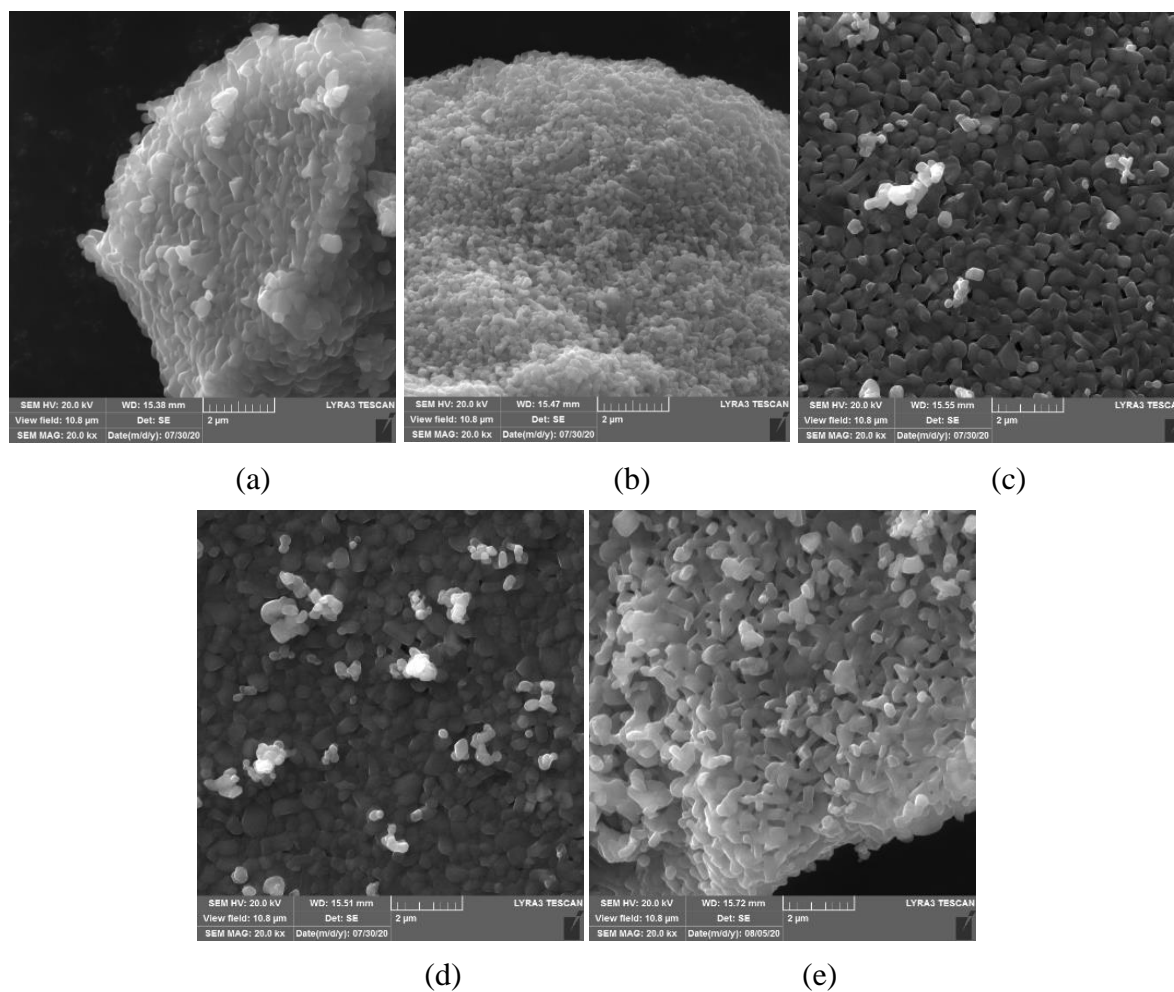


Figura 29. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compósitos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo (a) amostra H; (b) amostra I; (c) amostra K; (d) amostra L; (e) amostra /M.

O resultado da amostra I foi confirmado por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 33). A análise morfológica dessa amostra, que contém uma maior quantidade de rutilo além da presença de titanato de sódio, indica a presença de partículas mais arredondadas, porém com a presença de alguns bastões, caracterizando a formação do compósito.

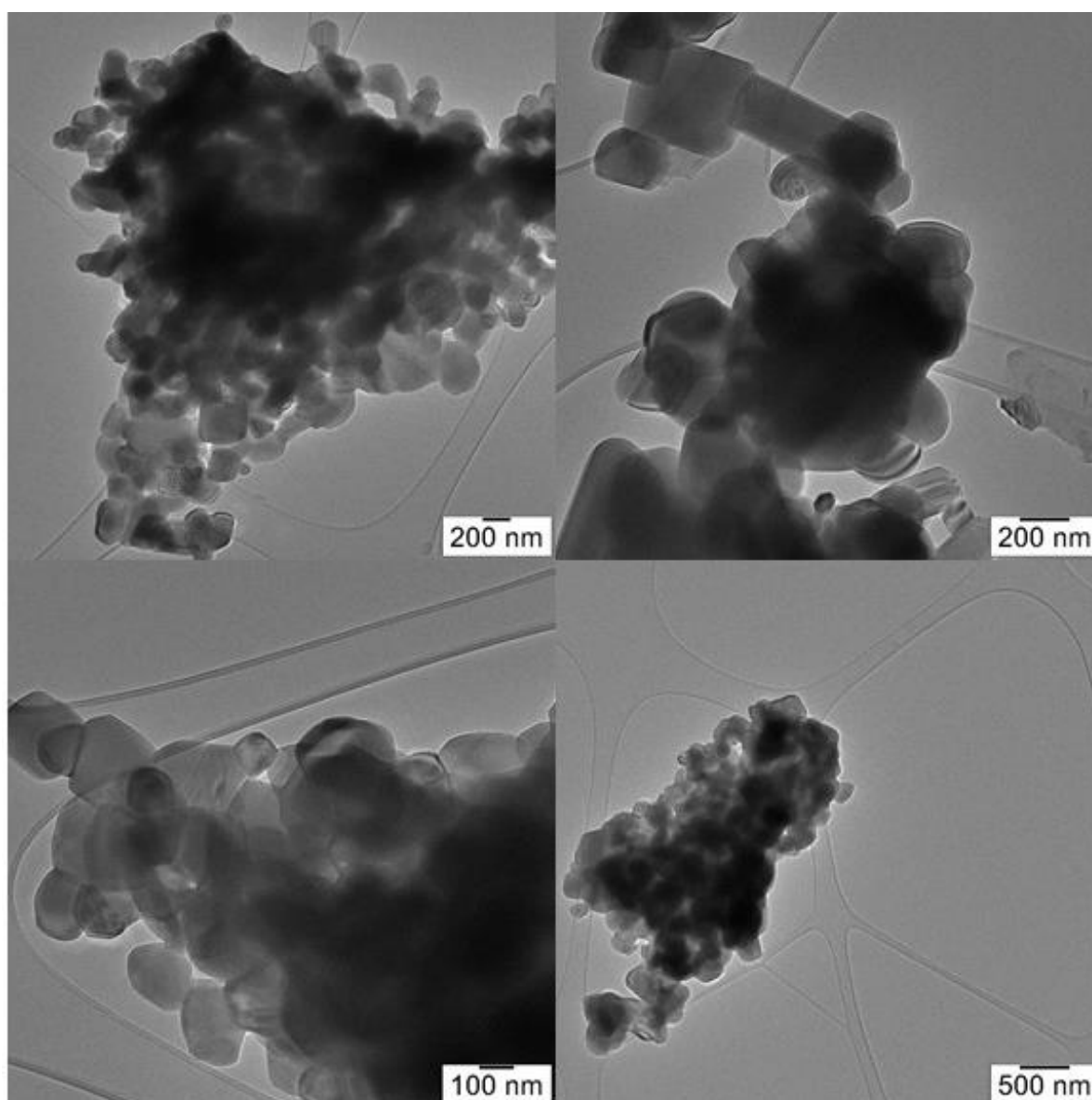


Figura 30. Imagens MET da amostra I, constituída por um compósito $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo.

3.4.1.6. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética eletrônica

Os espectros de EPR foram utilizados para avaliar as espécies paramagnéticas que podem ser ativas na fotocatalise. Devido à complexidade dos sinais, foram avaliados espectros em função da potência das micro-ondas na cavidade ressonante do EPR, conforme apresentado na Figura 31, para as amostras G e J.

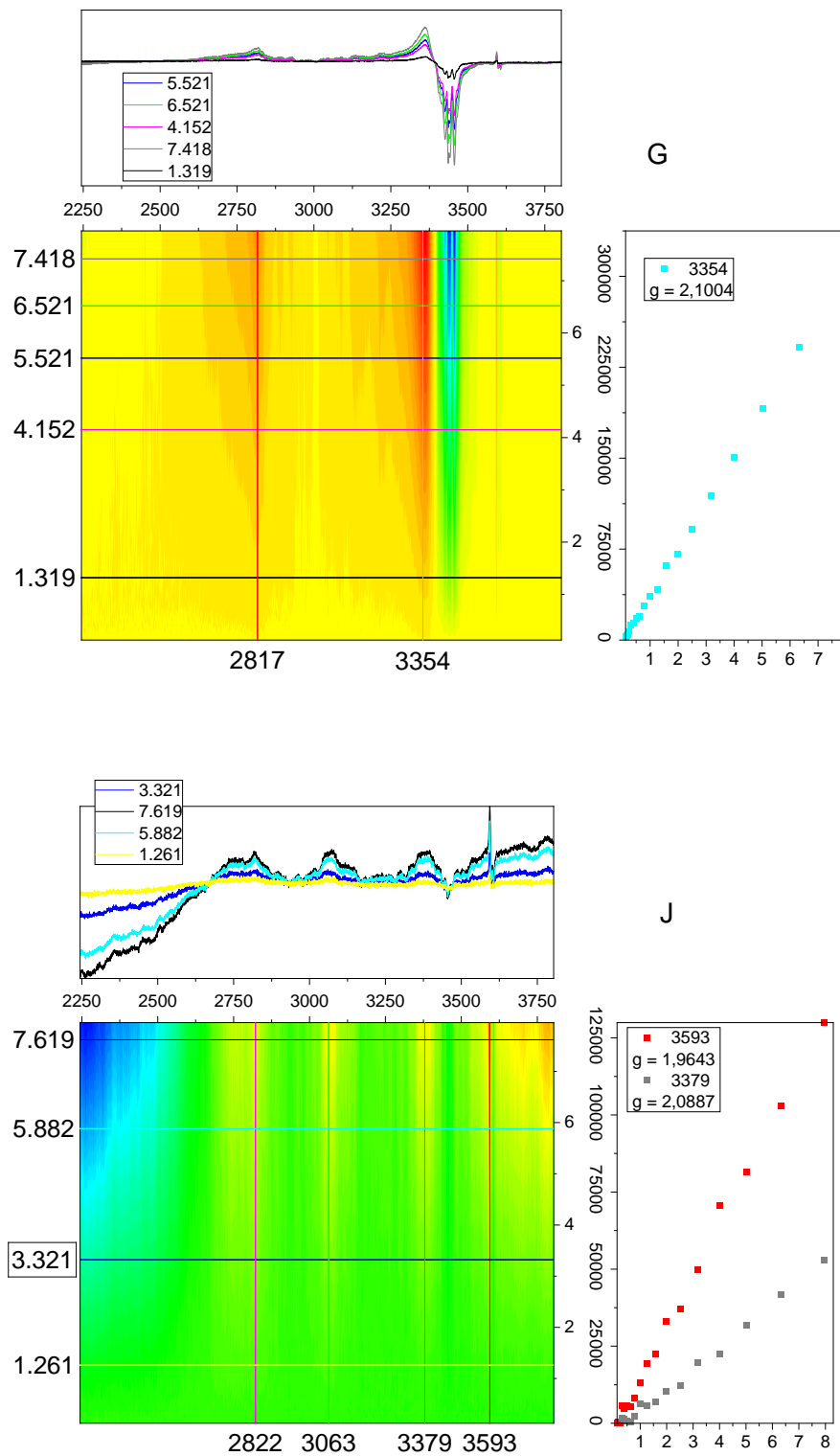


Figura 31. Espectros de EPR na banda X das amostras constituídas essencialmente por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, em função da potência das micro-ondas na cavidade ressonante do EPR.

Não foi observada a saturação dos sinais para todos os casos avaliados, qualquer que seja a intensidade, ou seja, todos os sinais aumentam linearmente com a intensidade das micro-ondas, indicando a confiabilidade dos sinais da espécie paramagnética presente nas amostras. Esses dados também indicam que a potência de 6,32 mW, utilizada na aquisição dos espectros da banda X, é adequada às medidas realizadas, com resultados confiáveis em relação à intensidade dos sinais de EPR^[177]. Desse modo, é possível afirmar que os sinais referentes a $g = 1,9643$ e $g = 2,0087$ são muito mais intensos para a amostra G, especialmente para a espécie $g = 2,1004$, qualquer que seja a potência de micro-ondas utilizada.

Os resultados relativos à banda X das amostras constituídas essencialmente por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ são apresentados na Figura 32.

