

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 27/06/2025.

Universidade Estadual Paulista
Instituto de Química de Araraquara

Chrystopher Allan Miranda Pereira

MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE FOTOCATALISADORES À BASE DE
NANOFOLHAS DE TITANATO: EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO RÁPIDA DE
CORANTES E PODER DE ADSORÇÃO

Araraquara

2023

CHRYSTOPHER ALLAN MIRANDA PEREIRA

MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE FOTOCATALISADORES À BASE DE
NANOFOLHAS DE TITANATO: EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO RÁPIDA DE
CORANTES E PODER DE ADSORÇÃO

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita filho”, Instituto de Química de Araraquara, como exigência parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

Co-orientador: Dr. Elias de Souza Monteiro Filho

Araraquara

2023

P436m

Pereira, Chrystopher Allan Miranda

Modificação estrutural de fotocatalisadores à base de Nanofolhas de titanato : eficiência de degradação rápida de Corantes e poder de adsorção / Chrystopher Allan Miranda Pereira. -- Araraquara, 2023
126 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Leinig Antonio Perazolli

Coorientador: Elias de Souza Monteiro Filho

1. Fotocatálise. 2. Adsorção. 3. Titanato. 4. Semicondutores. 5. Heteroestruturas. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Modificação estrutural de fotocatalisadores à base de nanofolhas de titanato: eficiência de degradação rápida de corantes e poder de adsorção"

AUTOR: CHRYSTOPHER ALLAN MIRANDA PEREIRA

ORIENTADOR: LEINIG ANTONIO PERAZOLLI

COORIENTADOR: ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 LEINIG ANTONIO PERAZOLLI
Data: 27/06/2023 09:59:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. LEINIG ANTONIO PERAZOLLI (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. LEANDRO MARTINS (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química do Campus de Araraquara da Unesp

Prof. Dr. RAFAEL APARECIDO CIOLA AMORESÍ (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Federal do ABC - UFABC - Santo André

Profa. Dra. SANDRA REGINA LONGHIN (Participação Virtual)
Departamento de Matemática e Física / Pontifícia Universidade Católica de Goiás

Araraquara, 27 de junho de 2023

Impacto potencial desta pesquisa

A pesquisa sobre a modificação estrutural de fotocatalisadores à base de nanofolhas de titanato tem potencial significativo para beneficiar a sociedade. Os resultados são promissores e apontam para várias aplicações práticas que podem melhorar o meio ambiente e a qualidade de vida. A pesquisa enfoca a capacidade dos fotocatalisadores de degradar corantes de forma rápida e eficiente, melhorando a qualidade da água e reduzindo a poluição. A remoção desses corantes é crucial para a descontaminação ambiental, já que muitos deles são persistentes e prejudiciais ao meio ambiente. Os fotocatalisadores sintetizados adsorvem moléculas de corante, sendo úteis em processos de purificação e remediação ambiental devido à sua capacidade de adsorção. Esta pesquisa também destaca a síntese simplificada e econômica dos fotocatalisadores à base de nanofolhas de titanato. Utilizando o método SHAM, conseguimos obter materiais de forma acessível em comparação com os métodos convencionais. Essa abordagem simplificada tem o potencial de tornar os fotocatalisadores viáveis e acessíveis para diversos setores, como: indústrias de tratamento de água, têxteis, alimentos e agricultura. Esses avanços científicos estão alinhados com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU. A pesquisa contribui diretamente para o ODS 6, que busca garantir água e saneamento sustentáveis para todos, e para o ODS 14, que visa conservar os oceanos e recursos marinhos. Além disso, a síntese simplificada e de baixo custo dos fotocatalisadores promove o ODS 9, que trata de infraestruturas resilientes, industrialização sustentável e inovação. Também está alinhada com o ODS 12, que busca padrões de consumo e produção sustentáveis. Portanto, esta pesquisa possui um potencial significativo para contribuir com a sociedade e o meio ambiente, a fim de garantir qualidade de vida as pessoas e avançar em direção a um futuro sustentável.

Potential impact of this research

The research on the structural modification of nanosheet-based titanate photocatalysts has significant potential to benefit society. The results are promising and point towards several practical applications that can improve the environment and quality of life. The research focuses on the ability of photocatalysts to degrade dyes quickly and efficiently, thereby improving water quality and reducing pollution. The removal of these dyes is crucial for environmental remediation, as many of them are persistent and harmful to the environment. The synthesized photocatalysts adsorb dye molecules, making them useful in purification processes and environmental remediation due to their adsorption capacity. This research also highlights the simplified and cost-effective synthesis of nanosheet-based titanate photocatalysts. By utilizing the SHAM method, we have been able to obtain materials in an affordable manner compared to conventional methods. This simplified approach has the potential to make photocatalysts viable and accessible for various sectors, including water treatment industries, textiles, food, and agriculture. These scientific advancements are aligned with the United Nations' Sustainable Development Goals (SDGs). The research directly contributes to SDG 6, which aims to ensure sustainable water and sanitation for all, and SDG 14, which seeks to conserve oceans and marine resources. Furthermore, the simplified and low-cost synthesis of photocatalysts promotes SDG 9, which addresses resilient infrastructure, sustainable industrialization, and innovation. It is also aligned with SDG 12, which seeks sustainable consumption and production patterns. Therefore, this research holds significant potential to contribute to society and the environment, ensuring a better quality of life for people and advancing towards a sustainable future.

DADOS CURRICULARES

1. Dados pessoais

Nome: Chrystopher Allan Miranda Pereira

Filiação: Iran Reinaldo Pereira e Maruza Miranda de Sousa Pereira

Nascimento: 19/01/1990 –Goiânia - GO -Brasil

Nome em citações bibliográficas:

PEREIRA, C.A.M.

PEREIRA, CHRYSTOPHER A.M.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO:

2018 – 2023

Doutorado em Química (Conceito CAPES 7).

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Título: Modificação estrutural de fotocatalisadores à base de nanofolhas de titanato: eficiência de degradação rápida de corantes e poder de adsorção.

Orientador: Dr. Leinig Antonio Perazolli.

Co-orientador: Dr. Elias de Souza Monteiro Filho.

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Palavras-chave: síntese; métodos químicos; materiais; semicondutores; fotocatalise.

2015 - 2017

Mestrado em Química (Conceito CAPES 4)

Universidade Federal de Goiás, UFG, Brasil.

Título: Integração de Tecnologias de Tratamento Coagulação/Floculação, Reagente de Fenton e Filtração Lenta para Remediação de Efluente Laboratorial do Instituto de Química-UFG

Orientadora: Núbia Natália de Brito.

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Palavras-chave: Reação de Fenton; Coagulação/Floculação; Filtração lenta

2011 - 2014

Licenciatura em Química

Pontifícia Universidade Católica de Goiás

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Bolsista: Programa Universidade para Todos (ProUni)

ATIVIDADES ACADÊMICAS RELEVANTES

Estágio docência:

Disciplina de Química Materiais para a Indústria Química do curso de Engenharia Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP) - Instituto de Química de Araraquara. O estágio foi realizado no segundo semestre de 2019 com a supervisão do Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli.

Supervisão científica:

Supervisão da iniciação científica do discente Daniele Galvão de Freitas no Programa de Iniciação Científica sem Bolsa ICSB – Pró-reitoria de pesquisa Universidade Estadual Paulista (2022). Projeto intitulado de: Estudo das propriedades estruturais, morfológicas e fotocatalíticas de nanofolhas de titanato de sódio dopados com Ag.

Cursos de aperfeiçoamento docente:

Participação da Oficina: Formação pedagógica para EAD, realizada pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso do Sul (IFMS). Carga horária: 50 h. 2021.

Participação da Oficina: Docência no ensino superior: fundamentos e práticas pedagógicas, realizada pela Pró-reitoria de Graduação- Universidade Estadual Paulista (UNESP). Carga horária: 30 h. 2020.

Participação da Oficina: Escrita para fins acadêmicos: produção e compreensão textual, realizada pela Universidade Estadual Paulista (UNESP) – campus Araraquara-SP. Carga horária: 30 h. 2019.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

PEREIRA, CHRYSTOPHER A.M.; AMORES, RAFAEL A.C.; TEIXEIRA, GUILHERMINA F.; OLIVEIRA, REGIANE C.; COLETO JR, UBIRAJARA.; DA LUZ, ANGÉLICA R. ; DE ALMEIDA, PRISCILA B. ; SIMÕES, ALEXANDRE Z.; MONTEIRO FILHO, ELIAS S.; LONGO, ELSON.; PERAZOLLI, LEINIG A. . Effect of chemical potential on the structural modification of titanate-based photocatalysts: Fast dye

degradation efficiency and adsorption power. **JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS**, v. 947, p. 169691, 2023.

COLETO, UBIRAJARA.; AMORES, RAFAEL A. C. ; **PEREIRA, CHRYSTOPHER A. M.** ; SCHMIDT, BRUNA W. ; IANI, ISABELA M.; SIMÕES, ALEXANDRE Z.; MONTEIRO, ELIAS S.; LONGO, ELSON.; ZAGHETE, MARIA A.; PERAZOLLI, LEINIG A. Correlation of photocatalytic activity and defects generated in Ca^{2+} -based heterojunctions. **SN Applied Sciences**, v. 2, p. 1849, 2020.

