UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Júlio de Mesquita Filho – *Campus* Guaratinguetá

BRUNO DE VASCONCELLOS AVERALDO HANGAI

MODULAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E FOTOCATALÍTICAS DE TITANATOS NANOESTRUTURADOS

Guaratinguetá
2026

BRUNO DE VASCONCELLOS AVERALDO HANGAI

MODULAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E FOTOCATALÍTICAS DE TITANATOS NANOESTRUTURADOS

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

Coorientador: Prof. Dr. Maurício Antonio Algatti

Guaratinguetá

2026

H239m

Hangai, Bruno de Vasconcellos Averaldo
Modulação das propriedades estruturais, eletrônicas e fotocatalíticas de titanatos nanoestruturados / Bruno de Vasconcellos Averaldo Hangai - Guaratinguetá, 2026.
132 f : il.
Bibliografia: f. 114-127

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2026.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões
Coorientador: Prof. Dr. Maurício Antonio Algatti

1. Nanoestruturas. 2. Fotocatálise. 3. Titanato.
4. Materiais compostos. 5. Nanotecnologia. I. Título.

CDU 620.1(043)

Luciana Máximo
Bibliotecária/CRB-8 3595

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A presente tese apresenta impacto potencial relevante nos âmbitos científico, tecnológico e social ao aprofundar o entendimento das relações entre condições de síntese, estrutura cristalina, defeitos eletrônicos e propriedades funcionais de materiais fotocatalíticos à base de titanato. O conhecimento gerado contribui para o avanço fundamental na área de semicondutores modificados, ao elucidar o papel de surfactantes e da incorporação de prata na organização eletrônica superficial, nos mecanismos de recombinação de cargas e no desempenho fotocatalítico e antimicrobiano, com aplicabilidade a sistemas análogos.

Do ponto de vista técnico e inovador, a abordagem experimental integrada, baseada em técnicas estruturais, espectroscópicas e eletroquímicas, estabelece uma estratégia metodológica robusta e transferível para o desenvolvimento e a otimização de materiais funcionais avançados. A identificação de uma composição otimizada, com equilíbrio entre eficiência fotocatalítica, separação de cargas e controle da recombinação eletrônica, fornece subsídios para o desenvolvimento de tecnologias voltadas à degradação de contaminantes orgânicos em meios aquosos, alinhadas aos princípios de desenvolvimento sustentável. Sob a perspectiva aplicada, a viabilidade da imobilização do fotocatalisador em matriz polimérica de quitosana, ainda que com redução de eficiência, aponta para soluções tecnológicas mais seguras, estáveis e passíveis de reutilização, com potencial inserção em contextos ambientais e sanitários. A avaliação da atividade antibacteriana, em conjunto com as propriedades fotocatalíticas observadas, contribui para a compreensão do potencial funcional desses materiais, aspecto essencial para aplicações responsáveis e socialmente relevantes.

Os resultados apresentam potencial impacto econômico e educacional ao subsidiar a formação de recursos humanos qualificados e o desenvolvimento de tecnologias de baixo custo relativo, com possibilidade de inserção local, regional e nacional em estratégias de tratamento ambiental. A temática investigada e a abordagem adotada também favorecem a internacionalização do conhecimento, ao dialogar com desafios globais relacionados à sustentabilidade, ao controle de patógenos e à mitigação de poluentes emergentes.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This thesis presents significant potential impact in the scientific, technological, and social domains by deepening the understanding of the relationships between synthesis conditions, crystalline structure, electronic defects, and functional properties of titanate-based photocatalytic materials. The knowledge generated contributes to fundamental advances in the field of modified semiconductors by elucidating the role of surfactants and silver incorporation in surface electronic organizations, charge recombination mechanisms, and photocatalytic and antimicrobial performance, with applicability to analogous systems.

From a technical and innovative perspective, the integrated experimental approach, based on structural, spectroscopic, and electrochemical techniques, establishes a robust and transferable methodological framework for the development and optimization of advanced functional materials. The identification of an optimized composition, balancing photocatalytic efficiency, charge separation, and recombination control, provides a foundation for the development of technologies aimed at the degradation of organic contaminants in aqueous environments, in alignment with principles of sustainable development. from an applied standpoint, the feasibility of immobilizing the photocatalyst within a chitosan-based polymer matrix, although accompanied by a reduction in efficiency, points to safer, more stable, and reusable technological solutions, with potential application in environmental and sanitary contexts. The assessment of antimicrobial activity in conjunction with cytotoxicity results contributes to the establishment of operational limits and safety criteria, which are essential for responsible and socially relevant applications.

The results also demonstrate potential economic and educational impact by supporting the training of qualified human resources and the development of relatively low-cost technologies, with prospects for local, regional, and national integration into environmental treatment strategies. Furthermore, the investigated theme and the adopted approach promote the internationalization of knowledge by addressing global challenges related to sustainability, pathogen control, and the mitigation of emerging pollutants.

BRUNO DE VASCONCELLOS AVERALDO HANGAI

"Modulação das propriedades estruturais, eletrônicas e fotocatalíticas de titanatos nanoestruturados"

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Data da defesa: 02/06/2026

Banca Examinadora:

Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES

Orientador - UNESP

Prof. Dr. SÉRGIO FRANCISCO DOS SANTOS

UNESP

Prof. Dr. ANA PAULA ROSIFINI ALVES

UNESP

Prof. Dr. LEANDRO SILVA ROSA ROCHA

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Dr. EDERSON CARLOS DE AGUIAR

UEMS

2026

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo suporte financeiro concedido a esta pesquisa (processo nº 2021/12370-3).

À minha família, em especial à minha mãe e à minha esposa, pelo apoio constante ao longo desta trajetória acadêmica.

Ao meu professor orientador, pela parceria e confiança ao longo de todos esses anos de trabalho conjunto.

RESUMO

O aumento da incidência de infecções bacterianas e da resistência microbiana aos agentes antimicrobianos convencionais tem impulsionado o desenvolvimento de novos materiais com atividade bactericida eficiente e de amplo espectro. Nesse contexto, torna-se essencial a busca por estratégias alternativas para a prevenção e o controle de patógenos em aplicações ambientais, hospitalares e sanitárias. Materiais funcionais baseados em óxidos semicondutores e metais destacam-se como candidatos promissores para o desenvolvimento de superfícies antimicrobianas avançadas, capazes de atuar por múltiplos mecanismos de inativação microbiana. Assim, o desafio tecnológico reside no desenvolvimento de sistemas biocidas viáveis economicamente e capazes de inativar patógenos oportunistas, reduzindo o risco de infecção e transmissão. Este projeto propõe uma abordagem inovadora para a síntese de semicondutores à base de titanato de sódio e hidrogênio ($Na_{2-x}H_xTi_3O_7$, $0 \leq x \leq 2$), utilizando a rota hidrotermal assistida por micro-ondas. A originalidade do estudo está na investigação sistemática dos efeitos de diferentes surfactantes e da incorporação superficial de prata (Ag), estabelecendo correlações diretas entre estrutura, propriedades eletrônicas e atividade antibacteriana dos materiais obtidos. Ensaios fotocatalíticos revelaram que a amostra modificada com CTAB e contendo 5%p de Ag apresentou o melhor desempenho global, atingindo cerca de 82% de fotodegradação. Esse comportamento foi corroborado por análises de fotoluminescência e ressonância paramagnética eletrônica, que evidenciaram menor recombinação radiativa e maior densidade de centros paramagnéticos associados a defeitos superficiais e armadilhas eletrônicas, indicando separação de cargas fotoinduzidas mais eficiente. Embora a amostra com 10%p de Ag tenha apresentado maior atividade antibacteriana, a composição contendo 5%p de Ag foi selecionada por combinar elevada eficiência fotocatalítica, menor recombinação eletrônica e maior densidade de defeitos eletronicamente ativos. A partir dessa seleção, compósitos poliméricos foram obtidos pela incorporação do titanato modificado em matriz de quitosana. O compósito apresentou aproximadamente 55% de degradação fotocatalítica, desempenho compatível com materiais imobilizados. As caracterizações realizadas permitiram estabelecer correlações entre estrutura, propriedades eletrônicas e desempenho funcional, evidenciando o potencial dos materiais para aplicações em embalagens, tecidos técnicos, equipamentos de proteção individual e dispositivos sanitários.

Palavras-chave: Nanoestrutura; fotocatálise; surfactante; heteroestrutura; compósito.

ABSTRACT

The increasing incidence of bacterial infections and the growing microbial resistance to conventional antimicrobial agents have driven the development of new materials with efficient and broad-spectrum bactericidal activity. In this context, the search for alternative strategies for pathogen prevention and control in environmental, hospital, and sanitary applications has become essential. Functional materials based on semiconductor oxides and metals stand out as promising candidates for the development of advanced antimicrobial surfaces capable of operating through multiple mechanisms of microbial inactivation. Thus, the technological challenge lies in the development of cost-effective biocidal systems capable of inactivating opportunistic pathogens, thereby reducing the risk of infection and transmission. This project proposes an innovative approach for the synthesis of sodium and hydrogen titanate-based semiconductors ($Na_{2-x}H_xTi_3O_7$, $0 \leq x \leq 2$) using a microwave-assisted hydrothermal route. The originality of this study lies in the systematic investigation of the effects of different surfactants and the surface incorporation of silver (Ag), establishing direct correlations between structure, electronic properties, and antibacterial activity of the obtained materials. Photocatalytic assays revealed that the CTAB-modified sample containing 5 wt% Ag exhibited the best overall performance, reaching approximately 82% photodegradation. This behavior was corroborated by photoluminescence and electron paramagnetic resonance analyses, which evidenced lower radiative recombination and a higher density of paramagnetic centers associated with surface defects and electron traps, indicating more efficient photoinduced charge separation. Although the sample containing 10 wt% Ag showed higher antibacterial activity, the composition with 5 wt% Ag was selected due to its combined advantages of high photocatalytic efficiency, reduced electronic recombination, and higher density of electronically active defects. Based on this selection, polymeric composites were obtained by incorporating the modified titanate into a chitosan matrix. The composite exhibited approximately 55% photocatalytic degradation, a performance consistent with immobilized systems. The performed characterizations allowed the establishment of correlations between structure, electronic properties, and functional performance, highlighting the potential of these materials for applications in packaging, technical textiles, personal protective equipment, and sanitary devices.

Keywords: Nanostructure; photocatalysis; surfactant; heterostructure; composite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diferentes partículas e objetos e suas dimensões. 23

Figura 2 – Classificação dos nanomateriais. 24

Figura 3 – Classificação dos materiais quanto à interação com micro-ondas. 26

Figura 4 – Alinhamento de moléculas de água por irradiação de micro-ondas. 26

Figura 5 – Forno micro-ondas adaptado para a síntese de materiais cerâmicos. 27

Figura 6 – Esquema para os tipos de heterojunções: (a) tipo I; (b) tipo II e (c) tipo III. 28

Figura 7 – Esquema para o tipo de heterojunção *Z-scheme*. 29

Figura 8 – Esquema para o tipo de heterojunção *Z-scheme* no estado sólido. 30

Figura 9 - Estruturas dos titanatos a) $Na_2Ti_{12}O_{25}$ (ICSD: 68261) e b) $H_2Ti_3O_7$ (H_2O) (ICSD: 422026). 31

Figura 10 – Estrutura química da quitosana. 39

Figura 11 – a) Autoclave e b) micro-ondas modelo CNT700. 42

Figura 12 – Fluxograma da síntese das amostras sem Ag, variando, apenas, a presença e o tipo de surfactante. 43

Figura 13 – Fluxograma da síntese das amostras com Ag. 44

Figura 14 – Fluxograma da produção do compósito usando como matriz a quitosana e a fase dispersa de nanopartículas (CTAB Titanate 5% Ag). 44

Figura 15 – Esquema do ensaio disco-difusão para *S. aureus* e *E. coli* 50

Figura 16 – Diluição das amostras trabalhadas. 51

Figura 17 – Comparação de difratogramas das amostras do HMTA Titanate, CTAB Titanate e Pure Titanate. 52

Figura 18 – Difratograma da amostra Pure Titanate. 53

Figura 19 – Difratograma da amostra CTAB Titanate. 54

Figura 20 – Estruturas simuladas no programa Vesta das células unitárias a) $Na_2Ti_{12}O_{25}$ e b) $H_2Ti_3O_7$ (H_2O). 55

Figura 21 – Planos (200) e (201) do $Na_2Ti_{12}O_{25}$ simulados pelo programa Vesta. 55

Figura 22 – Difratograma da amostra HMTA Titanate. 56

Figura 23 – Espectros de Espalhamento Raman das amostras de titanatos puro, com surfactantes CTAB e HMTA. 57

Figura 24 – Micrografias do MEV das amostras a) Pure titanate, b) HMTA titanate e c) CTAB titanate. 59

Figura 25 – Resultados XPS. (a) Espectros Survey, (b) Ti 2p e (c) O 1s para pure titanate, CTAB titanate e HMTA titanate. 61

Figura 26 – Gráficos Tauc de a) Pure titanate, b) CTAB titanate e c) HMTA titanate. 63

Figura 27 – a) Espectros PL para amostras dos titanatos puro, com HMTA e com CTAB; deconvolução dos espectros PL para b) titanato puro (Pure titanate), c) titanato com CTAB (CTAB titanate) e d) titanato com HMTA (HMTA titanate). 65

Figura 28 – Esquema de decaimento de energia do PL para a amostra a) titanato puro, b) titanato CTAB e c) titanato HMTA. 67

Figura 29 – Testes de adsorção e atividade fotocatalítica de amostras de titanato para descoloração dos corantes a) rodamina B e c) azul de metileno e suas respectivas (b e d) análises cinéticas de $\ln(C_0/C_t)$ versus tempo. 69

Figura 30 – Difratogramas das amostras CTAB Titanate, CTAB Titanate 5% Ag e CTAB Titanate 10% Ag. 72

Figura 31 – Espectros Raman das amostras CTAB Titanate, CTAB Titanate 5% Ag e CTAB Titanate 10% Ag. 74

Figura 32 – Micrografias obtidas por meio de MEV das amostras a) CTAB Titanate b) CTAB Titanate 5% Ag e c) CTAB Titanate 10% Ag para comparar a presença de Ag superficial. 76

Figura 33 – EDS das amostras a) CTAB Titanate b) CTAB Titanate 5% Ag c) CTAB 78

Titanate 10% Ag. Escala de 20μm.

Figura 34 – Espectro Survey do XPS das amostras a) CTAB Titanate sem Ag e com b) 5% em massa de Ag e c) 10% em massa de Ag. 80

Figura 35 – Curvas de fotocatálise das amostras de CTAB sem Ag e com 5% e 10% em massa de Ag. 82

Figura 36 – Curvas da cinética de degradação para cada fotocatalisador e valores de R^2 do ajuste linear adotado. 83

Figura 37 – Espectro EPR comparativo entre as amostras e os valores respectivos do fator g. 85

Figura 38 – Espectros de PL: a) comparativo entre as amostras; e a deconvolução das amostras b) CTAB Titanate, c) CTAB Titanate 5% Ag e d) CTAB Titanate 10% Ag. 87

Figura 39 – Espectros UV-Vis e seus respectivos valores de energia de *band gap* das amostras a) CTAB Titanate, b) CTAB Titanate 5% Ag e c) CTAB Titanate 10% Ag. 90

Figura 40 – Curvas de Nyquist e tempo de vida de portadores de carga para amostra a) CTAB Titanate; b) CTAB Titanate 5% e c) CTAB Titanate 10% Ag 92

Figura 41 – Curvas log(Capacitância) versus log(Frequência) para as amostras a) CTAB Titanate; b) CTAB Titanate 5% Ag; c) CTAB Titanate 10% Ag. 96

Figura 42 – Representação esquemática das nanopartículas contendo Ag, destacando os processos fotoinduzidos de geração de ROS, estados de defeito e separação de cargas fotogeradas. 97

Figura 43 – Teste de disco difusão. a) em *S. aureus* e b) em *E.coli*. 98

Figura 44 – Teste de microplaqueamento em caldo em *S. aureus.* 99

Figura 45– Teste de microplaqueamento em caldo em *E.coli.* 100

Figura 46 – Curvas TG e DTG do compósito. 101

Figura 47 – Espectro FTIR comparativo da quitosana pura, da amostra CTAB Titanate 5% Ag e do compósito formado entre CTAB Titanate 5% Ag + Quitosana. 103

Figura 48 – Difratogramas das amostras do compósito e do CTAB Titanate 5% Ag sem quitosana. 106

Figura 49 – Análise fotocatalítica do compósito quanto a) a degradação ao ser submetido a luz UV e seu b) estudo da constante cinética. 109

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 – Heterojunções estudadas pelo grupo do Dr. Low (2017). 31

Quadro 2 – Exemplos de performances de algumas heterojunções estudadas pelo grupo do Dr. Zhong (2021). 32

Quadro 3 – Classificação dos surfactantes de acordo com sua natureza química. 36

Quadro 4 – Informações sobre os reagentes utilizados para síntese dos titanatos puro e com surfactante. 42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Números de ondas de cada amostra para as curvas de espalhamento Raman. 58

Tabela 2 – Dados fotocatalíticos para a descoloração de soluções corantes de rodamina-B e azul de metileno por amostras de titanato. 71

Tabela 3 – Porcentagem atômica de cada elemento na heteroestrutura formada com e sem Ag. 81

Tabela 4 – Valores da constante k e do tempo de meia-vida de cada amostra sintetizada. 83

Tabela 5 – Números de onda e suas interpretações do espectro de FTIR para o compósito CTAB Titanate 5% Ag + Quitosana. 105

Tabela 6 – Ângulo de contato do nanocomposto puro e do compósito. 110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNPs	Nanopartículas com prata
BC/CB	Banda de Condução; *Conduction band*
BV/VB	Banda de Valência; *Valence band*
CIM	Concentração Inibitória Mínima
CTAB	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
CTAB titanate	Titanato de sódio e hidrogênio com surfactante CTAB
CTAB Titanate 10% Ag	Titanato de sódio e hidrogênio com surfactante CTAB e com 10% em massa de prata (Ag)
CTAB Titanate 5% Ag	Titanato de sódio e hidrogênio com surfactante CTAB e com 5% em massa de prata (Ag)
DRX	Difratometria de Raios-X
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa
DTG	Termogravimetria Derivativa
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EPR	Espectroscopia de fotoelétrons na região de raios-X
FL	Fotoluminescência
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
HAM	Hydrothermal Method Assisted (hidrotermal assistido por micro-ondas)
HMTA	Hexametilenotetramina
HMTA titanate	Titanato de sódio e hidrogênio com surfactante HMTA

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTT	3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio brometo
NPs	Nanopartículas
RAMAN	Espectroscopia Raman
ROS	Espécies reativas de oxigênio
TG	Análise Termogravimétrica
UV-Vis	Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons na região de Raios-X

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**18**
1	**OBJETIVO GERAL**	**22**
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	**REVISÃO BIBLIOGRÁTICA**	**23**
3.1	ESCALA NANO E NANOPARTÍCULAS	23
3.2	SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS	24
3.3	HETEROJUNÇÃO	27
3.4	HETEROJUNÇÃO Na2-xHxTi3O7, $0 \leq x \leq 2$	32
3.5	SURFACTANTES	36
3.6	EFEITO DA Ag NA ELIMINAÇÃO DE PATÓGENOS	37
3.7	QUITOSANA	38
3.8	ESTADO DA ARTE DE HETEROJUNÇÕES	39
4	**PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**	**42**
4.1	SÍNTESE DAS NANOESTRUTURAS	42
4.2	SÍNTESES COM Ag	43
4.3	SÍNTESE DO COMPÓSITO	44
4.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	45
4.5	ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN	45
4.6	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS NA REGIÃO DE RAIOS-X (XPS)	45
4.7	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	46
4.8	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVATIVA (DTG)	46
4.9	LUMINESCÊNCIA	47
4.10	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)	47
4.11	FOTOCATÁLISE	48
4.12	MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO E ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRONS (EPR)	48
4.13	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	49
4.14	ENSAIO ANTIBACTERIANO	49

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 52
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS SEM PRATA 52
5.1.1 Difratometria de Raios-X (DRX) 52
5.1.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman 56
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 59
5.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons na região de raios-X (XPS) 60
5.1.5 Propriedades ópticas (UV-Vis DRS) 62
5.1.6 Fotoluminescência 64
5.1.7 Fotocatálise 68
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS COM PRATA 71
5.2.1 Difratometria de Raios-X (DRX) 72
5.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman 74
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 75
5.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons na região de raios-x (XPS) 79
5.2.5 Fotocatálise 81
5.2.6 Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) 84
5.2.7 Fotoluminescência (FL) 86
5.2.8 Propriedades ópticas (UV-Vis DRS) 89
5.2.9 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) 91
5.2.10 Testes bactericidas 98
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO 101
5.3.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivativa (DTG) 101
5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 102
5.3.3 Difratometria de Raios-X (DRX) 106
5.3.4 Fotocatálise 108
6 CONCLUSÃO 111
7 PERSPECTIVAS FUTURAS 113
REFERÊNCIAS 114
DADOS CURRICULARES 128

1 INTRODUÇÃO

Os estudos sobre materiais nanoestruturados estão se tornando cada vez mais frequentes, pois as propriedades destes são diferentes e, frequentemente, melhores que aqueles ditos convencionais, que apresentam estruturas em uma escala micrométrica (Baruah; Dutta, 2009; Guseinov; Ilyin, 2021; Cherivamundath; Vavilala, 2021). Estas propriedades incluem o confinamento quântico em semicondutores, responsável pela quantização dos níveis de energia e pela modulação controlada de propriedades ópticas e eletrônicas, a ressonância de plasmons de superfície em metais, e o superparamagnetismo em materiais magnéticos, decorrentes do aumento substancial da fração de átomos ativos na superfície e da otimização dos efeitos superficiais (Buot, 1993; Yu; Meyyappan, 2006; Kim *et al*., 2009; Kanaparthy. R; Kanaparthy. A, 2011). Nanopartículas podem servir de alicerce para construir materiais sólidos estruturados, desde que haja controle da forma, tamanho e aglomeração das nanopartículas (Schulze *et al*., 2010; Subed, 2010).

Desta forma, sólidos nanoestruturados podem ser sintetizados com um alto controle de morfologia, partindo-se de nanopartículas individuais em dispersão e coloides estabilizados em líquidos. (Ichikawa *et al*., 2003). Dispersões de nanopartículas de óxidos, em particular, podem ser utilizadas para a obtenção de sensores (Koh; Josephson, 2009; Wang *et al.*, 2010; Perfézou; Turner; Merkoci, 2012), membranas inorgânicas (Balta *et al*., 2012; Shchukin; Caruso, 2012), eletrólitos para células combustíveis (Vidal-Iglesias *et al*., 2012; Olayiwola; Dejam, 2020), conversão de energia solar (Chen *et al*., 2018; Ma *et al*, 2018), *water splitting* (Sathish; Viswanathan; Viswanath, 2006; Fominykh *et al*., 2014), catalisadores (Astruc; Lu; Aranzaes, 2005; Li *et al*., 2011; Prieto *et al*., 2013) e materiais biocidas (Eltarahony *et al*., 2018; Huang *et al*., 2018). Por se tratar de uma área nova, estudos dos métodos de síntese e aplicações dos materiais nanométricos são necessários, visto que as propriedades destes materiais são diferentes. A região de contorno entre as nanopartículas desempenha papel tão importante quanto a estrutura, tamanho e natureza química (Grano *et al.*, 2013).

Tal efeito é ocasionado, pois se acumula energia em excesso nas interfaces, que são regiões com alta densidade de defeitos. Isto permite a preparação de uma grande variedade de materiais com diferentes propriedades (Cilek; Karaca, 2015). No entanto, se estes fatores não forem bem controlados, nenhuma aplicação tecnológica é possível, pois a sua reprodutibilidade fica totalmente comprometida. Para o desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia, os estudos sobre crescimento de cristal, evolução do processo da morfologia e os correspondentes mecanismos são de extrema importância. Assim, novas estratégias de controle morfológico e

tamanho de partícula tem se tornado alvo de grande interesse de pesquisas (Pereira *et al*., 2018; Assis *et al*., 2021).

Dentre suas aplicações, materiais nanoestruturados surgem como potenciais agentes biocidas devido às suas propriedades químicas e físicas únicas (Jindal; Gopinath, 2020; Chitagunta; Nalluru, 2021; Ghaffari *et al*., 2021). Por meio destes, torna-se possível a modificação e a maximização das suas propriedades, controlando seu tamanho, área de superfície e forma (Xu; Stevenson, 2006; Sugimoto, 2007). Diariamente, a nanotecnologia se solidifica em muitos domínios distintos da sociedade e setores industriais, tais como: saúde, alimentos, tecnologias da informação, eletrônica, energia e meio ambiente (Khan; Saeed; Khan., 2019).

Novos produtos derivados dos avanços da nanotecnologia exigem novos materiais, especificamente nanopartículas funcionais. Nanomateriais baseados em metais e óxidos semicondutores são de particular interesse industrial devido às suas propriedades e aplicações exclusivas, tanto em tecnologia quanto em biomedicina (Salata, 2004). Para estas aplicações biotecnológicas deve-se ainda balancear as características biocidas e toxicológicas dos materiais a serem utilizados, ou desenvolver estratégias para que os efeitos toxicológicos sejam minimizados. Resultados promissores também foram obtidos utilizando-se outros semicondutores, como ZnO (Velthuis *et al*., 2010; Tavakoli *et al*., 2018) e Fe_2O_3/Fe_3O_4 (Abo-Zeid *et al*., 2020).

Partículas de metais nobres, como Au e Ag, também vem sendo desenvolvidas como materiais que atuam como agentes biocidas, uma vez que podem interagir com vários grupos funcionais que constituem patógenos (como bactérias), impedindo sua replicação ou o destruindo (Jeremiah *et al*., 2020; Bui *et al*., 2020; Pandey *et al*., 2021). Materiais à base de carbono, como grafeno (variedade alotrópica) e quitosana (biopolímero), também se mostraram eficazes contra o vírus em específico, visto que estas partículas interagem de forma permanente com as fitas de RNA (Maio *et al*., 2020; Milewska *et al*., 2021).

Para estes materiais inorgânicos citados acima, a possibilidade de encapsulamento com outros materiais, como polímeros, faz com que eles possam ser utilizados para o desenvolvimento de várias tecnologias, devido a possibilidade de manuseá-los industrialmente. Este encapsulamento pode trazer outras vantagens, como a minimização da sua toxicidade e a manutenção da sua atividade biocida. O desafio científico se centra em transferir estes estudos de forma inovadora para o mercado, possibilitando a viabilização de forma econômica. Desta maneira, minimizar a quantidade de semicondutor no processo de encapsulamento em materiais comerciais (como polímeros naturais e artificiais) se torna essencial para o desenvolvimento de

um produto comercial final. Recentemente, desenvolvemos heterojunções de ($Na_{2-x}H_xTi_3O_7$, $0 \leq x \leq 2$) que com variação composicional entre H^+ e Na^+ gerou uma reconstrução das bandas de energia, retardando a recombinação elétron buraco e aumentando a eficiência fotocatalítica do material (Iani *et al*., 2021).

Esse material ao absorver energia, nesse caso na forma de luz, igual ou maior que seu *bandgap*, um elétron é excitado e promove-se uma transição eletrônica. O elétron é excitado da BV (banda de valência), na qual resulta na formação de um buraco eletrônico (h^+), para a BC (banda de condução), gerando um elétron livre (e^-). Portanto, a absorção da energia em forma de fótons (hν) e as espécies excitadas (e^-/h^+) proporcionam a formação de agentes oxidantes na superfície do semicondutor, que na presença de água e oxigênio geram: radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$) em um processo de oxidação da água provocado pelo buraco h^+, e radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$) em um processo de redução do oxigênio provocado pelo elétron (e^-). Tanto o par e^-/h^+ quanto os radicais gerados interagem com os compostos orgânicos do meio e desencadeiam reações que promovem a degradação dos poluentes orgânicos. Dessa forma, o tempo de vida do par e^-/h^+ influencia diretamente na atividade fotocatalítica do material, e os estudos aprimorados desta propriedade incluem processos que promovem a redução da taxa de recombinação e o aumento do tempo de vida das espécies reativas de oxigênio (ROS). A incorporação de semicondutores nanoestruturados em matrizes poliméricas surge como uma estratégia relevante para ampliar sua aplicabilidade, especialmente em contextos em que a presença de prata metálica pode induzir efeitos citotóxicos indesejáveis (Xu *et al*., 2021).

A quitosana, por sua natureza biocompatível, biodegradável e dotada de grupos funcionais capazes de interagir com superfícies inorgânicas, constitui uma matriz adequada para acomodar partículas ativas sem comprometer substancialmente suas propriedades químicas e biocidas. Quando dispersos em redes poliméricas como a da quitosana, semicondutores contendo prata podem ter sua liberação modulada, atuando sob um regime de difusão controlada que reduz o impacto citotóxico direto sobre sistemas biológicos (Kong *et al*., 2010). Embora essa modulação possa conferir ao compósito uma taxa aparente menor de fotodegradação devido à barreira difusional parcial, a preservação de espécies reativas suficientes para atividade antimicrobiana tende a ser mantida (Jayakumar *et al*., 2010). Dessa forma, estruturas híbridas baseadas na combinação entre quitosana e semicondutores contendo prata possibilitam alcançar um equilíbrio entre redução de toxicidade, manutenção da atividade bactericida e aumento do potencial de aplicação em sistemas biotecnológicos e biomédicos.

Apesar dos avanços no desenvolvimento de materiais semicondutores para aplicações fotocatalíticas e antimicrobianas, diversos desafios ainda são citados e discutidos na literatura.

Muitos sistemas são desenvolvidos na forma de suspensões coloidais, o que dificulta sua recuperação e reutilização, limitando sua aplicabilidade prática. Além disso, a elevada taxa de recombinação dos pares elétron-buraco em semicondutores convencionais compromete sua eficiência fotocatalítica (Liu et al., 2014). A incorporação de metais nobres, como a prata, embora eficaz na melhoria da atividade funcional, levanta preocupações relacionadas à citotoxicidade e ao controle de liberação iônica. Adicionalmente, os estudos existentes frequentemente abordam de forma isolada as propriedades fotocatalíticas ou antimicrobianas (Knetsch; Koole, 2011; Low et al., 2017), sem estabelecer um equilíbrio entre essas funcionalidades em um único sistema. Ainda existe uma lacuna na literatura no que diz respeito à integração simultânea dessas funcionalidades em sistemas híbridos imobilizados. Estudos anteriores (Jayakumar et al., 2010; Dash et al., 2011) têm explorado isoladamente heterojunções de titanatos, a incorporação de metais nobres como a prata e o uso de matrizes poliméricas como a quitosana; no entanto, a combinação desses elementos em um único sistema funcional, com controle das propriedades estruturais, eletrônicas e superficiais, ainda é pouco explorada. Há limitações quanto à compreensão do efeito da imobilização polimérica sobre a dinâmica de geração de espécies reativas e sua relação com a atividade fotocatalítica, bem como seu potencial impacto em aplicações antimicrobianas.

Nesse cenário, a principal contribuição inédita deste trabalho reside no desenvolvimento e na integração de heterojunções de titanatos de sódio e hidrogênio modificadas com prata em uma matriz polimérica de quitosana, formando um sistema híbrido com propriedades multifuncionais. Diferentemente dos sistemas convencionais em suspensão, o presente estudo propõe a combinação da atividade fotocatalítica em um material imobilizado, visando não apenas a eficiência na geração de espécies reativas, mas também a modulação dos efeitos associados à presença de prata. Adicionalmente, o trabalho explora a influência da modificação estrutural, da presença de surfactantes e da incorporação em matriz polimérica sobre as propriedades ópticas, eletrônicas e superficiais do material, contribuindo para o entendimento da relação entre estrutura, defeitos e desempenho funcional. Embora a atividade antimicrobiana não tenha sido diretamente avaliada neste estudo, os resultados obtidos indicam o potencial do sistema desenvolvido para aplicações futuras nessa área, especialmente considerando o papel das espécies reativas e da prata em sistemas reportados na literatura.

2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver pesquisas científicas e tecnológicas voltadas à estruturação do conhecimento sobre a obtenção de compostos semicondutores de titanato de sódio e hidrogênio imobilizados em matriz polimérica de quitosana, com potencial aplicação na eliminação por contato de patógenos.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

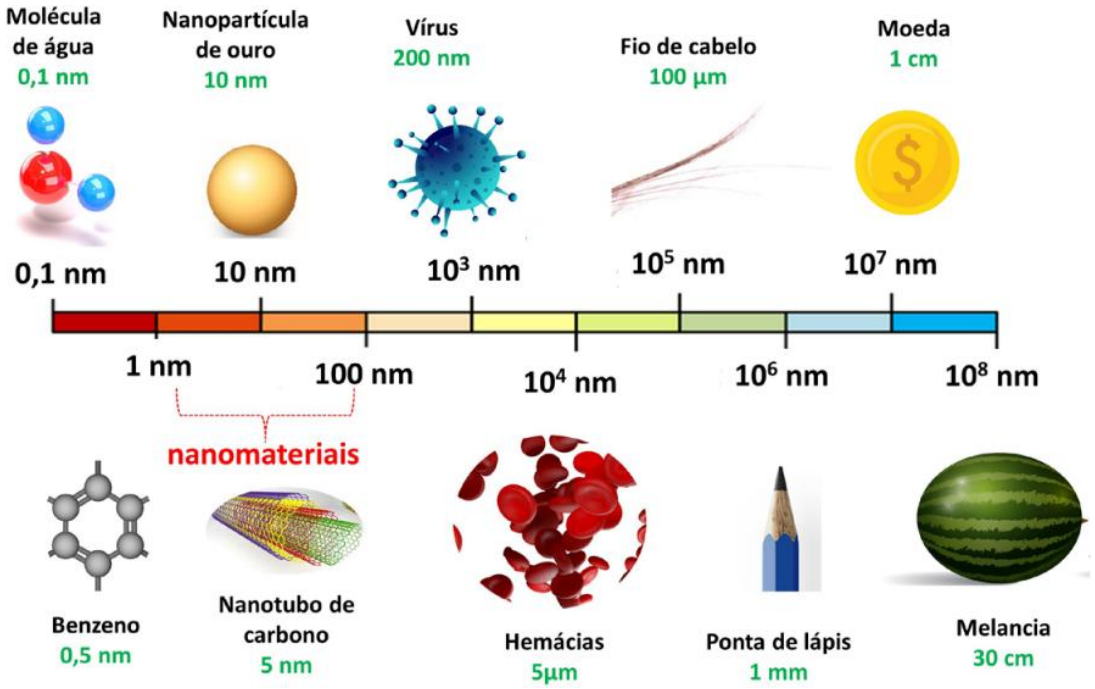
- Sintetizar semicondutores à base de titanato de sódio e hidrogênio pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, avaliando a influência dos surfactantes CTAB e HMTA na formação das heterojunções.
- Caracterizar as propriedades estruturais, morfológicas, químicas e eletrônicas dos materiais obtidos por meio de DRX, Raman, MEV, XPS, fotoluminescência, determinação da energia de band gap e estudo da viscosidade, estabelecendo correlações entre síntese, estrutura e propriedades.
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais por ensaios de fotodegradação e modelagem cinética, selecionando a composição de melhor desempenho para investigação da influência da incorporação de prata (5% e 10% em massa).
- Investigar os efeitos da modificação por prata nas propriedades estruturais, eletrônicas e eletroquímicas dos semicondutores, com ênfase na dinâmica dos portadores de carga e nos processos de recombinação.
- Avaliar a atividade antibacteriana dos materiais por meio de ensaios microbiológicos, selecionando a composição que apresente o melhor eficiência biocida e segurança.
- Desenvolver compósitos à base de quitosana contendo o material selecionado, realizando sua caracterização estrutural, térmica e fotocatalítica, visando aplicações tecnológicas e ambientais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ESCALA NANO E NANOPARTÍCULAS

Nano é um prefixo (de origem grega, que significa anão) usado na ciência para denominar a bilionésima parte de um metro (10^{-9} m = 1 nm) (Sanfelice *et al*., 2022). Na Figura 1 estão ilustradas as dimensões de diferentes partículas e objetos desde 0,1 nm até 30 cm para fins de comparação.

