



INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS PRATA NA MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOTUBOS DE TITANATO

Lara H. S. Alves¹; Maria C. S. Cunha²; Emanuel C. Lima³.

¹ Instituto Federal do Maranhão;

² Instituto Federal do Maranhão;

³ Instituto Federal do Maranhão;

larahelida456@gmail.com

Palavras-Chave: Nanotecnologia, semicondutor, síntese hidrotérmica.

Introdução

O rápido desenvolvimento industrial e o contínuo crescimento populacional têm intensificado a contaminação de ecossistemas aquáticos por poluentes orgânicos recalcitrantes, além de promover a proliferação de microrganismos patogênicos multirresistentes. Para mitigar esses impactos, a nanotecnologia tem se consolidado como uma ciência transversal promissora, fornecendo soluções inovadoras que abrangem desde aplicações biomédicas até o tratamento avançado de efluentes (Matteucci *et al.*, 2018; Nehoff *et al.*, 2014). Dentre os processos nanotecnológicos voltados à remediação ambiental, a fotocatalise heterogênea baseada em semicondutores destaca-se por sua capacidade de degradar compostos orgânicos complexos e inativar bactérias de forma sustentável (Lima *et al.*, 2026b).

Nesse contexto, o dióxido de titânio (TiO₂), particularmente em sua fase cristalina anatase, destaca-se como o semicondutor mais investigado na literatura científica, devido à sua elevada estabilidade química e térmica, baixa fotocorrosão e toxicidade e viabilidade econômica (Barrocas *et al.*, 2016; Zeng *et al.*, 2018; Pillai *et al.*, 2008). No entanto, a aplicação do TiO₂ convencional em larga escala é dificultada por duas limitações intrínsecas: o seu amplo *band gap* (energia de banda proibida de aproximadamente 3,2 eV), que restringe sua ativação quase exclusivamente à radiação ultravioleta (UV), limitando o aproveitamento da energia solar, e a rápida taxa de recombinação dos pares elétron-buraco (e^-/h^+) fotoexcitados, o que reduz substancialmente o rendimento quântico das reações (Zeng *et al.*, 2018; Viet *et al.*, 2018).

Para superar tais limitações, o controle morfológico do semicondutor tem sido uma estratégia amplamente adotada. Nesse contexto, a conversão do TiO₂ em nanoestruturas unidimensionais (1D), como os nanotubos de titanato (NTTis), tem demonstrado desempenho



superior. A síntese dessas nanoestruturas por meio do método hidrotérmico alcalino gera uma morfologia tubular oca que proporciona uma área superficial significativamente ampliada e um caminho de difusão mais eficiente para os portadores de carga (Rocha *et al.*, 2024; Lima *et al.*, 2026a). Ademais, o processo hidrotérmico, seguido de lavagem ácida para neutralização, resulta em nanotubos de titanato (Na/H-NTTis) com elevada capacidade de troca iônica, tornando-os suportes altamente reativos para a ancoragem de agentes modificadores (Barrocas *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2018).

A modificação da superfície dos NTTis com metais nobres, notadamente a prata (Ag), tem se consolidado como uma das abordagens mais eficientes para aprimorar o desempenho do nanomaterial. A incorporação de íons de prata (Ag^+) confere aos nanotubos de titanato de prata (Ag-NTTis) a capacidade de atuar como "armadilhas de elétrons" (*electron traps*), retardando eficientemente a recombinação de cargas (Lima *et al.*, 2026b). Somado a isso, o Efeito de Ressonância Plasmônica de Superfície (ERPS), induzido pela presença da prata, estende a absorção óptica do nanomaterial na região do UV para o espectro de luz visível (Viet *et al.*, 2018).

Apesar dos benefícios dessa dopagem, a literatura evidencia que as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos Ag-NTTis são fortemente dependentes da quantidade do metal incorporado. Concentrações inadequadas podem levar à saturação da superfície tubular, fazendo com que o excesso de prata atue como centro de recombinação, suprimindo a eficiência do material (Siwawongkasem *et al.*, 2019). Dessa forma, a investigação sistemática da síntese e modificação desses nanotubos empregando diferentes proporções de íons prata torna-se fundamental para a compreensão estrutural do material, visando o desenvolvimento de fotocatalisadores otimizados.