COLETO JUNIOR, UBIRAJARA.; AMORES, RAFAEL A.C.; **PEREIRA, CHRYSTOPHER A.M.**; SIMÕES, ALEXANDRE Z.; ZAGHETE, MARIA A.; MONTEIRO FILHO, ELIAS S.; LONGO, ELSON.; PERAZOLLI, LEINIG A. Influence of defects on photoluminescent and photocatalytic behavior of CaO/SrTiO_3 heterojunctions. **Ceramics International**, v. 45, p. 15244-15251, 2019.

Capítulos de livros publicados

Freitas, Daniele Galvão de.; Iani, Isabela Marcondelli ; Amores, Rafael Aparecido Ciola.; Coletto Junior, Ubirajara.; **PEREIRA, CHRYSTOPHER ALLAN MIRANDA.**; Simões, Alexandre Zirpoli.; Perazolli, Leinig.; Zaghete, Maria Aparecida. Caracterização estrutural e morfológica da heterojunção $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ obtida por método químico. Ciências Exatas e da Terra e a Dimensão Adquirida através da Evolução Tecnológica. 1ed.Ponta Grossa: Atena Editora, 2019, v., p. 93-105.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

XXXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, realizado nos dias 20, 21 e 22 de outubro e 24 e 25 de novembro de 2020, avaliador de trabalhos apresentados.

I Encontro Virtual de Materiais e Ciência (e-Mat&Sci) 24/09 à 25/09/2020. Em que foi apresentado o trabalho:

Na forma de apresentação oral: “Sodium titanate: influence of Na^+ concentration and photocatalytic properties”. Com autores: **Chrystopher Allan Miranda Pereira** (Apresentador), Roberta Soares Ferreira, Rafael Aparecido Ciola Amores, Ubirajara Coletto Junior, Elias de Souza Monteiro Filho, Elson Longo, Maria Aparecida Zaghete, Leinig Antonio Perazolli.

XVIII Encontro da SBPMat realizado em Balneário Camboriú – SC de 22/09 à 26/09/2018. Em que foi apresentado o trabalho:

Na forma de poster: “Obtaining and characterization of photocatalysts based on $\text{TiO}_2\text{-S}$ ”.

Com autores: **Chrystopher Allan Miranda Pereira** (Apresentador), Rafael Aparecido Ciola Amoresi, Ubirajara Coletto Junior, Elias de Souza Monteiro Filho, Maria Aparecida Zaghete e Leinig Antonio Perazolli.

Dedicatória

Dedico este momento especial à minha amada esposa, Angélica, que esteve ao meu lado durante toda essa jornada. Seu amor, apoio e crença em mim foram essenciais. Sou grato por sua presença constante e por ser minha fonte de inspiração.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, expresso minha profunda gratidão a Deus por me permitir concluir esta Tese de Doutorado.

Gostaria de agradecer de todo coração à minha esposa, Angélica, por sempre acreditar em minha competência e no meu trabalho, e por me apoiar incansavelmente na realização dos meus sonhos. Também sou imensamente grato aos meus pais, Iran e Maruza, e aos meus sogros, Juarez e Elvira, pelo amor, suporte e encorajamento ao longo de toda a minha jornada acadêmica.

Quero expressar minha sincera gratidão ao meu orientador, Leinig, e ao meu co-orientador, Elias, pela confiança que depositaram em mim e pelo apoio inestimável que forneceram ao meu crescimento pessoal e profissional.

Sou profundamente grato à Professora Doutora Zaghete pelos ensinamentos valiosos e pelo financiamento concedido por meio da FAPESP. Também gostaria de agradecer ao Professor Doutor Elson Longo por abrir as portas para a execução bem-sucedida deste trabalho.

Meus agradecimentos se estendem ao Professor Doutor Máximo Siu Li pelas análises de PL, ao Professor Valmor Mastelaro pelas análises de XPS e ao Professor Celso Valentim Santilli pelas análises de BET.

Também expresso minha gratidão ao LIEC - São Carlos pelas análises de DRX e ao LabMic/UFG pelas medidas de HRTEM.

Não posso deixar de expressar minha profunda gratidão aos meus amigos Rafael e Bira, que não apenas me acolheram calorosamente no laboratório desde o início, mas também compartilharam comigo ensinamentos valiosos que enriqueceram meu trabalho. Além disso, a companhia agradável e descontraída nos momentos de café tornou essa jornada acadêmica ainda mais memorável.

Quero expressar minha gratidão a todos os meus colegas de laboratório: Rafael, Bira, Guilhermina, Glenda, Paulo, Isabela, Priscila, Daniele, Bruna, Roberta... Vocês contribuíram de forma significativa para o meu crescimento acadêmico e profissional.

Aos técnicos Albertinho, Naira, Neide, Sônia, Zilda e Serginho, sou profundamente grato por todo o apoio e assistência prestados. Também agradeço a todos que colaboraram de alguma forma no desenvolvimento do meu projeto de

doutorado e que, por um lapso de memória, possam não ter sido mencionados anteriormente.

A todos os funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química, pelo suporte e auxílio;

Meus sinceros agradecimentos à FAPESP, CEPID/CDMF processo nº 2013/07296-2, por financiar a aquisição dos reagentes utilizados em minha pesquisa de doutorado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) – Código de Financiamento 001.

“É necessário sempre acreditar que o sonho é possível.
Que o céu é o limite e você, truta, é imbatível.
Que o tempo ruim vai passar, é só uma fase.
Que o sofrimento alimenta mais a sua coragem”.

(Racionais MC's)

RESUMO

A nanotecnologia de semicondutores avançou com a compreensão e controle de defeitos e modificações físicas para obter cristais de alta qualidade. As nanoestruturas de titanatos são estudadas devido à capacidade de troca iônica, adsorção de corantes e fotocatalise, prometendo aplicações diversificadas. A estrutura das nanofolhas de titanato de sódio (TNS) com suas várias fases cristalinas, como o trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e o hexatitanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), assim como sua organização lamelar ligada por íons Na^+ conferem alta eficiência fotocatalítica e uma grande área de superfície específica. O estudo das TNS possibilita a compreensão dos processos envolvidos em suas aplicações e a exploração de seu potencial em diversas áreas, contribuindo para o avanço na nanotecnologia de semicondutores. Neste estudo, investigamos o impacto da variação do tempo, temperatura e tempo de reação na síntese de fotocatalisadores à base de titanato, utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os materiais foram caracterizados por meio de técnicas que permitiram revelar suas propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas, corroborando a formação de uma heterojunção entre o titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) e o titanato de hidrogênio hidratado ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Os resultados evidenciaram que o incremento do potencial químico do NaOH ocasionou uma troca iônica entre os íons Na^+ e H^+ , resultando em uma fase do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mais estável. O mecanismo de coalescência orientada (OA) foi predominante, levando à formação de nanopartículas com uma morfologia semelhante a folhas nanométricas. A eficiência fotocatalítica dos materiais foi testada para o descolorimento dos corantes Rodamina B (RhB) e Azul de Metileno (MB). O fotocatalisador com melhor eficiência apresentou um tempo de meia-vida para o descoloração da RhB de apenas 5 minutos, além de exibir uma alta capacidade de adsorção no meio MB (~90% em 10 minutos). Assim, foi possível estabelecer condições favoráveis, com baixo tempo e temperatura de síntese, para produzir a heterojunção de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Esse material demonstrou uma notável atividade fotocatalítica e uma excelente capacidade de remoção seletiva para o azul de metileno.

Palavras-chave: Fotocatalise, Adsorção, Nanofolhas, Titanatos, Método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

ABSTRACT

Semiconductor nanotechnology has advanced through the understanding and control of defects, along with physical modifications to obtain high-quality crystals. Titanate nanostructures are being studied due to their ion exchange capacity, dye adsorption, and photocatalysis, promising diverse applications. The structure of sodium titanate nanosheets (TNS) with their various crystalline phases, such as sodium trititanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) and sodium hexatitanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), and their lamellar organization linked by Na^+ ions confer high photocatalytic efficiency and a large specific surface area. The study of TNS is of utmost importance to understand the processes involved in their applications and explore their potential in various areas, contributing to advances in semiconductor nanotechnology. In this study, we investigated the impact of variation in time, temperature, and reaction time on the synthesis of titanate-based photocatalysts using microwave-assisted hydrothermal method. The materials were characterized through techniques that revealed their structural, morphological, and electronic properties, corroborating the formation of a heterojunction between sodium titanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) and hydrated hydrogen titanate ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). The results showed that the increase in the chemical potential of NaOH caused an ion exchange between Na^+ and H^+ ions, resulting in a more stable phase of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The oriented attachment (OA) growth mechanism was predominant, leading to the formation of nanoparticles with a nanosheet-like morphology. The photocatalytic efficiency of the materials was tested for the decolorization of Rhodamine B (RhB) and Methylene Blue (MB) dyes. The photocatalyst with the highest efficiency exhibited a half-life time for RhB decolorization of only 5 minutes, in addition to showing a high adsorption capacity in the MB medium ($\sim 90\%$ in 10 minutes). Thus, it was possible to establish favorable conditions, with low synthesis time and temperature, to produce the heterojunction of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. This material exhibited remarkable photocatalytic activity and an excellent capacity for selective removal of methylene blue.

