

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 Fotocatalise 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 – Difractometria 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.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta tese foi sintetizar titanatos de sódio utilizando a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHAM), caracterizá-los e avaliar sua eficiência como fotocatalisador na descoloração de soluções aquosas de rodamina B sob irradiação ultravioleta, bem como na adsorção de corantes.

2.1 Objetivos específicos:

- Estabelecer condições de síntese favoráveis para obter os titanatos a partir do butóxido de titânio.
- Analisar a eficiência do método hidrotermal assistido por micro-ondas na síntese das nanoestruturas de titanatos.
- Avaliar o efeito da temperatura, tempo e concentração da base nas propriedades fotocatalíticas dos titanatos sintetizados.
- Testar a capacidade de adsorção dos materiais sintetizados utilizando rodamina B e azul de metileno.
- Investigar o mecanismo de degradação dos corantes sob a ação dos titanatos sintetizados como fotocatalisadores.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Poluições ambientais promovida por corantes

O desenvolvimento industrial é crucial para alavancar a economia de um país, no entanto, uma das consequências desse processo está relacionado à poluição ambiental.

A natureza apresenta uma variedade de cores, e há registros de que civilizações antigas já utilizavam plantas, vegetais, frutas, flores e insetos para tingir tecidos naturais, madeira e argila, desde 3500 a.C.¹. Com o avanço da Ciência e aprimoramento de novas técnicas, em 1865, William Perkin produziu o primeiro corante sintético orgânico, malveína, o que gerou uma transformação na indústria de corantes e possibilitou a produção em larga escala de corantes orgânicos sintéticos no mundo².

No início do século XX, a produção global de corantes estava concentrada principalmente na Europa, mas ao longo de décadas China e Índia se tornaram as maiores produtoras, além de serem as principais fornecedoras de tecidos no mundo².

Para além do tingimento de tecidos, os corantes são empregados em diferentes setores, por exemplo, indústria alimentícia, farmacêutica, de cosméticos, entre outras³. A aplicação de corantes em produtos e alimentos confere cor, brilho e estabilidade aos produtos, bem como melhora a aparência e atratividade visual.

Existem diversos tipos de corantes, cada um com suas próprias características e aplicações específicas. Esses podem ser classificados de acordo com sua origem (natural ou sintética) ou com a técnica utilizada para sua fixação no material a ser tingido^{4,5}. Entre os principais tipos de corantes estão:

- **Corantes naturais:** obtidos a partir de fontes naturais, como plantas, animais e minerais. Exemplos incluem açafrão, urucum, índigo e cochonilha.
- **Corantes sintéticos:** produzidos em laboratório a partir de reagentes químicos. São os mais utilizados na indústria, devido à sua eficiência e custo. Exemplos incluem o azul de metileno, o corante amarelo tartrazina e o vermelho de alimentos.
- **Corantes ácidos:** usados para tingir fibras sintéticas e lã, seda, couro e papel. São solúveis em água e ácidos. Exemplos incluem o corante ácido vermelho 52 e o amarelo ácido 3.

- **Corantes básicos:** usados para tingir fibras sintéticas e lã, seda, couro e papel. São solúveis em água e bases. Exemplos incluem o corante básico vermelho 1 e o azul básico 7.
- **Corantes dispersos:** usados para tingir fibras sintéticas, como poliéster e náilon. São insolúveis em água, mas dispersos em líquidos como óleos e álcoois. Exemplos incluem o corante disperso vermelho 60 e o amarelo disperso 3.
- **Corantes reativos:** usados para tingir fibras celulósicas, como algodão, linho e viscose. São reativos aos grupos hidroxila presentes nessas fibras, formando uma ligação química. Exemplos incluem o corante reativo azul 19 e o vermelho reativo 120.

Outra classe de corantes são os inorgânicos, produzidos a partir de compostos químicos inorgânicos, como metais, sais e óxidos. São usados principalmente em aplicações industriais, como a produção de tintas, cerâmicas, vidros e plásticos⁶. Os corantes inorgânicos apresentam algumas vantagens em relação aos corantes orgânicos, por exemplo, maior estabilidade à luz, calor e produtos químicos⁷. Além disso, corantes inorgânicos têm a tendência de serem mais brilhantes e vibrantes do que os corantes orgânicos.

Em contrapartida, uma das desvantagens no uso de corantes inorgânicos está na limitação de variedade de cores, uma vez que muitos metais produzem apenas algumas cores específicas, conforme citado nos exemplos abaixo. Além disso, corantes inorgânicos são tóxicos e prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Exemplos de corantes inorgânicos, incluem⁷:

- **Óxido de ferro:** usado na produção de tintas, cerâmicas e plásticos. Pode ser encontrado nas cores: vermelho, amarelo e preto.
- **Dióxido de titânio:** usado na produção de tintas, plásticos e cosméticos, sendo encontrado na cor branca.
- **Carbonato de cálcio:** usado na produção de papel, tintas e plásticos, podendo ser encontrado na cor branca.
- **Óxido de zinco:** usado na produção de tintas, cerâmicas e cosméticos. Também encontrado na cor branca.

- **Sulfeto de cádmio:** usado na produção de tintas, cerâmicas e plásticos, sendo encontrado nas cores: amarelo, laranja e vermelho. Em alguns países, seu uso é restrito por ser considerado tóxico.

Os corantes orgânicos sintéticos vêm sendo utilizados nas indústrias, como: têxtil, curtimento, impressão e papel, tintas e revestimentos, alimentos e bebidas, plásticos, farmacêuticos, cosméticos e cuidados pessoais. Estima-se que existam mais de 100.000 corantes orgânicos sintéticos disponíveis comercialmente em todo o mundo, representando o maior grupo de todas as substâncias corantes¹. Esses corantes são produzidos globalmente em um volume superior a 1.000.000 toneladas anuais devido à sua facilidade de preparo e baixo custo^{2,8}.

Em termos de investimento financeiro, de acordo com o relatório mais recente da Textile Exchange, publicado em 2021, o valor da indústria têxtil global foi estimado em cerca de US\$ 1,4 trilhão⁹. De acordo com dados da Organização Mundial do Comércio (OMC), as exportações mundiais de produtos têxteis e de vestuário totalizaram US\$ 401 bilhões em 2020, o que representa uma queda de 12% em relação ao ano anterior¹⁰. Em relação à empregabilidade, dados da Organização Internacional do Trabalho (OIT) indicam que, em 2019, cerca de 165 milhões de pessoas em todo o mundo trabalhavam nesse segmento, sendo a maioria mulheres e jovens¹¹.

Outro ponto em discussão pela literatura, está na necessidade de investimento em pesquisas que buscam desenvolver corantes mais seguros e eficientes, pautados em práticas sustentáveis de produção e aplicação. Somente no ano de 2018, a indústria de tinturaria e acabamento têxtil foi responsável pela contaminação 20 % da água limpa, devido à utilização de diversos produtos químicos tóxicos à saúde humana¹. Estima-se que 17-20% dos resíduos industriais sejam compostos por efluentes de corantes, sendo que até 50% da produção anual foi despejada diretamente no meio ambiente ou perdida durante o processo de tingimento⁸. Como resultado, são gerados quase 200 bilhões de litros de efluentes coloridos anualmente¹. Esse tingimento, são provenientes de corantes orgânicos sintéticos que apresentam baixa ou nula biodegradação¹². Além disso, a concentração de cerca de 70% das indústrias de tingimento do mundo em países como Índia, China e União Europeia torna-se uma preocupação ambiental para cerca de 50% da população mundial que reside nesses locais⁸.

Um dos fatores de risco em relação a contaminação de rios, lagos e mares está no fato de ao ser liberado na água, os corantes podem alterar a coloração natural do ambiente aquático, dificultando a penetração da luz solar e prejudicando o processo de fotossíntese¹³. Isso pode causar a morte de plantas aquáticas e, conseqüentemente, afetar toda a cadeia alimentar do ecossistema. Assim como, os corantes podem ser absorvidos pelos organismos aquáticos, acumulando-se em seus tecidos e prejudicando sua saúde¹². Eles também podem afetar a qualidade da água a partir da alteração do pH, tornando-a mais ácida¹⁴.

Por serem compostos químicos complexos, os corantes orgânicos sintéticos dificilmente são degradados pelos microrganismos presentes no solo, na água ou no ar, tornando as águas residuais mais difíceis de serem tratadas pelos métodos disponíveis comercialmente nas estações de tratamento de esgoto (ETEs)².

Desse modo, à medida que o potencial tóxico dos efluentes de tingimento tem sido reconhecido, a preocupação ecológica nas economias em crescimento tem se intensificado. Tal preocupação é ainda mais acentuada devido à tolerância dos setores informais dentro da indústria de tingimento, bem como à fragilidade das políticas ambientais existentes, ou ainda à sua deficiente implementação.

Em alguns países, especialmente nos que estão em desenvolvimento, como: China, Índia, Bangladesh e Paquistão, que representam grandes centros industriais de corantes, são frequentemente considerados poluidores que geram inexpressivo impacto ambiental, logo, os regulamentos ambientais não são rigorosamente aplicados¹⁵. Isso pode levar a descarga inadequada de efluentes contendo corantes e outros produtos químicos tóxicos nos corpos d'água, causando danos significativos ao meio ambiente e à saúde.

Em contrapartida, há países que estão se tornando cientes da necessidade de regularizar as emissões de corantes e outros produtos químicos tóxicos por meio da implementação de políticas e regulamentos¹⁵. Mesmo em países desenvolvidos, como os Estados Unidos e países da União Europeia, houve preocupação com os impactos ambientais e de saúde, levando a regulamentações para produção e uso de corantes¹⁶. A União Europeia, por exemplo, proibiu o uso de 24 corantes (aminas aromáticas) em indústrias devido a sua toxicidade¹⁷. Além disso, tem buscado desenvolver técnicas de remediação para corantes e seus metabólitos. Assim, a gestão ambiental dos efluentes

de corantes é uma iniciativa global importante para proteger a biodiversidade e a saúde do ecossistema⁸.

O desenvolvimento de técnicas que sejam ambientalmente sustentáveis e economicamente viáveis para lidar com as limitações - de alto custo, consumo de energia, baixa eficácia ambiental e a produção de lodo tóxico - dos métodos físico-químicos, como: coagulação e floculação, troca catiônica e aniônica, adsorção, vem sendo uma prioridade global. Embora os métodos físico-químicos sejam eficazes na remoção da coloração dos corantes azos, sua capacidade de desintoxicar ainda é questionável⁸.

De acordo com Aruna e colaboradores¹⁸ (2021), a contaminação de água está diretamente relacionada a cerca de 70-80% de todas as doenças nos países em desenvolvimento, afetando principalmente mulheres e crianças. Os corantes ácidos e azo ($R-N=N-R'$) têm efeitos tóxicos sobre o trato gastrointestinal, os olhos, o sistema respiratório, a pele e podem causar distúrbios enzimáticos, mutagenicidade e câncer em humanos¹⁹. O grupo amina presente nos corantes azos é o principal responsável pela sua toxicidade¹². Da mesma forma, os corantes básicos também provocam problemas de saúde, como alergias, distúrbios reprodutivos e de desenvolvimento, mutações, câncer de pele, aumento da incidência de choque, icterícia, neurotoxicidade, cianose e necrose de tecidos em seres humanos¹⁸.

Considerando os fatores que afetam a saúde humana e o equilíbrio do ecossistema natural, investir em tratamentos eficazes de efluentes de corantes, sem gerar poluição secundária, para evitar a deterioração do ecossistema, têm se tornado objeto de pesquisa em diversos países. Desse modo, compreendendo essa necessidade, nos últimos anos, pesquisadores têm se empenhado em desenvolver tecnologias inovadoras ou melhorar as existentes para tratar corantes e efluentes, conforme é apresentado na próxima subseção.

3.2. Tipos de tratamento de efluentes

Os métodos de tratamento de água e águas residuais são essenciais para a remoção, degradação ou desintoxicação de corantes. Esses métodos podem ser classificados em três categorias principais: biológicos, físicos e químicos.

O tratamento biológico é um método eficiente para a remoção de corantes em soluções. Existem dois tipos principais de tratamento biológico: aeróbio e anaeróbio. No tratamento biológico aeróbio, o processo ocorre em um ambiente com presença de

oxigênio. Bactérias aeróbicas usam o corante como fonte de alimento e convertem-no em produtos menos nocivos²⁰. O processo aeróbio é eficiente na remoção de corantes solúveis em água. No tratamento biológico anaeróbio, o processo ocorre em um ambiente sem oxigênio. As bactérias anaeróbias utilizam os corantes como doadores de elétrons e produzem metano e dióxido de carbono como produtos finais²⁰. Esse processo é eficiente na remoção de corantes insolúveis em água.

Embora os métodos anaeróbios sejam amplamente utilizados devido à sua eficiência e versatilidade, a imobilização e recuperação do mediador redox são um dos desafios, assim como a sensibilidade dos microrganismos às variações sazonais, a toxicidade de certos produtos químicos e a necessidade de grandes espaços para a construção de biorreatores - exceto reator UASB - podem afetar a eficácia dos sistemas de tratamento biológico¹⁸.

Em relação aos métodos físicos, uma das vantagens está no fato de serem processos menos complexos e apresentarem flexibilidade e eficácia. As principais técnicas utilizadas, são: adsorção, filtração por membrana, troca iônica, osmose reversa e nanofiltração.

Os métodos físicos demandam o uso de pequenas quantidades de produtos químicos em comparação com os métodos biológicos ou químicos de remoção de corantes. As técnicas são consideradas previsíveis quando comparadas às opções biológicas, uma vez que não utilizam organismos vivos no processo¹⁸. Esse método também é considerado versátil, rápido na remoção de poluentes e de fácil operação²¹.

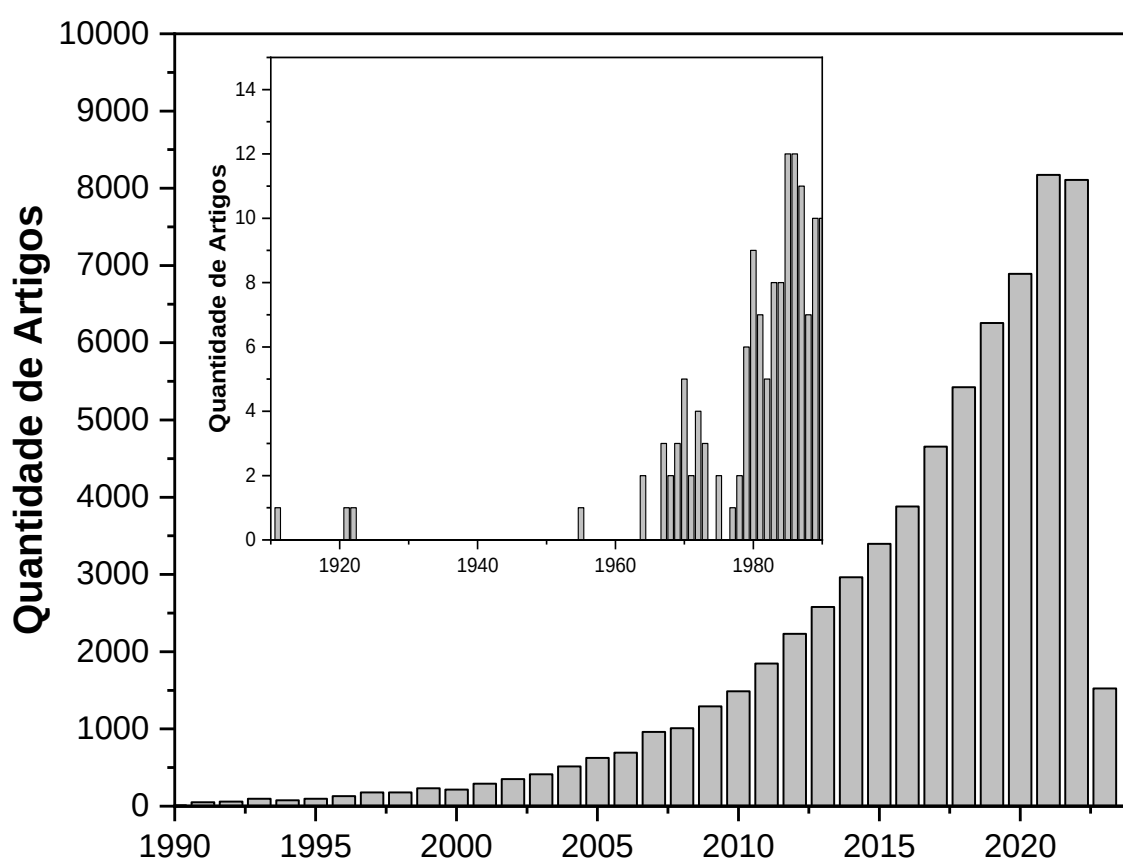
Sobre os métodos químicos, um dos que recebe maior visibilidade em pesquisas da área são os processos oxidativos avançados (POA). Essa técnica utiliza a geração de radicais livres, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que possui alta capacidade oxidante, para a degradação de contaminantes presentes em efluentes²². Dentre os POA, a fotocatalise é utilizada como técnica amplamente pesquisada.

A fotocatalise envolve a utilização de um fotocatalisador que, quando exposto à radiação UV, é capaz de gerar pares de elétrons e buracos eletrônicos em sua superfície. Esses elétrons e buracos podem reagir com moléculas orgânicas presentes no meio, promovendo a degradação das moléculas em produtos mais simples, como dióxido de carbono e água²³. Essa reação é possível devido à capacidade oxidante dos radicais livres produzidos na superfície do catalisador, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são capazes de atacar as moléculas orgânicas e quebrá-las em compostos

menores. A radiação UV é um elemento essencial nesse processo, pois é ela quem fornece a energia necessária para a geração dos elétrons e buracos eletrônicos na superfície do catalisador.

Desde o surgimento do termo “fotocatálise”, foram publicados mais de 67.000 artigos científicos abordando “photocatalysis” ou “photocatalyst” (segundo a base de dados Web of Science), com crescimento no número de publicações anuais. A figura 1 ilustra o quantitativo de publicações científicas dedicadas à purificação e desintoxicação de águas residuais utilizando o processo fotocatalítico.

Figura 1: Quantitativo de publicações científicas sobre fotocatálise de 1910 até 2023.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A fotocatálise é uma técnica eficaz para a remoção de poluentes em águas residuais e outros tipos de soluções aquosas, pois é capaz de degradar uma ampla gama de compostos orgânicos, incluindo: corantes, pesticidas e produtos farmacêuticos, além de ser relativamente simples e de baixo custo.

3.3. Fotocatálise heterogênea

3.3.1 Histórico da fotocatálise heterogênea

A técnica de fotocatálise heterogênea tem sido estudada há muitos anos, mas recentemente tem recebido um aumento significativo na quantidade de pesquisas devido às aplicações e potencialidades. Embora seja incerto quem iniciou seus estudos e quando isso ocorreu, existem relatos sobre esse processo desde o início do século XX²⁴.

O termo "fotocatálise" emergiu em vários artigos científicos publicados em 1911²⁵. Utilizando o ZnO, Alexander Eibner (1911) conduziu uma pesquisa na Alemanha sobre os efeitos da radiação UV no branqueamento do azul da Prússia e empregou o termo "fotocatálise" em sua publicação²⁶.

Esse termo ganhou relevância quando foi apresentado em alguns títulos de artigos que investigavam a degradação do ácido oxálico sob iluminação na presença de sais de urânio (UO_2^{2+})^{27,28}. Esses experimentos pioneiros foram realizados por renomados cientistas na França e na Alemanha, que estudaram as propriedades fotoquímicas desse cátion actínico, estabelecendo as bases para as medições actinométricas usadas atualmente para determinar o fluxo de fótons em reações fotoquímicas. Apesar de envolver a absorção de radiação UV pelos íons urânio em solução e sua interação com espécies orgânicas em estado excitado para produzir CO_2 e água, esse processo raramente é classificado como fotocatalítico nos dias de hoje.

Durante o ano de 1938, Goodeve e Kitchener²⁹ realizaram um estudo pioneiro sobre a fotocatálise heterogênea, que envolvia a utilização de TiO_2 como catalisador e radiação ultravioleta para a fotodescoloração de corantes. O trabalho evidenciou que a absorção de UV pelo TiO_2 produzia espécies ativas de oxigênio, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), na superfície do TiO_2 , resultando na descoloração de compostos químicos orgânicos por foto-oxidação. Constatou-se que o próprio TiO_2 permanecia inalterado após o processo³⁰.

Em 1955, o grupo liderado por Terenin da Universidade de St. Petersburg examinou assuntos relacionados à interação entre semicondutores e moléculas adsorvidas, incluindo o mecanismo de fotossensibilização na presença de corantes e o efeito dos gases na fotocondutividade³¹. O potencial de usar esses materiais fotoativos

para catalisar reações químicas ainda não era amplamente reconhecido naquela época.

Em 1956, Kato e Mashio³² publicaram um estudo que descreveu a oxidação de solventes orgânicos, incluindo álcoois e hidrocarbonetos, por meio da fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador e radiação ultravioleta²⁴. Os autores, observaram que a formação de peróxido de hidrogênio ocorreu simultaneamente em condições ambientais.

Os anos de 1970 representou um marco em investigações sobre o tema, configurando-se em uma mudança nessa tecnologia, em parte motivada pela situação econômica. Em 1973, os preços do petróleo, que haviam permanecido historicamente estáveis, aumentaram drasticamente devido ao embargo da Organização dos Países Árabes Exportadores de Petróleo (OPAEP), e a escassez futura de petróleo tornou-se uma preocupação séria pela primeira vez²⁵. A crise do petróleo impulsionou um esforço sem precedentes em pesquisas de fontes alternativas de energia para reduzir a dependência do petróleo.

Akira Fujishima e Kenichi Honda iniciaram seus estudos sobre a fotoquímica do TiO_2 no final da década de 1960³³. Em seu trabalho, eles relataram a fotoeletrolise da água utilizando um eletrodo de TiO_2 rutilo e um contraeletrodo de platina sob radiação ultravioleta. Os autores observaram que as reações de oxidação, que gerava O_2 , ocorriam no eletrodo de TiO_2 , enquanto as reações de redução ocorriam no eletrodo de platina, produzindo H_2 . Esses resultados foram publicados na *Nature* em 1972 e considerados uma analogia à fotossíntese natural³⁴. Embora o estudo parecesse ter um escopo limitado, abriu um novo horizonte de oportunidades para a produção de hidrogênio limpo usando água e luz solar abundantes e acessíveis. Portanto, mesmo em 2023, esse relatório continua sendo altamente citado, com cerca de 35.400 referências. No entanto, é importante observar que a influência deste artigo não foi imediata e só foi reconhecida no final da década de 1970.

A importância do TiO_2 como semicondutor tornou-se cada vez mais evidente, estudos como o de Bickley e Stone (1973) testaram a foto-oxidação do isopropanol no rutilo TiO_2 ³⁵. Bard (1977) demonstrou que o cianeto (CN^-) pode ser eficientemente foto-oxidado a cianato (CNO^-) em condições alcalinas e na presença de TiO_2 e oxigênio³⁶.

Em 1983, Pruden e Ollis investigaram o potencial da fotocatalise heterogênea na mineralização de compostos orgânicos, envolvendo a conversão de matéria

orgânica em espécies inorgânicas, como CO_2 e H_2O . O processo foi observado em compostos orgânicos clorados, que são quimicamente estáveis devido às ligações C-Cl³⁷.

O trabalho de Fujishima foi fundamental para estabelecer o TiO_2 como material fotoativo devido à sua capacidade de se manter estável em soluções aquosas com uma ampla gama de pH e potenciais externos³⁴. Os primeiros estudos de fotocatalise heterogênea permitiram expandir suas aplicações, já que é capaz de degradar uma ampla variedade de compostos orgânicos. Atualmente, estudos mostram que ele pode ser usado na descoloração de efluentes coloridos, descontaminação de efluentes líquidos, eliminação de microrganismos prejudiciais, tratamento de câncer e outras aplicações.

A fotocatalise, ao longo de sua história, tem absorvido conhecimentos provenientes de diversas disciplinas, como a fotoquímica, a catálise e a física dos semicondutores, que foram fundamentais para o desenvolvimento da compreensão desse fenômeno. A reatividade superficial e as interações sólidas com a radiação são elementos cruciais para essa técnica.

Em suma, apesar das preocupações iniciais sobre a toxicidade dos materiais nanoestruturados, a evolução da fotocatalise permitiu a criação de materiais fotocatalíticos sofisticados e eficientes, abrindo novas possibilidades para o desenvolvimento de soluções ecologicamente viáveis. Ao longo do tempo, essa tecnologia consolidou-se como uma técnica promissora para a remoção de poluentes em águas residuais e outras soluções aquosas, superando sua função inicial de descoloração de tintas e corantes.

3.3.2. Princípio da fotocatalise heterogenia

Embora frequentemente confundidos, a catálise e a fotocatalise se diferem em termos termodinâmicos. Enquanto a catálise é limitada a reações termodinamicamente possíveis, a fotocatalise pode conduzir reações de armazenamento de energia³⁸. A atividade fotocatalítica é geralmente usada para avaliar a taxa de reação em processos fotocatalíticos.

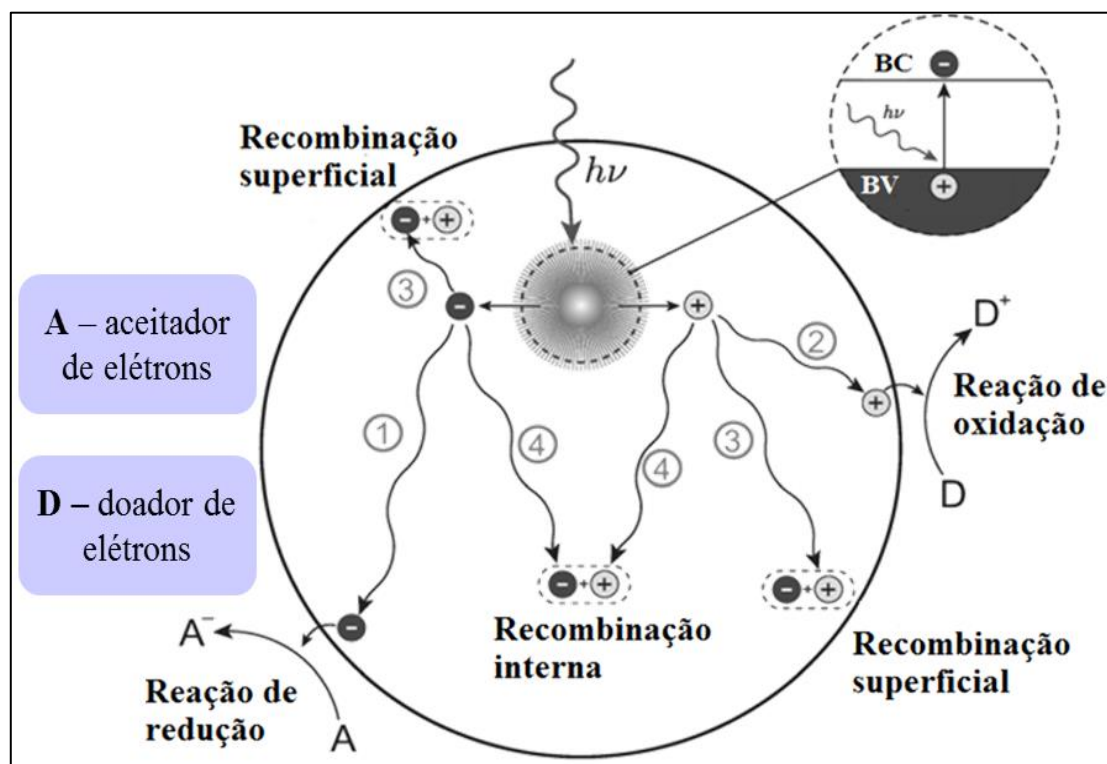
Antes de abordar a fotocatalise heterogênea, é importante discutir um fenômeno mais básico, a catálise heterogênea. Na indústria, os catalisadores são amplamente utilizados para alterar a velocidade de uma reação sem afetar os produtos.

Esses materiais reduzem a energia de ativação necessária para a formação dos produtos, aumentando assim a velocidade da reação.

No processo de catálise, os catalisadores são geralmente sólidos enquanto as espécies reagentes podem ser líquidas ou gasosas, e as reações ocorrem na superfície do material. A catálise é baseada na aceleração de uma reação química pela presença de um catalisador. Esse atua na redução da energia de ativação necessária para que a reação ocorra, o que torna o processo mais eficiente e rápido. O processo envolve diversas etapas, incluindo a aproximação das moléculas na superfície do catalisador, interação com os sítios ativos, mobilidade pela superfície e dessorção dos produtos. Nessas etapas, o catalisador não é consumido e, portanto, pode ser reutilizado.

Na fotocatálise heterogênea, para que a reação ocorra é necessário a absorção de radiação UV pelo fotocatalisador para promover a ativação do material e a transformação dos reagentes em produtos. O fotocatalisador é capaz de absorver fótons ($h\nu$) de luz, que são partículas de energia, e transferi-las para a superfície do material, onde ocorre a interação com os reagentes³⁹. Essa interação resulta em uma série de reações químicas que levam à formação de produtos desejados.

