

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
**Instituto de Química**

Renata Das Neves da Silva

**Proposta de metodologia para geração de defeitos em nanopartículas de  $\text{TiO}_2$**

Porto Alegre

2024

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
**Instituto de Química**

Renata Das Neves da Silva

**Proposta de metodologia para geração de defeitos em nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jacqueline Ferreira Leite Santos

Coorientador: Prof. Dr. Anderson Thesing

Porto Alegre

2024

### CIP - Catalogação na Publicação

Silva, Renata Das Neves da  
Proposta de metodologia para geração de defeitos em  
nanopartículas de TiO<sub>2</sub> / Renata Das Neves da Silva. --  
2025.

52 f.

Orientador: Jacqueline Ferreira Leite Santos.

Coorientador: Anderson Thesing.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,  
BR-RS, 2025.

1. dióxido de titânio. 2. produção de hidrogênio.  
3. nanopartículas. 4. energia. 5. fotocatalise. I.  
Santos, Jacqueline Ferreira Leite, orient. II.  
Thesing, Anderson, coorient. III. Título.

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Renata Das Neves da Silva

### **Proposta de metodologia para geração de defeitos em nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**

Projeto Tecnológico apresentado como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jacqueline Ferreira Leite Santos

Coorientador: Prof. Dr. Anderson Thesing

#### **Aprovada em:**

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jacqueline Ferreira Leite Santos

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr. Anderson Thesing

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr. Anderson Joel Schwanke

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## **AGRADECIMENTOS**

Meus mais profundos agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma contribuíram no decorrer dessa jornada.

Aos meus pais, Ronaldo e Caren, que são minha base, por nunca medirem esforços para me proporcionar uma educação de qualidade, promovendo todo suporte necessário para conquistar tal diploma.

Aos meus irmãos, Ronaldo Pedro, Rodrigo, Rafaella e Rafael, por me querer mostrar que com o estudo, tudo é possível, e querer ser espelho para eles.

Ao meu companheiro para a vida, Guilherme, por me proporcionar tempo de qualidade, momentos de distração, divertimento e tranquilidade durante essa jornada.

À minha orientadora, Prof. Dra. Jacqueline Ferreira Leite Santos, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Anderson Thesing por toda orientação, dedicação, paciência e incentivo em todos os momentos da minha formação profissional e ao Prof. Dr. Anderson Joel Schwanke por aceitar o convite de fazer parte da banca avaliadora.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Centro de Microscopia e Microanálise BR-Sul (CMM BR-Sul), ao Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) e ao Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais (CEOMat) pela infraestrutura fornecida para o desenvolvimento do trabalho. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de iniciação científica. Ao CNPq e FAPERGS pelo fomento à pesquisa.

Aos colegas do grupo de pesquisa Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces.

Às minhas amigas, Amanda e Andrieli, pelo apoio, torcida, momentos de alegria e compreensão pela minha ausência durante essa jornada.

À minha amiga da graduação, Brenda, por dividir comigo o peso dessa trajetória com conversas, desabafos, suportes, acolhimento e pensamentos positivos de que estávamos chegando ao final.

## RESUMO

A síntese de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) com superfície modificada é um campo de pesquisa importante, especialmente para a produção de hidrogênio por meio da fotocatalise. O dióxido de titânio é um material amplamente utilizado como fotocatalisador devido à sua alta estabilidade química, baixo custo e propriedades fotocatalíticas favoráveis. A sua aplicação como fotocatalisador para produção de hidrogênio é limitada devido ao seu alto valor de *bandgap* e baixa absorção de luz visível. Alternativas para essas limitações são encontradas por meio da geração de defeitos nas nanopartículas e combinação com outros nanomateriais. Este trabalho propôs uma abordagem inovadora para produção de defeitos em nanopartículas de dióxido de titânio utilizando ultrassom de ponteira. Foram estudadas as condições reacionais, como concentração do íon  $\text{Ti}^{4+}$ , solvente e tempo de tratamento de ultrassom, que melhor se adequam para obtenção de nanopartículas esféricas com distribuição uniforme de diâmetro, que serão posteriormente testadas como fotocatalisadores para produção de hidrogênio. Obteve-se nanopartículas com distribuição de tamanho homogêneo e com significativas alterações na superfície.

**Palavras-chave:** dióxido de titânio; produção de hidrogênio; fotocatalise; energia; nanopartículas.

## ABSTRACT

The synthesis of surface-modified titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) nanoparticles is an important research field, especially for hydrogen production through photocatalysis. Titanium dioxide is a widely used material as a photocatalyst due to its high chemical stability, low cost and favorable photocatalytic properties. Its application as a photocatalyst for hydrogen production is limited due to its high bandgap value and low absorption of visible light. Alternatives to these limitations are found through the generation of defects in the nanoparticles and their combination with other nanomaterials. This work proposed an innovative approach for producing defects in titanium dioxide nanoparticles using ultrasonic tip. The reaction conditions, such as  $\text{Ti}^{+4}$  ion concentration, solvent and ultrasound treatment time, that are best suited for obtaining spherical nanoparticles with uniform diameter distribution, which will later be tested as photocatalysts for hydrogen production, were studied. Nanoparticles with homogeneous size distribution and significant surface alterations were obtained.

**Keywords:** titanium dioxide; hydrogen production; photocatalysis; energy; nanoparticles.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Curva de Keeling.....	16
<b>Figura 2.</b> Processo de fotólise da água.....	19
<b>Figura 3.</b> Estruturas cristalinas do dióxido de titânio. Esferas verde e laranja representam os átomos de titânio e oxigênio, respectivamente.....	22
<b>Figura 4.</b> Esquema experimental para a síntese de TiO <sub>2</sub> amorfo e anatase.....	25
<b>Figura 5.</b> Complexo com íon Ti <sup>4+</sup> .....	26
<b>Figura 6.</b> Esquema DRX.....	31
<b>Figura 7.</b> Microscopia eletrônica de varredura da amostra 1.AE (R=0,5 e C=0,144).....	32
<b>Figura 8.</b> Microscopia eletrônica de varredura da amostra 2.AE (R=0,5 e C=0,072).....	33
<b>Figura 9.</b> Imagens de Microscopia eletrônica de varredura das amostras a) b) 2A.AE e c) 2A.ISO.....	34
<b>Figura 10.</b> Histogramas da distribuição de diâmetro das nanopartículas esféricas das amostras a) 2A.AE e b) 2A.ISO.....	35
<b>Figura 11.</b> MET após tratamento com ultrassom das amostras a) 2.AE-am, b) 2.AE-an e c) 2.AE-an-BH.....	36
<b>Figura 12.</b> Padrão de raios X de amostras de TiO <sub>2</sub> com tratamento de ultrassom em diferentes tempos.....	37
<b>Figura 13.</b> Padrão de raios X de amostras de TiO <sub>2</sub> com tratamento de ultrassom em diferentes tempos.....	38
<b>Figura 14.</b> Propriedades ópticas das amostras: estimativa da lacuna de banda.....	41
<b>Figura 15.</b> Propriedades ópticas das amostras: DRS UV-Vis.....	43

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Descrição das quantidades relativas em volume de álcool e complexo de $Ti^{4+}$ utilizados nas sínteses.....	27
<b>Tabela 2.</b> Nomenclatura amostras com tratamento de ultrassom.....	28
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros para cálculo do tamanho do cristalito (D).....	40
<b>Tabela 4.</b> Valores de lacuna de banda para transições diretas e indiretas obtidas de amostras de $TiO_2$ .....	42

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRS = Espectroscopia de reflectância difusa (do inglês: *Diffuse Reflectance Spectroscopy*)

DRX = Difração de raios X

UV-Vis = Espectroscopia de absorção eletrônica no ultravioleta-visível

MET = Microscopia eletrônica de transmissão

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
3.1 ENERGIA VERDE.....	16
3.2 FOTOCATÁLISE.....	17
3.3 FOTOLISE DA ÁGUA .....	18
3.4 NANOPARTÍCULAS .....	20
3.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	21
3.6 PRESENÇA DE DEFEITOS .....	23
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>23</b>
4.1 MATERIAIS.....	23
4.2 SÍNTESE DO DIÓXIDO DE TITÂNIO APARTIR DO ISOBUTÓXIDO DE TITÂNIO.....	24
4.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO AMORFO .....	24
4.4 TRATAMENTO DA NANOPARTÍCULA DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM ULTRASSOM DE PONTEIRA .....	27
4.5 CARACTERIZAÇÕES.....	28
4.5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	28
4.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	29
4.5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL .....	30
4.5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	31
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>32</b>
5.1 EFEITO DA COMPOSIÇÃO REACIONAL NA MORFOLOGIA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	32
5.2 EFEITO DO SOLVENTE NA MORFOLOGIA DO DIÓXIO DE TITÂNIO .....	34
5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA APÓS TRATAMENTO COM ULTRASSOM .....	35
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	36
5.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	40
<b>6. IMPACTOS ECONOMICOS E AMBIENTAIS</b> .....	<b>44</b>
<b>7. IMPACTO ECONÔMICO E AMBIENTAL</b> .....	<b>45</b>
<b>8. CONCLUSÃO</b> .....	<b>46</b>

REFERÊNCIAS.....	48
------------------	----

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o desenvolvimento e funcionamento de novas tecnologias são processos de alto gasto energético, que são abastecidos majoritariamente por energia proveniente de combustíveis fósseis. Este tipo de fonte finita de energia tem alterado significativamente os níveis de dióxido de carbono na atmosfera. Portanto, dado o inevitável esgotamento dos combustíveis fósseis, aliado à demanda por energia e um cenário ambiental que exige drásticas mudanças, a busca por fontes energéticas renováveis tem se tornado um dos principais desafios de nossa sociedade. Dentro deste contexto, o desenvolvimento de novas fontes energéticas, modos de conversão, armazenamento, tecnologias de distribuição e políticas de desenvolvimento energético “limpo” se tornam necessários e urgentes. De fato, o desenvolvimento de energia limpa e acessível é um dos objetivos de Desenvolvimento Sustentável listado pela Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas.

O interesse econômico e ambiental em fontes alternativas de energia tem crescido enormemente nos últimos anos e o hidrogênio é certamente um dos candidatos mais promissores para suprir parte da demanda energética mundial. Seu rendimento energético é de  $122 \text{ kJ.g}^{-1}$ , ou seja, muito maior que a energia gerada pela mesma massa de combustíveis fósseis, como a gasolina ( $40 \text{ kJ.g}^{-1}$ ). A geração de hidrogênio molecular ( $\text{H}_2$ ) por meio da fotólise da água é considerada uma das alternativas mais promissoras, principalmente por ser uma fonte renovável, abundante e livre da emissão de gases nocivos. No entanto, este processo é inviável cineticamente, levando vários pesquisadores a desenvolverem materiais catalíticos para possibilitar esta reação. Desde a descoberta de Honda–Fujishima em 1972, que utilizaram eficientemente dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como fotocatalisador, vários avanços têm sido relatados a respeito de sistemas fotocatalíticos estáveis utilizando diferentes semicondutores.

Dentro desse contexto, o  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor que tem se destacado como um dos materiais promissores devido às suas propriedades fotocatalíticas, alta estabilidade química, não toxicidade e custo acessível. No entanto, sua aplicação como fotocatalisador para produção de  $\text{H}_2$  é limitada devido ao seu alto valor de *bandgap* e baixa absorção de luz visível, que constitui a maior parte da luz solar. Para superar essas limitações, diversas estratégias de modificação do  $\text{TiO}_2$  têm sido

investigadas, incluindo a combinação com outros nanomateriais, tratamento de superfície e controle de morfologia.