Keywords: Photocatalysis, Adsorption, Nanosheets, Titanates, Microwave-assisted hydrothermal method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Quantitativo de publicações científicas sobre fotocatalise de 1910 até 2023.	32
Figura 2: Princípio da Fotocatálise Heterogênea	37
Figura 3: Estruturas cristalinas de dióxido de titânio (a) anatase, (b) rutilo, (c) brookita.	40
Figura 4: Representação da estrutura de titanatos de sódio na composição a) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e b) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	42
Figura 5: Processo hidrotérmico convencional.	45
Figura 6: O espectro eletromagnético.....	46
Figura 7: Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.....	47
Figura 8: Esquema do processo de transição de nanoestruturas de titanato durante o processo hidrotermal alcalino.	50
Figura 9: Ilustração esquemática do processo químico de síntese de nanomateriais. .	54
Figura 10: Estruturas Moleculares dos Corantes Rodamina B e Azul de Metileno.....	60
Figura 11: Reator de leito fixo utilizado nos experimento de fotocatalise.	61
Figura 12: Estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de Rodamina B, sob irradiação ultravioleta e estudo cinético para os TNS.	65
Figura 13: Estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de Rodamina B (a), sob irradiação ultravioleta e (b) estudo cinético para os TNS.....	70
Figura 14: Adsorção utilizando rodamina B e azul de metileno para a amostras TNS160:8:0.25.	72
Figura 15: Adsorção utilizando rodamina B e azul de metileno para a amostras TNS160:8:1.	73
Figura 16: Adsorção utilizando rodamina B e azul de metileno para a amostra TNS160:8:5	73
Figura 17: Remoção Seletiva de Rodamina B e Azul de Metileno usando amostras TNS160:8:0.25.	75

Figura 18: Remoção Seletiva de Rodamina B e Azul de Metileno usando amostras TNS160:8:1.	75
Figura 19: Remoção Seletiva de Rodamina B e Azul de Metileno usando amostras TNS160:8:5.	76
Figura 20: Mecanismo de troca iônica entre os íons sódio e o corante azul de metileno.	77
Figura 21: Padrões DRX para as amostras dos titanatos. As linhas listadas em linhas azuis e vermelhas indicam os planos de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, respectivamente.	79
Figura 22: Refinamento de Rietveld das amostras a) TNS160:8:0.25, b) TNS160:8:1, c) TNS160:8:5.	81
Figura 23: EDS para TNS160:8:1 and TNS160:8:5.	83
Figura 24: As micrograficas das amostras a) TNS160:8:0.25, b) TNS160:8:0,5, c) TNS160:8:1, d) TNS160:8:1(100 mil) e) TNS160:8:2, f) TNS160:8:5, g) TNS160:32:1 e h) TNS130:8:1.	84
Figura 25: MET de resolução de alta resolução das amostras TNS160:8:1 e TNS160:8:5	85
Figura 26: Gráfico da isoterma de adsorção-dessorção de N_2 de a) TNS160:8:0.25, b) TNS160:8:0,5, c) TNS160:8:1, d) TNS160:8:2, e) TNS160:8:5, f) TNS130:8:1 e g) TNS160:32:1.	89
Figura 27: TG/DTA da amostra TNS160:8:1 com variação de temperatura entre 24°C e 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.	91
Figura 28: Espectros Raman para todas as amostras por SHAM.	93
Figura 29: Os espectros XPS do TNS160.8.1 e TNS160:8:5 relativos às transições Survey.	95
Figura 30: Os espectros XPS do TNS160:8:1 e TNS160:8:5 relativos às transições O 1s.	97
Figura 31: Os espectros XPS do TNS160.8.1 e TNS160:8:5 relativos às transições Ti 2p.	99

Figura 32: Espectros eletrônicos por refletância difusa em UV-Vis de. a) TNS160:8:0.25, b) TNS160:8:0,5, c) TNS160:8:1, d) TNS160:8:2, e) TNS160:8:5, f) TNS130:8:1 e g) TNS160:32:1.	102
Figura 33: Espectros fotoluminescentes dos materiais utilizando um laser de 405 nm.	106
Figura 34: Estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de Rodamina B usando eliminador de espécies reativas de oxigênio sob irradiação ultravioleta para as amostras TNS:160:8:0.25.	108
Figura 35: Esquema Z Mecanismo fotocatalítico da heterojunção $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot (\text{H}_2\text{O}) / \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sob irradiação de luz UV.	110
Figura 36: Reciclo executado para fotodescoloração de RhB em TNS:160:8:1 sob irradiação com luz UV.	112

LISTA DE TABELAS E QUADRO

Tabela 1: Aplicações de nanoestrutura baseadas em titanato.	41
Tabela 2: Amostras sintetizados em diferentes condições.	55
Tabela 3: Resultados da fotocatalise dos titanatos preparados em diferentes condições.	65
Tabela 4: Resultados da fotocatalise dos titanatos para as amostras.	69
Tabela 5: Posições de pico para as amostras de titanatos.	78
Tabela 6: Resultados a partir de refinamentos Rietveld de pós de TNS.	82
Tabela 7: Área específica dos TNS pelo método B.E.T	88
Tabela 8: Atribuição dos modos Raman para as amostras de TNS.	94
Tabela 9: Dados XPS de alta resolução de O1s e Ti 2p para TNS:160:8:1 e TNS:160:8:5.	96
Tabela 10: Valores de gap calculados para amostras de titanatos.	103
Tabela 11: Resultados fotocatalíticos usando eliminador de especies reativas de oxigênio após 120 minutos de fotocatalise.	107

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

OMC - Organização Mundial do Comércio
OIT - Organização Internacional do Trabalho
ETE – Estação de tratamento de esgoto
OPAEP - Organização dos Países Árabes Exportadores de Petróleo
POA - processos oxidativos avançados
BV - banda de valência
BC - banda de condução
 e^-/h^+ – Par elétron buraco
 e^- - elétron
 h^+ - Buraco Eletrônico
UV-Vis – Ultravioleta Visível
UV – Ultravioleta
NIR - infravermelho próximo
AO - mecanismo de coalescência orientada (Oriented Attachment)
OR - mecanismo de Ostwald Ripening
TG/DTA – Termogravimetria / Análise térmica diferencial
PL – fotoluminescência
TNT– nanotubos de titanato de sódio
TNS – nanofolhas de titanato de sódio
EDS – Espectroscopia de raios X de energia dispersiva
SHAM - Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas
DRX – Difratometria de raios X
ICSD – Inorganic Crystal Structure Database
ROS - Espécies reativas de oxigênio
DRS - Espectroscopia de reflectância difusa
UV/Vis/NIR - região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo
MEV-FEG - Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo
HRTEM - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
B.E.T. - Método Brunauer-Emmett-Teller

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS	25
2.1 Objetivos específicos:.....	25
3. REFERENCIAL TEÓRICO	26
3.1. Poluições ambientais promovida por corantes.....	26
3.2. Tipos de tratamento de efluentes.....	30
3.3. Fotocatálise heterogênea	33
3.3.1 Histórico da fotocatálise heterogênea.....	33
3.3.2. Principio da fotocatálise heterogenia	35
3.4. Titanato de sódio como fotocatalisador.....	39
3.5. Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHAM)	43
3.6. Evolução morfológica dos titanatos	49
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54
4.1. Sínteses dos fotocatalisadores pelo método hidrotérmica assistida por micro-ondas	54
4.2. Caracterizações dos fotocatalisadores	55
4.2.1. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA)	55
4.2.2. Difratometria de raios x (DRX).....	55
4.2.3. Espectroscopia de espalhamento RAMAN	56
4.2.4. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do UV-Vis	56
4.2.5. Espectroscopia de fotoluminescência (PL).	57
4.2.6. Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo (MEV-FEG) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	57
4.2.7. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	58
4.2.8. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	58
4.2.9. Área específica pelo método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.)	59
4.3. Estudos fotocatalíticos: descoloração do corante rodamina B	59
4.4. Experimentos de adsorção do corante azul de metileno	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1. Estudo das condições de síntese para a obtenção do titanato de sódio para Descoloração da Rodamina B (RhB)	64

5.2. Estudos fotocatalíticos dos titanatos de sódio	68
5.3. Adsorção dos corantes azul de metileno e rodamina B utilizando TNS	72
5.4. Difração de raios X (DRX)	78
5.5. Espectroscopia de dispersão em energia de raios X (EDS) microscopia eletrônica de transmissão (MET)	83
5.6. Método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.)	88
5.7. Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial TG/DTA	90
5.8. Espectroscopia de espalhamento Raman.....	92
5.9. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	94
5.10. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis (DRS)	100
5.11. Fotoluminescência (PL)	105
5.12. Estudo de eliminação de espécies reativas e mecanismo de fotodescoloração.	106
5.13. Estudo da estabilidade	111
CONCLUSÃO	113
PROPOSTAS PARA OS TRABALHOS FUTUROS:	115
REFERÊNCIAS	116

1. INTRODUÇÃO

A poluição de águas naturais é um problema que a sociedade moderna enfrenta, e sua principal causa são os corantes sintéticos. Esses corantes são amplamente utilizados em produtos industriais e são altamente tóxicos para a vida aquática, mesmo em concentrações baixas. Além disso, têm alta coloração e são difíceis de serem degradados por métodos convencionais de tratamento de águas residuais. Portanto, é necessário um tratamento eficaz de efluentes que apresentam corantes, minimizando a poluição secundária, para evitar a deterioração dos ecossistemas aquáticos.