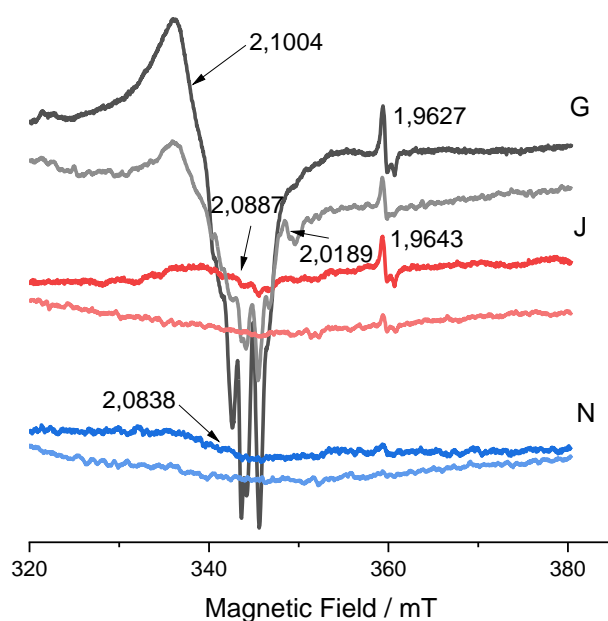


Figura 32. Espectros de EPR na banda X das amostras constituídas essencialmente por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, sem (curva escura) e com irradiação UV em 285 nm (curva clara). Os valores do fator 'g' são indicados em cada espectro.

Espectros de EPR de titanatos de sódio na banda X foram analisados por Cabello et al ^[178] e Costa et al ^[179]. De acordo com Cabello et al ^[178], dois sinais são observados para o Ti^{3+} , sendo um estreito para o íon na rede e outro sinal largo para o íon na superfície, com $g = 1,957$ e $g = 1,937$, respectivamente. Costa et al ^[179] associaram a

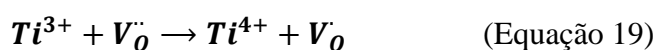
formação de um sinal em $g = 2,003$ e em $g = 1,95$ no $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, atribuídos à presença de vacâncias de oxigênio e Ti^{3+} , respectivamente.

Trabalhos acerca de EPR de compostos de TiO_2 também foram avaliados, uma vez que poucos artigos acerca de EPR de titanatos com estequiometria $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ são reportados na literatura. Misra et al ^[180] avaliaram amostras de anatase ou rutilo com tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. Os sinais mais intensos foram observados para amostras não tratadas, sendo que a anatase apresentou, a -196°C O^- ($g_x = 2,00$, $g_y = 2,01$ e $g_z = 2,03$) devido ao aprisionamento de buraco h^+ pelo O^{2-} da rede; O_2^- ($g = 2,07$) devido ao buraco aprisionado pelo oxigênio molecular adsorvido na superfície; vacância de oxigênio com elétron aprisionado (banda estreita em $g = 2,003$); Ti^{3+} ($g_x = g_y = 1,97$ e $g_z = 1,93$). A temperatura ambiente, foram observados apenas os sinais relativos ao Ti^{3+} ($g_x = g_y = 1,993$ e $g_z = 1,955$) e ao O_2^- ($g_x = g_y = 2,06$ e $g_z = 2,18$). Para o rutilo a temperatura ambiente, foi observado apenas sinais correspondentes ao O_2^- nas mesmas posições que aquelas observadas na anatase.

Comparando os resultados obtidos no presente trabalho, para as amostras não iluminadas, com dados da literatura, os sinais estreitos observados em $g = 1,96$ foram atribuídos a Ti^{3+} na rede (denominado $\text{Ti}^{3+}_{\text{bulk}}$). Por sua vez, os sinais observados entre $g = 2,08$ e $g = 2,10$ foram atribuídos ao O_2^- , ou seja, ao elétron aprisionado pelo O_2 adsorvido na superfície do material. O aspecto anisotrópico da amostra G pode estar relacionado à presença de impurezas provenientes dos precursores utilizados na síntese. A espécie $\text{Ti}^{3+}_{\text{bulk}}$ foi observada apenas nas amostras G e J, ou seja, obtidas por reação hidrotermal assistida por micro-ondas, não estando presente na amostra N, obtida por reação hidrotermal com aquecimento convencional, todas com pós-calcinação. Desse modo, a formação dessa espécie pode ter sido favorecida pela forma de aquecimento. Além disso, as amostras G e J têm alta razão de aspecto, ao contrário da amostra N, que tem partículas arredondadas, indicando que a espécie $\text{Ti}^{3+}_{\text{bulk}}$ pode ter sido favorecida pelo processo de orientação morfológica.

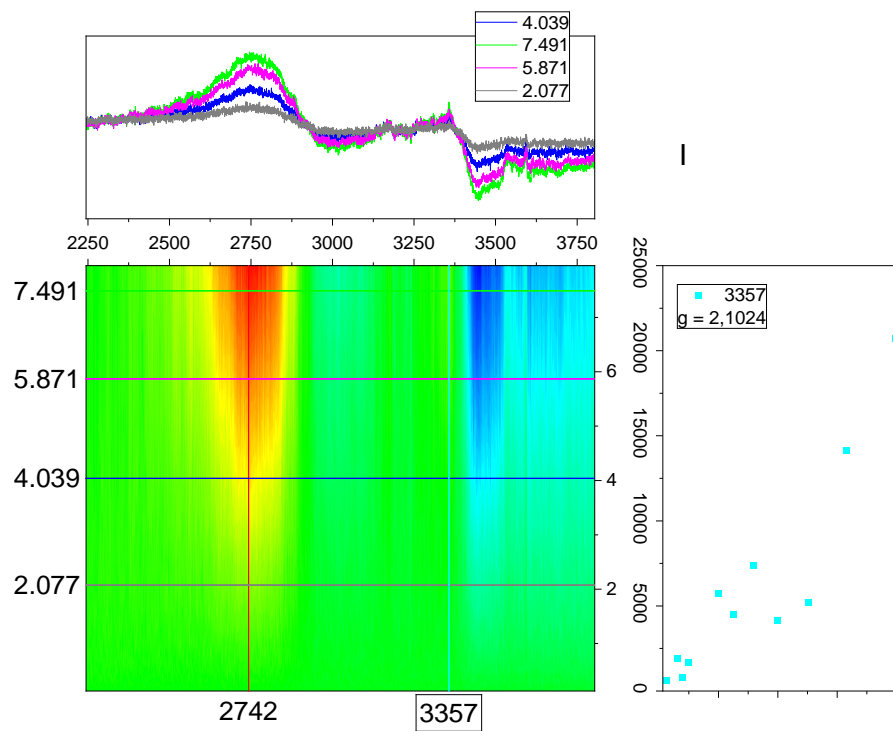
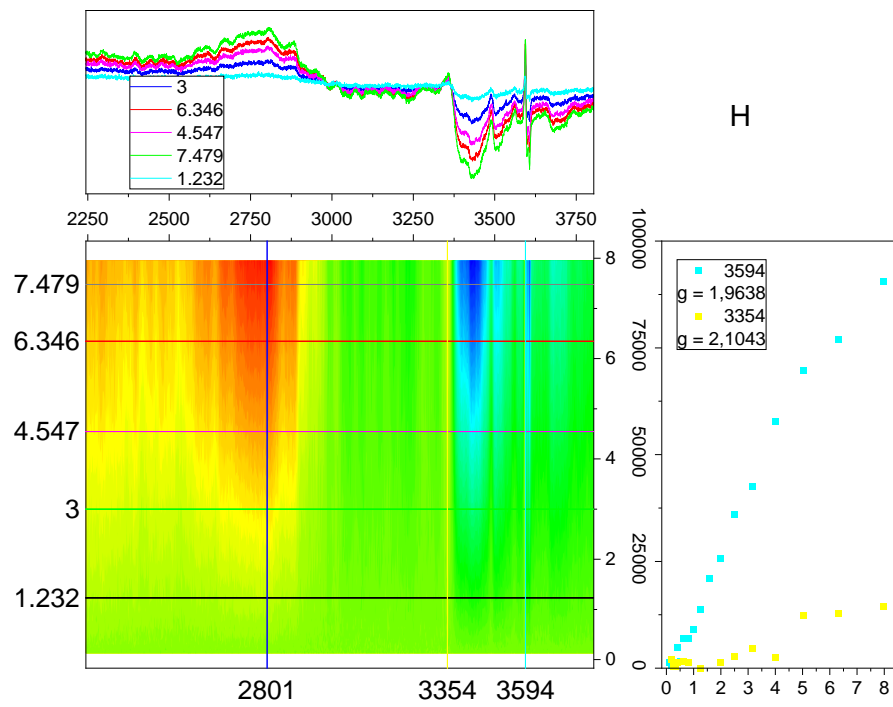
O processo de iluminação das amostras com radiação UV leva a uma redução da intensidade dos sinais referentes ao Ti^{3+} da rede e do O_2^- . Dados da literatura indicam que o processo de recombinação do par elétron/buraco fotogerado é bastante rápido, sendo favorecido pelo processo de difusão que ocorre com o aumento da temperatura^[181]. Por outro lado, no presente caso, observa-se uma diminuição na intensidade dos sinais após

iluminação, indicando uma reação das espécies paramagnéticas com o buraco fotogerado. Além disso, para a amostra G, foi observado o aparecimento de um sinal em $g = 2,0189$, que pode ser associado a centro F, ou seja, vacâncias de oxigênio com elétrons aprisionados, concomitantemente à redução dos sinais referentes ao Ti^{3+}_{bulk} e ao O_2^- , indicando uma transferência eletrônica entre essas espécies conforme apresentado nas Equações 19 e 20.



Um efeito semelhante foi observado por Harrigan e Kittilstved ^[182] em amostras de $SrTiO_3:Cr^{3+}$. Os autores observaram que, durante irradiação, o sinal referente ao Cr^{3+} desapareceu e atribuíram esse fato à interação entre defeitos paramagnéticos do tipo Cr^{3+} e Ti^{3+} . Morra et al ^[183] observaram uma transferência de elétron do Ti^{3+} para o O_2 adsorvido na superfície, levando à redução do sinal referente à primeira espécie e aumento do sinal referente à segunda espécie.

Foram avaliados espectros em função da potência das micro-ondas na cavidade ressonante do EPR para as amostras H, I e K, conforme apresentado na Figura 33. O sinal em $g = 1,9638$ só foi significativo para a amostra H, apresentando aumento linear em função da potência das micro-ondas. Para o sinal com fator $g = 2,10$, um comportamento diferenciado foi observado para a amostra H, com saturação em torno de 5 mW de potência, enquanto um aumento linear é observado para as amostras I e K. A saturação observada para a amostra H pode estar relacionada à interação entre diferentes espécies paramagnéticas, como reportado por Harrigan e Kittilstved ^[182] e indica que a intensidade desse sinal não pode ser comparada a outras amostras.



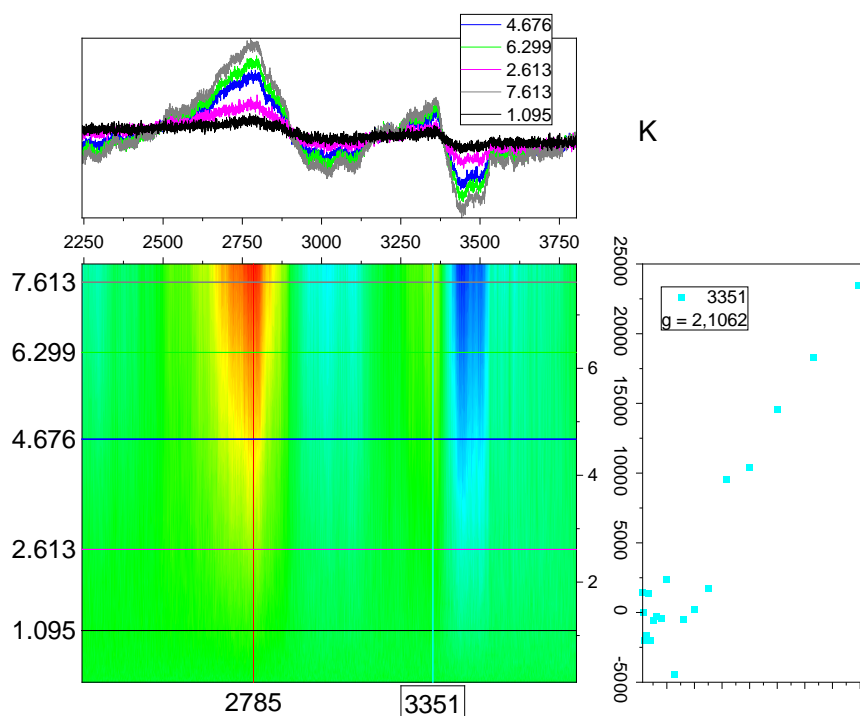


Figura 33. Espectros de EPR na banda X dos compósitos por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo, em função da potência das micro-ondas na cavidade ressonante do EPR.

Os resultados relativos à banda X dos compósitos constituídos por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo são apresentados na Figura 33. Os sinais observados foram muito semelhantes às amostras de titanatos, indicando a presença de um sinal relativo a O_2^- em todas as amostras, com $g \sim 2,09$ (Figura 31a).

Como já observado, o sinal relativo ao $\text{Ti}^{3+}_{\text{bulk}}$ foi detectado com alta intensidade apenas para a amostra H (Figura 31b), que possui um sinal anisotrópico, com $g_{\text{paralelo}} = 1,9638$ e $g_{\text{perpendicular}} = 1,9594$. Observa-se, ainda, um sinal correspondente ao $g_{\text{rômico}} = 1,9671$ do Ti^{3+} , indicando claramente uma distorção desses octaedros. Essa amostra também apresentou sinais relativos ao centro F (vacância de oxigênio com elétron aprisionado) em $g = 2,0197$ e O^- em $g = 1,9798$. Essa última surge devido ao aprisionamento do buraco pela espécie O^{2-} da rede, como observado por Misra et al. [180]. A presença desses sinais pode ser uma indicação de que a saturação observada para o sinal em $g = 2,0981$ pode estar relacionada a uma interação entre diferentes espécies. A amostra H foi a única sintetizada utilizando NaCl como precursor do Na^+ e os diferentes

sinais podem estar relacionados ao uso desse precursor, inclusive com a presença de Cl residual na amostra.