Em virtude disto, neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com distribuição uniforme de tamanho com alterações superficiais promovidas por exposição ao ultrassom, a fim de se obter melhores eficiências na produção de  $\text{H}_2$  através da fotólise da água.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é desenvolver um fotocatalisador eficiente para a produção de hidrogênio verde por meio da fotólise da água, otimizando tanto o processo de síntese quanto de modificação de nanopartículas de dióxido de titânio.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar as nanopartículas de forma a obter distribuição de tamanho estreita.
- Estudar a influência da composição reacional na morfologia das nanopartículas.
- Produzir defeitos na superfície das nanopartículas utilizando ultrassom de ponteira.
- Caracterizar as nanopartículas por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia UV-Vis e Microscopia Eletrônica.

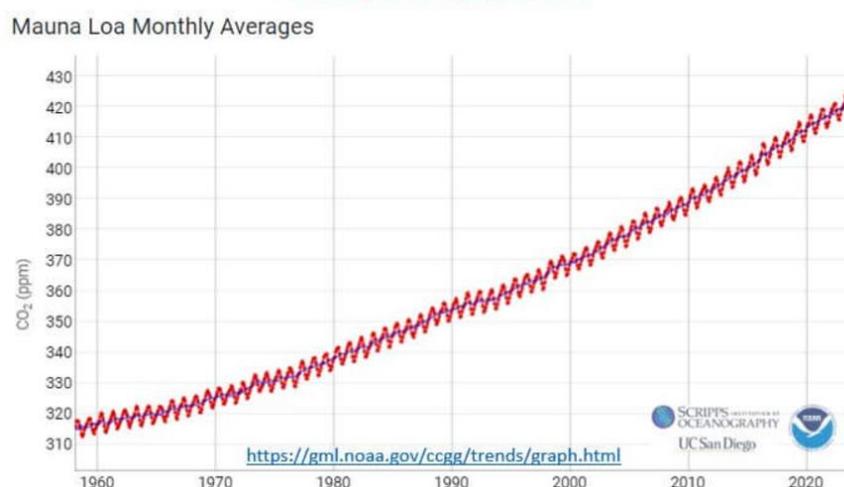
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ENERGIA VERDE

O crescente impacto das atividades humanas no meio ambiente, especialmente no que diz respeito às mudanças climáticas e à poluição, tem impulsionado a busca por fontes de energia mais limpas e sustentáveis. Nesse contexto, a energia verde emerge como uma alternativa promissora para substituir os combustíveis fósseis tradicionais. A energia verde refere-se às fontes de energia que utilizam recursos renováveis e têm baixo impacto ambiental, como energia solar, eólica, hidrelétrica, geotérmica e biomassa.

Em 1958, o cientista Charles Keeling instalou no alto do vulcão Mauna Loa o primeiro equipamento para medir as concentrações de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Isto possibilitou, a partir de uma série de dados, que houvesse a medição direta da concentração de gases de efeito estufa. A curva de Keeling (Figura 1) mostra que a média anual de concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera <sup>2</sup> vem aumentando gradualmente ao longo dos anos. Em 1959, era 316 ppm, e atingindo 401 ppm em 2015, ano do Acordo de Paris, e alcançou 422 ppm em 2023.

Figura 1. Curva de Keeling



Fonte: <https://www.ecodebate.com.br.><sup>2</sup>

Nesta situação, a transição para fontes de energia verde é fundamental para atender às metas estabelecidas nos acordos climáticos internacionais, como o Acordo

de Paris, que busca limitar o aumento da temperatura global a 1,5 °C em relação aos níveis pré-industriais e os objetivos de Desenvolvimento Sustentável listado pela Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas (ODS 7).<sup>3</sup> Além disso, essa transição contribui para a redução da emissão de gases de efeito estufa e promove a independência energética, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis finitos, como petróleo e carvão.<sup>4</sup>

Entre as diversas tecnologias associadas à energia verde, destaca-se a produção de H<sub>2</sub> verde, obtido a partir de processos que utilizam fontes renováveis de energia, como a fotólise da água e a eletrólise alimentada por energia solar ou eólica. O H<sub>2</sub> é considerado um vetor energético essencial por conta de sua alta densidade energética e potencial para armazenar energia de forma eficiente, além de sua capacidade de gerar eletricidade sem emissão de poluentes quando utilizado em células de combustível.<sup>5</sup>

A radiação solar pode ser convertida em energia através de células fotovoltaicas. A principal vantagem é a não emissão de poluentes. Entretanto, há vários desafios associados a esta tecnologia, como diminuição de custo, aumento da durabilidade e eficiência,<sup>6</sup> além de dois principais problemas neste tipo de conversão: (i) a natureza intermitente de incidência solar, isto é, ausência de incidência noturna e a imprevisibilidade climática; e (ii) a capacidade de armazenamento deste tipo de energia. Embora haja essas limitações, os ganhos ambientais se sobressaem. Neste cenário, a produção de H<sub>2</sub> por meio da radiação solar tem se tornado uma alternativa promissora. O H<sub>2</sub> gerado em períodos de radiação contínuos pode ser armazenado e transportado. Isso é uma vantagem que permite utilizar o combustível quando necessário e em todas as partes do mundo.

### 3.2 FOTOCATÁLISE

A fotocatalise é um processo que utiliza um material fotossensível, normalmente um semicondutor para acelerar uma reação química na presença de luz. Tornou-se um aspecto importante em vários campos, incluindo a degradação de poluentes, a produção de H<sub>2</sub> e a utilização em células solares. É um processo baseado na excitação de elétrons em um material semicondutor quando exposto à luz. São gerados pares elétron-buraco quando a energia da luz incidente é igual ou superior à

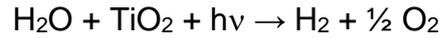
banda proibida do material (energia mínima necessária para mover os elétrons e iniciar a reação), os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução.<sup>7</sup>

O  $\text{TiO}_2$  é amplamente utilizado na fotocatalise, o que se deve à sua alta estabilidade, não toxicidade, custo acessível e posição de bandas adequadas, tornando-o um material atraente. No entanto, o  $\text{TiO}_2$  tem suas limitações, como a baixa eficiência sob luz visível devido ao seu *bandgap* que é relativamente amplo, cerca de 3,2 eV. Para melhorar a eficiência do  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador, cientistas têm trabalhado em diversas estratégias de modificação do material. Uma dessas formas é a dopagem, que envolve a adição de pequenas quantidades de outros elementos, como metais ou não metais, ao material. Outra abordagem é a criação de heteroestruturas, em que o dióxido de titânio é combinado com outros materiais para formar camadas que facilitam a separação de cargas e reduzem a recombinação de elétrons e buracos. Essas técnicas são cruciais para melhorar o desempenho do  $\text{TiO}_2$  em aplicações fotocatalíticas e torná-lo mais eficaz na utilização da energia solar.<sup>8</sup>

A fotocatalise tem sido explorada em diversas aplicações, demonstrando ser uma abordagem promissora para a produção de  $\text{H}_2$  a partir da água (fotólise da água), utilizando a energia solar, contribuindo para uma matriz energética mais limpa.<sup>9</sup>

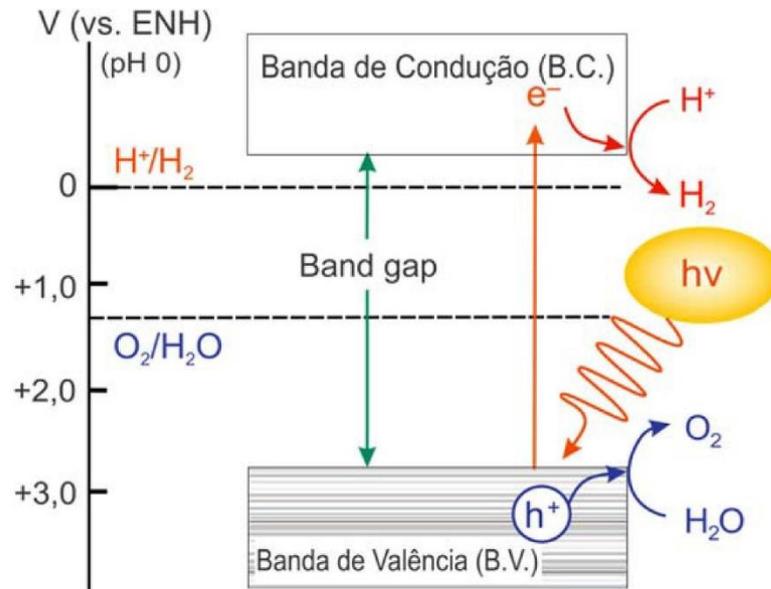
### 3.3 FOTÓLISE DA ÁGUA

A produção de energia verde, especialmente de  $\text{H}_2$ , está se destacando como uma solução promissora para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e viabilizar uma economia de baixo carbono. O  $\text{H}_2$  verde é formado por meio da fotólise da água com um fotocatalisador, um material com a capacidade de absorver fótons que irão resultar em estados excitados em um determinado material, neste caso, o  $\text{TiO}_2$ , que envolve a excitação dos elétrons no material quando este é exposto à luz com energia suficiente, que é igual ou superior aos 3,2 eV de energia correspondente ao *bandgap* do material. Esta excitação resulta na geração de pares elétron-buraco ( $e^-/h^+$ ), que podem promover reações redox na superfície do material, dividindo a água em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ , segundo a Equação 1 e a Figura 2 que ilustra tal processo.<sup>10</sup>



Equação 1

Figura 2. Processo de fotólise da água.

Fonte: MARQUES, F. C.<sup>11</sup>

O processo de fotólise envolve diversos processos físico-químicos, mas de forma geral pode ser dividido em cinco etapas: (i) absorção do fóton; (ii) separação do éxciton; (iii) transporte e difusão dos portadores de carga; (iv) eficiência catalítica; e (v) transferência de massa dos reagentes e produtos.

O processo começa quando um fóton ( $h\nu$ ) atinge o fotocatalisador em um comprimento de onda suficiente para excitar o elétron da BV para a BC. A energia necessária para a criação do éxciton (par elétron-buraco) é maior ou igual ao *bandgap* do semicondutor. A probabilidade de ocupação desses estados depende da estrutura eletrônica do fotocatalisador empregado. Esta etapa é seguida pelo relaxamento do  $e^-$  e  $h^+$  para o fundo da BC e o topo da BV, respectivamente. Como há intenção de utilizar radiação solar como fonte de energia para esta etapa, semicondutores com *bandgap* entre ca. 1,8 e 3,5 eV (ca. 700 a 350 nm) são utilizados. Logo após, o par  $e^-/h^+$  gerado é separado em portadores de carga e conduzido até a interface da partícula, onde ocorrerá a reação catalítica. Nesse processo, o  $e^-/h^+$  podem reduzir e oxidar as espécies em contato com a superfície da partícula, respectivamente.

Adicionalmente, pode haver a recombinação das cargas e/ou o aprisionamento em defeitos na estrutura da partícula, conseqüentemente, a eficiência do processo é diminuída. Uma transferência de carga eficiente da superfície da partícula até a solução se dá quando os potenciais do doador/receptor do par e-/h+, respectivamente, estão alinhados, diminuindo a taxa de recombinação. Por fim, ocorre o transporte de massa.