Existem opções de técnicas físicas, químicas e biológicas para remover, degradar ou desintoxicar soluções aquosas e águas residuais. Recentemente, os pesquisadores têm se dedicado a desenvolver tecnologias inovadoras ou aprimorar as já existentes para lidar com corantes e efluentes. No entanto, muitas dessas técnicas têm custos elevados e geram subprodutos tóxicos, tornando a aplicação pouco viável. Entre as alternativas propostas para tratar as águas residuais, a fotocatalise se mostra eficiente para a degradação de poluentes orgânicos persistentes.

O processo de fotocatalise heterogênea envolve um semicondutor que, ao absorver energia igual ou maior que seu intervalo de bandas (*bandgap*), provoca a separação de cargas elétrons/buraco eletrônico (e^-/h^+). Quando essas cargas não se recombinam, elas participam de reações de oxidação e redução na superfície do semicondutor. Durante as reações de oxi-redução, espécies reativas de oxigênio (ROS) são gerados, ou seja, a reação de redução ocorre quando o oxigênio reage com o elétron livre para formar o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$). Em comparação, as reações de oxidação ocorrem quando o buraco eletrônico oxida a água ou os íons hidroxila, formando radicais hidroxila ($OH^{\bullet}$). Esses dois radicais são capazes de degradar poluentes orgânicos, como os corantes têxteis em CO_2 e H_2O .

Dentre os fotocatalisadores amplamente utilizados na degradação de corantes, há o dióxido de titânio (TiO_2) que pode ser encontrado nas fases anatase e rutilo, que são as mais comuns no processo de fotocatalise. Embora apresente recorrente aplicação na fotocatalise, o TiO_2 possui limitações quanto ao seu uso, por exemplo, baixa eficiência na luz visível, degradação lenta e baixa afinidade com contaminantes.

Como alternativa aos fotocatalisadores de TiO_2 , a literatura considera a substituição por titanatos preparados pelo método hidrotérmico. Essa aplicação tem

demonstrado propriedades fotocatalíticas superiores, em comparação com as fases anatase e rutilo ou com o TiO_2 comercialmente disponível, como o TiO_2 -P25.

O TiO_2 -P25 é um dióxido de titânio com alta atividade fotocatalítica e eficiência na geração de elétrons e buracos sob luz ultravioleta. Sua superfície porosa e estabilidade química o tornam adequado para diversas aplicações, como: tratamento de água, purificação do ar e produção de células solares. Além disso, é seguro e de baixa toxicidade para o meio ambiente. Apesar das vantagens, o TiO_2 -P25 apresenta algumas limitações quanto a sua eficiência na luz visível, na recombinação de cargas fotocatalíticas, baixa adsorção de certos poluentes e desafios na recuperação do catalisador após o tratamento fotocatalítico. Portanto, surge a necessidade de desenvolver materiais que possam superar essas limitações.

Os titanatos possuem a fórmula geral $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 3-8$) e apresentam uma variedade de fases cristalinas com diferentes propriedades. Os titanatos e o TiO_2 possuem arranjo simétrico no interior da célula cristalina idêntica, constituída por octaedros de TiO_6 . No entanto, em titanatos lamelares, esses octaedros são dispostos como folhas lamelares ligadas por íons Na^+ . Essa estrutura confere ao material melhor eficiência fotocatalítica, devido ao aumento da área superficial.

A eficiência fotocatalítica dos titanatos de sódio depende da morfologia, tamanho de partícula e composição estequiométrica dos materiais que estão intimamente relacionados com o método de síntese. Dentre as rotas de síntese, incluem-se o método sol-gel, processo solvotérmico, método Pechini e síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHAM). Esse último, apresenta as mesmas vantagens que o método convencional, tendo como diferencial a redução do tempo e temperatura de síntese. Esse efeito é alcançado por meio da interação da radiação de micro-ondas com os dipolos presentes na mistura reacional, o que provoca um rápido aumento da temperatura, favorecendo a formação de partículas em um tempo reduzido.

Na SHAM, o aquecimento da solução ocorre diretamente por meio da interação das micro-ondas com as moléculas da solução, resultando em uma nucleação homogênea e crescimento uniforme das partículas devido à gradiente térmica. O método garante o aquecimento, envolvendo mecanismos de polarização iônica e dipolar, em que a energia das micro-ondas é transmitida diretamente ao material por meio de interações moleculares com campo eletromagnético. Em contraste, no método hidrotérmico convencional, a energia é transferida para o material por meio de

processos de convecção, condução e radiação de calor da superfície do material. Desse modo, a SHAM oferece uma cristalização rápida com alta taxa de aquecimento em comparação ao método convencional.

Os titanatos produzidos pela síntese hidrotérmica podem apresentar morfologias, como nanotubos de titanato (TNT), nanofibras de titanato (TNF) e nanofolhas de titanato (TNS), dependendo das condições da reação. As nanofolhas de titanato (TNS), em particular, possuem uma grande área superficial, estrutura em nanoescala, alta estabilidade, propriedades de troca iônica e atividade fotocatalítica. Devido a essas características, as TNS apresentam potencial na aplicação ambiental para o tratamento avançado de águas residuais. A SHAM de TNS resulta em materiais com maior eficácia fotocatalítica e capacidade de adsorção, em comparação com as outras formas de titanato, o que proporciona um tratamento mais eficiente de corantes em soluções aquosas e águas residuais.

A partir dessas considerações iniciais, buscamos preencher a lacuna em relação a aplicação de novos materiais na fotodegradação e adsorção de corantes. O objetivo desta pesquisa foi produzir materiais à base de titanato de sódio utilizando a SHAM e analisar suas características estruturais, morfológicas, eletrônicas e testar sua atividade fotocatalítica e a capacidade de remoção seletiva de corantes. Nos concentramos, especificamente, em nanomateriais em forma de nanofolhas, sendo avaliado a eficácia fotocatalítica e a capacidade de adsorção desses materiais na degradação do corante Rodamina B e da adsorção do corante azul de metileno.

CONCLUSÃO

As nanofolhas composta pela heterojunção das fases de titanato de sódio e titanato de hidrogênio foram sintetizadas por SHAM, mostrou ser uma rota de síntese menos complexa e barata em relação ao método convencional. Durante o processo de síntese, foi avaliada a variação no potencial químico do NaOH. Os resultados revelaram que o aumento do potencial químico do NaOH, utilizando um precursor de alquilóxido para o metal, resultou em uma troca iônica entre os íons Na^+ e H^+ , além de promover a predominância do mecanismo de crescimento por ligação orientada em relação ao método de maturação de Ostwald para a formação das nanopartículas.

Além disso, foram realizadas investigações sobre os efeitos do tempo e da temperatura durante o processo de síntese, revelando sua influência no tamanho das partículas. O tempo de síntese determinou o período de interação das espécies químicas e o tempo disponível para o crescimento das nanopartículas. Observou-se que um tempo mais prolongado (32 min) resultava em partículas de maior tamanho, devido à possibilidade de maior agregação e coalescência das espécies precursoras. Os fotocatalisadores neste estudo exibiram uma alta capacidade de adsorção para pequenas moléculas de corante, como o MB, devido à presença de porosidade nas nanopartículas e à afinidade química das superfícies do fotocatalisador.

Os fotocatalisadores sintetizados neste estudo demonstraram uma capacidade de adsorção para moléculas menores, como o MB. Essa alta capacidade de adsorção pode ser atribuída a duas características fundamentais das nanofolhas. Primeiramente, a presença de porosidade nas nanopartículas contribuiu para a ampliação da área superficial disponível para a interação com as moléculas de corante. A porosidade cria caminhos e espaços internos nas partículas, permitindo que as moléculas de corante sejam capturadas e retidas em sua estrutura. Isso resulta em uma maior eficiência de adsorção, uma vez que a área de contato entre o fotocatalisador e as moléculas de corante é aumentada. Além disso, as superfícies do fotocatalisador apresentaram uma afinidade química favorável para a adsorção das moléculas de corante. As propriedades químicas das superfícies, como carga superficial, polaridade e grupos funcionais, desempenham um papel crucial na interação com as moléculas de corante. As superfícies das nanofolhas exibiram uma afinidade química adequada para atrair e

reter as moléculas de corante, resultando em uma capacidade de adsorção significativamente alta.

As propriedades fotocatalíticas aprimoradas desses materiais foram atribuídas à formação de uma heterojunção entre as fases $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, uma vez que os parâmetros físicos da interface entre essas fases influenciam o seu comportamento fotocatalítico. O aumento do potencial químico do NaOH resultou nas seguintes alterações: (i) redução na fração da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, (ii) alongamento da relação c/a dessa fase devido à tensão na rede cristalina com a fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e (iii) aumento na proporção de fase e no volume celular. Todas essas mudanças, causadas pela modificação do potencial químico do NaOH, confirmaram a eficiência da amostra TNS160:8:1. Além disso, essa amostra apresentou um ajuste favorável das bandas de energia entre as energias de lacuna das fases presentes, bem como uma densidade reduzida de defeitos, o que resultou em uma taxa reduzida de recombinação de portadores de carga.