Para isso, semicondutores como o TiO_2 são amplamente utilizados como fotocatalisadores devido à presença de um *bandgap*, $\Delta E_{\text{BC-BV}}$, que é a diferença energética entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) na estrutura do material⁴⁰. Quando fótons com energia maior do que $\Delta E_{\text{BC-BV}}$ são absorvidos pelo material semicondutor, conforme ilustrado na equação 1, um elétron da BV é promovido para a BC, deixando para trás um buraco com carga positiva conhecido como h^{+41} . No caso do TiO_2 , esse buraco tem um potencial eletroquímico altamente positivo, permitindo a transferência de carga e a promoção de reações com espécies adsorvidas na superfície do fotocatalisador, como a conversão de OH^- adsorvido em radical $\bullet\text{OH}$. A figura 2 ilustra o esquema de bandas dos semicondutores e o fenômeno que ocorre quando um material é exposto à radiação UV com energia superior ao seu *bandgap*.

Figura 2: Princípio da Fotocatálise Heterogênea

Fonte: Adaptado de Habisreutinger; Schmidt-Mende; Stolarczyk, 2013; Linsebigler; Lu; Yates, 1995^{42,43}

Eq. (1) Geração de portadores de carga no semicondutor.



Os elétrons da banda de condução e os buracos da banda de valência podem se unir novamente e liberar energia na forma de calor, conforme representado na equação 2. Além disso, eles podem ser retidos em estados metaestáveis na superfície, reagir com doadores e receptores de elétrons adsorvidos ou até mesmo no interior da dupla camada elétrica das partículas carregadas que circundam os semicondutores, como apontado por SURI *et al.*, (1993)⁴⁴.

Eq. (2) Recombinação do par elétron/buraco.



Quando não há espécies adsorvidas no catalisador para capturar elétrons ou preencher buracos, a recombinação elétron/buraco acontece em questão de nanossegundos e a energia armazenada é dissipada. Porém, se as espécies adsorvidas no catalisador capturarem elétrons (equações 3 a 7) ou preencherem buracos (equações 8 a 12), as reações de oxirredução ocorrerão, conforme mostrado na figura 2⁴⁴.

Reações de redução

Eq. (3) Redução do oxigênio molecular pelos elétrons fotoexcitados.



Eq. (4) Protonação do radical superóxido e geração do radical hidroperoxila.



Eq. (5) Redução do radical hidroperoxila



Eq. (6) Protonação do íon hidroperoxila e geração de peróxido de hidrogênio.



Eq. (7) Formação de radical hidroxila a partir da fotólise do peróxido de hidrogênio.

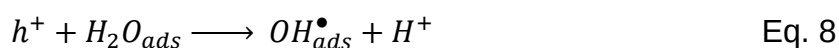


Reações de oxidação

Existem dois tipos principais de reações de oxidação na fotocatalise: oxidação direta e oxidação indireta.

Oxidação indireta

Eq. (8) Oxidação de água adsorvida na superfície do semiconductor



Eq. (9) Oxidação de íon hidroxila adsorvido na superfície do semiconductor

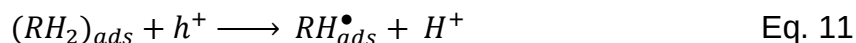


Eq. (10) Oxidação de orgânicos por radicais hidroxilas



Oxidação direta

Eq. (11) Oxidação de espécies orgânicas adsorvidas na superfície do semiconductor pelos buracos fotogerados



Eq. (12) Oxidação de orgânicos intermediários adsorvidos na superfície do semiconductor pelos buracos fotogerados.



Eq. (13) Oxidação de orgânicos por radicais hidroxilas



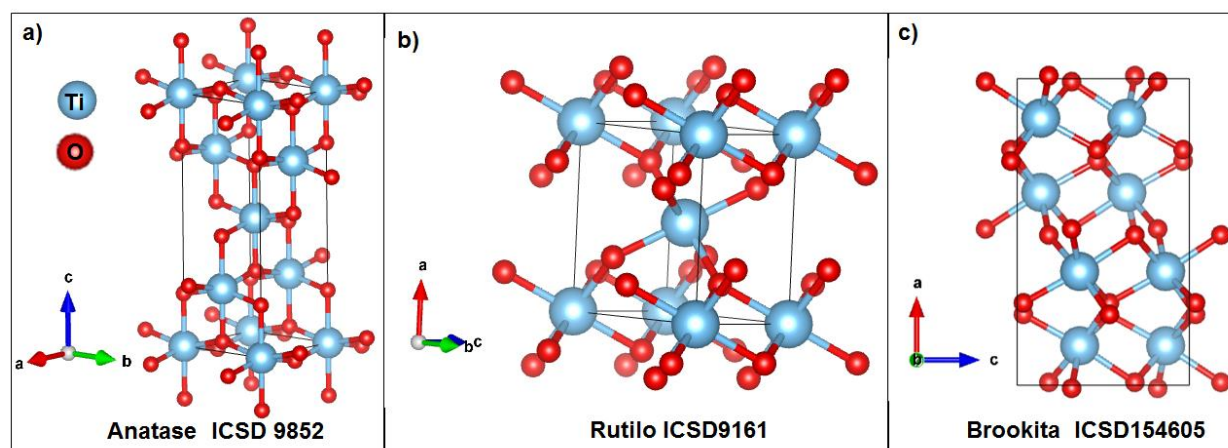
O interesse pelas nanoestruturas à base de titânio tem crescido devido às suas propriedades físico-químicas singulares, como área superficial específica, alta proporção de aspecto, fotoestabilidade e considerável segurança⁴⁵. Essas características indicam o potencial das nanoestruturas baseadas em titânio para uma ampla gama de aplicações em diversos campos, incluindo o tratamento de água e esgoto. Nesse sentido, o titanato de sódio surge como alternativa em substituição ao TiO_2 como fotocatalisador, devido à sua eficiência na degradação de poluentes e capacidade de adsorção e troca iônica. Portanto, o desenvolvimento de materiais com alta eficiência de degradação é essencial para o tratamento efetivo de água e esgoto.

3.4. Titanato de sódio como fotocatalisador

Ao longo dos últimos 40 anos, o dióxido de titânio (TiO_2) foi o material mais estudado e utilizado na fotocatalise devido às suas propriedades. Além do baixo custo e não toxicidade, o TiO_2 é insolúvel em água e apresenta fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH⁴⁶. Essas características tornam o TiO_2 uma excelente escolha para diversas aplicações fotocatalíticas, como na remoção de poluentes orgânicos em águas residuais.

O TiO_2 apresenta três polimorfos distintos: anatase (Fig.3.a), rutilo (Fig. 3.b) e brookita (Fig. 3.c)⁴⁷. A anatase e a brookita são metaestáveis, enquanto o rutilo é termodinamicamente estável a temperaturas acima de 600°C. Desse modo, a fase mais estável do TiO_2 é o rutilo. Nas três formas, íons de titânio (Ti^{4+}) são coordenados a seis átomos de oxigênio (O_2^-) formando o octaedro de TiO_6 ⁴⁸. As fases anatase e rutilo possuem estrutura cristalina tetragonal, enquanto a brookita apresenta estrutura ortorrômbica⁴⁹.

Figura 3: Estruturas cristalinas de dióxido de titânio (a) anatase, (b) rutilo, (c) brookita.



Fonte: VESTA⁵⁰.

Das estruturas mencionadas, apenas o rutilo e a anatase são utilizadas na fotocatalise, sendo que a anatase apresenta maior atividade fotocatalítica quando comparada ao rutilo⁴⁸. O TiO₂ anatase é um óxido semiconductor amplamente utilizado como fotocatalisador devido à sua atividade fotocatalítica, com forte absorção na região da luz ultravioleta (UV)⁵¹. Embora, essa característica possa reduzir a quantidade de luz absorvida, ela pode elevar o máximo da banda de valência para níveis mais altos de energia em relação aos potenciais redox das moléculas adsorvidas, o que é benéfico para a fotocatalise⁵¹. O potencial de redução do par redox H₂O/ ·OH é de cerca de +2,7 V em relação ao potencial padrão de referência da escala NHE (E₀=0 V), enquanto que o potencial de oxidação do par redox O₂/O₂^{·-} é de cerca de -0.33 V em relação à NHE³⁹.

Algumas das limitações do TiO₂ como fotocatalisador está na baixa eficiência em luz visível, o que limita a sua aplicação em condições de iluminação solar. Além disso, o tempo de degradação de contaminantes também pode ser longo⁵² e a afinidade com alguns tipos de contaminantes é baixa⁵³. A recuperação do fotocatalisador após o processo de degradação também pode ser problemática. Como alternativa, os titanatos preparados pelo método hidrotérmico têm sido estudados como possíveis substitutos dos fotocatalisadores convencionais. Esses materiais são obtidos como heterojunções, assim como a versão patenteada desse óxido de titânio, Degussa P25⁵⁴, e apresentam potencial para superar as limitações do TiO₂, aumentando a eficiência de utilização da luz visível e melhorando a afinidade com contaminantes⁵⁵.

Nas últimas duas décadas, houve crescimento maciço do interesse de pesquisas em nanoestruturas de titanato de sódio e suas aplicações. Essas são amplamente estudadas devido às suas múltiplas aplicações (tabela 2), como capacidade de troca iônica^{56,57}, sistemas de armazenamento de energia⁵⁸⁻⁶¹, sensor^{62,63}, adsorção de corante⁵⁷ e fotocatalise^{55,64,65}.

Tabela 1: Aplicações de nanoestrutura baseadas em titanato.

Materiais	Morfologia	Aplicação	Referências
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	nanofolha	Troca iônica	56
$\text{Na}_{0,64}\text{Ti}_{1,83}\square_{0,16}\text{O}_4 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}^*$	nanofolha	Troca iônica	57
$\text{K}_{0,8}\text{Ti}_{1,73}\text{Li}_{0,27}\text{O}_4$	nanofolha	Armazenamento de energia	58
$\text{Bi}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_y$	ouriço-do-mar	Armazenamento de energia	59
$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{RGO}$	nanotubos	Sensor	62
Titanato de sódio/Pd	Nanofitas	Sensor	63
$\text{Na}_{0,48}\text{H}_{0,22}\text{Ti}_{1,825}\text{O}_4 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$	nanofolha	Adsorção	57
MWCNTs@PDA@TNS	nanotubo	Adsorção	66
$(\text{Na}_{2-y}\cdot\text{H}_y)\text{Ti}_2\text{O}_5$	nanofolha	Fotocatalise	65
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	nanotubo	Fotocatalise	55

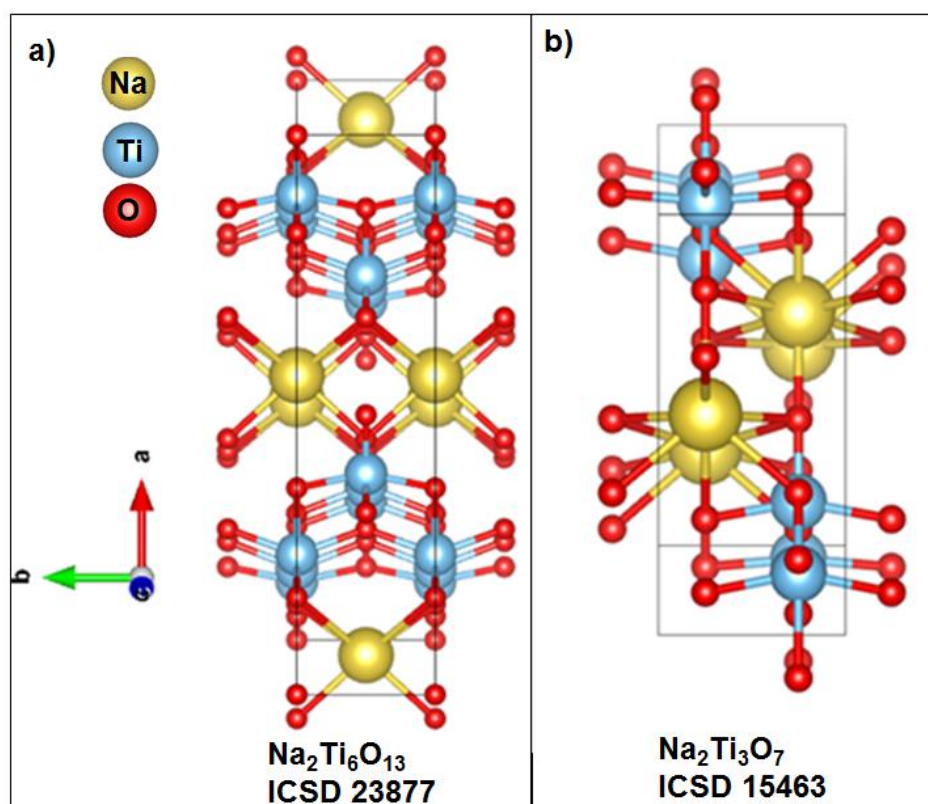
*□ = Vacância

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

As características estruturais dos titanatos possibilitam que esses materiais sejam utilizados em diferentes aplicações, pois sua fórmula geral é $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 3 - 8$), garantindo uma variedade de fases cristalinas e diferentes propriedades⁶⁷⁻⁶⁹. As principais fases encontradas são o trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) (figura 4.a) e o hexatitanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) (figura 4.b)⁶⁷. O arranjo simétrico dos titanatos são semelhante aos cristais de dióxido de titânio, constituídos por octaedros de TiO_6 , porém, para os titanatos esses octaedros de TiO_6 são arranjados como folhas lamelares ligadas por íons Na^+ . Normalmente, essa organização estrutural oferece a esses materiais grande eficiência fotocatalítica, incluindo área superficial^{70,71}, boa capacidade de troca iônica e estabilidade. Outro fator importante ligado às estruturas dos titanatos são a variação morfológica que depende das condições de síntese⁷²⁻⁷⁵.

Além disso, o desempenho fotocatalítico dos titanatos está intimamente relacionado à sua estrutura e composição cristalina. Em função dessas características, os titanatos possuem grande potencial de aplicação em tratamento de águas contaminadas⁷⁶.

Figura 4: Representação da estrutura de titanatos de sódio na composição a) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e b) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.



Fonte: VESTA⁵⁰.

A presença de diferentes fases no material desempenha um papel crucial no controle da estrutura de bandas de energia e na melhoria da capacidade de absorção de radiação UV dos nanotubos de titanatos. No entanto, o uso dos titanatos puros como fotocatalisadores ainda é limitado pela ineficiência na absorção de luz na faixa visível e pela rápida taxa de recombinação elétron-buraco. Portanto, diversas estratégias foram propostas para promover a melhoria da atividade fotocatalítica dos titanatos, incluindo modificação de superfície, deposição de metais nobres, dopagem e a formação de heterojunções⁵¹.

A formação de heterojunção com hidrogênio titanato é uma das estratégias propostas para melhorar a atividade fotocatalítica dos titanatos. Essa técnica consiste em combinar o trititanato ou hexatitanato com hidrogênio titanato para formar uma

junção heterogênea entre os materiais. A heterojunção resultante apresenta uma maior eficiência na separação de cargas elétricas e, portanto, uma maior atividade fotocatalítica do que os materiais individuais. Estudos têm demonstrado que a formação de heterojunção com hidrogênio titanato pode ser uma abordagem promissora para melhorar o desempenho fotocatalítico dos titanatos⁵⁵.

O uso do titanato de sódio é uma alternativa para aplicações em fotocatalise, pois fatores podem exercer influência em suas propriedades, como morfologia, tamanho de partícula, área superficial específica, volume e estrutura dos poros, além da estrutura cristalina. Essas propriedades estão diretamente relacionadas com o método de síntese utilizado. Dessa forma, é importante o desenvolvimento de métodos de síntese eficientes que possam aperfeiçoar as propriedades do material.

Atualmente, a comunidade científica tem interesse em desenvolver rotas sintéticas de baixo custo, ambientalmente viáveis e com controle eficiente do tamanho e forma das partículas. Dentre as abordagens empregadas para a preparação de nanoestruturas à base de titânio, destacam-se o método sol-gel^{69,77,78}, processo solvotérmico⁷⁹⁻⁸¹, método Pechini^{69,82} e síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHAM)^{55,68,83}. O método SHAM é amplamente explorado, pois é realizado em um tempo e temperatura mais baixos do que os outros, e também permite a cristalização das partículas diretamente em solução⁸⁴.

A SHAM é considerada simples e eficiente para síntese de nanoestruturas 1D de alta qualidade e pureza, ao tratar nanopartículas de TiO_2 com solução concentrada de NaOH em temperaturas e pressões moderadas seguida de lavagem com água e HCl⁴⁵. As vantagens apresentadas pelo método incluem: baixo custo, facilidade de operação, alta eficiência de conversão, pureza do produto e baixo impacto ambiental. Tais vantagens têm despertado interesse na comunidade científica em relação a outras abordagens.

Considerando o uso da SHAM para produção de titanato de sódio^{55,85}, neste estudo analisamos a influência do tempo, temperatura e concentração de hidróxido de sódio, visando otimizar o processo de produção e obtenção de materiais de qualidade.

3.5. Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHAM)

Devido às crescentes preocupações ambientais, pesquisadores têm a responsabilidade de desenvolver tecnologias e técnicas que minimizem a pegada de carbono. Esse desafio é ainda mais relevante no contexto da química inorgânica, onde

muitos experimentos envolvem um consumo significativo de tempo e energia para sintetizar novos materiais ou aprimorar suas propriedades, por meio da alteração de estratégias de síntese existentes. Por isso, é essencial que as pesquisas nessa área se concentrem em soluções que promovam a sustentabilidade e a eficiência energética.

A síntese de compostos inorgânicos em estado sólido pode requerer longos períodos de recozimento, alternando entre 8 e 12 horas em temperaturas de até 1400°C, enquanto métodos hidrotérmicos convencionais podem levar até 96 horas⁸⁶. Esses processos também utilizam ácidos e álcalis corrosivos para ajustar o pH. Desse modo, essas práticas podem ter um impacto ambiental significativo e, em muitos casos, causar contaminação ambiental.

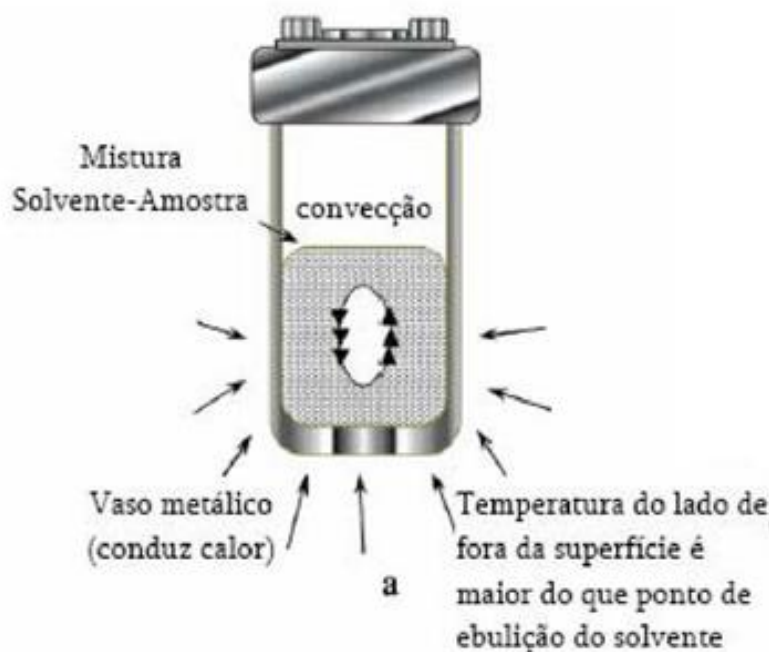
Para reverter tais efeitos, estratégias a partir da utilização de solventes verdes, como etanol e água, e a otimização de rotas sintéticas são alternativas que visam reduzir o impacto no meio ambiente. A escolha do método de síntese é fundamental nesse sentido, levando em consideração não apenas sua eficácia e eficiência, mas também os possíveis efeitos prejudiciais. Portanto, ainda se faz necessário encontrar meios para reduzir o consumo de energia, uso de solventes e reagentes tóxicos e minimizar a geração de resíduos.

Nesse sentido, a SHAM é uma técnica utilizada na síntese de materiais inorgânicos que simula o processo natural de mineralização na natureza. Durante a mineralização, os cristais crescem em um ambiente aquoso a altas pressões e temperaturas, onde a reação pode ser completada usando água como solvente em um sistema fechado. Em condições hidrotérmicas, as propriedades físicas e químicas da água são significativamente alteradas, como a pressão de vapor, densidade, tensão superficial, viscosidade e produto iônico⁸⁶. Essas mudanças, afetam a formação e crescimento dos cristais, permitindo a síntese de materiais inorgânicos altamente cristalinos com controle preciso sobre sua morfologia e tamanho. Dentre as limitações da SHAM, está a dificuldade de controlar a formação de impurezas indesejadas e a necessidade de altas pressões e temperaturas para a síntese de materiais inorgânicos altamente cristalinos.

No método hidrotérmico convencional, o aquecimento ocorre em duas etapas. Primeiramente, a superfície do material é aquecida, seguida pela transferência de calor para o interior do recipiente⁸⁷. Isso ocorre por meio de transferência de calor por condução, convecção e radiação. O calor é direcionado para a substância, passando

primeiro pelas paredes do recipiente para atingir o solvente e os reagentes (figura 5). No entanto, esse método de transferência de energia é lento e ineficiente, pois depende da condutividade térmica dos materiais envolvidos⁸⁷. Isso pode levar a uma diferença significativa de temperatura entre o recipiente e a mistura de reação, retardando o equilíbrio térmico e aumentando o tempo de reação.

Figura 5: Processo hidrotérmico convencional.



Fonte: Adaptado de Schütz *et al.*, (2018)⁸⁸

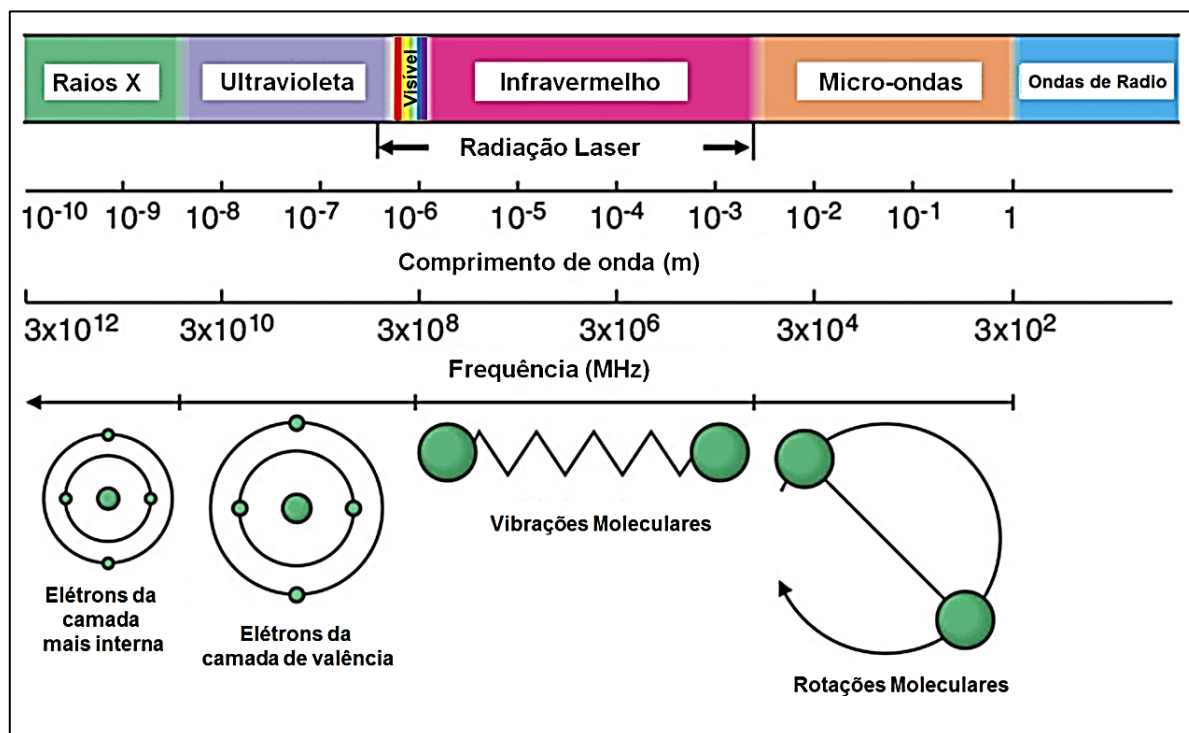
Todo o processo pode levar horas e possui uma série de deficiências, como: equipamentos específicos, longo tempo de reação e alto consumo de energia elétrica. Por esse motivo, novas abordagens estão sendo desenvolvidas, inclusive com uso de micro-ondas, para aquecimento mais rápido e eficiente, e adição de aditivos para controlar o tamanho e a forma dos cristais.

As micro-ondas são uma forma de radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 1 mm e 1 m e frequência entre 300 MHz e 300 GHz (figura 6). Ao contrário de outras formas de radiação eletromagnética, como a luz visível, as micro-ondas não afetam diretamente a estrutura molecular dos materiais, mas a rotação molecular⁸⁹. Na ciência de materiais, as micro-ondas têm sido amplamente utilizadas, especialmente na síntese de materiais funcionais.

Na síntese de nanomateriais, as micro-ondas têm sido cada vez mais utilizadas como fonte de aquecimento, ao invés dos métodos convencionais. Isso se deve a uma

série de vantagens, como: baixo consumo de energia, tempo de processamento, temperatura uniforme e aprimoramento do processo de difusão⁸⁹.

Figura 6: O espectro eletromagnético.



Fonte: adaptado de Hayes, (2002)⁸⁹

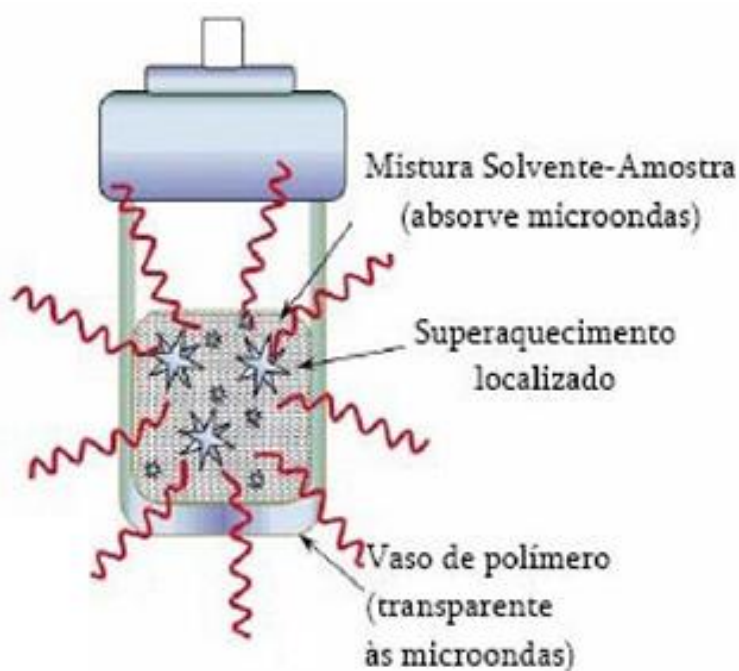
Assim, a SHAM apresenta uma série de benefícios em relação ao método hidrotérmico convencional, incluindo a redução do tempo de reação, maior eficiência na síntese de materiais, bem como economia de energia⁸⁶. Além disso, o tamanho das partículas pode ser controlado por meio da concentração dos reagentes e da potência das micro-ondas, oferecendo maior flexibilidade no processo.

Nesse processo, utiliza-se um recipiente de teflon transparente às micro-ondas, chamado de "autoclave", onde a suspensão de reagentes é colocada. O sistema é selado e aquecido por micro-ondas, o que provoca um aumento na pressão devido à evaporação do solvente. O aumento de pressão permite que o equilíbrio seja alcançado sem que ocorra a evaporação total do líquido. O aquecimento fornece energia necessária para a formação de compostos e o crescimento de partículas de forma mais rápida e eficiente em comparação ao método hidrotermal convencional⁹⁰.

A SHAM é capaz de aproveitar a interação das micro-ondas com os dipolos permanentes da água, que oscilam e transferem energia em forma de calor para o soluto, auxiliando, assim, em seu processamento, como ilustrado na figura 7⁹¹. Durante

a síntese, a irradiação por micro-ondas induz interação do momento de dipolo das moléculas polares ou agregados iônicos moleculares com campos elétricos e magnéticos alternados, levando a um aquecimento a nível molecular que promove reações rápidas e homogêneas⁹⁰. Esse efeito ocorre porque, quando o campo é aplicado, as moléculas que possuem momento de dipolo elétrico tendem a se alinhar com o campo e, quando o campo é removido, ocorre uma relaxação dielétrica, com as moléculas voltando ao estado anterior e dissipando a energia absorvida na forma de calor.

Figura 7: Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.