Apesar dos avanços, a fotólise da água usando TiO<sub>2</sub> ainda enfrenta desafios significativos. A principal limitação é a baixa eficiência sob luz visível, que ainda é um obstáculo para a implementação em larga escala. As pesquisas continuam a focar na modificação da estrutura eletrônica do semicondutor para melhorar sua absorção de luz e a eficiência na separação de cargas. Em estudos já realizados, com a modificação da superfície de matrizes de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, obteve-se um aumento na eficiência na conversão de luz solar em hidrogênio de 0,39% para 1,30%.<sup>12</sup>

### 3.4 NANOPARTÍCULAS

Nanoestruturas apresentam propriedades que as diferem dos materiais em escalas maiores, o que abre uma série de possibilidades no campo de aplicação. Segundo a *National Nanotechnology Initiative*,<sup>13</sup> estas estruturas, com pelo menos uma das dimensões na faixa entre 1 e 100 nanômetros, devem possuir propriedades físicas e químicas únicas devido ao tamanho reduzido, o que permite aplicações nas mais diversas áreas como química, física, biologia, medicina, engenharia e eletrônica. Com isso, estudos na área de nanotecnologia surgem da necessidade de converter a teoria da nanociência em aplicações úteis, com a finalidade de manipular e controlar a matéria em escala nanométrica para fabricar materiais com funcionalidades específicas.<sup>14</sup>

Nanomateriais tornaram-se um desafio para teorias já estabelecidas, o que gerou motivação para tentar entender como as novas propriedades dos materiais próximos das dimensões nanométricas se desenvolvem.<sup>15</sup> A complexidade da relação entre estrutura e atividade dos nanomateriais é grande, isso porque a proporção superfície/volume é elevada, o que leva a diferenças consideráveis na reatividade, pois exibem maior área superficial, ficando mais expostos ao meio circundante, o que pode resultar em maiores velocidades de reação.

Enquanto as propriedades das espécies moleculares dependem do arranjo tridimensional, claramente as propriedades dos nanomateriais dependem da morfologia, tamanho e raio de curvatura da superfície da estrutura.<sup>16</sup>

Atualmente é perceptível que a nanotecnologia fina não se restringe a estudos conceituais, mas tem sido estudada e aplicada para atender as necessidades do mundo, visando aumentar a qualidade de vida. Logo, as aplicações e produtos baseados em nanomateriais tornaram-se comuns e podem ser comercializados como *commodities* nas áreas de cosméticos, esportes, têxteis e eletrodomésticos, por exemplo.<sup>17</sup>

No campo da energia sustentável, as nanopartículas têm desempenhado um papel essencial na melhoria de processos catalíticos e fotocatalíticos. Graças à sua elevada área superficial, as nanopartículas oferecem mais sítios ativos para reações químicas, aumentando a eficiência de processos como a produção de H<sub>2</sub> e a conversão de energia solar.<sup>18</sup> Além disso, sua capacidade de manipular propriedades ópticas e eletrônicas por meio do controle de tamanho e composição química tem permitido o desenvolvimento de materiais com propriedades altamente específicas e ajustáveis.<sup>19</sup>

### 3.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO

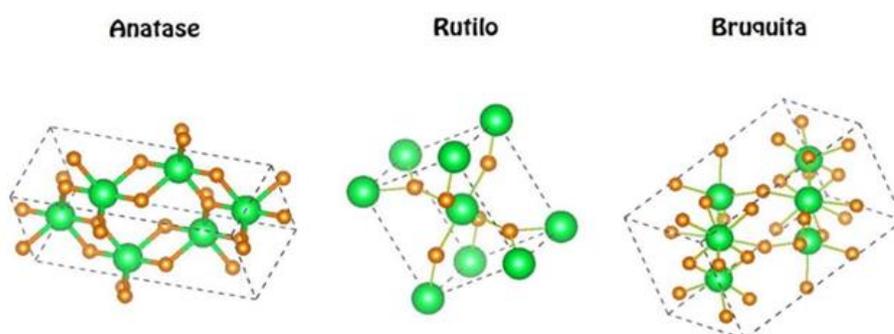
Titânio (Ti) é o nono elemento químico mais abundante na Terra e tem uma grande afinidade com o oxigênio, o que facilita a formação de óxido e justifica o porquê de 96,0% dos concentrados provenientes dos minérios de titânio serem direcionados para a produção de TiO<sub>2</sub>.<sup>20</sup>

A obtenção de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> tem atraído grande interesse devido às possibilidades de aplicações, em que inclui remediação ambiental, fotocatalise, sensores, célula solar e armazenamento energético, decorrentes de propriedades como elevada área superficial.<sup>21</sup> Esta propriedade é fortemente dependente do tamanho, morfologia, estrutura e estado químico da superfície, que por sua vez são fortemente dependentes da metodologia de preparo.

O TiO<sub>2</sub> é um semicondutor que não é tóxico, não é inflamável, possui fotoestabilidade, é anfótero e é um material de baixo custo. É encontrado na natureza em três formas cristalinas diferentes, por isso é considerado um polimorfo.<sup>22</sup> Suas

formas cristalinas são: anatase (tetragonal), broquita (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal) (Figura 3). A estrutura dessas fases pode ser descrita em função de octaedros, cujos centros estão situados os átomos de Ti e nos vértices os átomos de O. Assim, cada átomo de Ti está coordenado a seis átomos de O. As diferentes células unitárias resultam em diferentes propriedades físico-químicas.

Figura 3. Estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ .



Esferas verde e laranja representam os átomos de Ti e O, respectivamente.  
Fonte: <https://www.researchgate.net>.<sup>23</sup>

A literatura reporta diferentes metodologias para obtenção do  $\text{TiO}_2$ , permitindo a obtenção das mais variadas morfologias, como nanotubos, nanofibras, nanobastões, estruturas mesoporosas, esferas, dentre outras.<sup>24</sup> Um dos principais objetivos dos trabalhos é aumentar a área de superfície visando a melhores eficiências nas aplicações, uma vez que disporia de um maior número de sítios catalíticos para promover a reação. No entanto, elevadas áreas de superfície podem estar associadas com diferentes estados energéticos na superfície, fazendo com que possa atuar como um centro de recombinação dos portadores de carga e, portanto, diminuição da ação fotocatalítica.<sup>25</sup>

Dentre as três formas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ , a fase anatase tem recebido destaque por suas propriedades eletrônicas e estruturais ideais para processos fotocatalíticos. Com um *bandgap* de ca. 3,2 eV, a fase anatase permite a excitação de elétrons na BV sob irradiação de luz ultravioleta, promovendo reações redox na superfície do material. Além disso, essa fase apresenta elevada mobilidade de cargas e uma menor taxa de recombinação de pares elétron-lacuna em comparação com o rutilo, tornando-a mais eficiente na separação de cargas e, conseqüentemente, na produção de  $\text{H}_2$ .<sup>26</sup>

No entanto, a limitada eficiência do TiO<sub>2</sub> anatase na absorção de luz visível, devido à sua banda proibida larga, restringe sua aplicação prática em sistemas que utilizam o espectro solar completo. Isso tem motivado estudos para modificar sua estrutura por meio de dopagem, criação de vacâncias de oxigênio e desenvolvimento de heteroestruturas com outros materiais, como grafeno ou sulfetos metálicos, a fim de ampliar sua capacidade de absorção e melhorar a separação de cargas.<sup>27</sup>

### 3.6 PRESENÇA DE DEFEITOS

A criação de defeitos na superfície ou na estrutura cristalina é uma técnica amplamente empregada para modificar e otimizar as propriedades de materiais semicondutores, como o TiO<sub>2</sub>, a fim de ampliar sua aplicabilidade em diversas áreas, incluindo fotocatalise, células solares e produção de H<sub>2</sub>. Esse processo pode ser resultante da dopagem através da introdução de átomos ou íons de elementos estranhos à estrutura cristalina original, criando alterações na banda proibida e influenciando propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas. Pode-se também gerar defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio e deformações na rede cristalina. Esses defeitos desempenham um papel importante no comportamento fotocatalítico, pois atuam como armadilhas para elétrons ou lacunas, prolongando o tempo de vida dos portadores de carga e reduzindo sua recombinação.<sup>28</sup> Além disso, os defeitos podem criar estados energéticos intermediários que facilitam a transferência de elétrons, aumentando a eficiência de reações fotoquímicas, como a fotólise da água. Por outro lado, defeitos excessivos ou desordenamento na rede podem comprometer a estabilidade do material, evidenciando a necessidade de otimização no processo.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

Isobutóxido de titânio (97%, Sigma-Aldrich), hidróxido de amônio (28-30%, Sigma-Aldrich), peróxido de hidrogênio (PA, Química Moderna), álcool etílico (PA, Dinâmica), álcool isopropílico (PA, Dinâmica), boroidreto de sódio (Sigma-Aldrich). Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura (Milli-Q).

## 4.2 SÍNTESE DO DIÓXIDO DE TITÂNIO A PARTIR DO ISOBUTÓXIDO DE TITÂNIO

Com o objetivo de promover a síntese de  $\text{TiO}_2$  amorfo para utilizá-lo como precursor na posterior síntese de nanopartículas, foi empregado um procedimento de hidrólise do isobutóxido de titânio.

Sendo assim, o volume de 15 mL de isobutóxido de titânio (medido em proveta totalmente seca) foram hidrolisados em 150 mL de solução contida em um erlenmeyer sob constante agitação de 400 rpm por 4-5 horas sob temperatura ambiente. Posteriormente, a solução foi mantida em repouso por aproximadamente 48 horas para o  $\text{TiO}_2$  precipitar. Em seguida, transferiu-se parte da solução para 2 tubos de centrifugação (falcons), completando os volumes com água ultrapura (mesma medida nos dois tubos). Foi realizada a centrifugação das amostras 3 vezes em 3000 rpm durante 3 minutos. Após cada centrifugação, retirou-se o sobrenadante, completando novamente os volumes com água ultrapura. Após a dispersão, a solução foi centrifugada novamente para realizar a lavagem do material.

A solução centrifugada foi então transferida para uma placa de Petri e colocada na estufa a 60 °C para secar.

## 4.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO AMORFO

Para esta síntese, foi utilizado o  $\text{TiO}_x$  descrito na seção 4.2 como precursor e diferentes álcoois (álcool etílico ou álcool isopropílico) durante a etapa solvotermal. Esta metodologia está representada na Figura 4.

Figura 4. Esquema experimental para a síntese de  $\text{TiO}_2$  amorfo e anatase.



Fonte: *Autoria própria.*

Inicialmente, foi disperso 0,5750 g de dióxido de  $\text{TiO}_x$  precursor em 82 mL de água ultrapura, seguido pela adição de 14 mL de hidróxido de amônio para alcalinizar o meio reacional. Por fim, para iniciar a reação pelo método *Hot Injection*, adicionaram-se 4,2 mL de peróxido de hidrogênio com uma seringa. A solução foi mantida sob agitação constante durante 1 hora, podendo então ser observada uma coloração amarelada (Figura 5), devido à formação do complexo com o íon  $\text{Ti}^{4+}$ .

Figura 5. Complexo com íon  $Ti^{4+}$ .

Fonte: *Autoria própria.*

Prosseguiu-se com a síntese utilizando o método hidrotermal. Para isso, misturou-se 93 mL do complexo (solução amarelada) com 46 mL de álcool etílico em um reator revestido com copo de teflon, sendo levado para a estufa a 80 °C por 12 horas. O produto foi lavado com 10 ciclos utilizando álcool etílico e centrifugando a 3.000 rpm por 30 minutos, sendo utilizada água ultrapura no último ciclo. Finalmente, o produto lavado foi seco a 60 °C (amostra 2A.ETI), estando pronto para ser submetido às análises de caracterização. Para obtenção da forma anatase, distribuíram-se uniformemente 4 g de  $TiO_x$  sintetizado com álcool etílico em uma barca de alumina, em seguida, a amostra foi levada para o forno tipo mufla com taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> a uma temperatura de 400 °C por 8 horas. Após 12 horas de processo tem-se  $TiO_2$  na forma anatase.