Material e Métodos

Delineamento do Estudo

A presente pesquisa classifica-se como um estudo de natureza aplicada, com abordagem quantitativa e caráter estritamente experimental. Do ponto de vista dos procedimentos técnicos, trata-se de uma pesquisa laboratorial, cujo delineamento está estruturado em três etapas principais: (I) síntese da matriz semicondutora, (II) modificação da superfície via troca iônica com diferentes percentuais de dopagem (variável independente) e



(III) caracterização estrutural, morfológica e óptica dos nanocompósitos obtidos (variáveis dependentes).

Síntese dos nanotubos de titanato

O experimento foi realizado utilizando 1,2 g de dióxido de titânio (TiO_2 anatase, com pureza de 99%) e 52 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH , com pureza de 97 %) a 10 mol L^{-1} , como descrito por Barrocas *et al.* (2016). A mistura foi agitada magneticamente em um reator de teflon durante 60 min e inserida em um reator de aço inoxidável. Em seguida, permaneceu na estufa à 140°C por 72 h.

Ao final do processo, o sólido obtido Na-NTTis, foi lavado com água destilada e uma solução de ácido clorídrico (HCl P.A., 37%) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ até atingir pH 7,0. Posteriormente, o material foi seco na estufa a 70°C por 12 h (Lima *et al.*, 2025).

Reação de troca iônica e caracterização dos Ag-NTTis

Os Ag-NTTis foram preparados com diferentes percentuais de prata (1%, 5% e 10% m/m), em relação a massa dos Na-NTTis. Nesse sentido, os Na-NTTis foram dispersos em 100 mL de solução aquosa, sendo posteriormente adicionadas quantidades apropriadas de nitrato de prata (AgNO_3) para obter os diferentes teores de prata estabelecidos (Lima *et al.*, 2026b).

As suspensões foram mantidas em agitação por 24 h no escuro (para evitar a redução fotoquímica). Após esse tempo, as nanoestruturas foram lavadas várias vezes com água destilada, e centrifugadas (5000 rpm) para remover os íons solúveis residuais dos precursores (Na^+ , NO_3^- , OH^- , Ag^+) (Freitas *et al.* 2021; Sales *et al.*, 2020). Em seguida as amostras foram secas em uma estufa a temperatura de 70°C por 12 h para a obtenção do catalisador Ag-NTTis nas proporções (1%, 5% e 10%), que foram posteriormente caracterizados pelas técnicas DRX, FTIR e DRS.

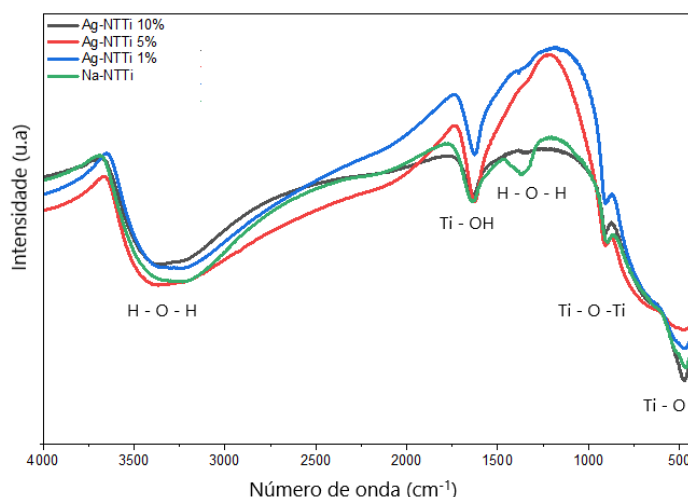
Resultados e Discussão

O difratograma Na-NTTi apresenta picos característicos $2\theta = 10^\circ, 24,4^\circ, 28,4^\circ, 48,4^\circ$ e $61,8^\circ$, que se relacionam à fase monoclinica ($P121/m1$) do tri-titanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Após o processo de troca iônica com íons prata, observa-se uma redução de intensidade em todos os picos, com substancial redução nos picos em 10° (200) relacionados a distância interlamelar e no pico $24,4^\circ$ (110) (Lima *et al.*, 2025). Essa observação pode estar relacionada a maior

exposição do plano (200) que sofre deformação com a entrada do íon Ag^+ entre as paredes interlamelares do nanotubos de titanato (Barrocas *et al.*, 2016).