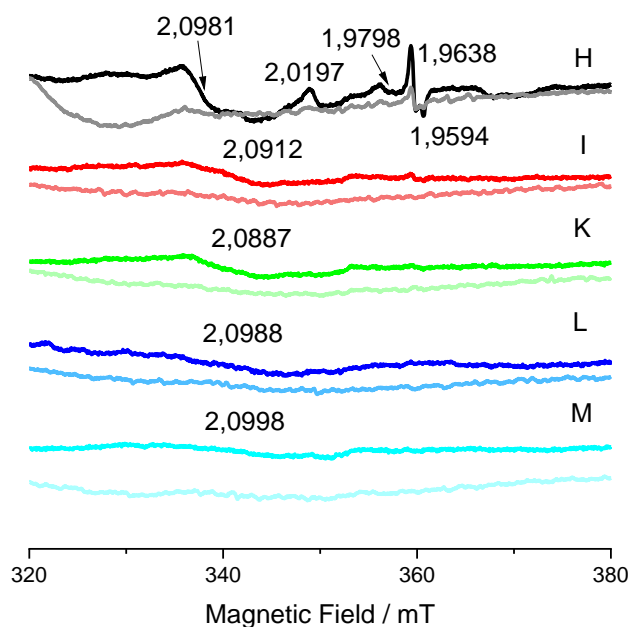


Figura 34. Espectros de EPR na banda X dos compósitos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo, sem (curva escura) e com irradiação UV 285 nm (curva clara). Os valores do fator 'g' são indicados em cada espectro.

Assim como no caso dos titanatos, após iluminação, observa-se o desaparecimento do sinal relativo ao O_2^- nas amostras I, K, L e M, indicando uma transferência do elétron para a camada de valência do semiconductor, combinando com o buraco fotogerado. Para a amostra H, além do desaparecimento do sinal relativo ao O_2^- , observa-se também o desaparecimento da V_o monopositiva e do O^- , além da redução do sinal do Ti^{3+} .

3.4.2. Descoloração de soluções de remazol amarelo ouro utilizando $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ como fotocatalisador

As amostras calcinadas após síntese hidrotermal ou hidrotermal assistida por micro-ondas também foram avaliadas como fotocatalisadores para descoloração de soluções do RNL. Entre aquelas obtidas pelo método assistido por micro-ondas e

calcinaadas a 1000°C, as amostras com estrutura bicristalina de rutilo/ $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ demonstraram os melhores resultados, com a descoloração alcançadas após 4 h de fotocatalise variando de 44 a 94%, como pode ser visualizado na Tabela 13 e na Figura 35. Mas a amostra com melhor atividade catalítica para descoloração do RNL foi a amostra de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ obtida pelo método hidrotermal convencional, como pode ser observado na Figura 36.

Tabela 13. Códigos, composição e atividade fotocatalítica das amostras calcinaadas a 1000°C após síntese hidrotermal convencional e hidrotermal assistido por micro-ondas.

Código	Método de síntese	Composição	% adsorção	%FC
G	MO/CALC	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	13,8	55%
H	MO/CALC	$\text{TiO}_2\text{-R}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	8,7	44%
I	MO/CALC	$\text{TiO}_2\text{-R}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	14,2	71%
J	MO/CALC	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	13,0	58%
K	MO/CALC	$\text{TiO}_2\text{-R}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	9,9	85%
L	MO/CALC	$\text{TiO}_2\text{-R}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	14,2	94%
M	MO/CALC	$\text{TiO}_2\text{-R}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	11,8	92%
N	HC/ CALC	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	15,6	96%

Legenda: MO: hidrotermal assistido por micro-ondas, HC: hidrotermal convencional, CALC: calcinação. FC: fotocatalise.

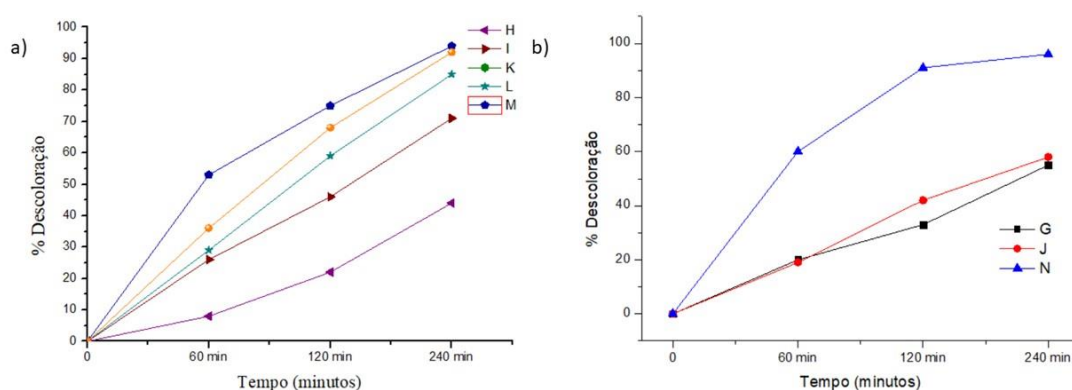


Figura 35. Percentuais de descoloração das soluções de RNL alcançados após 4 h de fotocatalise com as amostras a) rutilo/ $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, obtidas pelo método hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas.

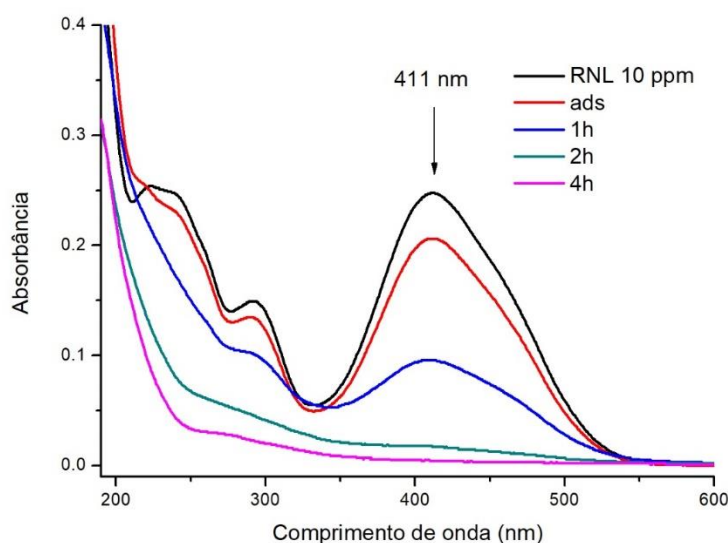
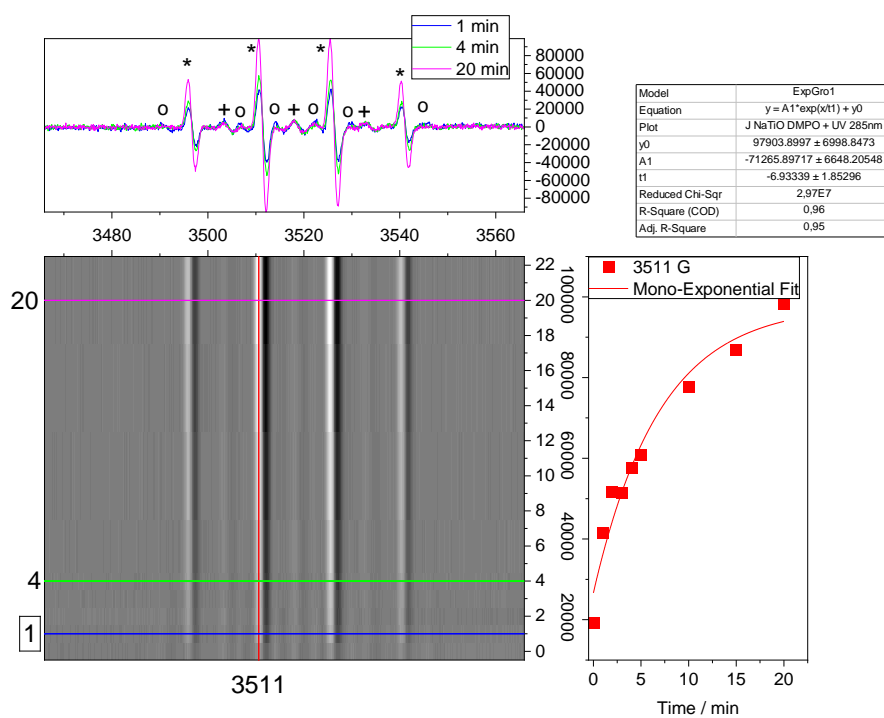
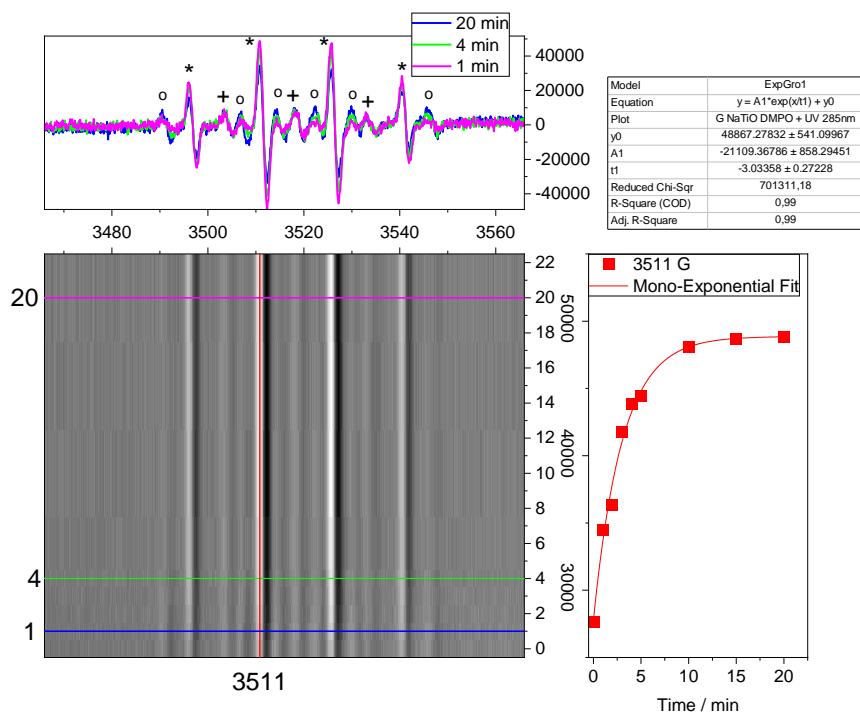


Figura 36. Espectros de absorção no UV-Vis das soluções de RNL antes e após fotocatalise empregando como catalisador $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ obtido pelo método hidrotermal.

Legenda: ads: solução do corante após 30 min em equilíbrio de adsorção (no escuro) com o catalisador, 1h: solução do corante após 1 h de fotocatalise.

A análise da formação de radicais durante o processo de irradiação foi realizada por EPR, conforme apresentado na Figura 37 e Figura 38, para as amostras de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e para os compósitos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo, respectivamente. Nessa análise, a amostra é colocada em solução aquosa juntamente com o DMPO, utilizado como aprisionador de spin (spin trapping) para detecção de radicais formados em solução.

Em relação aos titanatos (Figura 37), foi observada a formação de radicais hidroxila para as amostras G e J, identificada pela formação de um quarteto 1:2:2:1, que indica a formação do aduto $\text{DMPO-OH}^{[184]}$, além da presença de sinais oriundos da degradação do DMPO, em consonância com o trabalho de Silva et al. ^[185]. De acordo com Buettner ^[186], o sinal marcado com ‘*’ é devido à quebra do anel do DMPO, enquanto o sinal ‘o’ é devido à formação de radicais alquila, $\text{R}\bullet$.



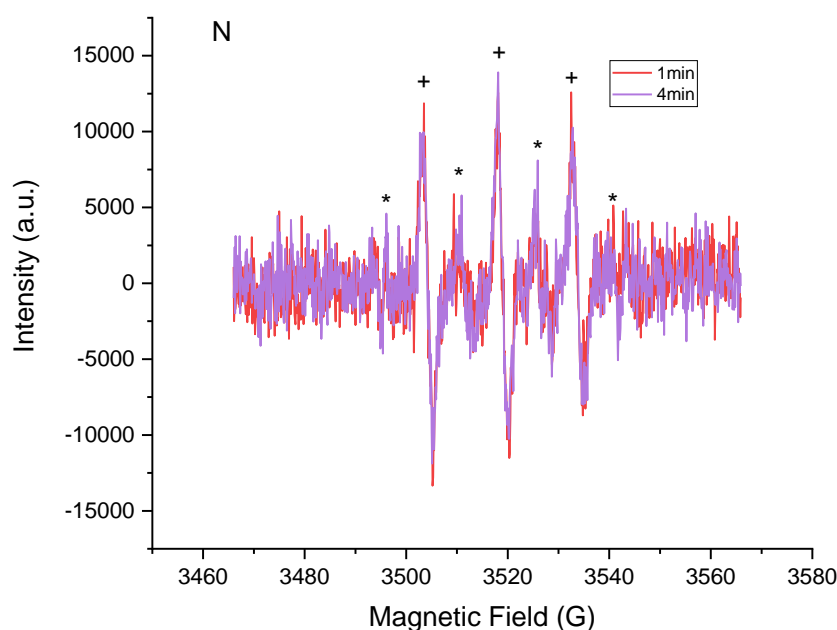


Figura 37. Medidas de EPR das amostras de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, em suspensão aquosa, na presença de DMPO, com iluminação UV em $\lambda = 365 \text{ nm}$, em diferentes tempos.