Fonte: Adaptado de Schütz *et al.*, (2018)⁸⁸

A intensidade da orientação molecular em um material submetido a um campo elétrico, depende de dois fatores principais: o valor do dipolo e a constante dielétrica do material. O dipolo é uma propriedade da molécula que surge devido à distribuição desigual de cargas elétricas positivas e negativas. A constante dielétrica (ϵ) é a medida da capacidade de um material armazenar energia elétrica em um campo elétrico.

Materiais com maior valor de constante dielétrica têm maior capacidade de armazenar energia, mas o tempo de relaxação necessário para os dipolos voltarem ao estado anterior depende do tamanho das moléculas e da viscosidade do meio⁹². Na SHAM, a interação das micro-ondas com os reagentes promove aquecimento rápido por meio da transferência de energia, tanto por ressonância quanto por relaxação, resultando em um processo mais eficiente e rápido de síntese de materiais⁹¹.

Com o aquecimento localizado na solução, é possível aumentar a cinética de cristalização, o que resulta no aumento na velocidade de nucleação⁹³. Além disso, essa técnica promove a formação de partículas com distribuição homogênea, reduzindo significativamente os tempos de processamento ou síntese⁸⁸. A interação direta da radiação com a matéria torna esse processo mais eficiente.

Para a análise do processo de aquecimento, é crucial a compreensão das propriedades dielétricas dos materiais utilizados. A capacidade do material em absorver energia micro-ondas é determinada pelo fator de dissipação, que é a razão entre o fator de perda e a constante dielétrica do material. O fator de perda é a capacidade do material em dissipar energia micro-ondas na forma de calor, enquanto a constante dielétrica está associada à capacidade do material em reter essa energia. Assim, um material com alto fator de perda é facilmente aquecido pela energia micro-ondas, já um material com alta condutividade é utilizado como guia de ondas, devido à sua capacidade de refletir as micro-ondas da superfície, como ocorre com os metais.

A radiação micro-ondas é incapaz de penetrar em materiais condutores e, portanto, eles refletem essas ondas. Enquanto materiais absorventes, absorvem a radiação micro-ondas e, conseqüentemente, aquecem. Por sua vez, as ondas que incidem em materiais isolantes são parcialmente transmitidas. Os materiais capazes de absorver a radiação micro-ondas são conhecidos como dielétricos.

Durante o processo de aquecimento, a reação depende da interação entre micro-ondas e materiais. Sob o campo eletromagnético, as partículas de materiais podem produzir polarização de: elétrons, átomos, orientação e carga espacial. Dentre as vantagens relacionadas ao processo da SHAM encontram-se⁹⁰:

- a. A cinética de reação é fortemente afetada por uma pequena variação na temperatura;
- b. Há direta interação da radiação eletromagnética com a matéria, otimizando o processamento;
- c. Novos produtos metaestáveis podem ser formados;
- d. Monocristais são geralmente obtidos;
- e. Produtos de alta pureza podem ser obtidos a partir de precursores impuros;

Algumas desvantagens relacionadas ao processo incluem⁹⁰:

- a. A seleção dos solventes utilizados pode ser limitada devido às suas propriedades dielétricas, que influenciam na capacidade de absorção de micro-ondas.

- b. Em alguns casos, a formação de produtos indesejados, como espumas ou precipitados, pode ocorrer devido à rápida evolução de gases durante o processo.
- c. Pode apresentar alto custo devido ao equipamento necessário para a realização da reação.
- d. Em alguns casos, a heterogeneidade da amostra pode afetar a eficiência do processo devido à absorção seletiva de micro-ondas.

O processo da SHAM apresenta um desafio importante: a fuga de temperatura. Devido à rapidez do aquecimento por micro-ondas, a temperatura da solução reagente pode aumentar rapidamente e exceder a temperatura ideal de reação, prejudicando a pureza e a qualidade do produto final⁹⁴. Para evitar esse problema, é crucial ter um controle preciso da temperatura durante todo o processo de síntese. Isso pode ser feito por meio de um sensor de temperatura que monitora a solução em tempo real. Além disso, é importante escolher o recipiente de reação com base nas propriedades dielétricas dos materiais, garantindo que ele seja capaz de suportar a pressão e temperatura.

Portanto, apesar dos fatores limitantes, a SHAM, em comparação aos métodos hidrotérmicos convencionais, permite o rápido alcance de temperatura e pressão, levando em consideração o sistema de reação.

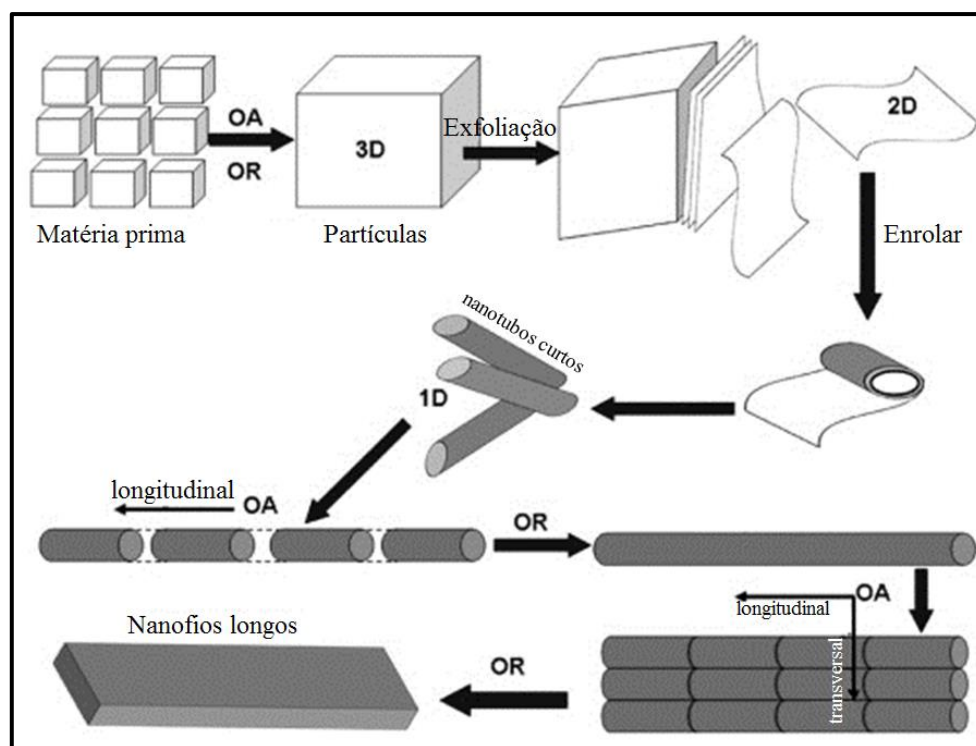
3.6. Evolução morfológica dos titanatos

Os mecanismos que regem a evolução morfológica do titanato durante o processo hidrotérmico têm sido estudados, mas apesar de sua aparente simplicidade, o processo hidrotérmico é na verdade bastante complexo e inclui diversas mudanças. Compreender o mecanismo de formação de nanoestruturas de titanato é crucial para o seu desenvolvimento e exploração. Embora um mecanismo de formação "universal" tenha sido proposto, ainda não foi determinado um mecanismo geral que possa conectar todos os tipos de morfologias observadas. No entanto, um modelo 3D-2D-1D pode explicar o mecanismo de evolução morfológica do titanato⁹⁵.

A figura 8 apresenta uma visão geral do processo de transformação das nanoestruturas de titanato durante o processo hidrotérmico alcalino. Conforme a reação progride, as nanopartículas de TiO_2 se agregam em pós por meio do mecanismo de amadurecimento de Ostwald (OR) e ligação orientada (AO). Em seguida, nanofolhas lamelares são esfoliadas das partículas e enroladas em nanotubos curtos. Essas nanofolhas são essenciais para a formação dos nanotubos⁹⁵. Posteriormente, os

nanotubos curtos se transformam em longos por meio do mecanismo de AO e OR. Os nanotubos longos se juntam em grupos ombro-a-ombro e continuam a se auto-integrar em nanofios cristalizados. O mecanismo de OR desempenha um papel importante em todo o processo hidrotérmico⁴⁵.

Figura 8: Esquema do processo de transição de nanoestruturas de titanato durante o processo hidrotermal alcalino.



Fonte: Adaptado de Lu et al., (2011)⁴⁵.

Na literatura, são relatados fatores que afetam a morfologia dos titanatos durante a SHAM. Essas condições incluem a natureza e concentração dos materiais de partida, duração e temperatura da reação, protocolo de pós-tratamento e temperatura e duração da calcinação^{67,96}. A modificação dessas condições pode resultar em alterações nas propriedades do material, tais como: tipo de fase, pureza, morfologia, tamanho de partícula, quantidade de grupos hidroxila e quantidade de Na^+ , que por sua vez influenciam na capacidade de adsorção e atividade fotocatalítica⁹⁷. Portanto, é importante ajustar esses parâmetros para controlar as propriedades desejadas dos titanatos.

A SHAM produz principalmente duas fases: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, sendo que a primeira é produzida de maneira favorável em temperaturas elevadas e com soluções de NaOH concentradas⁶⁷. O processo hidrotérmico é complexo e envolve várias etapas,

como a dispersão dos materiais de partida e a utilização de solventes. Após a reação, é necessário realizar uma lavagem com água ou ácidos para remover impurezas e promover a troca de íons Na^+ por prótons (H^+), o que resulta na formação dos titanatos protonados⁹⁸. Dessa forma, diferentes composições podem ser propostas para descrever as nanoestruturas, utilizando a fórmula química $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$, em que o valor de x depende do grau de troca de Na^+ por H^+ durante a etapa de lavagem pós-tratamento. Vale ressaltar que a formação das diferentes fases e composições dos titanatos depende das condições específicas de reação, como tempo, temperatura e concentração de reagentes e a escolha do material de partida.

A escolha do material de partida é um fator crítico na síntese dos titanatos de sódio, pois pode influenciar diretamente na formação das nanoestruturas e nas características, como: estrutura cristalina, morfologia e área superficial específica. Existem várias opções de precursores que podem ser utilizados na fabricação dos titanatos, incluindo anatase, rutilo, metal Ti, isopropóxido de titânio e butóxido de titânio⁹⁷. A escolha do precursor deve levar em consideração as propriedades desejadas do material final, bem como a facilidade de obtenção e custo dos reagentes. Além disso, a utilização de diferentes precursores pode influenciar no processo de nucleação e crescimento das partículas, afetando a distribuição de tamanho de partícula e a homogeneidade da estrutura dos titanatos.

Os precursores comumente utilizados são as nanopartículas de TiO_2 , especialmente a forma cristalizada da anatase. Isto ocorre porque a quebra das ligações são favorecidas nessa estrutura, resultando em crescimento cristalino constante em uma direção específica durante o tratamento hidrotérmico⁹⁹⁻¹⁰¹. A formação de nanotubos é influenciada pela taxa de dissolução⁹⁷ do TiO_2 , e a anatase é convertida em titanatos com altos rendimentos durante a dissolução⁹⁷.

A temperatura hidrotérmica é amplamente reconhecida como favorável para o rendimento, cristalinidade e comprimento dos nanotubos de dióxido de titânio, uma vez que o aumento da temperatura promove a quebra da ligação Ti-O-Ti para Ti-O-Na e Ti-OH. A faixa ótima de temperatura para fabricar titanatos é de 100 a 200°C, conforme indicado em vários estudos^{75,101,102}. Durante o processo de formação dos tubos, a área superficial dos titanatos continua aumentando. No entanto, em temperaturas elevadas, os nanotubos podem desaparecer, deixando outras nanoestruturas, como nanofibras, nanofios e nanofitas, que exibem uma redução na área superficial BET, no volume de

poros e no espaçamento intercamadas. Por outro lado, em temperaturas hidrotérmicas baixas, apenas algumas nanofolhas esfoliadas e poucos nanotubos podem ser observados⁹⁷.

As nanoestruturas dos titanatos dependem em grande parte da duração hidrotérmica. A transformação dos intermediários de anatase para nanotubos de titanato pode ser atribuída a três etapas^{100,102}: (i) agregação de nanopartículas esféricas de anatase; (ii) surgimento de nanofolhas de titanato, pois a maioria das ligações Ti-O-Ti da anatase é atacada pela solução concentrada de NaOH; (iii) formação dos titanatos uniformes devido ao reagrupamento e ligação de fragmentos planares.

Sob um tempo de reação prolongada, os nanotubos podem ser convertidos em nanofibras. Além disso, a duração hidrotermal deve ser ajustada para um menor nível com o aumento do tratamento térmico, caso contrário, ocorre o processo de evolução dos nanotubos em outras morfologias⁹⁷.

Outro fator importante a ser considerado é a influência da concentração de NaOH, que pode acelerar a dissolução do Ti^{4+} e é crucial para a rápida descamação do titanato. Durante o processo hidrotérmico, as estruturas tridimensionais são inicialmente transformadas em nanofolhas, que se enrolam para formar nanotubos unidimensionais. No entanto, essas nanofolhas com estruturas lamelares não se enrolam em nanotubos sob baixa concentração. À medida que a concentração de soluções de NaOH aumenta ($C_{NaOH} = 3-15 \text{ mol L}^{-1}$), a morfologia dos titanatos segue uma sequência: nanofolhas ($C_{NaOH} = 3 \text{ mol L}^{-1}$) → nanotubos ($C_{NaOH} = 5-10 \text{ mol L}^{-1}$) → nanofios ($C_{NaOH} = 12 \text{ mol L}^{-1}$) → partículas amorfas ($C_{NaOH} = 15 \text{ mol L}^{-1}$)⁹⁶. Além disso, é importante notar que tanto o TiO_2 quanto o titanato são detectados em condições alcalinas baixas ($C_{NaOH} < 5 \text{ mol L}^{-1}$), e titanato cristalino puro é encontrado em uma concentração moderada de NaOH ($C_{NaOH} = 7-12 \text{ mol L}^{-1}$), enquanto o amorfo, sem pico de difração, é observado quando a concentração da solução de NaOH é superior a 15 mol L^{-1} ⁹⁶.

No estudo realizado por Morgan *et al.*, (2010)¹⁰³, foi demonstrado como a temperatura hidrotérmica e a concentração alcalina combinadas afetam a formação de nanotubos de dióxido de titânio a partir do Degussa P25. Os autores criaram um diagrama de evolução de fase morfológica, que serve como guia para entender o controle da morfologia de nanoestruturas. É importante destacar que existe um limite crítico que deve ser ultrapassado antes que os titanatos possam ser formados, e esse limite está relacionado à concentração ou temperatura. Além disso, há uma relação

complexa entre a influência da concentração e da temperatura na formação de diferentes morfologias. Embora o estudo tenha explorado detalhadamente a influência de um único fator, é necessário realizar pesquisas sistemáticas e abrangentes para compreender a relação entre os múltiplos fatores e a evolução morfológica geral dos titanatos.

Embora a lavagem ácida não seja essencial para a síntese dos titanatos, já que a morfologia e as dimensões são principalmente determinadas pelo processo hidrotérmico, ela pode ter efeitos significativos nas propriedades dos produtos finais. A concentração apropriada do tratamento ácido pode ser benéfica para a formação da estrutura cristalina, mas o aumento contínuo da concentração pode enfraquecer a intensidade dos picos de difração de raios-X e levar à remoção dos íons de sódio. Durante o processo de lavagem, o ácido diluído é capaz de substituir os íons de sódio por H^+ nas camadas intersticiais octaédricas dos titanatos, alterando a distância entre camadas. A lavagem ácida também pode afetar a evolução morfológica dos titanatos, convertendo as nanofitas de titanato em nanotubos. Estudos mostraram que a lavagem com HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ resulta no aumento máximo da área superficial BET, volume e tamanho de poros dos titanatos, enquanto a lavagem com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pode destruir a estrutura de camadas do titanato. Após a lavagem com solução diluída de HCl , a área superficial dos titanatos é maior do que a dos titanatos não tratados, pois alguns poros bloqueados pelos íons de sódio residuais são liberados⁹⁷.

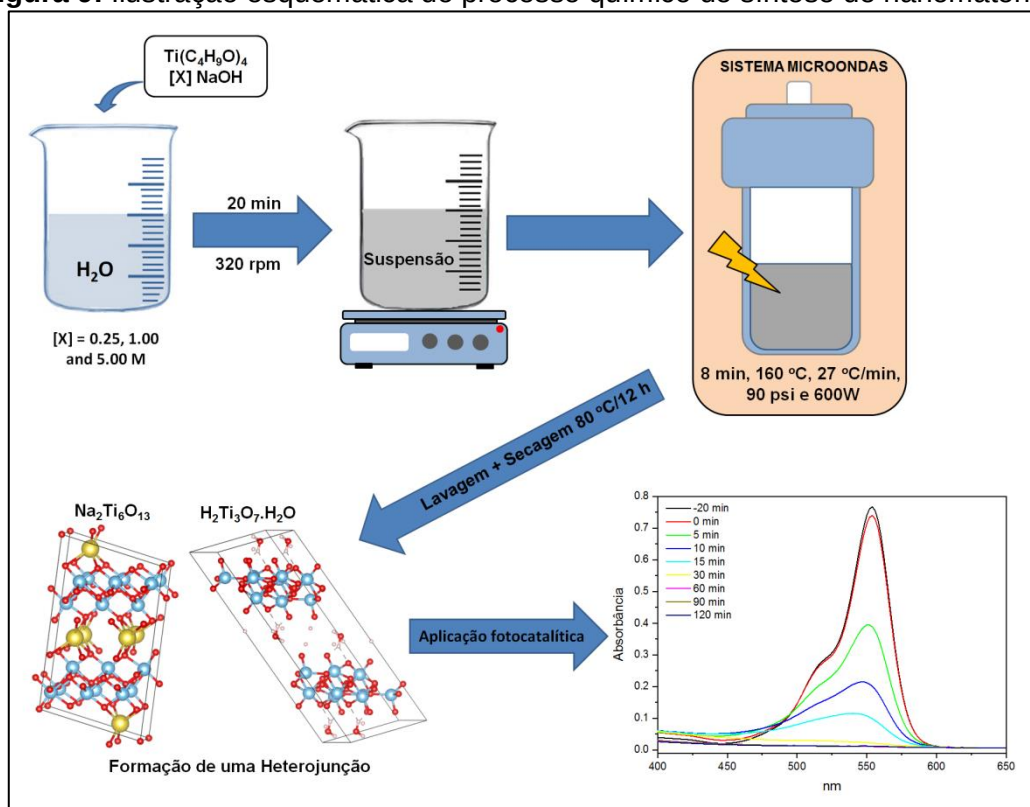
Dentre os métodos de síntese disponíveis, as abordagens pela SHAM destacam-se por sua confiabilidade e versatilidade no controle da morfologia e tamanho dos materiais, tornando-os valiosos para aplicações fotocatalíticas e de adsorção que exigem propriedades aprimoradas para a remediação ambiental. Além disso, é amplamente explorada na produção de materiais funcionais, oferecendo um controle similar sobre as propriedades dos materiais em um tempo de reação rápido em comparação com os métodos hidrotérmicos convencionais⁹⁰. Portanto, suas atribuições contribui para o desenvolvimento de nanomateriais de múltiplas aplicações, incluindo a produção de titanato de sódio para aplicações fotocatalíticas e de adsorção.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Sínteses dos fotocatalisadores pelo método hidrotérmica assistida por micro-ondas

Os TNS foram preparados pelo método SHAM¹⁰⁴, usando 1,14 g de butóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$, Aldrich, 97%) suspenso em 140 mL de uma solução mineralizadora (NaOH , NEON, 97%) em diferentes concentrações (Tabela 2). A suspensão precursora foi mantida sob agitação a 25 °C por 20 minutos. Em seguida, o precursor foi transferido para um recipiente de teflon® XP-1500 e aquecido a 160°C por 8 minutos com uma taxa de aquecimento de 27 °C min⁻¹ em um sistema de micro-ondas multimodo MARS™ 5 (CEM-Corp), em atmosfera ambiente. O precipitado branco obtido foi lavado com água deionizada até pH neutro. Os sólidos obtidos foram secos a 80 °C por 12 horas. A figura 9 ilustra um esquema representativo do processo de síntese dos materiais.

Figura 9: Ilustração esquemática do processo químico de síntese de nanomateriais.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os experimentos também foram testados variando a temperatura e o tempo de reação, mantendo fixa a concentração de NaOH em 1,00 mol/L. Os diferentes materiais sintetizados encontram-se na tabela 2.

Tabela 2: Amostras sintetizados em diferentes condições.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (min)	NaOH (mol L⁻¹)	Potência (W)
TNS160:1:1	160	1	1,00	600
TNS160:2:1	160	2	1,00	600
TNS160:4:1	160	4	1,00	600
TNS100:8:1	100	8	1,00	600
TNS130:8:1	130	8	1,00	600
TNS160:8:0	160	8	0,00	600
TNS160:8:0.25	160	8	0,25	600
TNS160:8:0,5	160	8	0,50	600
TNS160:8:1	160	8	1,00	600
TNS160:8:2	160	8	2,00	600
TNS160:8:5	160	8	5,00	600
TNS160:16:2	160	16	1,00	600
TNS160:32:1	160	32	1,00	600
TNS160:64:1	160	64	1,00	600

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.2. Caracterizações dos fotocatalisadores

4.2.1. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA)

Análises de TG/DTA foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (LIEC-Unesp IQ-Araraquara), utilizando um equipamento da NETZSCH®. A decomposição térmica das amostras foi investigada por termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA). Os cadinhos de TG/DTA foram lavados em meio ácido e expostos à chama do bico de Bunsen até sua incandescência, por aproximadamente 3 min. Mediu-se a massa do cadinho de referência, do cadinho vazio e com a amostra, inseriu esses dados no software do equipamento, onde foram realizadas as análises. As amostras de titanato de sódio foram aquecidas a 800 °C com taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min, em atmosfera de nitrogênio.

4.2.2. Difractometria de raios x (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (IQ/UNESP - Araraquara). As amostras foram caracterizadas por Difractometria de Raios X (DRX), utilizando um difratômetro marca Rigaku®, modelo

RINT2000, realizando varredura angular em 2θ de 5° a 60° , com feixe monocromático de Raios X por radiação $K\alpha$ de cobre (50 kV, 120 mA) com comprimentos de onda das emissões de $1,54 \text{ \AA}$, sobre o material, com incrementos $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. Os difratogramas foram analisados e comparados com os arquivos de difração de pó utilizando o banco de dados de estrutura cristalina Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

4.2.3. Espectroscopia de espalhamento RAMAN

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (IQ/UNESP - Araraquara). A espectroscopia de espalhamento RAMAN foi utilizada para verificar os modos de espalhamento a curta distância das ligações químicas, como os modos ativos e inativos de simetria do titanato de sódio. A espectroscopia de espalhamento micro-Raman foi utilizada a fim de obter informações estruturais do ordenamento a curto alcance, ou ordem local dos materiais. Esta técnica é complementar à difração de Raios X e permite avaliar os modos vibracionais ativos no Raman, os quais são característicos para cada fase cristalográfica. O equipamento utilizado foi um espectrômetro micro-Raman LabRAM iHR550 (Horiba Jobin Yvon), utilizando um laser de 514 nm como fonte de radiação.

4.2.4. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do UV-Vis

As medidas de reflectância difusa foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (IQ/UNESP - Araraquara). A caracterização das amostras por reflectância difusa foi realizada no espectrofotômetro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV/Vis/NIR), modelo Lambda 1050 da Perkin Elmer com esfera integradora de 150 mm de diâmetro com detectores InGaAs (NIR) e PMT (UV/VIS), as análises foram realizadas na faixa espectral de 200 nm a 800 nm em modo de refletância difusa. Os espectros de refletância na região do UV/Vis/NIR foram utilizados para calcular a energia de band gap dos materiais através do gráfico do algoritmo de Kubelka-Munk em função da energia, calculado pela relação Plank-Einstein¹⁰⁵.

Uma interpretação dos dados dos espectros de UV-Vis permite estimar a energia do band gap óptico dos materiais. O método de Kubelka-Munk correlaciona a refletância difusa com a absorbância dos materiais, de acordo com a equação 13¹⁰⁶. Este método pode ser utilizado para estimar a energia de band gap dos

semicondutores, sendo amplamente utilizado para determinação desta energia para o TiO_2 ¹⁰⁶.

$$f(R)=(1-R)^22R \quad \text{Eq. 13}$$

Sendo R, a refletância do material. A utilização do método de Kubelka-Munk com o método de Wood e Tauc permite estimar a energia do band gap óptico dos materiais, de acordo com a equação 14¹⁰⁷.

$$(\alpha \hbar\nu)n^\infty(\hbar\nu - E_{\text{gap}}) \quad \text{Eq. 14}$$

Sendo, α a absorbância, $\hbar\nu$ a energia do fóton (h a constante de Planck e ν a frequência da onda eletromagnética), E_{gap} a energia de band gap, e n , uma constante relacionada ao tipo de transição eletrônica. Esta constante assume valor de 0,5 para transições indiretas permitidas e 2 para transições diretas permitidas, sendo estas transições características de semicondutores com band gap indireto e direto, respectivamente¹⁰⁸.

4.2.5. Espectroscopia de fotoluminescência (PL).

As medidas de PL foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC/USP - São Carlos). As propriedades fotoluminescentes de uma amostra dependem de sua estrutura cristalina e de suas propriedades eletrônicas, incluindo ordenação e presença de impurezas e defeitos estruturais. Estas imperfeições podem ser atômicas ou moleculares e suas características dependem da sua natureza e estrutura, bem como dos estados eletrônicos do sólido. Os estados eletrônicos relacionam-se com a estrutura de bandas do sólido. Os espectros de fotoluminescência foram coletados através de um sistema monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e um fotomultiplicador Hamamatsu R446, com comprimento de onda para excitação igual a 405 nm com laser de íons kriptônio (Coherent Innova), com potência mantida a 550 mW.

4.2.6. Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo (MEV-FEG) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

As micrografias foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (LIEC-Unesp IQ-Araraquara). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) baseia-se

na interação de um fino feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra. A penetração dos elétrons na superfície da amostra faz com que ocorra interação com os átomos constituintes da amostra resultando na emissão de elétrons ou fótons. Uma parte desses elétrons emitidos é coletada pelos detectores, que de modo análogo a um tubo de raios catódicos produz a imagem da superfície da amostra. As amostras observadas por MEV-FEG foram preparadas a partir de uma suspensão das partículas em álcool isopropílico, submetidas a ondas ultrassônicas, e depositadas sobre substrato de silício. Foram utilizados para a análise das partículas microscópicas da marca JEOL JSM 7500F Field Emission Scanning Electron Microscope. Os tamanhos médios das partículas nas heteroestruturas estudadas foram determinados utilizando micrografias eletrônicas de varredura e analisados com o auxílio do software ImageJ[®], amplamente utilizado e disponível gratuitamente.

4.2.7. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

As medidas de HRTEM foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (LabMic/UFG). A Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) associada com difração de área selecionada e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução possibilita a caracterização morfológica e cristalográfica dos materiais. Com o uso da difração de área selecionada é possível conhecer a estrutura cristalina e a direção de crescimento de nanoestruturas. Já, a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução possibilita a caracterização detalhada das amostras em escala atômica, permitindo observar os planos atômicos dos materiais além de identificar defeitos como contornos de grão, linhas de discordância e falhas de empilhamento. A preparação das amostras para as análises, foram suspensas em álcool isopropílico e depositadas em grades de cobre recobertas com filme de carbono. O equipamento utilizado foi um microscópio Phillips, modelo CM 200, equipado com EDS e peça polar que possibilita obter imagens de alta resolução.

4.2.8. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC/USP - São Carlos). A análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) foram realizadas no equipamento da

ScientaOmicron, modelo ESCA+ espectrômetro equipado com uma fonte de Raios X monocromática (K-Alpha 1486,6 eV) e um analisador de elétrons do tipo hemisférico, com alta resolução e equipado com 125 canais individuais de detecção. Durante as medidas a pressão da câmara de análise foi da ordem de 2×10^{-9} mbar e os espectros de *survey* e alta resolução foram registrados com uma resolução em energia de 50 e 20 eV, respectivamente. A análise de, XPS, foi realizada para identificar a composição química da superfície e estados de oxidação.

4.2.9. Área específica pelo método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.)

As medidas de B.E.T. foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (IQ/UNESP - Araraquara). A área específica das amostras foi caracterizada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), em que as amostras foram aquecidas sob vácuo a fim de remover umidade e adsorventes presentes na superfície, com posterior resfriamento. As amostras foram expostas ao gás N₂ em pressões controladas. Através da adsorção/dessorção do gás N₂, foi possível obter a área superficial específica (B.E.T. e Langmuir) e pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), o volume e tamanho de poros das amostras analisadas. As medidas foram realizadas em um equipamento da MICROMERITICS® modelo ASAP 2000.