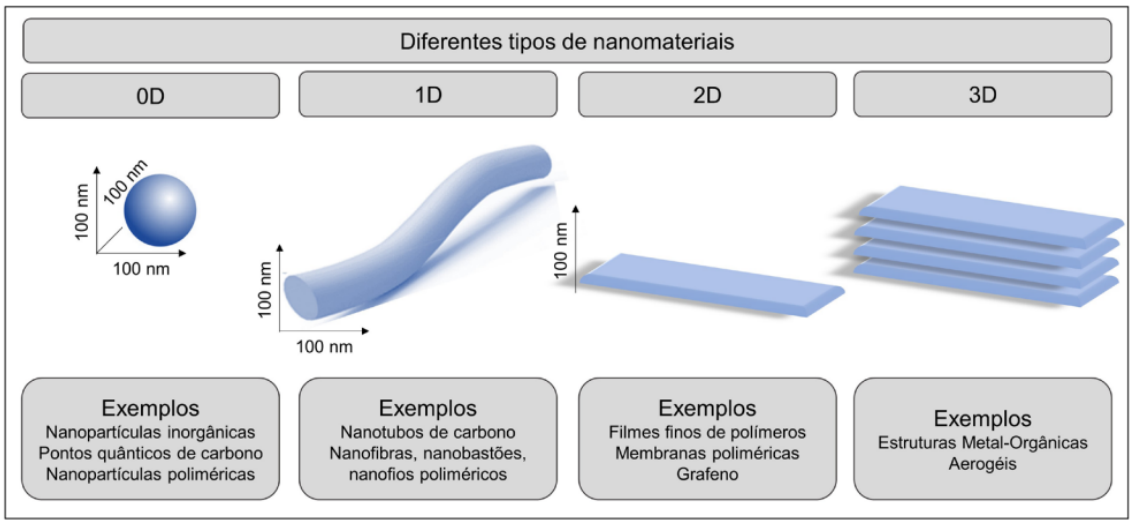
Figura 1 – Diferentes partículas e objetos e suas dimensõe



Fonte: Sanfelice *et al.* (2022).

Nanopartículas são materiais nanoestruturados entre 1 e 100 nm de diâmetro que, por exemplo, podem direcionar sua movimentação na presença de campo magnético. Assim, as chamadas nanopartículas possuem algumas características que os materiais na forma de “bulk” (partículas com dimensões maiores) não possuem, são algumas delas: alta capacidade catalítica, melhores taxas de sinterização, rápido tempo de resposta em dispositivos sensores, melhor condutividade, dentre outras (Im *et al*., 2007). Os nanomateriais podem receber uma classificação de acordo com a dimensão que não se encontra na escala nanométrica (Pokoropiyny; Skorokhod, 2007), como demonstrado a seguir e observado na Figura 2:

Figura 2 – Classificação dos nanomateriais.



Fonte: Sanfelice *et al.* (2022).

Nos Nanomateriais de zero-dimensão (0D), todas as dimensões do material se encontram na escala nanométrica, como no caso das nanopartículas e os pontos quânticos (do inglês *quantum dots*). Os Nanomateriais de uma dimensão (1D) apresentam uma dimensão fora da escala nanométrica, como no caso de nanofibras, nanotubos e nanofios. Já os Nanomateriais de duas dimensões (2D) são materiais nos quais duas de suas dimensões estão fora da escala nanométrica, como no caso dos filmes finos. Por fim, Nanomateriais de três dimensões (3D) são materiais formados pelo arranjo de nanoestruturas 0D, 1D e 2D, ou estruturas porosas 3D, em que o formato atinge dimensões micro/macrométricas, mas que preservam a estrutura nanométrica dos seus constituintes. Exemplos incluem dispersões de nanopartículas, feixes de nanofibras e nanotubos ou, ainda filmes finos contendo várias camadas (Sanfelice *et al*., 2022). Neste trabalho, busca-se trabalhar com nanofolhas, nanotubos ou nanobastões, portanto, nanomateriais 1D.

3.2 SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

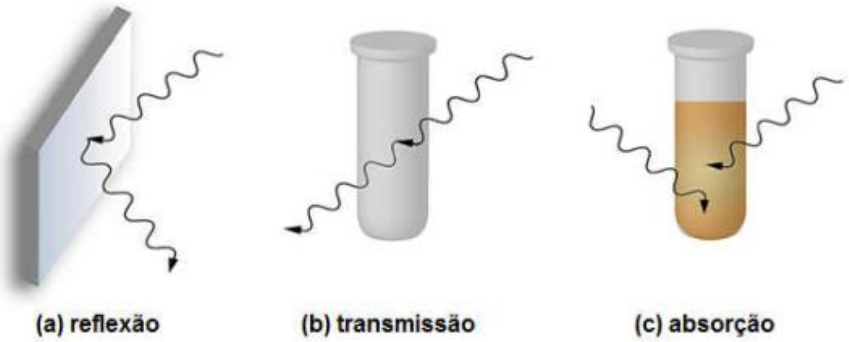
O método hidrotermal convencional e o assistido por micro-ondas são os únicos métodos utilizados para a obtenção de materiais de considerável complexidade (como, por exemplo, diferentes tamanhos e formas) na escala manométrica e em baixas temperaturas. Estes métodos economizam energia e são ambientalmente favoráveis, uma vez que as reações ocorrem em ambientes isolados. Em contraste com o método convencional, que requer longos

tempos de síntese (o processo pode levar várias horas) e elevadas potências (mais de 1000 Watts), o aquecimento assistido por micro-ondas é uma técnica eficiente em sintetizar materiais em curtos períodos de tempo (geralmente minutos) e com menor consumo de energia (centenas de Watts) como consequência direta da uniformidade de aquecimento (Passos, 2020). O processo assistido por micro-ondas atrai grande atenção por promover maior taxa de síntese quando comparado ao método convencional. De fato, como as micro-ondas podem penetrar no material e transferir energia, o calor é gerado por todo o volume da amostra, resultando em aquecimento volumétrico. A habilidade de elevar a temperatura da reação acima do ponto de ebulição do solvente aumenta a taxa de reação por um fator entre 10 e 1000. Isso permite que as reações sejam completadas em minutos ou até segundos (Sousa, 2015).

As micro-ondas são usadas principalmente para a transmissão de informação e transmissão de energia. A frequência de operação de fornos micro-ondas é de 2,45 GHz. Nesta frequência, as oscilações ocorrem a $4{,}9 \times 10^9$ vezes por segundo. Consequentemente, moléculas polares submetidas a esta radiação agitam-se fortemente enquanto se alinham e desalinham com as oscilações, criando um intenso aquecimento interno (Sousa, 2015).

O aquecimento por micro-ondas é baseado na habilidade dos materiais de absorver e transformar energia eletromagnética em calor. Os materiais podem ser classificados em diferentes categorias, com respeito à sua interação com micro-ondas: refletores, transmissores e absorvedores (Figura 3). Os refletores, como os metais, não são aquecidos pelas micro-ondas. Os materiais transmissores permitem que a radiação passe pelo seu volume sem absorvê-la, gerar calor ou perder energia. O Teflon é um exemplo de material transmissor, sendo por este motivo utilizado em autoclaves e recipientes nos quais as reações químicas e sínteses acontecem em fornos micro-ondas. Os absorvedores, por sua vez, são os materiais que absorvem a radiação eletromagnética das micro-ondas, gerando calor (Sousa, 2015).

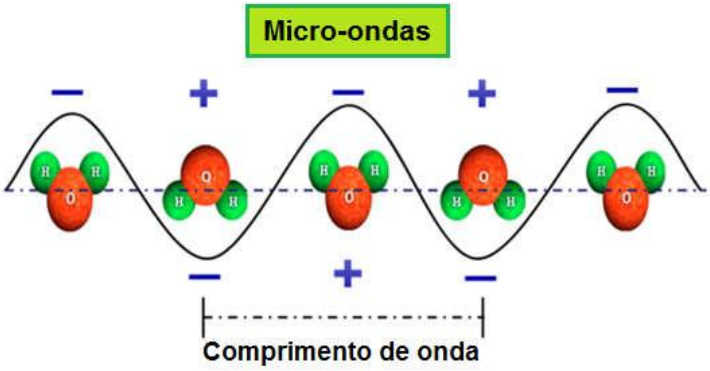
Figura 3 – Classificação dos materiais quanto à interação com micro-ondas.



Fonte: Sousa (2015).

A componente elétrica de um campo eletromagnético gera calor por dois mecanismos: polarização dipolar e condução iônica. A irradiação da amostra resulta no alinhamento dos dipolos ou íons ao campo elétrico aplicado. Conforme o campo oscila, os dipolos tentam se realinhar ao campo e, neste processo, há liberação de energia na forma de calor através da fricção molecular e perdas dielétricas. Assim, espécies presentes na mistura que possuam um dipolo permanente, como a H_2O, são aquecidas pela radiação das micro-ondas (Souza, 2011) (Figura 4).

Figura 4 – Alinhamento de moléculas de água por irradiação de micro-ondas.



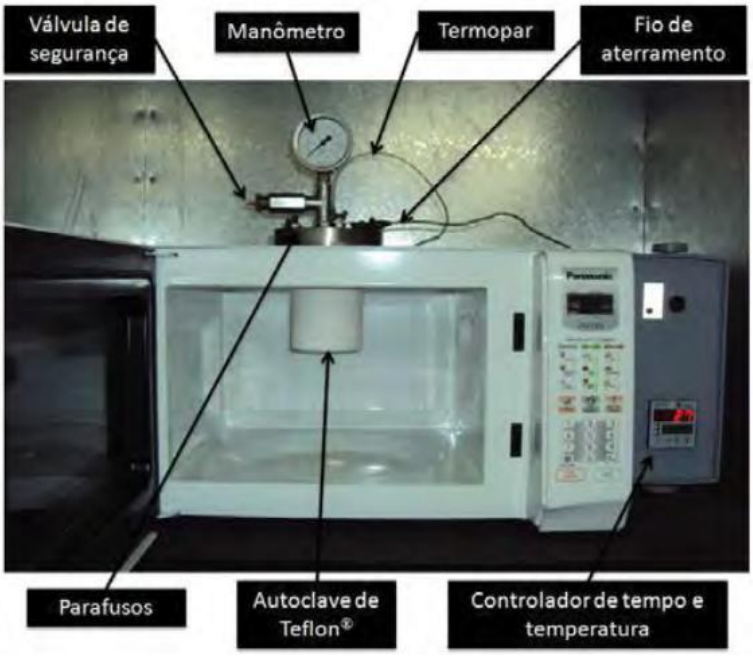
Fonte: Sousa (2011).

A capacidade de uma substância em converter energia eletromagnética em calor em uma determinada frequência e temperatura é dada pelo fator de perda (tan δ) (Equação 1):

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \qquad (1)$$

Onde ε'' é a perda dielétrica, indicativo da eficiência com a qual a radiação eletromagnética é convertida em calor, e ε' é a constante dielétrica, que descreve a habilidade das moléculas de serem polarizadas pelo campo elétrico. Logo, quanto maior o valor de tan δ, mais eficiente é a absorção da energia e mais rápido é o aquecimento (Sousa, 2015). Na Figura 5 está ilustrado o equipamento utilizado para síntese de materiais cerâmicos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

Figura 5 – Forno micro-ondas adaptado para a síntese de materiais cerâmicos.



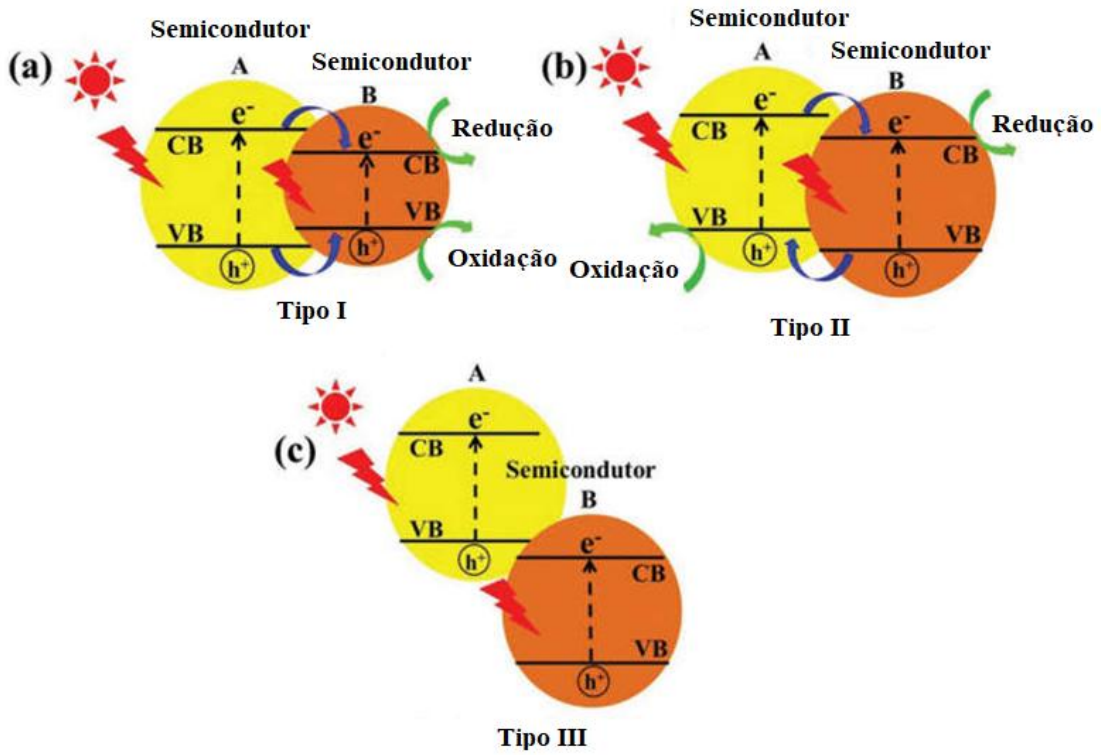
Fonte: Sousa (2011).

3.3 HETEROJUNÇÃO

De uma forma geral, uma heterojunção pode ser definida como uma interface entre dois diferentes semicondutores (A e B), com estrutura diferente de bandas, que podem resultar em um alinhamento dessas bandas. Com relação a atividade fotocatalítica, existem diversas classificações (como heterojunção do tipo p-n, heterojunções de superfícies, etc.), porém, para os casos convencionais, serão considerados, basicamente, 3 tipos de heterojunções convencionais (Figura 6): tipo I (conhecido como *straddling gap* – "bandas encaixadas"), tipo II (conhecido como *staggered gap* – "bandas desencontradas") e o tipo III (conhecido como *broken gap* – "gap sobreposto") (Low *et al*., 2017). Para o tipo I, o semicondutor A possui uma banda de condução (CB) maior e uma banda de valência (VB) menor quando comparado com o semicondutor B, portanto, quando irradiada a luz nessa heterojunção, os elétrons irão se

acumular na banda de condução e os buracos irão se acumular na banda de valência do semicondutor B. Assim, como os elétrons e buracos se acumulam no mesmo semicondutor, os pares elétron-buraco não podem ser efetivamente separados. O tipo II, o semicondutor A possui a banda de valência e a banda de condução maiores que os níveis do semicondutor B, dessa forma, os elétrons fotogerados migram para o semicondutor B e os buracos fotogerados migram para o semicondutor A, o que resulta, sob irradiação de luz, a separação espacial entre os pares elétron-buraco. Por fim, o tipo III é semelhante ao tipo II, porém, o *staggered gap* é tão extremo, que os *bandgaps* não se sobrepõem, e, portanto, não é possível ocorrer a migração elétron-buraco e nem a separação entre os semicondutores. Assim, o tipo III não é eficaz para aumentar a separação dos pares elétron-buraco. Portanto, de acordo com os tipos apresentados, a heterojunção do tipo II é o que apresenta a maior eficácia para melhora na atividade fotocatalítica, devido a sua estrutura ser adequada para separação espacial dos pares elétron-buraco (Low *et al*., 2017).

Figura 6 – Esquema para os tipos de heterojunções: (a) tipo I; (b) tipo II e (c) tipo III.



Fonte: adaptado de Low *et al*. (2017).

Um outro tipo de heterojunção que tem despertado grande interesse na comunidade científica é o tipo *Z-scheme*. Isso acontece pois embora as outras heterojunções melhorem a separação entre elétron-buraco, ocorre a diminuição da capacidade redox, isto é, os potenciais

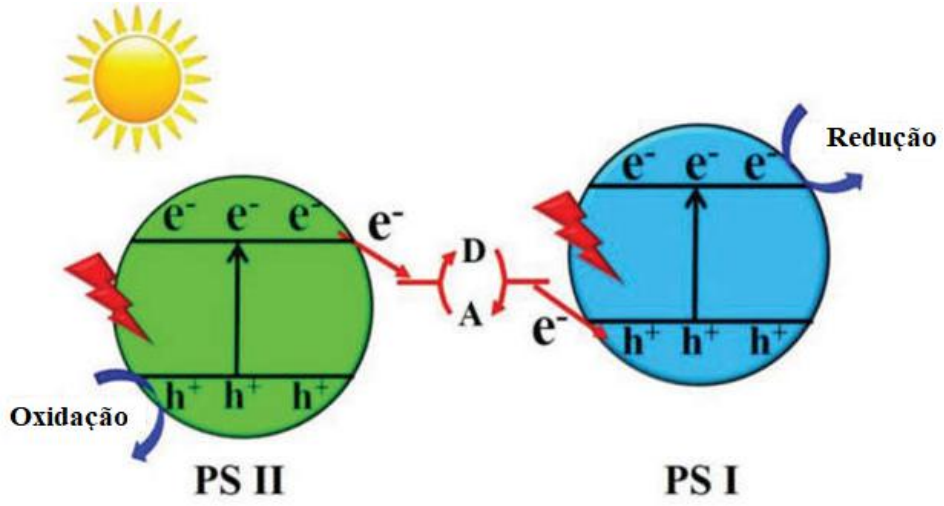
de redução e oxidação desses semicondutores ficam mais baixos. Por conta disso, o mecanismo de heterojunção do tipo Z-scheme foi desenvolvido para maximizar o potencial redox do sistema (Low et al., 2017), sendo compatível com o comportamento observado para a heteroestrutura desenvolvida.

O seu funcionamento, basicamente, consiste em 2 fotocatalisadores, que serão chamados de fotocatalisador 1 (PS I) e fotocatalisador 2 (PS II), e um par de aceptor/doador (A/D) (Figura 7). Ambos os fotocatalisadores não estão em contato físico. Durante a reação fotocatalítica, os elétrons fotogerados migram da banda de condução (CB) do fotocatalisador 2 para a banda de valência (VB) do fotocatalisador 1, através do par de aceptor/doador, como demonstrado nas reações 1 e 2 abaixo (Low *et al*., 2017):

$$A + e^- \rightarrow D \quad (1)$$

$$D + h^+ \rightarrow A \quad (2)$$

Figura 7 – Esquema para o tipo de heterojunção *Z-scheme*.



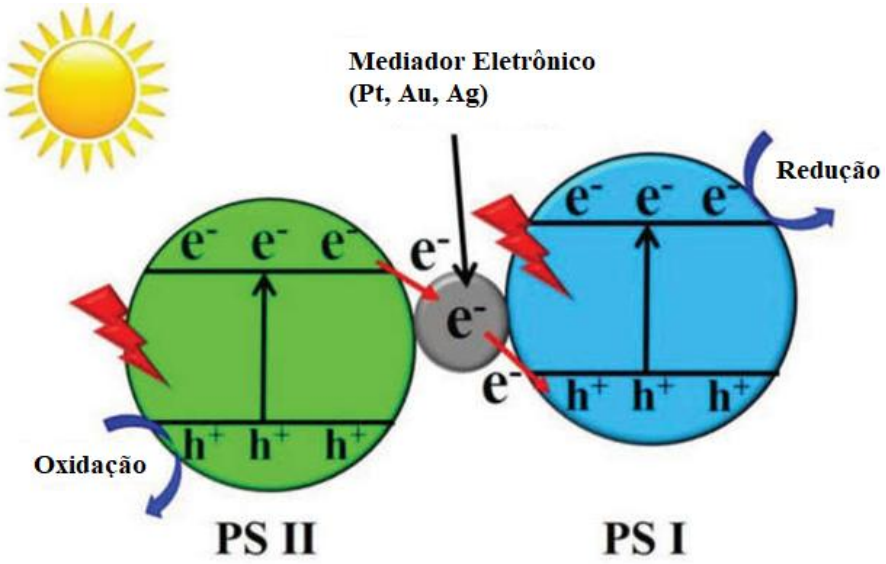
Fonte: adaptado de Low *et al*. (2017).

Os elétrons se acumulam no fotocatalisador I, o que gera um maior potencial de redução, enquanto os buracos se acumulam no fotocatalisador II, formando um maior potencial de oxidação. Assim, uma separação espacial dos pares elétron-buraco e uma melhor capacidade redox podem ser alcançadas. O que limitaria esse processo e sua ampla aplicação é que só poderiam ser construídos na fase líquida (Low *et al*., 2017).

Para que essa limitação fosse resolvida e pudesse trabalhar com fotocatalisadores totalmente no estado sólido, foi desenvolvida uma técnica em que se trabalha com um mediador

de elétrons no estado sólido (como Pt, Ag, Au) e 2 semicondutores diferentes (PS I e PS II, novamente) (Figura 8) (Low *et al*., 2017).

Figura 8 – Esquema para o tipo de heterojunção *Z-scheme* no estado sólido.



Fonte: adaptado de Low *et al*. (2017).

Nesse caso, sob irradiação de luz, os elétrons da banda de valência do semicondutor II são excitados para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência. Esses elétrons fotogerados no semicondutor II migram para a banda de valência do semicondutor I através do mediador de elétrons e, posteriormente, são excitados para banda de condução deste semicondutor I. Assim, buracos fotogerados são acumulados no semicondutor II, com maior potencial de oxidação, e os elétrons são acumulados no semicondutor I, com maior potencial de redução, o que resulta na separação espacial elétron-buraco e melhora do potencial redox. Portanto, os fotocatalisadores podem ser usados em solução, gás e meio sólido, ampliando suas aplicações fotocatalíticas (Low *et al*., 2017).

A seguir, é apresentado, no Quadro 1, o estudo de algumas heterojunções, estudadas pelo grupo coordenado por Low e colaboradores (2017).

Quadro 1 – Heterojunções estudadas pelo grupo do Dr. Low (2017).

Amostra	Tipo de Heterojunção	Aplicação	Ano
TiO_2 multifásico - Ag	Tipo II convencional	Degradação do Alaranjado de Metila	2005
SnO - TiO_2	Tipo II convencional	Degradação da Rodamina B	2008
NiO - TiO_2	p-n	Degradação do p-clorofenol	2010
NiS - CdS	p-n	Produção de Hidrogênio	2013
g-C_3N_4 - TiO_2	*Z – scheme* direto	Decomposição do HCHO	2013
CdS - WO_3	*Z – scheme* direto	Redução do CO_2	2015
g-C_3N_4 - grafeno	SC - grafeno	Produção de Hidrogênio	2011
CdS - grafeno	SC - grafeno	Redução do CO_2	2014

Fonte: adaptado de Low *et al*. (2017).

Associando as heterojunções com as dimensões, Zhong e colaboradores (2021) estudaram a performance de heterojunções em diversos nanomateriais 1D, como demonstrado no Quadro 2.

Quadro 2 – Exemplos de performances de algumas heterojunções estudadas pelo grupo do Dr. Zhong (2021).

Heterojunção	Estrutura	Tipo	Fonte de Luz	Aplicação	Vantagens	Desvantagens
CdS / g-C_3N_4	1D/1D	Tipo II	Lâmpada de Xe (350 W)	Evolução de H_2	Separação de eletróns fotogerados e buracos	Redução do potencial redox
CdS / ZnO	0D/1D	Tipo II	Lâmpada de Xe (500 W)	Evolução de H_2	–	–
BiOBr / TiO_2	1D/2D	p-n	Lâmpada de Xe (300 W)	Evolução de H_2	Campo eletrostático interno promove a separação rápida de elétrons e buracos fotogerados.	Redução do potencial redox
WO_3 - CuO	1D/2D	p-n	Lâmpada de Xe (300 W)	Redução de CO_2	–	–
g-C_3N_4 / Pt / TiO_2	1D/2D	Z - *scheme*	Lâmpada de Xe (500 W)	Evolução de H_2	Maior potencial redox; separação espacial dos portadores de carga fotogerados	Difícil para caracterizar
$ZnIn_2S_4$ / TiO_2	1D/2D		Lâmpada de Xe (300 W)	Redução de CO_2	–	–
TiO_2 / CdS	1D/2D	S - *scheme*	Lâmpada de Xe (350 W)	Evolução de H_2	Maior potencial redox e alto nível de Fermi	Difícil para caracterizar

Fonte: adaptado de Zhong *et al*. (2021).

3.4 HETEROJUNÇÃO $Na_{2-x}H_xTi_3O_7$, $0 \leq x \leq 2$

Os titanatos são amplamente estudados devido a sua versatilidade e aplicação na tecnologia. Múltiplas aplicações em processos de troca iônica (Saothayanun *et al*., 2020; Xu *et al*., 2021), sistemas de armazenamento de energia (Naeyaert *et al*., 2014; Mei *et al.*, 2021; Barim *et al*., 2022), dispositivos sensores (Yadav *et al*., 2020; Wu *et al*., 2022), processos de adsorção de corantes (Xu *et al*., 2021), fotocatálise (Park *et al*., 2020; Yuan; Li; Liu, 2021), entre outros, são algumas aplicações interessantes que os titanatos possuem. Essas aplicações são favorecidas devido as diversas características estruturais, como por exemplo, uma variedade

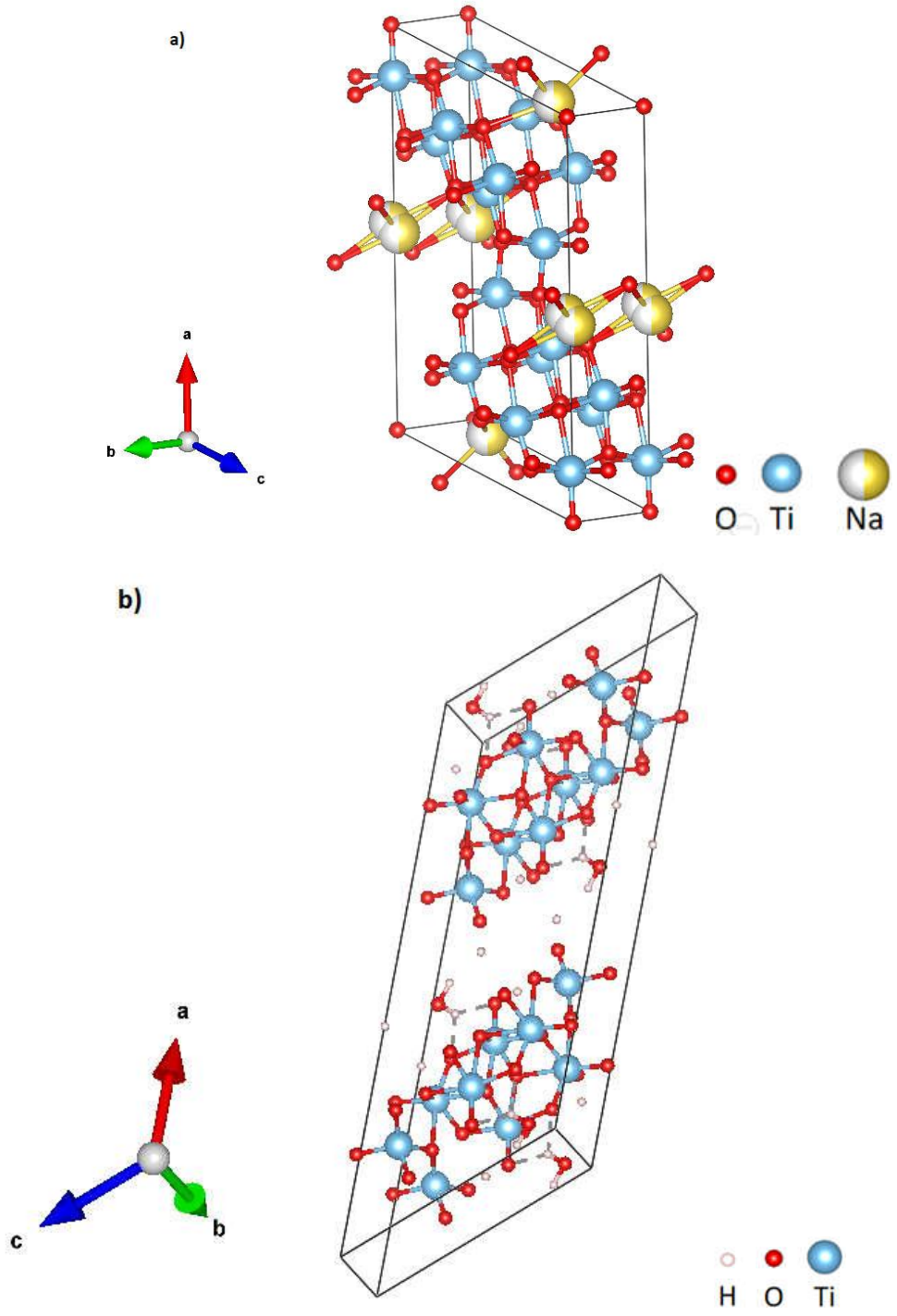
de fases cristalinas e diferentes propriedades (Preda *et al*., 2019; Barrocas *et al*., 2020; Youssry; Mussa, 2021). Considerando o titanato de sódio, pode-se atribuir uma fórmula geral para esse composto: $Na_2Ti_nO_{2n+1}$ (n = 3 – 8). As principais fases que são encontradas são o $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$ (Zhao *et al*., 2020). O arranjo simétrico formado dos titanatos é semelhante do TiO_2, isto é, octaedros de TiO_6, porém, nos titanatos, esses octaedros são arranjados por folhas lamelares ligadas por íons Na^+, que confere uma alta área superficial e uma grande eficiência fotocatalítica (Liu *et al*., 2018; Yang *et al*., 2019). Em comparação com semicondutores amplamente utilizados, como o TiO_2, os titanatos apresentam vantagens estruturais e eletrônicas relevantes. A organização lamelar desses materiais, formada por octaedros de TiO_6 dispostos em camadas interligadas por cátions intercalares, confere maior área de superfície específica e facilita processos de adsorção e difusão de espécies reativas. Além disso, a capacidade de troca iônica, característica dos titanatos, permite a substituição controlada de cátions, promovendo modificações na estrutura eletrônica e favorecendo a formação de heterojunções (Iani *et al*., 2021; Hangai *et al.*, 2024). Essas características tornam os titanatos particularmente versáteis para aplicações fotocatalíticas, especialmente quando comparados a sistemas mais rígidos como o TiO_2, nos quais a modulação estrutural e eletrônica é mais limitada (Zhao *et al*., 2020; Zhong et al., 2021).

Para buscar uma melhora nas propriedades fotocatalíticas dos titanatos na escala nanométrica, uma das formas, seria a síntese de um fotocatalisador com estrutura de heterojunção que atue diretamente no mecanismo da fotocatálise através de mecanismos de transporte de portadores de carga (Iani *et al*., 2021). Entre as configurações de heterojunções estudadas, destaca-se aquela em que a transferência de cargas fotogeradas ocorre de modo a conservar os elevados potenciais redutor e oxidante dos semicondutores envolvidos (tipo *Z-scheme*). Essa disposição, que difere do alinhamento típico de bandas observado nas heterojunções do tipo II, favorece simultaneamente a eficiência de separação dos pares elétron-buraco e o poder redox do sistema, resultando em maior desempenho fotocatalítico (Iani *et al*., 2021). Assim, esse sistema confere uma melhor separação dos portadores de carga e, consequentemente, melhora a fotoatividade dos materiais (Laemmli, 1970; Bhattacharyya *et al*., 2011; Tian *et al*., 2019; Song *et al*., 2021).