Uma outra amostra foi obtida através do mesmo procedimento ilustrado na Figura 4, mas na segunda etapa da síntese, no método hidrotermal, o álcool etílico foi substituído pelo álcool isopropílico (amostra 2A.ISO).

Os procedimentos descritos acima são referentes às amostras 2A.ETI e 2A.ISO. No entanto, foram sintetizadas 4 amostras diferentes, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Descrição das quantidades relativas em volume de álcool e complexo de  $Ti^{4+}$  utilizados nas sínteses.

Amostra	R*	C** (MOL/L)	Álcool
1.AE	0,5	0,144	Etílico
2.AE	0,5	0,072	Etílico
3.AE	2,5	0,054	Etílico
2.A.ISO	0,5	0,072	Isopropílico

R\*= razão volume álcool/complexo; C\*\*= concentração de  $Ti^{4+}$ .

#### 4.4 TRATAMENTO DA NANOPARTÍCULA DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM ULTRASSOM DE PONTEIRA

Com este tratamento, busca-se criar defeitos superficiais. As amostras de  $TiO_2$  2.AE foram submetidas a tratamento em ultrassom de ponteira. Para isso, foram preparadas 3 soluções diferentes:

- i) 0,1 g de dióxido de titânio amorfo em 125 mL de água Milli-Q;
- ii) 0,1 g de dióxido de titânio anatase em 125 mL de água Milli-Q;
- iii) 0,1 g de dióxido de titânio anatase em solução 0,1 M de  $NaBH_4$ .

Estas amostras foram nomeadas como 2.AE-am, 2.AE-an e 2.AE-an-BH, respectivamente.

Os parâmetros usados foram de pulsos de 2 segundos por um tempo de 30 minutos com uso do banho termostático para manter a solução sob temperatura constante de aproximadamente 25 °C.

Posteriormente, seguiu-se o estudo com a amostra 2.AE-an, que foi submetida a diferentes tempos de tratamento de ultrassom de ponteira. Para as caracterizações, foi utilizada a amostra sem tratamento de ultrassom de ponteira para comparação com as amostras com tratamento, nomeadas conforme Tabela 2.

Tabela 2. Nomenclatura amostras com tratamento de ultrassom.

Amostra	Tratamento ultrassom
TiO <sub>2</sub> – Cal	Sem
TiO <sub>2</sub> – 30	30 minutos
TiO <sub>2</sub> – 90	90 minutos
TiO <sub>2</sub> - 180	180 minutos

#### 4.5 CARACTERIZAÇÕES

Foram empregadas as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção eletrônica no ultravioleta-visível (UV-Vis) e difração de raios X (DRX).

##### 4.5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A MET é uma técnica de análise que permite observar a morfologia, a composição e as características cristalográficas de materiais em uma escala atômica. Utilizando um feixe de elétrons de alta energia, a MET consegue atravessar amostras extremamente finas, produzindo imagens e padrões de difração que revelam detalhes estruturais não visíveis com técnicas ópticas convencionais.

O princípio da MET se baseia na interação de elétrons com o material, em que o feixe incidente é parcialmente transmitido e disperso pela amostra. Os elétrons que atravessam a amostra formam uma imagem de contraste, resultante de variações na densidade e na espessura da amostra, e de sua composição atômica. O instrumento utiliza lentes eletromagnéticas para focar e ampliar a imagem transmitida, permitindo resolução na ordem de 0,1 nanômetros (ou 1 Å), ideal para a análise de estruturas em escala atômica.<sup>29</sup>

O preparo da amostra foi realizado dissolvendo uma pequena quantidade de amostra em álcool isopropílico e com a micropipeta foi depositada gota a gota sob o *grid*, esperando secar antes de depositar a próxima gota. Após foi deixada secar a temperatura ambiente por duas horas.

As análises de MET foram realizadas em um microscópio JEOL JEM 1200 ExII, operando a 80 kV. O preparo das amostras foi realizado adicionando uma pequena quantidade de amostra a um béquer contendo isopropanol, seguido por tratamento em banho ultrassônico por 20 minutos. Em seguida, 20 µL de amostra foram gotejados três vezes sobre uma grade de cobre (SPI *supplies*, 200 mesh) coberta com um filme de carbono (com furos).

#### 4.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A MEV é uma técnica de caracterização usada para obter imagens de alta resolução da superfície de materiais. Diferentemente da MET que observa a estrutura interna, a MEV permite uma análise detalhada da topografia e da morfologia da superfície de amostras sólidas. O instrumento utiliza um feixe de elétrons focado que "varre" a superfície da amostra linha por linha, capturando o sinal dos elétrons secundários ou refratados gerados para formar a imagem.

O princípio da MEV baseia-se na interação entre o feixe de elétrons e a superfície do material. Conforme o feixe incide sobre a amostra, gera-se uma variedade de sinais, incluindo elétrons secundários (que fornecem informações topográficas) e elétrons retroespalhados (que revelam contraste composicional). Os elétrons secundários, responsáveis por imagens de alta resolução, são emitidos pela camada mais superficial do material, possibilitando uma visualização precisa das texturas e irregularidades da superfície.<sup>30</sup>

O preparo da amostra foi realizado dissolvendo uma pequena quantidade de amostra em álcool isopropílico e com a micropipeta foi depositado gota a gota sob o porta-*stub*, esperando secar antes de depositar a próxima gota. Após foi deixado secar a temperatura ambiente por duas horas.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio Zeiss Auriga, operando a 2 kV.

### 4.5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) é uma técnica usada para medir espectros de absorbância e reflectância em função do comprimento de onda em amostras líquidas e sólidas, respectivamente. Essa técnica permite, entre outras aplicações, estimar o valor da energia de *bandgap* ( $E_g$ ) de diferentes materiais. A determinação de  $E_g$  pode ser realizada através da relação entre o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e a energia incidente, descrita pela equação de Tauc (Equação 2):

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 2}$$

Em que  $h\nu$  é a energia da radiação incidente,  $n$  é um parâmetro que caracteriza a natureza da transição entre bandas, podendo assumir os valores  $n = 1/2$  para direta permitida e  $n = 2$  para indireta permitida e  $B$  é uma constante de proporcionalidade.

Para determinar  $E_g$  usando dados obtidos por espectroscopia UV-Vis, constrói-se um gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  em função de  $h\nu$ . A partir da porção linear do gráfico, extrapola-se uma reta que intercepta o eixo x. Essa intersecção fornece a estimativa de  $E_g$ . Segundo a Lei de Lambert-Beer,  $\alpha$  é diretamente proporcional à absorbância. Entretanto, para filmes finos ou materiais semicondutores em pó, usa-se o espectro de reflectância difusa em vez da absorbância, aplicando-se a conversão de Kubelka-Munk (Equação 3):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \propto \frac{\alpha}{s} \quad \text{Equação 3}$$

Em que  $F(R)$  é uma quantidade adimensional derivada da reflectância  $R$  da amostra,  $\alpha$  e  $s$  são, respectivamente, os coeficientes intrínsecos de absorção e espalhamento do material,  $K$  e  $S$  são os coeficientes de absorção e espalhamento segundo Kubelka-Munk. Desconsiderando o efeito de espalhamento (tratando  $S$  e  $s$  como constantes),  $F(R)$  pode ser diretamente associado a  $\alpha$ , facilitando a análise para materiais que apresentam reflectância difusa.<sup>31</sup>

#### 4.5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

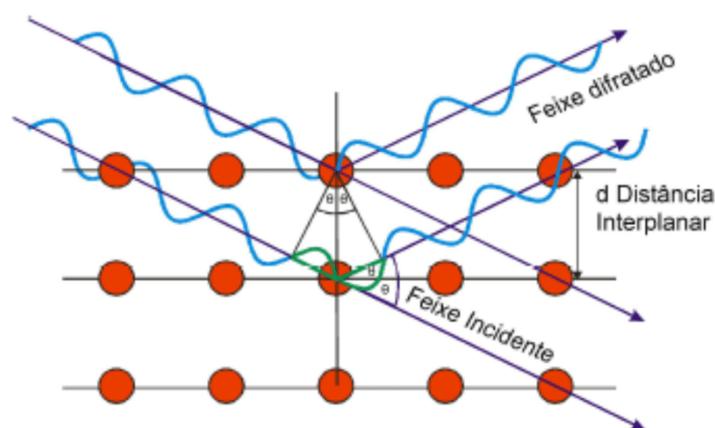
A DRX é uma técnica de análise não destrutiva amplamente utilizada para investigar o arranjo atômico em materiais cristalinos. Por meio dela, é possível obter informações detalhadas sobre o tipo e a orientação da estrutura cristalina, bem como sobre as distâncias entre planos atômicos. O princípio da DRX se baseia na interação de raios X, com comprimento de onda na ordem das distâncias interatômicas (aproximadamente 1 Å), com os planos cristalinos do material.

Quando os raios X incidem sobre a amostra, são difratados pelos planos atômicos, podendo gerar interferências construtivas ou destrutivas, conforme o ângulo de incidência em relação aos planos cristalinos, conforme Figura 6. Essa difração é descrita pela Lei de Bragg, expressa na Equação 4:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{Equação 4}$$

onde  $d$  representa o espaçamento entre os planos cristalinos,  $\sin(\theta)$  é o ângulo de incidência para o qual ocorre interferência construtiva,  $n$  é um número inteiro e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente.<sup>32</sup>

Figura 6. Esquema DRX.



Fonte: <https://www.researchgate.net>.<sup>33</sup>

As estruturas cristalinas das amostras preparadas foram determinadas pela técnica de DRX. Os padrões de difração foram coletados usando um difratômetro (Bruker, avanço D8) com radiação  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) operando a 40 kV e 40 mA. As

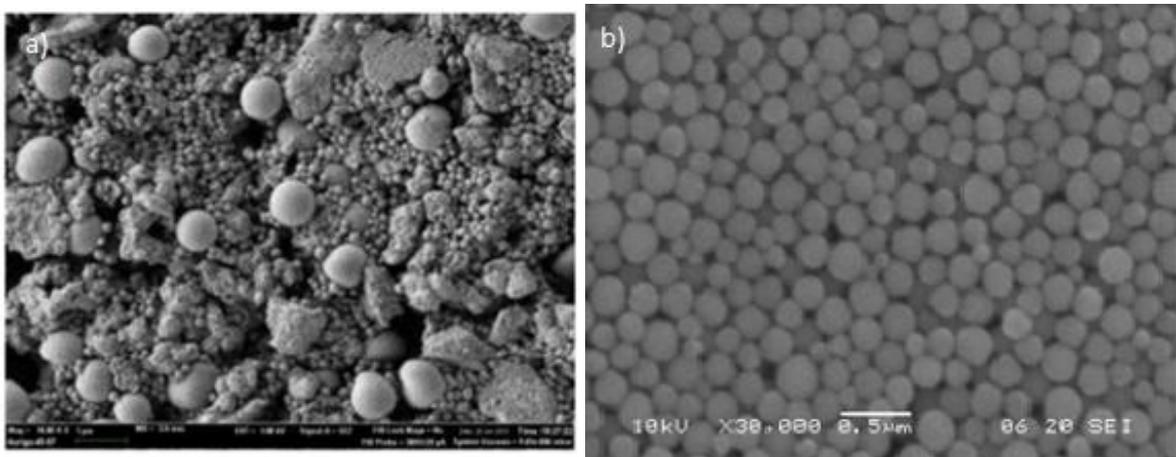
amostras foram indexadas usando o programa *X'pert Highscore Plus* e comparadas com as estruturas da base de dados do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