REFERÊNCIAS

1. PHAN, K., RAES, K., VAN SPEYBROECK, V., ROOSEN, M., DE CLERCK, K., & DE MEESTER, S. Non-food applications of natural dyes extracted from agro-food residues: A critical review. **J. Clean. Prod.** v. 301, p. 126920, 2021.
2. TKACZYK, A., MITROWSKA, K. & POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Sci. Total Environ.** v. 717, p. 137222, 2020.
3. YADAV, S., TIWARI, K. S., GUPTA, C., TIWARI, M. K., KHAN, A., & SONKAR, S. P. A . A brief review on natural dyes, pigments: Recent advances and future perspectives. **Results Chem.** v. 5, p. 100733, 2023.
4. SLAMA, H. B., CHENARI BOUKET, A., POURHASSAN, Z., ALENEZI, F. N., SILINI, A., CHERIF-SILINI, H., BELBAHRI, L. Diversity of Synthetic Dyes from Textile Industries, Discharge Impacts and Treatment Methods. **Appl. Sci.** v. 11, p. 6255, 2021.
5. CARMEN, Z. & DANIEL, S. Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. in *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, 2012.
6. COCCATO, A., MOENS, L. & VANDENABEELE, P. On the stability of mediaeval inorganic pigments: a literature review of the effect of climate, material selection, biological activity, analysis and conservation treatments. **Herit. Sci.** v. 5, v. 12, 2017.
7. PFAFF, G. The world of inorganic pigments. **ChemTexts**, 8, 15, 2022.
8. RAWAT, D., MISHRA, V. & SHARMA, R. S. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, v. 155, p. 591–605, 2016.
9. EXCHANGE, T. Preferred Fiber and Materials Market Report. https://textileexchange.org/app/uploads/2021/08/Textile-Exchange_PREFERRED-Fiber-and-Materials-Market-Report_2021.pdf, Acesso em: abril de 2023.
10. OMC. World Trade Statistical Review 2021. https://www.wto.org/english/res_e/statis_e/whs2021_e/whs2021_e.pdf. Acesso em: abril de 2023.
11. OIT. Global Employment Trends for Youth 2020: Technology and the future of jobs, 2020.
12. LELLIS, B., FÁVARO-POLONIO, C. Z., PAMPHILE, J. A. & POLONIO, J. C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnol. Res. Innov.** v. 3, 275–290, 2019.
13. AL-TOHAMY, R., ALI, S. S., LI, F., OKASHA, K. M., MAHMOUD, Y. A. G., ELSAMAHY, T., & SUN, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicol. Environ. Saf.** v. 231, p. 113160, 2022.
14. HAJI, A. & NAEBE, M. Cleaner dyeing of textiles using plasma treatment and

- natural dyes: A review. **J. Clean. Prod.** v. 265, p.121866, 2020.
15. MADHAV, S., AHAMAD, A., SINGH, P. & MISHRA, P. K. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. **Environ. Qual. Manag.** v. 27, p. 31–41, 2018.
 16. CHUNG, S. W. C. Quantification of permitted synthetic colours in food by liquid chromatographic methods: A review on analytical methods and their performance. **Food Addit. Contam. Part A**, v. 38, p. 1636–1655, 2021.
 17. European Union. Decision (EU) 2022/508 of the European Parliament and of the Council of 23 March 2022 on a European Year of Youth 2023 (EYY 2023), 2022.
 18. ARUNA, BAGOTIA, N., SHARMA, A. K. & KUMAR, S. A review on modified sugarcane bagasse biosorbent for removal of dyes. **Chemosphere**, v. 268, p. 129309, 2021.
 19. FENG, J. Toxicological significance of azo dye metabolism by human intestinal microbiota. **Front. Biosci.** v. E4, p. 568, 2012.
 20. POPLI, S. & PATEL, U. D. Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review. **Int. J. Environ. Sci. Technol.** v. 12, p. 405–420, 2015.
 21. SENGUTTUVAN, S., SENTHILKUMAR, P., JANAKI, V. & KAMALA-KANNAN, S. Significance of conducting polyaniline based composites for the removal of dyes and heavy metals from aqueous solution and wastewaters - A review. **Chemosphere** v. 267, p. 129201, 2021.
 22. GOGATE, P. R. & PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Adv. Environ. Res.** v. 8, p. 501–551, 2004.
 23. FUJISHIMA, A. & ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chim.** v. 9, p. 750–760, 2006.
 24. HASHIMOTO, K., IRIE, H. & FUJISHIMA, A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. **Jpn. J. Appl. Phys.** v. 44, p. 8269–8285, 2005.
 25. CORONADO, J. M. A Historical Introduction to Photocatalysis. in 1–4, 2013.
 26. EIBNER, A. Action of light on pigments I. **Chem.-Ztg** v. 35, p. 753–755, 1911.
 27. BRUNER, L. & KOZAK, J. Information on the photocatalysis I the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures. **Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem** v. 17, p. 354–360, 1911.
 28. LANDAU, M. Le phénomène de la photocatalyse. **Compt. rend** v. 156, p. 1894–1896, 1913.
 29. GOODEVE, C. F. & KITCHENER, J. A. The mechanism of photosensitisation by solids. **Trans. Faraday Soc.** v. 34, p. 902, 1938.
 30. GOODEVE, C. F. & KITCHENER, J. A. Photosensitisation by titanium dioxide. **Trans. Faraday Soc.** v. 34, p. 570, 1938.
 31. TERENCE, A. N. The desorption of adsorbed gases from metals and semiconductors, and their adsorption under the influence of light. **Probl Kinet Katal** v. 8, p. 17–33, 1955.

32. KATO, S. & MASHIO, F. Autooxidation by TiO_2 as a photocatalyst. *Abstr. B. Annu. Meet Chem. Soc. Japan* v. 223, 1956.
33. FUJISHIMA, A. & HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238, 37–38, 1972.
34. FUJISHIMA, A., RAO, T. N. & TRYK, D. . TiO_2 photocatalysts and diamond electrodes. *Electrochim. Acta* 45, 4683–4690, 2000.
35. BICKLEY, R. I. & STONE, F. S. Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces: I. Photoadsorption of oxygen. *J. Catal.* 31, 389–397, 1973.
36. FRANK, S. N. & BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 303–304, 1977.
37. PRUDEN, A. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *J. Catal.* 82, 404–417 (1983).
38. OHTANI, B. Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures. *in Advances in inorganic chemistry* vol. 63 395–430, 2011.
39. WANG, H., LI, X., ZHAO, X., LI, C., SONG, X., ZHANG, P., & HUO, P. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. *Chinese J. Catal.* 43, 178–214, 2022.
40. GAIKWAD, P. N., WANDRE, T. M., GARADKAR, K. M., HANKARE, P. P., & SASIKALA, R. Improvement of photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ nanocomposite by the anionically substituted N and S. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 506, 804–811, 2016.
41. ZIOLLI, R. L. & JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . *Quim. Nova* 21, 1998.
42. LINSEBIGLER, A. L., LU, G. & YATES, J. T. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 95, 735–758, 1995.
43. HABISREUTINGER, S. N., SCHMIDT-MENDE, L. & STOLARCZYK, J. K. Photocatalytic Reduction of CO_2 on TiO_2 and Other Semiconductors. *Angew. Chemie Int. Ed.* 52, 7372–7408, 2013.
44. SURI, R. P., LIU, J., HAND, D. W., CRITTENDEN, J. C., PERRAM, D. L., & MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environ. Res.* 65, 665–673, 1993.
45. LU, H., ZHAO, J., LI, L., ZHENG, J., ZHANG, L., GONG, L., ZHU, Z. A systematic study on evolution mechanism of titanate nanostructures in the hydrothermal process. *Chem. Phys. Lett.* 508, 258–264, 2011.
46. LIU, J., LI, Y., KE, J., WANG, S., WANG, L., & XIAO, H. Black NiO-TiO_2 nanorods for solar photocatalysis: Recognition of electronic structure and reaction mechanism. *Appl. Catal. B Environ.* 224, 705–714, 2018.
47. LANDMANN, M., RAULS, E. & SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 . *J. Phys. Condens. Matter* 24, 195503, 2012.
48. PELAEZ, M., NOLAN, N. T., PILLAI, S. C., SEERY, M. K., FALARAS, P.,