Quando se trata de uma síntese hidrotérmica, envolvendo uma solução aquosa de NaOH, assistida por micro-ondas, a formação de titanato de sódio é acompanhada da formação de titanato de hidrogênio. Dessa forma, além das diferenças estequiométricas das fases de titanato de sódio, também há diversas formulações possíveis quando considerada a formação do titanato de hidrogênio. Nesta tese, a estrutura do titanato de sódio ($Na_2Ti_{12}O_{25}$) e do titanato de

hidrogênio hidratado ($H_2Ti_3O_7$ (H_2O)) encontradas podem ser representados pela Figura 9, utilizando o padrão ICSD (Hangai *et al.*, 2024).

Figura 9 - Estruturas dos titanatos a) $Na_2Ti_{12}O_{25}$ (ICSD: 68261) e b) $H_2Ti_3O_7$ (H_2O) (ICSD: 422026).



Fonte: produção do autor pelo software Vesta.

Um fenômeno notável que ocorre nessa heterojunção é a troca iônica do íon Na^+ pelo H^+ (Yuan; Li; Liu, 2022). Dessa forma, duas fórmulas gerais podem ser definidas: $Na_{2-x}H_xTi_3O_7$ ou $Na_{2-x}H_xTi_6O_{13}$ em que "x" depende do grau de troca iônica que ocorre entre Na^+-H^+. Esses processos de troca ocorrem nos procedimentos de lavagem (pode ser com água deionizada ou em ácido) e dependem diretamente do pH (Yuan; Li; Liu, 2022). A possível explicação para essa troca iônica entre Na^+ e H^+ pode estar relacionada com o potencial químico definido pela Equação 2 a seguir:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,nj} \qquad (2)$$

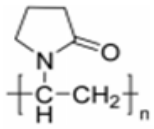
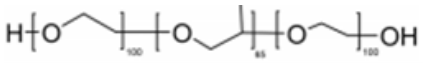
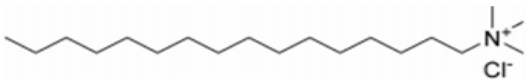
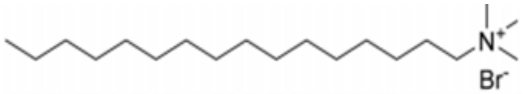
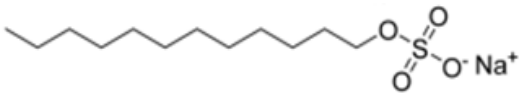
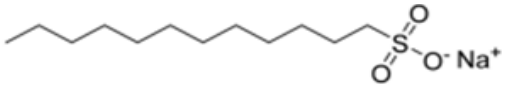
Em que μ é o potencial químico, G é a energia livre de Gibbs, T é a função de temperatura, p a pressão e nj seria o número de mols das espécies. Relacionando a concentração com o potencial químico, pode-se inferir que, quanto maior a concentração do mineralizador (NaOH), maior será o potencial químico. Assim, devido a uma mudança estrutural, a troca iônica entre Na^+ e H^+ é induzida e ocorre em maior intensidade, o que é evidenciado pelo aparecimento da fase $H_2Ti_3O_7$. O pH do meio desempenha papel fundamental nesse processo, uma vez que controla a disponibilidade de íons H^+ em solução, deslocando o equilíbrio da troca iônica conforme o princípio de Le Chatelier. Em meios mais ácidos, a maior concentração de H^+ favorece a substituição dos íons Na^+ nas camadas interlamelares, promovendo a formação de fases protonadas, como $H_2Ti_3O_7$, enquanto em meios mais básicos ocorre a estabilização das fases sódicas (Kasuga *et al*., 1998). Do ponto de vista termodinâmico, essa transformação pode ser compreendida em termos da energia livre de Gibbs, na qual o sistema tende a evoluir para estados de menor energia livre ($\Delta G < 0$), sendo o potencial químico um fator determinante nesse equilíbrio. Variações na composição iônica do meio alteram o potencial químico das espécies envolvidas, direcionando a troca iônica e a formação das diferentes fases. Além de influenciar a composição, essas condições também podem impactar a morfologia do material, uma vez que processos de troca iônica e reestruturação lamelar podem induzir modificações na organização das camadas, afetando propriedades como área superficial e acessibilidade de sítios ativos. Por fim, a obtenção deste material é fundamental para estudar suas propriedades fotocatalíticas (Kasuga *et al*., 1998).

3.5 SURFACTANTES

Os surfactantes são responsáveis por reduzir a tensão superficial e, geralmente, são associados como agentes dispersantes, porém, há diversas funções. Além de agente dispersante, o surfactante pode atuar como agente direcionador de estruturas, agente de cobertura, agente oxidante, agente redutor fraco e é utilizado para mecanismos de troca iônica (Yildirimer *et al*., 2011).

Como agente dispersante, o surfactante atua de forma a diminuir a aglomeração das partículas/nanopartículas. Já na troca iônica, os íons dissociados do surfactante podem ser trocados por precursores metálicos como um novo ligante, formando um novo complexo. Assim, a troca iônica pode acarretar diretamente em mudanças estruturais. Portanto, como a heterojunção dos titanatos possui troca iônica, a presença de um surfactante nesse procedimento pode afetar diretamente na estrutura do material (Song *et al*., 2021). Basicamente, são 3 tipos de surfactantes: polimérico, catiônico e aniônico, conforme a Quadro 3:

Quadro 3 – Classificação dos surfactantes de acordo com sua natureza química.

Categoria	Surfactante	Estrutura	Abreviação
Surfactantes Poliméricos	Polivinilpirrolidona		PVP
	Plurônico F127		F127
Surfactantes Catônicos	Cloreto de Cetiltrimetilamônio		CTAC
	Brometo de Cetiltrimetilamônio		CTAB
Surfactantes Aniônicos	Dodecil Sulfato de Sódio		SDS
	Dodecil Sulfonato de Sódio		SLS

Fonte: adaptado de Song *et al.* (2021).

O surfactante utilizado neste trabalho foi o CTAB (catiônico) e o HMTA como um agente direcionador estrutural (não iônico). É interessante notar que uma das propriedades do CTAB é a sua atuação como antisséptico, eficiente contra bactérias e fungos. Por ser um surfactante catiônico, a sua influência na troca iônica pode ser significativa, o que pode alterar a estrutura do titanato (Eckhardt *et al*., 2013).

3.6 EFEITO DA Ag NA ELIMINAÇÃO DE PATÓGENOS

A potente atividade antimicrobiana de nanopartículas com prata (AgNPs) tem ganhado, no cenário mundial, grande atenção científica na área médica (Kim *et al*., 2007; Cui *et al*., 2008; Dallas *et al*., 2011; Chernousova; Epple, 2013). Isso se deve a diversos estudos que comprovam a ação dessas nanopartículas em uma ampla gama de organismos, inclusive bactérias gram-positivas e gram-negativas (Tian *et al*., 2007; Gravante *et al*., 2009; Madhumathi *et al*., 2020). Também foram relatadas por reduzirem a infecção microbiana em feridas de pele e queimaduras e prevenir a colonização bacteriana em várias superfícies de dispositivos, como cateteres e implantes (Height; Pratsinis, 2007; Kong; Jang, 2008; Lackner *et al*., 2008; Loher *et al*., 2008; Chaloupka *et al*., 2010).

Em comparação com agentes antimicrobianos tradicionais, as AgNPs se destacam por suas extensas áreas superficiais que promovem uma ligação eficiente a microrganismos e oferecem ação antimicrobiana superior. Essas nanopartículas são aplicadas de forma isolada ou incorporadas em suportes cerâmicos para uso em têxteis (Kumar; Munstedt, 2005) e polímeros (Schiffman *et al*., 2011), incluindo embalagens de alimentos (Kumar *et al*., 2008) e aplicações biomédicas (Liu *et al*., 2010; Li *et al*., 2010), bem como em tintas antimicrobianas (Knetsch; Koole, 2011) e, possivelmente, em sistemas de liberação de medicamentos (Dal Lago *et al*., 2011).

Além disso, as AgNPs demonstram menor toxicidade para células humanas em comparação a outros metais, e têm um espectro amplo de alvos potenciais dentro das células microbianas, limitando assim a possibilidade de desenvolvimento de resistência a esses agentes. Geralmente, acredita-se que as AgNPs aderem à superfície carregada negativamente das membranas celulares, causando desnaturação de proteínas e morte celular (Panacek *et al*., 2006; Sornalatha; Murugakoothan, 2014; Rakhmatullin; Pavlov; Semashko, 2016). Alternativamente, outros estudos sugerem que as AgNPs podem penetrar nas células bacterianas e causar danos ao interagir com compostos de enxofre e fósforo, como proteínas e DNA (Weckhuysen; Heidler; Schoonheydt, 2004).

3.7 QUITOSANA

A quitosana é um biopolímero linear obtido pela desacetilação parcial da quitina e composto majoritariamente por unidades β-(1→4)-D-glicosamina, apresentando proporções variáveis de grupos N-acetilados em função do grau de desacetilação. Sua estrutura química confere alta densidade de grupos amino e hidroxila, responsáveis por suas propriedades de polieletrólito catiônico em meios ácidos, permitindo interações eletrostáticas, coordenação de íons metálicos, formação de redes supramoleculares e estabelecimento de extensas ligações de hidrogênio (Kumar; Ravi, 2000; Dash *et al*., 2011). Do ponto de vista físico-químico, destaca-se por sua solubilidade em meios ácidos diluídos, elevada viscosidade em solução, capacidade de formar filmes contínuos, biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixa toxicidade, características que a colocam entre os biomateriais de maior interesse industrial e acadêmico na última década (Jayakumar *et al*., 2010; Dash *et al*., 2011)

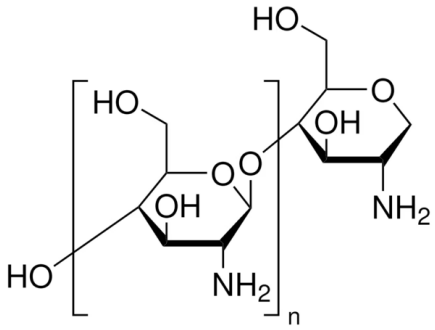
As propriedades mecânicas e estruturais da quitosana derivam de sua cadeia semicristalina (praticamente amorfa), cujo grau de ordenação depende de fatores como massa molar, distribuição de acetila, presença de impurezas e condições processuais. Em estado sólido, a quitosana forma filmes densos e homogêneos com boa resistência mecânica, além de apresentar elevada capacidade de retenção hídrica devido à formação de redes internas de ligações de hidrogênio. Termicamente, apresenta múltiplas etapas de degradação relacionadas à perda de água, desacetilação e clivagem da cadeia polimérica, sendo estável até cerca de 250 - 300 °C. Do ponto de vista químico, os grupos $–NH_2$ protonáveis tornam a quitosana um excelente agente quelante e funcionalizável, permitindo ainda reações de reticulação, *grafting* (processo em que cadeias de polímeros ou monômeros menores são ligadas covalentemente a uma cadeia polimérica principal) e complexação com espécies metálicas ou óxidos (Kumar; Ravi, 2000).

Apresenta uma versatilidade funcional amplamente explorada em sistemas biológicos, ambientais e de engenharia de materiais. Sua atividade antimicrobiana intrínseca, derivada da interação eletrostática entre grupos catiônicos e membranas bacterianas, aliada à biocompatibilidade e à biodegradação controlada, favorece aplicações nas áreas biomédica e farmacêutica, como sistemas de liberação controlada, *scaffolds* para engenharia de tecidos, membranas hemostáticas e hidrogéis bioativos. Em sistemas ambientais, destaca-se pelo uso como adsorvente natural para corantes, metais pesados e contaminantes orgânicos, beneficiado pela alta afinidade de superfície e por sua capacidade de modificação química. Na ciência de materiais, a habilidade de formar filmes, fibras, esponjas e compósitos híbridos favorece

aplicações em membranas separadoras, dispositivos eletroquímicos, filmes condutores, catalisadores suportados e matrizes poliméricas para estabilização de nanopartículas (Kumar; Ravi, 2000; Jayakumar *et al*., 2010; Dash *et al*., 2011).

Essas características fazem da quitosana uma matriz polimérica particularmente adequada para compósitos contendo óxidos lamelares, nanopartículas metálicas ou semicondutores. A presença simultânea de grupos funcionais do polímero permite ancoragem eficiente das partículas inorgânicas, estabilização contra agregação, formação de filmes mecanicamente contínuos e aumento da dispersão do material ativo. O caráter amorfo do polímero contribui para a distribuição homogênea das partículas de titanato e de prata, enquanto sua natureza hidrofílica e catiônica favorece interações interfaciais que podem modificar a acessibilidade superficial e a química local sem comprometer a integridade cristalina do fotocatalisador. Assim, a quitosana atua como matriz estrutural, suporte físico e agente estabilizante, permitindo a incorporação do titanato modificado em dispositivos sólidos, filmes ou membranas, ampliando, portanto, suas possibilidades de aplicação em sistemas catalíticos, antibacterianos ou ambientais (Jayakumar *et al*., 2010).

Figura 10 – Estrutura química da quitosana.



Fonte: Adaptado de Rinaudo (2006).

3.8 ESTADO DA ARTE DE HETEROJUNÇÕES

Su *et al.* desenvolveram uma heterojunção Z-scheme composta por $NaTi_3O_6(OH)\cdot 2H_2O$ (HNTO) e $ZnIn_2S_4$ (ZIS), obtida por troca iônica seguida de sulfetação. A estrutura resultante apresentou arquitetura 1D–2D do tipo *bird's nest*, formada por nanofios de HNTO entrelaçados com nanofolhas de ZIS, favorecendo a exposição de sítios ativos. As análises eletrônicas indicaram menor recombinação dos pares elétron-buraco, maior tempo de vida dos portadores de carga e presença de vacâncias de oxigênio e enxofre, identificadas por EPR. O mecanismo

Z-scheme foi confirmado por EPR in situ, KPFM e análise da estrutura de bandas. A amostra otimizada alcançou uma degradação de aproximadamente 73,3% de lignina em 120 min, com constante cinética 2,8 vezes superior à do ZIS puro. Foram destacadas aplicações voltadas à degradação de efluentes da indústria de papel e celulose e à produção fotocatalítica de hidrogênio (Su *et al.*, 2026).

Li *et al.* sintetizaram uma heterojunção *Z-scheme* baseada em nanofolhas de TiO_2 dopadas com boro e pontos quânticos de g-C_3N_4 (TBCN), obtida por esfoliação química seguida de calcinação. A dopagem com boro introduziu estados intermediários capazes de aprisionar lacunas, enquanto os pontos quânticos favoreceram a transferência eletrônica e a formação de campo elétrico interno. As análises eletrônicas evidenciaram eficiente separação de cargas e geração preferencial de radicais superóxido ($\bullet O_2^-$). O material apresentou cerca de 98% de degradação de tetraciclina em 50 min sob luz visível, com constante cinética superior às observadas para TiO_2 puro e TiO_2 apenas dopado com boro. Além da elevada atividade fotocatalítica, o sistema promoveu completa eliminação da atividade antibacteriana residual dos subprodutos após 20 min de tratamento, demonstrando potencial para remediação de águas contaminadas por antibióticos (Li *et al.*, 2026).

Si *et al.* desenvolveram uma heterojunção *Z-scheme* direta composta por g-C_3N_4/TiO_2 (gCNT), sintetizada pelo método sol-gel e posteriormente imobilizada em uma matriz porosa de poliuretano para integração com processos biológicos. As caracterizações por UV-Vis, fotoluminescência, fotocorrente, XPS in situ e EPR evidenciaram ampliação da absorção na região visível, maior eficiência na separação de cargas e formação de radicais •OH e $\bullet O_2^-$. A composição otimizada atingiu 98,2% de remoção de sulfadiazina, enquanto o sistema integrado de fotocatálise e biodegradação promoveu remoções simultâneas de 93,55% de sulfadiazina, 89,91% de DQO, 73,87% de nitrogênio total e 70,47% de fósforo total. Embora não tenha sido desenvolvido especificamente para fins antibacterianos, o material reduziu significativamente a toxicidade do efluente tratado e favoreceu a atividade metabólica de comunidades bacterianas eletroativas, indicando potencial para o tratamento de águas residuais contendo poluentes emergentes (Si *et al.*, 2025).

Por fim, Lathe *et al.* apresentaram uma revisão sobre a evolução das heterojunções fotocatalíticas dos tipos I, II, *Z-scheme* e *S-scheme*, abrangendo sistemas baseados em TiO_2, g-C_3N_4, CdS, ZnO, MoS_2 e materiais carbonáceos. Os autores destacam que arquiteturas Z-scheme e S-scheme apresentam desempenho superior aos sistemas convencionais por conciliarem elevada eficiência de separação de cargas com manutenção do potencial redox. A literatura compilada demonstra aplicações bem-sucedidas na degradação de corantes,

compostos farmacêuticos e redução de Cr(VI), frequentemente com eficiências próximas a 100%. Além disso, a incorporação de biomateriais, como quitosana e extratos vegetais, pode agregar propriedades antimicrobianas aos fotocatalisadores, ampliando seu potencial para desinfecção, tratamento de águas contaminadas e remediação ambiental (Lathe *et al*, 2026).

Embora heterojunções do tipo *Z-scheme* tenham apresentado resultados expressivos em processos fotocatalíticos, aspectos relacionados à influência de modificações superficiais, defeitos eletrônicos e propriedades antibacterianas ainda podem ser mais explorados de forma integrada. Da mesma forma, a transição entre materiais particulados e sistemas imobilizados continua sendo um desafio relevante para aplicações práticas. Nesse cenário, sistemas baseados em titanatos modificados por surfactantes e prata representam uma alternativa promissora para aprofundar a compreensão das relações entre estrutura, propriedades eletrônicas e desempenho funcional.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DAS NANOESTRUTURAS

Para síntese das nanoestruturas, foi preparada uma solução 1M de NaOH e adicionada quantidade adequada de butóxido de titânio IV. Essa suspensão foi preparada em triplicata, em que uma foi sem adição de surfactante (pura), uma foi adicionada HMTA e outra CTAB. A Quadro 4 demonstra a relação de quantidades utilizadas.

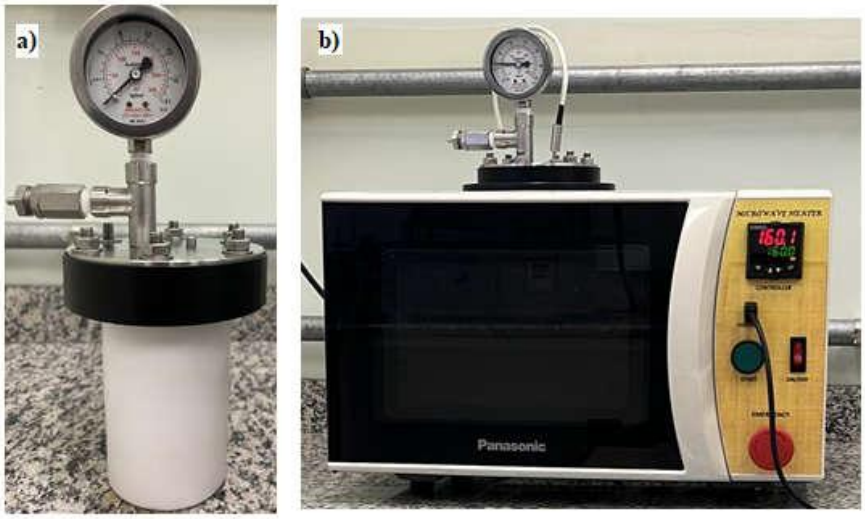
Quadro 4 – Informações sobre os reagentes utilizados para síntese dos titanatos puro e com surfactante.

Volume	Reagente	Massa	Pureza	Empresa
–	Butóxido de Titânio IV	0,842 g	97%	Aldrich Chemistry
100 mL	NaOH	4,124 g (solução 1M)	> 98%	Neon
–	HMTA	0,169 g	> 99%	Sigma Aldrich
–	CTAB	0,169 g	> 99%	Sigma Aldrich

Fonte: produção do autor.

Após pesagem, para cada solução, foi adicionada uma barra magnética e, em seguida, colocados no agitador magnético, por 20 min., para homogeneizar. A solução resultante de cada amostra foi adicionada, separadamente, no copo de teflon e colocado na autoclave do micro-ondas (Incon CNT700, frequência de 2,45 GHz e potência de 450 W) (Figura 11).

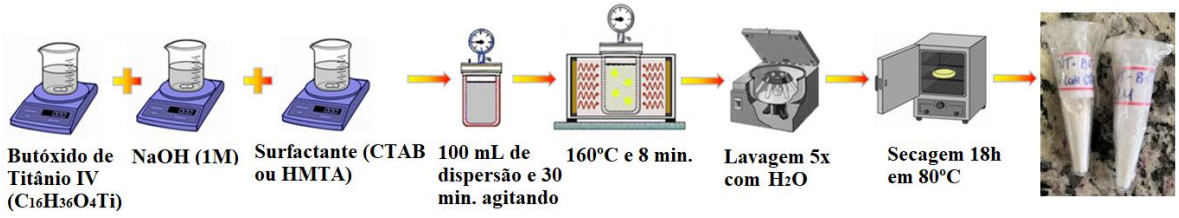
Figura 11 – a) Autoclave e b) micro-ondas modelo CNT700.



Fonte: produção do autor.

A rampa de aquecimento utilizada foi de 10 ºC/min até atingir 160 ºC, temperatura na qual ficou constante por 8 min, atingindo uma pressão máxima de ~ 50 - 60 psi. A síntese hidrotermal assistida por micro-ondas ocorre em temperaturas mais baixas quando comparada com outras sínteses. No caso, essa temperatura de 160 ºC foi escolhida pois o equipamento utilizado possui uma limitação quanto a temperatura máxima de trabalho (entre 180 e 200 ºC). O tempo de síntese obedece a lei de 2^n, sendo n um número inteiro. Após esse tempo de síntese, as amostras foram lavadas com H_2O destilada até atingir pH = 7 e centrifugadas, para separar o sólido. Por fim, cada amostra foi levada a estufa por 18 h, a uma temperatura de 80 ºC. Cada amostra foi retirada da estufa e transportada ao almofariz para obtenção do pó (Figura 12).

Figura 12 – Fluxograma da síntese das amostras sem Ag, variando, apenas, a presença e o tipo de surfactante.

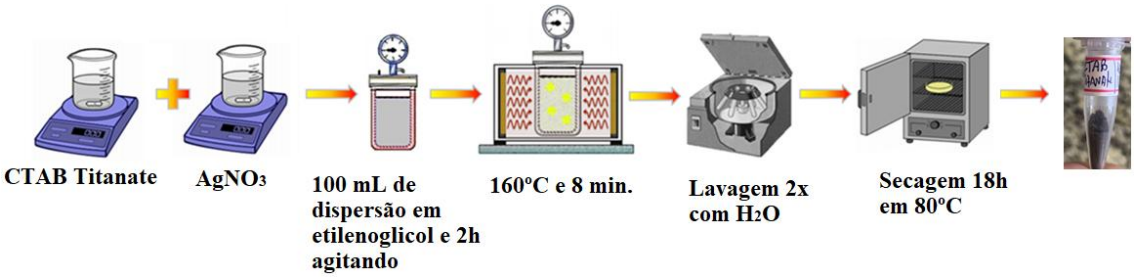


Fonte: produção do autor.

4.2 SÍNTESES COM Ag

As primeiras sínteses com Ag foram realizadas utilizando $AgNO_3$ (>99%, Sigma Aldrich) com massas proporcionais de acordo com cada amostra de titanato CTAB obtida, de modo que tivesse 5% e 10% em massa de Ag. O solvente utilizado foi etilenoglicol (100 mL) e, após misturar o titanato CTAB com o $AgNO_3$, a mistura foi para um agitador magnético durante 2 h. O etilenoglicol foi escolhido como solvente reacional devido à sua maior taxa reacional em comparação à água, associada ao seu papel como solvente de alto ponto de ebulição e agente redutor suave, permitindo uma cinética mais rápida e controlada da redução de Ag^+ e favorecendo a deposição homogênea de prata metálica sobre a superfície do titanato (Fievet *et al*., 1989). Em seguida, a suspensão foi para o micro-ondas e as mesmas condições anteriores foram utilizadas, isto é, 160 ºC por 8 min., com rampa de aquecimento de 10 ºC/min. Posteriormente, a amostra obtida foi lavada 2 vezes, centrifugada e foi para a estufa durante 18 h, 80ºC. Por fim, foi retirada e armazenada em micro-tubos Eppendorf.

Figura 13 – Fluxograma da síntese das amostras com Ag.

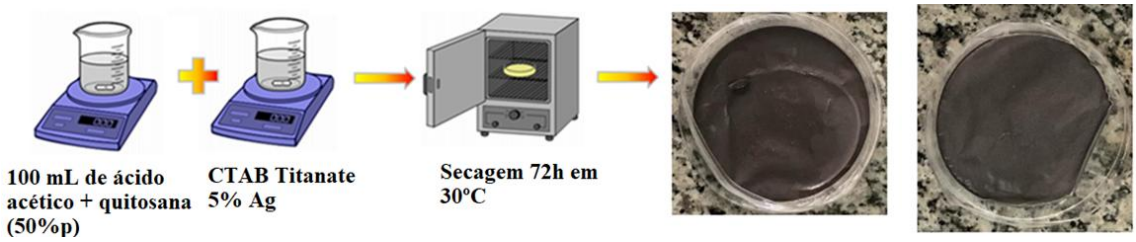


Fonte: produção do autor.

4.3 SÍNTESE DO COMPÓSITO

A síntese do compósito foi realizada empregando-se, inicialmente, a dissolução de 0,4 g de quitosana (massa molecular média, Sigma Aldrich) em 100 mL de solução de ácido acético 1% v/v, sob agitação até a completa solubilização do polímero. Em seguida, adicionaram-se 0,4 g do material CTAB Titanate 5% Ag, mantendo-se a mistura sob agitação magnética por 30 min para promover uma melhor dispersão do fotocatalisador na matriz polimérica. A dispersão obtida foi então distribuída em três placas distintas, garantindo-se que o nível da solução permanecesse exatamente na metade da profundidade de cada placa de Petri a fim de controlar a espessura final dos filmes. As placas foram levadas à estufa a 30 °C por 72 h, permitindo a evaporação lenta e controlada do ácido acético. Após completa secagem, os compósitos obtidos (com espessura média de, aproximadamente, 0,04 mm) foram cuidadosamente removidos das placas e submetidos às etapas de caracterização físico-química (Pereira *et al*., 2022).

Figura 14 – Fluxograma da produção do compósito usando como matriz a quitosana e a fase dispersa de nanopartículas (CTAB Titanate 5% Ag).



Fonte: produção do autor.

4.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A difratometria de raios-X foi utilizada para a identificação das fases formadas nas nanoestruturas obtidas por rota HAM (hidrotermal assistida por micro-ondas). Utilizou-se um difratômetro de raios-X (Rigaku-DMax/2500C, Japão) com radiação Cu-Kα (λ = 1.5406 Å), monocromatizada por cristal de grafite (Unesp - Instituto de Química – Araraquara, FEG-UNESP, PUC-Rio) (Figura 13), com velocidade de varredura de 0,2°/min, de 20 a 80°. O tamanho médio de cristalito (d) foi calculado com base na equação a seguir, de Debye-Scherrer (3):

$$d = \frac{k.\lambda}{\beta.cos\theta} \quad (3)$$

Onde k é uma constante, λ o comprimento de onda da radiação, β a largura à meia altura para o plano de maior intensidade e θ o ângulo de Bragg.

4.5 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

A espectroscopia Raman foi empregada para avaliar a organização estrutural dos titanatos a curto alcance, identificar possíveis modificações na rede cristalina e investigar a influência dos surfactantes e da prata sobre os modos vibracionais do material. As medidas das amostras foram realizadas em temperatura ambiente por meio de um espectrômetro da marca Bruker modelo RAMII do Instituto de Química – UNESP Araraquara (Figura 14), utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG com comprimento de onda de 1064 nm e potência máxima de 1000 mW, para a região compreendida de 40 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}.

4.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS NA REGIÃO DE RAIOS-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) foi empregada para investigar a composição elementar de superfície e os estados químicos presentes nos nanocristais. As medidas foram realizadas na UNESP – Campus de Araraquara e na PUC-Rio, utilizando um sistema Scienta Omicron ESCA+, equipado com analisador hemisférico (EA125) e fonte de raios X monocromática Al Kα (hν = 1486,7 eV). A análise dos dados foi conduzida utilizando o software CASA XPS (Casa Software Ltd., Reino Unido).

Os espectros de varredura ampla (survey) foram obtidos com energia de passagem de 100 eV e passo de 1,0 eV, enquanto os espectros de alta resolução foram adquiridos com energia

de passagem de 20 eV e passo de 0,05 eV. Um sistema de neutralização de carga de feixe duplo foi empregado para compensar efeitos de carregamento superficial durante a aquisição. Todas as energias de ligação foram calibradas em relação ao sinal C 1s do carbono adventício, fixado em 284,8 eV (Park *et al*., 2015; Ma *et al*., 2020).

4.7 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier foi utilizada na identificação de unidades estruturais presentes nas amostras, bem como na investigação de possíveis interações entre a matriz polimérica de quitosana, o titanato e as espécies de prata incorporadas. As bandas registradas decorrem da absorção de radiação eletromagnética associada aos modos vibracionais das ligações químicas. No caso de sólidos, observa-se um conjunto de bandas características, cada uma relacionada a vibrações específicas dos grupos funcionais presentes no material. Neste trabalho, o FTIR foi realizado na FEG-UNESP e PUC-Rio, empregando um espectrômetro PerkinElmer, modelo SPECTRUM GX, utilizando o método de refletância total atenuada (ATR). A análise foi conduzida no modo de transmitância, na faixa de 4000-650 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e empregando 64 varreduras. Complementarmente às análises por FTIR, a molhabilidade superficial do compósito foi investigada por medidas de ângulo de contato (θc) utilizando um goniômetro Ramé-Hart 100-00, disponível na FEG-UNESP. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente empregando gotas de água deionizada, sendo os valores obtidos a partir da média aritmética das determinações efetuadas na superfície das amostras.

4.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVATIVA (DTG)

As análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica dos materiais e identificar eventos de perda de massa associados à decomposição de componentes orgânicos e à degradação da matriz polimérica. As medidas foram realizadas na FEG-UNESP, utilizando o Analisador Térmico Simultâneo Q600 SDT da TA Instruments. As medições foram conduzidas sob atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento aproximada de 10 °C.min^{-1}. As amostras foram aquecidas desde a temperatura inicial de 28,7 °C até a

temperatura final de 996,5 °C. Os sinais de TG e DTG foram registrados simultaneamente, permitindo a avaliação dos eventos de perda de massa e das respectivas taxas de decomposição térmica em função da temperatura. A análise termogravimétrica (TG), frequentemente combinada com sua derivada de primeira ordem (DTG), constitui um dos métodos mais importantes para investigar a estabilidade térmica de materiais, a ocorrência de processos de degradação e a natureza das etapas de perda de massa ao longo do aquecimento (Brown, 2001).

4.9 LUMINESCÊNCIA

A espectroscopia de fotoluminescência (Departamento de Física da UFSCAR - Universidade Federal de São Carlos) foi empregada para investigar os processos de recombinação radiativa dos pares elétron-buraco e correlacioná-los com a eficiência fotocatalítica dos materiais. Os espectros de fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente foram registrados em um sistema de detecção composto por um espectrômetro de 19,3 cm acoplado a um detector CCD de silício (Andor – Kymera/Idus), utilizando como fonte de excitação um laser com comprimento de onda de 355 nm (Cobolt/Zouk). Os espectros foram adquiridos na faixa espectral de 365 a 1230 nm. As medidas foram realizadas em amostras na forma de pó e, quando aplicável, os espectros foram corrigidos em relação à resposta instrumental do sistema.

4.10 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

A espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis (técnica realizada no INTEMA - Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales – Mar del Plata – Argentina) foi utilizada para avaliar as propriedades ópticas dos materiais e estimar a energia de *band gap* por meio do método de Tauc. Utilizou-se de um espectrômetro modelo Cary 5G (Varian, Estados Unidos), programado em modo de refletância difusa. Utilizaram-se λ situados na faixa de 200 nm a 800 nm para obter os espectros. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras desenvolvidas pela empresa Labsphere. Segundo o fabricante, o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99 % de refletância, enquanto o preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2 %.

4.11 FOTOCATÁLISE

Os experimentos fotocatalíticos foram realizados utilizando-se 50 mg de fotocatalisador (equivalente a 0,1 g/L), adicionados a 500 mL de soluções padronizadas dos corantes rodamina B (RhB) com concentração de 10^{-5} mol/L. Após o preparo, a suspensão foi submetida à irradiação utilizando uma lâmpada UV-C Osram/Philips de 9 W, posicionada centralmente no reator, garantindo iluminação homogênea do meio reacional. Durante todo o processo, o sistema permaneceu sob aeração contínua e agitação magnética, assegurando a adequada dispersão do fotocatalisador e favorecendo o transporte de massa entre superfície ativa e solução. A eficiência fotocatalítica foi calculada pela variação da concentração do corante ao longo do tempo, segundo a Equação 5:

$$Degradação\ (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0}\ x\ 100 \qquad (5)$$

Em que C_0 representa a concentração inicial da solução e C a concentração no tempo t, obtida a partir da absorbância monitorada por espectrofotometria UV-Vis.

4.12 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO E ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRONS (EPR)

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica foi utilizada para investigar a presença de defeitos estruturais e centros paramagnéticos, bem como sua influência nos processos de separação e transferência de cargas. Para medir o campo magnético de corrente contínua (DC), uma sonda Hall foi usada. As medições de magnetização foram realizadas através do magnetômetro de amostra vibratória (VSM) da Quantum Design™.

Os espectros de EPR foram realizados a 293 K, na Universidade Nacional de Mar del Plata – Argentina, utilizando um espectrômetro Bruker ELEXSYS E500T (Alemanha), equipado com um ressonador retangular ER 4102ST operando no modo TE_{102} na banda X (frequência central de 9,8 GHz). Os parâmetros de medição incluíram frequência de modulação de 100 kHz, amplitude de modulação de 0,10 mT, potência de micro-ondas de 20,4 mW, campo magnético central ajustado em 300,0 mT, largura de varredura de 590,0 mT e tempo de conversão de 40,96 ms. Cada espectro foi composto por 4096 pontos de dados e obtido a partir da média de dez varreduras consecutivas, com o objetivo de melhorar a razão sinal-ruído.