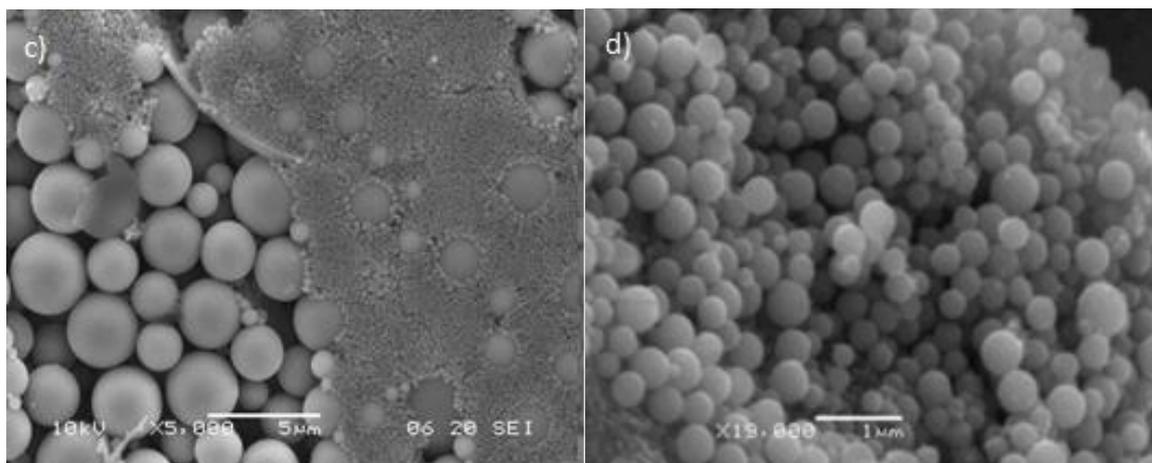
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 EFEITO DA COMPOSIÇÃO REACIONAL NA MORFOLOGIA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

Foi estudado o efeito da composição reacional (quantidades de  $Ti^{4+}$  e álcool) na morfologia do  $TiO_2$  sintetizados através de imagens de MEV (Figuras 7 e 8). De acordo com as imagens na Figura 7, a amostra 1.AE é constituída de nanopartículas com diferentes formatos, sendo que em maiores ampliações é possível visualizar partículas aproximadamente esféricas com uma distribuição de tamanho não uniforme, como por exemplo ca. de  $0,3 \mu m$  e ca.  $3 \mu m$  de diâmetro.

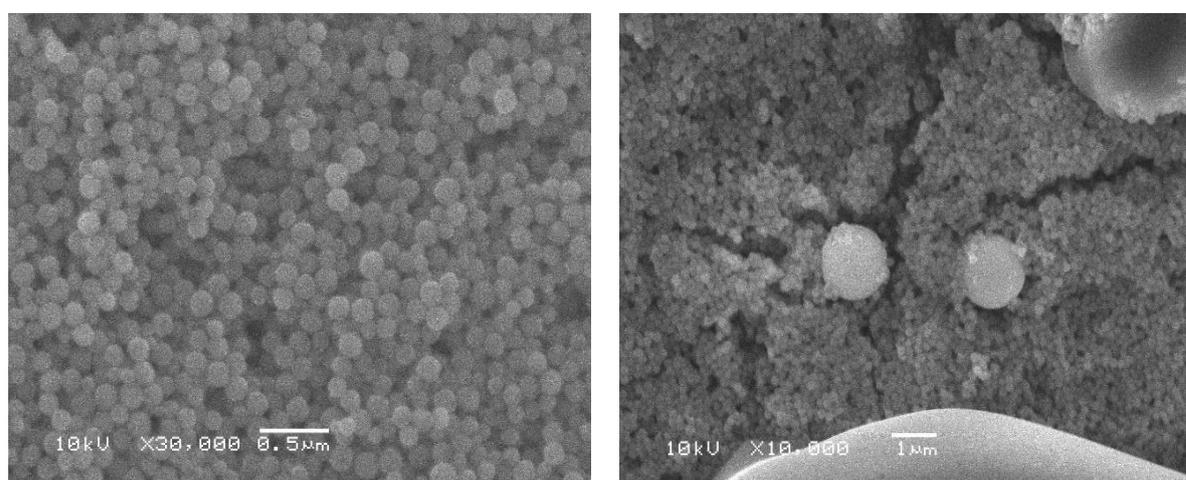
Figura 7. MEV da amostra 1.AE (R=0,5 e C=0,144).





Ao diminuir a concentração de íons Ti, mas mantendo a proporção complexo/álcool etílico da amostra 1.AE, verificamos nas imagens de MEV obtidas para a amostra 2.AE (Figura 8) que houve uma melhora na distribuição de tamanho, passando a predominar diâmetros menores, com ca. 140 nm em partículas esféricas. Esta diferença é bem evidente nas imagens com mesma ampliação (X30.000).

Figura 8. MEV da amostra 2.AE (R=0,5 e C=0,072).



A diminuição da concentração do precursor das nanopartículas reduz o nível de supersaturação, e conseqüentemente diminui a taxa de nucleação e limita eventos de nucleação secundária. Altas concentrações de Ti suprimem a reação de hidrólise do complexo de  $Ti^{4+}$ , aumentando a possibilidade de nucleações secundárias. Com isso, como as partículas foram geradas durante o mesmo evento de nucleação, e como a nucleação é predominante ao processo de crescimento devido à limitação de precursores, resulta na formação de partículas menores e com uma melhor distribuição de tamanho. Adicionalmente, a menor densidade de nanopartículas em

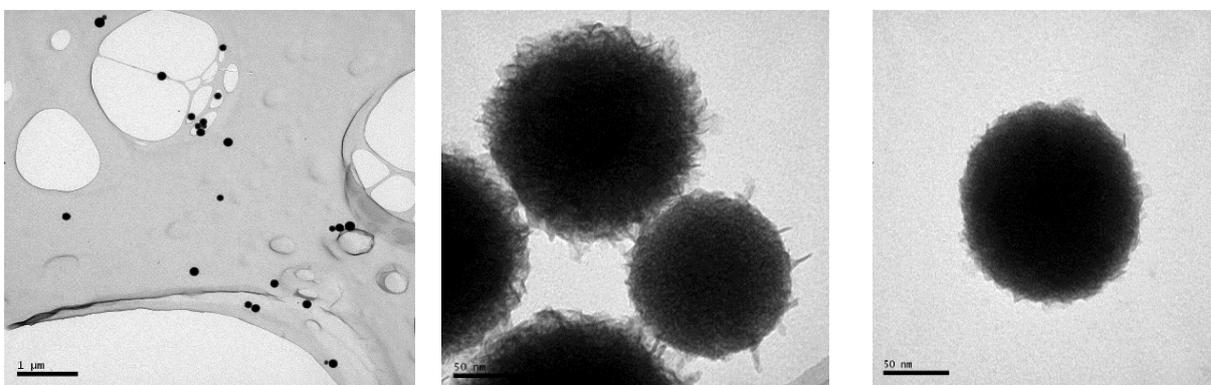
solução diminuiu a frequência de colisões entre partículas, diminuindo a probabilidade de formação de agregados ou coalescência das partículas.

Desta forma, a obtenção de nanoesferas homogêneas e monodispersas depende da utilização de baixas concentrações de Ti. Para uma determinada concentração inicial de precursor de Ti, a adição de álcool etílico diminui a concentração de Ti na solução resultante, conseqüentemente, os monômeros derivados da hidrólise do complexo de  $Ti^{4+}$  tendem a formar partículas menores.

## 5.2 EFEITO DO SOLVENTE NA MORFOLOGIA DO DIÓXIO DE TITÂNIO

Este estudo foi conduzido por meio da alteração do solvente durante a etapa hidrotermal, em que foi utilizado álcool etílico e álcool isopropílico. Utilizando imagens de MET (Figura 9), foi possível plotar histogramas para estimar o diâmetro médio das amostras e o desvio padrão correspondente (Figura 10).

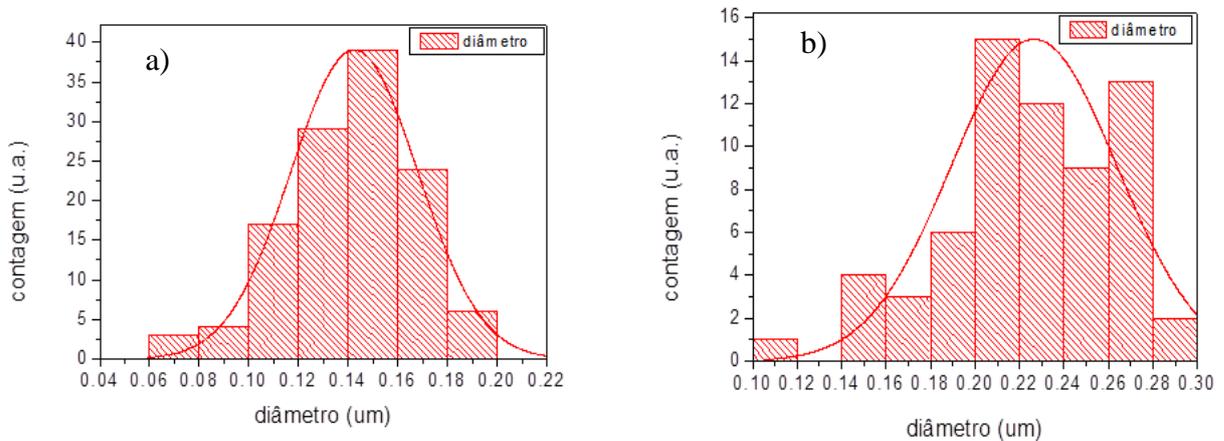
Figura 9. MET das amostras a) b) 2A.AE e c) 2A.ISO.



As imagens apresentadas na Figura 9 mostram uma elevada homogeneidade no formato esférico e diâmetro das partículas. Também sugerem um diâmetro ligeiramente maior para as nanopartículas sintetizadas em álcool isopropílico. Isso foi de fato observado nos histogramas apresentados na Figura 10, sendo  $142 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$  e  $226 \text{ nm} \pm 37 \text{ nm}$  para as amostras 2A.AE e 2A.ISO, respectivamente.

Pelo fato de o álcool etílico ser mais polar que o álcool isopropílico, tem-se uma melhor solubilização do complexo que contém o íon  $Ti^{4+}$  no álcool etílico.

Figura 10. Histogramas da distribuição de diâmetro das nanopartículas esféricas das amostras a) 2A.AE e b) 2A.ISO.