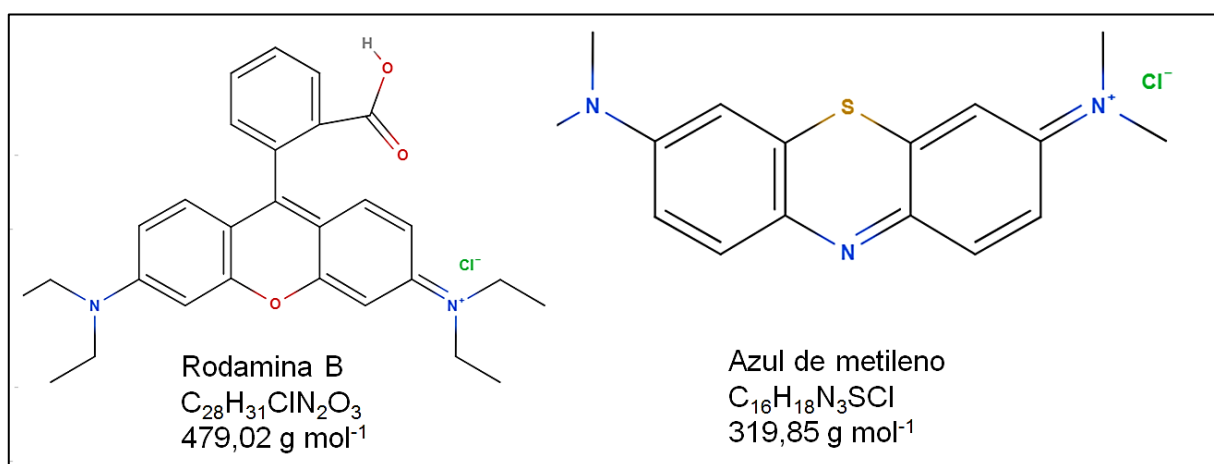
4.3. Estudos fotocatalíticos: descoloração do corante rodamina B

O desempenho fotocatalítico das amostras foi avaliado pela descoloração do corante Rhodamine B (RhB) (Synth, P.A.) e Azul de metileno (AM) (Neon P.A.). A RhB é um corante sintético amplamente empregado em aplicações, incluindo tintas, plásticos, têxteis e cosméticos. Além disso, é frequentemente utilizada como indicador de pH, em fluorescência e como marcador fluorescente em biologia molecular e genética. No entanto, a Rodamina B é considerada um contaminante emergente, sendo um poluente tóxico e persistente em águas residuais¹⁰⁹. Sua presença em corpos d'água pode afetar negativamente o meio ambiente e a saúde pública, por isso, a degradação eficiente deste corante é de grande importância no tratamento de águas e esgotos¹⁰⁹.

O AM é um corante catiônico sintético comumente utilizado em aplicações, como na indústria têxtil, em impressão e tingimento, na medicina como corante diagnóstico, e também em análises microbiológicas e bioquímicas.

Assim como a RhB, o AM também é considerado um contaminante emergente, sendo tóxico e persistente em águas residuais. A presença do MB em corpos d'água pode afetar negativamente o meio ambiente e a saúde pública, por isso, é importante encontrar métodos eficientes de degradação deste corante no tratamento de águas e esgotos¹¹⁰. A fotocatalise emerge como uma técnica com grande potencial para a degradação de corantes como a RhB e o AM, onde materiais como o titanato de sódio são empregados como fotocatalisadores. Os corantes rodamina B e azul de metileno possuem absorção máxima em 554 nm e 664 nm, respectivamente. Suas estruturas estão representadas na figura 10.

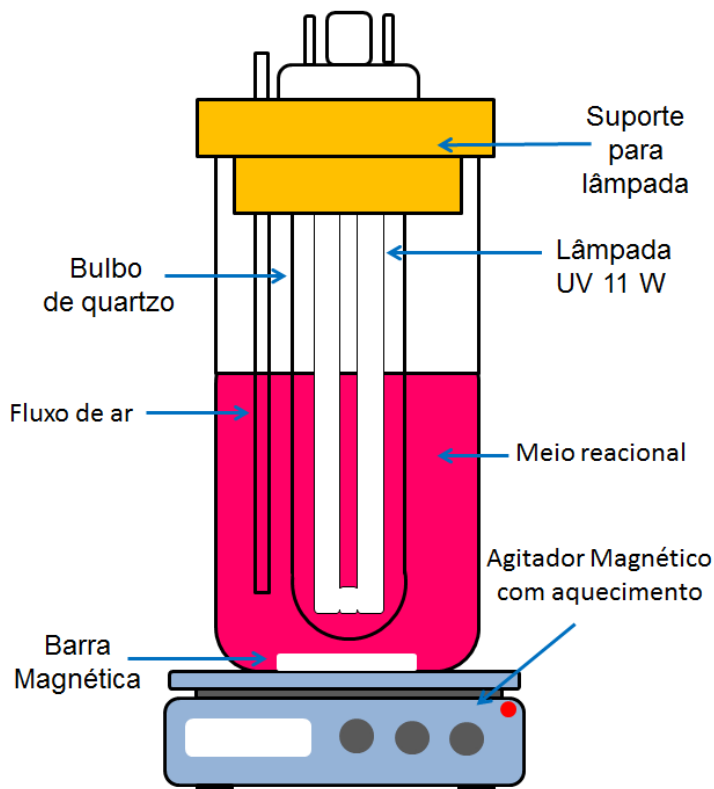
Figura 10: Estruturas Moleculares dos Corantes Rodamina B e Azul de Metileno.



Fonte: Molview (2023)¹¹¹

O experimento fotocatalítico foi realizado em um reator de leito fixo (figura 11), previamente descrito pelo nosso grupo de pesquisa^{112,113}. Um tubo de quartzo foi inserido em um béquer contendo a solução de corante a ser degradado. Dentro do tubo de quartzo é inserida a lâmpada de luz UV ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$, 11 W, Osram, Puritec HNS 2G7). O béquer com a solução aquosa do corante (700 mL , $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) foi mantido sob agitação constante e borbulhamento de ar. Na solução aquosa, foi adicionado o material fotocatalisador ($0,1 \text{ g L}^{-1}$).

Figura 11: Reator de leito fixo utilizado nos experimento de fotocatalise.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Em uma primeira etapa, a solução do corante com o catalisador foi sonificada por 20 minutos no escuro para alcançar o equilíbrio de adsorção-dessorção. Durante o processo de adsorção seguido pela fotocatalise, alíquotas (2 mL) foram removidas: da solução de RhB (descrita como -20, no escuro antes do equilíbrio de adsorção/dessorção do fotocatalisador), após o tempo de equilíbrio (tempo zero), e a irradiação UV (após 5; 10; 15; 30; 60; 90 e 120 min do experimento). As alíquotas removidas foram centrifugadas e analisadas com base na absorbância (figura 10) em 554 nm (RhB) e 664 nm (AM) em espectrofotômetro de absorção Perkin Elmer Lambda 1050. A eficiência fotocatalítica foi calculada de acordo com a porcentagem de absorbância da solução de corante, usando a Equação (15).

$$A\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad \text{Eq.15}$$

Onde A_0 representa a concentração inicial do corante no tempo $t = 0$ min, e A_t representa a concentração do corante no tempo t . Com os dados obtidos por espectroscopia de absorção UV-Vis, o estudo cinético do processo fotocatalítico foi realizado, como apresentado na equação (16):

$$\ln \frac{A_0}{A_t} = kt \quad \text{Eq. 16}$$

Aqui, k é a constante de taxa e t é o tempo de reação. Se o gráfico de $\ln (A_0 / A_t)$ versus tempo resultar em uma sequência de pontos que podem ser ajustados com uma reta, isso implica que a reação tem uma cinética pseudo-primeira ordem, e a inclinação da reta é o valor de k . Nesse caso, o tempo de meia-vida dessas reações pode ser calculado usando a equação (17).

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Eq. 17}$$

Para determinar as principais espécies ativas no fotocatalisador, também foram realizados experimentos fotocatalíticos usando diferentes agentes sequestrantes, como: EDTA dissódico ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$), p-benzoquinona ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) e isopropanol ($2,0 \text{ mmol L}^{-1}$), esses reagentes no experimento fotocatalítico atuam como sequestrantes de h^+ , $O_2^{\bullet-}$ e $OH^{\bullet}$, respectivamente.

A reutilização e estabilidade do fotocatalisador foram investigadas usando a amostra TNS160:8:1, para a descoloração do corante RhB sob irradiação UV. O processo fotocatalítico foi repetido três vezes, após cada ciclo de uma hora. O fotocatalisador usado foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada e reutilizado.

4.4. Experimentos de adsorção do corante azul de metileno

Os experimentos de adsorção dos corantes foram conduzidos à temperatura ambiente em pH 7 usando um agitador magnético em uma câmara escura para evitar a degradação. Os testes de adsorção para azul de metileno (MB) foram realizados utilizando uma concentração fixa de azul de metileno em $1.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a concentração do adsorvente em $0,1 \text{ g L}^{-1}$. Em intervalos de tempo (0; 5; 10; 15; 30; 60; 90 e 120 min), o adsorvente foi separado da solução estoque por filtração e a concentração da solução límpida foi analisada por um espectrofotômetro UV-Visível no comprimento de onda de absorção máximo da solução corante.

Os espectros de adsorção de UV-Vis foram registrados para determinar a concentração residual dos diferentes corantes na solução de acordo com o comprimento de onda de absorção máximo em um determinado tempo de adsorção. A

eficiência de adsorção (R%) para cada corante foi calculada usando a seguinte equação 18:

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq. 18}$$

onde C_0 representa a concentração inicial dos corantes e C_t representa a concentração dos corantes em um determinado momento. Seis experimentos de repetição subjacentes às estimativas de erro foram realizados nesta parte para investigar com precisão as propriedades de adsorção.

Para medir a propriedade de adsorção seletiva das amostras TNS160:8:1 e TNS160:8:5 em relação a diferentes corantes orgânicos, 0,1 g L⁻¹ do adsorvente foi adicionado a 500 mL de um sistema binário de azul de metileno/Rodamina B com uma concentração de 10 mg L⁻¹ para os corantes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a realização deste, foi empregado a SHAM para a preparação dos titanatos. Parâmetros foram investigados para compreender a influência da temperatura, concentração do agente mineralizador e o tempo de reação nesse processo. Além disso, foram realizadas avaliações das propriedades morfológicas, estruturais, fotocatalíticas e de adsorção dos materiais.

Com o objetivo de proporcionar uma organização, essa seção foi dividida em duas subseções. A primeira, apresenta os resultados da fotocatalise dos titanatos sintetizados, bem como os resultados da capacidade de adsorção dos materiais. A segunda, concentra-se na caracterização dos fotocatalisadores. Nessa etapa, foram exploradas as propriedades morfológicas e estruturais dos materiais. Analisados, os aspectos foram relacionados à forma, tamanho e cristalinidade dos titanatos sintetizados. Essa caracterização é essencial para compreender a relação entre a estrutura e as propriedades fotocatalíticas e de adsorção dos materiais.

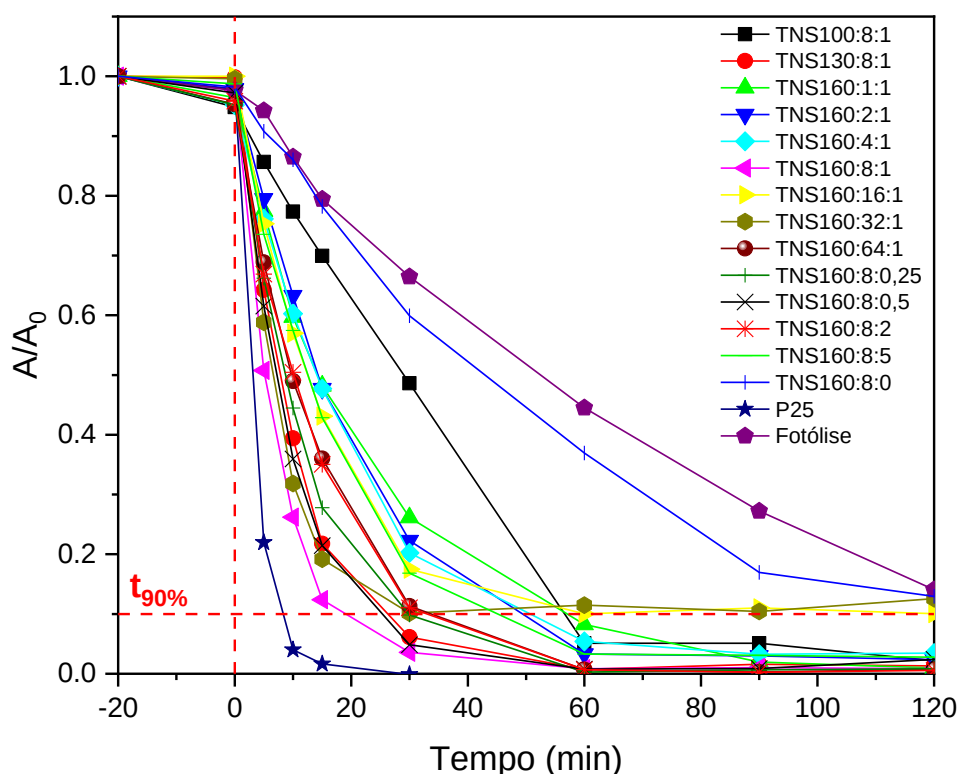
5.1. Estudo das condições de síntese para a obtenção do titanato de sódio para Descoloração da Rodamina B (RhB)

Na primeira etapa deste estudo, foram analisados diferentes fotocatalisadores de titanato de sódio para determinar sua atividade fotocatalítica através da descoloração do corante Rodamina B, os resultados estão ilustrados na figura 12 e na tabela 3. Para fins de comparação, foram incluídos experimentos de fotólise e o TiO_2 comercial (P25) nas curvas dos materiais sintetizados. As constantes cinéticas de reação para a fotólise e o TiO_2 P25 foram de $0,0133 \text{ min}^{-1}$ e $0,2794 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. A eficiência fotocatalítica dos materiais foi relatada com base nas descolorações obtidas em 15 minutos de reação, para fins de comparação.

Tabela 3: Resultados da fotocatalise dos titanatos preparados em diferentes condições.

	Descoloração (%) (15 min)	$k \times 10^{-2}$ (min ⁻¹)	$t_{1/2\text{-calc}}$ (min)	$t_{1/2\text{-exp}}$ (min)
TNS160:8:1	87,61	0,1371	5,05	5,14
TNS160:32:1	80,82	0,1111	6,23	6,63
TNS160:8:0,5	78,55	0,1005	6,89	7,23
TNS130:8:1	78,23	0,0940	7,37	7,87
TNS160:8:0.25	72,20	0,0763	9,08	8,75
TNS160:8:2	64,94	0,0718	9,65	10,13
TNS160:64:1	63,97	0,0710	9,75	9,76
TNS160:8:5	57,14	0,0570	12,16	12,54
TNS160:16:1	56,89	0,0580	11,95	12,49
TNS160:1:1	51,80	0,0435	15,93	14,17
TNS160:2:1	52,29	0,0499	13,89	14,23
TNS160:4:1	52,27	0,0485	14,28	14,09
TNS180:8:1	43,98	0,0398	17,41	18,39
TNS100:8:1	30,06	0,0223	31,08	28,74
TNS160:8:0	21,76	0,0164	42,26	42,75
P25	98,33	0,2785	2,48	3,14
Fotólise	20,55	0,0132	52,51	52,41

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 12: Estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de Rodamina B, sob irradiação ultravioleta e estudo cinético para os TNS.

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A primeira etapa consistiu em avaliar a influência da temperatura, sendo testadas temperaturas de 100, 130, 160 e 180 °C. A temperatura de 100 °C mostrou

baixa eficiência fotocatalítica devido às condições desfavoráveis para a quebra das ligações Ti-O-Ti e produção de titanato de sódio cristalino⁹⁹. Isso resulta em uma menor cristalinidade e, portanto, em uma baixa eficiência fotocatalítica. Além disso, as condições de temperatura mais baixas podem levar a um crescimento inadequado dos cristais, resultando em partículas de tamanho reduzido e agregados menos homogêneos.

Nas temperaturas de 130 °C e 160 °C, os resultados mostraram eficiências fotocatalíticas com 78,23% e 87,61%, respectivamente. O aumento da temperatura contribuiu significativamente para a cinética do meio reacional, ou seja, os produtos foram formados mais rapidamente. Nesse sentido, a temperatura desempenha um papel crucial na cinética do meio reacional durante a síntese dos materiais, pois, ao fornecer maior energia térmica ao sistema, aumenta a taxa de reação e promove a formação mais rápida dos produtos desejados. Nesse caso, a formação dos titanatos de sódio ocorre de maneira eficiente e eficaz, resultando em uma maior eficiência fotocatalítica.

Por outro lado, observou-se perda de eficiência quando a temperatura foi elevada para 180 °C, já que o aumento excessivo de temperatura afeta negativamente a eficiência do processo. De acordo com Rosales et al., 2019¹⁰¹, em temperaturas elevadas os titanatos de sódio apresentam redução no espaçamento entre camadas, na área de superfície e volume de poros dos produtos, além de aumento excessivo no tamanho das partículas, o que afeta negativamente a atividade fotocatalítica.

O tempo de síntese desempenha um papel crucial na preparação dos titanatos de sódio, e sua influência nos estágios iniciais da reação é especialmente significativa. Durante os primeiros minutos (1-4 minutos) do processo de síntese, é possível observar uma baixa fotoatividade nos materiais produzidos. Essa baixa eficiência está relacionada ao baixo consumo dos reagentes utilizados, em particular das estruturas de partida como o $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ e NaOH ¹⁰⁰. Nessa fase inicial, ocorre uma transformação mínima de fase nos reagentes, resultando em uma formação limitada de titanato de sódio cristalino. A quantidade insuficiente de reagentes consumidos durante esse curto período de tempo impede uma reação completa e a formação eficiente das estruturas desejadas. Como resultado, a atividade fotocatalítica nesse estágio é baixa.

Em períodos de reação mais longos, como 16 e 64 minutos, ocorre o processo de cristalização-recristalização que afeta negativamente a eficiência fotocatalítica dos

titanatos de sódio. Durante essa etapa, ocorre o aumento do tamanho das partículas e uma redução da área de superfície do material. A cristalização-recristalização é um fenômeno em que as partículas do titanato de sódio sintetizado tendem a se aglomerar e crescer em tamanho. Esse processo ocorre à medida que a reação continua por um período prolongado de tempo. À medida que as partículas crescem, a área de superfície disponível para a reação fotocatalítica diminui, limitando, assim, a eficiência do processo. O aumento do tamanho das partículas está associado à aglomeração das estruturas cristalinas dos titanatos de sódio. À medida que as partículas se aproximam umas das outras, ocorre uma redução na área de contato disponível para a interação com a luz e com os reagentes presentes na solução. Essa redução na área de superfície limita a capacidade das partículas de absorver a luz e facilitar as reações fotocatalíticas.

Com base nos resultados, os tempos de síntese ideais para a preparação do titanato de sódio estão entre 8 e 32 minutos. Notavelmente, foi observado que o tempo de 8 minutos apresentou a melhor eficiência no processo de fotocatalise. Essas análises sugerem que nesse intervalo de tempo específico, ocorre uma formação adequada dos titanatos de sódio, resultando em estruturas cristalinas favoráveis e maior atividade fotocatalítica. Durante esse intervalo de tempo otimizado, a reação de síntese é capaz de promover uma transformação nos reagentes, permitindo a formação de titanatos de sódio com uma estrutura cristalina ideal. A formação adequada dessas estruturas cristalinas é essencial para alcançar alta eficiência fotocatalítica, uma vez que a estrutura influencia diretamente a capacidade do material de absorver a luz e gerar espécies reativas para as reações fotocatalíticas.

O último fator a ser considerado no estudo é a concentração do agente mineralizante. É importante destacar que a concentração adequada desse agente é essencial para obter titanatos de sódio com propriedades fotocatalíticas desejáveis. No caso do material TNS160:8:0, foi observada baixa eficiência na descoloração da rodamina B, devido à falta do agente mineralizante durante a síntese. Isso resultou em um material de baixa cristalinidade, no qual as estruturas cristalinas de titanato de sódio não foram completamente formadas. Como consequência, os resultados dos testes de fotocatalise foram semelhantes aos da fotólise, indicando uma atividade fotocatalítica limitada.

Por outro lado, a amostra TNS160:8:5 apresentou excesso de hidróxido de sódio na síntese. Esse excesso afetou negativamente a fotocatalise, uma vez que o titanato de sódio produzido reagiu com o excesso de OH^- , resultando em uma estrutura não cristalina⁹⁶. Essa estrutura não cristalina possui uma área de superfície reduzida e menor capacidade de absorção de luz, o que compromete sua eficiência fotocatalítica.

Entre todas as amostras analisadas, o material TNS160:8:1 se destacou pela eficiência fotocatalítica na descoloração do corante rodamina B. Com uma taxa de descoloração de 87,61% em apenas 15 minutos, essa amostra demonstrou um desempenho bastante promissor. Essa eficiência se aproximou dos resultados do TiO_2 comercial (P25), amplamente utilizado como referência em testes fotocatalíticos. A alta eficiência do TNS160:8:1 indica que as condições de síntese utilizadas, incluindo tempo e concentração de hidróxido de sódio, foram adequadas para produzir um titanato de sódio altamente ativo na fotocatalise. A estrutura cristalina formada nessa amostra provavelmente contribuiu para a sua eficiência, fornecendo sítios de reação adequados e maior área superficial para a interação com os substratos.

Para realizar um estudo mais abrangente sobre as propriedades dos fotocatalisadores, foi feita uma seleção levando em consideração vários fatores, incluindo tempo de síntese, concentração de hidróxido de sódio, temperatura de síntese e eficiência fotocatalítica. Com base nesses critérios, foram escolhidos sete fotocatalisadores que apresentaram as melhores eficiências, juntamente com a amostra TNS160:8:5, que se destacou por apresentar características diferentes das demais.

Essa seleção estratégica permitiu uma análise aprofundada desses materiais por meio de outras técnicas de caracterização. Essas técnicas possibilitam obter informações aprofundadas sobre: tempo de síntese, concentração de hidróxido de sódio e temperatura. Dessa forma, foi possível obter uma compreensão aprofundada das propriedades e do desempenho dos fotocatalisadores.

5.2. Estudos fotocatalíticos dos titanatos de sódio

Nesta segunda etapa, os diferentes TNS preparados por meio da SHAM tiveram os seus resultados da fotocatalise discutidos de forma detalhada a fim de avaliar o comportamento dos fotocatalisadores mais eficientes expostos à radiação UV. As eficiências fotocatalíticas dos materiais tem como referência as descolorações obtidas após 15 minutos de reação.

Os resultados indicaram que o aumento da concentração de hidróxido de sódio influenciou na eficiência fotocatalítica de descoloração até um valor limite de 1,0 M, como observado na figura 13. A tabela 4 ilustra os valores das constantes de velocidade aparente e os tempos de meia-vida dos experimentos fotocatalíticos com os materiais.

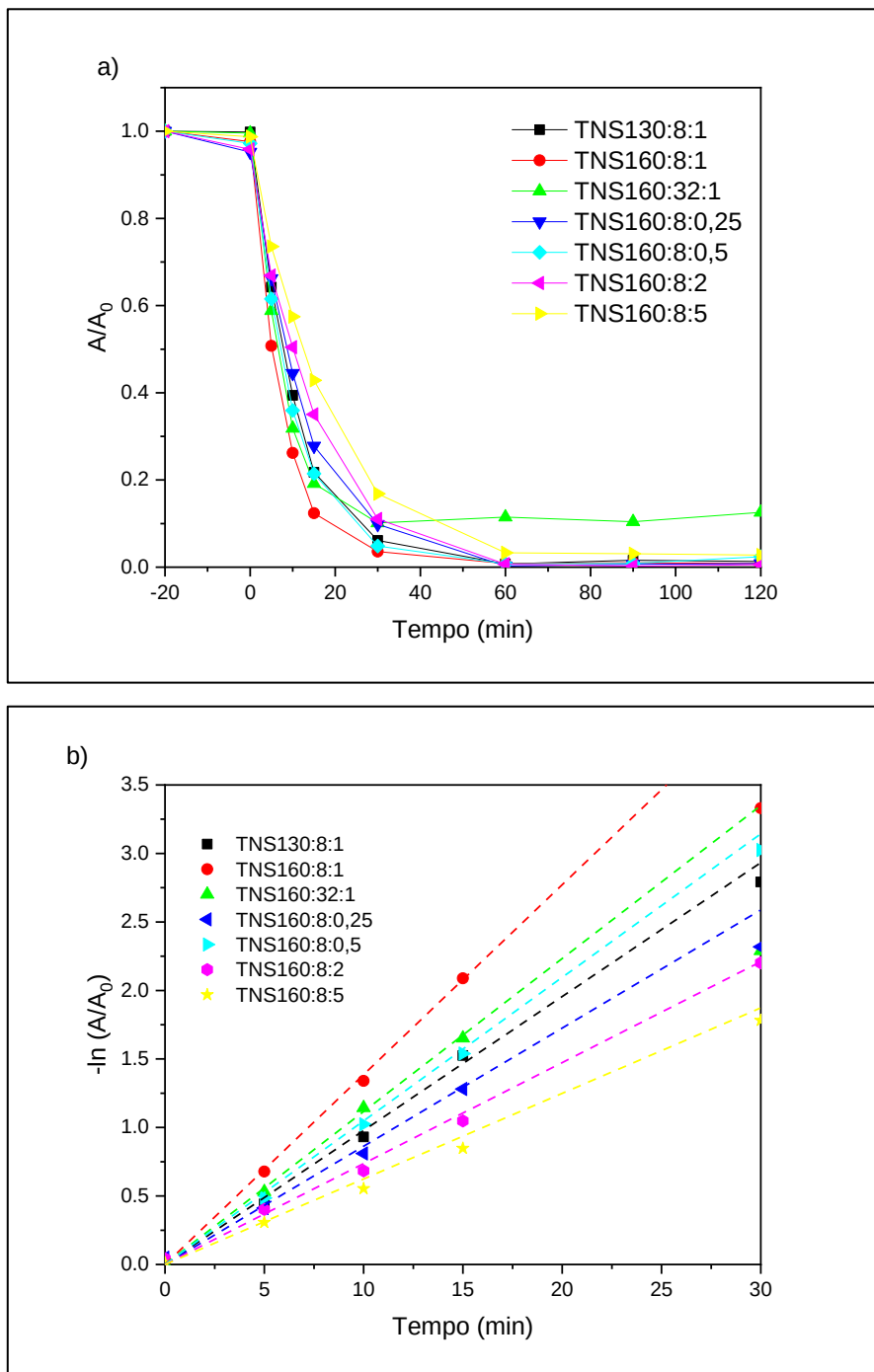
Tabela 4: Resultados da fotocatalise dos titanatos para as amostras.

	Descoloração (%) (15 min)	$k \times 10^{-2}$ (min^{-1})	$t_{1/2\text{-calc}}$ (min)	$t_{1/2\text{-exp}}$ (min)
TNS160:8:1	87,61	0,1371	5,05	5,14
TNS160:32:1	80,82	0,1111	6,23	6,63
TNS160:8:0,5	78,55	0,1005	6,89	7,23
TNS130:8:1	78,23	0,0940	7,37	7,87
TNS160:8:0.25	72,20	0,0763	9,08	8,75
TNS160:8:2	64,94	0,0718	9,65	10,13
TNS160:8:5	57,14	0,0570	12,16	12,54

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Ao analisar os resultados, foi possível identificar o fotocatalisador mais eficiente com base na figura 13. O material TNS160:8:1 apresentou os melhores desempenhos na descoloração da rodamina B. Os resultados para esse material foram bastante próximos aos do material de referência, o P25 (tabela 3 e figura 12). Foi alcançada uma eficiência de descoloração de 87,61%, com uma constante cinética (k) de $0,13710 \text{ min}^{-1}$, enquanto o material de referência apresentou uma eficiência de 98,33% e uma constante cinética de $0,2794 \text{ min}^{-1}$. Esses resultados destacam a capacidade do fotocatalisador TNS160:8:1 em se equiparar ao padrão comercialmente utilizado, sugerindo seu potencial para aplicações fotocatalíticas.

Figura 13: Estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de Rodamina B (a), sob irradiação ultravioleta e (b) estudo cinético para os TNS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Em relação à quantidade do composto mineralizante utilizado na síntese do fotocatalisador, há uma dosagem ideal de hidróxido de sódio a ser incorporada durante o processo de reação assistida por micro-ondas. Durante a síntese, diferentes concentrações de hidróxido de sódio foram testadas para determinar seu impacto na eficiência fotocatalítica dos materiais. Foi observado que baixas concentrações

resultam em baixa atividade fotocatalítica, enquanto o excesso de hidróxido de sódio também afeta negativamente a eficiência do processo. Portanto, há um ponto ideal em 1 mol L^{-1} em termos de concentração de hidróxido de sódio que promove a máxima eficiência na fotocatalise dos materiais estudados.

Ao avaliar os resultados em relação à quantidade do composto mineralizante, foi observado que existe uma concentração ótima para alcançar a eficiência fotocatalítica máxima. No tempo de 15 minutos, o material TNS160:8:0.25, com $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio, apresentou uma descoloração da rodamina B de 72,20% e uma constante cinética de $0,07637 \text{ min}^{-1}$. Por outro lado, o material TNS160:8:5, com $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio, apresentou uma eficiência de descoloração de 57,14% e uma constante cinética de $0,0570 \text{ min}^{-1}$.