4.13 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

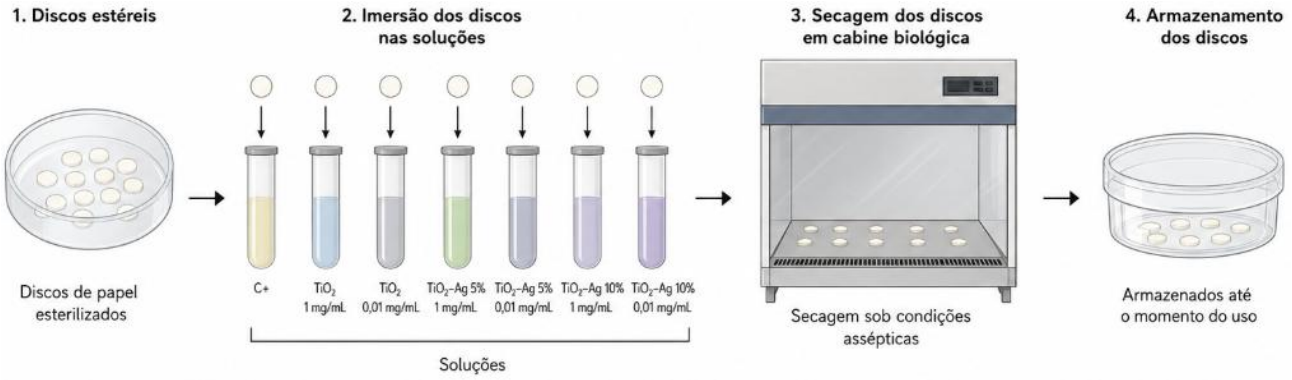
A espectroscopia de impedância foi empregada para investigar as propriedades elétricas dos materiais semicondutores, com ênfase na condutividade (σ) em função do tempo, temperatura, polarização elétrica aplicada e frequência angular (ω). Antes da caracterização elétrica, os pós sintetizados foram prensados uniaxialmente a frio na forma de pastilhas (diâmetro e espessura especificados) sob pressão de 1 atm, seguidos de tratamento térmico a 70 °C por 5 min para aumentar a integridade mecânica e melhorar o contato superficial. Em seguida, foram aplicados eletrodos de prata em ambas as faces das pastilhas para garantir bom contato elétrico.

As medidas de impedância foram realizadas em temperatura ambiente, no INTEMA (Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales) – Mar del Plata (Argentina) e na UNIFEI – Campus Itabira, utilizando um equipamento HP 4284A LCR Meter, no intervalo de frequência de 100 Hz a 1 MHz. Antes das medições, o sistema permaneceu em equilíbrio térmico sob condições laboratoriais para assegurar estabilidade de temperatura. Os espectros de impedância foram coletados sequencialmente após estabilização térmica. Os dados experimentais foram ajustados a um modelo de circuito elétrico equivalente por meio de uma rotina computacional desenvolvida especificamente, possibilitando a extração dos parâmetros de resistência e capacitância. O erro experimental relativo para todas as medidas foi mantido abaixo de 3%.

4.14 ENSAIO ANTIBACTERIANO

O ensaio de disco-difusão, realizado no CTI (Centro de Tecnologia da Informação Renato Arche), foi conduzido a partir da preparação prévia de discos estéreis, os quais foram embebidos em soluções contendo cloranfenicol (controle positivo), titanato puro nas concentrações de 1 mg/mL e 0,01 mg/mL, titanato modificado com 5% em massa de prata (1 mg/mL e 0,01 mg/mL) e titanato modificado com 10% em massa de prata (1 mg/mL e 0,01 mg/mL) (Figura 15). Após a imersão, os discos foram secos em cabine biológica sob condições assépticas e armazenados até o momento do uso.

Figura 15 – Esquema do ensaio disco-difusão para *S. aureus* e *E. coli*.

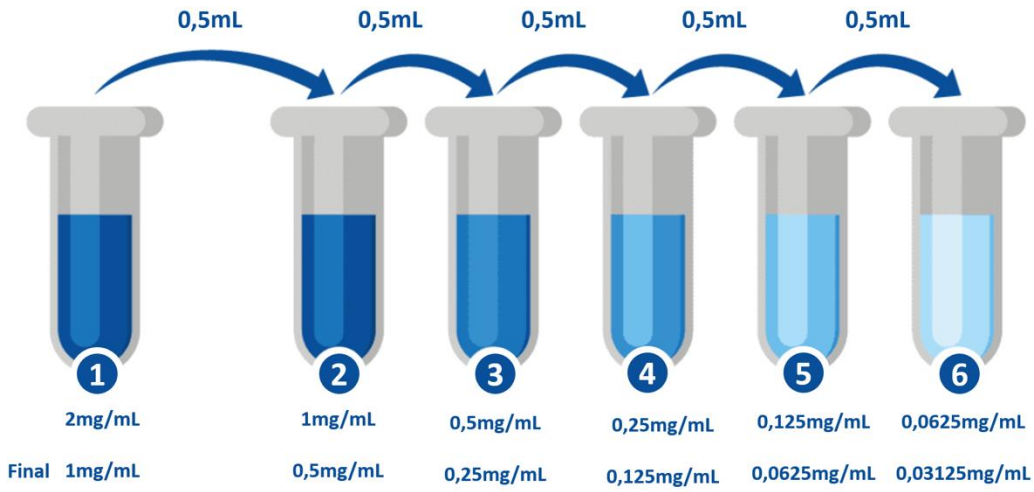


Fonte: produção por CTI (Centro de Tecnologia da Informação Renato Arche) - Campinas.

Para a etapa de análise microbiológica, colônias recentes de *Staphylococcus aureus* ou *Escherichia coli* foram transferidas para tubos contendo 3 mL de solução salina 0,9%, ajustando-se a turbidez à escala 0,5 de McFarland, correspondente a aproximadamente 1,5 x 10^8 UFC/mL, em que UFC significa unidades formadoras de colônias. As suspensões bacterianas foram imediatamente utilizadas para o plaqueamento em ágar Mueller-Hinton em placas de 150 mm de diâmetro. Os discos tratados foram posicionados firmemente sobre a superfície do ágar dentro de 15 min. após a inoculação, sendo o disco de cloranfenicol colocado no centro da placa e os demais distribuídos de forma equidistante. As placas foram incubadas a 35 ± 1 °C por 16-20 h, com a tampa voltada para baixo, seguido da leitura dos halos de inibição.

O teste de microdiluição em caldo foi realizado, também no CTI, com o objetivo de determinar a Concentração Inibitória Mínima (CIM) dos materiais avaliados.

Figura 16 – Diluição das amostras trabalhadas.



Fonte: produção por CTI (Centro de Tecnologia da Informação Renato Arche) - Campinas.

As soluções-mãe de titanato puro, titanato modificado com 5% em massa de prata e titanato modificado com 10%p de prata foram preparadas em caldo Mueller-Hinton estéril imediatamente antes do ensaio. As diluições seriadas foram realizadas em microplacas de 96 poços, em condições assépticas, de modo a gerar uma série de concentrações decrescentes das amostras testadas. Paralelamente, preparou-se o inóculo bacteriano ajustando-se colônias recentes para uma turbidez equivalente ao padrão McFarland 0,5 (≈1–2 x 10^8 UFC/mL). Essa suspensão inicial foi então diluída para obter uma concentração final de 5 x 10^5 UFC/mL, conforme recomendação para ensaios em caldo. Em cada poço de teste foram adicionados 50 µL da solução antimicrobiana e 50 µL do inóculo. Um controle de crescimento foi preparado contendo apenas caldo e inóculo, enquanto um controle de esterilidade recebeu somente o caldo. Para prevenir secagem das bordas da microplaca, adicionou-se solução salina estéril nos poços periféricos. As placas foram incubadas a 35 ± 1 °C por 16–20 h, e os resultados foram avaliados por inspeção visual da presença ou ausência de crescimento bacteriano.

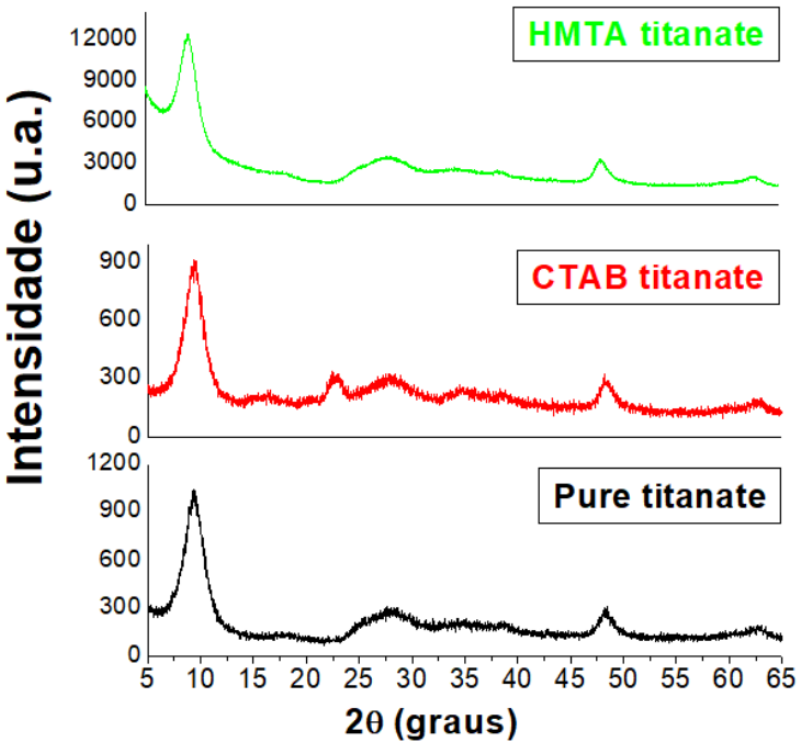
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS SEM PRATA

5.1.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

As amostras Pure Titanate, HMTA Titanate e CTAB Titanate foram caracterizadas por difratometria de raios-X e seus difratogramas foram comparados aos padrões do banco de dados ICSD, a fim de identificar as fases cristalinas e a organização estrutural a longo alcance (Figura 17).

Figura 17 – Comparação de difratogramas das amostras do HMTA Titanate, CTAB Titanate e Pure Titanate.



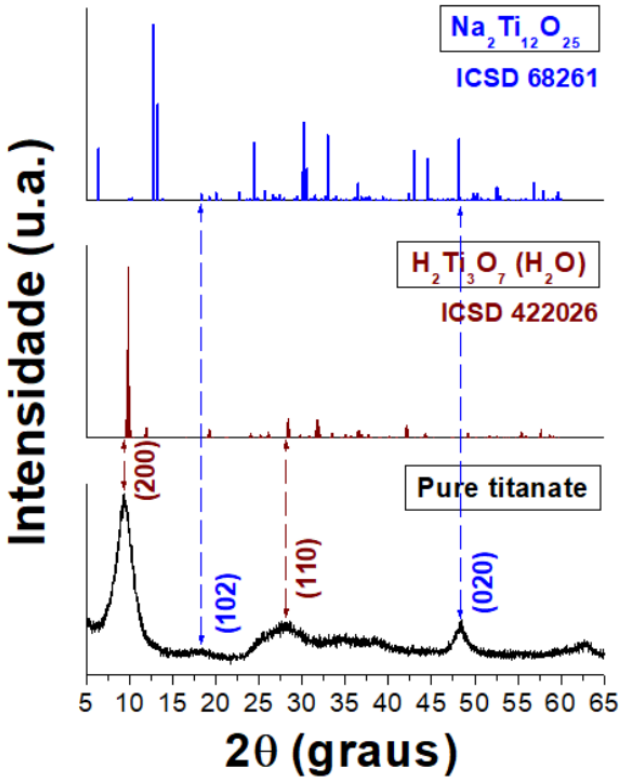
Fonte: produção do autor.

Na Figura 17, observa-se que as amostras Pure Titanate e HMTA Titanate apresentam picos em posições muito próximas e associados aos mesmos planos cristalográficos, enquanto a amostra CTAB Titanate exibe uma reflexão adicional associada ao plano (201), localizada em 2θ = 22,6°, com intensidade ligeiramente inferior à observada para a amostra pura. Essa diferença pode ser atribuída à interação entre o titanato e o surfactante catiônico CTAB, que

atua como agente direcionador estrutural, promovendo um rearranjo anisotrópico na estrutura cristalina e, consequentemente, favorecendo a expressão desse plano específico.

Na Figura 18, apresenta-se o difratograma da amostra pura, obtida sem surfactante.

Figura 18 – Difratograma da amostra titanato puro (Pure titanate).



Fonte: produção do autor.

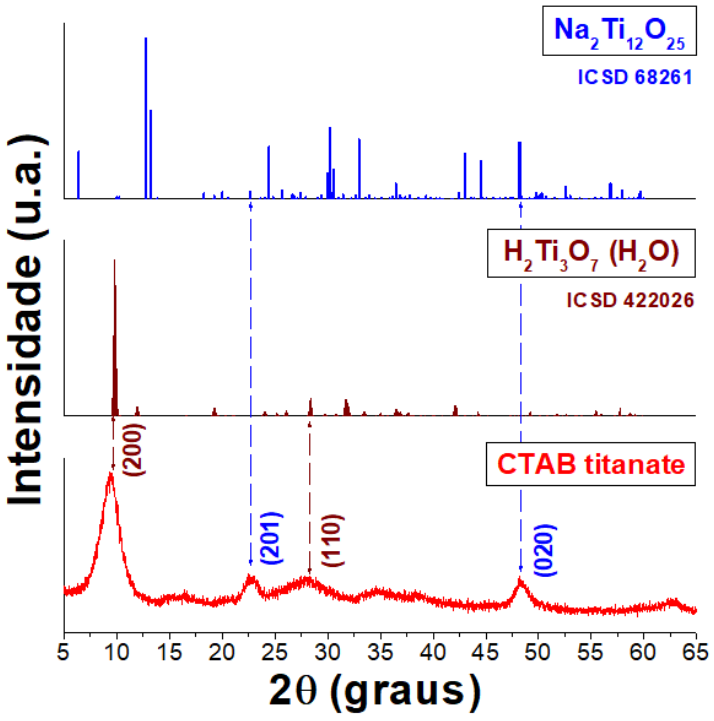
Como o precursor utilizado foi um alcóxido metálico de titânio, é natural que os picos apresentem alargamento nas bases, refletindo o caráter semicristalino do material. Entre os planos mais evidentes, destacam-se os (200), (110) e (020). Os planos (200) e (110) são característicos da fase $H_2Ti_3O_7 \cdot H_2O$ (ICSD: 422026, sistema cristalino monoclínico, grupo espacial C12/m1), enquanto os planos (102) e (020) são típicos do $Na_2Ti_{12}O_{25}$ (ICSD: 68261, sistema cristalino monoclínico, grupo espacial P12/m1).

Outros planos esperados podem não ser observados com clareza devido à baixa cristalinidade, sobreposição de múltiplas fases ou heterogeneidades estruturais decorrentes do processo de síntese. Isso ocorre porque a intensidade e a definição dos picos de difração dependem do grau de ordenamento cristalino e da homogeneidade estrutural da amostra. Em materiais com baixa cristalinidade, os domínios cristalinos são pequenos ou pouco organizados, resultando em picos alargados e de baixa intensidade. Assim, heterogeneidades estruturais, como defeitos, tensões internas, variações composicionais ou diferenças no tamanho de

cristalito, contribuem para a supressão de alguns planos. No caso da amostra com CTAB, a presença desse surfactante pode influenciar os mecanismos de nucleação e crescimento cristalino, promovendo a formação de cristalitos menores e aumentando a fração amorfa do material, o que contribui para a diminuição da intensidade e da definição de algumas reflexões difratométricas.

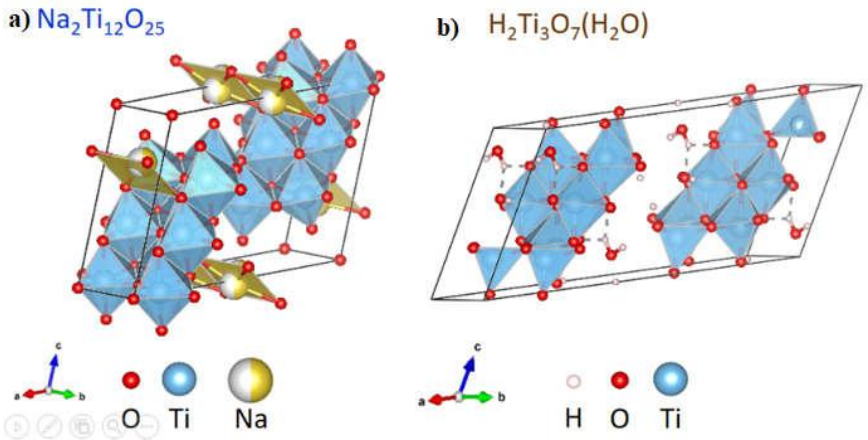
O difratograma da amostra CTAB Titanate (Figura 19) confirma o aparecimento do plano (201), ausente nas demais amostras, indicando que o surfactante induz uma modificação local na estrutura lamelar do titanato. Essa mudança pode estar associada à forma como a nucleação se desenvolve na presença do CTAB, afetando a orientação dos octaedros TiO_6 e interações com íons Na^+ e moléculas de H_2O. Considerando as estruturas de referência, o $Na_2Ti_{12}O_{25}$ é composto por octaedros TiO_6 conectados a unidades quadradas NaO_4 (Figura 20a), enquanto o $H_2Ti_3O_7.H_2O$ apresenta camadas de TiO_6 intercaladas por moléculas de água (Figura 20b).

Figura 19 – Difratograma da amostra CTAB Titanate.



Fonte: produção do autor.

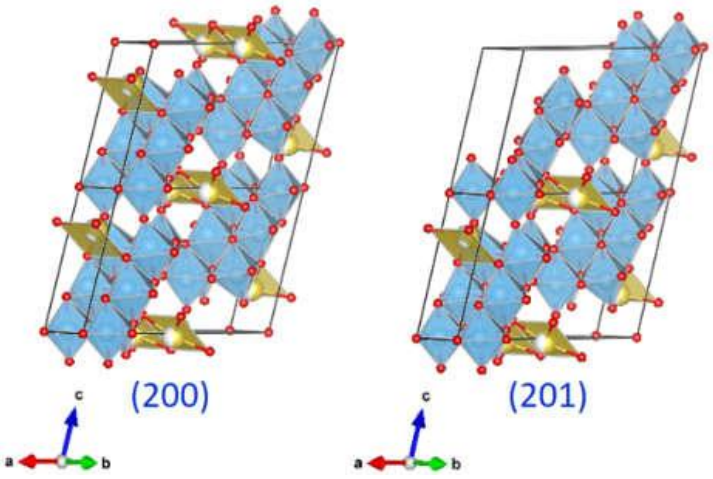
Figura 20 – Estruturas simuladas no programa Vesta das células unitárias a) $Na_2Ti_{12}O_{25}$ e b) $H_2Ti_3O_7$ (H_2O)



Fonte: produção do autor.

A interação do precursor alcóxido metálico de titânio com Na^+ e OH^- provenientes do mineralizador promove o crescimento de camadas lamelares de octaedros TiO_6, interligadas por íons Na^+ ou moléculas de H_2O, justificando a formação de heteroestruturas parcialmente ordenadas (Kittel, 2019). A principal diferença observada entre a amostra com CTAB e as demais está no surgimento do plano (201) na amostra CTAB Titanate, que não apresenta unidades de coordenação NaO_4 como ocorre no plano (200) (Figura 21). Essa evidência reforça o papel crucial do CTAB na modificação da orientação cristalina e na reorganização local dos octaedros TiO_6, resultando em alterações estruturais detectáveis no DRX.

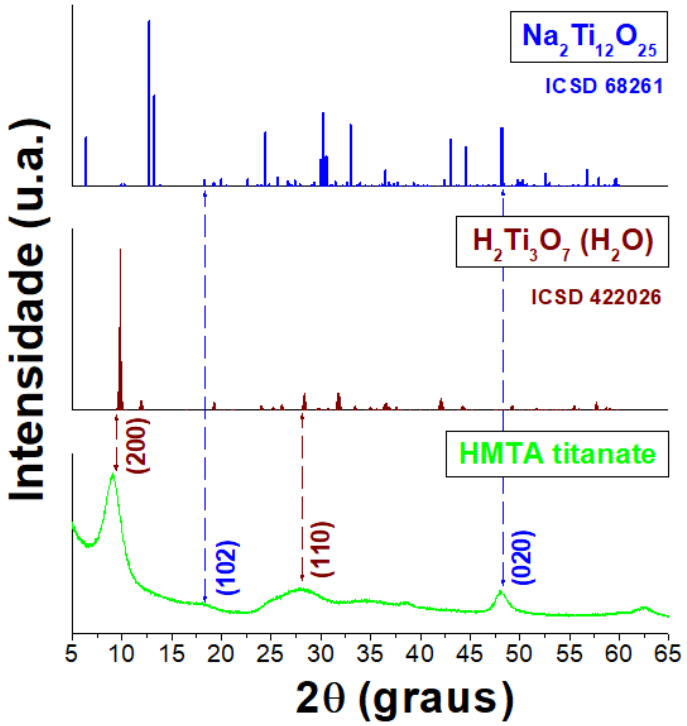
Figura 21 – Planos (200) e (201) do $Na_2Ti_{12}O_{25}$ simulados pelo programa Vesta.



Fonte: produção do autor.

Por outro lado, o difratograma da amostra HMTA Titanate (Figura 22) é bastante semelhante ao da amostra pura.

Figura 22 – Difratograma da amostra HMTA Titanate.



Fonte: produção do autor.

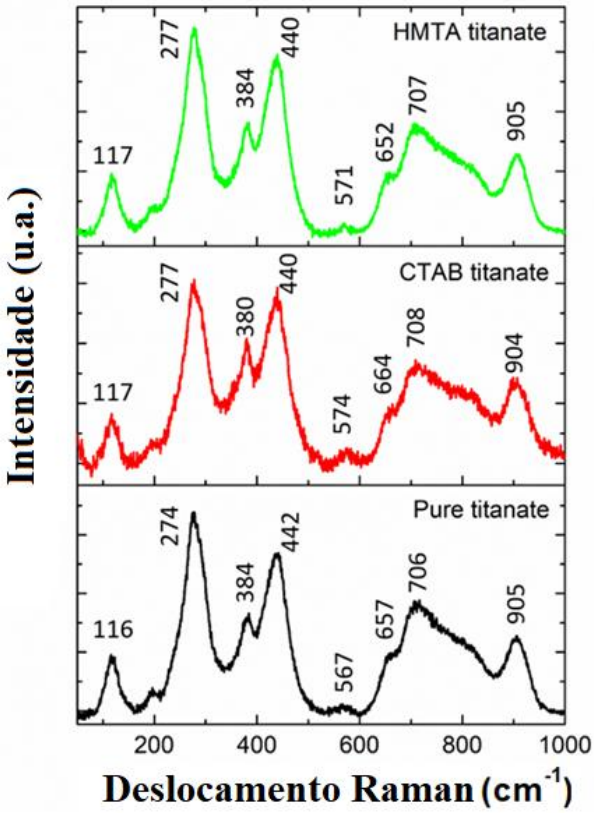
A maior intensidade dos picos observada nessa amostra indica um aumento de cristalinidade, possivelmente devido ao efeito do HMTA como agente controlador de nucleação, que promove crescimento mais ordenado das lamelas sem alterar significativamente a orientação preferencial dos planos cristalinos. Dessa forma, o HMTA parece atuar de maneira mais sutil que o CTAB, favorecendo a organização da estrutura sem induzir novos planos de difração.

5.1.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman foi realizada para investigar a formação de fases, a desordem de curto alcance e os defeitos estruturais das diferentes nanoestruturas (Figura 23). Os modos obtidos ajudam a identificar os grupos e tipos de ligações predominantes, complementando os resultados da difratometria de Raios-X. Os perfis pouco definidos e com bandas largas indicam

a baixa cristalinidade do material, o que corrobora com os resultados do DRX, pois se trata de um reagente precursor alcoóxido metálico.

Figura 23 – Espectros de Espalhamento Raman das amostras de titanatos puro, com surfactantes CTAB e HMTA.



Fonte: produção do autor.

A Tabela 1 apresenta os números de onda para as amostras com seus respectivos modos de espalhamento. Os modos vibracionais das ligações de Ti e O estão relacionados às formas de alongamento e flexão de Ti–O–Ti. A presença de ligações Ti–O–Ti e Ti–O pode ser explicada pela formação de uma rede do tipo [TiO_6]. A síntese do precursor de alcóxido de titânio usando uma solução aquosa de NaOH resulta em uma estrutura de baixa simetria com até 8 modos Raman ativos diferentes relacionados ao espalhamento de Ti–O–Ti, Ti–O–H e Ti–O–Na. Existem diferenças entre os espectros em termos de deslocamento e intensidade relativa entre as bandas, possivelmente associadas à influência dos surfactantes na coordenação local do titânio e no grau de distorção das unidades [TiO_6]. Essas modificações estruturais podem alterar a polarizabilidade das ligações Ti–O e Ti–O–Ti, refletindo-se nas intensidades e posições das bandas Raman.

Tabela 1 – Números de ondas de cada amostra para as curvas de espalhamento Raman.

Pure Titanate (cm^{-1})	**CTAB Titanate (cm^{-1})**	**HMTA Titanate (cm^{-1})**	**Modos Raman**
116	117	117	Na–O
274	277	277	Ti–O (ν)
384	380	384	Ti–O (δ)
442	440	440	Ti–O–Ti (ν)
567	574	571	Ti–O–H
657	664	652	Ti–O–Ti (ν)
706	708	707	Ti–O–Ti (flexão)
905	904	905	Ti–O(ν terminal)

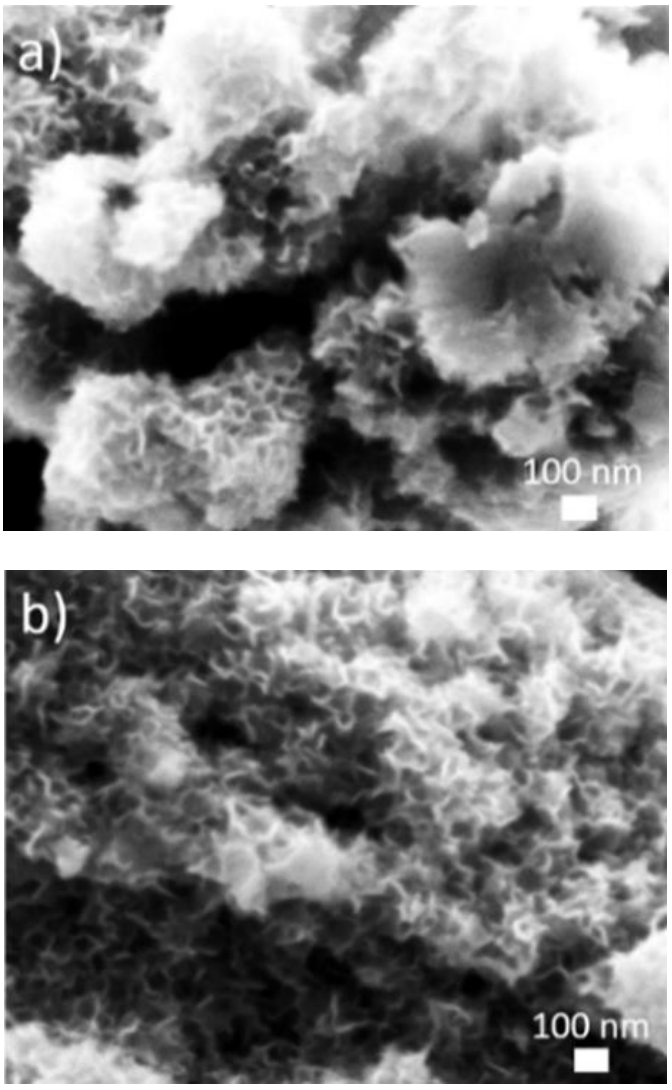
Fonte: produção do autor.

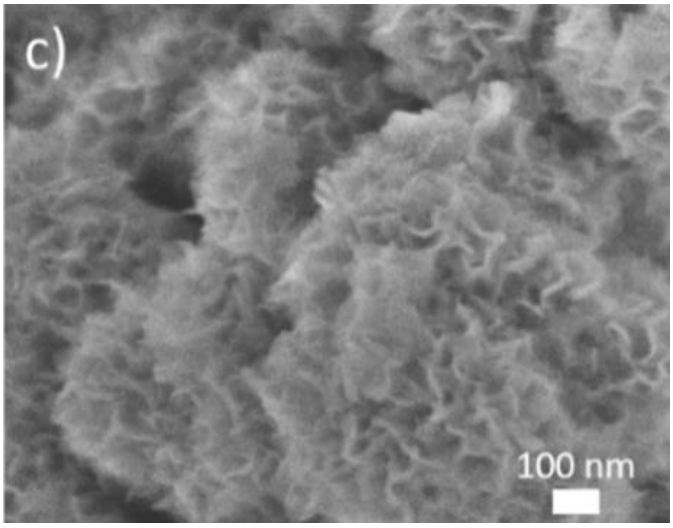
Nos espectros Raman, vários fatores contribuem para o deslocamento das bandas, como confinamento de fônons, heterogeneidade no tamanho das partículas, defeitos, não-estequiometria e tensão na rede (Cerdeira *et al*., 1972; Šćepanović *et al*., 2006; Turki *et al*., 2013). Na região entre as bandas em ~ 270 (referente ao alongamento de Ti–O), ~ 440, ~ 655 e ~ 705 cm^{-1} (referente ao alongamento e flexão de Ti–O–Ti), ~ 570 cm^{-1} (referente ao Ti–O–H) observa-se um deslocamento para o vermelho ao comparar a amostra pura com aquelas modificadas com surfactantes. Considerando apenas os aspectos da rede cristalina, os deslocamentos para o vermelho estão relacionados as tensões (Wang, 2004; Hipólito *et al*., 2015). Outra diferença observada entre os espectros é a intensidade relativa entre as bandas em ~ 270 cm^{-1} (I_{270}) e ~ 440 cm^{-1} (I_{440}); a primeira refere-se ao modo de alongamento Ti–O (Sprenger *et al*., 1990) e a segunda refere-se ao modo de alongamento Ti–O–Ti (Wood; Strens, 1979; Conesa, 2013). A razão de intensidade (I_{440} / I_{270}) encontrada foi 0,79, 0,96 e 0,85 para as amostras pura, com CTAB e com HMTA, respectivamente. Essa observação indica que a amostra obtida com surfactantes apresenta um número maior de ligações Ti–O–Ti do que ligações pendentes Ti-O na estrutura.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 24 evidencia a presença da morfologia de formato de “folhas de alface” das amostras desenvolvidas.

Figura 24 – Micrografias do MEV das amostras a) Pure titanate, b) HMTA titanate e c) CTAB titanate.





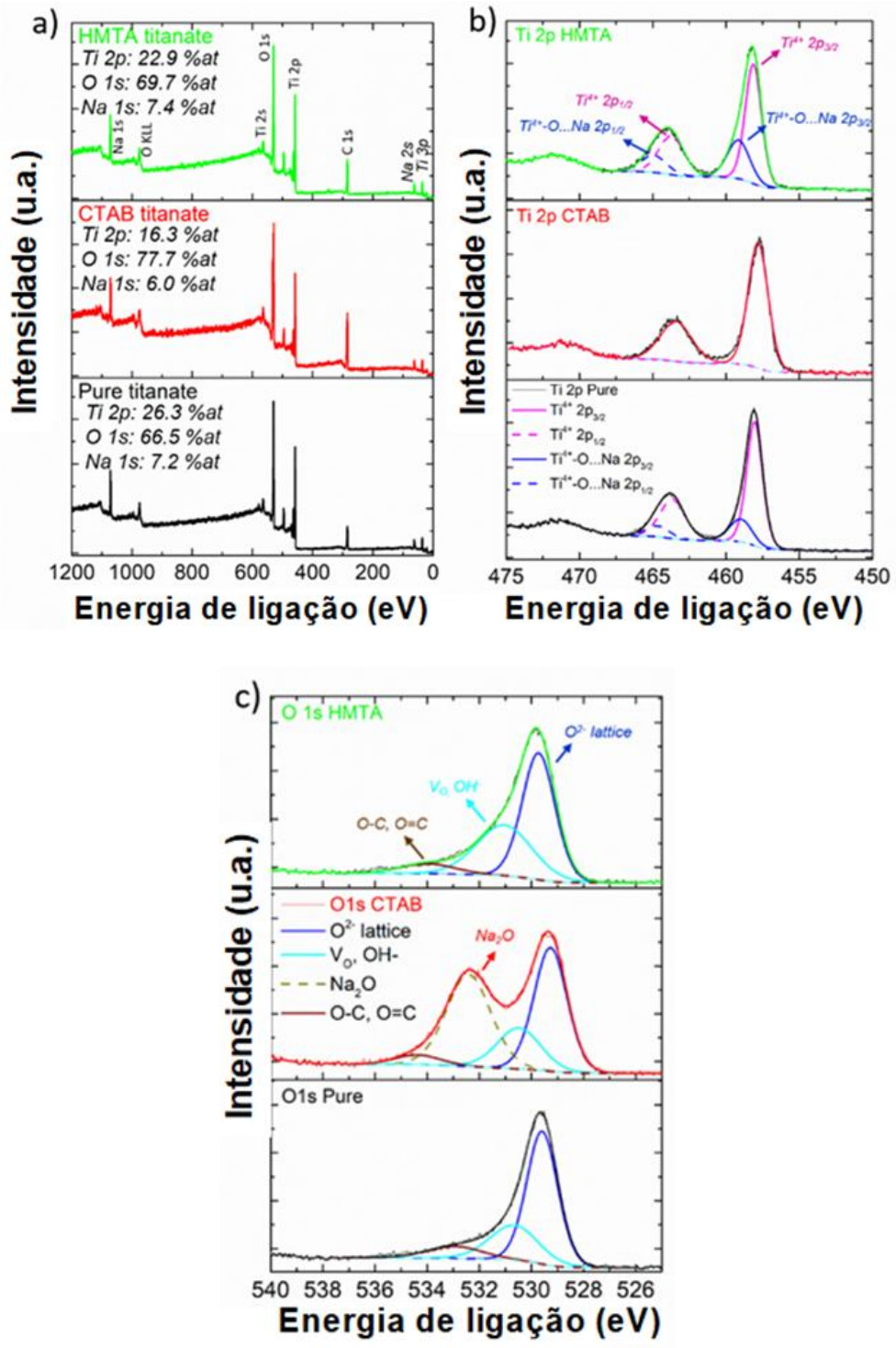
Fonte: produção do autor.