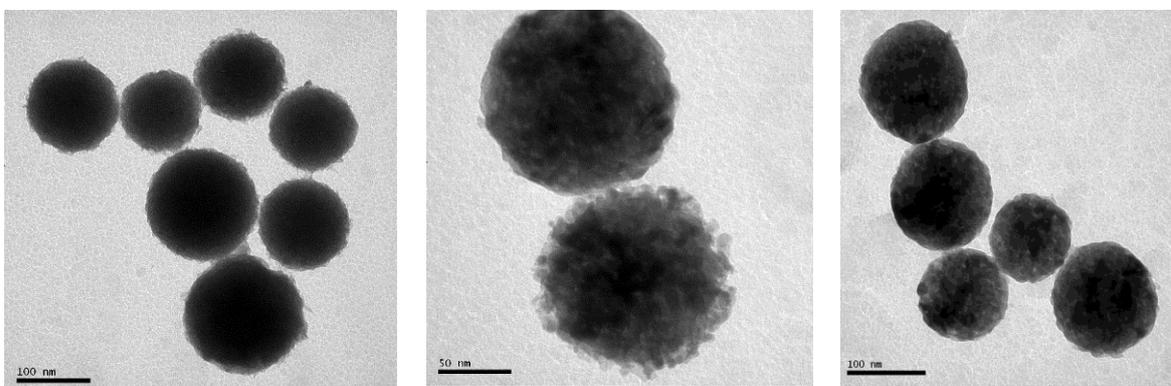


Adicionalmente, de acordo com o histograma da amostra 2A.AE, há uma maior homogeneidade na distribuição de tamanhos para esta amostra. Em virtude disto, esta amostra foi utilizada nos próximos experimentos deste projeto. É importante mencionar que os menores diâmetros contribuem para o aumento da área superficial, responsável pelo destaque de muitas propriedades no ramo da nanotecnologia, incluindo nanocatálise.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA APÓS TRATAMENTO COM ULTRASSOM

Analisando as imagens de MET apresentadas na Figura 10, que foram obtidas após o tratamento com ultrassom, verifica-se que houve alterações na superfície, sugerindo uma maior quantidade de defeitos e área superficial. Estas modificações foram mais evidentes para as amostras que foram previamente convertidas para sua forma anatase.

Figura 11. MET após tratamento com ultrassom das amostras a) 2.AE-am, b) 2.AE-an e c) 2.AE-an-BH.



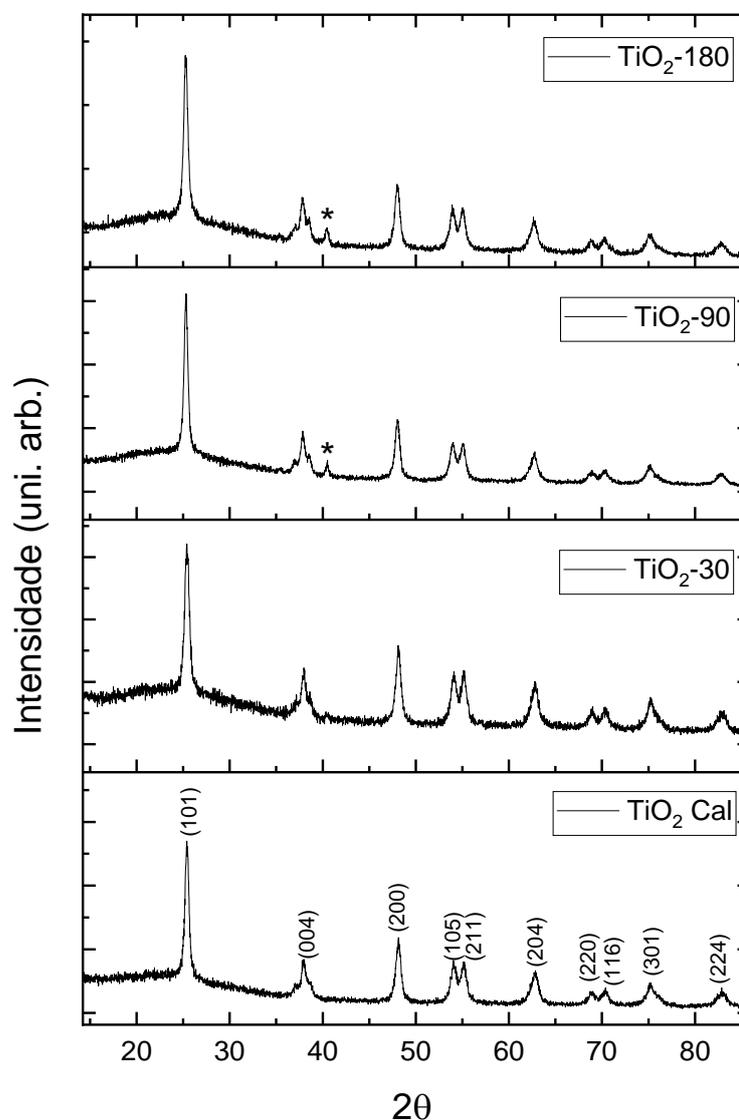
#### 5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A DRX é amplamente utilizada para a caracterização estrutural de materiais cristalinos, sendo essencial no estudo de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Este método permite identificar as fases cristalinas presentes no material e investigar possíveis alterações estruturais, como a produção de defeitos.

Nesse contexto, a DRX exerce papel fundamental na compreensão da relação entre a estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$  e sua eficiência na produção de  $\text{H}_2$ . A modificação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  por meio da geração de defeitos estruturais pode alterar propriedades como a absorção de luz, favorecendo reações catalíticas. Assim, a análise de DRX foi aplicada para confirmar as fases cristalinas do material e avaliar os efeitos das modificações induzidas.

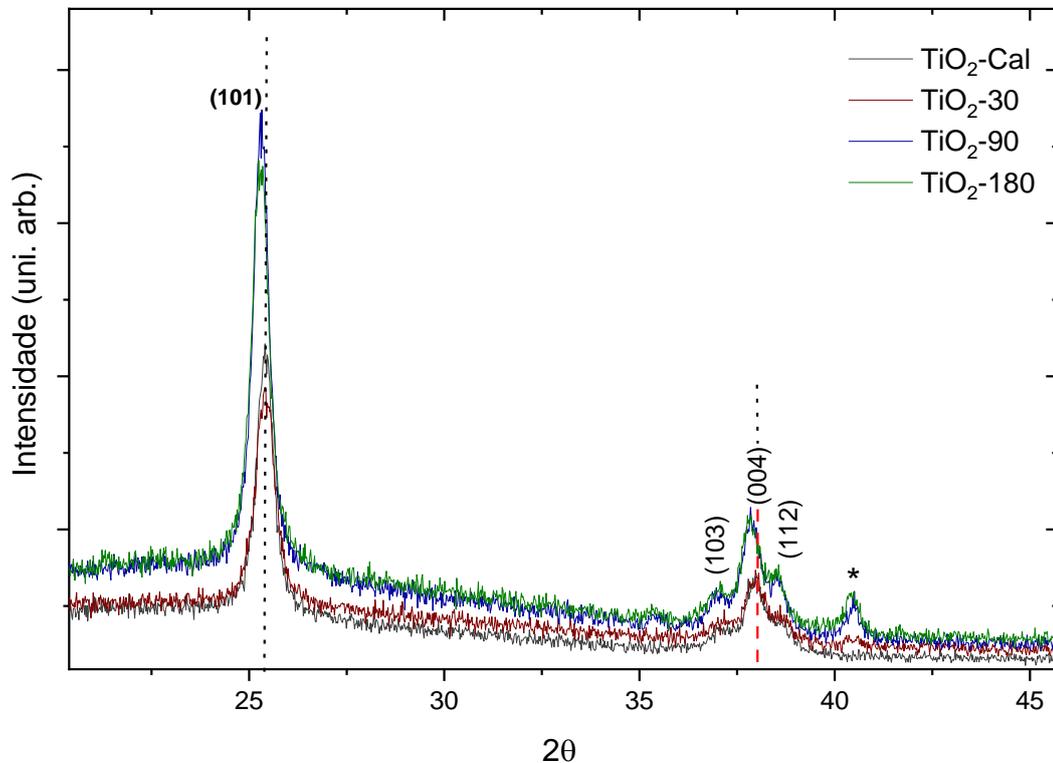
A Figura 12 mostra o difratograma das amostras de  $\text{TiO}_2$  (2.AE-an) sintetizadas com diferentes tempos de tratamento por ultrassom, mostrando a formação da fase anatase (estrutura tetragonal) com os ângulos  $2\theta$  característicos de  $25^\circ$ ,  $28^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $48,05^\circ$ ,  $53,89^\circ$ ,  $62,35^\circ$ ,  $70,12^\circ$  de acordo com a folha cristalográfica (JCPDS #21-1272), que é uma boa indicação da característica cristalina dos cristais das amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas.

Figura 12. Padrão de DRX das amostras de  $\text{TiO}_2$  2.AE-an submetidas a diferentes tempos (30, 90 e 180 min) de tratamento com ultrassom.



A partir dos padrões de DRX ampliados (Figura 13), o pico de difração (101) mostra uma mudança para o valor  $2\theta$  mais baixo. À medida que o tempo ultrassônico aumenta, as amostras mudam em um ângulo baixo em comparação com a amostra de  $\text{TiO}_2$ -30. Isso indica que, de acordo com a equação de Bragg, os parâmetros da rede aumentam, e o resultado pode ser interpretado pela presença de vacâncias de oxigênio.<sup>34</sup> Além disso, observamos um novo pico em  $2\theta = 40,41^\circ$ , denotado como \*, que se torna proeminente à medida que o tempo de tratamento por ultrassom aumenta.

Figura 13. Padrão de DRX das amostras de  $\text{TiO}_2$  2.AE-an submetidas a diferentes tempos (30, 90 e 180 min) de tratamento com ultrassom.



No sistema  $\text{TiO}_2$ , existem nanomateriais de fase mista, como anatase/rutilo, que são heteroestruturas bem conhecidas. No entanto, alguns óxidos de titânio reduzidos, como  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  e  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n=4-10$ ), são geralmente obtidos a partir de anatase por meio da redução de  $\text{TiO}_2$ .<sup>35</sup> Com o aumento do tempo de ultrassom nas amostras, ele induz uma mudança de fase no  $\text{TiO}_2$  devido à redução do  $\text{TiO}_2$  para  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , o que é confirmado pelos novos planos de pico indexados (312) do  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (JCPDS # 74-0819). Esses resultados são consistentes porque muitas propriedades do  $\text{TiO}_2$  são fortemente determinadas por mudanças de fase que podem causar defeitos intrínsecos, como vacância de oxigênio ( $\text{O}_v$ ), e gerar dois elétrons em excesso que se comportariam como um transportador livre. Esses elétrons livres, sendo deslocalizados em vários íons Ti da rede, podem causar a formação de defeitos de superfície e reduzir dois íons de titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ) a íons de titânio ( $\text{Ti}^{3+}$ ).<sup>36</sup> A literatura demonstra que transformações de fase podem ocorrer em  $\text{TiO}_2$  causadas por mudanças de temperatura, uso de laser, mudanças de pressão e até mesmo na presença de um campo elétrico.<sup>37</sup> Rajender e Giri, em 2016, demonstraram que ao

aumentar o tempo de moagem em amostras de  $\text{TiO}_2$ , uma mudança de fase foi induzida para  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , que eles atribuíram à alta pressão e alta temperatura geradas localmente no pó de  $\text{TiO}_2$  ou às altas temperaturas (os chamados pontos quentes) produzidas durante o processo de moagem de bolas,<sup>38</sup> e é evidente que uma transformação de fase neste trabalho está ocorrendo como resultado do aumento do tempo do tratamento por ultrassom nas amostras de  $\text{TiO}_2$ .

Para estimar o tamanho do cristalito, presente no material, foi utilizada a equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 5}$$

onde  $D$  é o tamanho do cristalito,  $K$  é a constante de Scherrer: cujo valor é 0,94,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente cujo valor é 0,15406 nm,  $\beta$  representa a largura média do pico obtida no difratograma (FWHM) do pico e o ângulo  $2\theta$  onde o pico aparece, representando o ângulo de difração. O método de Scherrer se refere ao tamanho de um único cristal dentro de partículas ou grãos onde a largura total média máxima (FWHM) do pico de maior intensidade é considerada. É importante notar que o tamanho do cristalito não é o mesmo que o tamanho do grão. Os grãos são compostos de cristalitos e se combinam para formar partículas.