Os Na-NTTi apresentados na Figura 1, as bandas próximas a 3400 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} estão de acordo com a vibração de alongamento e flexão do modo H – O – H das moléculas de água respectivamente. As bandas na região entre $400 - 1000\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas as vibrações Ti – O e Ti – O – Ti (Rocha *et al.* 2024). A banda próxima a 1350 cm^{-1} está relacionada a vibração Ti – OH. Após o processo de troca iônica Ag-NTTi (1, 5 e 10%) observa-se que as bandas em 3400 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} apresentam um comportamento irregular. Em pequenas quantidades de prata (1 e 5%) ocorre favorecimento da absorção de água, no entanto em concentração maior de prata (10%) ocorre uma redução da quantidade de água, possivelmente devido a reorganização estrutural dos sítios na superfície do Ag-NTTi (10%) (Lima *et al.* 2026).

Figura 1 - Espectro de FTIR dos Na-NTTi e Ag-NTTi (1%, 5% e 10%).

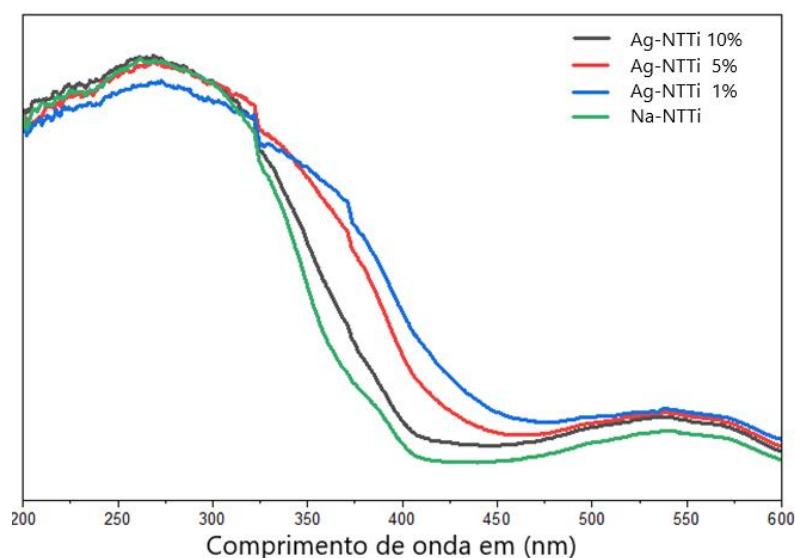


Fonte: próprio autor.

A Figura 2 apresenta os espectros de reflectância difusa (DRS) dos Na-NTTi e dos Ag-NTTi (1, 5 e 10%). Observa-se os Na-NTTi apresentam elevada absorção na região do ultravioleta ($379,6\text{ nm}$), característica dos nanotubos de titanato, relacionados às transições eletrônicas entre a banda de valência (BV), composta predominantemente pelos orbitais O 2p, e a banda de condução (BC), formada pelos orbitais Ti 3d (Barroca *et al.*, 2016). Com a inserção da prata no Ag-NTTi (1, 5 e 10%), observa-se um deslocamento da banda de absorção para

regiões próximo ao visível em, 424,5, 475,8 e 509,2 nm, respectivamente. Dessa forma o aumento do percentual de prata altera as propriedades ópticas dos nanotubos de titanato, ampliando sua capacidade de absorção na região do visível (Lima et al., 2026; Sales et al., 2020).

Figura 2- Gráfico dos espectros DRS para Na-NTTi e Ag-NTTi (1%, 5% e 10%).



Fonte: próprio autor.