- KONTOS, A. G., . & DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Appl. Catal. B Environ.** 125, 331–349, 2012.
49. ANITHA, V. C., BANERJEE, A. N. & JOO, S. W. Recent developments in TiO₂ as n- and p-type transparent semiconductors: synthesis, modification, properties, and energy-related applications. **J. Mater. Sci.** 50, 7495–7536, 2015.
 50. MOMMA, K. & IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **J. Appl. Crystallogr.** 44, 1272–1276, 2011.
 51. JI, H., NI, J., ZHAO, D. & LIU, W. Application of Titanate Nanotubes for Photocatalytic Decontamination in Water: Challenges and Prospects. **ACS ES&T ENG.** 2, 1015–1038, 2022.
 52. ASILTÜRK, M., SAYILKAN, F., ERDEMOĞLU, S., AKARSU, M., SAYILKAN, H., ERDEMOĞLU, M., & ARPAÇ, E. Characterization of the hydrothermally synthesized nano-TiO₂ crystallite and the photocatalytic degradation of Rhodamine B. **J. Hazard. Mater.** 129, 164–170, 2006.
 53. JANUS, M. & MORAWSKI, A. New method of improving photocatalytic activity of commercial Degussa P25 for azo dyes decomposition. **Appl. Catal. B Environ.** 75, 118–123 (2007).
 54. PAZ, Y. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. **Appl. Catal. B Environ.** 99, 448–460 (2010).
 55. IANI, I. M., TEODORO, V., MARANA, N. L., COLETO JR, U., SAMBRANO, J. R., SIMÕES, A. Z., & ZAGHETE, M. A. Cation-exchange mediated synthesis of hydrogen and sodium titanates heterojunction: Theoretical and experimental insights toward photocatalytic mechanism. **Appl. Surf. Sci.**, 2021.
 56. SAOTHAYANUN, T. K., SIRINAKORN, T. T. & OGAWA, M. Ion Exchange of Layered Alkali Titanates (Na₂Ti₃O₇, K₂Ti₄O₉, and Cs₂Ti₅O₁₁) with Alkali Halides by the Solid-State Reactions at Room Temperature. **Inorg. Chem.** 59, 4024–4029, 2020.
 57. XU, L., PAN, C., LI, S., YIN, C., ZHU, J., PAN, Y., & FENG, Q. Electrostatic Self-Assembly Synthesis of Three-Dimensional Mesoporous Lepidocrocite-Type Layered Sodium Titanate as a Superior Adsorbent for Selective Removal of Cationic Dyes via an Ion-Exchange Mechanism. **Langmuir** 37, 6080–6095, 2021.
 58. BARIM, G., DHALL, R., ARCA, E., KUYKENDALL, T. R., YIN, W., TAKEUCHI, K. J. & DOEFF, M. M. Heterostructured Lepidocrocite Titanate-Carbon Nanosheets for Electrochemical Applications. **ACS Appl. Nano Mater.** 5, 678–690, 2022.
 59. MEI, J., WANG, T., QI, D., LIU, J., LIAO, T., YAMAUCHI, Y., & SUN, Z. Three-Dimensional Fast Na-Ion Transport in Sodium Titanate Nanoarchitectures via Engineering of Oxygen Vacancies and Bismuth Substitution. **ACS Nano** 15, 13604–13615, 2021.
 60. NAEYAERT, P. J. P., AVDEEV, M., SHARMA, N., YAHIA, H. BEN & LING, C. D. Synthetic, Structural, and Electrochemical Study of Monoclinic Na₄Ti₅O₁₂ as a Sodium-Ion Battery Anode Material. **Chem. Mater.** 26, 7067–7072 (2014).
 61. ZHU, L., YIN, X., PAN, C., HAN, Q., MIAO, Y., LIU, J., & CAO, X. Facile synthesis of nanorods Na₂Ti₆O₁₃ as anode materials for high-performance sodium ion

- batteries. **J. Alloys Compd.** 906, 164306, 2022.
62. YADAV, S., NAIR, A., URS MB, K. & KAMBLE, V. B. Protonic Titanate Nanotube–Reduced Graphene Oxide Composites for Hydrogen Sensing. **ACS Appl. Nano Mater.** 3, 10082–10093, 2020.
 63. WU, J., GUO, Y., WANG, Y., ZHU, H. & ZHANG, X. Ti_3C_2 MXene-derived sodium titanate nanoribbons for conductometric hydrogen gas sensors. **Sensors Actuators B Chem.** 361, 131693, 2022.
 64. YUAN, X., LI, W. & LIU, X. Comparative Study of Proton Exchange in Tri- and Hexatitanates: Correlations between Stability and Electronic Properties. **Inorg. Chem.** 61, 3918–3930, 2022.
 65. PARK, H., GOTO, T., HAN, D. H., CHO, S., NISHIDA, H., & SEKINO, T. Low Alkali Bottom-Up Synthesis of Titanate Nanotubes Using a Peroxo Titanium Complex Ion Precursor for Photocatalysis. **ACS Appl. Nano Mater.** 3, 7795–7803, 2020.
 66. ZHOU, Y., LI, Y., LIU, D., LIU, D., XU, L., & LIU, C. Adsorption optimization of uranium(VI) onto polydopamine and sodium titanate co-functionalized MWCNTs using response surface methodology and a modeling approach. **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.** 627, 127145 (2021).
 67. YOUSSEFY, M. & MUSSA, A. Controllable synthesis of sodium titanates using facile ball milling method. **Ceram. Int.** 47, 14021–14032 (2021).
 68. BASILIO, L. A. L., XAVIER, F., SALES JR, J. C. C., ANDRADE, J. C. S., ANGLADA-RIVERA, J., AGUILERA, L. & LEYET, Y. Fast synthesis of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ system synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: Electrical properties. **Ceram. Int.** 46, 23834–23839, 2020.
 69. MASTOROUDES, B. C., MARKGRAFF, J., WAGENER, J. B. & OLIVIER, E. J. Synthesis of cesium, sodium and nitrogen derived titanates using the Pechini sol-gel method. **Chem. Phys.** 537, 110816, 2020.
 70. BARROCAS, B., CONCEIÇÃO OLIVEIRA, M., NOGUEIRA, H. I. S., FATEIXA, S. & MONTEIRO, O. C. A comparative study on emergent pollutants photo-assisted degradation using ruthenium modified titanate nanotubes and nanowires as catalysts. **J. Environ. Sci.** 92, 38–51, 2020.
 71. PREDA, S., ANASTASESCU, C., BALINT, I., UMEK, P., SLUBAN, M., NEGRILA, C. C., & ZAHARESCU, M. Charge separation and ROS generation on tubular sodium titanates exposed to simulated solar light. **Appl. Surf. Sci.** 470, 1053–1063 (2019).
 72. HARRIS, J., SILK, R., SMITH, M., DONG, Y., CHEN, W. T., & WATERHOUSE, G. I. Hierarchical TiO_2 Nanoflower Photocatalysts with Remarkable Activity for Aqueous Methylene Blue Photo-Oxidation. **ACS Omega** v. 5, p. 18919–18934, 2020.
 73. HUANG, J., CAO, Y., HUANG, Q., HE, H., LIU, Y., GUO, W., & HONG, M. High-Temperature Formation of Titanate Nanotubes and the Transformation Mechanism of Nanotubes into Nanowires. **Cryst. Growth Des.** v. 9, p. 3632–3637, 2009.
 74. WANG, C., ZHANG, X., ZHANG, Y., JIA, Y., YANG, J., SUN, P., & LIU, Y.

- Hydrothermal Growth of Layered Titanate Nanosheet Arrays on Titanium Foil and Their Topotactic Transformation to Heterostructured TiO₂ Photocatalysts. **J. Phys. Chem. C** v. 115, p. 22276–22285, 2011.
75. LIU, Y., LAN, T., ZHANG, W., DING, X. & WEI, M. Hierarchically porous anatase TiO₂ microspheres composed of tiny octahedra with enhanced electrochemical properties in lithium-ion batteries. **J. Mater. Chem. A** v. 2, p. 20133–20138, 2014.
 76. PREDA, S., RUTAR, M., UMEK, P. & ZAHARESCU, M. A study of thermal properties of sodium titanate nanotubes synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **Mater. Res. Bull.** v. 71, p. 98–105, 2015.
 77. LIU, C., CHEN, L., YE, Z., LI, C., YIN, X., WANG, X., & WEI, Y. Pellet silica-based titanate adsorbents with high selectivity for strontium removal from synthetic radioactive solutions. **J. Sol-Gel Sci. Technol.** v. 91, p. 273–285, 2019.
 78. LI, C., LIU, C., CHEN, L., YE, Z., ZHANG, Y., WANG, X., & WEI, Y. Studies on the separation and in-situ sintering solidification of strontium by a highly-efficient titanate-based adsorbent. **Microporous Mesoporous Mater.** v. 288, p. 109607, 2019.
 79. WU, W., ZHANG, L., ZHAI, X., LIANG, C. & YU, K. Preparation and photocatalytic activity analysis of nanometer TiO₂ modified by surfactant. **Nanomater. Nanotechnol.** v. 8, p. 184798041878197, 2018.
 80. DAS, K., PANDA, S. K. & CHAUDHURI, S. Solvent-controlled synthesis of TiO₂ 1D nanostructures: Growth mechanism and characterization. **J. Cryst. Growth** v. 310, p. 3792–3799, 2008.
 81. HEZAM, M., QAID, S. M., BEDJA, I. M., ALHARBI, F., NAZEERUDDIN, M. K., & ALDWAYYAN, A. Synthesis of Pure Brookite Nanorods in a Nonaqueous Growth Environment. **Crystals** v. 9, p. 562, 2019.
 82. KURRA, S., VENKATASWAMY, P., RAVI, G., SUDHAKAR REDDY, C., JAGANMOHAN REDDY, B., & VITHAL, M. Enhancement of Photocatalytic Activity of Sodium Bismuth Titanate by Doping with Copper, Silver, and Tin Ions. **Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie**, v. 645, p. 529–536, 2019.
 83. 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-ion batteries. **J. Energy Storage**, v. 14, 391–398, 2017).
 84. LI, Z., YAO, Z., HAIDRY, A. A., PLECENIK, T., GRANCIC, B., ROCH, T., & PLECENIK, A. The effect of Nb doping on hydrogen gas sensing properties of capacitor-like Pt/Nb-TiO₂/Pt hydrogen gas sensors. **J. Alloys Compd.** v. 806, p. 1052–1059, 2019.
 85. TEIXEIRA, A. R. F. A., MENEZES DE OLIVEIRA, A. L., NEATU, F., KUNCSEK, A. C., GALCA, A. C., ROSTAS, A. M., & SANTOS, I. M. G. D. Understanding the Photocatalytic Activity of Sodium Hexatitanate Nanoparticles for Pollutants Degradation: A Spectroscopic Insight. **ACS Appl. Nano Mater.** v. 6, p. 4477–4488, 2023.
 86. MENG, L.-Y., WANG, B., MA, M.-G. & LIN, K.-L. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Mater. Today Chem.** v. 1–2, p. 63–83, 2016.