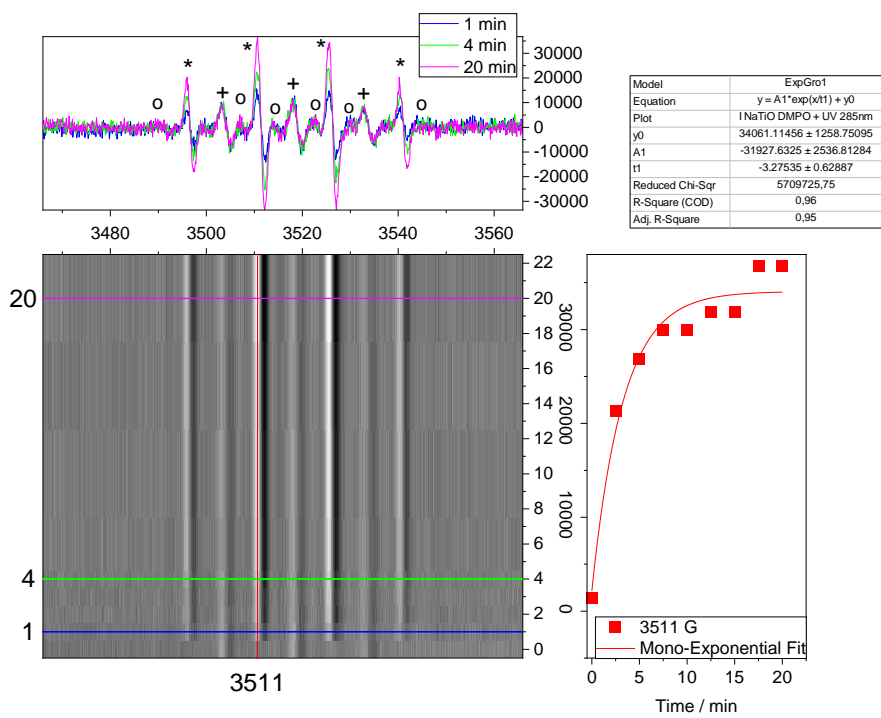
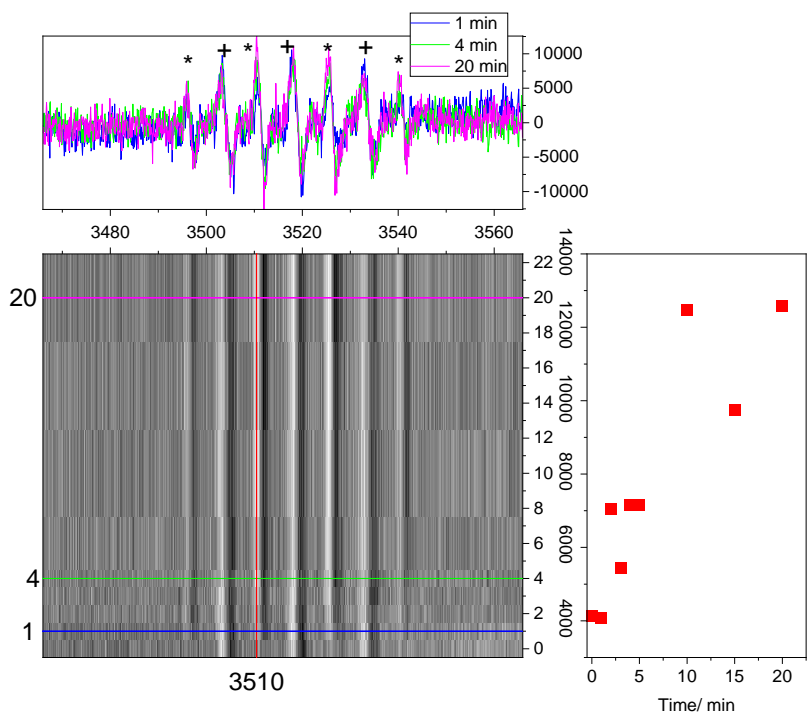
Legenda: * DMPO-OH, + DMPO_{degradado}, o DMPO-R•

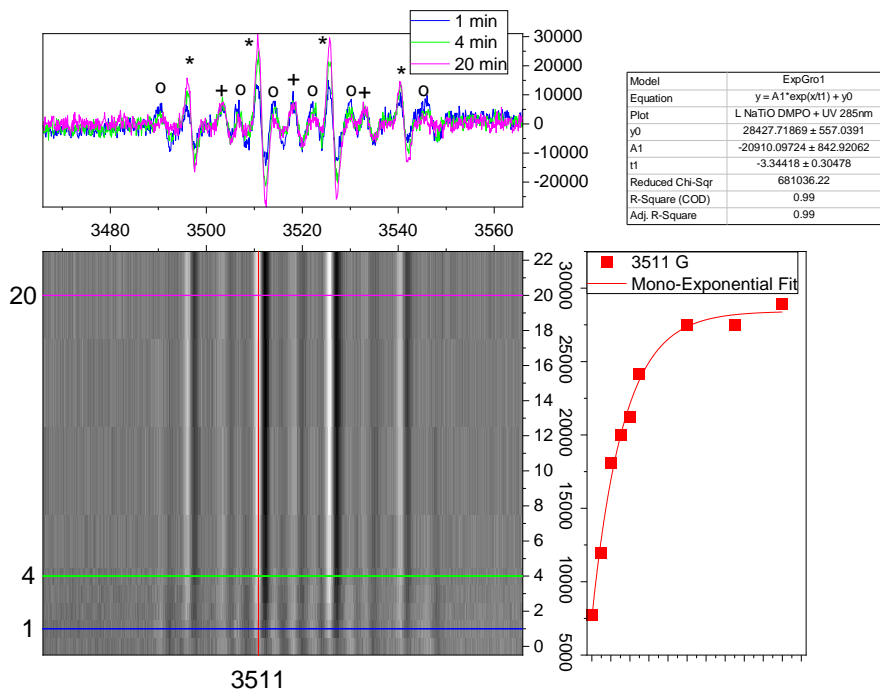
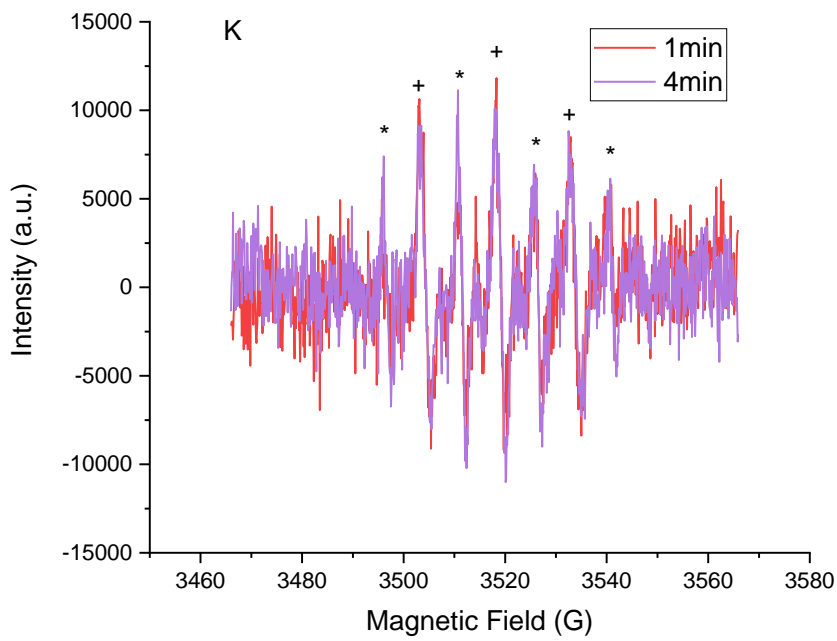
Observa-se que a intensidade do sinal relativo ao DMPO-OH na amostra J é significativamente mais alto, além de não ocorrer a estabilização do sinal. A menor concentração de radicais hidroxila da amostra G pode estar associada à presença de Ti^{3+} , que aparentemente doa elétrons para as vacâncias de oxigênio durante o processo de irradiação, o que pode reduzir a quantidade espécies fotogeradas disponíveis para reação. É importante lembrar que a formação de compostos de degradação do DMPO prejudica essa quantificação, já que a degradação pode ter ocorrido justamente devido à ação dos radicais hidroxila. Observa-se, portanto, que a amostra J apresenta uma atividade fotocatalítica ligeiramente superior à amostra G, apesar da maior quantidade de radicais hidroxila formados. Essas amostras também possuem uma adsorção similar, de 13,8% para a amostra G e 13,0% para a amostra J.

A formação dos radicais hidroxila também foi identificada na amostra N, porém em quantidade relativamente baixa. Isso ocorreu devido à forte degradação do DMPO, como indicado pela presença de 3 picos de forma similar ao identificado por Silva et al. [185], e que são preponderantes no espectro obtido.

Comparando os titanatos obtidos usando diferentes condições de síntese, observa-se que não há mudanças estruturais significativas entre as amostras G, J e N, sendo que a amostra N possui um tamanho de cristalito ligeiramente inferior (Tabela 11) e uma ordem a curto alcance dos octaedros distorcidos ligeiramente superior (Tabela 12). Por outro lado, a amostra N, obtida por hidrotermal com aquecim/ento convencional ao invés do aquecimento por micro-ondas, possui uma diferença morfológica significativa, com partículas mais arredondadas, enquanto as amostras G e J possuem uma maior razão de aspectos, com a formação de bastões e fibras (Figura 26). Outra diferença da amostra N em relação às amostras G e J é a ausência de $\text{Ti}^{3+}_{\text{bulk}}$, conforme obtido por medidas de EPR (Figura 37). E de acordo com Mohajernia et al, para o aumento da fotocatalise em materiais contendo defeitos relacionados a Ti^{3+} , um fator importante é a proporção entre dois tipos possíveis: defeitos $\text{Ti}^{3+}_{\text{surface exposed}}$ e $\text{Ti}^{3+}_{\text{bulk}}$ [187]. Mas a maior atividade fotocatalítica desse material também pode estar associada também à maior adsorção do corante na superfície do fotocatalisador (15,6%), conforme apresentado na Tabela 13, uma vez que o tempo de meia vida do radical hidroxila é curto, de modo que a reação ocorre prioritariamente na superfície do material. Essa amostra também apresenta partículas com menor razão de aspecto, ou seja, mais arredondadas, o que pode favorecer a atividade catalítica. Essa maior adsorção pode estar relacionada à morfologia das partículas.

As análises de aprisionamento de spin dos compósitos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo são apresentados na Figura 38.





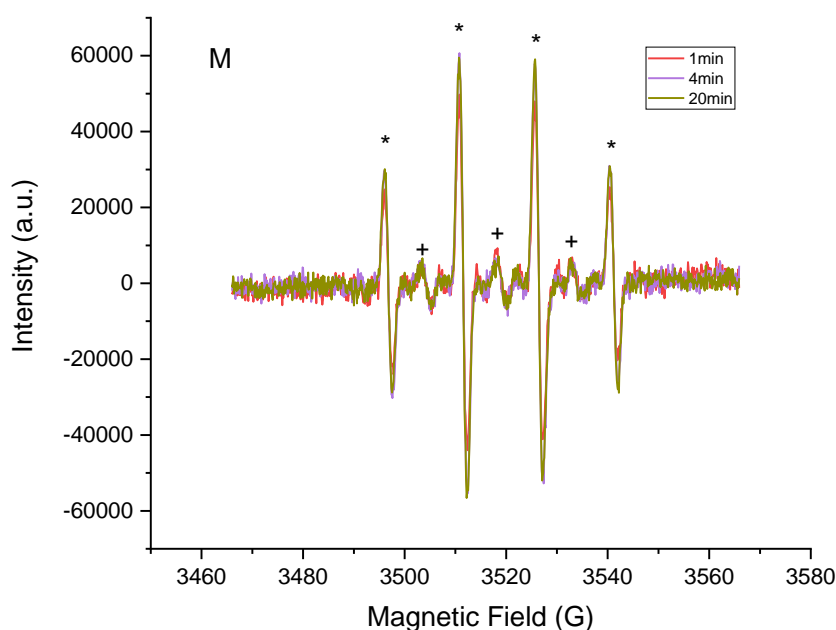


Figura 38. Medidas de EPR dos compósitos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo, em suspensão aquosa, na presença de DMPO, com iluminação UV em $\lambda = 365 \text{ nm}$, em diferentes tempos.

Legenda: * DMPO-OH, + DMPO_{degradado}, o DMPO-R•

A análise dos compósitos indicou a formação de radicais hidroxila e a degradação do DMPO em todas as amostras. Uma maior proporção de DMPO_{degr}/DMPO-OH foi observada para as amostras K e I. Observa-se, portanto, que a quantificação dos $\bullet\text{OH}$ fica prejudicada já que essa espécie deve ser a principal responsável pela degradação do DMPO.