Embora exista variação em função da presença e do tipo de surfactante utilizado, a morfologia observada foi semelhante em todas as amostras. Observa-se que a amostra sem surfactante (Figura 24a) apresenta regiões mais extensas de aglomeração, dificultando a distinção da morfologia individual das partículas. Esse comportamento pode ser atribuído às forças de van der Waals, associadas à natureza do precursor utilizado: um alcóxido metálico. Por outro lado, as amostras sintetizadas com surfactantes (Figuras 24b e 24c) exibem melhor dispersão das partículas, tornando mais evidente a morfologia e sugerindo um papel estabilizador dos surfactantes durante a nucleação e o crescimento das nanopartículas. Os surfactantes adsorvem-se à superfície das nanopartículas durante a nucleação e o crescimento, reduzindo a energia superficial e promovendo estabilização estérica e/ou eletrostática. Esse efeito limita a coalescência e o crescimento descontrolado, tornando a morfologia mais definida e evidenciando o papel dos surfactantes como agentes estabilizadores no processo de síntese (Song *et al.*, 2021).

5.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons na região de Raios-X (XPS)

Para entender melhor a superfície dos semicondutores, o ambiente químico, a composição química, o estado de oxidação e a geração de defeitos, foi realizada uma análise de XPS. Os espectros tipo Survey, Ti 2p e O 1s estão ilustrados nas Figuras 25a, 25b e 25c, respectivamente.

Figura 25 – Resultados XPS. (a) Espectros *Survey*, (b) Ti 2p e (c) O 1s para pure titanate, CTAB titanate e HMTA titanate.



Fonte: produção do autor.

Nesses espectros são observados picos relativos a Ti, O e Na, indicando a pureza da amostra (além do pico de C, que está inerentemente presente na superfície do material). Também se observa nesses espectros que a composição química entre as amostras pura e com

HMTA é semelhante, no entanto, há uma redução na porcentagem de íons de Na (6%) e Ti (16,3%) para a amostra com CTAB, indicando que a composição química da superfície dessa amostra muda completamente em comparação com as anteriores.

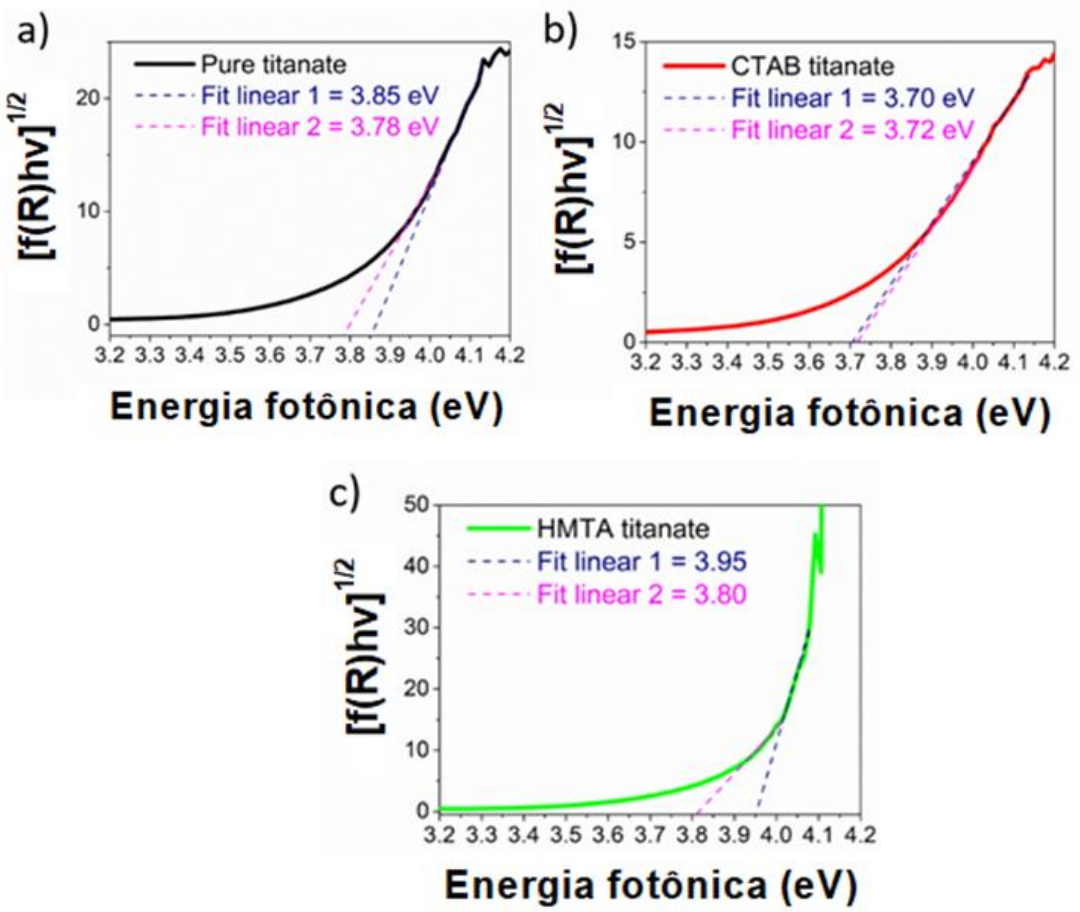
Nos espectros dos íons de titânio (Ti) obtidos tanto das amostras pura quanto com HMTA, são discerníveis regiões distintas correspondentes ao Ti^{4+}, destacando dois ambientes químicos distintos: os íons de titânio associados a estruturas octaédricas (Ti–O) e aqueles em proximidade aos aglomerados de sódio (Ti–ONa). Por outro lado, na amostra com CTAB, apenas a região Ti–O é evidente. Essa diferença sugere que o CTAB limita a interação entre o titânio e os aglomerados de sódio, favorecendo uma estrutura mais ordenada e predominantemente octaédrica, enquanto o HMTA atua de forma mais sutil, promovendo certa organização sem induzir novos planos de difração. A ausência da banda associada ao (Ti–ONa) na amostra com CTAB indica menor distorção local na rede cristalina, ainda que a atuação do surfactante possa favorecer a formação de defeitos superficiais. Nos espectros de íons de oxigênio (O), observam-se novamente semelhanças entre as amostras pura e com HMTA, com bandas referentes ao O 1s da rede cristalina (energia de ligação ~ 529 eV), defeitos e hidroxilas na superfície (energia de ligação ~ 531 eV) e oxigênio ligado a compostos orgânicos como O–C, O=C (energia de ligação ~ 534 eV). No entanto, para a amostra com CTAB, há a presença de uma banda intensa em 532,4 eV. A presença dessa banda em 532,4 eV indica um aumento de espécies de oxigênio superficialmente adsorvidas, como grupos hidroxila e oxigênio molecular, o que sugere maior densidade de estados na superfície e possíveis modificações na dinâmica de transferência eletrônica do material (Sprenger et al., 1990; Alam *et al*., 2019). Existe uma relação entre a concentração de compostos de sódio, como Na_2O, e oxigênios coordenados na rede cristalina com oxigênios não coordenados (defeitos), em que a maior concentração de compostos de sódio é representada por um aumento na intensidade da banda O1s em 532 eV. Portanto, o aumento da banda observada nos espectros pode estar relacionado à presença de defeitos na rede cristalina associados a compostos de sódio (Na_2O) ligados ou não à estrutura dos titanatos. Os espectros de Na 1s, todos relacionados à ligação Na–O, são apresentados na Figura 25a.

5.1.5 Propriedades ópticas (UV-Vis DRS)

Os gráficos de Tauc apresentados na Figura 26 evidenciam diferenças significativas no comportamento óptico das três amostras analisadas. A partir da transformação de Kubelka-Munk aplicada aos espectros de refletância difusa, observaram-se regiões lineares bem

definidas associadas às transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução. A inclinação, o formato e a posição desses trechos lineares permitem identificar pontos de inflexão que caracterizam a borda de absorção óptica do material, possibilitando a extração da energia de band gap (Alam *et al*., 2018).

Figura 26 – Gráficos Tauc de a) Pure titanate, b) CTAB titanate e c) HMTA titanate.



Fonte: produção do autor.

As amostras exibem valores de *band gap* situados entre 3,95 eV e 3,70 eV, correspondendo a comprimentos de onda entre 314 e 335 nm, todos na região do ultravioleta. Apesar de estarem na mesma faixa característica de materiais baseados em titanatos, as pequenas diferenças observadas são fisicamente relevantes. A amostra modificada com CTAB apresenta o menor valor de energia de *band gap*, o que indica uma maior facilidade para promover transições eletrônicas a partir da banda de valência. Já a amostra com HMTA apresenta o maior valor, sugerindo um arranjo eletrônico ligeiramente mais estável e menos susceptível a perturbações locais.

Essas variações podem estar associadas a mudanças sutis na densidade de estados próximos à borda de banda, influenciando a inclinação e o deslocamento da região linear dos gráficos de Tauc. Embora a estrutura cristalina seja o principal fator responsável pela definição do *band gap* em semicondutores, variações como as observadas indicam a influência adicional de defeitos eletrônicos e desordens locais, que podem introduzir estados intermediários na região do *gap* e modificar a resposta óptica do material. Quando a borda de absorção se estende para comprimentos de onda maiores (caso do CTAB), isso pode sinalizar a presença de estados intermediários ou perturbações eletrônicas que facilitam a absorção óptica em energias mais baixas. Por outro lado, uma borda mais abrupta e deslocada para menores comprimentos de onda (como observado na amostra com HMTA) corresponde a uma transição mais definida e a um *band gap* mais amplo.

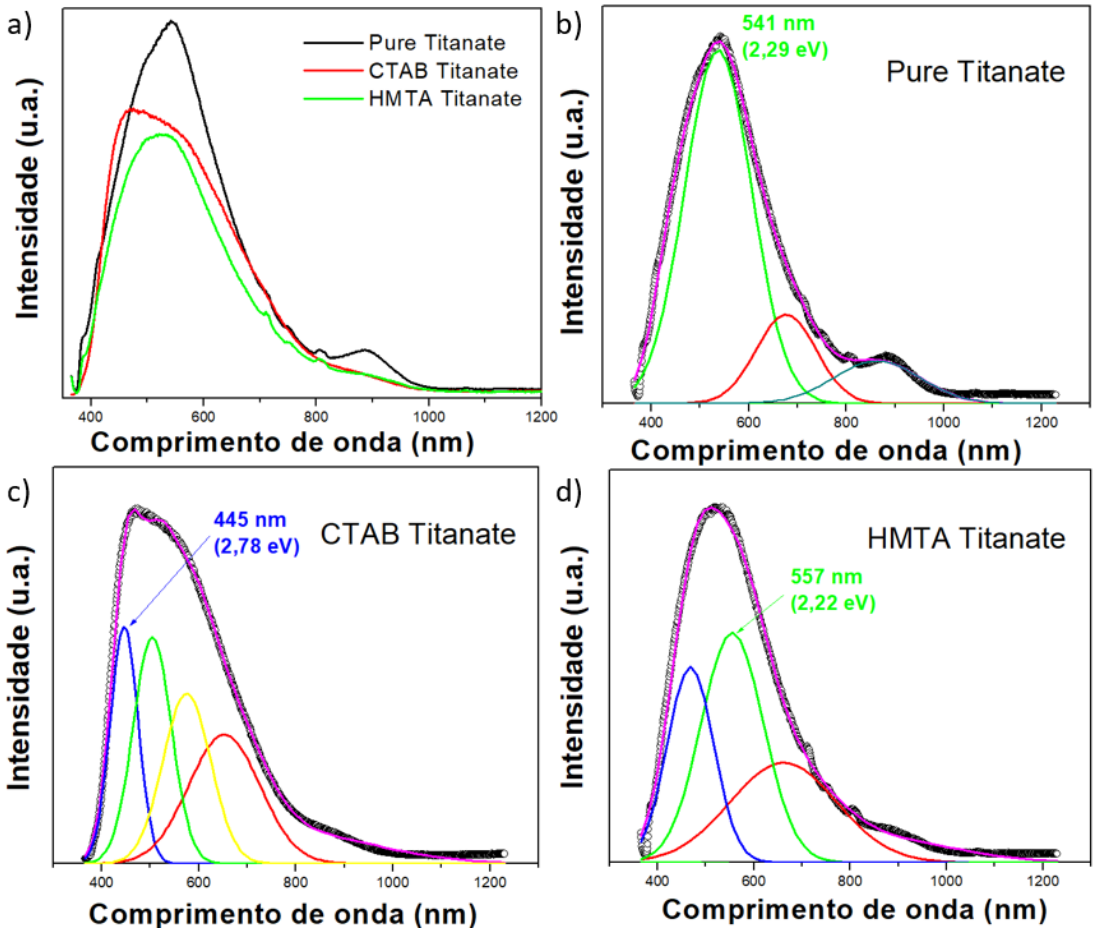
Além disso, a literatura sobre titanatos reporta valores de *band gap* próximos aos aqui obtidos: entre 3,2 e 3,7 eV (Sarkar *et al*., 2016; Garay-Rodrigues *et al*., 2019; Amy *et al.*, 2021), frequentemente relacionados à separação entre os orbitais e_g e t_{2g} nos octaedros de TiO_6, cuja energia pode ser ligeiramente modulada por modificações estruturais locais. Essa coerência reforça que os resultados obtidos estão alinhados com comportamentos esperados para esse tipo de material.

Portanto, as análises de Tauc não apenas confirmam a natureza semicondutora das amostras, como também destacam diferenças sutis entre elas, relacionadas à forma como o surfactante influencia o arranjo eletrônico e a energia necessária para iniciar as transições ópticas.

5.1.6 Fotoluminescência

As emissões de fotoluminescência (PL) das amostras, na faixa entre 365 nm e 1200 nm, são mostradas na Figura 27.

Figura 27 – a) Espectros PL para amostras dos titanatos puro, com HMTA e com CTAB; deconvolução dos espectros PL para b) titanato puro (Pure titanate), c) titanato com CTAB (CTAB titanate) e d) titanato com HMTA (HMTA titanate).



Fonte: produção do autor.

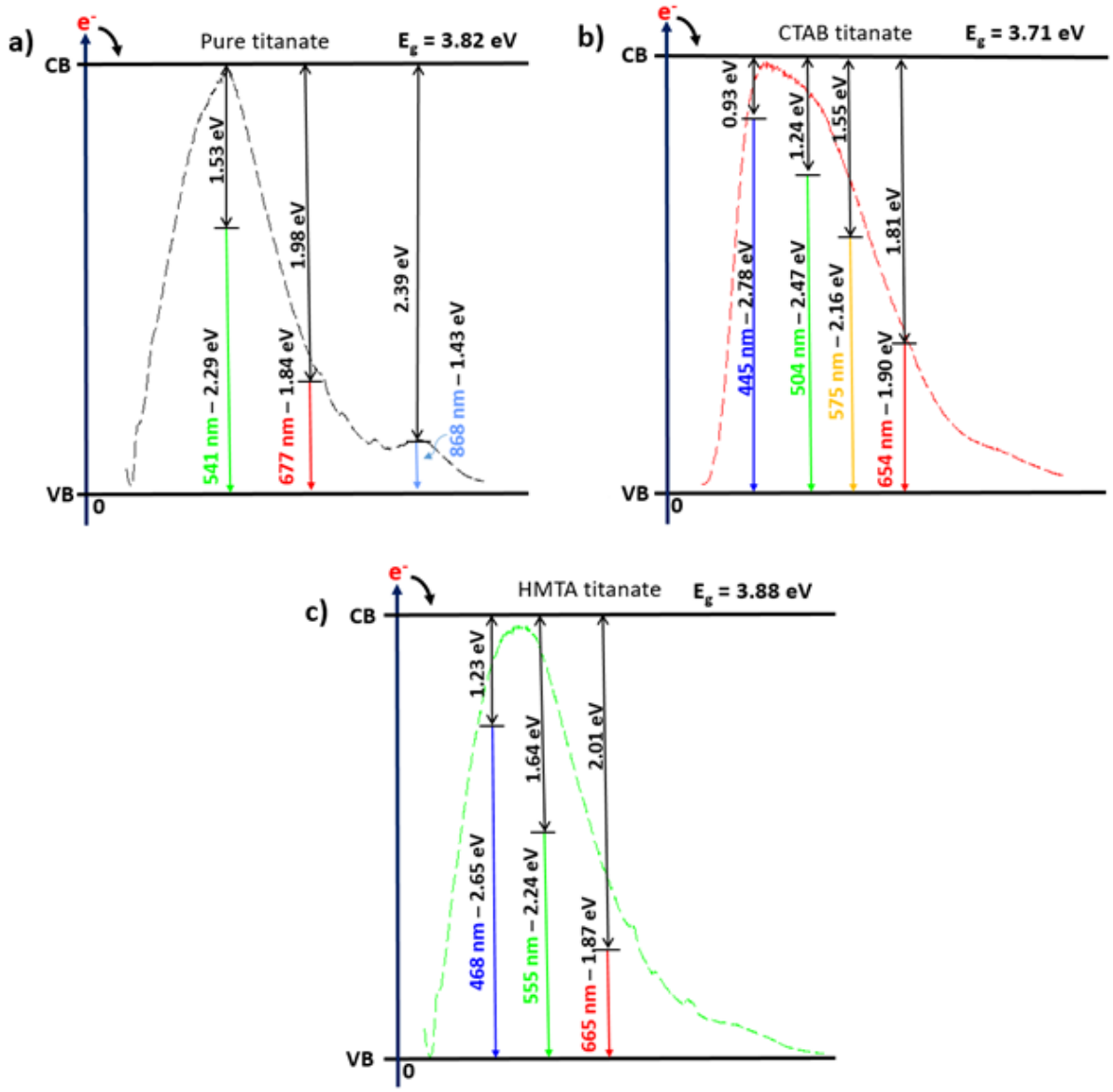
A Figura 27a mostra a emissão de PL para as três amostras. Observa-se que a amostra de titanato puro tem um centro de emissão em 541–542 nm, com a maior intensidade entre as amostras. As amostras de titanato com CTAB e titanato com HMTA têm um centro de emissão deslocado para energia mais alta (450–520 nm), com menor intensidade de PL em comparação com a amostra pura. A redução na intensidade sugere que a recombinação de pares elétron-buraco foi reduzida em comparação com a amostra não modificada, o que está relacionado à maior eficiência fotocatalítica observada para essas amostras em comparação com a amostra pura (Othtani, 2010). Destaca-se que a intensidade de fotoluminescência está associada principalmente à recombinação radiativa dos pares elétron-buraco. Assim, a redução da intensidade observada pode indicar tanto uma diminuição dos processos radiativos quanto a presença de caminhos de recombinação não radiativa mediados por defeitos. Dessa forma, os

defeitos estruturais podem atuar tanto como centros de recombinação radiativa, responsáveis pela emissão observada, quanto como centros não radiativos, influenciando a dinâmica de separação de cargas (Pereira et al., 2018). Para obter uma compreensão profunda das emissões de PL e suas transições eletrônicas, os espectros foram analisados por deconvolução das bandas usando a função Gauss, como visto nas Figuras 27b, 27c e 27d.

A amostra pura exibiu um pico de intensidade máxima em 541 nm com uma energia de 2,29 eV. A amostra com CTAB apresentou seu pico máximo em 445 nm com uma energia de 2,78 eV. A amostra com HMTA mostrou um comprimento de onda de pico de intensidade máxima em 557 nm e energia de 2,22 eV. A variação observada nos comprimentos de onda de cada pico entre as amostras pode indicar diferenças na distribuição de defeitos. O titanato puro exibe a maior intensidade no verde (541 nm). O titanato com HMTA também mostra a maior intensidade no verde (557 nm), com menor intensidade, enquanto a aparência do comprimento de onda azul ocorre, embora com menor intensidade do que o verde. Finalmente, o titanato com CTAB apresenta a maior intensidade no azul (445 nm). Assim, o pico de maior intensidade mostra uma transição do verde para o azul. Como mencionado anteriormente, a menor intensidade identificada nas amostras com surfactante está associada à redução da recombinação radiativa, refletindo alterações na dinâmica dos portadores de carga e na distribuição de defeitos. (Al *et al*., 2020). Defeitos relacionados ao oxigênio, como "armadilhas" de buracos (h^+), vacâncias de oxigênio ($VO^{\bullet\bullet}$) e elétrons (e^-) na estrutura eletrônica, geram uma emissão larga característica que passa por recombinação radiativa (Kamat, 2012).

Para identificar os possíveis tipos de defeitos, se são superficiais ou profundos, é feita uma comparação entre as energias dos fótons emitidos de cada amostra e suas respectivas energias de *band gap*. Quanto maior a diferença de energia entre as energias dos fótons emitidos e a energia de *band gap* da nanoestrutura, maior é a distribuição de defeitos profundos (Serpone; Lawless; Khairutdinov, 1995). Em outras palavras, quanto maior a quantidade de fótons com energias mais próximas ao *band gap*, maior é a distribuição de defeitos superficiais. As Figuras 28a-c esquematizam a comparação entre as energias de cada emissão e a energia de *band gap* de cada amostra.

Figura 28 – Esquema de decaimento de energia do PL para a amostra a) titanato puro, b) titanato CTAB e c) titanato HMTA.



Fonte: produção do autor.

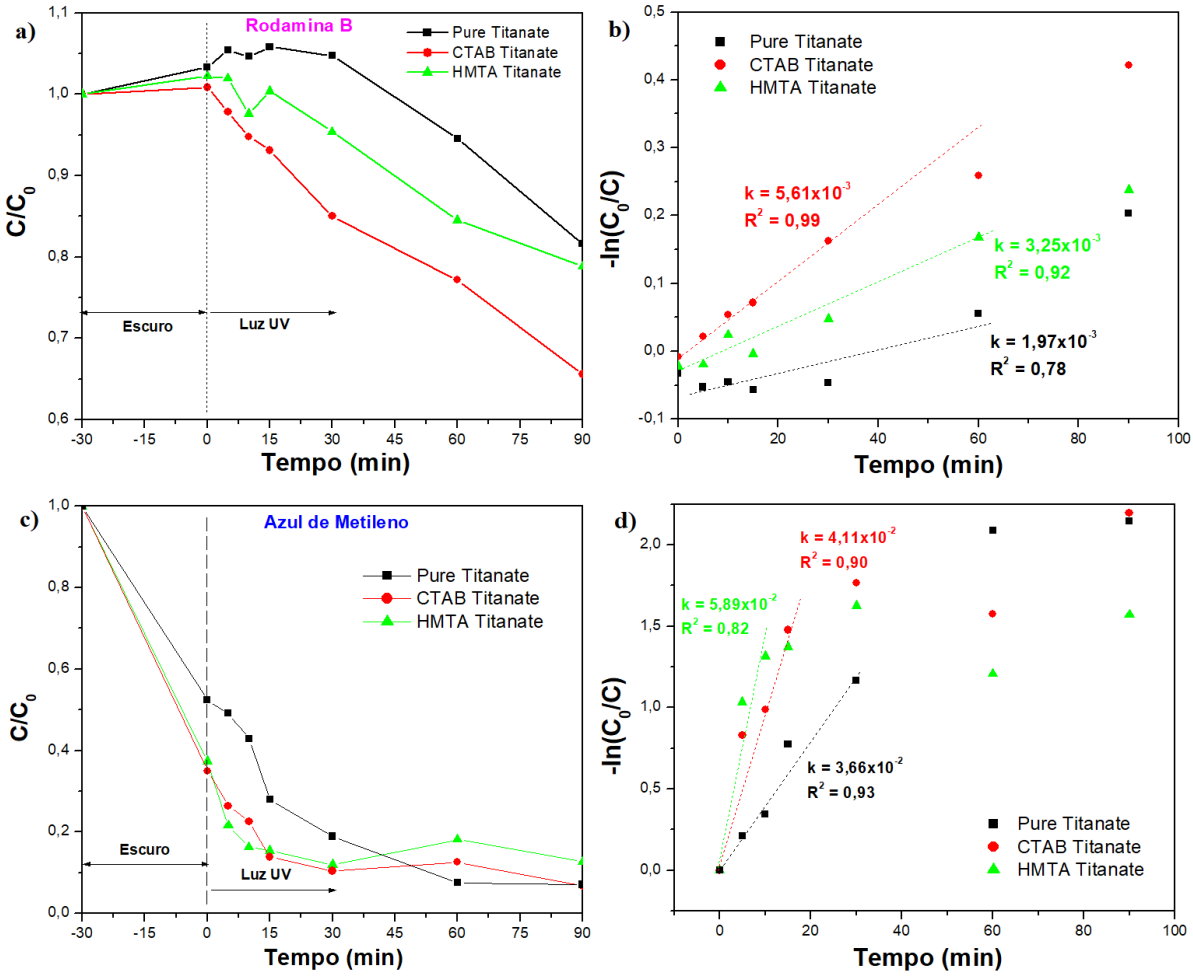
O titanato puro exibe uma maior diferença de energia entre a energia do fóton emitida e a energia do *band gap* em comparação com as outras amostras. Ao avaliar as amostras com surfactantes, nota-se que há uma diminuição na diferença de energia. O titanato com HMTA apresenta uma maior quantidade de fótons com energias ligeiramente mais próximas ao *band gap*. Isso sugere uma mudança na distribuição de defeitos quando comparado ao titanato puro, pois há a criação de "armadilhas" que dificultam o processo de recombinação dos portadores de carga elétrica, resultando em uma menor diferença de energia. O titanato com CTAB exibe

a menor diferença de energia em comparação com as outras amostras, indicando uma maior quantidade de fótons com energias mais próximas ao *band gap*, sugerindo uma maior distribuição de defeitos superficiais (que são defeitos associados a distorções de aglomerados) (Serpone; Lawless; Khairutdinov, 1995; Othtani, 2010; Kamat, 2012; Ai *et al*., 2020). Além disso, como a intensidade de emissão nos espectros de fotoluminescência geralmente está associada às taxas de recombinação de pares elétron/buraco, a redução da recombinação elétron/buraco (menor intensidade) é particularmente interessante para futuras aplicações de tais heterojunções em aplicações fotocatalíticas, pois são esperados melhores desempenhos para fotocatalisadores com taxas de recombinação reduzidas (Ranjith *et al*., 2018; Ortega *et al*., 2019).

5.1.7 Fotocatálise

As Figuras 29 (a-d) demonstram a fotocatálise realizada com os corantes rodamina B (Rh-B) e azul de metileno (MB), com respectivo estudo cinético. As Figuras 29a e 29c mostram as curvas de adsorção/descoloração para os corantes rodamina B e azul de metileno, respectivamente. No primeiro teste, usando rodamina B como corante, observa-se que os fotocatalisadores não apresentam capacidade significativa de adsorção, como visto nos primeiros 30 min durante o teste no escuro. No teste fotocatalítico, verifica-se que a degradação foi maior no fotocatalisador com CTAB, com eficiência aproximadamente 18% maior à da amostra pura e 14% maior à da amostra modificada com HMTA. No segundo teste, usando azul de metileno como corante (Figura 29c), verifica-se que a capacidade de adsorção é consideravelmente maior em comparação com o corante rodamina B, atingindo cerca de 65% de degradação usando os fotocatalisadores das amostras com CTAB e HMTA. Em relação à fotodegradação, observa-se que a atividade fotocatalítica das amostras com CTAB e HMTA é similar, com eficiência fotocatalítica cerca de 85% de descoloração em apenas 15 minutos de atividade fotocatalítica, enquanto a amostra pura atinge essa mesma eficiência em 30 minutos de atividade.

Figura 29 – Testes de adsorção e atividade fotocatalítica de amostras de titanato para descoloração dos corantes a) rodamina B e c) azul de metileno e suas respectivas (b e d) análises cinéticas de ln(C_0/C) versus tempo.



Fonte: produção do autor.

Os resultados são refletidos nas cinéticas de reação, Figuras 29b e 29d. As reações fotocatalíticas são tratadas como processos de pseudo-primeira ordem devido às condições experimentais: baixa concentração do corante (substrato orgânico) em relação ao volume do solvente (água) e concentração constante de fotocatalisador (fase inorgânica) (Tbessi *et al.*, 2019). Portanto, o modelo de Langmuir-Hinshelwood é utilizado (Equação 8) para verificar a ordem da reação e determinar a constante de taxa, k.

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \qquad (8)$$

Em que C_0 e C são as concentrações no tempo inicial e no tempo analisado, respectivamente, e t é o tempo de reação. O coeficiente angular da sequência de pontos fixos

no gráfico ln(C_0/C) versus tempo é o valor da constante k. Fisicamente, k engloba a eficiência dos processos fundamentais que ocorrem após a absorção de luz, tais como a geração de pares elétron-buraco, a separação dessas cargas, a captura por defeitos superficiais, e a capacidade dos radicais formados (•OH, O_2•$^-$, h^+) de oxidar a molécula orgânica.

O mecanismo fotocatalítico pode ser descrito a partir da absorção de fótons e a geração de pares elétron-buraco. A eficiência do processo depende da separação dessas cargas, que pode ser favorecida pela presença de defeitos superficiais atuando como armadilhas eletrônicas. Os elétrons na banda de condução reagem com oxigênio adsorvido formando radicais superóxido (O_2•$^-$), enquanto os buracos na banda de valência podem oxidar moléculas de água ou grupos hidroxila adsorvidos, promovendo a formação de radicais hidroxila (•OH). Essas espécies reativas são responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas, resultando na descoloração observada experimentalmente. Considerando a presença das fases de titanatos no sistema, os resultados indicam a formação de heterojunções internas, que contribuem para a separação eficiente dos pares elétron-buraco, refletida no aumento da constante cinética k e na maior eficiência fotocatalítica das amostras modificadas. Esse comportamento é compatível com mecanismos de transferência de carga típicos de heterojunções. Embora tanto o modelo do tipo II quanto o *Z-scheme* possam promover separação de cargas, a elevada eficiência fotocatalítica associada à geração de espécies reativas sugere a manutenção de elevado poder redox, característica mais consistente com mecanismos do tipo *Z-scheme* (Low *et al.*, 2017).

Assim, a constante passa a refletir diretamente a atividade fotocatalítica global do material: valores mais altos de k indicam maior eficiência na geração e transferência de cargas, maior disponibilidade de sítios ativos e maior capacidade de promover reações oxidativas na superfície. O tempo de meia-vida da reação, $t_{1/2}$, pode então ser calculado usando ln 2/k. Os valores da porcentagem de descoloração, constante k, tempo de meia-vida calculado e tempo de meia-vida experimental são dados na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados fotocatalíticos para a descoloração de soluções corantes de rodamina-B e azul de metileno por amostras de titanato.

	Fotocatalisadores	% Descoloração (30 min)	k	$t_{1/2\ calc}$ (min)	$t_{1/2\ exp}$ (min)
Rh-B	**Puro**	0	$1{,}97\times10^{-3}$	352	–
	CTAB	15	$5{,}61\times10^{-3}$	124	–
	HMTA	5	$3{,}25\times10^{-3}$	213	–
MB	**Puro**	82	$3{,}66\times10^{-2}$	19	15
	CTAB	90	$4{,}11\times10^{-2}$	17	13
	HMTA	89	$5{,}89\times10^{-2}$	12	8

Fonte: produção do autor.

A partir dos resultados observados na Tabela 5, dois pontos principais tornam-se evidentes: (i) a modificação dos fotocatalisadores com surfactantes tem implicações diretas na eficiência fotocatalítica, observada pela clara diferença na constante k, e (ii) o tipo de corante altera a eficiência de degradação. Essas observações estão associadas a mudanças estruturais e eletrônicas na superfície das nanopartículas, especialmente relacionadas à formação de defeitos superficiais e à modulação dos processos de captura e transporte de cargas (Liu *et al*., 2014).

O fotocatalisador contendo CTAB apresenta a maior atividade de fotodegradação entre as amostras, demonstrando que a adição desse surfactante favorece a formação e distribuição de defeitos superficiais, aumentando a densidade de sítios ativos e criando um ambiente mais propício para reações de oxidação. Esse aumento na disponibilidade de sítios facilita a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), fundamentais para a lise de microrganismos como bactérias, fungos e vírus, comportamento já reportado em trabalhos anteriores (Kamat *et al*., 2012; Al *et al*., 2020). Portanto, devido a essas propriedades encontradas na amostra modificada com CTAB, esta será escolhida para ser modificada com Ag, variando a porcentagem em massa de Ag na amostra.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS COM PRATA

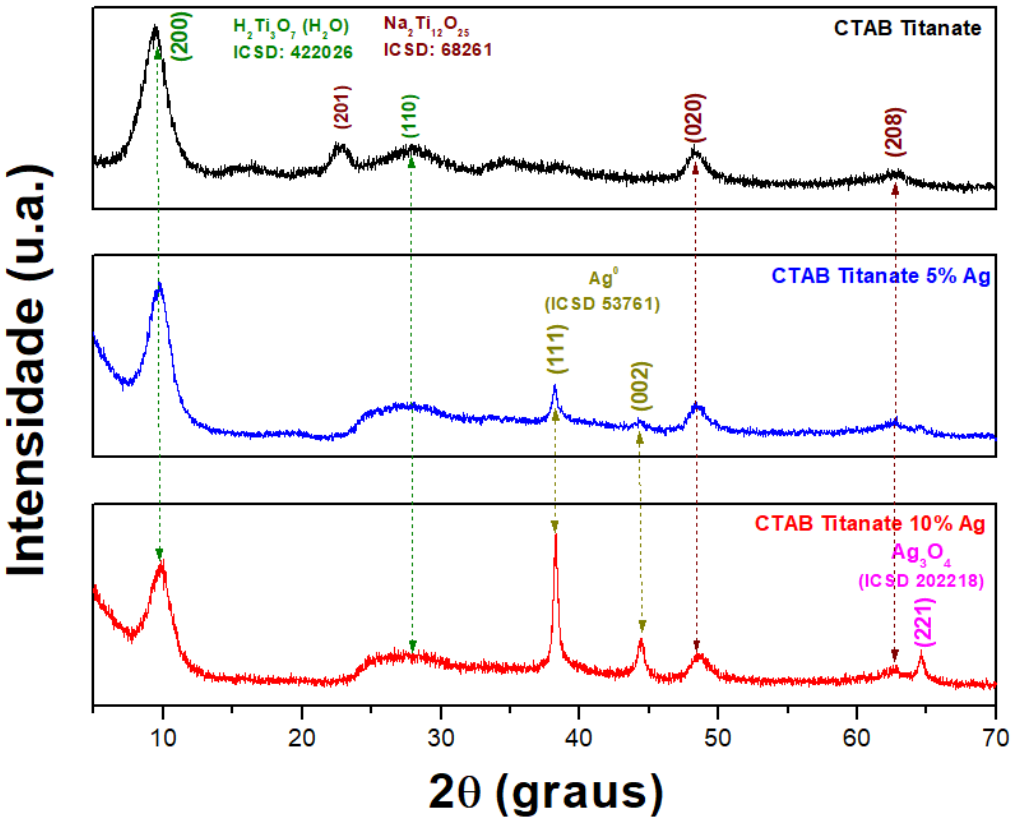
Após a caracterização das amostras, a amostra modificada com CTAB (titanato-CTAB) foi selecionada como material base para avaliar a influência da adição de prata (Ag). A escolha

se baseou nas interpretações das caracterizações realizadas, que indicaram que essa amostra apresenta uma distribuição de defeitos superficiais mais significativa, possivelmente devido à menor taxa de recombinação do par elétron/buraco. Além disso, a modificação estrutural promovida pelo CTAB parece corroborar com os resultados obtidos, sugerindo uma alteração nas propriedades que favorece a interação com a Ag.