Esses resultados indicam que, ao variar a concentração do agente mineralizante de $0,25$ a 5 mol L^{-1} , foi possível observar uma relação entre a concentração e a eficiência fotocatalítica. Verificou-se que a adição excessiva de hidróxido de sódio resultou em uma redução na taxa de degradação do corante RhB, afetando negativamente a eficiência do processo. Da mesma forma, quando foi utilizada baixa concentração de hidróxido de sódio, observou-se uma diminuição na taxa de fotodescoloração do material. Esses resultados ressaltam a importância de se encontrar uma concentração adequada do agente mineralizante para otimizar a eficiência fotocatalítica e garantir um processo de degradação eficaz.

Ao analisar o tempo de síntese dos fotocatalisadores, a amostra TNS160:8:1 apresentou os melhores resultados nos testes fotocatalíticos, com uma descoloração de 87,61%. Por outro lado, ao comparar os resultados da amostra TNS160:8:1 com a TNS160:32:1, foi observada uma diferença entre eles. A amostra TNS160:32:1 apresentou uma eficiência aproximadamente 7% menor em comparação com a TNS160:8:1, além de exigir um tempo de síntese quatro vezes maior.

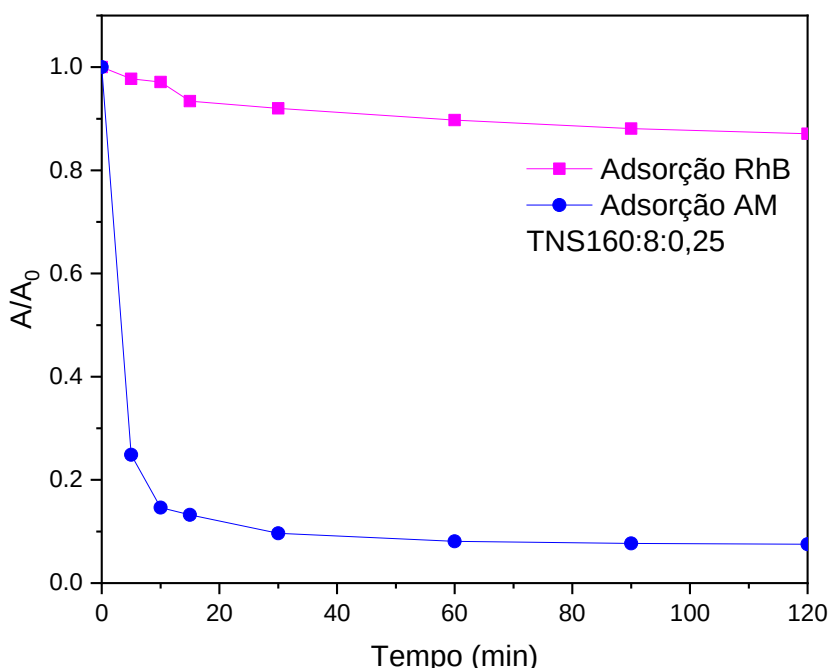
Essa comparação ressalta a importância do tempo de síntese na eficiência fotocatalítica. Embora a diferença percentual na eficiência entre as duas amostras seja relativamente pequena, é evidente que o uso de um tempo de síntese mais curto, como no caso da TNS160:8:1, proporcionou resultados satisfatórios. Além disso, o tempo de síntese mais curto é vantajoso do ponto de vista prático, pois permite uma produção mais rápida dos fotocatalisadores. Processos ágeis permitem uma produção rápida, reduzindo o consumo de energia e otimizando a utilização de recursos humanos.

Portanto, com base nesses resultados, constatou-se que o material TNS160:8:1 exibiu maior fotoatividade em comparação com seus precursores, tornando-se mais fotoativo. Com o intuito de compreender a fotoatividade das amostras em relação às suas características microestruturais, eletrônicas e ópticas, foram realizadas análises, além de testes de adsorção dos corantes azul de metileno e rodamina B.

5.3. Adsorção dos corantes azul de metileno e rodamina B utilizando TNS

Os testes de adsorção foram conduzidos nas TNS160:8:0.25, TNS160:8:1 e TNS160:8:5. Nessas amostras, foram empregados dois corantes catiônicos distintos: o azul de metileno e a rodamina B, ambos testados separadamente. Os resultados desses testes estão ilustrados nas figuras 14, 15 e 16.

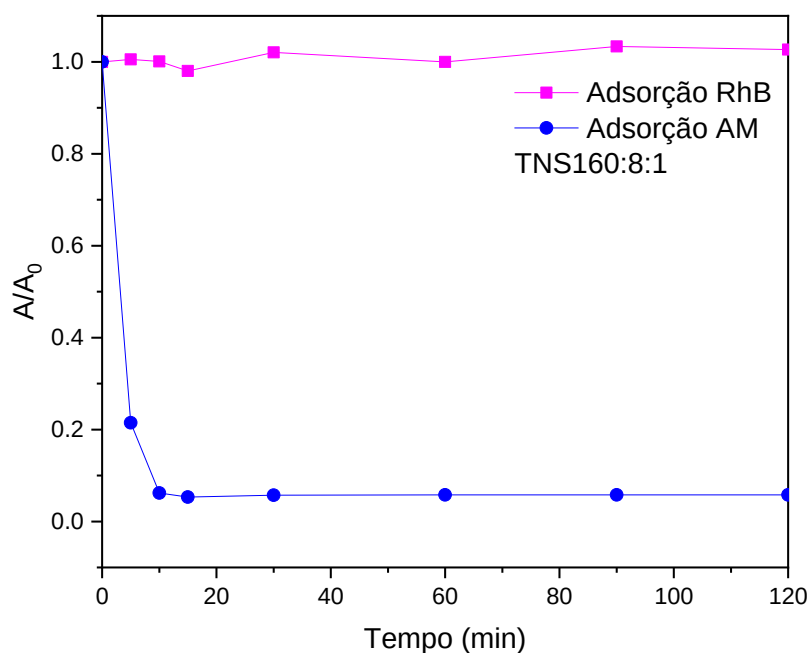
Figura 14: Adsorção utilizando rodamina B e azul de metileno para a amostras TNS160:8:0.25.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

No teste realizado na amostra TNS160:8:0.25, o corante catiônico azul de metileno apresentou uma remoção de 87% em apenas 15 minutos de reação. Por outro lado, o corante catiônico rodamina B não indicou mudanças significativas na remoção sem a utilização de luz UV.

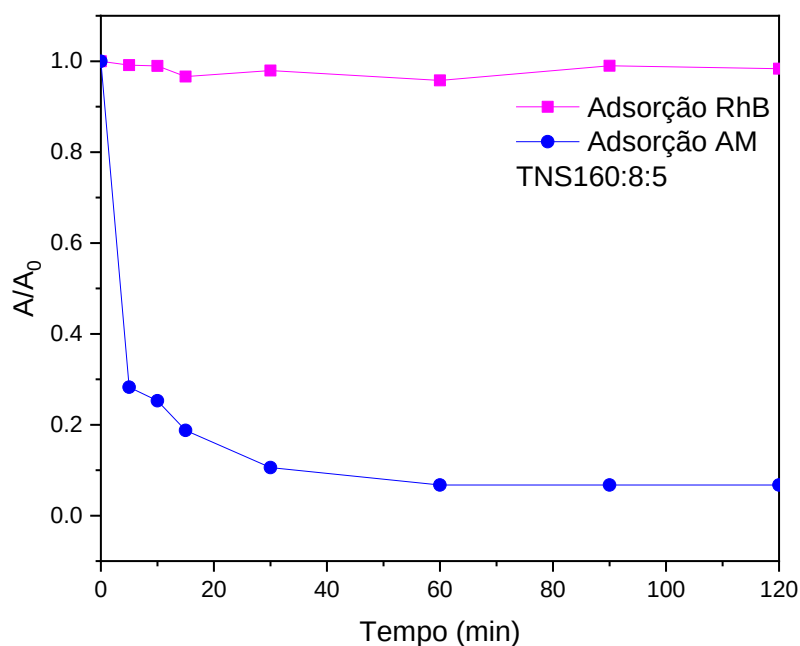
Figura 15: Adsorção utilizando rodamina B e azul de metileno para a amostras TNS160:8:1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Na amostra TNS160:8:1, observou-se que o corante azul de metileno foi removido 95% após 30 minutos de reação. Além disso, em 10 minutos de reação, a amostra TNS160:8:1 atingiu uma remoção de 94%.

Figura 16: Adsorção utilizando rodamina B e azul de metileno para a amostra TNS160:8:5



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

No teste realizado na amostra TNS160:8:5, o corante azul de metileno apresentou uma remoção superior a 82% após 15 minutos de reação. Esses resultados

ressaltam a eficácia das amostras de titanato na remoção dos corantes azul de metileno. A remoção observada em curtos períodos de tempo indica que essa combinação é altamente eficiente na degradação do corante.

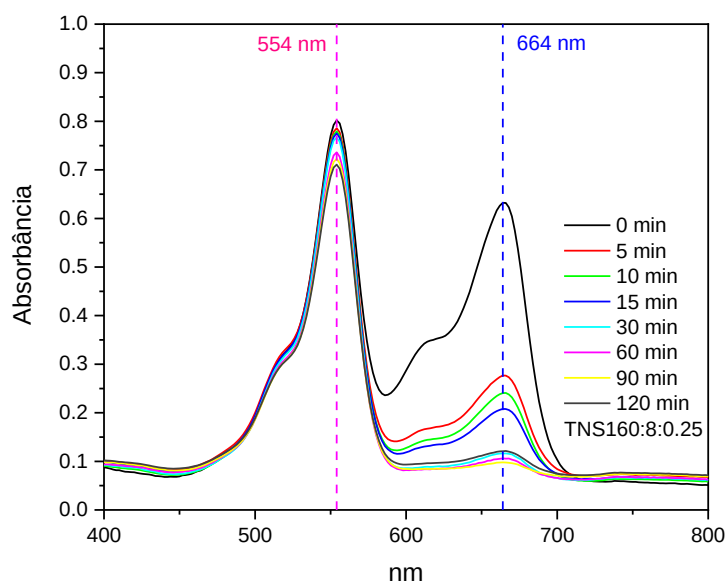
Ao analisar as figuras 14, 15 e 16 observa-se que as amostras estudadas demonstraram uma capacidade de captura seletiva para remoção do azul de metileno. Essa observação sugere que a atração eletrostática desempenha um papel importante nas propriedades de adsorção para diferentes corantes, quando uma solução de azul de metileno é adicionada à amostra de titanato de sódio, ocorre um processo de adsorção. Esse fenômeno ocorre quando a superfície do material interage com as moléculas do corante, resultando em uma atração eletrostática entre as hidroxilas presentes na superfície do catalisador, o que permite a remoção eficiente do corante da solução. No entanto, é importante notar que a molécula de rodamina B é maior do que a molécula de azul de metileno. Essa diferença pode resultar em uma adsorção menos eficaz da rodamina B em comparação com o azul de metileno. Tal fato, pode ser explicado em função da redução da área de interação entre a molécula de rodamina B e a superfície do titanato de sódio, afetando na eficiência de adsorção¹¹⁴.

Quando o volume da molécula é menor que o volume dos poros do material adsorvente, a adsorção ocorre com facilidade. Isso acontece porque a molécula tem a capacidade de penetrar nos poros e interagir com a superfície do material adsorvente, permitindo uma maior adesão e captura. No entanto, quando a molécula é maior do que o poros, a adsorção pode ser dificultada ou até mesmo impossibilitada. Nesses casos, a molécula não penetra os poros do material adsorvente e, conseqüentemente, não interage efetivamente com a superfície, resultando em uma menor eficiência de adsorção e remoção do corante. Essa diferença entre as moléculas de azul de metileno e rodamina B pode explicar a maior eficiência de adsorção observada para o azul de metileno. Por possuir um molécula menor o azul de metileno pode penetrar os poros do material adsorvente, estabelecendo interações favoráveis com a superfície. Já a molécula de rodamina B, pode enfrentar dificuldades em acessar os poros e, conseqüentemente, ter menor eficiência de adsorção.

Após a realização de testes individuais com os corantes azul de metileno e rodamina B, foram conduzidos testes adicionais utilizando uma combinação desses corantes. O objetivo foi avaliar o comportamento desses corantes na remoção seletiva,

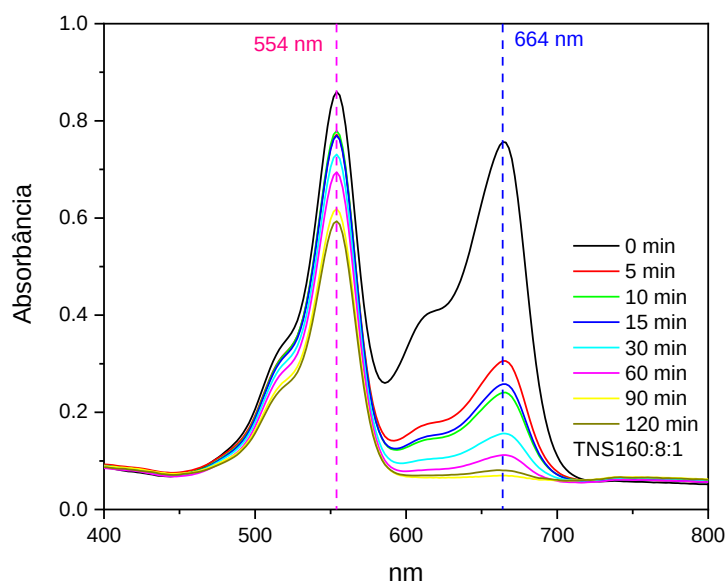
buscando compreender se a presença de um corante poderia afetar a remoção do outro. Os resultados desses testes estão apresentados nas figuras 17, 18 e 19.

Figura 17: Remoção Seletiva de Rodamina B e Azul de Metileno usando amostras TNS160:8:0.25.



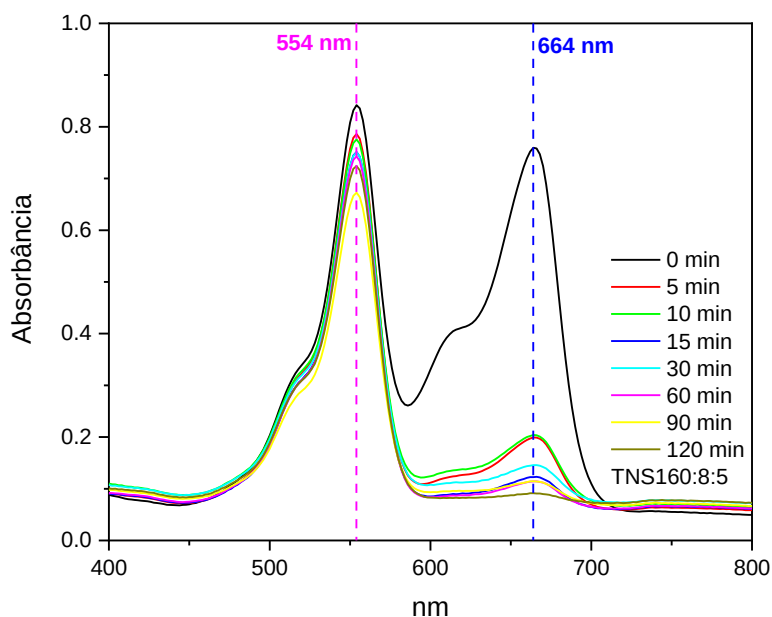
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 18: Remoção Seletiva de Rodamina B e Azul de Metileno usando amostras TNS160:8:1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 19: Remoção Seletiva de Rodamina B e Azul de Metileno usando amostras TNS160:8:5.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Durante os testes, as três amostras de titanato apresentaram comportamento semelhante em relação à remoção seletiva do corante azul de metileno. Ao longo dos 120 minutos de duração do experimento, o azul de metileno foi removido da solução, restando apenas a rodamina B. Isso indica que as amostras de titanato apresentaram eficiência na adsorção e remoção do corante azul de metileno, sugerindo uma seletividade no processo.

Na literatura, o mecanismo de troca iônica é proposto para explicar o fenômeno observado durante a remoção do corante azul de metileno. Os titanatos de sódio possuem uma superfície dominada por cargas negativas, o que confere boa seletividade para grupos orgânicos positivos devido à atração eletrostática^{114,115}. O azul de metileno e a rodamina B são corantes catiônicos que podem ser adsorvidos pelo titanato de sódio.

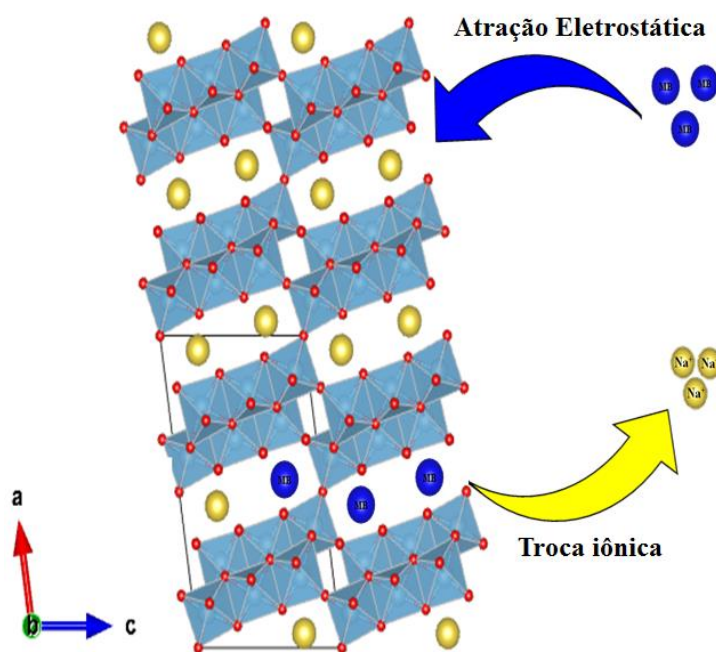
Estudos realizados por XU e colaboradores⁵⁷ revelam que, nos titanatos em camadas, a contribuição da adsorção na superfície interespacial é maior que na superfície externa. A adsorção preferencial ocorre nos espaços entre as camadas, onde as moléculas de corante são incorporadas, ao invés da superfície externa do material adsorvente. A adsorção do azul de metileno ocorre quando o titanato de sódio é adicionado, estabelecendo uma forte interação eletrostática entre o corante e o titanato, que possuem cargas positiva e negativa, respectivamente. Os íons Na^+ são liberados

dos espaçamentos entre as camadas para a solução de azul de metileno, enquanto as moléculas de corante são intercaladas na camada intermediária.

A quantidade de Na^+ liberada depende do tempo de contato entre o titanato e o azul de metileno. Uma adsorção eficaz depende da capacidade de incorporar as moléculas de corante nos espaços entre as camadas de titanato. No entanto, devido ao tamanho da molécula de rodamin B em comparação ao azul de metileno, ocorre uma adsorção ineficaz da rodamin B¹¹⁶. Portanto, o tamanho molecular dos corantes é uma consideração crucial, uma vez que apenas moléculas com tamanhos adequados podem ser intercaladas na camada intermediária dos titanatos.

Consequentemente, apenas o azul de metileno com carga positiva pode ser incorporado nos espaços entre as camadas por meio de troca iônica. O mecanismo proposto apresenta um esquema de adsorção de corante catiônico no adsorvente, dominado por um mecanismo de troca iônica, como ilustrado na figura 20.

Figura 20: Mecanismo de troca iônica entre os íons sódio e o corante azul de metileno.



Fonte: Adaptado Vesta⁵⁰.

Portanto os titanatos produzidos nesta pesquisa, além de apresentar eficiência fotocatalítica para a rodamin B, também apresenta eficiência para remoção completa do corante azul de metileno por adsorção. Com base nos resultados, pode-se verificar que esses materiais exibiram boas atividades de captura seletiva em relação aos corantes orgânicos. Os principais mecanismos de adsorção podem ocorrer devido à atração eletrostática, ligação de hidrogênio, adsorção física e troca iônica.

5.4. Difração de raios X (DRX)

Os resultados de DRX são apresentados na figura 21 e comparados com os padrões do Banco de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica (ICSD). Os difratogramas dos TNS apresentam estrutura policristalina constituída pelas fases monoclinicas de titanato de hidrogênio e titanato de sódio: $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICSD 422026), $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (ICSD 23877) com o grupo espacial $C_{12/m1}$ e parâmetros de rede $a = 24,93$; $b = 3,71$ e $c = 10,25$ para o titanato de hidrogênio e $a = 15,13$; $b = 3,74$ e $c = 9,15$ para a fase de titanato de sódio (valores obtidos do ICSD). Os picos de difração para as amostras foram encontrados e correlacionados com os padrões citados (Tabela 5).

Tabela 5: Posições de pico para as amostras de titanatos.

Material	2θ							
TNS160:8:0.25	8.57	-	19.41	24.45	27.56	-	-	47.85
TNS160:8:0.5	8.58	11.58	-	-	-	-	-	47.92
TNS160:8:1	8.57	-	18.15	-	27.56	-	-	47.85
TNS160:8:2	8.82	11.62	18.36	24.1	-	-	-	47.74
TNS160:8:5	8.57	-	17.69	24.28	27.56	34.75	38.19	47.85
TNS130:8:1	8.8	-	18.32	24.48	26.72	-	-	47.96
TNS160:32:1	8,54	-	17.54	21.17	27.32	-	-	47.78

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

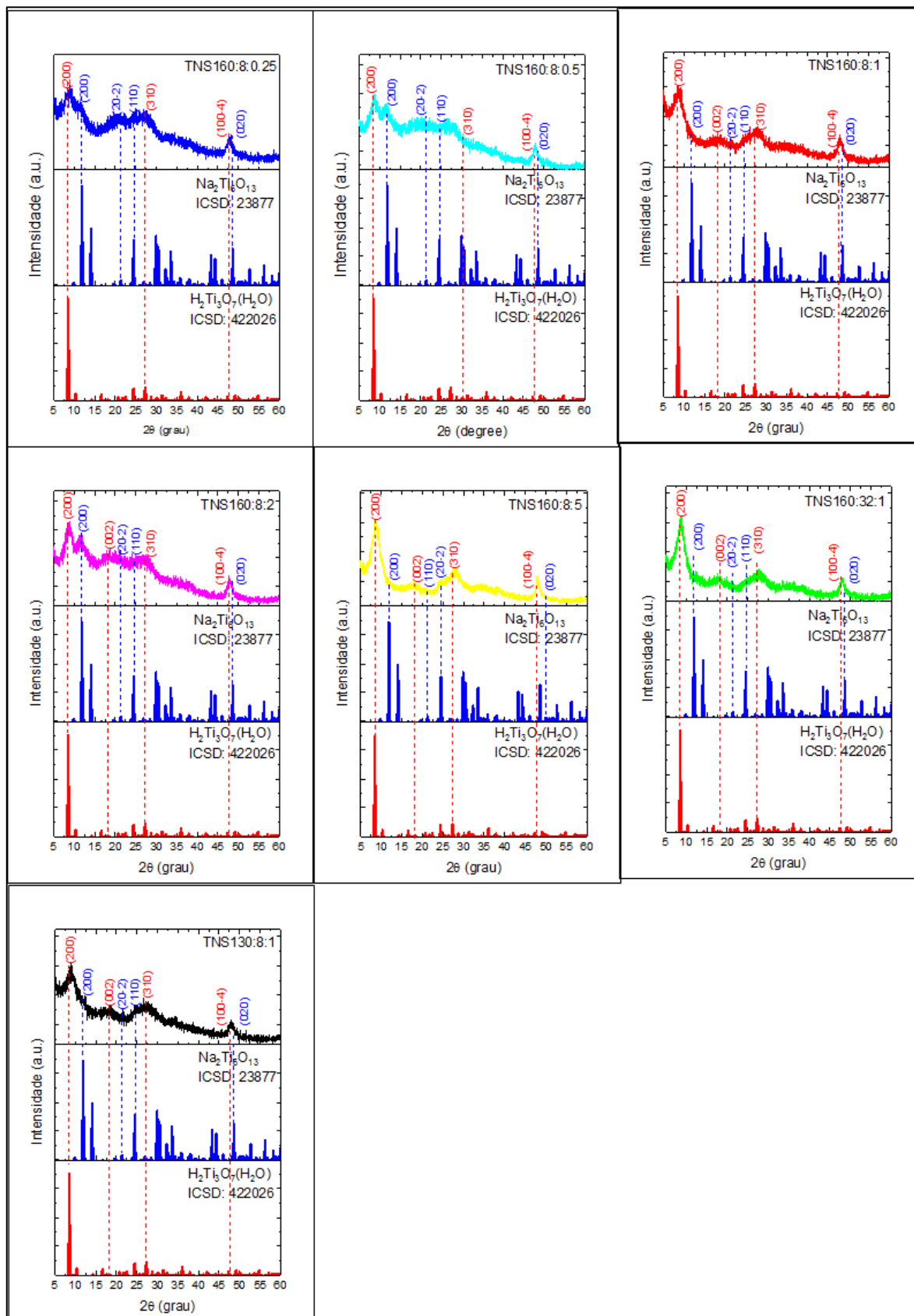
Os planos principais observados nas amostras para a fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ são (200) a $8,47^\circ$, (401) a $16,56^\circ$, (310) a $27,25^\circ$ e (10 04) a $47,67^\circ$, enquanto para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ são (200) a $11,85^\circ$, (202) a $21,27^\circ$, (110) a $24,51^\circ$, (402) a $33,51^\circ$ e (020) a $48,62^\circ$. Conforme a concentração de NaOH aumenta ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$ a 5 mol L^{-1}), os picos nos difratogramas tornam-se mais intensos e definidos, indicando que a cristalinidade e a evolução de fase dependem da concentração do mineralizador. Isso ocorre porque o potencial químico das espécies envolvidas na formação de TNS. O potencial químico, de acordo com a Equação Fundamental de Gibbs¹¹⁷, é definido pela variação da energia de Gibbs, G , em função da temperatura, T , pressão, p , e número de moles das espécies presentes, n_j , equação (19).

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,ni} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,ni} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,nj} dni \quad \text{Eq. 19}$$

As variáveis temperatura e pressão foram mantidas constantes durante a síntese, portanto a equação (5) se torna a equação (4).

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,nj} \quad \text{Eq. 20}$$

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.



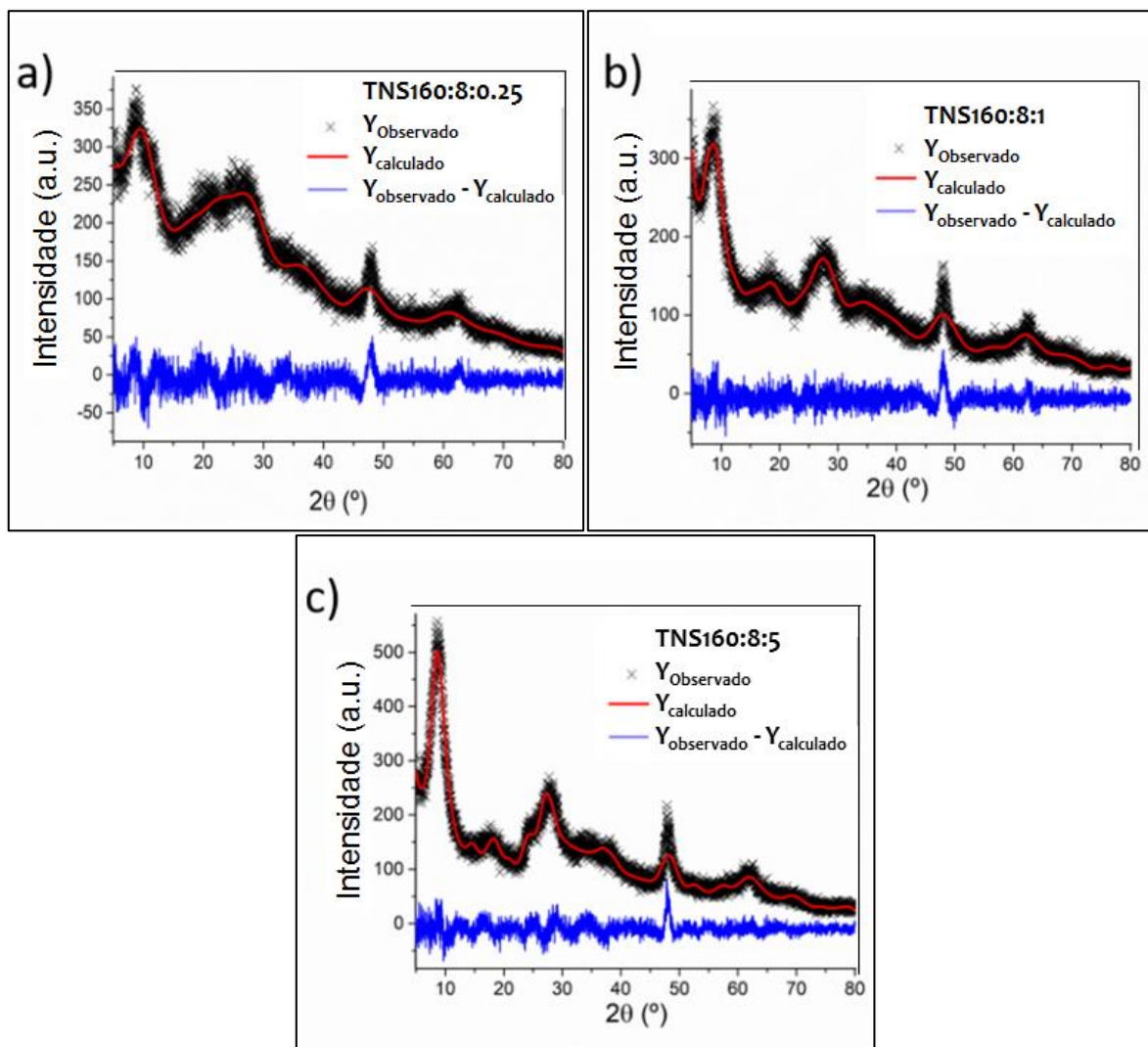
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

O potencial químico, μ , é avaliado pela mudança na concentração do agente mineralizante, NaOH (μ_{NaOH}), que favorece a formação dos titanatos. Além disso, a intensidade dos picos referentes aos planos (200) e (202) da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ diminui à medida que aumenta a concentração do mineralizador, indicando que a formação da fase de titanato de hidrogênio é favorecida por concentrações mais altas de NaOH. Isso pode ser evidenciado pelo aumento na intensidade dos picos associados ao plano (200) de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com o aumento da concentração de NaOH devido a uma transformação estrutural que induz a troca iônica de Na^+ por íons H^+ ^{64,118}.