Conclusões

Os nanotubos de titanato foram obtidos com sucesso por meio de síntese hidrotérmica seguida de do processo de troca iônica mantendo a estrutura tubular e de alta área superficial dos materiais. A difração de raios X (DRX) após o processo de troca iônica com a prata (Ag-NTTi) promoveu alterações significativas na estrutura cristalina dos nanotubos, em especial no plano (200) indicando que o processo de funcionalização com a prata foi observado. Os espectros de FTIR, evidenciando a manutenção dos grupos funcionais característicos dos Na-NTTi, com alterações na intensidade de algumas bandas atribuídas aos grupos hidroxila superficiais e às ligações Ti – OH e Ti–O–Ti, sugerindo modificações no ambiente químico superficial decorrentes da troca iônica com a prata. A análise de DRS revelou modificações nas propriedades ópticas após a incorporação de prata, com deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda e aumento da absorção na região do visível, indicando redução da energia de *band gap*. Os resultados demonstram que o processo de troca iônica com



prata modifica as propriedades superficiais e ópticas dos nanotubos sem alterar sua estrutura cristalina, tornando os Ag-NTTi. Nesse sentido o estudo apresenta um material promissor para aplicações em atividade antimicrobiana e fotocatalítica.

Agradecimentos

Agradecemos ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – Campus Bacabal e a Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA).

Referências

- BARROCAS, B. *et al.* Titanate nanotubes sensitized with silver nanoparticles: Synthesis, characterization and in-situ pollutants photodegradation. **Applied Surface Science**, v. 385, p. 18-27, 1 nov. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.080>.
- FREITAS, T. S. *et al.* Synthesis of Cu-TiNT, characterization, and antibacterial properties evaluation. **Materials Today Chemistry**, v. 21, p. 100539, ago. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100539>.
- HUANG, J. *et al.* Efficient silver modification of TiO₂ nanotubes with enhanced photocatalytic activity. **Solid State Sciences**, v. 80, p. 116-122, jun. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.03.011>.
- LIMA, E. C. *et al.* Nanotubos de titanato: uma revisão sobre a síntese, estrutura e potencial uso na remediação do fármaco hidroxicloroquina. **Revista Científica Igapó**, v. 15, n. 1, p. 1-18, 15 jan. 2026a.
- LIMA, E. C. *et al.* Optimization of photocatalytic parameters for the photodegradation of hydroxychloroquine sulfate using the Ag/Cu-TNT nanocomposite. **Journal of Water Process Engineering**, v. 71, p. 107205, mar. 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.107205>.
- LIMA, E. C. *et al.* Use of Ag-TNT catalyst in antibacterial activity and optimization of photocatalytic conditions for tetracycline hydrochloride degradation. **Chemical Engineering Science**, v. 323, p. 123191, 15 mar. 2026b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2025.123191>.
- MATTEUCCI, F. *et al.* Deployment and exploitation of nanotechnology: nanomaterials and nanomedicine. **AIP Conference Proceedings**, v. 1990, n. 1, 20 jul. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5047755>.
- NEHOFF, H. *et al.* Nanomedicine for drug targeting: strategies beyond the enhanced permeability and retention effect. **International Journal of Nanomedicine**, v. 9, n. 1, p. 2539-2555, 22 maio 2014. DOI: <https://doi.org/10.2147/IJN.S47129>.
- PILLAI, S. *et al.* Improved High-Temperature Stability and Sun-Light-Driven Photocatalytic Activity of Sulfur-Doped Anatase TiO₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 20, p. 7644-7652, 24 abr. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0774847>.
- ROCHA, J. M. *et al.* Titanate nanotubes from titanium dioxide powder with polymorphic mixture for rhodamine B degradation. **Optical Materials**, v. 149, p. 114998, mar. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.114998>.
- SALES, D. A.; MARQUES, T. M. F.; GHOSH, A. *et al.* Synthesis of silver-cerium titanate nanotubes and their surface properties and antibacterial applications. **Materials Science & Engineering C**, v. 115, p. 111051, out. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111051>.
- SIWAWONGKASEM, K. *et al.* The Effect of Ag nanoparticles on electrochemical properties of Titanate



nanotubes electrode materials. **Materials Today: Proceedings**, v. 17, p. 1293-1301, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.023>.

VIET, P. V. *et al.* Silver nanoparticle loaded TiO₂ nanotubes with high photocatalytic and antibacterial activity synthesized by photoreduction method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 352, p. 106-112, 1 fev. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.10.051>.

ZENG, Q. *et al.* Enhanced photocatalytic performance of Ag@TiO₂ for the gaseous acetaldehyde photodegradation under fluorescent lamp. **Chemical Engineering Journal**, v. 341, p. 83-92, 1 jun. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.015>.