Com os dados obtidos para a descoloração do RNL, foi possível correlacionar a atividade fotocatalítica com três principais fatores: a composição, a ordem a curto alcance e a proporção de rutilo nos compósitos. Observa-se de maneira geral uma boa atividade fotocatalítica para todos os compósitos, indicando que a presença do TiO_2 tem um efeito importante na formação de uma heterojunção. Nota-se que, de acordo com a **Figura 39**, a atividade fotocatalítica aumenta com a maior proporção de titanato nas amostras. Além disso, as amostras H, I, K, que apresentaram menor atividade fotocatalítica, também apresentaram maior desordem a curto alcance para a ligação Ti-O nos octaedros distorcidos. Vale ainda ressaltar que a amostra I, que apresentou menor tamanho de partícula, conforme indicado nas imagens obtidas por MEV (**Figura 29**) e menor tamanho de cristalito (Tabela 11) não

apresentou a melhor atividade fotocatalítica. Do mesmo modo, a adsorção não parece ser um fator relevante, já que as amostra I e M têm a mesma porcentagem de adsorção, e atividades fotocatalíticas bem distintas. Por outro lado, o ponto fundamental de mudança de comportamento dos compósitos foi a presença de Ti^{3+} na amostra H (Figura 31), de forma semelhante ao observado para as amostras compostas por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

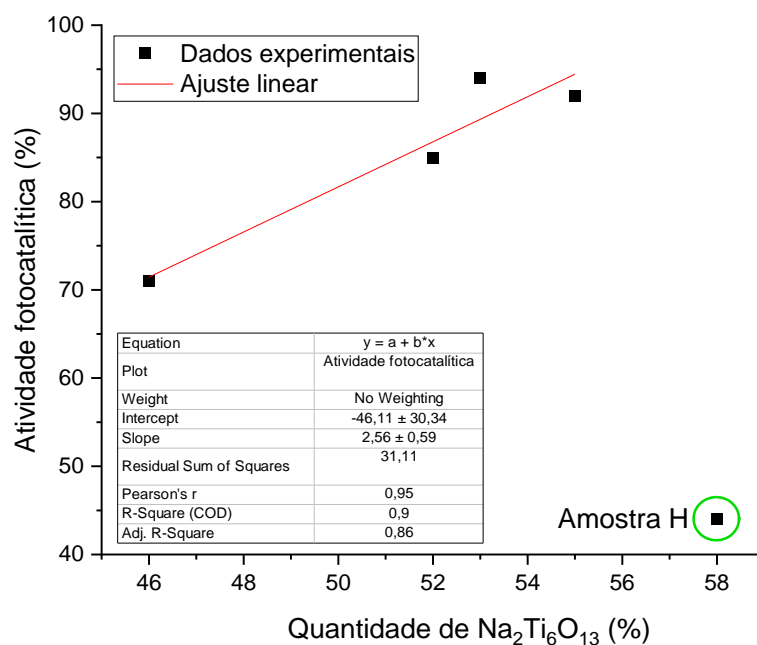


Figura 39. Correlação entre a porcentagem de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ na amostra e a atividade fotocatalítica.

4. Conclusões

Com o estudo de transições de fase após a calcinação das amostras obtidas pelos métodos hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas foi possível identificar a tendência de cristalização inicial de anatase, posteriormente com o aumento da temperatura e melhor difusão dos íons Na^+ no material, deve ocorrer a incorporação do mesmo na rede do sólido, permitindo a cristalização do titanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Para as condições de síntese hidrotermal em que a quantidade de sódio que permaneceu nos produtos foi menor, houve a tendência de formação de uma fase secundária de TiO_2 rutilo

além do titanato de sódio. O aparecimento de rutilo em temperaturas mais altas já é relatado em estudos de transição de fase envolvendo apenas TiO_2 .

Entre as amostras calcinadas a 1000°C após a síntese hidrotermal e hidrotermal assistida por micro-ondas foi possível observar uma excelente eficiência catalítica para amostras bicristalinas rutilo/ $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, alcançando entre 44 e 94% de descoloração após 4 h. Entre as amostras compostas apenas por $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, aquela obtida pelo método convencional e depois calcinada a 1000°C alcançou 96% de descoloração do RNL, que pode ser relacionado à morfologia das partículas e à ausência de Ti^{3+} no material. Para os compósitos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /rutilo, de acordo com os dados obtidos foi possível inferir que 3 fatores têm maior influência na atividade fotocatalítica: a presença de Ti^{3+} , a proporção de rutilo nos compósitos e a ordem a curto alcance.

Capítulo IV:

Conclusões Gerais

Capítulo IV: Conclusões Gerais

Diante do crescente interesse da comunidade científica em materiais a base de titânio, como os diversos polimorfos do TiO_2 e também titanatos de sódio, como o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, torna-se imprescindível procurar compreender as condições que favorecem a formação de cada um destes materiais, cuja transição de fase não ocorre em apenas uma temperatura, mas depende das condições de síntese, que podem ser controladas especialmente por métodos químicos.

Desta forma, a avaliação das condições que favorecem a formação de TiO_2 brokita ou $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ em meio hidrotermal ou hidrotermal assistido por micro-ondas é um importante avanço neste campo de estudo.

Além disto, a aplicação destes materiais como fotocatalisadores para descoloração do corante remazol amarelo ouro e as diferentes atividades apresentadas pelos materiais indicam que a cristalização de materiais bifásicos pode melhorar a eficiência catalítica. Entre os materiais estudados nesse trabalho, um fator que apresentou forte influência na atividade fotocatalítica, além da composição de fases, foi a ordem a curto alcance. Outra conclusão da aplicação é que o aquecimento por micro-ondas não favorece a atividade fotocatalítica para TiO_2 nem para $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, apesar de diminuir o tempo de síntese.

Referências

1. **Kumar, S. G.; Rao, K. S. R. K.** Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process. *Nanoscale* **6**, 11574–11632 (2014).
2. **Di Paola, A.; Bellardita, M.; Palmisano, L.** Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts* **3**, 36–73 (2013).
3. **Vattikuti, S. V. P.; Reddy, P. A. K.; Bandaru, N.; Shim, J.; Byon, C.** Hydrothermally synthesized highly dispersed Na₂Ti₃O₇ nanotubes and their photocatalytic degradation and H₂ evolution activity under UV and simulated solar light irradiation. *Korean J. Chem. Eng.* **35**, 1019–1025 (2018).
4. **Liao, J. Y.; Smith, T. W.; Pandey, R. R.; He, X.; Chusuei, C. C.; Xing, Y.** Substantially enhanced rate capability of lithium storage in Na₂Ti₆O₁₃ with self-doping and carbon-coating. *RSC Adv.* **8**, 8929–8936 (2018).
5. **Di Paola, A.; García-lópez, E.; Marci, G.; Palmisano, L.** A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *J. Hazard. Mater.* **211–212**, 3–29 (2012).
6. **Khanna, A.; Shetty, V. K.** Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient Ag@TiO₂ core-shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis. *Sol. Energy* **99**, 67–76 (2014).
7. **Affam, A. C.; Chaudhuri, M.** Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. *J. Environ. Manage.* **130**, 160–165 (2013).
8. **Oliveira, H. G.; Ferreira, L. H.; Bertazzoli, R.; Longo, C.** Remediation of 17- α -ethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically-assisted photocatalysis using TiO₂ and TiO₂/WO₃ electrodes irradiated by a solar simulator. *Water Res.* **72**, 305–314 (2014).
9. **Pinho, L. X.; Azevedo, J.; Brito, Â.; Santos, A.; Tamagnini, P.; Vilar, V. J. P.; Vasconcelos, V. M.; Boaventura, R. a. R.** Effect of TiO₂ photocatalysis on the destruction of *Microcystis aeruginosa* cells and degradation of cyanotoxins microcystin-LR and cylindrospermopsin. *Chem. Eng. J.* **268**, 144–152 (2015).
10. **Zhao, C.; Pelaez, M.; Dionysiou, D. D.; Pillai, S. C.; Byrne, J. a.; O'Shea, K. E.** UV and visible light activated TiO₂ photocatalysis of 6-hydroxymethyl uracil, a model compound for the potent cyanotoxin cylindrospermopsin. *Catal. Today* **224**, 70–76 (2014).
11. **García-Fernández, I.; Fernández-Calderero, I.; Polo-López, M. I.; Fernández-Ibáñez, P.** Disinfection of urban effluents using solar TiO₂ photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of

- microorganism and water matrix. *Catal. Today* **240**, 30–38 (2014).
12. **Rubio, D.; Casanueva, J. F.; Nebot, E.** Improving UV seawater disinfection with immobilized TiO₂: Study of the viability of photocatalysis (UV254/TiO₂) as seawater disinfection technology. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **271**, 16–23 (2013).
 13. **Rodell, M.; Velicogna, I.; Famiglietti, J. S.** Satellite-based estimates of groundwater depletion in India. *Nature* **460**, 999–1003 (2009).
 14. **Lin, H.; Li, L.; Zhao, M.; Huang, X.; Chen, X.; Li, G.; Yu, R.** Synthesis of high-quality brookite TiO₂ single-crystalline nanosheets with specific facets exposed: Tuning catalysts from inert to highly reactive. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8328–8331 (2012).
 15. **Shen, X.; Tian, B.; Zhang, J.** Tailored preparation of titania with controllable phases of anatase and brookite by an alkalescent hydrothermal route. *Catal. Today* **201**, 151–158 (2013).
 16. **López-Muñoz, M. J.; Revilla, A.; Alcalde, G.** Brookite TiO₂-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As(III) in aqueous suspensions. *Catal. Today* **240**, 138–145 (2015).
 17. **Štengl, V.; Králová, D.** Photoactivity of brookite-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of hydrothermally prepared brookite. *Mater. Chem. Phys.* **129**, 794–801 (2011).
 18. **Kaplan, R.; Erjavec, B.; Pintar, A.** Enhanced photocatalytic activity of single-phase, nanocomposite and physically mixed TiO₂ polymorphs. *Appl. Catal. A Gen.* **489**, 51–60 (2015).
 19. **Li, Z.; Cong, S.; Xu, Y.** Brookite vs. Anatase TiO₂ in the Photocatalytic Activity for Organic Degradation in Water. *ACS Catal.* **4**, 3273–3280 (2014).
 20. **Wang, Y.; Wang, C.; Zhang, X.; Sun, P.; Kong, L.; Wei, Y.; Zheng, H.; Liu, Y.** TiO₂ (B) nanosheets mediate phase selective synthesis of TiO₂ nanostructured photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **292**, 937–943 (2014).
 21. **Fujishima, A.; Honda, K.** Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
 22. **Shen, Z.; Wang, G.; Tian, H.; Sunarso, J.; Liu, L.; Liu, J.; Liu, S.** Bi-layer photoanode films of hierarchical carbon-doped brookite-rutile TiO₂ composite and anatase TiO₂ beads for efficient dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **216**, 429–437 (2016).
 23. **Tehare, K. K.; Bhande, S. S.; Mutkule, S. U.; Stadler, F. J.; Ao, J.-P.; Mane, R. S.; Liu, X.** Low-temperature chemical synthesis of rutile and anatase mixed phase TiO₂ nanostructures for DSSCs photoanodes. *J. Alloys Compd.* **704**, 187–192 (2017).
 24. **Su, T.; Yang, Y.; Shi, Y.; Zhang, X.; Jiang, Y.; Fan, R.; Cao, W.** 40% enhanced photocurrent of dye sensitized solar cells using lotus-shaped H₂-treated anatase TiO₂ with {0 0 1} dominated facets. *Chem. Eng. J.* **316**, 534–543 (2017).

25. **Xu, J.; Li, K.; Shi, W.; Li, R.; Peng, T.** Rice-like brookite titania as an efficient scattering layer for nanosized anatase titania film-based dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* **260**, 233–242 (2014).
26. **Folli, A.; Pade, C.; Hansen, T. B.; De Marco, T.; MacPhee, D. E.** TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. *Cem. Concr. Res.* **42**, 539–548 (2012).
27. **Folli, A.; Campbell, S. B.; Anderson, J. a.; MacPhee, D. E.** Role of TiO₂ surface hydration on NO oxidation photo-activity. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **220**, 85–93 (2011).
28. **MacPhee, D. E.; Folli, A.** Photocatalytic concretes - The interface between photocatalysis and cement chemistry. *Cem. Concr. Res.* **85**, 48–54 (2016).
29. **Antonopoulou, M.; Konstantinou, I.** TiO₂ photocatalysis of 2-isopropyl-3-methoxy pyrazine taste and odor compound in aqueous phase: Kinetics, degradation pathways and toxicity evaluation. *Catal. Today* **240**, 22–29 (2014).
30. **Momma, K.; Izumi, F.** VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011).
31. **Okrusch, M.; Rainer, H.; Ulrich, S.; Amanda, B.; Markus, B.; Hans, T.** Intergrown niobian rutile phases with Sc- and W-rich ferrocolumbite: An electron-microprobe and Rietveld study. *Am. Mineral.* **88**, 986–995 (2003).
32. **Weirich, T. E.; Winterer, M.; Seifried, S.; Hahn, H.; Fuess, H.** Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO₂. *Ultramicroscopy* **81**, 263–270 (2000).
33. **Rezaee, M.; Mousavi Khoie, S. M.; Liu, K. H.** The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO₂: An XRD and Raman spectroscopy investigation. *CrystEngComm* **13**, 5055–5061 (2011).
34. **Li, Y.; White, T. J.; Lim, S. H.** Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles. *J. Solid State Chem.* **177**, 1372–1381 (2004).
35. **Li, J. G.; Ishigaki, T.; Sun, X.** Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: Phase-selective synthesis and physicochemical properties. *J. Phys. Chem. C* **111**, 4969–4976 (2007).
36. **Yanqing, Z.; Erwei, S.; Zhizhan, C.; Wenjun, L.; Xingfang, H.** Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of titania crystallites. *J. Mater. Chem.* **11**, 1547–1551 (2001).
37. **Penn, R. L.; Banfield, J. F.** Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania. *Am. Mineral.* **84**, 871–876 (1999).
38. **Mitsuhashi, T.; Kleppa, O. J.** Transformation Enthalpies of the TiO₂ Polymorphs. *J. Am. Ceram. Soc.* **62**, 356–357 (1979).
39. **Zhang, H.; Banfield, J. F.** Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *J.*