Para obter uma análise mais aprofundada dos difratogramas, foi realizado o refinamento de Rietveld (Tabela 6 e figura 21). O parâmetro de ajuste (wR (%)) indica uma boa concordância entre os padrões de difração de raios X calculados e observados para os resultados. Foram utilizados o programa GSAS-II e o ICSD mencionado anteriormente ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) n° 422026 e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ n° 23877). Os resultados de refinamento confirmam que há formação de uma heterojunção nas amostras com as fases $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, e que há uma redução na fração da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à medida que ocorre o aumento do potencial químico de NaOH utilizado na síntese (observado pelas amostras TNS160:8:0,25 e TNS160:8:1).

Pode ser observado a partir dos resultados de refinamento da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ que há uma contração nos parâmetros de rede a e c à medida que a concentração de NaOH aumenta ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$ a 5 mol L^{-1}) nas amostras, levando a uma redução no volume celular de $620,44 \text{ \AA}^3$ (amostra TNS160:8:0,25) para $519,52 \text{ \AA}^3$ (amostra TNS160:8:5). Por outro lado, os valores de tetragonalidade (c/a) variam de acordo com a amostra obtida, apresentando valores maiores do que os valores padrão (ICSD). Isso é observado principalmente na amostra TNS160:8:1, que apresenta o maior valor de tetragonalidade (c/a = 0,673) em comparação com as outras amostras. O aumento no valor de tetragonalidade está relacionado com o alongamento na célula unitária e resulta na influência das propriedades fotônicas, como já observado na melhoria das propriedades fotocatalíticas para esta amostra. O alongamento da célula unitária da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ na amostra TNS160:8:1 pode estar relacionado com a tensão na rede cristalina na região da interface com a fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (uma vez que o volume da célula unitária da fase de titanato de hidrogênio nesta amostra apresenta o maior valor, $883,13 \text{ \AA}^3$).

Figura 22: Refinamento de Rietveld das amostras a) TNS160:8:0.25, b) TNS160:8:1, c) TNS160:8:5.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Quanto aos resultados do refinamento da fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtidos para os parâmetros a e c , eles mostram um padrão de valores entre as amostras, resultando em semelhança da tetragonalidade obtida entre elas ($c/a = 0,41 (+/- 0,01)$) e o valor padrão do ICSD ($c/a = 0,411$). Esses fatos corroboram que a presença da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nas amostras desempenha um papel decisivo nas propriedades do material, como será explorado mais tarde neste trabalho.

Os resultados do refinamento de Rietveld e as análises dos difratogramas forneceram informações importantes sobre a estrutura cristalina das amostras, destacando a influência da concentração de NaOH na formação das fases e nas propriedades do material.

Tabela 6: Resultados a partir de refinamentos Rietveld de pós de TNS.

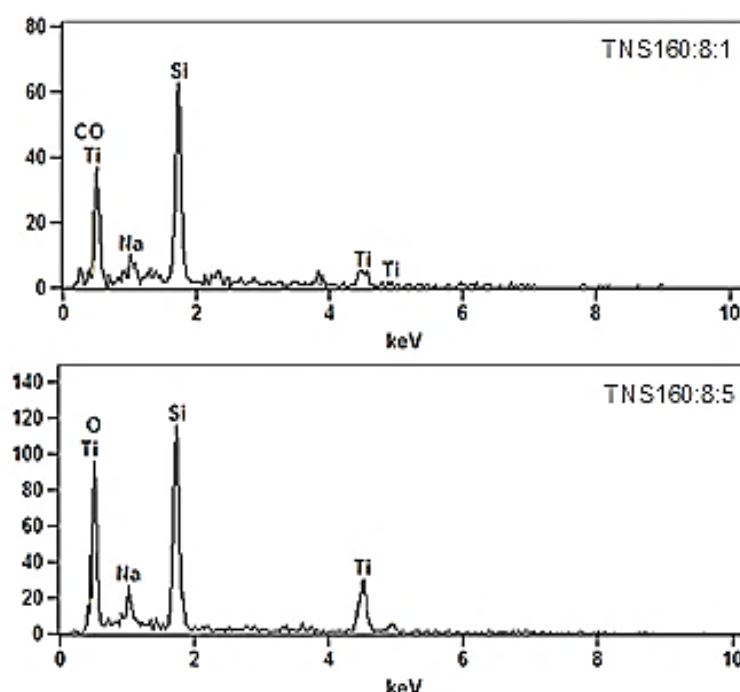
Amostra	Fase	Parâmetro de rede (Å)				β (°)	V (Å ³)	Tamanho do cristalito (μm)	Micro- deformação (με)	Fase (%)	Rw (%)
		a	b	c	c/a						
TNS:160:8:0.25	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	16.02485	3.87962	10.01242	0.624	94.637	620.438	0.0062	116133.9	0.5876	9.316
	H ₂ Ti ₃ O ₇ (H ₂ O)	24.66596	3.77572	10.03212	0.407	123.604	778.172	0.0363	52341.4	0.4124	-
TNS:160:8:1	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	15.54457	3.79177	10.46536	0.673	115.609	556.249	0.0280	141102.7	0.2504	10.153
	H ₂ Ti ₃ O ₇ (H ₂ O)	27.81089	3.83262	11.75145	0.422	135.166	883.132	0.0062	43877.4	0.7496	-
TNS:160:8:5	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	15.08057	3.78533	9.22842	0.612	99.540	519.519	0.0047	2559640.7	0.2662	10.140
	H ₂ Ti ₃ O ₇ (H ₂ O)	24.2572	3.75473	9.99055	0.412	121.827	773.117	0.0029	21229.9	0.7338	-
ICSD	23877: Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	15.131	3.745	9.159	0.605	99.30	512.18	-	-	-	-
	422026: H ₂ Ti ₃ O ₇ (H ₂ O)	24.931	3.7079	10.255	0.411	123.11	794.06	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

5.5. Espectroscopia de dispersão em energia de raios X (EDS) microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para elucidar a microestrutura do material, análises morfológicas e de composição superficial foram realizadas. A análise de EDS (figura 23) revelou que todas as amostras de TNS são compostas principalmente por titânio (Ti), oxigênio (O) e sódio (Na), sem a presença de impurezas detectadas.

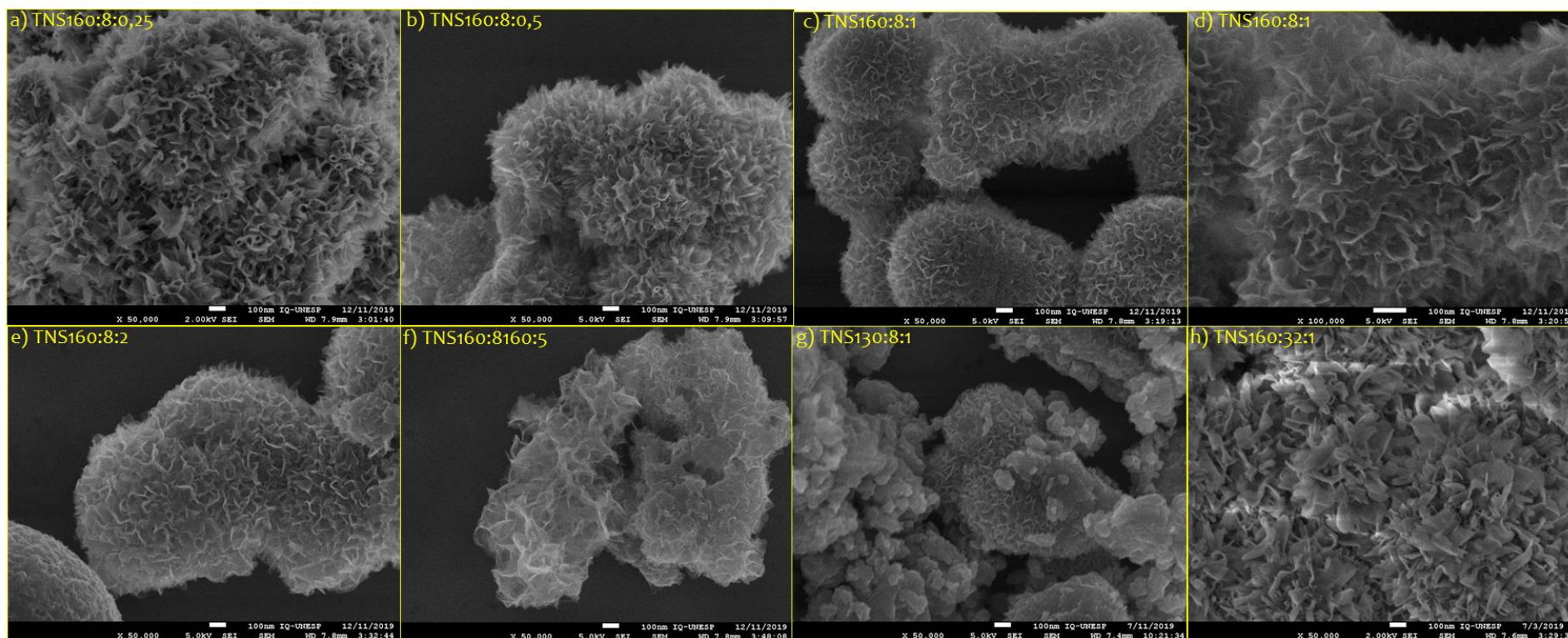
Figura 23: EDS para TNS160:8:1 and TNS160:8:5.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A figura 24 a-g mostra a morfologia da amostra na qual é possível observar a formação das nanofolhas do tipo enroladas entre si, tipo “alface”. Feng *et al.*, 2013¹¹⁷ e Park *et al.*, 2020⁶⁵ observaram uma estrutura semelhante em. A amostra obtida com concentração de 0,25 mol L⁻¹ NaOH apresenta uma estrutura em folha mal definida, e conforme aumenta a concentração do mineralizador (TNS160:8:1) observa-se uma maior nitidez na definição da forma de folha. Nos resultados quando aumenta a temperatura e o tempo de reação ocorre o aumento na espessura das folhas. Além disso, a espessura das folhas são: 8,5 nm (TNS130:8:1), 10,15 nm (TNS160:8:0,25), 10,50 nm (TNS160:8:0,5), 10,93 nm (TNS160:8:1) 13 nm (TNS160:8:2), 13,42 nm (TNS160:8:5), 10,50 nm (TNS160:8:0,5) e 27 nm (TNS160:32:1).

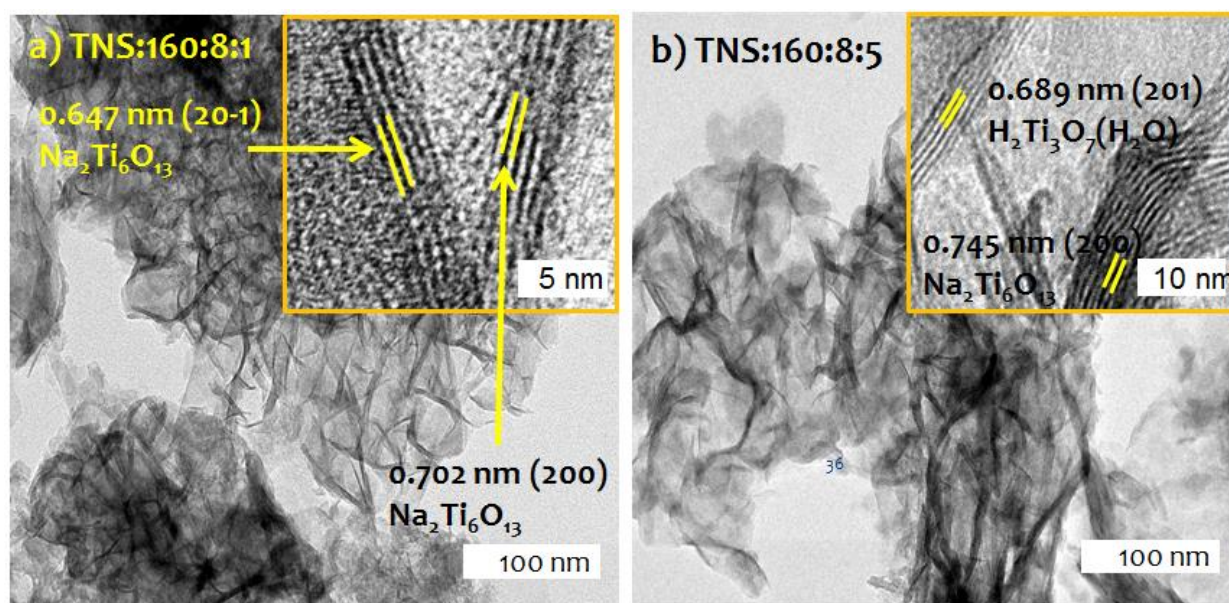
Figura 24: As micrograficas das amostras a) TNS160:8:0.25, b) TNS160:8:0,5, c) TNS160:8:1, d) TNS160:8:1(100 mil) e) TNS160:8:2, f) TNS160:8:5, g) TNS160:32:1 e h) TNS130:8:1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Segundo HUANG *et al.*, 2010¹¹⁹, o aumento dos parâmetros cinéticos durante a síntese favorece a transformação da nanofolha em nanotubo, regida pelo mecanismo de crescimento de amadurecimento de Ostwald (OR), ou seja, dissolução e recristalização. Porém, diferentemente do nosso trabalho, que utiliza um agente metal-orgânico como precursor do titânio, Huang *et al.*, 2010¹¹⁹ óxido de titânio usado. No nosso caso, não há necessariamente a captura de íons Ti pelo NaOH no processo de dissolução/recristalização, mas um crescimento das partículas baseado em um mecanismo regido por ligação orientada (OA)^{120,121} guiada pela concentração de NaOH que aumenta o potencial químico de espécies envolvidas na formação de folhas de TNS. A figura 25 a-b, imagens MET de alta resolução das amostras TNS160:8:1 e TNS160:8:5 mostram a morfologia do tipo de folha, conforme descrito anteriormente.

Figura 25: MET de resolução de alta resolução das amostras TNS160:8:1 e TNS160:8:5



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

As distâncias calculadas são mostradas em inserção nas figuras 24 a e b. A amostra TNS160:8:1 mostra as distâncias calculadas de 0,647 nm e 0,702 nm, que estão bem de acordo com o espaçamento d (201) e (200) planos da fase monoclinica de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (ICSD 23877). A amostra TNS160:8:5 mostra as distâncias calculadas de 0,689 nm e 0,745 nm, que estão bem de acordo com os planos de espaçamento d (201) e (200) das fases monoclinicas de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})$ (ICSD 422026) e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (ICSD 23877), respectivamente. Observa-se que as distâncias calculadas para os planos (201) apresentam uma expansão em relação aos valores d do respectivo ICSD

(0,62 nm), esse desvio pode estar correlacionado com uma hidratação da estrutura do titanato, como também foi observado no trabalho de Viana *et al.* (2011)¹²², o que está de acordo com os dados obtidos por DRX, que mostram maior cristalização da fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ com aumento do potencial químico do NaOH. Esses resultados são importantes para elucidar a principal fase do titanato presente nas amostras, a influência da concentração do mineralizador nas áreas superficiais, a prevalência de obtenção de morfologia do tipo folha independentemente da concentração do agente mineralizador e os tipos de superfícies que estão expostas na superfície materiais.

Os resultados apresentados acima demonstram que o aumento do potencial químico do agente mineralizante utilizado na síntese, μ_{NaOH} , leva a uma maior presença da fase de titanato de hidrogênio com predominância de nanofolhas em todas as amostras. Isso ocorre devido ao fato de que o aumento na concentração de NaOH, variando de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ a 5 mol L^{-1} , aprimora o potencial químico, criando condições favoráveis para a troca iônica do Na^+ pelo H^+ .

Verifica-se que a presença do agente mineralizante hidróxido de sódio, juntamente com o precursor metal-orgânico de Ti (alcóxido: butóxido de titânio), resulta em uma prevalência do mecanismo de ligação orientada (OA) sobre o método de maturação de Ostwald (OR). Essa conclusão é baseada nos seguintes fatores ao comparar a menor e a maior concentração do agente mineralizante utilizado: I) não há mudança na forma das amostras, uma vez que as morfologias partem de folhas mal definidas para melhor definidas (figuras 24 a-d); II) a orientação cristalográfica permanece a mesma para (201) e (200) (figuras 25 a e b); e III) há um aumento no diâmetro das nanopartículas com uma redução em sua área de superfície (Tabela 8). Tais resultados são consistentes com o método de crescimento de nanopartículas por OA^{120,121,123}.

Embora esses fatores expliquem a predominância do mecanismo de crescimento por OA, eles ainda não justificam a mudança de fase da mistura de titanato de sódio e titanato de hidrogênio que ocorre com o aumento da concentração de NaOH. Para entender essa mudança, devem ser utilizados os princípios que influenciam o processo de crescimento por OA. Nesse processo, a estabilidade do estado coloidal é o principal fator que influencia o crescimento da nanoestrutura, dominado por uma colisão aleatória em um complexo de partículas reorientadas (Equação 21)¹²⁴:



ou por um crescimento orientado de cristais (Equação 22)¹²⁴:



onde P representa as partículas, $P \cdots P$ é um complexo de partículas reorientadas, $P-P$ é a estrutura resultante na mesma orientação cristalográfica e k é a constante de taxa. Assim, o comportamento da constante cinética de crescimento pode ser assumido como: $k_2 \approx k_1$ ou $k_2 \gg k_1$ ^{124,125}. No primeiro caso, está relacionado à estabilidade do complexo, enquanto no segundo caso, é limitado pela difusão do composto que participa da reação, sendo associado à viscosidade do meio.

Nesta pesquisa, à medida que o potencial químico aumenta (ou seja, a concentração do agente mineralizante aumenta), o meio reacional se torna mais viscoso¹²⁶, o que por meio de um processo de polimerização por etapas^{127,128} atua como parte do mecanismo de OA para o crescimento de nanocristais anisotrópicos, como as nanofolhas obtidas. Nesse caso, há uma proporção maior de reações de condensação à medida que a concentração de hidróxido aumenta ($[\text{OH}^-]$: $0.25 < 1.0 < 5.0$) usando o composto metal-orgânico (butóxido de titânio). Um núcleo é formado entre as superfícies ativas das nanopartículas, (201) e (200), e os grupos hidroxila, eliminando consequentemente íons Na^+ do meio. Isso resulta em uma predominância da fase cristalina do titanato de hidrogênio nas amostras, como demonstrado pelos resultados de DRX.

Portanto, as análises morfológicas e de composição superficial realizadas permitiram elucidar a microestrutura do material, revelando a formação de nanofolhas enroladas. Além disso, observou-se uma melhoria na definição e forma das folhas à medida que a concentração de NaOH aumentou. Essa mudança na morfologia foi influenciada pelo aumento da viscosidade do meio reacional causado pelo aumento da concentração de NaOH. O aumento da viscosidade do meio desempenhou um papel importante no mecanismo de crescimento por ligação orientada (OA). A elevação da concentração de NaOH resultou em um aumento do potencial químico, o que promoveu a troca iônica entre Na^+ e H^+ e favoreceu a presença da fase de titanato de hidrogênio com predominância de nanofolhas em todas as amostras.

5.6. Método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.)

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 são apresentadas na figura 26 e tabela 7. Os resultados indicam que os TNS possuem curvas típicas do tipo IV, o que indicava a existência de estrutura mesoporosa.

Tabela 7: Área específica dos TNS pelo método B.E.T

	BET m² g⁻¹	Volume do poro cm³ g⁻¹	Tamanho do poro Å
TNS160:8:0.25	375,24	0,418562	42,1850
TNS160:8:1	355,18	0,457794	48,3458
TNS160:32:1	339,66	0,297550	33,3649
TNS160:8:0.5	335,42	0,443479	50,2253
TNS130:8:1	304,38	0,531676	65,8240
TNS160:8:2	260,09	0,364115	53,9099
TNS160:8:5	235,24	0,337271	54,8443

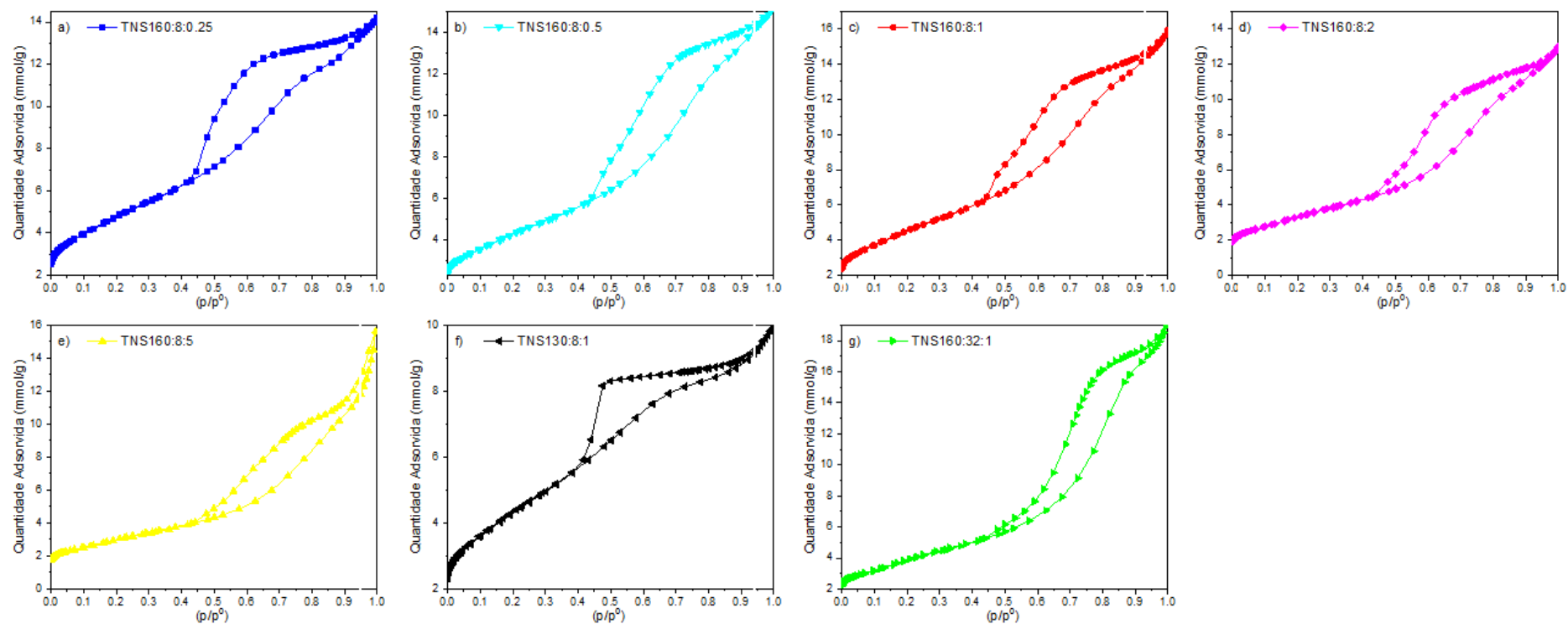
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A análise dos resultados da área específica dos TNS pelo método B.E.T revelou que tanto a concentração de NaOH quanto o tempo de síntese têm um impacto na área de superfície dos TNS. A área de superfície é uma medida importante para avaliar a capacidade de adsorção e reatividade dos materiais.

Os resultados indicam que a amostra TNS160:8:0,25, apresentou a maior área de superfície, alcançando 375,24 m²/g. Isso sugere que uma menor concentração de NaOH durante a síntese resulta em uma maior área de superfície, o que pode proporcionar uma maior quantidade de sítios de adsorção e maior capacidade de interação com os corantes. Por outro lado, a amostra TNS160:8:5, apresentou a menor área de superfície, com 235,24 m²/g. Esse resultado sugere que uma concentração mais alta de NaOH pode levar a uma diminuição da área de superfície dos TNS.

As amostras TNS160:8:1, TNS160:8:0,5, TNS160:8:2 e TNS160:32:1 apresentaram áreas de superfície intermediárias, variando de 304,38 a 355,18 m² g⁻¹. Isso indica que diferentes combinações de concentração de NaOH e tempo de síntese podem resultar em áreas de superfície distintas, influenciando nas propriedades de adsorção e reatividade dos TNS.

Figura 26: Gráfico da isoterma de adsorção-dessorção de N₂ 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.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Observou-se que a amostra TNS160:8:0,25, que apresentou a maior área de superfície, foi sintetizada com uma concentração de NaOH de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e um tempo de síntese de 8 minutos a 160°C . Essas condições de síntese favoreceram a formação de hidrogênio titanato, com a troca iônica entre Na^+ por H^+ , que possui uma estrutura em camadas mais espaçadas, devido à presença de $\text{H}^{+64,100,118}$. Por outro lado, o aumento da concentração de NaOH leva à formação de uma estrutura mais compacta, reduzindo a área de superfície. Isso é evidente nas amostras TNS160:8:0,5 e TNS160:8:5, que apresentaram áreas de superfície menor em comparação com a amostra TNS160:8:0,25.

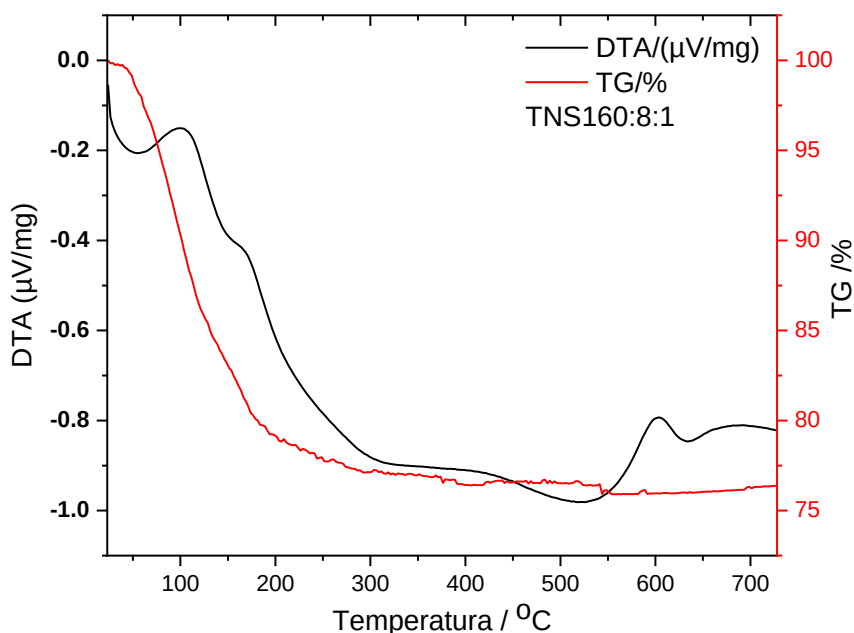
Além disso, observou-se que o aumento do tempo de síntese de 8 minutos para 32 minutos resultou na redução da área de superfície da amostra TNS160:32:1. Isso pode ser atribuído ao aumento do tamanho de partícula da amostra, como observado nas micrografias (figura 24). O aumento da temperatura de 130°C para 160°C , por outro lado, favoreceu a ampliação da área de superfície devido à evolução estrutural e ao aumento da energia cinética do sistema. Isso é evidenciado na amostra TNS130:8:1, que foi sintetizada a 130°C e apresentou uma área de superfície menor em comparação com as amostras sintetizadas a 160°C .

Os resultados indicam que a área de superfície dos TNS pode ser controlada por meio da variação da concentração de NaOH, tempo e temperatura de síntese. Além disso, a relação entre área de superfície e fotoatividade é complexa e depende de fatores, incluindo a natureza do material, tipo de reação fotocatalítica e condições experimentais. A ampliação de investigações sobre o assunto são necessários para elucidar essa relação em detalhes e aperfeiçoar as condições de síntese dos TNS para aplicações fotocatalíticas específicas.