87. YANG, G. & PARK, S.-J. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. *Materials (Basel)*. v. 12, p. 1177, 2019.
88. SCHÜTZ, M. B., XIAO, L., LEHNEN, T., FISCHER, T. & MATHUR, S. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline binary and ternary metal oxides. *Int. Mater. Rev.* v. 63, p. 341–374, 2018.
89. HAYES, B. L. *Microwave synthesis: chemistry at the speed of light*. (Cem Corporation, 2002).
90. KRISHNAN, R., SHIBU, S. N., POELMAN, D., BADYAL, A. K., KUNTI, A., SWART, H. C., & MENON, S. G. Recent advances in microwave synthesis for photoluminescence and photocatalysis. *Mater. Today Commun.* p. 103890, 2022.
91. LEADBEATER, N. E. & TORENIUS, H. M. A study of the ionic liquid mediated microwave heating of organic solvents. *J. Org. Chem.* v. 67, p. 3145–3148, 2002.
92. DE LA HOZ, A., DIAZ-ORTIZ, A. & MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chem. Soc. Rev.* v. 34, p. 164–178, 2005.
93. KAPPE, C. O. How to measure reaction temperature in microwave-heated transformations. *Chem. Soc. Rev.* v. 42, p. 4977–4990, 2013.
94. TITIRICI, M. M., THOMAS, A., YU, S.-H., MÜLLER, J.-O. & ANTONIETTI, M. A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. *Chem. Mater.* v. 19, p. 4205–4212, 2007.
95. WANG, Y. Q., HU, G. Q., DUAN, X. F., SUN, H. L. & XUE, Q. K. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* v. 365, p. 427–431, 2002.
96. LIU, W., SUN, W., HAN, Y., AHMAD, M. & NI, J. Adsorption of Cu(II) and Cd(II) on titanate nanomaterials synthesized via hydrothermal method under different NaOH concentrations: Role of sodium content. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* v. 452, p. 138–147, 2014.
97. LI, H., HUANG, Y., LIU, J. & DUAN, H. Hydrothermally synthesized titanate nanomaterials for the removal of heavy metals and radionuclides from water: A review. *Chemosphere* v. 282, p. 131046, 2021.
98. SANDOVAL, A., HERNÁNDEZ-VENTURA, C. & KLIMOVA, T. E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. *Fuel*, v. 198, p. 22–30, 2017.
99. HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D., GARCÍA-RODRÍGUEZ, S., SÁNCHEZ, B. & CORONADO, J. M. Revisiting the hydrothermal synthesis of titanate nanotubes: new insights on the key factors affecting the morphology. *Nanoscale* v. 3, p. 2233, 2011.
100. LI, X., LIU, W. & NI, J. Short-cut synthesis of tri-titanate nanotubes using nano-anatase: Mechanism and application as an excellent adsorbent. *Microporous Mesoporous Mater.* v. 213, p. 40–47, 2015.
101. ROSALES, M., ZOLTAN, T., YADAROLA, C., MOSQUERA, E., GRACIA, F., &

- GARCÍA, A. The influence of the morphology of 1D TiO₂ nanostructures on photogeneration of reactive oxygen species and enhanced photocatalytic activity. **J. Mol. Liq.** v. 281, p. 59–69, 2019.
102. WU, D., LIU, J., ZHAO, X., LI, A., CHEN, Y., & MING, N. Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires, and Nanobelts. **Chem. Mater.** v. 18, p. 547–553, 2006.
 103. MORGAN, D. L., LIU, H.-W., FROST, R. L. & WACLAWIK, E. R. Implications of precursor chemistry on the alkaline hydrothermal synthesis of titania/titanate nanostructures. **J. Phys. Chem. C** v. 114, p. 101–110, 2010.
 104. MANFROI, D. C., DOS ANJOS, A., CAVALHEIRO, 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.** v. 40, p. 14483–14491, 2014.
 105. AMORES, R. A., TEODORO, V., TEIXEIRA, G. F., LI, M. S., SIMÕES, A. Z., PERAZOLLI, L. A., & ZAGHETE, M. A. Electrosteric colloidal stabilization for obtaining SrTiO₃/TiO₂ heterojunction: Microstructural evolution in the interface and photonics properties. **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 38, p. 1621–1631, 2018.
 106. WANG, C.-C. & CHOU, C.-Y. The effects of sodium content and hydrogenation of TiO₂ nanotubes on photocatalytic activity. **J. Photochem. Photobiol. A Chem.**, v. 358, 226–235, 2018.
 107. WOOD, D. L. & TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Phys. Rev. B**, v. 5, p. 3144–3151, 1972.
 108. NOWAK, M., KAUCH, B. & SZPERLICH, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. **Rev. Sci. Instrum.** v. 80, p. 046107, 2009.
 109. ÜNER, O., GEÇGEL, Ü., KOLANCILAR, H. & BAYRAK, Y. Adsorptive Removal of Rhodamine B with Activated Carbon Obtained from Okra Wastes. **Chem. Eng. Commun.** v. 204, p. 772–783, 2017.
 110. ABD EL KHALK, A. A., BETIHA, M. A., MANSOUR, A. S., ABD EL WAHED, M. G. & AL-SABAGH, A. M. High Degradation of Methylene Blue Using a New Nanocomposite Based on Zeolitic Imidazolate Framework-8. **ACS Omega** v.6, p. 26210–26220, 2021.
 111. Molview. No Title. <https://molview.org>. Acesso em: abril de 2023
 112. TESTONI, G. O., AMORES, R. A., LUSTOSA, G. M., COSTA, J. P., NOGUEIRA, M. V., RUIZ, M., & PERAZOLLI, L. A. Increased photocatalytic activity induced by TiO₂/Pt/SnO₂ heterostructured films. **Solid State Sci.** v. 76, p. 65–73, 2018.
 113. COLETO JR, U., AMORES, R. A., PEREIRA, C. A., SIMOES, A. Z., ZAGHETE, M. A., MONTEIRO FILHO, E. S., & PERAZOLLI, L. A. Influence of defects on photoluminescent and photocatalytic behavior of CaO/SrTiO₃ heterojunctions. **Ceram. Int.** v. 45, p. 15244–15251, 2019.
 114. ZHANG, Y., LI, G., LIU, J., WANG, T., WANG, X., LIU, B. & CHU, Z. Synthesis of hierarchical hollow sodium titanate microspheres and their application for selective removal of organic dyes. **J. Colloid Interface Sci.** v. 528, p. 109–115, 2018.
 115. ZHANG, W., FU, R., WANG, L., ZHU, J., FENG, J., & YAN, W. Rapid removal of