- Phys. Chem. B* **104**, 3481–3487 (2000).
40. **Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. a.** TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515–582 (2008).
 41. **Zhu, K. R.; Zhang, M. S.; Hong, J. M.; Yin, Z.** Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystal. *Mater. Sci. Eng. A* **403**, 87–93 (2005).
 42. **Barnard, A. S.; Curtiss, L. A.** Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry. *Nano Lett.* **5**, 1261–1266 (2005).
 43. **Zhao, H.; Liu, L.; Andino, J. M.; Li, Y.** Bicrystalline TiO₂ with controllable anatase–brookite phase content for enhanced CO₂ photoreduction to fuels. *J. Mater. Chem. A* **1**, 8209 (2013).
 44. **Liu, L.; Zhao, H.; Andino, J. M.; Li, Y.** Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. *ACS Catal.* **2**, 1817–1828 (2012).
 45. **Zhao, B.; Chen, F.; Huang, Q.; Zhang, J.** Brookite TiO₂ nanoflowers. *Chem. Commun.* 5115 (2009). doi:10.1039/b909883f
 46. **Li, H.; Vrinat, M.; Berhault, G.; Li, D.; Nie, H.; Afanasiev, P.** Hydrothermal synthesis and acidity characterization of TiO₂ polymorphs. *Mater. Res. Bull.* **48**, 3374–3382 (2013).
 47. **Feist, T. P.; Mocarski, S. J.; Davies, P. K.; Jacobson, A. J.; Lewandowski, J. T.** Formation of TiO₂(B) by proton exchange and thermolysis of several alkali metal titanate structures. *Solid State Ionics* **28–30**, 1338–1343 (1988).
 48. **Li, G. L.; Wang, G. H.; Hong, J. M.** Synthesis of K₂Ti₆O₁₃ whiskers by the method of calcination of KF and TiO₂ mixtures. *Mater. Res. Bull.* **34**, 2341–2349 (1999).
 49. **Papp, S.; Kőrösi, L.; Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F.; Dékány, I.** The influence of temperature on the structural behaviour of sodium tri- and hexa-titanates and their protonated forms. *J. Solid State Chem.* **178**, 1614–1619 (2005).
 50. **Andersson, S.; Wadsley, A. D.** The structures of Na₂Ti₆O₁₃ and Rb₂Ti₆O₁₃ and the alkali metal titanates. *Acta Crystallogr.* **15**, 194–201 (1962).
 51. **Ghosh, S.** Sonochemically synthesized Na₂Ti₆O₁₃ nanorod: an efficient electrode material for Na-ion battery. *Bull. Mater. Sci.* **43**, 1–8 (2020).
 52. **Liu, Y.; Wang, D.; Liu, J.; Liu, Y.; Gao, S.; Hu, Q.; Wu, Z.; Chen, X.; Zhong, B.; Guo, X.** Surface modification of layer-tunnel hybrid Na_{0.6}MnO₂ cathode with open tunnel structure Na₂Ti₆O₁₃. *J. Alloys Compd.* **849**, 156441 (2020).
 53. **da Silva, J. P.; Biondo, M. M.; Nobre, F. X.; Anglada-Rivera, J.; Almeida, A.; Agostinho-Moreira, J.; Sanches, E. A.; Da, M. M.; Aguilera, L.; Leyet, Y.** Structure and electrical properties of the composite Na₂Ti₃O₇/ Na₂Ti₆O₁₃/POMA: A study of the effect of adding POMA. *J. Alloys Compd.* **867**, 159025 (2021).
 54. **Mo, W.; Wang, Z.; Wang, X.; Liu, H.; Ma, Y.** Controllable preparation of

- $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ whiskers and their high reflectivity in UV-VIS-NIR. *Solid State Sci.* **102**, 106154 (2020).
55. **Reyes-Coronado, D.; Rodríguez-Gattorno, G.; Espinosa-Pesqueira, M. E.; Cab, C.; de Coss, R.; Oskam, G.** Phase-pure TiO_2 nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology* **19**, 145605 (2008).
 56. **Testino, A.; Bellobono, I. R.; Buscaglia, V.; Canevali, C.; Arienzo, M. D.; Polizzi, S.; Scotti, R.** Optimizing the Photocatalytic Properties of Hydrothermal TiO_2 by the Control of Phase Composition and Particle Morphology. A Systematic Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3564–3575 (2007).
 57. **Henry, M.; Jolivet, J. P.; Livage, J.** Aqueous chemistry of metal cations: Hydrolysis, condensation and complexation. *Chem. Spectrosc. Appl. Sol-Gel Glas.* **77**, 153–206 (1992).
 58. **Yoshizawa, M.; Kobayashi, M.; Petrykin, V.; Kato, H.; Kakihana, M.** Insights into a selective synthesis of anatase, rutile, and brookite-type titanium dioxides by a hydrothermal treatment of titanium complexes. *J. Mater. Res.* **29**, 90–97 (2014).
 59. **El-sheikh, S. M.; Khedr, T. M.; Zhang, G.; Vogiazzi, V.; Ismail, A. A.; Shea, K. O.; Dionysiou, D. D.** Tailored synthesis of anatase – brookite heterojunction photocatalysts for degradation of cylindrospermopsin under UV – Vis light. *Chem. Eng. J.* **310**, 1–9 (2016).
 60. **Li, K.; Xu, J. L.; Shi, W. Y.; Wang, Y. B.; Peng, T. Y.** Synthesis of size controllable and thermally stable rice-like brookite titania and its application as a scattering layer for nano-sized titania film-based dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2**, 1886–1896 (2014).
 61. **Zheng, Y.; Shi, E.; Cui, S.; Li, W.; Hu, X.** Hydrothermal Preparation of Nanosized Brookite Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 2634–2636 (2000).
 62. **Osei, P. B.; Lu, X. M.; Xie, J. M.; Jiang, D. L.; Chen, M.; Wei, X. J.** Synthesis, Characterisation and Application of Copper Modified Brookite Titania Photocatalyst Activated by Visible Light. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14**, 7045–7053 (2014).
 63. **Tay, Q.; Liu, X.; Tang, Y.; Jiang, Z.; Sum, T. C.; Chen, Z.** Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production with Synergistic Two- Phase Anatase / Brookite TiO_2 Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **117**, 14973–14982 (2013).
 64. **Zhao, B.; Chen, F.; Jiao, Y.; Yang, H.; Zhang, J.** Ag^0 -loaded brookite/anatase composite with enhanced photocatalytic performance towards the degradation of methyl orange. *J. Mol. Catal. A Chem.* **348**, 114–119 (2011).
 65. **Yang, H.; Chen, F.; Jiao, Y.; Zhang, J.** Investigation of phase transitions for the hydrothermal formation of TiO_2 in the presence of F^- ions. *Chem. Eng. J.* **214**, 229–236 (2013).
 66. **Zhao, B.; Lin, L.; He, D.** Phase and morphological transitions of titania/titanate nanostructures from an acid to an alkali hydrothermal environment. *J. Mater. Chem. A* **1**, 1659 (2013).

67. **Deng, Q.; Wei, M.; Ding, X.; Jiang, L.; Ye, B.; Wei, K.** Brookite-type TiO₂ nanotubes. *Chem. Commun.* 3657 (2008). doi:10.1039/b802896f
68. **Yang, M.-H.; Chen, P.-C.; Tsai, M.-C.; Chen, T.-T.; Chang, I.-C.; Chiu, H.-T.; Lee, C.-Y.** Anatase and brookite TiO₂ with various morphologies and their proposed building block. *CrystEngComm* **16**, 441 (2014).
69. **Ohno, T.; Higo, T.; Saito, H.; Yuajn, S.; Jin, Z.; Yang, Y.; Tsubota, T.** Dependence of photocatalytic activity on aspect ratio of a brookite TiO₂ nanorod and drastic improvement in visible light responsibility of a brookite TiO₂ nanorod by site-selective modification of Fe³⁺ on exposed faces. *J. Mol. Catal. A Chem.* **396**, 261–267 (2015).
70. **Ohno, T.; Lee, S. Y.; Yang, Y.** Fabrication of morphology-controlled TiO₂ photocatalyst nanoparticles and improvement of photocatalytic activities by modification of Fe compounds. *Rare Met.* **34**, 291–300 (2015).
71. **He, Z.; Su, Y.; Yang, S.; Wu, L.; Liu, S.; Ling, C.; Yang, H.** Hierarchical structure engineering of brookite TiO₂ crystals for enhanced photocatalytic and external antitumor property. *Sci. Bull.* **61**, 1818–1825 (2016).
72. **Tomic, N.; Grujic-Brojcin, M.; Fincur, N.; Abramovic, B.; Simovic, B.; Krstic, J.; Matovic, B.; Scepanovic, M.** Photocatalytic degradation of alprazolam in water suspension of brookite type TiO₂ nanopowders prepared using hydrothermal route. *Mater. Chem. Phys.* **163**, 518–528 (2015).
73. **Xu, H.; Zhang, L.** Controllable One-Pot Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Mixed-Phase TiO₂ Nanocrystals with Tunable Brookite / Rutile Ratios. *J. Phys. Chem. C* **113**, 1785–1790 (2009).
74. **Xu, J.; Li, K.; Wu, S.; Shi, W.; Peng, T.** Preparation of brookite titania quasi nanocubes and their application in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* **3**, 7453–7462 (2015).
75. **Xu, J.; Wu, S.; Jin, J.; Peng, T.** Preparation of brookite TiO₂ nanoparticles with small sizes and the improved photovoltaic performance of brookite-based dye-sensitized solar cells. *Nanoscale* **8**, 18771–18781 (2016).
76. **Zou, Y.; Tan, X.; Yu, T.; Li, Y.; Li, Y.; Wang, R.; Xue, L.** Controllable preparation of flower-like brookite TiO₂ nanostructures via one-step hydrothermal method. *Mater. Res. Bull.* **80**, 237–242 (2016).
77. **Shen, X.; Zhang, J.; Tian, B.** Tartaric acid-assisted preparation and photocatalytic performance of titania nanoparticles with controllable phases of anatase and brookite. *J. Mater. Sci.* **47**, 5743–5751 (2012).
78. **Guo, Y.; Liu, G.; Ren, Z.; Piyadasa, A.; Gao, P.-X.** Single crystalline brookite titanium dioxide nanorod arrays rooted on ceramic monoliths: a hybrid nanocatalyst support with ultra-high surface area and thermal stability. *CrystEngComm* **15**, 8345 (2013).
79. **Xin, X.; Xu, T.; Wang, L.; Wang, C.** Ti³⁺-self doped brookite TiO₂ single-crystalline nanosheets with high solar absorption and excellent photocatalytic CO₂ reduction. *Sci. Rep.* **6**, 23684 (2016).

80. **Murakami, N.; Kamai, T. a.; Tsubota, T.; Ohno, T.** Novel hydrothermal preparation of pure brookite-type titanium(IV) oxide nanocrystal under strong acidic conditions. *Catal. Commun.* **10**, 963–966 (2009).
81. **Jiao, Y.; Chen, F.; Zhang, L.; Zhou, E.; Zhang, J.** Hydrothermal synthesis of anatase and brookite nanotubes with superior photocatalytic and Li⁺ insertion/extraction performances. *Catal. Commun.* **47**, 32–35 (2014).
82. **Kozawa, T.; Hattori, H.; Ogo, S.; Ide, Y.; Suzuki, Y.** Hydrothermal conversion of Mg₂TiO₄ into brookite-type TiO₂ under mild conditions. *J. Mater. Sci.* **48**, 7969–7973 (2013).
83. **Ohno, T.; Higo, T.; Murakami, N.; Saito, H.; Zhang, Q.; Yang, Y.; Tsubota, T.** Photocatalytic reduction of CO₂ over exposed-crystal-face-controlled TiO₂ nanorod having a brookite phase with co-catalyst loading. *Appl. Catal. B Environ.* **152–153**, 309–316 (2014).
84. **Yang, Z.; Wang, B.; Cui, H.; An, H.; Pan, Y.; Zhai, J.** Synthesis of Crystal-Controlled TiO₂ Nanorods by a Hydrothermal Method: Rutile and Brookite as Highly Active Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C* **119**, 16905–16912 (2015).
85. **Choi, M.; Yong, K.** A facile strategy to fabricate high-quality single crystalline brookite TiO₂ nanoarrays and their photoelectrochemical properties. *Nanoscale* **6**, 13900–9 (2014).
86. **Murakami, N.; Kamai, T.; Tsubota, T.; Ohno, T.** Control of the crystal structure of titanium(IV) oxide by hydrothermal treatment of a titanate nanotube under acidic conditions. *CrystEngComm* **12**, 532–537 (2010).
87. **Kobayashi, M.; Tomita, K.; Petrykin, V.; Yoshimura, M.; Kakihana, M.** Direct synthesis of brookite-type titanium oxide by hydrothermal method using water-soluble titanium complexes. *J. Mater. Sci.* **43**, 2158–2162 (2008).
88. **Kobayashi, M.; Kato, H.; Kakihana, M.** Synthesis of Titanium Dioxide Nanocrystals with Controlled Crystal- and Micro-structures from Titanium Complexes. *Nanomater. Nanotechnol.* **3**, 1–10 (2013).
89. **Ohno, Y.; Tomita, K.; Komatsubara, Y.; Taniguchi, T.; Katsumata, K. I.; Matsushita, N.; Kogure, T.; Okada, K.** Pseudo-cube shaped brookite (TiO₂) Nanocrystals synthesized by an oleate-modified hydrothermal growth method. *Cryst. Growth Des.* **11**, 4831–4836 (2011).
90. **Santos, R. D. S.; Faria, G. A.; Giles, C.; Leite, C. A. P.; Barbosa, H. D. S.; Arruda, M. A. Z.; Longo, C.** Iron insertion and hematite segregation on Fe-doped TiO₂ nanoparticles obtained from sol-gel and hydrothermal methods. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 5555–5561 (2012).
91. **Sato, T.; Aita, M.; Komatsu, M.; Yin, S.** Solvothermal synthesis of visible light responsive nitrogen-doped titania nanocrystals. *J. Mater. Sci.* **41**, 1433–1438 (2006).
92. **Tomita, K.; Petrykin, V.; Kobayashi, M.; Shiro, M.; Yoshimura, M.; Kakihana, M.** A water-soluble titanium complex for the selective synthesis of nanocrystalline brookite, rutile, and anatase by a hydrothermal method. *Angew.*

Chemie - Int. Ed. **45**, 2378–2381 (2006).