5.7. Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial TG/DTA

A análise TG-DTA é uma técnica para investigar as propriedades térmicas de materiais. As informações obtidas a partir do uso dessa técnica permite avaliar o comportamento da amostra sob diferentes condições de temperatura e favorece a compreensão de suas características. A análise TG-DTA foi realizada na amostra TNS160:8:1, em que a temperatura variou entre 24°C e 800°C , com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio para investigar suas propriedades térmicas. O perfil TG-DTA do titanato preparado está ilustrado na figura 27.

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.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A perda de massa observada em 100 °C na análise TG-DTA da amostra TNS160:8:1 foi de 10%, que foi atribuída à liberação de moléculas de água fisicamente absorvidas na superfície e nos poros da amostra. Esse resultado é consistente com estudos anteriores que mostraram que a perda de massa em materiais pode ser devida à evaporação de água adsorvida em sua superfície^{57,129}. Além disso, um pico endotérmico fraco foi observado em torno de 165 °C, o que pode ser atribuído a perdas estruturais e quimisorvidas de água, incluindo grupos hidroxila de ligações Ti-OH e ao encurtamento da distância entre as camadas, possivelmente gerando ligação química entre as paredes que confirma a formação de uma estrutura mesoporosa^{57,129}. Esse resultado é coerente com pesquisas anteriores que mostraram que a presença de grupos hidroxila pode ser responsável por picos endotérmicos em análises TG-DTA^{57,129}.

O pico exotérmico fraco encontrado em torno de 200 °C é atribuído a alguns traços de densificação da rede de TiO₂ amorfo pelo encolhimento da distância entre as camadas. Esse resultado é consistente com pesquisas anteriores que mostraram que a

densificação da rede pode ocorrer em temperaturas elevadas, resultando em uma diminuição na distância intercamadas^{57,129}.

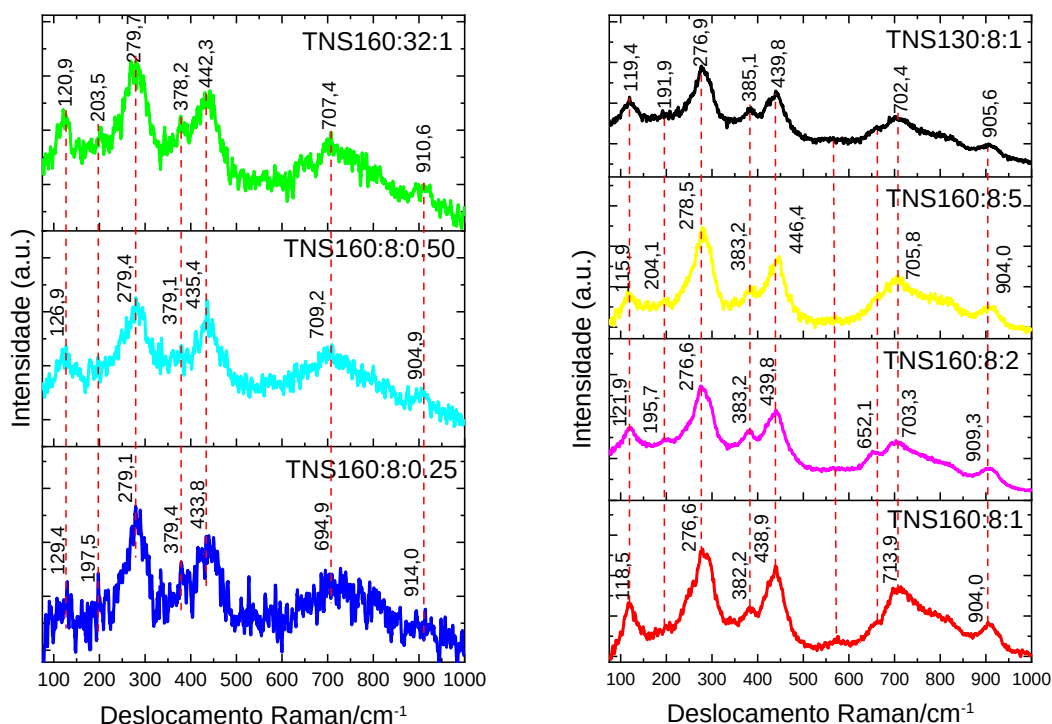
A análise também apontou que a amostra apresentou uma perda de massa total de 25%, começando a se estabilizar em 290 °C e atingindo estabilidade em 545 °C, com 75% da massa inicial. Em 602 °C e 685 °C ocorreu reação endotérmica e mudança de fase. Esses resultados são consistentes com estudos anteriores que mostraram que mudanças de fase podem ocorrer em materiais em temperaturas elevadas^{57,129}.

Por tanto, a análise TG-DTA da amostra TNS160:8:1 forneceu informações sobre suas propriedades térmicas, incluindo perda de massa, liberação de água fisicamente absorvida e perda estrutural, formação de uma estrutura mesoporosa e mudança de fase em temperaturas elevadas. Essas informações são importantes para entender melhor as características e comportamentos da amostra em diferentes condições de temperatura.

5.8. Espectroscopia de espalhamento Raman

As mudanças de curto alcance na estrutura cristalina foram investigadas por espectros Raman. A literatura reporta que alguns fatores podem influenciar o perfil das bandas de espalhamento Raman, provocando um deslocamento para menores frequências (deslocamento para o vermelho) ou para maiores frequências (deslocamento para o azul), bem como, um alargamento ou estreitamento das bandas, e diminuição ou aumento da intensidade da banda de espalhamento. Tais fatores podem ser provenientes de confinamento de fônons, deformação de rede, não homogeneidade na distribuição de tamanho de partícula, defeitos e não estequiometria¹³⁰. As análises relacionadas ao grau de desordem de curta distância foram realizadas por espectroscopia de espalhamento Raman e estão apresentadas na figura 28.

Figura 28: Espectros Raman para todas as amostras por SHAM.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os espectros confirmam que a amostra preparada com $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH tem a menor cristalinidade, corroborando com os resultados de DRX. Observa-se que o pico em torno de $110\text{--}130 \text{ cm}^{-1}$ muda para um número de onda menor conforme a concentração de NaOH aumenta e é mais intenso para TNS160:8:1 de todas as outras amostras. Este pico está relacionado com as ligações Na–O^{65,118,131,132} e a diferença em sua intensidade entre as amostras pode indicar uma mudança tanto no número de fases quanto nos modos ativos das diferentes estruturas presentes na amostra, pois a análise XRD indica uma diferença de predominância estrutura com o aumento da quantidade de NaOH. O pico em torno de 440 cm^{-1} muda para um número de onda mais alto com o aumento da concentração do mineralizador e é atribuído ao Ti–O–Ti no octaedro TiO₆ de borda compartilhada^{55,118,122,133,134}. Os modos vibracionais em 277 cm^{-1} , que são atribuídas ao alongamento de Ti–O–Ti em unidades de TiO₆ de borda compartilhada^{55,118,122,132–134}. Já a banda em 706 cm^{-1} está relacionada com vibrações de Ti–O–H¹³². As vibrações em 195 cm^{-1} que são atribuídos a modos de flexão de grupos terminais Na...O–Ti^{122,134}, e como em 904 cm^{-1} , que são atribuídas às ligações

Ti-O curtas no octaedro TiO_6 distorcido^{134,135}. A posição das bandas com a atribuição de seus respectivos modos vibracionais são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Atribuição dos modos Raman para as amostras de TNS.

TNS160:8:0.25 cm^{-1}	TNS160:8:0.5 cm^{-1}	TNS160:8:1 cm^{-1}	TNS160:8:2 cm^{-1}	TNS160:8:5 cm^{-1}	TNS160:32:1 cm^{-1}	TNS130:8:1 cm^{-1}
129,4	126,9	118,5	121,9	115,9	120,9	119,4
197,5	-	-	195,7	204,1	203,5	191,9
279,1	279,4	276,6	276,6	278,5	279,7	276,9
433,8	435,4	438,9	439,8	446,4	442,3	439,8
694,9	709,2	713,9	703,3	705,8	707,4	702,4
914,0	904,9	904,0	909,3	904,0	910,6	905,6

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

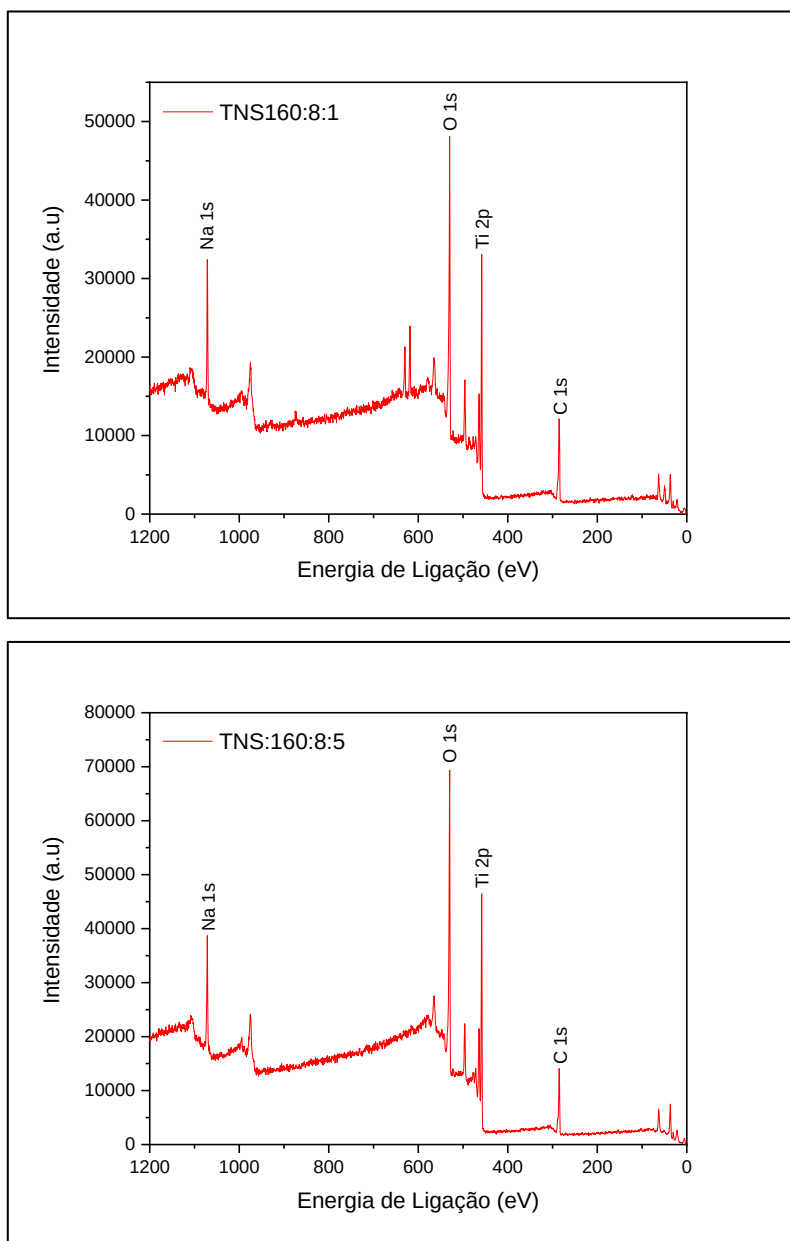
Assim, ao aumentar o número de onda, ocorrem variações nos níveis de desordem estrutural, o que pode estar associado a uma estrutura mais sólida devido à presença de diferentes concentrações de elementos na composição da amostra. Portanto, corroborando com os resultados encontrados nas análises DRX e RAMAN, o aumento do potencial químico em decorrência da concentração de NaOH provoca alterações de longo e curto alcance na estrutura cristalina das amostras, que representam influência direta no transporte de portadores de carga no semicondutor.

A análise Raman permitiu identificar os modos vibracionais e atribuí-los às diferentes ligações e estruturas presentes nas amostras. Observou-se que as mudanças na concentração de NaOH utilizada na síntese provocam alterações tanto na cristalinidade quanto na predominância de fases presentes nas amostras, o que pode afetar diretamente o transporte de portadores de carga no semicondutor. Além disso, a mudança na posição dos picos Raman indica diferentes graus de desordem estrutural, o que pode estar relacionado a uma estrutura mais rígida devido à presença de diferentes concentrações de elementos na composição da amostra.

5.9. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

O XPS foi utilizado para analisar o ambiente químico da superfície do fotocatalisador para obter informações sobre alteração na composição química, estado de oxidação e geração de defeitos. Análises do survey são apresentadas na figura 29.

Figura 29: Os espectros XPS do TNS160.8.1 e TNS160:8:5 relativos às transições Survey.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

No espectro de fotoemissão de O1s, um pico centrado em 1071,14 eV é observado. Esse pico é característico da energia de ligação do oxigênio (O1s) na presença de íons sódio (Na^+). Isso indica que a presença do sódio está influenciando a energia de ligação do oxigênio na amostra de titanato de sódio. A ligação Na-O é atribuída a essa interação entre o sódio e o oxigênio na estrutura do titanato de sódio¹³⁶..

Por outro lado, o espectro de fotoelétrons C 1s exibe um pico em 285,14 eV. Esse sinal é atribuído à presença de carbono (C) na superfície da amostra. Geralmente,

esse sinal de carbono é originado da adsorção de hidrocarbonetos presentes na atmosfera na superfície da amostra¹³⁶. A intensidade desse sinal está diretamente relacionada à quantidade de espécies carbonadas adsorvidas na superfície da amostra.

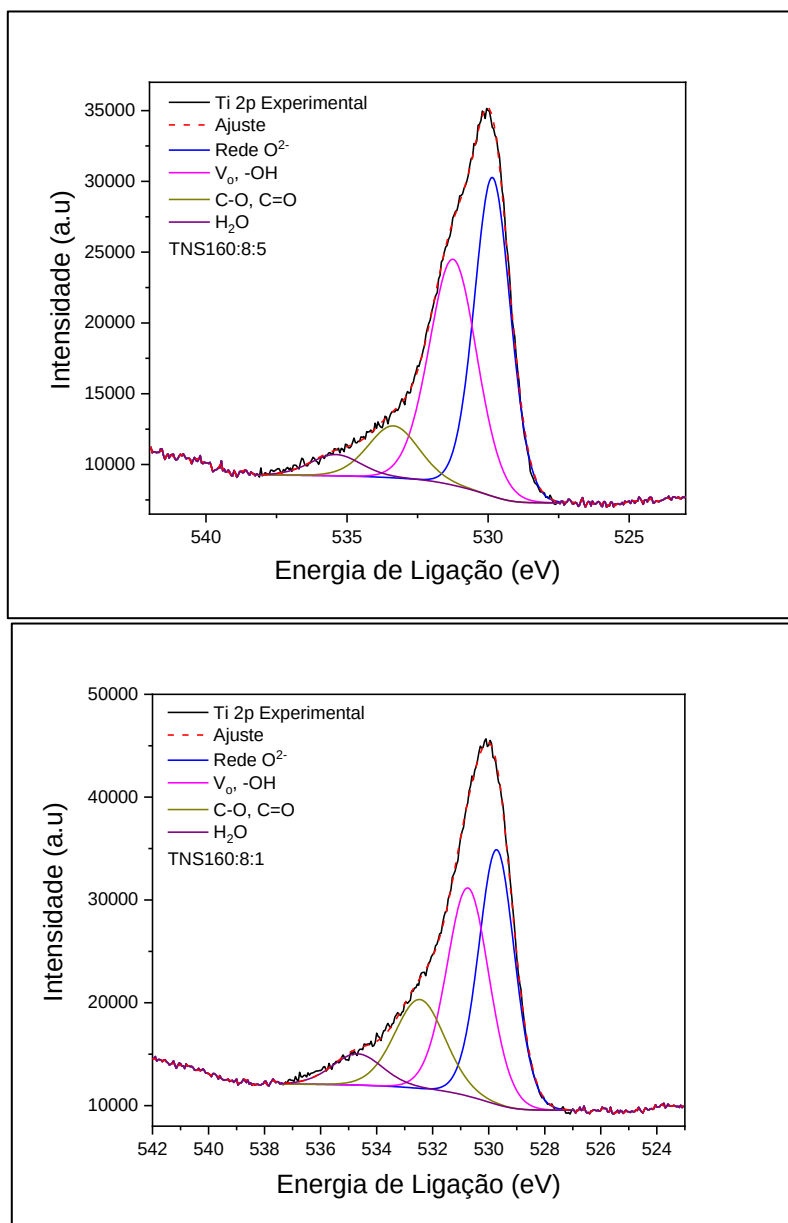
Na figura 30 e na Tabela 9, são mostrados os espectros de O 1s, nos quais são identificadas quatro bandas distintas em energias de ligação aproximadas de 529, 530, 533 e 535 eV. Essas bandas correspondem a diferentes espécies de oxigênio presentes na amostra analisada. A banda em torno de 529 eV é atribuída ao oxigênio da rede¹³⁷⁻¹³⁹, o qual está envolvido nas ligações químicas da estrutura cristalina do material. A banda em torno de 530 eV pode ser associada a defeitos ou hidróxidos ($V_o/-OH$)^{1,137,140}, que indicam imperfeições ou presença de grupos hidroxila na amostra. A banda em torno de 533 eV é atribuída a ligações químicas C-O ou C=O, sugerindo a presença de grupos carbonila (C=O) ou grupos carbonato (C-O) na amostra¹³⁸. Por fim, a banda em torno de 535 eV é relacionada à presença de água fisicamente absorvida na superfície da amostra¹⁴¹.

Tabela 9: Dados XPS de alta resolução de O1s e Ti 2p para TNS:160:8:1 e TNS:160:8:5.

	TNS:160:8:1		TNS:160:8:5	
	eV	%	eV	%
O²⁻ rede	529.71	38.06	529.85	44.31
V_o, -OH	530.74	36.82	531.24	41.47
C-O, C=O	532.46	18.59	533.35	10.10
H₂O	534.68	6.53	535.40	4.12
Ti 2p_{3/2} Ti⁴⁺	458.16	31.19	458.38	41.10
Ti 2p_{1/2} Ti⁴⁺	463.86	15.58	464.08	20.51
Ti 2p_{3/2} Ti⁴⁺O...Na	459.16	35.50	459.80	25.61
Ti 2p_{1/2} Ti⁴⁺O...Na	464.86	17.73	465.50	12.78

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 30: Os espectros XPS do TNS160:8:1 e TNS160:8:5 relativos às transições O 1s.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Entretanto, para a amostra TNS160:8:5, observa-se maior proporção de fotoemissão de pico relacionada ao oxigênio ligado à rede cristalina (529 eV), o que indica maior organização estrutural para a amostra obtida com maior concentração de agente mineralizante. Corroborando com as análises de espectroscopia Raman para o modo vibracional relacionado aos octaedros de TiO_6 na rede cristalina evidenciados para esta mesma amostra. Quanto à região que indica os sítios de adsorção devido a defeitos no material, como vacância/íons hidroxila, $\text{V}_\text{O}/\text{OH}^-$, um deslocamento para uma menor energia de ligação (a partir de 0,5 eV) na amostra TN160:8:1 em comparação com a amostra TN160:8:5. Deslocamentos de energia de ligação significam variação na

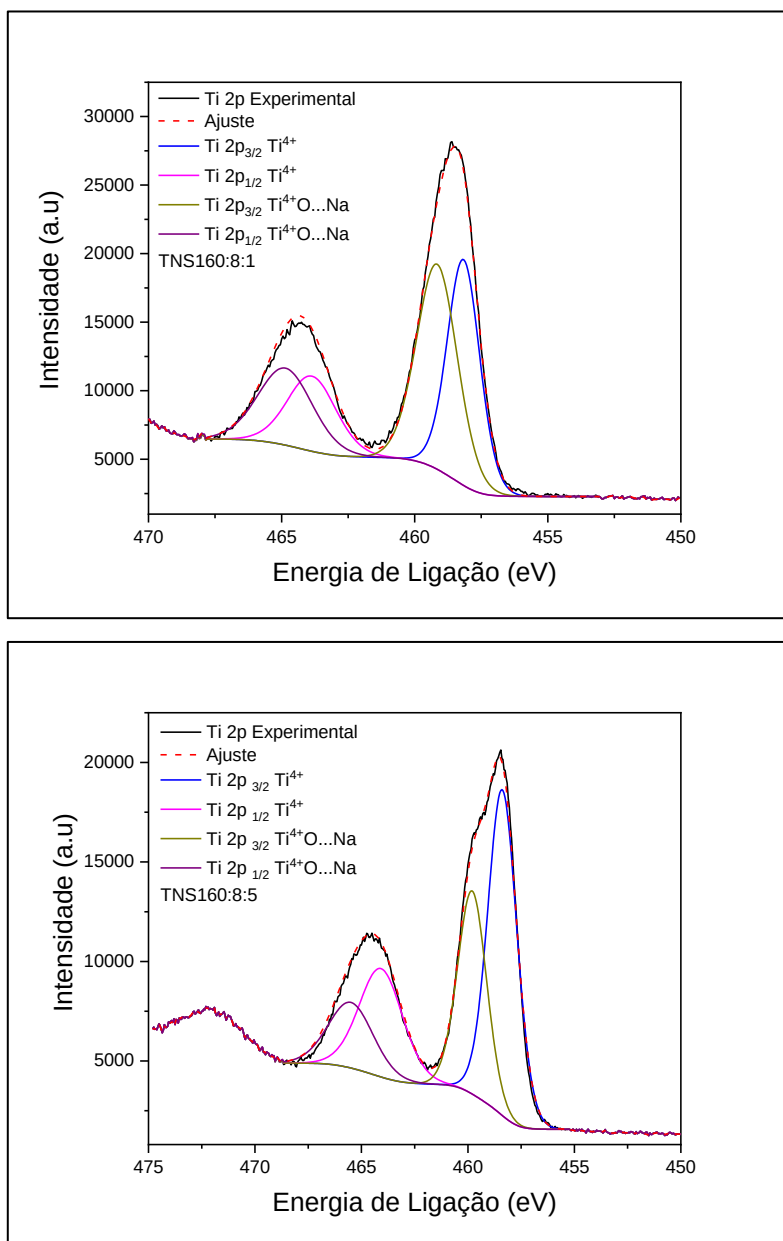
densidade eletrônica entre a ligação química¹⁴² do metal com o oxigênio (no caso dos titanatos), em que o deslocamento para uma menor energia de ligação implica ambientes químicos com regiões de densidade eletrônica mais homogêneas na amostra, ou seja, menores quantidades de defeitos.

Esse fato é corroborado observando (Tabela 9) a área relativa desta região ($V_o/-OH$), a amostra TNS160:8:1 possui uma área ~ 5% menor (36,82%) em relação à amostra TNS160:8:5 (41,47%). A menor proporção de defeitos na amostra TN160:8:1 pode ser explicada pela observação de que essa amostra possui a maior fração da fase de titanato de hidrogênio, conforme demonstrado nos resultados de refinamento apresentados na Tabela 6. Isso pode resultar em menos interfaces e defeitos. Esse fato contribui para uma menor taxa de recombinação de portadores de carga no processo fotocatalítico, o que, por sua vez, aumenta o desempenho fotocatalítico da amostra TNS160:8:1.

Nos espectros de alta resolução para os picos de Ti 2p (conforme apresentado na figura 31 e tabela 9), é possível observar a presença de picos duplos em 458 e 464 eV. Esses picos estão relacionados ao acoplamento spin-órbita dos elétrons na camada 2p do átomo de titânio.

Ao realizar a deconvolução, observou-se a formação de bandas referentes às contribuições de Ti^{4+} relacionado a um ambiente de oxigênio ($Ti^{4+}-O$) e Ti^{4+} relacionado a um ambiente de sódio ($Ti^{4+}O...Na$)¹⁴³⁻¹⁴⁵. Pode-se observar pelos resultados da área relativa ao ambiente Ti^{4+} na presença de sódio que a amostra TNS160:8:5 possui menor quantidade de íons sódio em relação à amostra TNS160:8:1. Isso indica que a composição da superfície das amostras apresenta menor quantidade de íons sódio à medida que o potencial químico do NaOH aumenta, coincidindo com os resultados anteriores.

Figura 31: Os espectros XPS do TNS160.8.1 e TNS160:8:5 relativos às transições Ti 2p.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Por tanto, a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi utilizada para analisar o ambiente químico da superfície do fotocatalisador e obter informações sobre mudanças na composição química, estado de oxidação e geração de defeitos. A amostra com 5 mol L⁻¹ de agente mineralizante apresentou maior organização estrutural e menor quantidade de defeitos, o que contribui para aumentar o desempenho fotocatalítico da amostra. Também foi demonstrado que a amostra TNS160:8:1 possui menos defeitos, resultando em menores taxas de recombinação de

portadores de carga no processo fotocatalítico e aprimorando o desempenho fotocatalítico da amostra.

5.10. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis (DRS)

Na espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis (DRS), a absorção de radiação pelos semicondutores varia conforme a energia da luz incidente. Em regiões de baixa energia do espectro UV-Vis, a absorção, geralmente, é baixa, enquanto em regiões de energia mais alta, a absorção aumenta significativamente. Essa variação na absorção está diretamente relacionada à diferença de energia entre as bandas eletrônicas presentes nos materiais semicondutores, o que é conhecido como *band gap* ou banda proibida.

O band gap é a faixa de energia proibida que existe entre a banda de valência e a banda de condução em um material semicondutor. A banda de valência é a faixa de energia eletrônica mais baixa em um material, onde os elétrons estão ligados aos átomos e possuem uma energia relativamente baixa¹¹⁸. Nessa banda, os elétrons estão envolvidos em ligações químicas e não possuem energia suficiente para se moverem facilmente pelo material. Por outro lado, a banda de condução é a faixa de energia eletrônica mais alta em um material¹¹⁸. Nessa banda, os elétrons possuem energia suficiente para superar as forças de ligação e se moverem livremente pelo material. Os elétrons na banda de condução estão disponíveis para a condução elétrica, pois podem se mover de átomo para átomo, transportando corrente elétrica. A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é chamada de band gap ou intervalo de energia proibida, essa é uma região onde não existem níveis de energia disponíveis para os elétrons ocuparem.

Uma característica notável por permitir obter informações sobre as estruturas de bandas dos materiais, é a região intermediária entre a baixa e alta absorção da radiação. Essa região é observada por um decaimento exponencial da absorção, denominado de cauda de Urbach¹⁴⁶. O perfil do espectro UV-Vis, bem como, a inclinação do decaimento exponencial, são influenciados pelas densidades de estados eletrônicos de energia existentes no *band gap*. Os espectros de reflectância na região do UV/Vis/NIR foram utilizados para calcular a energia de band gap dos materiais através do gráfico do algoritmo de Kubelka-Munk em função da energia, calculado pela relação Planck-Einstein¹⁰⁵.

Uma interpretação dos dados dos espectros de UV-Vis permite estimar a energia do *band gap* óptico dos materiais. O método de Kubelka-Munk correlaciona a refletância difusa com a absorbância dos materiais, de acordo com a equação 3¹⁴⁷. Esse método pode ser utilizado para estimar a energia de *band gap* dos semicondutores.

$$f_{(R)} = (1-R)^2 / 2R \quad \text{Eq. 13}$$

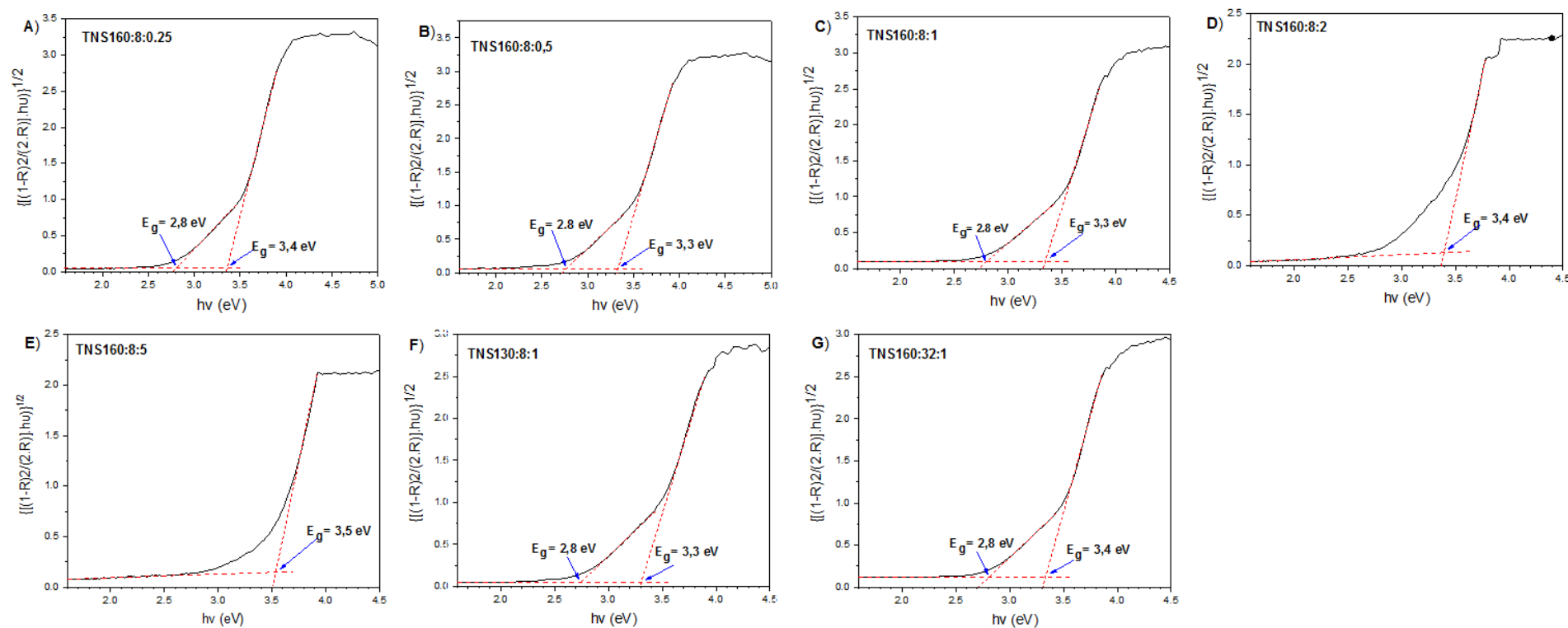
Sendo R, a refletância do material. A utilização do método de Kubelka-Munk com o método de Wood e Tauc permite estimar a energia do *band gap* óptico dos materiais, de acordo com a equação 4¹⁴⁷.

$$(\alpha h\nu) n^\infty (h\nu - E_{\text{gap}}) \quad \text{Eq. 14}$$

Sendo, α a absorbância, $h\nu$ a energia do fóton (h a constante de Planck e ν a frequência da onda eletromagnética), E_{gap} a energia de *band gap*, e n , uma constante relacionada ao tipo de transição eletrônica. Esta constante assume valor de 0,5 para transições indiretas permitidas e 2 para transições diretas permitidas, sendo estas transições características de semicondutores com *band gap* indireto e direto, respectivamente¹⁰⁸.