- ammonia nitrogen in low-concentration from wastewater by amorphous sodium titanate nano-particles. **Sci. Total Environ.** v. 668, p. 815–824, 2019.
116. FENG, M., YOU, W., WU, Z., CHEN, Q. & ZHAN, H. Mildly Alkaline Preparation and Methylene Blue Adsorption Capacity of Hierarchical Flower-like Sodium Titanate. **ACS Appl. Mater. Interfaces** v. 5, p. 12654–12662, 2013.
 117. ATKINS, P., ATKINS, P. W. & DE PAULA, J. *Atkins' physical chemistry.* (Oxford university press, 2014).
 118. TURKI, A., KOCHKAR, H., GUILLARD, C., BERHAULT, G. & GHORBEL, A. Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid. **Appl. Catal. B Environ.** v. 138–139, p. 401–415, 2013.
 119. HUANG, J., CAO, Y., WANG, M., HUANG, C., DENG, Z., TONG, H., & LIU, Z. Tailoring of Low-Dimensional Titanate Nanostructures. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, p. 14748–14754, 2010.
 120. HORVÁTH, E., KUKOVECZ, Á., KÓNYA, Z. & KIRICSI, I. Hydrothermal Conversion of Self-Assembled Titanate Nanotubes into Nanowires in a Revolving Autoclave. **Chem. Mater.** v. 19, p. 927–931, 2007.
 121. ZHAO, B., CHEN, F., QU, W. & ZHANG, J. The evolvement of pits and dislocations on TiO₂-B nanowires via oriented attachment growth. **J. Solid State Chem.** v. 182, p. 2225–2230, 2009.
 122. VIANA, B. C., FERREIRA, O. P., SOUZA FILHO, A. G., HIDALGO, A. A., MENDES FILHO, J., & ALVES, O. L. Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study. **Vib. Spectrosc.** v. 55, p. 183–187, 2011.
 123. XUE, X., PENN, R. L., LEITE, E. R., HUANG, F. & LIN, Z. Crystal growth by oriented attachment: kinetic models and control factors. **CrystEngComm** v.16, p. 1419, 2014.
 124. PENN, R. L. Kinetics of Oriented Aggregation. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 12707–12712, 2004.
 125. RIBEIRO, C., LEE, E. J. H., LONGO, E. & LEITE, E. R. A Kinetic Model to Describe Nanocrystal Growth by the Oriented Attachment Mechanism. **ChemPhysChem** v. 6, p. 690–696, 2005.
 126. Sipos, P. M., Hefter, G. & May, P. M. Viscosities and Densities of Highly Concentrated Aqueous MOH Solutions ($M^+ = Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$) at 25.0 °C. **J. Chem. Eng. Data**, v. 45, p. 613–617, 2000.
 127. L LIU, K., NIE, Z., ZHAO, N., LI, W., RUBINSTEIN, M., & KUMACHEVA, E. Step-Growth Polymerization of Inorganic Nanoparticles. **Science**, v. 329, p.197–200, 2010.
 128. KUCHANOV, S., SLOT, H., & STROEKS, A. Development of a quantitative theory of polycondensation. **Prog. Polym. Sci.** v. 29, p. 563–633, 2004.
 129. UMEK, P., KOROŠEC, R. C., JANČAR, B., DOMINKO, R. & ARČON, D. The Influence of the Reaction Temperature on the Morphology of Sodium Titanate 1D Nanostructures and Their Thermal Stability. **J. Nanosci. Nanotechnol.** v. 7, p. 3502–3508, 2007.

130. JUNIOR, E. S., LA PORTA, F. A., LIU, M. S., ANDRÉS, J., VARELA, J. A., & LONGO, E. A relationship between structural and electronic order–disorder effects and optical properties in crystalline TiO₂ nanomaterials. **Dalt. Trans.** v. 44, p. 3159–3175, 2015.
131. MIYAJI, F., YOKO, T., KOZUKA, H. & SAKKA, S. Structure of Na₂O.2TiO₂ glass. **J. Mater. Sci.** v. 26, p. 248–252, 1991.
132. QIAN, L., DU, Z.-L., YANG, S.-Y. & JIN, Z.-S. Raman study of titania nanotube by soft chemical process. **J. Mol. Struct.** 749, 103–107, 2005.
133. ESTEVES, M., FERNANDEZ-WERNER, L., CID, C. C. P., PELEGRINI, S., PASA, A. A., FACCIO, R., & MOMBRU, A. W. Optical, electrical and structural properties of Fe doped sodium titanate nanostructures. **Appl. Surf. Sci.** v. 552, p. 149534, 2021.
134. HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, P., JUÁREZ-FLORES, N., MARTÍNEZ-KLIMOVA, E., GÓMEZ-CORTÉS, A., BOKHIMI, X., ESCOBAR-ALARCÓN, L., & KLIMOVA, T. E. Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium. **Catal. Today** v. 250, p. 187–196, 2015.
135. BAVYKIN, D. V., FRIEDRICH, J. M., LAPKIN, A. A. & WALSH, F. C. Stability of Aqueous Suspensions of Titanate Nanotubes. **Chem. Mater.** v. 18, p. 1124–1129, 2006.
136. HUANG, W. C. & TING, J.-M. Novel nitrogen-doped anatase TiO₂ mesoporous bead photocatalysts for enhanced visible light response. **Ceram. Int.** v. 43, p. 9992–9997, 2017.
137. XIONG, P., XU, S., YANG, T. & JING, K. Novel Silanized Graphene Oxide/TiO₂ Multifunctional Nanocomposite Photocatalysts: Simultaneous Removal of Cd²⁺ and Photodegradation of Phenols under Visible Light Irradiation. **ACS Omega** v. 6, p. 28813–28827, 2021.
138. KIM, S. G., DHANDOLE, L. K., LIM, J. M., CHAE, W. S., CHUNG, H. S., OH, B. T., & JANG, J. S. Facile synthesis of ternary TiO₂ NP/Rh & Sb-codoped TiO₂ NR/titanate NT composites photocatalyst: Simultaneous removals of Cd²⁺ ions and Orange (II) dye under visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm). **Appl. Catal. B Environ.** v. 224, p. 791–803, 2018.
139. VERMA, R., SINGH, J., SAMDARSHI, S. K. & SRIVASTAVA, A. Autonomous self-optimizing defects by refining energy levels through hydrogenation in CeO_{2-x} polymorphism: a walking mobility of oxygen vacancy with enhanced adsorption capabilities and photocatalytic stability. **New J. Chem.** v. 46, p. 5869–5880, 2022.
140. JI, H., DU, P., ZHAO, D., LI, S., SUN, F., DUIN, E. C., & LIU, W. 2D/1D graphitic carbon nitride/titanate nanotubes heterostructure for efficient photocatalysis of sulfamethazine under solar light: Catalytic “hot spots” at the rutile–anatase–titanate interfaces. **Appl. Catal. B Environ.** v. 263, p. 118357, 2020.
141. SHTYKA, O., SHATSILA, V., NOVIKAU, U., CIESIELSKI, R., KEDZIORA, A., MANIUKIEWICZ, W., & MANIECKI, T. Synthesis of mixed-phase sodium titanates and their activity in visible-light driven reduction of carbon dioxide. **Catal. Commun.** p. 106462, 2022.
142. VERMA, R., SINGH, J., SAMDARSHI, S. K. & SRIVASTAVA, A. Phase modulation kinetics in TiO₂ by manipulating pH: A dynamic of photoactivity at

- different combination of phase and pH. *J. Alloys Compd.* v. 904, p. 164019, 2022.
143. BLASCO, T., CAMBLOR, M. A., CORMA, A. & PEREZ-PARIENTE, J. The state of Ti in titanoaluminosilicates isomorphous with zeolite .beta. *J. Am. Chem. Soc.* v. 115, p. 11806–11813, 1993.
 144. PENG, W. C., CHEN, Y. C., HE, J. L., OU, S. L., HORNG, R. H., & WUU, D. S. Tunability of p- and n-channel TiOx thin film transistors. *Sci. Rep.* v. 8, p. 9255, 2018.
 145. VERMA, R., SAMDARSHI, S. K. & SINGH, J. Hexagonal Ceria Located at the Interface of Anatase/Rutile TiO₂ Superstructure Optimized for High Activity under Combined UV and Visible-Light Irradiation. *J. Phys. Chem. C*, v. 119, p. 23899–23909, 2015.
 146. URBACH, F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.* v. 92, p. 1324–1324, 1953.
 147. WOOD, B. J. & STRENS, R. G. J. Diffuse reflectance spectra and optical properties of some sulphides and related minerals. *Mineral. Mag.* v. 43, p. 509–518, 1979.
 148. GHOSH, D. C. & CHAKRABORTY, T. Gordy's electrostatic scale of electronegativity revisited. *J. Mol. Struct. Theochem*, v. 906, p. 87–93, 2009.
 149. SHAHID, I., AHMAD, S., SHEHZAD, N., YAO, S., NGUYEN, C. V., ZHANG, L., & ZHOU, Z. Electronic and photocatalytic performance of boron phosphide-blue phosphorene vdW heterostructures. *Appl. Surf. Sci.* v. 523, p. 146483, 2020.
 150. LU, M., LI, Q., ZHANG, C., FAN, X., LI, L., DONG, Y., & SHI, H. Remarkable photocatalytic activity enhancement of CO₂ conversion over 2D/2D g-C₃N₄/BiVO₄ Z-scheme heterojunction promoted by efficient interfacial charge transfer. *Carbon N. Y.* v. 160, p. 342–352, 2020.
 151. GAO, H., WANG, F., WANG, S., WANG, X., YI, Z., & YANG, H.. Photocatalytic activity tuning in a novel Ag₂S/CQDs/CuBi₂O₄ composite: Synthesis and photocatalytic mechanism. *Mater. Res. Bull.* v. 115, p. 140–149, 2019.
 152. YE, Y., YANG, H., WANG, X. & FENG, W. Photocatalytic, Fenton and photo-Fenton degradation of RhB over Z-scheme g-C₃N₄/LaFeO₃ heterojunction photocatalysts. *Mater. Sci. Semicond. Process.* v. 82, p. 14–24, 2018.
 153. PEREIRA, C. A., AMORES, R. A., TEIXEIRA, G. F., OLIVEIRA, R. C., COLETO JR, U., DA LUZ, A. R., & PERAZOLLI, L. A. Effect of chemical potential on the structural modification of titanate-based photocatalysts: Fast dye degradation efficiency and adsorption power. *J. Alloys Compd.* 169691, 2023.
 154. ALIMOHAMMADI, E., MAHDIKHAH, V. & SHEIBANI, S. Type-II band alignment in CNT-modified SrTiO₃-Fe₂TiO₅ heterostructure nanocomposite for photocatalytic degradation of organic dyes. *Appl. Surf. Sci.* v. 598, p. 153816, 2022.