93. **Truong, Q. D.; Kobayashi, M.; Kato, H.; Kakihana, M.** Hydrothermal synthesis of hierarchical TiO₂ microspheres using a novel titanium complex coordinated by picolinic acid. *J. Ceram. Soc. Japan* **119**, 513–516 (2011).
94. **Kobayashi, M.; Petrykin, V.; Tomita, K.; Kakihana, M.** Hydrothermal synthesis of brookite-type titanium dioxide with snowflake-like nanostructures using a water-soluble citratoperoxotitanate complex. *J. Cryst. Growth* **337**, 30–37 (2011).
95. **Morishima, Y.; Kobayashi, M.; Petrykin, V.; Yin, S.; Sato, T.; Kakihana, M.; Tomita, K.** Hydrothermal synthesis of brookite type TiO₂ photocatalysts using a water-soluble Ti-complex coordinated by ethylenediaminetetraacetic acid. *J. Ceram. Soc. Japan* **117**, 320–325 (2009).
96. **Katagiri, K.; Inami, H.; Koumoto, K.; Inumaru, K.; Tomita, K.; Kobayashi, M.; Kakihana, M.** Preparation of hollow TiO₂ spheres of the desired polymorphs by layer-by-layer assembly of a water-soluble titanium complex and hydrothermal treatment. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2**, 3267–3272 (2012).
97. **Kominami, H.; Kohno, M.; Kera, Y.** Synthesis of brookite-type titanium oxide nano-crystals in organic media. *J. Mater. Chem.* **10**, 1151–1156 (2000).
98. **Beltram, A.; Romero-Ocana, I.; José Delgado Jaen, J.; Montini, T.; Fornasiero, P.** Photocatalytic valorization of ethanol and glycerol over TiO₂ polymorphs for sustainable hydrogen production. *Appl. Catal. A Gen.* **518**, 167–175 (2016).
99. **Ismail, A. a.; Kandiel, T. a.; Bahnemann, D. W.** Novel (and better?) titania-based photocatalysts: Brookite nanorods and mesoporous structures. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **216**, 183–193 (2010).
100. **Shu, Y.; Ken, I.; Bin, L.; Yuhua, W.; Ruixing, L.; Tsugio, S.; Yin, S.; Ihara, K.; Liu, B.; Wang, Y.; Li, R.** Preparation of anatase, rutile and brookite type anion doped titania photocatalyst nanoparticles and thin films. *Phys. Scr.* **2007**, 268 (2007).
101. **Liu, Y.; Liu, M.; Lan, T.; Dou, J.; Wei, M.** One-step hydrothermal synthesis of Nb doped brookite TiO₂ nanosheets with enhanced lithium-ion intercalation properties. *J. Mater. Chem. A* **3**, 18882–18888 (2015).
102. **Dufour, F.; Cassaignon, S.; Durupthy, O.; Colbeau-Justin, C.; Chanéac, C.** Do TiO₂ nanoparticles really taste better when cooked in a microwave oven? *Eur. J. Inorg. Chem.* 2707–2715 (2012).
103. **Yoon, S.; Lee, E. S.; Manthiram, A.** Microwave-solvothermal synthesis of various polymorphs of nanostructured TiO₂ in different alcohol media and their lithium ion storage properties. *Inorg. Chem.* **51**, 3505–3512 (2012).
104. **Morishima, Y.; Kobayashi, M.; Petrykin, V.; Kakihana, M.; Tomita, K.** Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Brookite Nanoparticles from a Water-Soluble Titanium Complex and Their Photocatalytic Activity. *J. Ceram. Soc. Japan* **115**, 826–830 (2007).

105. **Sui, X. L.; Wang, Z. B.; Li, C. Z.; Zhang, J. J.; Zhao, L.; Gu, D. M.; Gu, S.** Multiphase sodium titanate/titania composite nanostructures as Pt-based catalyst supports for methanol oxidation. *J. Mater. Chem. A* **3**, 840–846 (2015).
106. **Cao, K.; Jiao, L.; Pang, W. K.; Liu, H.; Zhou, T.; Guo, Z.; Wang, Y.; Yuan, H.** Na₂Ti₆O₁₃ Nanorods with Dominant Large Interlayer Spacing Exposed Facet for High-Performance Na-Ion Batteries. *Small* **12**, 2991–2997 (2016).
107. **Noer, Z.; Sembiring, T.; Sebayang, K.; Nasruddin, M. N.; Septawendar, R.; Sunendar, B.** Effects of the calcination atmosphere and pre-heating treatment on the characteristics of sodium titanate nanorods synthesized from titanium tetraisopropoxide-sodium chloride precursors assisted by organic templates. *J. Ceram. Soc. Japan* **128**, 415–423 (2020).
108. **Cech, O.; Castkova, K.; Chladil, L.; Dohnal, P.; Cudek, P.; Libich, J.; Vanysek, P.** Synthesis and characterization of Na₂Ti₆O₁₃ and Na₂Ti₆O₁₃/Na₂Ti₃O₇ sodium titanates with nanorod-like structure as negative electrode materials for sodium-i. *J. Energy Storage* **14**, 391–398 (2017).
109. **Manfroi, D. C.; Dos Anjos, A.; Cavaleiro, A. A.; Perazolli, L. A.; Varela, J. A.; Zaghete, M. A.** Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties. *Ceram. Int.* **40**, 14483–14491 (2014).
110. **Basilio, L. A. L.; Xavier, F.; Sales, J. C. C.; Andrade, J. C. S.; Anglada-Rivera, J.; Aguilera, L.; Silva, R. S.; Rodriguez-Hernandez, J.; Pérez de la Cruz, J.; Leyet, Y.** Fast synthesis of Na₂Ti₃O₇ system synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: Electrical properties. *Ceram. Int.* **46**, 23834–23839 (2020).
111. **Ou, H. H.; Lo, S. L.; Liou, Y. H.** Microwave-induced titanate nanotubes and the corresponding behaviour after thermal treatment. *Nanotechnology* **18**, 175702 (2007).
112. **Ribeiro, A. R.; Nunes, O. C.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. T.** An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ. Int.* **75**, 33–51 (2015).
113. **Andreozzi, R.** Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* **53**, 51–59 (1999).
114. **CONAMA.** Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. *Diário Of. da União* **9** (2011). doi:10.1073/pnas.0703993104
115. **Hoffmann, M. R.; Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Martin, S. T.; Choi, W.; Choi, W.; Bahnemannt, D. W.; Bahnemannt, D. W.** Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69–96 (1995).
116. **Rajeshwar, K.; Osugi, M. E.; Chanmanee, W.; Chenthamarakshan, C. R.; Zanoni, M. V. B.; Kajitvichyanukul, P.; Krishnan-Ayer, R.** Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **9**, 171–192 (2008).
117. **Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.** Photochemical processes for water

- treatment. *Chem. Rev.* **93**, 671–698 (1993).
118. **Asghar, A.; Abdul Raman, A. A.; Wan Daud, W. M. A.** Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *J. Clean. Prod.* **87**, 826–838 (2015).
 119. **Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.** A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quim. Nova* **21**, 69–72 (1998).
 120. **Bouras, P.; Lianos, P.** Synergy effect in the combined photodegradation of an azo dye by titanium dioxide photocatalysis and photo-fenton oxidation. *Catal. Letters* **123**, 220–225 (2008).
 121. **Arslan, I.; Balcioglu, I. A.; Bahnemann, D. W.** Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dye. Pigment.* **47**, 207–218 (2000).
 122. **Zhang, D.; Li, G.; Yu, J. C.** Inorganic materials for photocatalytic water disinfection. *J. Mater. Chem.* **20**, 4529 (2010).
 123. **Pellizzetti, E.; Minero, C.** Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles. *Electrochim. Acta* **38**, 47–55 (1993).
 124. **Stylidi, M.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E.** Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Appl. Catal. B Environ.* **40**, 271–286 (2003).
 125. **Cervantes, T. N. M.; Zaia, D. A. M.; Santana, H.** Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Quim. Nova* **32**, 2423–2428 (2009).
 126. **Liu, L.; Pitts, D. T.; Zhao, H.; Zhao, C.; Li, Y.** Silver-incorporated bicrystalline (anatase/brookite) TiO₂ microspheres for CO₂ photoreduction with water in the presence of methanol. *Appl. Catal. A Gen.* **467**, 474–482 (2013).
 127. **Kominami, H.; Kato, J. I.; Murakami, S. Y.; Ishii, Y.; Kohno, M.; Yabutani, K. I.; Yamamoto, T.; Kera, Y.; Inoue, M.; Inui, T.; Ohtani, B.** Solvothermal syntheses of semiconductor photocatalysts of ultra-high activities. *Catal. Today* **84**, 181–189 (2003).
 128. **Katsumata, K.-I.; Ohno, Y.; Tomita, K.; Taniguchi, T.; Matsushita, N.; Okada, K.** Synthesis of amphiphilic brookite nanoparticles with high photocatalytic performance for wide range of application. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 4846–52 (2012).
 129. **Yin, S.; Aita, Y.; Komatsu, M.; Wang, J.; Tang, Q.; Sato, T.** Synthesis of excellent visible-light responsive TiO_{2-x}N_y photocatalyst by a homogeneous precipitation-solvothermal process. *J. Mater. Chem.* **15**, 674 (2005).
 130. **Yin, S.; Aita, Y.; Komatsu, M.; Sato, T.** Visible-light-induced photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_y prepared by solvothermal process in urea – alcohol system. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 2735–2742 (2006).
 131. **Sato, T.; Zhang, P.; Yin, S.** High performance visible light responsive

- photocatalysts for environmental cleanup via solution processing. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **58**, 92–105 (2012).
132. **Yu, J. C.; Zhang, L.; Yu, J.** Direct Sonochemical Preparation and Characterization of Highly Active Mesoporous TiO₂ with a Bicrystalline Framework. *Chem. Mater.* **14**, 4647–4653 (2002).
 133. **Ardizzzone, S.; Bianchi, C. L.; Cappelletti, G.; Gialanella, S.; Pirola, C.; Ragaini, V.** Tailored Anatase / Brookite Nanocrystalline TiO₂. The Optimal Particle Features for Liquid- and Gas-Phase Photocatalytic Reactions. *J. Phys. Chem. B* **111**, 13222–13231 (2007).
 134. **Ozawa, T.; Iwasaki, M.; Tada, H.; Akita, T.; Tanaka, K.; Ito, S.** Low-temperature synthesis of anatase-brookite composite nanocrystals: The junction effect on photocatalytic activity. *J. Colloid Interface Sci.* **281**, 510–513 (2005).
 135. **Di Paola, A.; Bellardita, M.; Ceccato, R.; Palmisano, L.; Parrino, F.** Highly active photocatalytic TiO₂ powders obtained by thermohydrolysis of TiCl₄ in water. *J. Phys. Chem. C* **113**, 15166–15174 (2009).
 136. **Escobedo Bretado, M. A.; González Lozano, M. A.; Collins Martínez, V.; López Ortiz, A.; Meléndez Zaragoza, M.; Lara, R. H.; Moreno Medina, C. U.** Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of potassium hexatitanate (K₂Ti₆O₁₃) fibers. *Int. J. Hydrogen Energy* **4**, 12470–12476 (2019).
 137. **Zhou, X.; Zhong, D.; Luo, H.; Pan, J.; Zhang, D.** Na₂Ti₆O₁₃@TiO₂ core-shell nanorods with controllable mesoporous shells and their enhanced photocatalytic performance. *Appl. Surf. Sci.* **427**, 1183–1192 (2018).
 138. **Liu, C.; Sun, T.; Wu, L.; Liang, J.; Huang, Q.; Chen, J.; Hou, W.** N-doped Na₂Ti₆O₁₃ at TiO₂ core-shell nanobelts with exposed {101} anatase facets and enhanced visible light photocatalytic performance. *Appl. Catal. B Environ.* **170–171**, 17–24 (2015).
 139. **Kiatkittipong, K.; Iwase, A.; Scott, J.; Amal, R.** Photocatalysis of heat treated sodium- and hydrogen-titanate nanoribbons for water splitting, H₂/O₂ generation and oxalic acid oxidation. *Chem. Eng. Sci.* **93**, 341–349 (2013).
 140. **Teshima, K.; Lee, S.; Murakoshi, S.; Suzuki, S.; Kiyohara, M.; Yubuta, K.; Shishido, T.; Endo, M.; Oishi, S.** A unique three-dimensional photocatalytic structure consisting of highly crystalline Na₂Ti₃O₇ whiskers grown from a NaCl Flux. *Cryst. Growth Des.* **10**, 2533–2540 (2010).
 141. **Veldurthi, N. K.; Velchuri, R.; Pola, S.; Prasad, G.; Muniratnam, N. R.; Vithal, M.** Synthesis, characterization and silver/copper-nitrogen substitutional effect on visible light driven photocatalytic performance of sodium hexatitanate nanostructures. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **90**, 1507–1514 (2015).
 142. **Yang, J.; Liu, B.; Zhao, X.** A visible-light-active Au-Cu(I)@Na₂Ti₆O₁₃ nanostructured hybrid plasmonic photocatalytic membrane for acetaldehyde elimination. *Chinese J. Catal.* **38**, 2048–2055 (2017).
 143. **Monai, M.; Montini, T.; Fornasiero, P.** Brookite: Nothing new under the sun? *Catalysts* **7**, (2017).