A partir do FWHM do pico de maior intensidade (101) do  $\text{TiO}_2$ , o tamanho do cristalito foi calculado usando a equação (5). Pode-se observar que o tamanho do cristalito diminui com o aumento do tempo de ultrassom, especialmente a amostra de  $\text{TiO}_2$ -30 que apresentou uma diminuição de 2 nm em comparação à amostra sem tratamento de ultrassom. A Tabela 1 resume os parâmetros para cálculo do tamanho do cristalito ( $D$ ).

Tabela 3. Parâmetros para cálculo do tamanho do cristalito (D).

Amostra	Parâmetros		Posição pico $2\theta$ (°)	FWHM ( $\beta$ )	D (nm)
	K	$\lambda$ (nm)			
TiO <sub>2</sub> - cal	0,94	0,15406	25,41	0,50	17
TiO <sub>2</sub> - 30			25,42	0,60	14
TiO <sub>2</sub> - 90			25,30	0,49	17
TiO <sub>2</sub> - 180			25,28	0,53	16

## 5.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

A Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) é uma técnica óptica amplamente utilizada para investigar as propriedades de absorção de materiais sólidos em estado particulado. Essa técnica é particularmente relevante para o estudo de materiais semicondutores, como o TiO<sub>2</sub>, devido à sua capacidade de fornecer informações sobre a interação do material com a luz e de estimar a largura do *bandgap*. Foi avaliado os efeitos da modificação estrutural do TiO<sub>2</sub>, especialmente na geração de defeitos, sobre suas propriedades ópticas. A largura da banda proibida é um parâmetro crítico em materiais fotocatalíticos, pois influencia diretamente sua capacidade de absorver luz visível ou ultravioleta, determinando, assim, sua eficiência em processos de fotossíntese artificial e produção de H<sub>2</sub>.

Ao analisar o espectro de DRS, é possível calcular o valor de *bandgap* por meio do método de Kubelka-Munk, permitindo correlacionar as alterações ópticas às mudanças estruturais introduzidas. Além disso, mudanças na posição e intensidade de absorção podem indicar a presença de estados intermediários na banda proibida, frequentemente associados a defeitos estruturais ou dopagens.

O conhecimento da estrutura de banda eletrônica de amostras de TiO<sub>2</sub> é útil para entender o comportamento fotocatalítico de amostras sem e com tratamento por ultrassom. O valor de *bandgap* foi determinado pela equação 6. A partir da curva obtida no gráfico F(R) versus energia do fóton ( $h\nu$ ), foi feito um ajuste linear com base na extrapolação de uma reta que tangencia a curva (Figura 14). Assim, o ponto em que a reta intercepta o eixo das abcissas (energia do fóton) indica o valor de *bandgap*.

O *bandgap* para TiO<sub>2</sub>-cal foi de 3,17 eV, enquanto para TiO<sub>2</sub>-30, TiO<sub>2</sub>-90 e TiO<sub>2</sub>-180 foram de 3,23, 3,23 e 3,22 eV, respectivamente. Esses valores estão de acordo

com *bandgap* indireto de TiO<sub>2</sub> (aproximadamente 3,2eV) relatados na literatura (Katal et al., 2020). Os resultados são apresentados na tabela 4.

Figura 14. DRS para as amostras de TiO<sub>2</sub> 2.AE-an submetidas a diferentes tempos (30, 90 e 180 min) de tratamento com ultrassom.

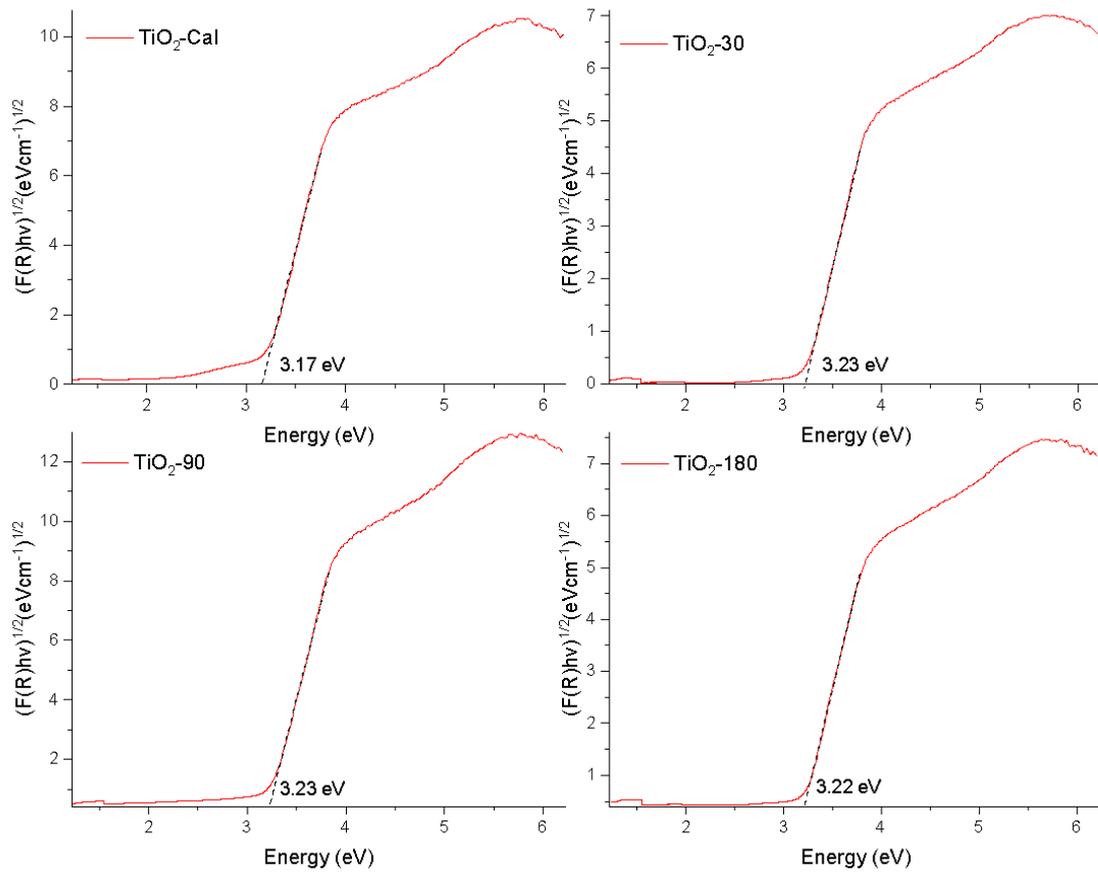
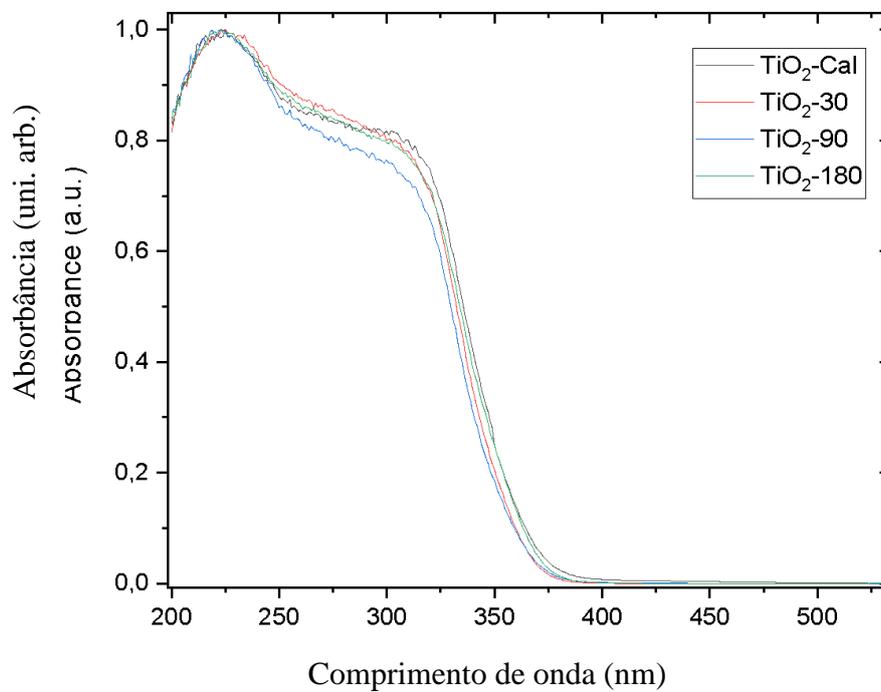


Tabela 4. Valores de lacuna de banda para transições diretas e indiretas obtidas de amostras de TiO<sub>2</sub> 2.AE-an submetidas a diferentes tempos (30, 90 e 180 min) de tratamento com ultrassom.

Amostra	<i>Bandgap (eV)</i>	
	$(F(R)h\nu)^{1/2}(\text{eV}\cdot\text{cm}^{-1})^{1/2}$	$(F(R)h\nu)^2(\text{eV}\cdot\text{cm}^{-1})^2$
TiO <sub>2</sub> – cal	3,17	3,55
TiO <sub>2</sub> – 30	3,23	3,59
TiO <sub>2</sub> – 90	3,23	3,62
TiO <sub>2</sub> – 180	3,22	3,57

As propriedades ópticas dos materiais foram estimadas a partir dos espectros de absorção na região UV-Vis. A Figura 15 mostra os gráficos de densidade óptica obtidos a partir dos espectros de absorção onde uma mudança para o azul é evidente em todas as amostras com tratamento de ultrassom. Este método de tratamento leva a mudanças na cor do pó de TiO<sub>2</sub>, o que altera suas propriedades ópticas. Durante o processo de redução, os elétrons capturados no centro do Ti<sup>4+</sup> formaram íons Ti<sup>3+</sup> introduzindo vacâncias de oxigênio, o que pode ser uma das causas da mudança de cor nas amostras.<sup>39</sup> Alguns autores associam a mudança para o azul com uma distribuição de nanopartículas de anatase em diferentes tamanhos, a diminuição do tamanho das partículas ou com efeitos de tamanho quântico também conhecidos como efeito de confinamento quântico,<sup>34</sup> que podem ocorrer no momento do crescimento das nanopartículas. Como pode ser visto na Tabela 4, as lacunas de banda resultantes não apresentaram mudanças significativas e foram de 3,2 eV. Esses resultados podem indicar que a mudança para o azul não foi devido a mudanças na lacuna de banda indireta.

Figura 15. Espectros UV-Vis para as amostras de  $\text{TiO}_2$  com tratamento de ultrassom em diferentes tempos.



## 6. IMPACTOS ECONÔMICOS E AMBIENTAIS

O desenvolvimento de tecnologias baseadas em fotocatalisadores avançados, como o dopado ou com defeitos estruturais, pode contribuir para a redução dos custos associados à produção de H<sub>2</sub> verde. Atualmente, o alto custo energético dos processos convencionais, como a eletrólise alimentada por energias renováveis, é um dos principais entraves para a competitividade econômica do H<sub>2</sub> em comparação com combustíveis fósseis. A utilização de semicondutores como o TiO<sub>2</sub> permite o aproveitamento direto da energia solar, uma fonte abundante e gratuita, reduzindo significativamente os gastos operacionais.