5.2.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

A Figura 30 mostra o difratograma comparativo entre as amostras sem Ag, com 5% em massa de Ag e 10% em massa de Ag, em massa.

Figura 30 – Difratogramas das amostras CTAB Titanate, CTAB Titanate 5 Ag e CTAB Titanate 10% Ag.



Fonte: produção do autor.

A análise dos difratogramas revela reflexões características dos titanatos de sódio e de hidrogênio em todas as amostras, com destaque para os planos (200) e (020), confirmando a preservação da heteroestrutura lamelar. Esses picos estruturais permanecem visíveis mesmo após a introdução de prata, indicando que a rede cristalina principal é mantida.

A incorporação de Ag, porém, induz algumas alterações na organização do titanato. Observa-se a supressão da definição e leve alargamento das reflexões associadas aos planos (201) e (110), respectivamente, o que sugere a presença de perturbações locais na ordem cristalina. Tais alterações podem estar relacionadas a redistribuições atômicas na vizinhança dos sítios Ti-O, à formação de regiões com maior desordem ou à coexistência de domínios parcialmente desordenados na superfície das lamelas (Šćepanović *et al.*, 2006). A dispersão adicional da radiação incidente, causada por nanopartículas ultrafinas de prata metálica, também contribui para a diminuição relativa da intensidade de reflexões do titanato.

Nas amostras contendo 5% e 10% em massa de Ag, surgem picos adicionais em torno de $2\theta \approx 38°$ e 44°, atribuídos aos planos (111) e (002) da prata metálica (Ag^0), em conformidade com a ficha ICSD 53761. Para a amostra com 10%p de Ag, detecta-se ainda a reflexão em $2\theta \approx 64°$, compatível com a fase Ag_3O_4. A coexistência de Ag^0 e Ag_3O_4 indica caminhos distintos de nucleação e estabilização da prata, dependentes tanto da concentração adicionada quanto das condições locais de coordenação. Essa interpretação é fortemente sustentada pelos resultados de espectroscopia Raman (Figura 30), que mostram a conservação dos modos vibracionais característicos dos titanatos em todas as amostras. A ausência de deslocamentos significativos de frequência ou do surgimento de novas bandas indica que a simetria local e a conectividade da rede Ti–O permanecem essencialmente inalteradas**.** Portanto, as modificações estruturais introduzidas concentram-se principalmente na superfície, afetando propriedades como densidade de defeitos, estados eletrônicos superficiais e sítios ativos, enquanto o empilhamento cristalino e a estrutura do bulk são preservados**.** Esse comportamento é particularmente desejável, pois permite otimizar a atividade funcional do material sem comprometer sua estabilidade estrutural.

A comparação entre as amostras com 5%p e 10%p de Ag evidencia um aumento progressivo nas intensidades das reflexões de prata metálica, coerente com a maior quantidade de Ag disponível para nucleação de domínios cristalinos detectáveis por DRX. Simultaneamente, o acréscimo de prata intensifica o alargamento e a suavização de alguns picos do titanato, revelando que nanopartículas metálicas e fases oxidativas influenciam a ordem local da estrutura lamelar.

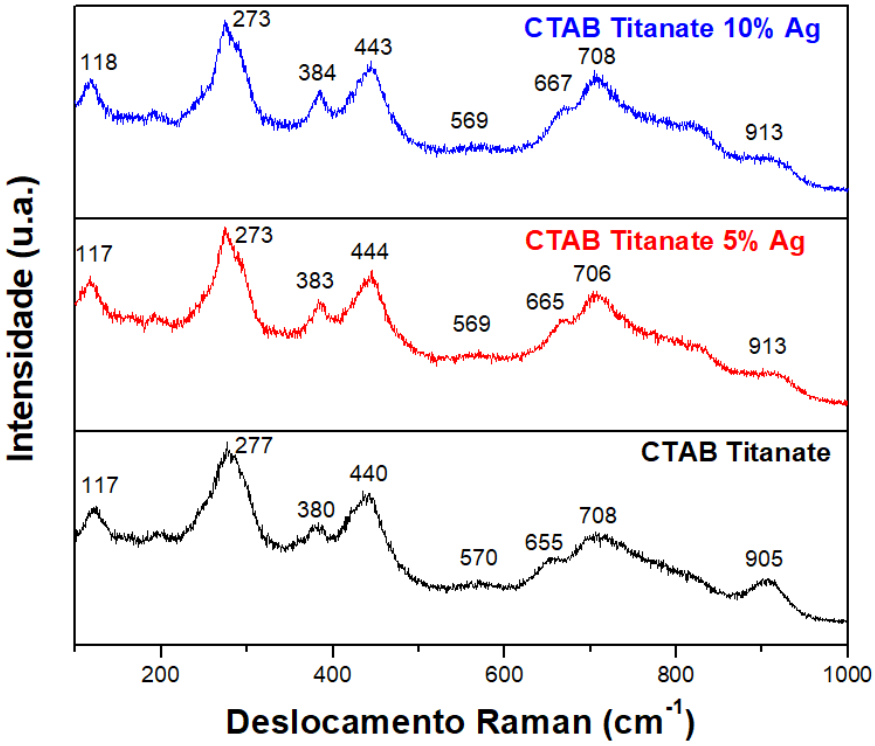
Esses resultados descrevem uma heteroestrutura em que o titanato é recoberto ou decorado por Ag^0 e Ag_3O_4, com a prata distribuída preferencialmente em superfícies, bordas e terminais das lamelas. Essa configuração altera a desordem local, modifica distâncias interatômicas e introduz centros eletronicamente ativos associados a vacâncias, distorções de octaedros TiO_6 e estados intermediários de superfície. Como consequência, surgem novos

caminhos para migração e estabilização de portadores de carga, além de barreiras internas que podem favorecer a separação eletrônica. As transformações estruturais observadas influenciam diretamente as propriedades eletrônicas e fotocatalíticas do material, reforçando o papel da engenharia superficial promovida pela prata no desempenho funcional.

5.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

É possível observar que os modos Raman tiveram um leve deslocamento, sendo bem semelhantes entre si, de acordo com a Figura 31. Como o difratograma demonstrava a presença de picos de Ag nas amostras com prata, era essencial que realizasse a espectroscopia Raman para auxiliar na identificação se os picos de Ag indicavam sua presença na estrutura interna (isto é, inserida no retículo do titanato, ocupando sítios cristalográficos ou causando distorções permanentes na rede) ou não. Com os dados da espectroscopia Raman e a semelhança entre os espectros, pode-se sugerir que a Ag identificada, na realidade, está na superfície do titanato, que poderá ser identificada nas imagens obtidas por MEV.

Figura 31 – Espectros Raman das amostras CTAB Titanate, CTAB Titanate 5% Ag e CTAB Titanate 10% Ag.



Fonte: produção do autor.

Algumas hipóteses podem justificar essas pequenas diferenças nos espectros Raman, apesar da elevada semelhança entre as amostras. Uma possibilidade é que as nanopartículas de prata metálica exibam forte interação com a luz na região visível, produzindo efeitos de espalhamento ressonante que podem amplificar ou modificar ligeiramente a intensidade relativa de alguns modos vibracionais do titanato. Outra hipótese é que uma fração superficial muito pequena da prata tenha sofrido oxidação parcial, formando espécies Ag–O pouco cristalinas (Liu *et al*., 2014). Essas espécies, mesmo que não apresentem cristalinidade suficiente para gerar picos bem definidos no DRX, podem ainda interagir eletronicamente com grupos Ti–O próximos à superfície, induzindo distorções locais que se refletem como variações discretas no Raman.

Esse cenário é consistente com o fato de o DRX detectar predominantemente picos de Ag metálica, já que possíveis óxidos ou subóxidos formados superficialmente não apresentariam ordem cristalina suficiente para serem identificados por difração. É importante salientar que as amostras com Ag possuem uma quantidade relativa baixa, assim, aliado com as imagens de MEV, é possível concluir que a Ag está, majoritariamente, na superfície dos titanatos. Posteriormente, por XPS, será possível identificar se há ou não prata oxidada na forma de Ag_3O_4.

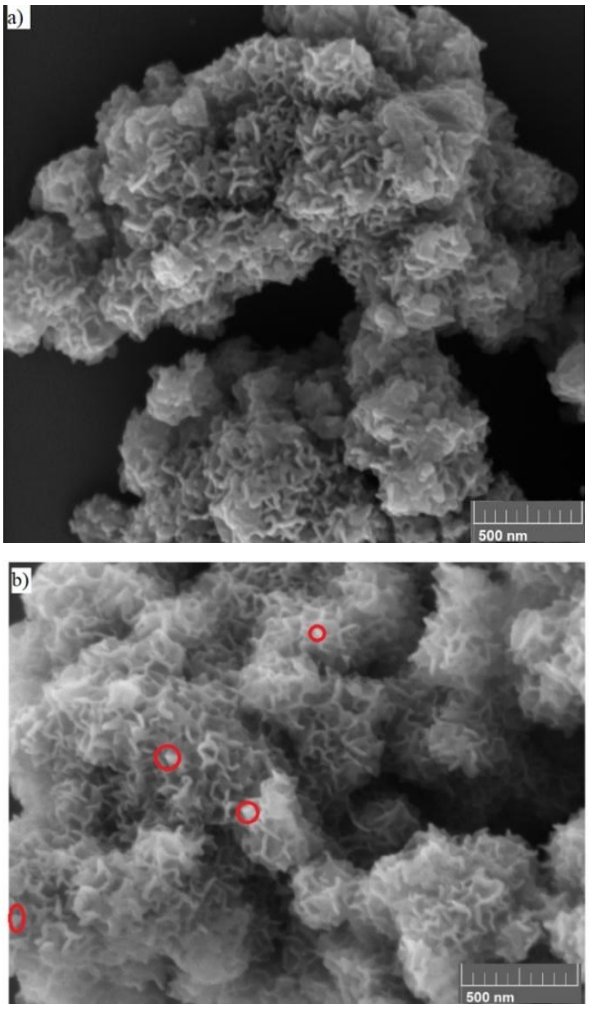
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

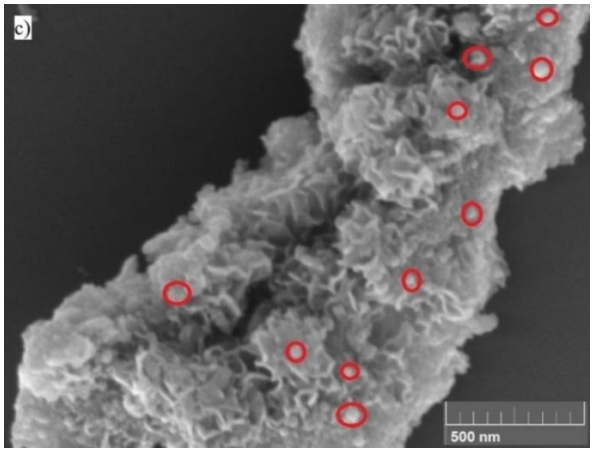
A Figura 32 mostra as micrografias obtidas por MEV correspondem às amostras de CTAB Titanate puro, com 5% e 10% de Ag em massa. De acordo com as imagens obtidas, é possível notar que o formato do nanocomposto obtido é chamado de “lettuce”, ou seja, formato de “folhas de alface”, encontrado em todas as amostras. Um destaque importante é observar algumas marcações em vermelho, no formato de círculos, evidenciando alguns pontos de prata metálica precipitada na superfície do titanato, na Figura 31b e 31c. Já o aspecto de alguns aglomerados de titanato podem ser atribuídos às forças de Van der Waals, devido o precursor ser um organometálico em solução aquosa de NaOH com CTAB.

A formação da morfologia do tipo “lettuce” (folhas de alface) está diretamente relacionada ao mecanismo de crescimento anisotrópico dos titanatos durante o processo de síntese. Em meio altamente alcalino (NaOH), ocorre a dissolução parcial do precursor organometálico, seguida da reorganização dos octaedros TiO_6 em estruturas lamelares. Essas lamelas tendem a crescer preferencialmente em duas dimensões e, devido à instabilidade superficial, enrolam-se, dobram-se ou se empilham de forma irregular, originando estruturas

semelhantes a folhas finas sobrepostas, típicas da morfologia “lettuce”. A presença do CTAB desempenha papel fundamental nesse processo. O surfactante adsorve-se seletivamente em determinadas faces cristalográficas, modulando a taxa de crescimento e favorecendo a formação de nanosfolhas ultrafinas, ao mesmo tempo em que limita o crescimento excessivo em espessura. Esse efeito direciona a auto-organização das lamelas em arquiteturas hierárquicas tridimensionais, mantendo a morfologia semelhante em todas as amostras.

Figura 32 – Micrografias obtidas por meio de MEV das amostras a) CTAB Titanate b) CTAB Titanate 5% Ag e c) CTAB Titanate 10% Ag para comparar a presença de Ag superficial.

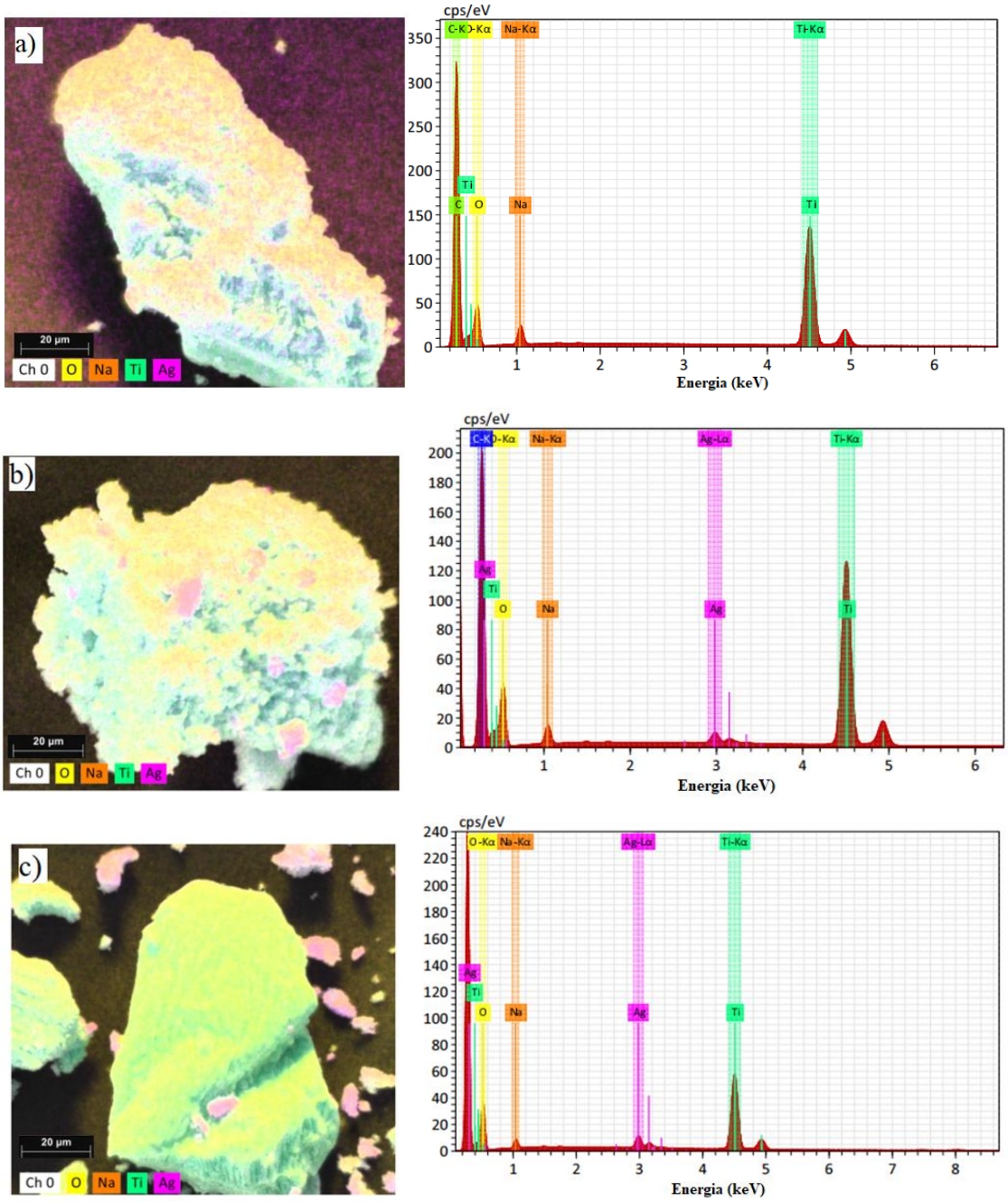




Fonte: produção do autor.

Os aglomerados de titanato observados podem ser atribuídos às forças de van der Waals, intensificadas pela elevada área superficial das nanosfolhas e pela natureza do precursor organometálico, que favorece rápida nucleação em solução aquosa alcalina. Já os pontos destacados em vermelho (Figuras 321b e 32c) correspondem à precipitação de prata metálica (Ag^0) na superfície do titanato. Esses núcleos metálicos se formam preferencialmente em sítios superficiais energeticamente favoráveis, como defeitos, bordas das lamelas e regiões ricas em hidroxilas, onde a redução de Ag^+ é facilitada, resultando na deposição de nanopartículas de prata bem ancoradas na matriz de titanato. Para identificar a proporção atômica de prata nos pontos analisados realizou-se EDS (Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, conforme a Figura 33. Além dos espectros pontuais, o equipamento gerou mapas químicos (*EDS mapping*) que mostram a distribuição espacial dos elementos na região analisada. Esses mapas permitem observar a correspondência entre os sinais atribuídos à prata e regiões específicas da superfície, evidenciando que a Ag está presente de forma localizada e distribuída ao longo das lamelas. O mapeamento simultâneo de Ti, O, Na e Ag refletem efetivamente sua presença na microestrutura.

Figura 33 – EDS das amostras a) CTAB Titanate b) CTAB Titanate 5%p de Ag c) CTAB Titanate 10%p de Ag. Escala de 20µm.



Fonte: produção por CTI (Centro de Tecnologia da Informação Renato Arche) - Campinas.

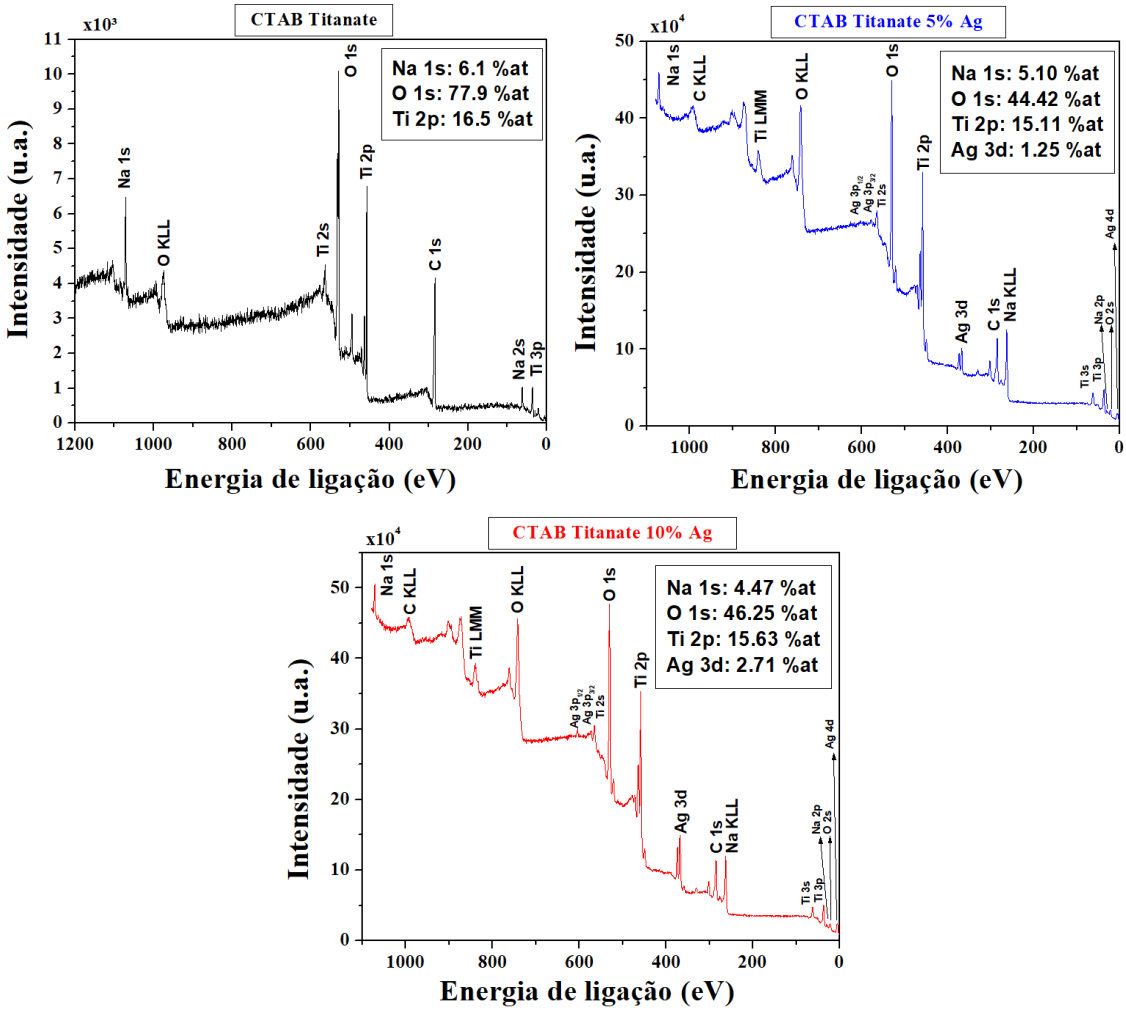
De acordo com as micrografias, é possível confirmar a presença de nanopartículas de Ag (tanto metálica quanto oxidada) na superfície do titanato. Um detalhe interessante, é a presença de nanopartículas de Ag aglomeradas discretamente na superfície da amostra com 5% em massa de Ag. E na amostra com 10% em massa de Ag há uma quantidade de partículas aglomeradas de Ag aparentemente “soltas” e separadas da superfície do titanato, o que pode sugerir que há uma “saturação” de Ag na superfície. Ao atingir essa saturação, o excesso de Ag

tende a nuclear como partículas livres. Com relação as amostras com Ag, a amostra nomeada como CTAB Titanate 5%p de Ag possui uma composição de 5,27% de em massa Ag. Enquanto a amostra nomeada como CTAB Titanate 10% Ag apresentou uma composição de 8,84% em massa de Ag.

5.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons na região de Raios-x (XPS)

O XPS foi empregado para investigar os estados químicos dos elementos presentes nas amostras e, em especial, determinar o estado de oxidação da prata (Ag) e sua distribuição superficial. Os espectros *survey* para as amostras CTAB Titanate, CTAB Titanate 5% Ag e CTAB Titanate 10% Ag são apresentadas na Figura 34 (a-c). Os níveis eletrônicos examinados incluem C 1s (utilizado como referência para calibração), O 1s, Ti 2p, Na 1s e Ag $3d_{5/2}$.

Figura 34 – Espectro Survey do XPS das amostras a) CTAB Titanate sem Ag e com b) 5% em massa de Ag e c) 10% em massa de Ag.



Fonte: produção do laboratório LEFE (Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons – UNESP Araraquara) e PUC – Rio - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nos espectros *survey*, o pico O 1s apresenta componentes em energias de ligação próximas de 530,2 eV e 531-532 eV, atribuídas, respectivamente, às ligações Ti–O típicas dos octaedros TiO_6 e a espécies superficiais como hidroxilas (–OH). Para as amostras contendo prata, o mesmo intervalo de energia também é compatível com a presença de espécies Ag–O, indicando a formação de Ag_3O_4 na superfície. O sinal Na 1s aparece em ~1071,9 eV nas três amostras, evidenciando que a fase do titanato de sódio ($Na_2Ti_{12}O_{25}$) permanece estável após a modificação com Ag. Os espectros Ti 2p exibem picos em 458,3 eV (Ti $2p_{3/2}$) e 464,0 eV (Ti $2p_{1/2}$), característicos de Ti^{4+} em coordenação octaédrica. Não foram observados "ombros" ou picos adicionais em baixas energias (456,8–457,5 eV), indicando a ausência de Ti^{3+} e confirmando que os octaedros TiO_6 da rede cristalina permanecem inalterados.

Para as amostras modificadas com Ag, os espectros revelam sinais distintos de Ag $3d_{5/2}$ próximos de 367,5 eV e 368,1 eV, correspondentes, respectivamente, às espécies Ag_3O_4 e Ag metálica (Ag^0). A coexistência dessas duas componentes demonstra que a prata está presente na superfície em estado misto de oxidação. A proporção entre Ag^0 e Ag_3O_4 aumenta com o teor de prata adicionado, como refletido nos valores atômicos obtidos: 1,25% de Ag para a amostra com 5% em massa e 2,71% para a amostra com 10% em massa de Ag. A presença simultânea de Ag^0 e Ag-O tem implicações importantes para o comportamento fotocatalítico (discutido a seguir). Enquanto Ag metálica pode atuar como centro de coleta e transferência de elétrons, favorecendo a separação de cargas, as espécies oxidativas (Ag^+/Ag^{3+}) podem funcionar como reservatórios eletrônicos, modulando a dinâmica de captura e recombinação. A coexistência de múltiplos estados de oxidação pode gerar estados eletrônicos intermediários dentro da banda proibida, contribuindo para processos de transferência de carga assistidos por superfície. Os resultados de XPS demonstram, portanto, que a adição de prata não altera a estrutura cristalina fundamental dos titanatos, mas promove a formação de nanopartículas metálicas e óxidos de prata na superfície. Essa distribuição superficial é consistente com as observações de DRX e Raman, que indicam que a modificação estrutural causada pela prata é predominantemente superficial, sem perturbar o arranjo cristalino de longo alcance (Tabela 3).

Tabela 3 – Porcentagem atômica de cada elemento na heteroestrutura formada com e sem Ag.

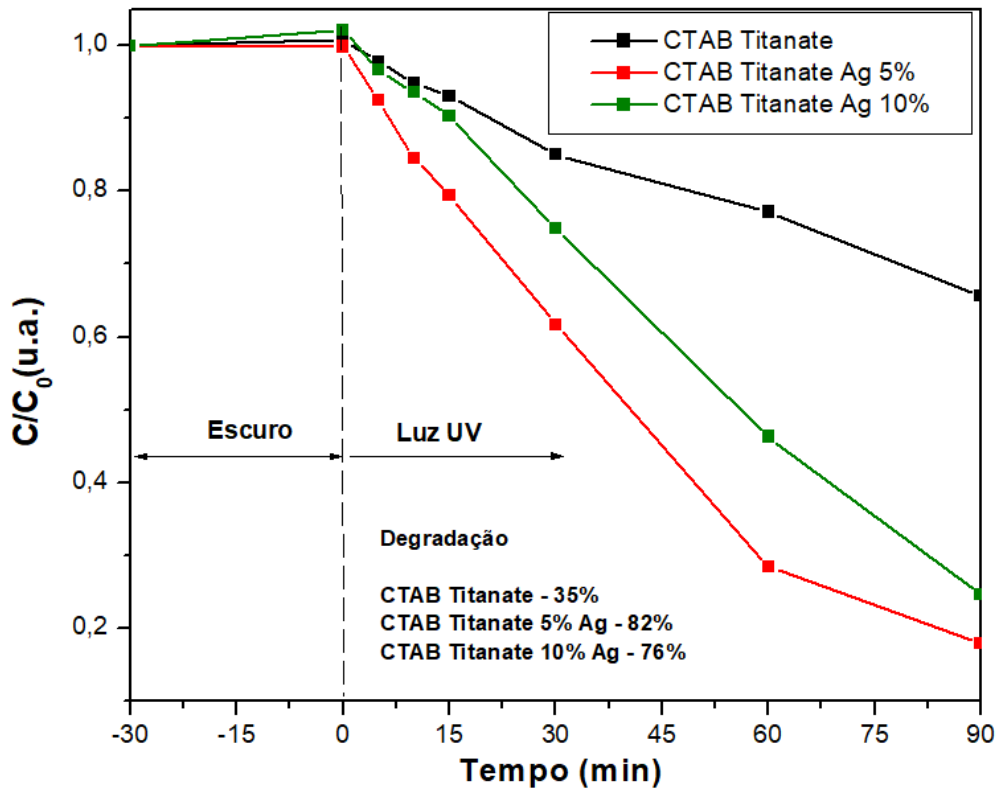
Amostra	**[% atômica]**			
	O 1s	**Na 1s**	**Ti 2p**	**Ag 3d**
CTAB Titanate	77,9	6,1	16,5	-
CTAB Titanate 5% Ag	44,42	5,1	15,11	1,25
CTAB Titanate 10% Ag	46,25	4,47	15,63	2,71

Fonte: produção do laboratório LEFE (Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons – UNESP Araraquara).

5.2.5 Fotocatálise

A atividade fotocatalítica das amostras sem prata e das modificadas com prata (Ag) foi avaliada empregando a rodamina B (RhB) como corante padrão, sendo os resultados apresentados na Figura 35.

Figura 35 – Curvas de fotocatálise das amostras de CTAB sem Ag e com 5% e 10% em massa de Ag.

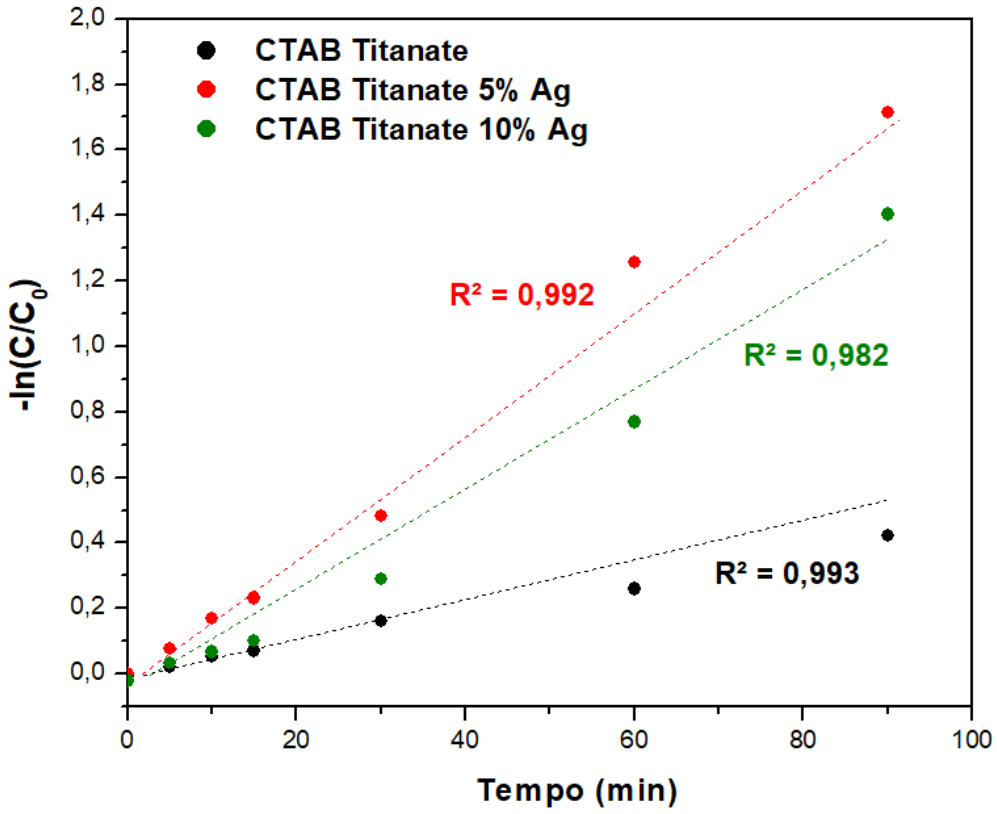


Fonte: produção do autor.

As amostras contendo Ag exibiram desempenho fotocatalítico superior à amostra sem prata, com fotodegradações significativamente maiores sob irradiação UV-vis. A amostra com 5% em massa de Ag apresentou a maior eficiência, com descoloração de 82% após o período total de irradiação, enquanto a amostra com 10% em massa de Ag atingiu 76%. Apesar da diferença relativamente pequena, esses valores sugerem que o sistema com 5%p de Ag possui distribuição mais eficiente de sítios ativos e menor taxa de recombinação de pares elétron-buraco, o que favorece a fotodegradação (Figura 36).

As curvas cinéticas, apresentadas na Figura 38, foram ajustadas ao modelo de pseudo-primeira ordem, baseado na forma simplificada da equação de Langmuir–Hinshelwood, como já adotado e mencionado na seção 5.1.8. (Equação 7) (Tabela 4).