144. **Cargnello, M.; Montini, T.; Smolin, S. Y.; Priebe, J. B.; Jaén, J. J. D.; Doan-Nguyen, V. V. T.; McKay, I. S.; Schwalbe, J. A.; Pohl, M. M.; Gordon, T. R.; Lu, Y.; Baxter, J. B.; Brückner, A.; Fornasiero, P.; Murray, C. B.** Engineering titania nanostructure to tune and improve its photocatalytic activity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113**, 3966–3971 (2016).
145. **Naldoni, A.; Montini, T.; Malara, F.; Mróz, M. M.; Beltram, A.; Virgili, T.; Boldrini, C. L.; Marelli, M.; Romero-Ocaña, I.; Delgado, J. J.; Dal Santo, V.; Fornasiero, P.** Hot Electron Collection on Brookite Nanorods Lateral Facets for Plasmon-Enhanced Water Oxidation. *ACS Catal.* **7**, 1270–1278 (2017).
146. **Moss, B.; Lim, K. K.; Beltram, A.; Moniz, S.; Tang, J.; Fornasiero, P.; Barnes, P.; Durrant, J.; Kafizas, A.** Comparing photoelectrochemical water oxidation, recombination kinetics and charge trapping in the three polymorphs of TiO₂. *Sci. Rep.* **7**, 1–7 (2017).
147. **Vequizo, J. J. M.; Matsunaga, H.; Ishiku, T.; Kamimura, S.; Ohno, T.; Yamakata, A.** Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on Brookite TiO₂ Powders: Comparison with Anatase and Rutile TiO₂ Powders. *ACS Catal.* **7**, 2644–2651 (2017).
148. **Chantelle, L.; Menezes De Oliveira, A. L.; Menezes De Oliveira, A. L.; Kennedy, B. J.; Maul, J.; Da Silva, M. R. S.; Duarte, T. M.; Albuquerque, A. R.; Sambrano, J. R.; Landers, R.; Siu-Li, M.; Longo, E.; Dos Santos, I. M. G.** Probing the Site-Selective Doping in SrSnO₃:Eu Oxides and Its Impact on the Crystal and Electronic Structures Using Synchrotron Radiation and DFT Simulations. *Inorg. Chem.* **59**, 7666–7680 (2020).
149. **Kim, Y.; Watanabe, M.; Matsuda, J.; Staykov, A.; Kusaba, H.; Takagaki, A.; Akbay, T.; Ishihara, T.** Chemo-mechanical strain effects on band engineering of the TiO₂ photocatalyst for increasing the water splitting activity. *J. Mater. Chem. A* **8**, 1335–1346 (2020).
150. **Xie, H.; Li, N.; Chen, X.; Jiang, J.; Zhao, X.** Surface oxygen vacancies promoted photodegradation of benzene on TiO₂ film. *Appl. Surf. Sci.* **511**, (2020).
151. **Wu, W.; Xue, X.; Jiang, X.; Zhang, Y.; Wu, Y.; Pan, C.** Lattice distortion mechanism study of TiO₂ nanoparticles during photocatalysis degradation and reactivation. *AIP Adv.* **5**, 0–8 (2015).
152. **Sato, J.; Kobayashi, H.; Inoue, Y.** Photocatalytic activity for water decomposition of indates with octahedrally coordinated d¹⁰ configuration. II. Roles of geometric and electronic structures. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7970–7975 (2003).
153. **Verma, R.; Samdarshi, S. K.** Correlating oxygen vacancies and phase ratio/interface with efficient photocatalytic activity in mixed phase TiO₂. *J. Alloys Compd.* **629**, 105–112 (2015).
154. **Nguyen-Phan, T. D.; Kim, E. J.; Hahn, S. H.; Kim, W. J.; Shin, E. W.** Synthesis of hierarchical rose bridal bouquet- and humming-top-like TiO₂ nanostructures and their shape-dependent degradation efficiency of dye. *J. Colloid Interface Sci.* **356**, 138–144 (2011).

155. **Jiao, Y.; Zhao, B.; Chen, F.; Zhang, J.** Insight into the crystal lattice formation of brookite in aqueous ammonia media: the electrolyte effect. *CrystEngComm* **13**, 4167–4173 (2011).
156. **Wood, D. L.; Tauc, J.** Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Phys. Rev. B* **5**, 3144–3151 (1972).
157. **Teixeira, T. P. F.; Pereira, S. I.; Aquino, S. F.; Dias, A.** Calcined Layered Double Hydroxides for Decolorization of Azo Dye Solutions: Equilibrium, Kinetics, and Recycling Studies. *Environ. Eng. Sci.* **29**, 685–692 (2012).
158. **Liao, Y.; Que, W.; Jia, Q.; He, Y.; Zhang, J.; Zhong, P.** Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO₂ nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array. *J. Mater. Chem.* **22**, 7937–7944 (2012).
159. **Isley, S. L.; Jordan, D. S.; Penn, R. L.** Titanium dioxide nanoparticles: Impact of increasing ionic strength during synthesis, reflux, and hydrothermal aging. *Mater. Res. Bull.* **44**, 119–125 (2009).
160. **García-Ruiz, A.; Morales, A.; Bokhimi, X.** Morphology of rutile and brookite nanocrystallites obtained by X-ray diffraction and Rietveld refinements. *J. Alloys Compd.* **495**, 583–587 (2010).
161. **Tompsett, G. A.; Bowmaker, G. A.; Cooney, R. P.; Metson, J. B.; Rodgers, K. A.; Seakins, J. M.** The Raman-Spectrum of Brookite, TiO₂ (Pbca, Z=8). *J. Raman Spectrosc.* **26**, 57–62 (1995).
162. **Golubović, A.; Šćepanović, M.; Kremenović, A.; Aškrabić, S.; Berec, V.; Dohčević-Mitrović, Z.; Popović, Z. V.** Raman study of the variation in anatase structure of TiO₂ nanopowders due to the changes of sol-gel synthesis conditions. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **49**, 311–319 (2009).
163. **Catanho, M.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. de J.** Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes. *Quim. Nova* **29**, 983–989 (2006).
164. **Tay, Q.; Wang, X.; Zhao, X.; Hong, J.; Zhang, Q.; Xu, R.; Chen, Z.** Enhanced visible light hydrogen production via a multiple heterojunction structure with defect-engineered g-C₃N₄ and two-phase anatase/brookite TiO₂. *J. Catal.* **342**, 55–62 (2016).
165. **Liu, H.; Yang, D.; Zheng, Z.; Ke, X.; Waclawik, E.; Zhu, H.; Frost, R. L.** A Raman spectroscopic and TEM study on the structural evolution of Na₂Ti₃O₇ during the transition to Na₂Ti₆O₁₃. *J. Raman Spectrosc.* **41**, 1331–1337 (2010).
166. **Peng, G. W.; Liu, H. S.** FT-IR and XRD characterization of phase transformation of heat-treated synthetic natisite (Na₂TiOSiO₄) powder. *Mater. Chem. Phys.* **42**, 264–275 (1995).
167. **Liu, Y.; Wang, Z.; Wang, W.; Huang, W.** Engineering highly active TiO₂ photocatalysts via the surface-phase junction strategy employing a titanate nanotube precursor. *J. Catal.* **310**, 16–23 (2014).
168. **Zhao, M.; Xu, H.; Chen, H.; Ouyang, S.; Umezawa, N.; Wang, D.; Ye, J.**

- Photocatalytic reactivity of {121} and {211} facets of brookite TiO₂ crystals. *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* **3**, 2331–2337 (2015).
169. **Tay, Q.; Liu, X.; Tang, Y.; Jiang, Z.; Sum, T. C.; Chen, Z.** Enhanced photocatalytic hydrogen production with synergistic two-phase anatase/brookite TiO₂ nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **117**, 14973–14982 (2013).
 170. **Teshima, K.; Lee, S.; Murakoshi, S.; Suzuki, S.; Yubuta, K.; Shishido, T.; Endo, M.; Oishi, S.** Highly Crystalline, Idiomorphic Na₂Ti₆O₁₃ Whiskers Grown from a NaCl Flux at a Relatively Low Temperature. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2936–2940 (2010). doi:10.1002/ejic.200901175
 171. **Xu, C.-Y.; Wu, J.; Zhang, P.; Hu, S.-P.; Cui, J.-X.; Wang, Z.-Q.; Huang, Y.-D.; Zhen, L.** Molten salt synthesis of Na₂Ti₃O₇ and Na₂Ti₆O₁₃ one-dimensional nanostructures and their photocatalytic and humidity sensing properties. *CrystEngComm* **15**, 3448 (2013).
 172. **Zhou, X.; Zhong, D.; Luo, H.; Pan, J.; Zhang, D.** Na₂Ti₆O₁₃@TiO₂ core-shell nanorods with controllable mesoporous shells and their enhanced photocatalytic performance. *Appl. Surf. Sci.* **427**, 1183–1192 (2018).
 173. **Inoue, Y.; Niiyama, T.; Sato, K.** Photocatalysts using hexa- and octa-titanates with Different Tunnel Space for Water Decomposition. *Top. Catal.* **1**, 137–144 (1994).
 174. **Bamberger, C. E.; Begun, G. M.** Sodium Titanates: Stoichiometry and Raman Spectra. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, C-48-C-51 (1987).
 175. **Zhu, K. R.; Yuan, Y.; Zhang, M. S.; Hong, J. M.; Deng, Y.; Yin, Z.** Structural transformation from NaHTi₃O₇ nanotube to Na₂Ti₆O₁₃ nanorod. *Solid State Commun.* **144**, 450–453 (2007).
 176. **Su, Y.; Balmer, M. Lou; Bunker, B. C.** Raman spectroscopic studies of Silicotitanates. *J. Phys. Chem. B* **104**, 8160–8169 (2000).
 177. **Erdem, E.** Microwave power, temperature, atmospheric and light dependence of intrinsic defects in ZnO nanoparticles: A study of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. *J. Alloys Compd.* **605**, 34–44 (2014).
 178. **Cabello, M.; Ortiz, G. F.; López, M. C.; Alcántara, R.; González, J. R.; Tirado, J. L.; Stoyanova, R.; Zhecheva, E.** Self-organized sodium titanate/titania nanoforest for the negative electrode of sodium-ion microbatteries. *J. Alloys Compd.* **646**, 816–826 (2015).
 179. **Costa, S. I. R.; Choi, Y. S.; Fielding, A. J.; Naylor, A. J.; Griffin, J. M.; Sofer, Z.; Scanlon, D. O.; Tapia-Ruiz, N.** Surface Engineering Strategy Using Urea To Improve the Rate Performance of Na₂Ti₃O₇ in Na-Ion Batteries. *Chem. - A Eur. J.* **27**, 3875–3886 (2021).
 180. **Misra, S. K.; Andronenko, S. I.; Tipikin, D.; Freed, J. H.; Somani, V.; Prakash, O.** Study of paramagnetic defect centers in as-grown and annealed TiO₂ anatase and rutile nanoparticles by a variable-temperature X-band and high-frequency (236 GHz) EPR. *J. Magn. Magn. Mater.* **401**, 495–505 (2016).

181. **Kumar, C. P.; Gopal, N. O.; Wang, T. C.** EPR Investigation of TiO₂ Nanoparticles with Temperature-Dependent Properties. *J. Phys. Chem. B* **110**, 5223–5229 (2006).
182. **Harrigan, W. L.; Kittilstved, K. R.** Reversible Modulation of the Cr³⁺ Spin Dynamics in Colloidal SrTiO₃ Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **122**, 26652–26657 (2018).
183. **Morra, E.; Giamello, E.; Van Doorslaer, S.; Antinucci, G.; D'Amore, M.; Busico, V.; Chiesa, M.** Probing the Coordinative Unsaturation and Local Environment of Ti³⁺ Sites in an Activated High-Yield Ziegler-Natta Catalyst. *Angew. Chemie* **127**, 4939–4942 (2015).
184. **Konaka, R.; Kasahara, E.; Dunlap, W. C.; Yamamoto, Y.; Chien, K. C.; Inoue, M.** Ultraviolet irradiation of titanium dioxide in aqueous dispersion generates singlet oxygen. *Redox Rep.* **6**, 319–325 (2001).
185. **Silva, H. S.; Domínguez, I. F.; Perthu  , A.; Topham, P. D.; Buss  re, P. O.; Hiorns, R. C.; Lombard, C.; Rivaton, A.; B  gu  , D.; P  pin-Donat, B.** Designing intrinsically photostable low band gap polymers: A smart tool combining EPR spectroscopy and DFT calculations. *J. Mater. Chem. A* **4**, 15647–15654 (2016).
186. **Buettner, G. R.** Spin Trapping: ESR parameters of spin adducts. *Free Radic. Biol. Med.* **3**, 259–303 (1987).
187. **Mohajernia, S.; Andryskova, P.; Zoppellaro, G.; Hejazi, S.; Kment, S.; Zboril, R.; Schmidt, J.; Schmuki, P.** Influence of Ti³⁺ defect-type on heterogeneous photocatalytic H₂ evolution activity of TiO₂. *J. Mater. Chem. A* **8**, 1432–1442 (2020).