A implementação de processos fotocatalíticos apresenta benefícios ambientais significativos. Primeiramente, a substituição de combustíveis fósseis por H<sub>2</sub> como fonte de energia reduz drasticamente as emissões de gases de efeito estufa, contribuindo diretamente para mitigar as mudanças climáticas. Além disso, o TiO<sub>2</sub> é um material abundante, atóxico e amplamente reciclável, o que reduz o impacto ambiental relacionado à extração e descarte de materiais.

## 7. IMPACTO NA CADEIA TECNOLÓGICA

O desenvolvimento de tecnologias baseadas em nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  modificadas para a produção de  $\text{H}_2$  verde tem implicações significativas ao longo da cadeia tecnológica, abrangendo desde a pesquisa fundamental até a aplicação em escala industrial.

A introdução de técnicas avançadas, como dopagem controlada e geração de defeitos estruturais no  $\text{TiO}_2$ , impulsiona a pesquisa em nanociência e materiais semicondutores. Esses avanços ampliam o conhecimento sobre propriedades ópticas e eletrônicas de materiais nanoestruturados, criando uma base para a inovação em outras áreas, como sensores, células solares e armazenamento de energia. Além disso, a demanda por maior eficiência catalítica e estabilidade operacional estimula o desenvolvimento de métodos de síntese mais precisos e sustentáveis, como rotas químicas verdes e técnicas baseadas em biomateriais.

## 8. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigado o impacto da modificação estrutural de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na forma anatase com potencial de aplicação na produção de  $\text{H}_2$  por meio de processos fotocatalíticos. A geração de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio, mostrou-se uma estratégia eficaz para alterar as propriedades ópticas e eletrônicas do material, permitindo maior aproveitamento do espectro solar visível e potencialmente reduzindo a taxa de recombinação de pares elétron-buraco no processo de fotólise da água.

Os resultados obtidos reforçam que o  $\text{TiO}_2$  modificado apresenta potencial significativo para superar as limitações associadas ao uso de semicondutores tradicionais na fotólise da água, especialmente no contexto da produção de  $\text{H}_2$  verde. A capacidade de manipular propriedades estruturais e eletrônicas do material demonstrou ser essencial para ampliar sua eficiência, abrindo caminho para avanços em tecnologias de energia limpa.

Além disso, a análise detalhada por técnicas como Difração de Raios-X, espectroscopia no ultravioleta-visível, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura confirmaram a influência e modificações estruturais. Esses resultados corroboram a importância de combinar abordagens experimentais e teóricas no desenvolvimento de materiais avançados para aplicações energéticas.

No entanto, desafios permanecem para a implementação prática dessa tecnologia em escala industrial, como a necessidade de otimizar métodos de síntese, garantir a estabilidade do material em condições reais de operação e reduzir os custos associados a produção. Nesse sentido, futuros trabalhos podem explorar novas combinações de dopantes, técnicas de fabricação mais sustentáveis e a integração de  $\text{TiO}_2$  com outros materiais híbridos para melhorar ainda mais o desempenho fotocatalítico.

Conclui-se que a modificação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  representa uma estratégia promissora e viável para aumentar a eficiência na produção de  $\text{H}_2$ , contribuindo para o avanço de tecnologias de energia limpa e sustentável atualmente. O desenvolvimento contínuo nessa área tem potencial para desempenhar um papel crucial na transição energética global, promovendo soluções inovadoras,

ambientalmente responsáveis e viáveis economicamente para os desafios energéticos contemporâneos.

## REFERÊNCIAS

1. PAWAR, Tushar Janardan.; LÓPEZ, David Contreras.; ROMERO, José Luis Olivares.; MONTESINOS, Javier Vallejo. **Surface modification of titanium dioxide.** *Journal of Materials Science*. 58. 6887–6930. 2023.
2. <https://www.ecodebate.com.br/2024/04/08/principal-indicador-da-crise-climatica-concentracao-de-co2-bate-recorde-em-marco-de-2024/>, acessada em dezembro de 2024.
3. ACORDO DE PARIS. United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). *Paris Agreement*. 2015. Disponível em: <https://unfccc.int>. Acesso em: dezembro de 2024.
4. IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change. Sixth Assessment Report (AR6)*. Geneva: IPCC. 2021. Disponível em: <https://www.ipcc.ch>. Acesso em: dezembro de 2024.
5. ABDIN, Z. **Hydrogen as an energy vector.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 120. 109620. 2020
6. NAVARRO, R. M.; ALVAREZ-GALVAN, M. C.; MANO, J. A. V.; AL-ZAHRANI, S. M.; FIERRO, J. L. G. **A framework for visible-light water splitting,** *Energy Environ. Sci.* 3, 1865. 2010.
7. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** *Nature*, 238(5358), 37-38. 1972.
8. CHEN, X.; MAO, S. S. **Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications.** *Chemical Reviews*, 107(7), 2891-2959. 2007.
9. KUDO, A.; MISEKI, Y. **Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting.** *Chemical Society Reviews*, 38(1), 253-278. 2009.

10. ASAHI, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T.; AOKI, K.; TAGA, Y. **Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides**. *Science*, 293(5528), 269-271. 2001.
11. MARQUES, Fabielle C.; STUMBO, Alexandre M.; CANELA, Maria C. **Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água**. *Quim. Nova*, Vol. 40, No. 5, 561-571, 2017.
12. LIN, Chin-Jung.; LU, Yen-Tien.; HSIEH, Chang-Hsun.; CHIEN, Shu-Hua Chien. **Surface modification of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for efficient photoelectrocatalytic water splitting**. *Appl. Phys.* 94, 113102. 2009.
13. National Nanotechnology Initiative (**NNI - EUA**). Acessado em dezembro de 2024. Disponível em [www.nano.gov](http://www.nano.gov)
14. BAYDA, S. **The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical-physical applications to nanomedicine**. *Molecules*, v. 25, n. 1, p. 112. 2019.
15. COHEN, M. L. **Nanotubes, nanoscience, and nanotechnology**. *Materials Science and Engineering: C*, v. 15, n. 1-2, p. 1-11, 2001.
16. HUTCHISON, J. E. **The road to sustainable nanotechnology: challenges, progress and opportunities**. A CS Sustainable Chemistry & Engineering. 2016.
17. TALEBIAN, S. **Facts and Figures on Materials Science and Nanotechnology Progress and Investment**. *ACS Nano*, v. 15, n. 10, p. 15940–15952. 2021.
18. CHEN, X.; MAO, S. S. **Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications**. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2017.

19. ALIVISATOS, A. P. **Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals.** *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 31, p. 13226-13239. 1996.
20. WEN, B.; LIU, C.; LIU, Y. **Solvothermal synthesis of ultralong single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanowires.** *New Journal of Chemistry*. 29, 969. 2005.
21. WANG, S.; DING, Y.; XU, S.; ZHANG, Y.; LI, G., HU, L.; DAI, S.; **Chem. Eur. J. TiO<sub>2</sub> Nanospheres: A Facile Size-Tunable Synthesis and Effective Light-Harvesting Layer for Dye-Sensitized Solar Cells.** *Chemistry - A European Journal*. 20, 4916 – 4920. 2014.
22. ZHANG, Q.; GAO, L. **Langmuir. Preparation of Oxide Nanocrystals with Tunable Morphologies by the Moderate Hydrothermal Method: Insights from Rutile TiO<sub>2</sub>.** *American Chemical Society*. 19, 967-971. 2003.
23. [https://www.researchgate.net/figure/Figura-7-Estruturas-cristalinas-do-dioxido-de-titanio\\_fig7\\_319621497](https://www.researchgate.net/figure/Figura-7-Estruturas-cristalinas-do-dioxido-de-titanio_fig7_319621497), acessada em dezembro de 2024.
24. MOHAMMADI, Tecush.; SHARIFI, Somayeh.; GHAYEB, Yousef.; SHARIFI, Taybeh.; MOMENI, Mohamed Mohsen. **Photoelectrochemical Water Splitting and H<sub>2</sub> Generation Enhancement Using an Effective Surface Modification of W-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes (WT) with Co-Deposition of Transition Metal Ions.** *Sustainability*. 14(20), 13251. 2022.
25. GAO, Minmin.; ZHU, Liangliang.; ONG, Wei Li.; WANG, Jing.; HO, Ghim Wei. **Structural design of TiO<sub>2</sub>-based photocatalyst for H<sub>2</sub> production and degradation applications.** *Catalysis Science & Technology*, 10, 4703-4726. 2015.
26. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 37-38. 1972.

27. ASAHI, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T.; AOKI, K.; TAGA, Y. **Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides.** *Science*, v. 293, n. 5528, p. 269-271. 2001.
28. LIU, G.; YU, J.; WANG, W. **Defect engineering in TiO<sub>2</sub> for photocatalytic applications.** *Chemical Reviews*, 120(5), 2837-2876. 2020.
29. REIMER, L.; KOHL, H. **Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation.** Springer. 2008.
30. GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMNA, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis.** Springer. 2003.
31. LANDI, S. **Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements.** *Solid State Communications*, v. 341, n., p. 1–. 2022
32. BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. **X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications.** *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 45, n. 4, p. 289–299. 2015
33. [https://www.researchgate.net/figure/Figura-8-Esquema-ilustrativo-do-fenomeno-de-difracao-de-raios-X-A-estrutura-cristalina\\_fig2\\_333546697](https://www.researchgate.net/figure/Figura-8-Esquema-ilustrativo-do-fenomeno-de-difracao-de-raios-X-A-estrutura-cristalina_fig2_333546697), acessada em: dezembro de 2024.
34. BI, Xiang.; DU, Gaohui.; KALAM, Abul.; SUN, Dongfeng.; YU, Yuan.; SU, Qingmei.; XU, Bingshe.; AL-SEHEMI, Abdullah G. **Tuning oxygen vacancy content in TiO<sub>2</sub> nanoparticles to enhance the photocatalytic performance.** *Chemical Engineering Science*. Volume 234, 116440. 2021.
35. MIN, Shixiong.; HOU, Jianhua.; LEI, Yonggang.; MA, Xiaohua.; LU, Gongxuan. **Facile one-step hydrothermal synthesis toward strongly coupled**

**TiO<sub>2</sub>/graphene quantum dots photocatalysts for efficient hydrogen Evolution.**

*Applied Surface Science*. Volume 396, Pages 1375-1382. 2017.

36. THASIRISAP, Eakkasit.; VITTAYAKORN, Naratip.; SEEHARAJ, Panpailin.

**Surface modification of TiO<sub>2</sub> particles with the sono-assisted exfoliation**

**method. Ultrasonics Sonochemistry**. Volume 39, Pages 733-740. 2017.

37. BARIMAH, E. Kumi.; JONES, R. Penhale.; SALIMINIAN, A.; UPADHYAYA, H.;

HASNATH, A.; JOSE, G. **Phase evolution, morphological, optical and electrical**

**properties of femtosecond pulsed laser deposited TiO<sub>2</sub> thin films.** *Scientific*

*Reports*. 10:10144. 2020.

38. RAJENDER, Gone.;GIRI, P.K. **Strain induced phase formation,**

**microstructural evolution and bandgap narrowing in strained TiO<sub>2</sub> nanocrystals**

**grown by ball milling.** *Journal of Alloys and Compounds*. Volume 676, Pages 591-

600. 2016.

39. ZHAO, Beikai.; HUANG, Peng.; ZHANG, Libo.; LI, Suzhi.; ZHANG, Ze.; YU, Qian.

**Temperature Effect on Stacking Fault Energy and Deformation Mechanisms in**

**Titanium and Titanium-aluminium Alloy.** *Scientific Reports*. 10:3086. 2020.