Figura 36 – Curvas da cinética de degradação para cada fotocatalisador e valores de R^2 do ajuste linear adotado.



Fonte: produção do autor.

Tabela 4 – Valores da constante k e do tempo de meia-vida de cada amostra sintetizada.

Amostra	Descoloração (%)	k (min^{-1})	Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min)
CTAB Titanate	35	0,0046	150,6
CTAB Titanate 5%p de Ag	82	0,0198	35
CTAB Titanate 10%p de Ag	76	0,0157	44,2

Fonte: produção do autor.

A amostra contendo 5%p de Ag exibiu o maior valor da constante cinética k (k = 0,0198), o que está diretamente associado à sua maior eficiência fotocatalítica. Esse comportamento indica que uma quantidade moderada de prata favorece processos fundamentais para a atividade fotocatalítica, especialmente a separação eficiente dos portadores de carga. Assim, as nanopartículas de Ag atuam como centros preferenciais de acomodação eletrônica, capturando elétrons fotoexcitados provenientes da matriz de titanato e reduzindo a recombinação do par elétron-buraco (Zhang *et al*., 2015; Ma *et al*., 2017; Pinatti *et al*., 2020). A diminuição na taxa de recombinação aumenta o tempo de vida dos portadores de carga

(conceito microscópico), ampliando a probabilidade de formação de espécies reativas de oxigênio (ROS), essenciais para a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos. Além disso, teores reduzidos de prata permitem um uso mais eficiente da luz incidente, uma vez que pequenas quantidades de Ag aprimoram a dinâmica eletrônica sem gerar sombreamento óptico significativo do semicondutor. Esse equilíbrio otimizado favorece a interação da radiação com a superfície ativa do material, aumentando a taxa global do processo. A constante cinética k está diretamente relacionada ao tempo de meia-vida da reação ($t_{1//2}$), que representa o tempo necessário para que a concentração do corante seja reduzida à metade. Esse parâmetro foi calculado a partir da relação tradicional para sistemas de pseudo-primeira ordem:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (9)$$

Assim, maiores valores de k implicam menores valores de $t_{1/2}$, refletindo uma degradação mais rápida do contaminante. Para a amostra com 5% em massa de Ag, o maior valor de k resultou no menor tempo de meia-vida ($t_{1/2}$ = 35 min), reforçando sua maior eficiência catalítica. Em contrapartida, a amostra contendo 10% em massa de Ag apresentou menor constante cinética e eficiência fotocatalítica ligeiramente reduzida. O excesso de prata pode gerar efeitos adversos, como sombreamento óptico, que reduz a fração de luz absorvida pelo semicondutor, além da formação de regiões onde elétrons ficam aprisionados de maneira não produtiva, prejudicando o transporte e a separação de cargas. Esses efeitos combinados diminuem a eficiência global do processo fotocatalítico, mesmo com maior quantidade de prata, na forma metálica (Ag^0) e de óxido (Ag_3O_4), disponível na superfície. Portanto, há uma concentração ótima de prata, na qual os processos de separação de cargas são maximizados, enquanto a formação de centros recombinantes passa a limitar a eficiência em concentrações mais elevadas.

5.2.6 Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR)

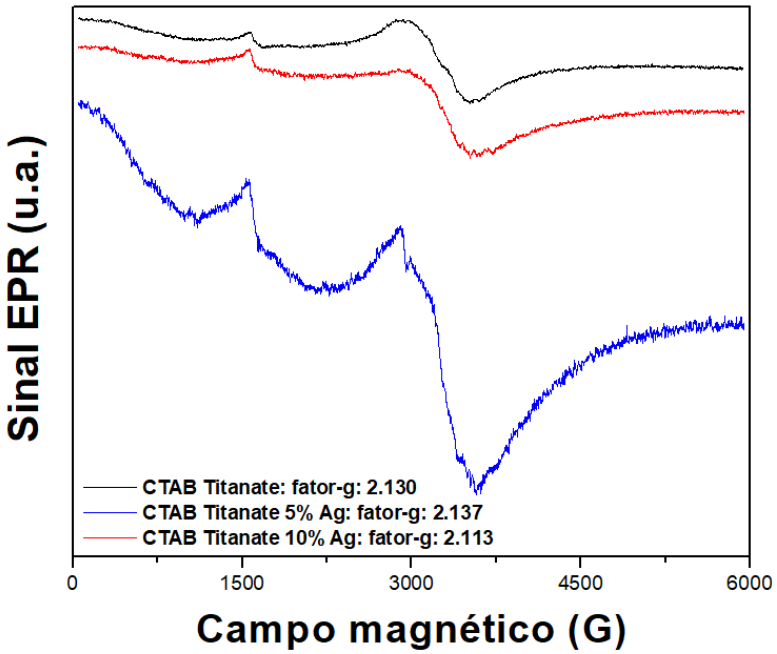
O EPR foi empregado para investigar a presença e a distribuição de defeitos estruturais nas amostras, especialmente aqueles associados a sítios ativos superficiais (Figura 36). A técnica é particularmente sensível à detecção de espécies contendo elétrons desemparelhados, como vacâncias de oxigênio, centros Ti^{3+} ou espécies adsorvidas paramagnéticas, que atuam como centros ativos na fotocatálise. Embora o EPR não permita identificar com precisão a natureza específica do defeito (por exemplo, distinguir entre diferentes tipos de vacância), ele

fornece uma medida confiável da densidade de centros paramagnéticos, permitindo inferir o grau de defeitos superficiais presentes em cada amostra. A intensidade do sinal EPR está diretamente relacionada ao número de elétrons desemparelhados: sinais mais intensos indicam maior concentração de defeitos paramagnéticos e, portanto, maior densidade de sítios ativos capazes de participar de processos de captura de cargas e formação de espécies reativas de oxigênio (ROS). O fator g foi calculado segundo a Equação 10:

$$g = \frac{h.v}{\mu_B.B} \tag{10}$$

Em que h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação de micro-ondas, μB é o magneton de Bohr e B é o campo magnético ressonante. O valor de g fornece informações sobre o tipo de centro paramagnético e sobre o ambiente eletrônico desses defeitos. A Figura 37 apresenta o espectro da amostra CTAB Titanate (usado como referência) comparado às amostras contendo 5% e 10% em massa de Ag.

Figura 37 – Espectro EPR comparativo entre as amostras e os valores respectivos do fator g.



Fonte: Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP) - Argentina.

A amostra sem prata (CTAB Titanate) exibe um valor de g ligeiramente superior a 2, característico de vacâncias de oxigênio e outros centros paramagnéticos intrínsecos. Para a

amostra contendo 5% em massa de Ag, observa-se um aumento discreto do g (g = 2,137), indicando intensificação da quantidade de centros paramagnéticos ativos. Esse efeito sugere que a incorporação moderada de prata (no caso, 5%p) aumenta a densidade de defeitos superficiais, possivelmente devido à distorção local no entorno dos octaedros TiO_6 ou à geração de vacâncias adicionais associadas ao equilíbrio de carga.

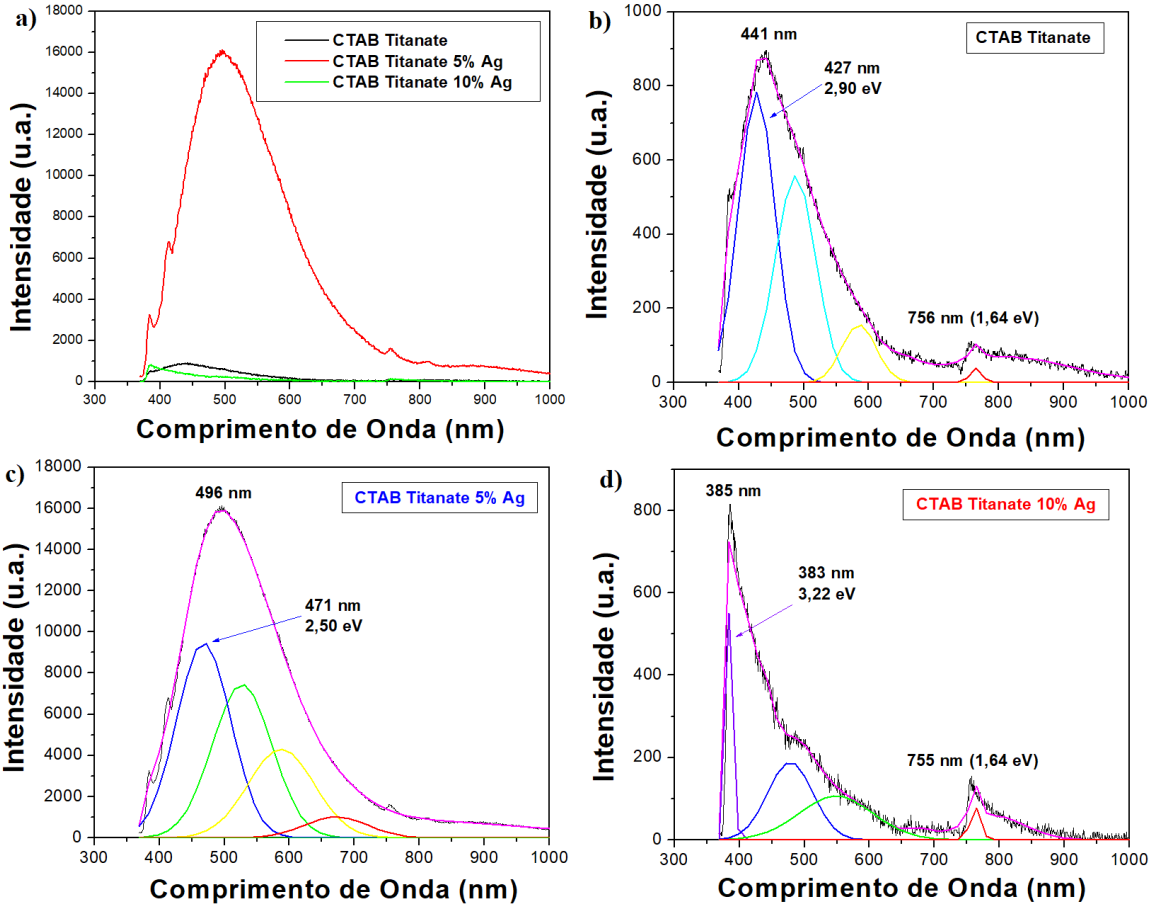
Já a amostra contendo 10% em massa de Ag apresenta um decréscimo do fator g (g = 2,113), sugerindo diminuição da densidade de defeitos paramagnéticos. Esse comportamento pode estar relacionado à saturação da superfície com prata e à formação de espécies diamagnéticas, como Ag_3O_4, identificadas por XPS. A presença excessiva de Ag pode neutralizar ou "passivar" defeitos ativos (Henderson, 2011), diminuir a quantidade de elétrons desemparelhados e promover rotas adicionais de recombinação eletrônica.

Esses resultados estão em plena concordância com a atividade fotocatalítica observada: a amostra com 5% em massa de Ag apresentou o melhor desempenho, consistindo na maior constante cinética k, menor tempo de meia-vida e maior eficiência global. A maior densidade de defeitos superficiais favorece a separação de cargas, reduz a recombinação elétron-buraco e intensifica a geração de ROS. Já o desempenho inferior da amostra com 10% em massa de Ag pode ser atribuído à redução de defeitos ativos, ao aprisionamento não produtivo de elétrons e à formação de fases oxidativas menos cataliticamente eficientes. Assim, os resultados de EPR demonstram de forma inequívoca que existe uma concentração otimizada, dentro do intervalo estudado, de 5% em massa de Ag, na qual a geração de defeitos superficiais e a modulação eletrônica são maximizadas, enquanto teores maiores levam à passivação de defeitos e à diminuição da eficiência fotocatalítica.

5.2.7 Fotoluminescência (FL)

A FL foi empregada para investigar a dinâmica de recombinação dos portadores de carga e a presença de estados eletrônicos de defeitos associados à superfície das amostras CTAB Titanate puro e modificados com 5% e 10% em massa de Ag, cujos espectros foram apresentados, respectivamente, na Figura 38.

Figura 38 – Espectros de PL: a) comparativo entre as amostras; e a deconvolução das amostras b) CTAB Titanate, c) CTAB Titanate 5% Ag e d) CTAB Titanate 10% Ag.



Fonte: Departamento de Física da UFSCAR (Universidade Federal de São Carlos) – São Carlos-SP.

A comparação direta entre as três amostras (Figura 38a) revela uma diferença marcante na intensidade de emissão, com a amostra contendo 5% de Ag exibindo um sinal de fotoluminescência mais intenso do que as demais. Esse aumento abrupto sugere que a incorporação moderada de prata gera modificações significativas nos estados eletrônicos da superfície, especialmente na criação de níveis intermediários dentro da banda proibida capazes de participar de processos radiativos.

Para compreender a origem dessa emissão, a deconvolução dos espectros foi realizada para cada amostra individual (Figuras 38b-d). No espectro da amostra sem prata (Figura 38b), observa-se que o pico predominante ocorre em 427 nm (2,90 eV), energia compatível com transições radiativas envolvendo defeitos superficiais do tipo vacâncias de oxigênio e centros relacionados à superfície. Essa interpretação está de acordo com os resultados apresentados anteriormente de XPS, em que confirmam a ausência de Ti^{3+} na rede, indicando que os defeitos

ativos presentes estão majoritariamente localizados na superfície, e não no interior da rede cristalina.

Na amostra contendo 5%p de Ag (Figura 38c), o pico de maior intensidade ocorre em 471 nm (2,50 eV), acompanhado de um aumento geral significativo na intensidade total da fotoluminescência. O deslocamento para menores energias e o aumento da intensidade são indicativos de estados eletrônicos associados à interação entre nanopartículas de prata e a superfície do titanato. Esses estados podem se originar tanto de distorções locais induzidas pela presença de Ag quanto de vacâncias de oxigênio superficiais cuja densidade é aumentada pela incorporação de prata, conforme sugerido pelos resultados de EPR. A presença simultânea de Ag^0 e Ag-O observada no XPS reforça essa interpretação, pois a coexistência dessas espécies cria uma diversidade de níveis eletrônicos intermediários. Esses níveis podem atuar como armadilhas rasas e profundas, permitindo transições radiativas com energias mais baixas e intensidades maiores. Ao mesmo tempo, esse aumento de defeitos superficiais está diretamente correlacionado com o excelente desempenho fotocatalítico da amostra, que apresentou a maior constante cinética k e o menor tempo de meia-vida $t_{1/2}$ (Maarisetty; Baral, 2020).

A elevada intensidade de FL, nesse caso, não indica aumento de recombinação direta, mas sim uma assinatura da maior concentração de centros eletronicamente ativos, que participam tanto de processos radiativos quanto dos caminhos de transferência de carga envolvidos na fotocatálise. A amostra com 10%p de Ag (Figura 38d) apresentou um comportamento distinto: o pico predominante ocorre em 383 nm (3,22 eV), um deslocamento para maiores energias acompanhado de uma redução da intensidade quando comparada à amostra com 5%p de Ag. Esse comportamento pode ser associado à saturação de prata na superfície, processo corroborado tanto pela análise de XPS quanto pela redução do fator g observado no EPR. O excesso de Ag tende a promover a formação de óxidos como Ag_3O_4, de natureza diamagnética, o que implica uma diminuição de sítios paramagnéticos e, portanto, de defeitos superficiais capazes de sustentar transições radiativas intensas.

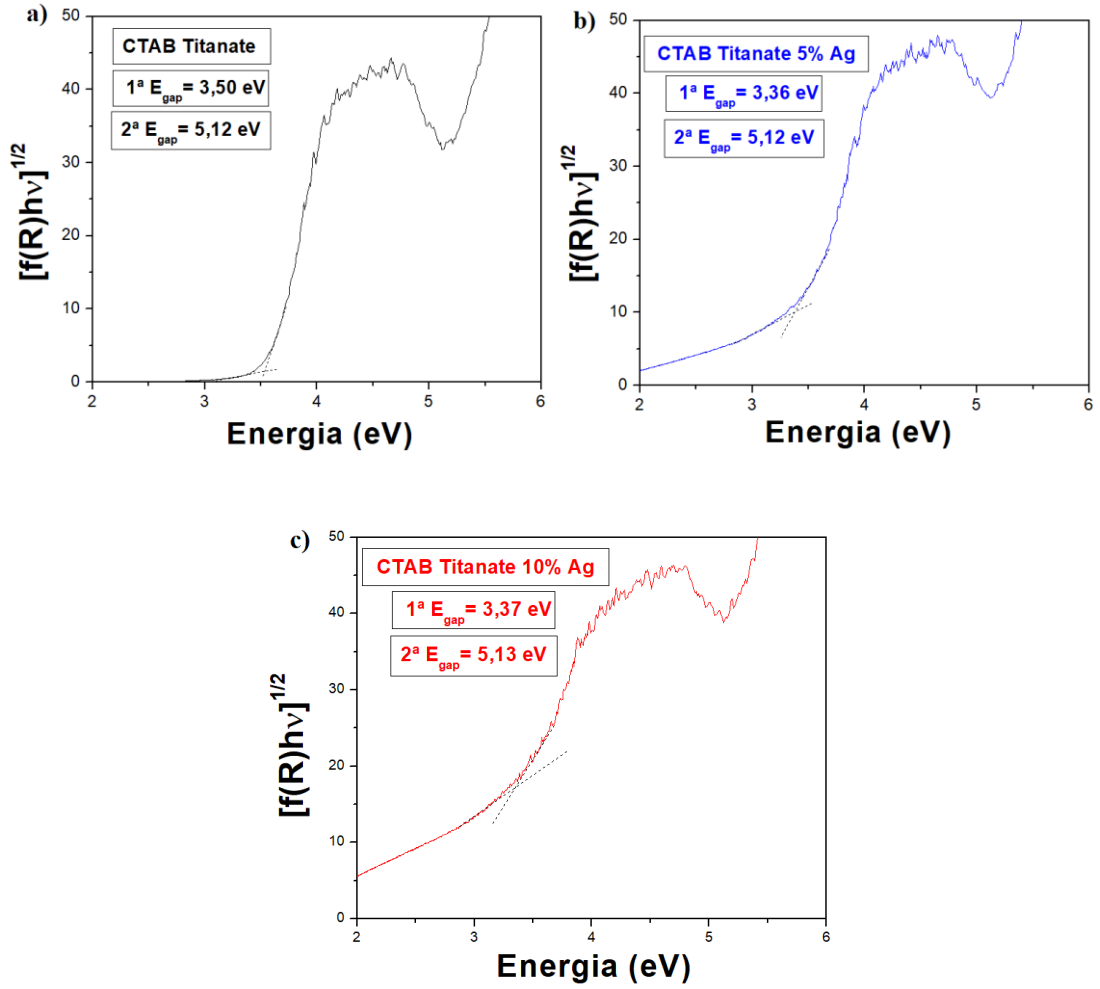
Além disso, a presença excessiva de prata pode atuar como centro não radiativo, promovendo rotas de recombinação que competem com a emissão fotoluminescente (Herrmann, 1999). A elevação da energia do pico dominante sugere que, nessa condição, prevalecem transições envolvendo estados mais rasos e menos numerosos, coerente com a menor densidade de defeitos ativos. Esse conjunto de fatores explica simultaneamente a intensidade reduzida da fotoluminescência e o desempenho fotocatalítico inferior da amostra com 10%p de Ag.

No contexto geral, os resultados de fotoluminescência se articulam de maneira direta com as análises de XPS, EPR e fotocatálise. A ausência de Ti^{3+} nos espectros de XPS limita a origem das emissões observadas a defeitos puramente superficiais, como vacâncias de oxigênio e espécies adsorvidas. O EPR confirmou que a amostra com 5% em massa de Ag possui maior concentração de sítios paramagnéticos ativos, ao passo que a de 10% em massa de Ag apresenta uma redução desses centros. Essas constatações sustentam a interpretação da fotoluminescência: a amostra com 5%p de Ag apresenta o maior número de estados eletrônicos defectivos favoráveis tanto à emissão quanto à captura e transferência de elétrons, favorecendo a separação de cargas e resultando na melhor atividade fotocatalítica. Por outro lado, a menor densidade de defeitos ativos e a maior presença de Ag_3O_4 na amostra com 10% em massa de Ag explicam simultaneamente sua menor emissão e sua menor constante cinética.

5.2.8 Propriedades ópticas (UV-Vis DRS)

A análise da energia de *band gap* (Figura 39) das amostras CTAB Titanate modificadas com diferentes concentrações de prata (5% e 10% em massa) fornece informações relevantes sobre a influência da prata na estrutura eletrônica e no desempenho fotocatalítico do material.

Figura 39 – Espectros UV-Vis e seus respectivos valores de energia de *band gap* das amostras a) CTAB Titanate, b) CTAB Titanate 5% Ag e c) CTAB Titanate 10% Ag.



Fonte: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) Mar del Plata – Argentina.

Com base no método de Kubelka–Munk aplicado aos espectros UV–Vis, observou-se que a primeira transição eletrônica apresentou uma redução na energia de *band gap* com o aumento da concentração de prata de 0% para 5%p, estabilizando-se na amostra com 10%p de Ag. Especificamente, os valores obtidos foram 3,50 eV para a amostra sem prata, 3,36 eV para a amostra contendo 5%p de Ag e 3,37 eV para a amostra com 10%p de Ag. A segunda transição eletrônica, situada entre 5,12 e 5,13 eV, permaneceu praticamente inalterada para todas as amostras.

A diminuição observada na energia de *band gap* da primeira transição eletrônica é atribuída à introdução de estados eletrônicos intermediários dentro da banda proibida, resultantes da incorporação de prata e da formação de defeitos superficiais. A presença de prata metálica e do óxido misto de prata (Ag_3O_4), confirmado pelos resultados de DRX e XPS, sugere que tais estados intermediários facilitam a excitação de elétrons da banda de valência para a

banda de condução, reduzindo a energia necessária para essa transição, o que se reflete nos valores menores de band gap nas amostras modificadas.

O efeito plasmônico da prata metálica deve ser considerado. A prata metálica apresenta ressonância plasmônica localizada na região do visível, favorecendo a excitação de elétrons e o transporte de carga para a superfície do catalisador (Linic *et al.*, 2011). Por outro lado, Ag_3O_4 pode atuar como um semicondutor auxiliar, contribuindo para processos de transferência eletrônica e ajustando ainda mais a estrutura de bandas. Esses efeitos são mais pronunciados na amostra contendo 5% em massa de prata, na qual a interação entre prata metálica, defeitos superficiais e a matriz de titanato parece otimizar a separação de cargas e a eficiência do material.

Na amostra com 10% em massa de prata, o leve aumento do *band gap* para 3,37 eV indica uma saturação dos efeitos benéficos associados à incorporação de prata. Nesse caso, a prata metálica tende a aglomerar-se, reduzindo a área específica de superfície e aumentando a probabilidade de recombinação eletrônica. Paralelamente, a maior proporção da fase Ag_3O_4 deixa de atuar de forma contributiva para a modulação da banda e passa a introduzir níveis eletrônicos desordenados no interior do *band gap*. Esses estados, quando presentes em excesso, funcionam preferencialmente como centros de recombinação não radiativa, o que compromete tanto a separação quanto a mobilidade das cargas fotogeradas, comportamento coerente com a diminuição observada da atividade fotocatalítica. A estabilidade da segunda transição eletrônica, situada entre 5,12 e 5,13 eV, sugere que essa transição é inerente à estrutura eletrônica do titanato de sódio e hidrogênio, permanecendo praticamente insensível aos estados superficiais induzidos pela prata ou às modificações estruturais decorrentes da dopagem.

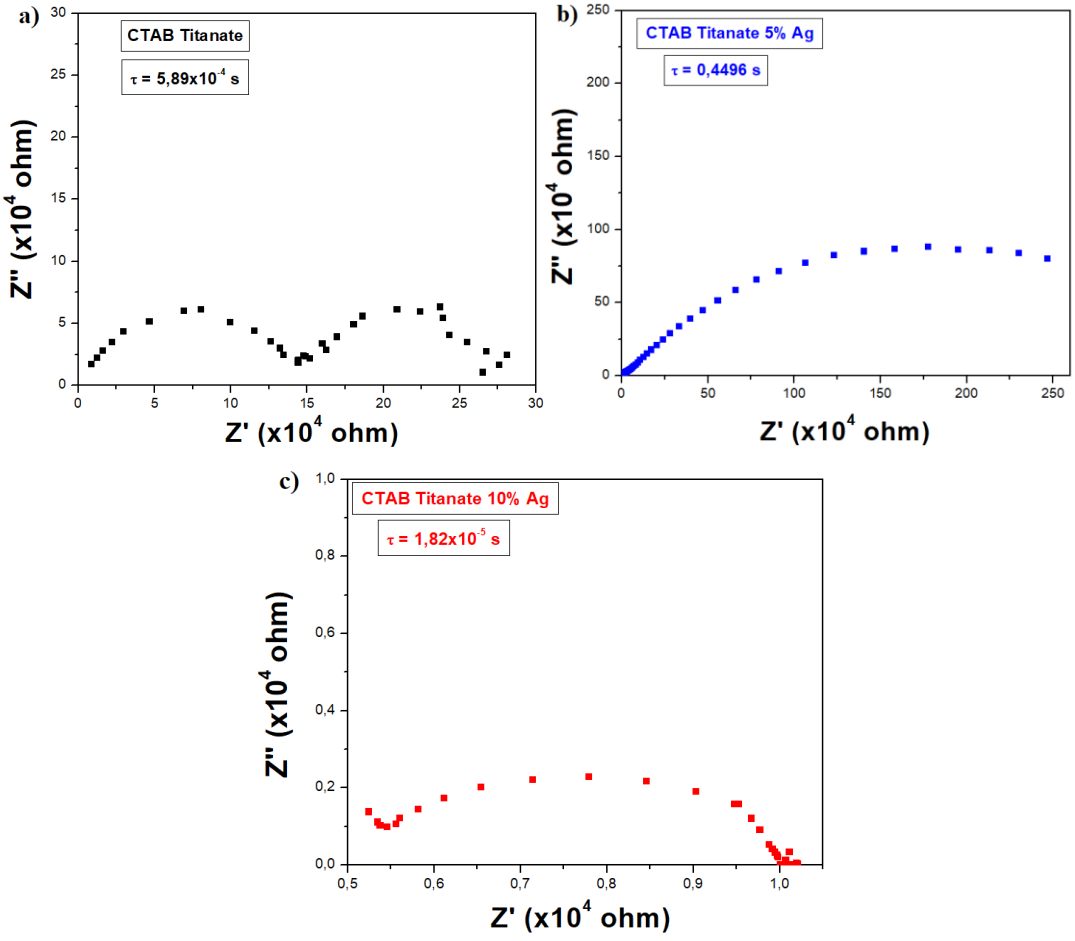
5.2.9 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Essa técnica foi empregada para investigar o transporte de cargas e os processos resistivos e capacitivos associados às pastilhas das amostras CTAB Titanate puro, 5% e 10% em massa de prata. As curvas de Nyquist obtidas (Figura 40) fornecem informações essenciais sobre os mecanismos de condução elétrica e sobre a separação e recombinação de portadores de carga (Davis; Lunsford, 1987; Daneshvar; Salari; Khataee, 2004), permitindo correlacionar o comportamento eletrônico dessas amostras com os resultados de fotocatálise, fotoluminescência e EPR.

Para a amostra CTAB Titanate, a curva de Nyquist (Figura 40a) apresentou dois semicírculos bem definidos, indicando dois processos de relaxação distintos. O primeiro

semicírculo, com Z' variando de 0 a 1,45x10^5 Ω e Z'' atingindo aproximadamente 6,2x10^4 Ω, é atribuído ao transporte eletrônico no volume (*bulk*) do material, refletindo barreiras internas associadas à mobilidade de carga. O segundo semicírculo, estendendo-se de 1,45x10^5 a 2,8x10^5 Ω em Z' e apresentando Z'' máximo em torno de 6,5x10^4 Ω, está relacionado à região de contorno de grão, onde resistências interfaciais e capacitações associadas a defeitos se tornam predominantes. A presença de dois momentos de relaxação distintos indica a coexistência de múltiplas barreiras de condução, o que é característico de materiais com baixa mobilidade de carga e elevada densidade de armadilhas superficiais. Nessa configuração, os portadores tendem a se acumular em interfaces, dificultando a migração para sítios ativos e favorecendo recombinação eletrônica, comportamento coerente com a baixa atividade fotocatalítica observada para essa amostra. A ausência de Ag metálica, confirmada por XPS, também se traduz na ausência de centros eficientes de captura eletrônica que poderiam prolongar o tempo de separação dos portadores.

Figura 40 – Curvas de Nyquist e tempo de vida de portadores de carga para amostra a) CTAB Titanate; b) CTAB Titanate 5% e c) CTAB Titanate 10% Ag.



Fonte: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) Mar del Plata – Argentina.

A amostra contendo 5%p de Ag (Figura 40b) apresentou um comportamento marcadamente distinto. Sua curva de Nyquist exibe apenas um semicírculo incompleto no intervalo de frequências analisado, com Z' alcançando até $2{,}5x10^6\ \Omega$ e Z" atingindo $8{,}8x10^5\ \Omega$, seguido de uma leve queda para $\sim 8x10^5\ \Omega$. A presença de um único arco semicircular, correspondente a aproximadamente um quarto de círculo, sugere que o processo dominante é governado por um único mecanismo de relaxação, provavelmente associado à interface superfície/material. A ausência de múltiplos semicírculos indica redução significativa das barreiras internas de transporte e maior uniformidade eletrônica, favorecida pela dispersão homogênea da prata metálica na superfície. Nessa condição, a prata atua como centro de captura eletrônica eficiente, reduzindo a recombinação dos pares elétron-buraco e aumentando a separação espacial das cargas, o que contribui diretamente para a maior eficiência fotocatalítica observada. Essa modificação estrutural também pode induzir a formação de estados eletrônicos intermediários dentro da banda proibida, os quais auxiliam na transferência de elétrons, minimizando trajetórias de recombinação indesejadas. O comportamento uniforme e a menor resistência interfacial observados nessa amostra são compatíveis com a maior atividade fotocatalítica e com a elevada densidade de defeitos superficiais detectada por EPR.

Por outro lado, a amostra contendo 10% em massa de Ag (Figura 40c) apresentou um perfil eletroquímico distinto, caracterizado por um semicírculo pequeno e achatado, em que Z' varia entre 5200 e 10.000 Ω enquanto Z" inicia em 1400 Ω, diminui para ~1000 Ω, volta a crescer até ~2300 Ω e então decai novamente. Esse comportamento irregular sugere processos de superfície dominantes, porém acompanhados de forte heterogeneidade eletrônica. A forma achatada do semicírculo indica possíveis aglomerados metálicos de prata na superfície, os quais funcionam como centros de recombinação não radiativa ao invés de facilitadores de transporte eletrônico. A saturação de prata nesse nível de dopagem impede o aproveitamento eficiente dos elétrons fotogerados, levando à formação de rotas de recombinação acelerada e impedindo que os portadores permaneçam disponíveis para reações fotocatalíticas. Embora a resistência total aparente seja menor, a diminuição da vida útil dos portadores e a tendência à recombinação explicam a eficiência fotocatalítica inferior da amostra, coerente com os resultados de FL e EPR.

Para uma análise mais completa do comportamento de transporte de cargas, o tempo de vida dos portadores (τ) foi determinado a partir das curvas EIS, permitindo quantificar por quanto tempo elétrons e lacunas permanecem separados antes de recombinar. O tempo de vida é calculado pela Equação 11 (Dupasquier; Mills, 1995; Saarinen; Hautojarvi; Corbel, 1998; Liu *et al*., 2009; Čížek *et al*., 2010; Espinosa *et al*., 2021; Lacerda *et al*., 2022; Assis *et al*., 2023).

$$\tau = \frac{1}{2\pi . f_{máx}} \quad (11)$$

Onde $f_{máx}$ corresponde à frequência na qual o componente imaginário da impedância (Z") atinge seu valor máximo. Maiores valores de τ indicam separação de cargas mais prolongada, menor taxa de recombinação e maior disponibilidade de portadores para participar de reações superficiais, usualmente associadas a maior densidade de defeitos ativos.

Os resultados obtidos demonstram correlação direta entre o teor de prata e as dinâmicas de recombinação e transporte eletrônico. A amostra sem prata apresentou o menor tempo de vida, $\tau = 5{,}89 \times 10^{-4}$ s, refletindo recombinação rápida e baixa densidade de defeitos paramagnéticos, em concordância com o fraco sinal de EPR. A limitação simultânea em mobilidade de carga e densidade de defeitos explica sua baixa fotodegradação. A amostra contendo 5%p de Ag exibiu o maior tempo de vida entre todas, τ = 0,4496 s, indicando separação de cargas prolongada e recombinação significativamente reduzida. Esse valor elevado reforça a interpretação de que a prata, nesse teor, introduz defeitos e estados intermediários que estabilizam cargas e aumentam sua mobilidade, o que se reflete no excelente desempenho fotocatalítico. Já a amostra com 10%p de Ag apresentou o menor tempo de vida, $\tau = 1{,}82 \times 10^{-5}$ s, indicando recombinação extremamente rápida. Esse comportamento é consistente com excesso de prata gerando aglomerados metálicos (no caso, Ag_3O_4) e reduzindo o número de defeitos úteis, como confirmado pelo EPR, que exibe menor intensidade comparada à amostra com 5%p de Ag. Assim, o conjunto dos resultados evidencia que a amostra contendo 5%p de prata atinge o equilíbrio ideal entre densidade de defeitos superficiais, eficiência de separação de cargas e capacidade de transporte eletrônico. A concordância entre EIS, EPR, FL e fotocatálise confirma que essa composição otimiza a estrutura eletrônica do material, reduz barreiras interfaciais, prolonga o tempo de vida dos portadores e, consequentemente, maximiza a eficiência fotocatalítica.

Já as amostras puras e 10% em massa de Ag apresentam, respectivamente, defeitos insuficientes e defeitos em excesso, resultando em recombinação acentuada e menor desempenho global. Esses achados reforçam a importância da dopagem controlada com prata como estratégia para ajustar seletivamente a eletrônica superficial e a funcionalidade fotocatalítica do titanato modificado com CTAB.