Os espectros de refletância na região UV/Vis/NIR foram usados para calcular a energia de gap dos materiais pela equação de Kubelka-Munk¹⁴⁷. Na figura 32 a-g são apresentados os gráficos Tauc para determinar a energia do intervalo de banda de todas as amostras pela interceptação no eixo das abcissas de um ajuste linear dos gráficos $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$, onde α é a absorbância e $h\nu$ a energia do fóton, considerando banda proibida indireta^{55,118}.

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.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Observa-se a formação de dois pontos de inflexão nos espectros, esse comportamento indica densidades defeituosas de distintas fases cristalinas presentes no material, conforme observado nos resultados de DRX. Os valores de band-gap variam entre ~3,5 eV e ~2,7 eV para o primeiro e segundo pontos de inflexão, respectivamente (ver tabela 11). Os valores de energia correspondem aos comprimentos de onda nas regiões UV (376 nm) e azul (459 nm), respectivamente. Os dois pontos de inflexão presentes no gráfico de Tauc são típicos de estruturas de heterojunção e indicam a transição eletrônica entre a banda de valência (VB) e a banda de condução (CB) das fases cristalinas. Conforme relatado na literatura⁵⁵, a estrutura do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ apresenta um valor de band-gap menor que o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, portanto, no presente trabalho, o 2,8 eV está relacionado à fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 3,3 eV correspondem à estrutura do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, o que indica que esses materiais podem apresentar atividade óptica na região do visível. Os resultados estão apresentados na tabela 10.

Tabela 10: Valores de gap calculados para amostras de titanatos.

	Gap 1	r^2	Gap 2	r^2
TNS160:8:0.25	3.4	0.99881	2.8	0.99951
TNS160:8:0.5	3.3	0.99812	2.7	0.99802
TNS160:8:1	3.3	0.99664	2.7	0.99710
TNS160:8:2	3.4	0.99493	-	-
TNS160:8:5	3.5	0.99008	-	-
TNS130:8:1	3.3	0.99566	2.7	0.99658
TNS160:32:1	3.3	0.99481	2.7	0.99572

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Em $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a coordenação local do cátion metálico, ou seja, cluster, no volume corresponde ao número específico de ânions de oxigênio circundantes $[\text{TiO}_6]$. Porém, nas superfícies, esses aglomerados apresentam subcoordenação, presença de um número menor de ânions ao redor do metal com distorção e vacâncias de oxigênio devido às ligações quebradas que não estão disponíveis no bulk. Esses clusters subcoordenados são responsáveis pelas propriedades do material e determinam se o mesmo apresentará uma atividade alta ou baixa. Do ponto de vista eletrônico, esses aglomerados, por sua vez, exibem baixa ou

alta densidade eletrônica, resultando em diferentes valores de band gap para cada superfície exposta.

Nesse caso, o $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tem um intervalo de banda menor que o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e pode transferir mais facilmente elétrons no estado excitado da banda de valência para a banda de condução. Por outro lado, o processo de transferência de elétrons depende diretamente da distribuição de elétrons em cada superfície e, em seguida, da estrutura eletrônica dos clusters subcoordenados/distorcidos na superfície. Portanto, um semiconductor inorgânico pode ser considerado um sistema dinâmico no qual os clusters são clusters quânticos para realizar a absorção/emissão de um elétron no estado fundamental e excitado, respectivamente. Os aglomerados podem ter diferentes propriedades e funções dependendo do número e natureza dos defeitos. Os aglomerados quânticos apresentam defeitos estruturais (com valores de distância de ligação metal-ânion oxigênio, ângulo de ligação ânion oxigênio-metal-ânion oxigênio diferentes do bulk) ou vacâncias de oxigênio, influenciadas por efeito de campo devido à distribuição de elétrons no cristal em curto, médias e longas distâncias. Dessa forma, os aglomerados quânticos podem ser classificados em estruturas organizadas ou desorganizadas, gerando uma distribuição aleatória na superfície do cristal no estado fundamental ou no estado excitado.

No semiconductor inorgânico típico, o comportamento do cristal muitas vezes depende de interações que abrangem diferenças de ordens de grandeza em dimensões espaciais: a interação de indução ocorre via processos de polarização de clusters pelo momento permanente de outros clusters vizinhos (curto alcance); a interação de orientação está associada à correlação entre o movimento rotacional de momentos permanentes em diferentes clusters complexos (médio alcance), e a interação dispersão surge da correlação entre elétrons situados nos clusters vizinhos (longo alcance). A transferência de carga (CCCT) em um cristal contendo mais de um tipo de cluster é caracterizada por excitações envolvendo transições eletrônicas de um cluster para o cluster vizinho. Esse comportamento é resultado de um processo dinâmico, que envolve os clusters quânticos para manter o estado original, em termos de densidade eletrônica.

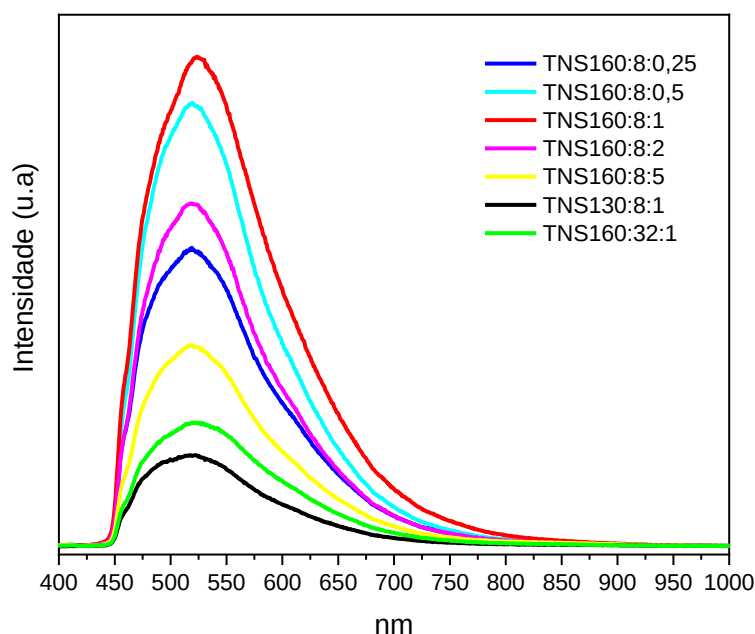
Neste caso, o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ forma uma heterojunção com transferência de elétrons tornando o sistema mais reativo. Espécies reativas de oxigênio (ROS) são comumente formadas por reações de oxidação-redução ou por

excitação eletrônica. Como a produção de diferentes ROS (O_2^* e OH^*) depende da morfologia, elas podem ser geradas devido à interação de portadores de carga (aumentados durante o processo de condução na superfície) com aceptores de elétrons, como oxigênio molecular O_2 ou doadores como H_2O . Ambas as moléculas atuam como participantes-chave e sua ativação desempenha papel significativo no progresso da reação. Em particular, as moléculas de O_2 e H_2O atuam como espécies progenitoras dos radicais HO_2^* e OH^* , respectivamente, e então para uma variedade de ROS. Na presença de semicondutores, o O_2 é altamente suscetível a receber um elétron do aglomerado quântico, dando origem a O_2^{2-} . Esse desequilíbrio eletrônico aumenta o processo de quebra da ligação O–H de H_2O para formar OH^* e próton. Para neutralizar todo o sistema, ocorre a reação em cadeia; por exemplo, O_2^* pode reagir com o próton para formar o radical HO_2^* ou participar da transferência de energia tripleto-triplo, levando à formação de $^1O_2$.

5.11. Fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência permite obter informações das transições eletrônicas, com respectiva emissão de radiação eletromagnética. Essas transições são sensíveis a tipos e concentrações de defeitos e desordens estruturais, os quais geram níveis de energia eletrônicos no material. A literatura¹¹³ relata que os defeitos que geram níveis rasos (níveis eletrônicos próximos à banda de valência e de condução), representam os níveis intermediários de energia no band gap que dão origem às emissões, à temperatura ambiente, em regiões de maior energia (violeta/azul), enquanto níveis profundos (níveis eletrônicos próximos ao nível de Fermi) representam defeitos responsáveis pelas emissões observadas em regiões de menor energia (verde/amarelo/vermelho)¹¹³. Os espectro de fotoluminescência das amostras podem ser observados na figura 33.

Figura 33: Espectros fotoluminescentes dos materiais utilizando um laser de 405 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Após analisar os resultados, foi observada uma inversão na intensidade dos materiais devido à presença de uma mistura das fases titanato de sódio e hidrogênio titanato, conforme identificado pela técnica de difração de raios-X (DRX). A segunda fase, o hidrogênio titanato, absorve na região visível do espectro eletromagnético, em torno de 2,7 eV, o que foi confirmado pelos resultados de reflectância difusa. Além disso, ela também absorve na faixa de excitação do laser de 405 nm.

Quanto maior for a quantidade de fase hidrogênio titanato presente em uma amostra, maior será a sua intensidade no espectro fotoluminescente. Essa diferença nas intensidades dificulta a comparação direta entre as amostras. Para superar essa dificuldade, é necessário realizar as medidas utilizando um laser de 325 nm, que possui uma energia de excitação diferente e pode proporcionar uma comparação mais adequada entre as amostras.

5.12. Estudo de eliminação de espécies reativas e mecanismo de fotodescoloração

As amostras foram testadas com um eliminador de espécies reativas para entender seus mecanismos de descoloração RhB. Mudanças de concentração das

principais espécies reativas ($\text{OH}^\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ e h^+) durante a descoloração do corante indicam seus papéis no mecanismo de transferência de carga para cada fotocatalisador. O álcool isopropílico foi usado como eliminador de radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), p-benzoquinona como eliminador de radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ como eliminador de buraco eletrônico (h^+), os resultados podem ser verificados na figura 34 e na Tabela 11.

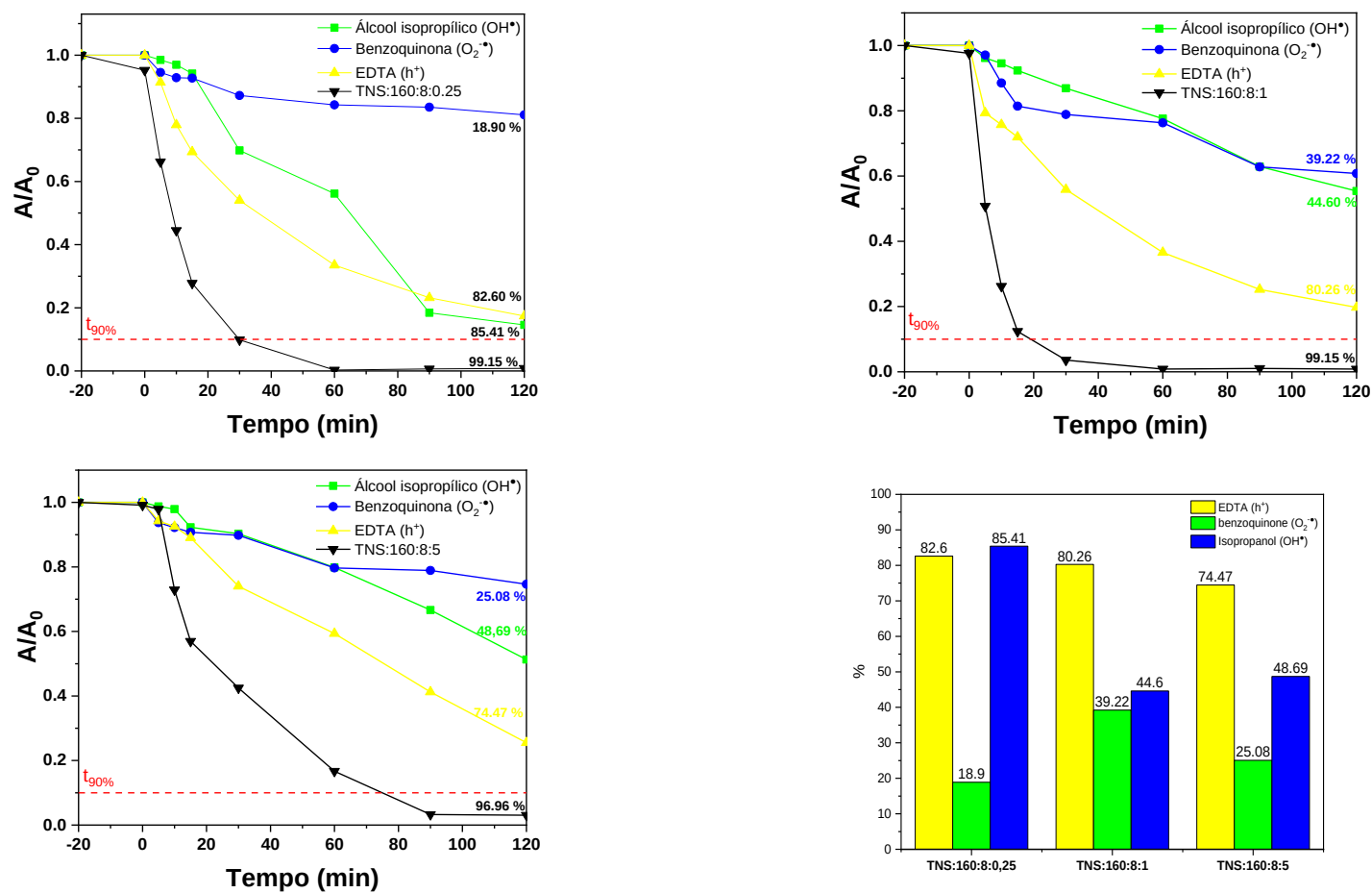
Tabela 11: Resultados fotocatalíticos usando eliminador de espécies reativas de oxigênio após 120 minutos de fotocatalise.

	%			
	$\text{OH}^\bullet$	h^+	$\text{O}_2^{\bullet-}$	sem sequestrador
TNS:160:8:0.25	85.41	82.60	18.90	99.15
TNS:160:8:1	44.60	80.25	39.22	99.15
TNS:160:8:5	48.69	74.47	25.08	96.96

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A adição do sequestrador de radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) (isopropanol) aos fotocatalisadores TNS160:8:1 e TNS160:8:5 reduziu a descoloração em 55% e 37%, respectivamente, após 120 min de reação em comparação com a porcentagem inicial. Enquanto para o fotocatalisador TNS160:8:0,25, o sequestrador de radicais hidroxila não alterou significativamente sua eficiência. A ausência de h^+ para o comportamento dos fotocatalisadores (TNS160:8:0,25, TNS160:8:1 e TNS160:8:5) foi baixa (17-20%) indicando que os buracos têm pouca influência no mecanismo fotocatalítico. Por outro lado, na ausência do radical $\text{O}_2^{\bullet-}$, os fotocatalisadores apresentaram maior impacto na atividade fotocatalítica, principalmente para a amostra com menor concentração de agente mineralizador (TNS160:8:0,25) em que a redução da eficiência fotocatalítica ficou em torno 81%.

Figura 34: Estudos fotocatalíticos da descoloração da solução de Rodamina B usando eliminador de espécies reativas de oxigênio sob irradiação ultravioleta para a amostras TNS:160:8:0.25.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os resultados indicam que a descoloração de RhB para o fotocatalisador obtido com a menor concentração de agente mineralizador e, portanto, a maior proporção da mistura das fases titanato de hidrogênio e titanato de sódio, é realizada predominantemente pela ação dos elétrons, ou seja, $O_2^{\cdot-}$ radicais gerados por reações de oxidação e redução. Já o fotocatalisador com predominância da fase titanato de hidrogênio, apresenta proporções de participação tanto do radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), quanto do radical hidroxila ($OH^{\cdot}$), indicando que tanto os elétrons na banda de condução quanto a oxidação que ocorre na banda de valência do semiconductor agem sobre o material.

Para investigar o mecanismo de transporte de carga na heterojunção obtida nesta pesquisa, $H_2Ti_3O_7(H_2O)/Na_2Ti_6O_{13}$, para descoloração Rh-B, o diagrama de bandas de energia experimental foi construído de acordo com a eletronegatividade de Mulliken¹⁴⁸ e as equações (23) e (24)^{149, 150}:

$$E_{BV} = \chi - E_e + 0.5E_g \quad \text{Eq. 23}$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad \text{Eq. 24}$$

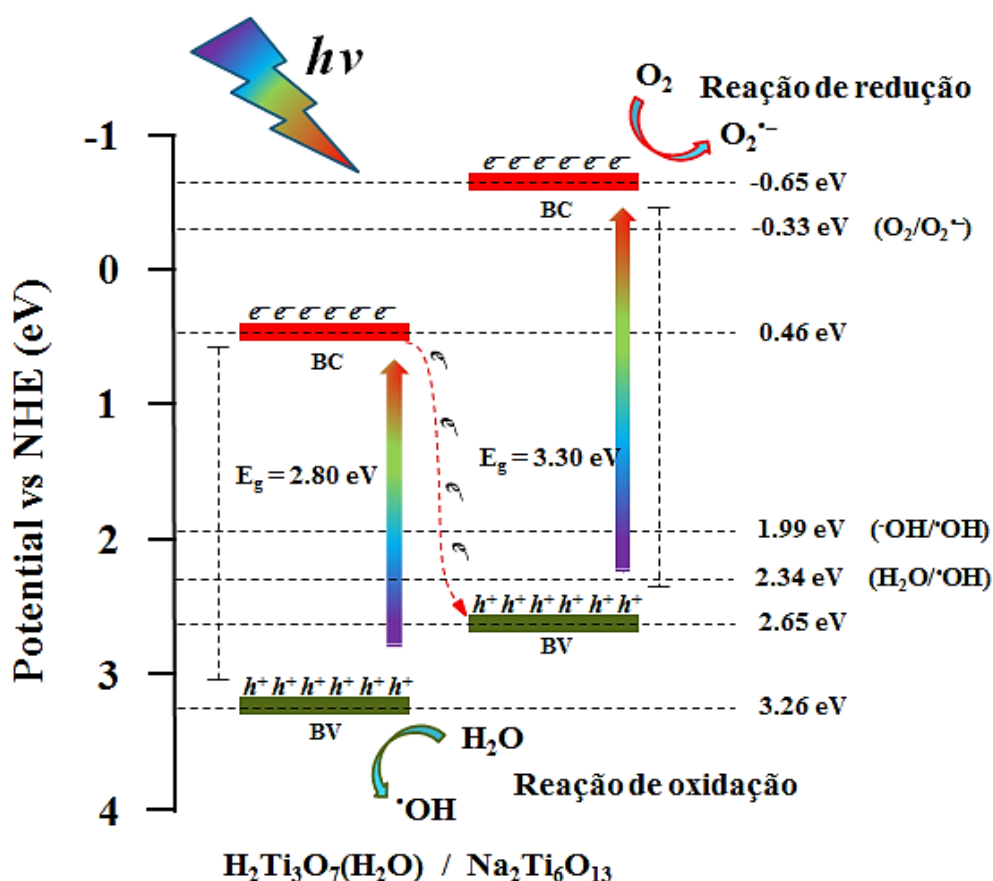
Onde, E_{BV} e E_{BC} são as energias do máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução, respectivamente, χ é a eletronegatividade média absoluta de cada semiconductor ($\chi_{Na} = 2,85 \text{ eV}$, $\chi_{Ti} = 3,45 \text{ eV}$, $\chi_O = 7,54 \text{ eV}$, $\chi_H = 7,18 \text{ eV}$)¹⁴⁸, E_g é a energia do gap experimental e E_e é a energia do elétron livre na escala de hidrogênio (4,5 eV vs NHE). Assim, os valores calculados para E_{BC} e E_{BV} para $Na_2Ti_6O_{13}$ foram - 0,65 eV e 2,65 eV, respectivamente, e para $H_2Ti_3O_7(H_2O)$ foram 0,46 eV e 3,26 eV, respectivamente.

A figura 35 apresenta o diagrama das bandas de energia, observa-se que a banda de valência e banda de condução do $H_2Ti_3O_7(H_2O)$ possui um potencial menor em relação aos potenciais da banda de valência e banda de condução do $Na_2Ti_6O_{13}$. Dessa forma, o mecanismo de fotodescoloração pode ser explicado pelo seguinte mecanismo: a absorção de fótons com energia igual ou superior ao band gap do material leva a uma transição eletrônica entre BV e BC da estrutura com menor capacidade de redução, $H_2Ti_3O_7(H_2O)$ e o par e^-/h^+ são gerados. O elétron fotogerado então migra para o BV da estrutura com maior capacidade de redução, $Na_2Ti_6O_{13}$.

Uma vez que esta transferência tenha ocorrido, os elétrons são excitados sucessivamente para o BC de $Na_2Ti_6O_{13}$. Nesse sentido, a taxa de recombinação do material é reduzida, aumentando a eficiência fotocatalítica dos materiais.

Observa-se que a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ apresenta potencial dos elétrons BC (-0,65 eV vs NHE) maior que o potencial redox de $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ (-0.33 eV vs NHE)^{151,152}, indicando que esta fase, quando presente no material, contribui para a produção de radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$. Isso foi verificado, figura 35, principalmente na amostra TNS160:8:0,25, que apresenta a maior proporção de fase de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. O potencial dos h^+ na BV de ambas as fases (3.26 eV vs NHE and 2.65 eV vs NHE) é muito maior do que os potenciais redox de $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ (1,99 eV vs NHE) e $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^{\cdot}$ (2,34 eV vs NHE), indicando que eles podem reagir termodinamicamente com espécies OH^- ou H_2O para produzir radicais $\text{OH}^{\cdot}$.

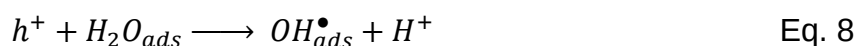
Figura 35: Esquema Z Mecanismo fotocatalítico da heterojunção $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot (\text{H}_2\text{O}) / \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sob irradiação de luz UV.



Fonte: Adaptado de Pereira *et al.*, (2023)¹⁵³.

Portanto, e^- e h^+ migram para a superfície dos fotocatalisadores e reagem às moléculas adsorvidas de H_2O e O_2 resultando em $\text{OH}_{ad}^{\cdot}$ and $\text{O}_2^{\cdot-}$, respectivamente. A oxidação da água ocorre no BV (Equação 8) e os íons hidroxila adsorvidos na superfície do semiconductor (Equação 9). No BC o oxigênio molecular é reduzido a

radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$) por elétrons fotoexcitados (Equação 4) que também podem gerar radicais hidroxila pela seguinte reação (Equação 4 – Equação 7). Os $OH^\bullet$ e $O_2^{\bullet-}$ são os maiores responsáveis pela descoloração do RhB em solução (Equação 25 e Equação 26).



Os resultados indicam que a descoloração de RhB é realizada predominantemente pela ação dos elétrons, ou seja, $O_2^{\bullet-}$ radicais gerados por reações de oxidação e redução. Além disso, para investigar o mecanismo de transporte de carga na heterojunção obtida, um diagrama de bandas de energia experimental foi construído, observando-se que a banda de valência e banda de condução do $H_2Ti_3O_7(H_2O)$ possui um potencial menor em relação aos potenciais da banda de valência e banda de condução do $Na_2Ti_6O_{13}$. Esse estudo contribui para o avanço da compreensão dos mecanismos fotocatalíticos e para a seleção de materiais eficientes para a fotodescoloração de corantes em águas residuais.

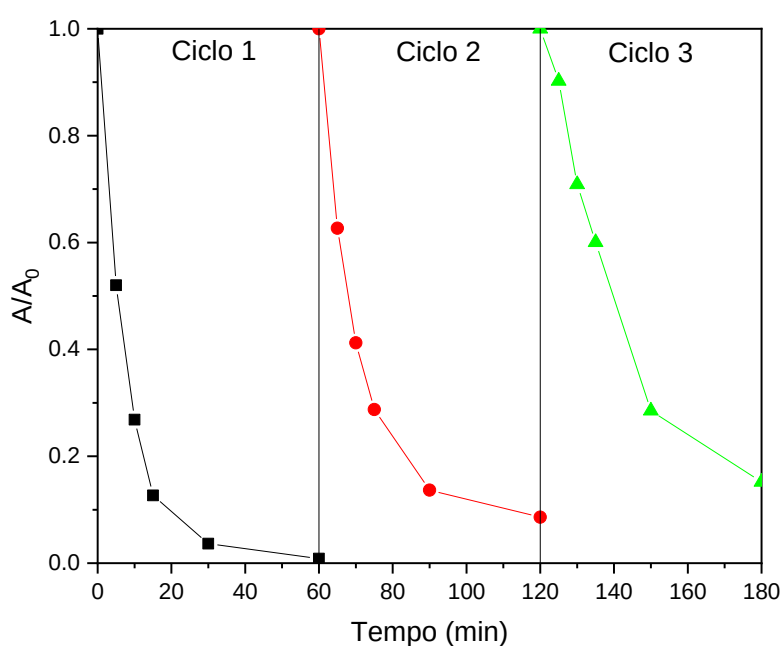
5.13. Estudo da estabilidade

A reutilização e estabilidade do fotocatalisador TNS:160:8:1 foram investigados na fotodescoloração do corante RhB sob irradiação por luz UV. O processo fotocatalítico foi repetido por três vezes, após cada ciclo de uma hora, conforme observado na figura 38. O fotocatalisador usado foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada e reutilizado.

Como apresentado na figura 36, após três ciclos, a eficiência de degradação foi reduzida para 99, 91 e 85% no corante RhB, sobre a amostra TNS:160:8:1, mencionando a reciclabilidade e estabilidade do fotocatalisador produzido. A redução dos valores de degradação pode estar relacionada à fixação de substâncias indesejáveis na superfície do pó e perda de peso no processamento experimental após cada corrida. Impecavelmente, um comportamento ideal do fotocatalisador por vários

períodos contribui para o desempenho fotocatalisador estável dos materiais e a inativação total, na qual os pós duram fisicamente intactos em uma célula fotocatalítica. Por outro lado, a incapacidade dos materiais fotocatalíticos de serem reciclados provavelmente está relacionada à deterioração do pó e sua desativação, pois a maioria desses materiais perdem os sítios ativos na superfície, devido à precipitação do poluente e, conseqüentemente, obstrução dos sítios ativos e bloqueio¹⁵⁴.

Figura 36: Reciclo executado para fotodescoloração de RhB em TNS:160:8:1 sob irradiação com luz UV.



Fonte: Adaptado de Pereira *et al.*, (2023)¹⁵³.

Podemos concluir que o fotocatalisador TNS:160:8:1 apresentou reciclabilidade e estabilidade na fotodescoloração do corante RhB sob irradiação por luz UV. O processo fotocatalítico foi repetido por três vezes, e após cada ciclo. Embora a eficiência de degradação tenha reduzido após cada ciclo, o fotocatalisador manteve sua capacidade de descoloração, mostrando que é um material promissor para aplicação em processos fotocatalíticos.

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.

PROPOSTAS PARA OS TRABALHOS FUTUROS:

- Realiza os testes de Isoterma de adsorção do azul de metileno.
- Testar a capacidade de troca iônica com metais tóxicos.
- Realizar a medidas de fotoluminescência utilizando um laser com 325 nm.
- Realizar a dopagem do titanato de sódio com metais de transição.
- Testar a fotoatividade dos titanato de sódio utilizando luz solar como fonte de iluminação.

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.