Complementando os resultados obtidos pelas curvas de Nyquist, as curvas de log(frequência) versus log(capacitância) obtidas para as amostras CTAB Titanate puro e

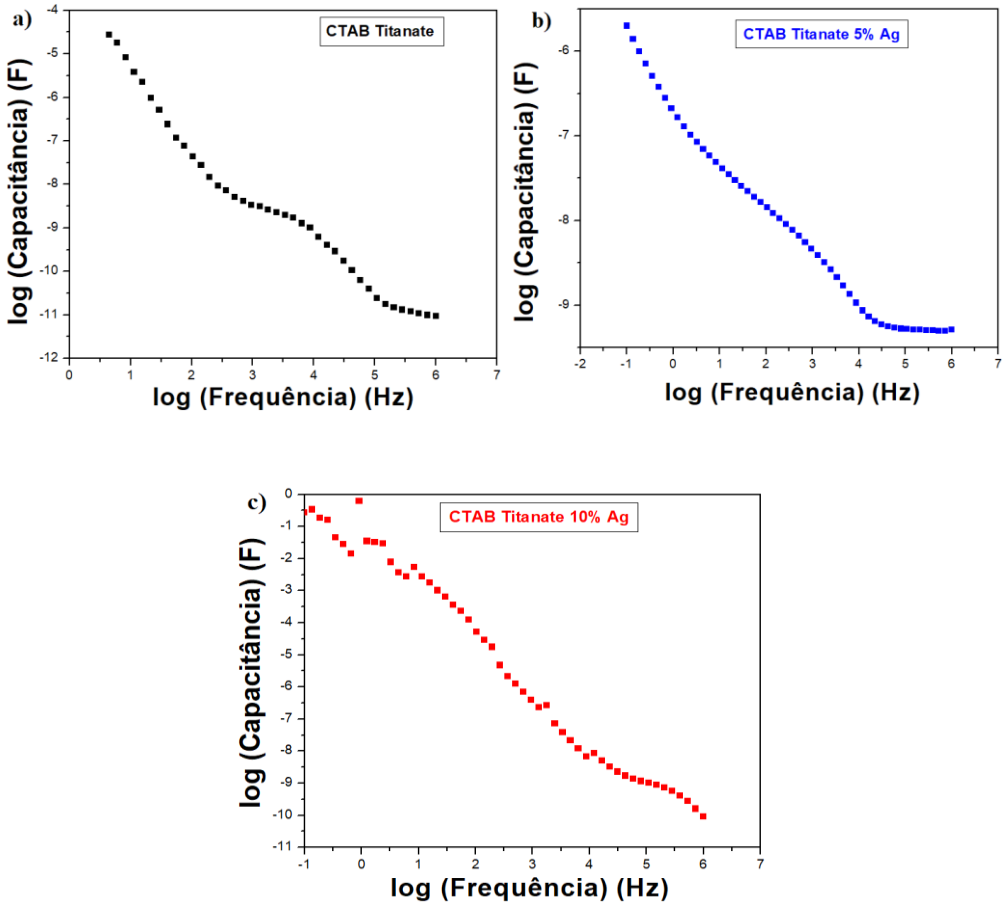
contendo 5% e 10% em massa de Ag (Figura 41) evidenciam que todas as composições apresentam redução sistemática da capacitância com o aumento da frequência, comportamento típico de um processo de relaxação dielétrica. Em baixas frequências, mecanismos de polarização interfacial (polarização de Maxwell-Wagner-Sillars) e armadilhas relacionadas a defeitos estruturais conseguem acompanhar a oscilação do campo elétrico aplicado; entretanto, à medida que a frequência aumenta, tais mecanismos perdem capacidade de resposta, resultando no decréscimo da capacitância.

A amostra sem prata (CTAB Titanate) apresenta uma mudança de inclinação bem definida e uma queda mais pronunciada da capacitância ao longo da faixa de frequência, indicando a presença de múltiplos processos de relaxação associados a regiões estruturalmente heterogêneas, contornos de grão e armadilhas profundas. Esse comportamento está de acordo com o maior número de barreiras de transporte observado na análise por Nyquist.

A amostra contendo 5% em massa de Ag exibe uma diminuição mais suave da capacitância e uma região de baixa frequência mais ampla, caracterizada por valores relativamente estáveis. Esse comportamento sugere uma estrutura eletrônica mais homogênea, com menor concentração de armadilhas profundas e maior predominância de polarização interfacial controlada, favorecendo a separação e o transporte de cargas fotogeradas. A presença moderada de prata pode, portanto, estar estabilizando a interface e reduzindo descontinuidades estruturais (Hoffmann *et al.*, 1995; Linsebigler *et al.*, 1995; Diebold, 2003).

Por outro lado, a amostra com 10%p de Ag apresenta valores de capacitância mais elevados em baixas frequências, acompanhados de variações mais acentuadas de inclinação ao longo do espectro, indicando a coexistência de múltiplos processos de relaxação. Essa resposta é compatível com a segregação de prata excessiva ou com o aumento da desordem estrutural, criando interfaces eletricamente heterogêneas e diferentes profundidades de armadilhas. Tais características reforçam a interpretação de que a elevada concentração de Ag compromete a uniformidade eletrônica do material e aumenta a probabilidade de caminhos de recombinação não radiativa.

Figura 41 – Curvas log(Capacitância) versus log(Frequência) para as amostras a) CTAB Titanate; b) CTAB Titanate 5% Ag; c) CTAB Titanate 10% Ag.



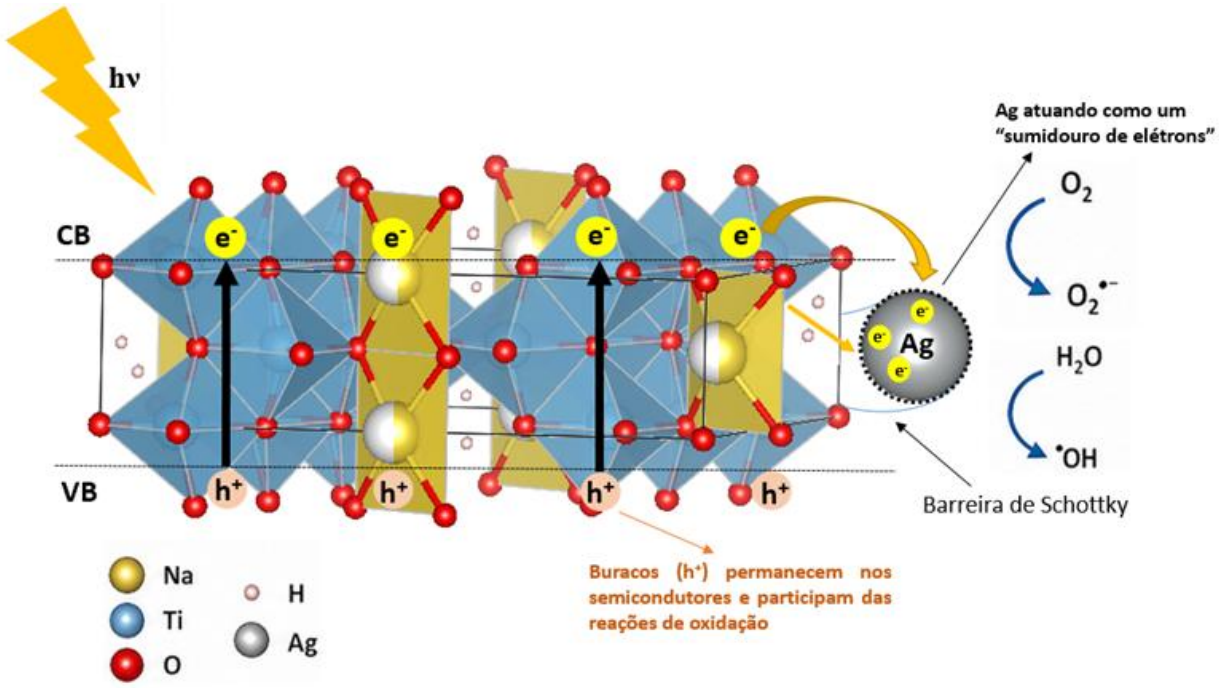
Fonte: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) Mar del Plata – Argentina.

Os resultados de PL, EPR e EIS apresentam uma correlação complementar ao descrever diferentes etapas do mesmo fenômeno físico, associado à geração, separação e recombinação de portadores de carga. O EPR fornece uma medida direta da densidade de defeitos paramagnéticos, evidenciando que a incorporação de 5%p de Ag maximiza a quantidade de centros ativos superficiais, enquanto teores mais elevados levam à sua redução. Esses defeitos, por sua vez, são refletidos nos espectros de fotoluminescência, que indicam a presença de estados eletrônicos intermediários associados à superfície, responsáveis por transições radiativas e pela captura temporária de portadores de carga. Dessa forma, a PL atua como uma "sonda" da natureza eletrônica desses defeitos, enquanto o EPR quantifica sua densidade relativa.

A espectroscopia de impedância eletroquímica complementa essa análise ao fornecer uma avaliação quantitativa da dinâmica de transporte e recombinação, por meio do tempo de vida dos portadores (τ). A concordância entre as técnicas torna-se evidente ao observar que a

amostra com 5%p de Ag, que apresenta maior densidade de defeitos ativos (EPR) e maior contribuição de estados intermediários (PL), também exibe o maior tempo de vida de portadores (EIS), indicando separação de cargas mais eficiente. Em contrapartida, a amostra com 10%p de Ag apresenta redução desses defeitos, menor participação de estados eletrônicos úteis e menor τ, evidenciando recombinação mais rápida.

Figura 42 – Representação esquemática das nanopartículas contendo Ag, destacando os processos fotoinduzidos de geração de ROS, estados de defeito e separação de cargas fotogeradas.



Fonte: produção do autor.

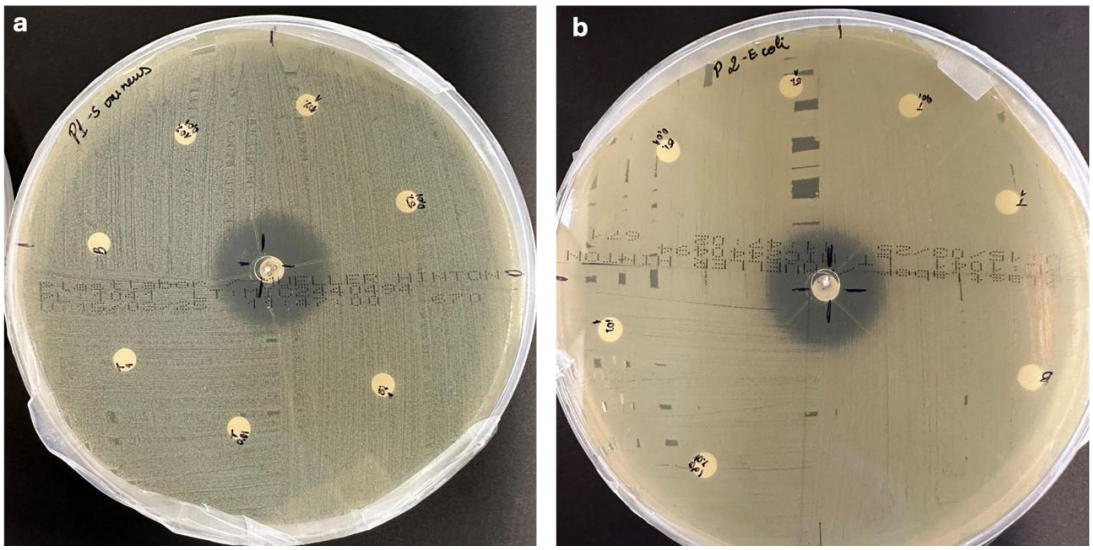
Assim, enquanto o EPR fornece evidências semi-quantitativas da densidade de defeitos e a PL evidências predominantemente qualitativas sobre sua presença e papel, a EIS introduz um parâmetro quantitativo direto da dinâmica de recombinação. A consistência entre essas três abordagens confirma que a modulação da densidade e da natureza dos defeitos superficiais é um fator determinante para o desempenho fotocatalítico observado.

5.2.10 Testes bactericidas

A avaliação da atividade antibacteriana dos materiais CTAB Titanate, CTAB Titanate 5% Ag e CTAB Titanate 10% Ag foi conduzida por meio de duas abordagens complementares: o ensaio de disco-difusão (Figura 43a-b) e o teste de microdiluição em caldo para determinação da Concentração Inibitória Mínima (CIM) (Figuras 44 e 45). Cada técnica fornece informações distintas sobre o comportamento do material frente a microrganismos e células eucarióticas, permitindo uma análise abrangente sobre a aplicabilidade biológica dos compósitos.

No ensaio de disco-difusão (Figura 43a-b), não foi observado halo de inibição ao redor de nenhum dos discos (*Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*) contendo CTAB Titanate ou suas versões modificadas com prata, independentemente da concentração utilizada. Só o disco controle positivo contendo cloranfenicol apresentou halo ≥ 18 mm, confirmando a validade do ensaio. A ausência de halo para as amostras sugere que o sistema sólido de titanato e titanato modificado com prata não apresenta difusão adequada através do ágar, impedindo que eventuais espécies ativas atinjam o microrganismo na matriz sólida. Esse comportamento é consistente com materiais cerâmicos particulados, cuja baixa solubilidade e ausência de liberação eficiente de espécies antimicrobianas limitam sua ação em técnicas baseadas em difusão radial.

Figura 43 – Teste de disco difusão. a) em *S. aureus* e b) em *E.coli*.



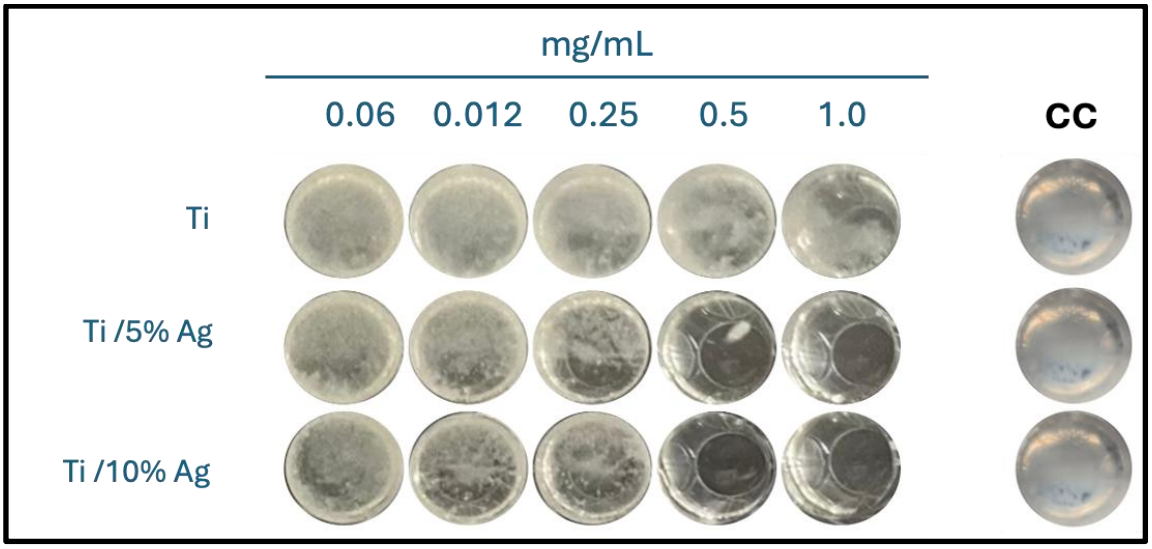
Fonte: Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI) – Campinas-SP.

Diante dessa limitação, adotou-se o teste de microdiluição em caldo, técnica mais adequada para materiais particulados, pois permite o contato direto entre as células bacterianas e o compósito em suspensão. Os resultados revelaram comportamento distinto entre as bactérias

Gram-positiva (*S. aureus*) e Gram-negativa (*E. coli*), evidenciando dependência tanto da espécie microbiana quanto da concentração de prata incorporada.

Para *S. aureus* (Figura 44), observou-se sensibilidade às amostras contendo prata: CTAB Titanate 5% Ag apresentou CIM de 1 mg/mL, enquanto CTAB Titanate 10% Ag apresentou CIM tanto em 1 mg/mL como em 0,5 mg/mL, demonstrando maior eficácia. Esses resultados indicam que a adição de prata em ambas as concentrações confere ação antimicrobiana relevante, com desempenho superior para o material contendo 10% em massa de Ag. Esse aumento de sensibilidade para a bactéria Gram-positiva pode estar associado à maior permeabilidade da sua parede celular, composta por uma espessa camada de peptidoglicano que tende a ser mais suscetível a espécies derivadas de prata, tais como íons Ag^{+} ou pequenas frações de Ag–O liberadas da superfície.

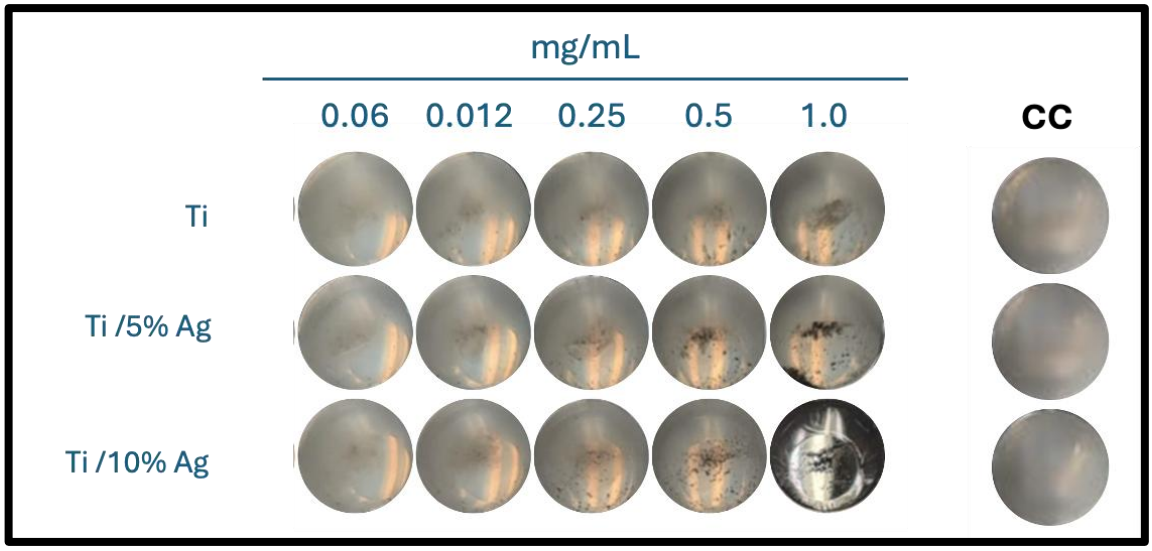
Figura 44 – Teste de microplaqueamento em caldo em *S. aureus.*



Fonte: Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI) – Campinas-SP

Para *E. coli* (Figura 45), por outro lado, apenas a amostra CTAB Titanate 10% Ag apresentou atividade detectável, com CIM em 1 mg/mL. A ausência de atividade para a amostra contendo 5%p de Ag pode ser explicada pela presença de membrana externa lipopolissacarídica característica de bactérias Gram-negativas, que reduz a difusão de espécies antimicrobianas e exige maior concentração de prata para superar a barreira estrutural. Assim, o comportamento observado confirma que a ação antimicrobiana é dependente do teor de prata e da arquitetura da parede bacteriana.

Figura 45 – Teste de microplaqueamento em caldo em *E.coli.*



Fonte: Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI) – Campinas-SP.

A tendência observada nos testes de microdiluição está em consonância com a caracterização físico-química das amostras. A presença de Ag^0 e Ag-O na superfície dos materiais modificados, conforme identificado por XPS, e a maior densidade de defeitos paramagnéticos para a amostra com 5% em massa de Ag, segundo os dados de EPR, sugerem que parte da prata está disponível como espécie ativa ou precursora de espécies reativas. Entretanto, a amostra com 10% em massa de Ag, embora apresente menor densidade de defeitos eletronicamente úteis, contém maior quantidade absoluta de prata metálica e oxidada, o que pode favorecer um processo antimicrobiano mais concentrado, particularmente eficiente contra cepas mais resistentes como *E. coli*.

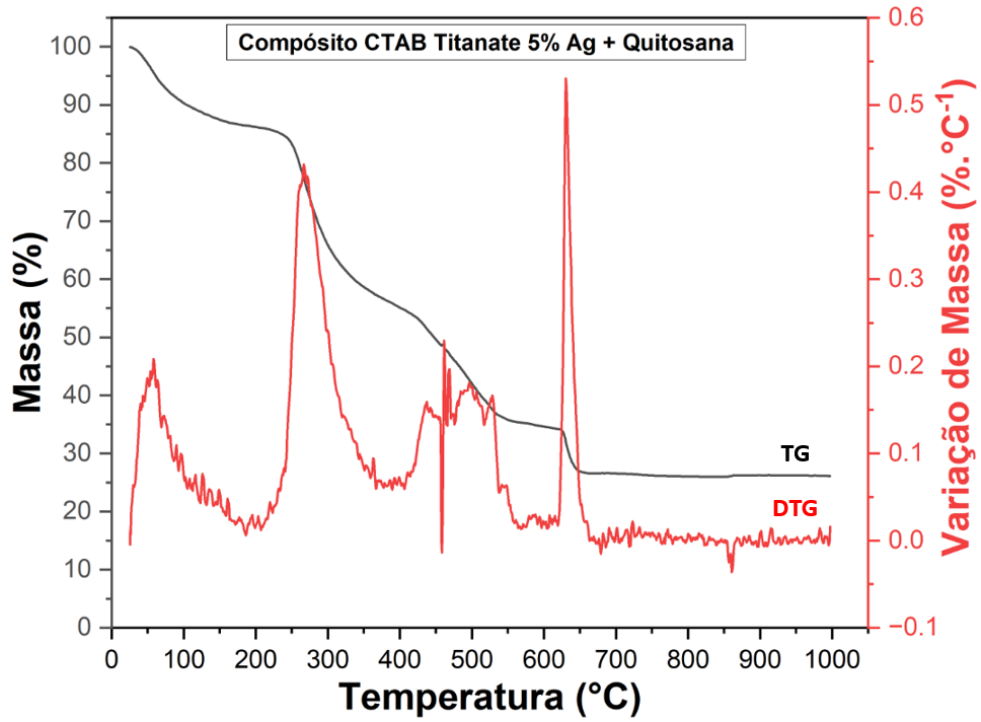
Os resultados sugerem que a atividade antimicrobiana é governada por um mecanismo predominantemente interfacial, no qual o contato direto entre o material e a célula bacteriana favorece a ação de espécies de prata presentes na superfície, como Ag^0/Ag-O, que podem atuar como reservatórios para liberação localizada de Ag^+. A ausência de halo no ensaio de disco-difusão reforça que a difusão no meio não é o principal fator, enquanto os resultados em suspensão indicam que a interação sólido-célula é determinante. Considerando o comportamento fotocatalítico do sistema e a presença de defeitos superficiais, a participação de ROS pode ocorrer de forma sinérgica, contribuindo para o estresse oxidativo celular. Assim, o efeito antimicrobiano observado resulta da atuação combinada entre contato direto, disponibilidade de espécies de prata e processos oxidativos superficiais.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO

5.3.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivativa (DTG)

As curvas TG e DTG da amostra CTAB Titanate 5% Ag incorporada em matriz de quitosana revela um perfil de decomposição característico de sistemas híbridos orgânico-inorgânicos, permitindo identificar com precisão as etapas térmicas e os fenômenos associados à degradação dos componentes orgânicos e à estabilidade da fração inorgânica (Figura 46).

Figura 46 – Curvas TG e DTG do compósito.



Fonte: produção do próprio autor.

Na curva TG observa-se inicialmente uma perda de massa contínua até aproximadamente 120–150 ºC, atribuída à eliminação de água adsorvida e de espécies voláteis de baixa energia de ligação, incluindo umidade superficial, água intersticial e possíveis solventes residuais. Essa etapa de desidrogenação física corresponde ao primeiro pico do DTG, centrado em torno de 100 ºC, cuja intensidade e estreitamento são típicos de processos endotérmicos rápidos associados à liberação de água fracamente ligada.

Entre 180 e 550 ºC ocorre o intervalo de maior perda de massa total, correspondendo à degradação térmica da matriz orgânica. Esse comportamento é coerente com a pirólise e a

desacetilação progressiva da quitosana, acompanhadas por reações de fragmentação da cadeia principal descritas na literatura (Kittur *et al*., 2002), bem como à decomposição de resíduos orgânicos e fragmentos provenientes do surfactante CTAB (Goworek *et al*., 2009). No DTG, essa região manifesta-se por um pico maior entre ~200–300 ºC, atribuído à degradação inicial do CTAB e ao início das reações de desacetilação da quitosana, seguidos por picos múltiplos e mais amplos entre ~400–550 ºC, associados à pirólise principal do polímero, formação de char (geração de um resíduo sólido carbonáceo estável) e liberação de produtos voláteis. A largura acentuada desses picos indica a sobreposição de mecanismos cinéticos distintos, envolvendo tanto a quebra da cadeia polimérica quanto reações secundárias de rearranjo estrutural.

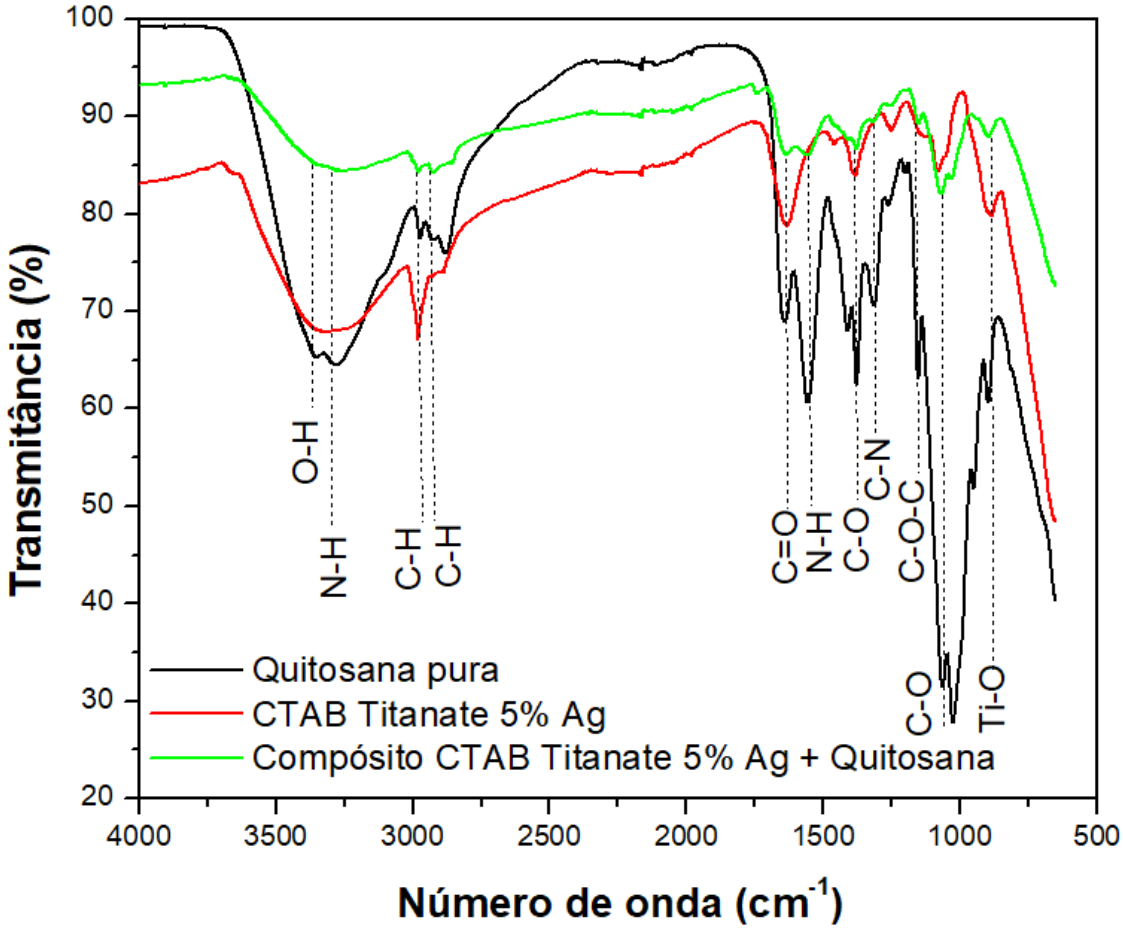
Acima de ~550–650 ºC, a curva TG exibe um último decréscimo significativo que conduz a um resíduo final de aproximadamente 25-30% da massa inicial. Essa etapa está associada à combustão e oxidação das frações carbonáceas formadas durante a pirólise, assim como a possíveis processos de desidratação ou reorganização estrutural na fase inorgânica do titanato. O DTG evidencia essa etapa com um pico estreito e acentuado entre ~630–660 ºC, indicando um evento rápido de perda de massa, usualmente relacionado à queima do char residual e a processos oxidativos intensos que ocorrem em alta temperatura. Tais fenômenos são também compatíveis com transformações estruturais que promovem liberação de voláteis, como desidratação estrutural acelerada.

Por fim, o valor elevado do resíduo final está de acordo com a presença predominante de componentes inorgânicos, especialmente o titanato e a fração metálica (5% em massa de Ag), que permanecem estáveis nas condições de aquecimento utilizadas (Bonardd *et al*., 2016). A combinação dos resultados de TG e DTG revela, portanto, que a amostra apresenta uma sequência de eventos térmicos bem definidos (secagem, degradação orgânica em múltiplas etapas, pirólise principal, formação e combustão de material carbonáceo), todos consistentemente refletidos nos picos DTG e coerentes com o comportamento esperado de sistemas híbridos como o compósito.

5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro FTIR do compósito CTAB Titanate 5% Ag incorporado em matriz de quitosana apresenta um conjunto de bandas características que confirmam a presença simultânea das frações orgânica (quitosana + possíveis resíduos de CTAB) e inorgânica (titanato modificado com Ag), além de fornecer evidências sobre as interações estruturais entre essas fases (Figura 47).

Figura 47 – Espectro FTIR comparativo da quitosana pura, da amostra CTAB Titanate 5% Ag e do compósito formado entre CTAB Titanate 5% Ag + Quitosana.



Fonte: produção do próprio autor.

Na região entre ~3285-3500 cm^{-1}, observa-se uma banda larga e assimétrica, atribuída predominantemente às vibrações de estiramento O–H de grupos hidroxila presentes tanto na quitosana quanto no titanato, além de contribuições de N–H associadas às aminas primárias do polímero (Rinaudo, 2006; Kumirska *et al*., 2010). Essa banda larga reflete a extensa rede de ligações de hidrogênio característica da quitosana e sugere ainda possíveis interações entre grupos hidroxila e a superfície do titanato, compatíveis com processos de coordenação superficial.

Entre 2800-3000 cm^{-1}, nota-se um conjunto de bandas menos intensas atribuídas a vibrações de estiramento C–H (–CH_2 e –CH_3), provenientes principalmente do esqueleto glucosídico da quitosana (Brugnerotto *et al*., 2001). A presença de absorção nessa região também é coerente com resíduos de cadeias alquilas do surfactante CTAB, ainda que a

intensidade moderada dessas bandas sugira uma quantidade reduzida ou fragmentada do tensoativo após o processamento térmico e lavagem das amostras.

A região de 1500-1700 cm^{-1} mostra bandas nitidamente atribuídas às vibrações de C=O do grupo amida (Amida I, ~1650 cm^{-1}) (Kumirska *et al*., 2010), às vibrações combinadas de deformação N–H e estiramento C–N (Amida II, ~1550 cm^{-1}), características da quitosana parcialmente desacetilada. A presença dessas bandas confirma a integridade estrutural do polímero após a incorporação do titanato e indica que a modificação inorgânica não induziu degradação significativa da matriz polimérica.

Na faixa entre 1000-1200 cm^{-1}, observa-se um conjunto de bandas relacionadas às vibrações de estiramento C–O–C e C–O do anel glucosídico, que constituem a "assinatura" espectral mais evidente da quitosana (Depan *et al*., 2011). Essa região também pode incorporar contribuições do surfactante CTAB, cuja cadeia carbônica e grupos amônio quaternário exibem absorções características em torno de 1040-1070 cm^{-1}. A sobreposição dessas bandas é comum em sistemas híbridos contendo polissacarídeos e compostos tensoativos.

A região abaixo de 800 cm^{-1}, apesar de apresentar intensidade moderada, é coerente com as vibrações Ti–O–Ti e Ti–O da rede inorgânica do titanato, que tendem a aparecer entre 400-750 cm^{-1} (Milanovic; Stuepovic; Nikolic, 2010). Embora essas bandas possam ser parcialmente mascaradas pela elevada transmitância global do espectro, o comportamento observado é consistente com a presença da fase inorgânica, especialmente em compósitos onde a fração orgânica domina o sinal infravermelho (Tabela 5).

Tabela 5 – Números de onda e suas interpretações do espectro de FTIR para o compósito CTAB Titanate 5% Ag + Quitosana.

Faixa (cm^{-1})	**Pico / Banda típica**	**Atribuição / interpretação**	**Referências**
3200-3600	Banda larga	Estiramento O–H intermolecular / ligações de hidrogênio (água adsorvida, hidroxilas superficiais de óxidos) e N–H (quitosana). A largura indica forte associação por ligação de hidrogênio.	(Rinaudo, 2006; Kumirska *et al*., 2010)
2900-2850	C–H	Estiramentos assimétricos e simétricos C–H de metileno e metila provenientes do CTAB (cadeia alquílica) e do esqueleto polimérico da quitosana.	(Brugnerotto *et al*., 2001)
1650-1620	Amida I/ água ligada	Amida I (C=O); em quitosana esta banda refere-se à vibração C=O de grupos amídicos residuais ou interação por ligação de Hidrogênio.	(Kumirska *et al*., 2010)
1580-1540	Amida II/N–H	Amida II (combinação N–H + C–N) e vibração de deformação N–H (quitosana).	(Kumirska *et al*., 2010)
1300-1200	C–N, C–O (vibração)	Vibrações C–N e C–O–C de anéis/pontes e grupos do polímero (quitosana), inclusive vibrações de ligação glicosídica.	(Depan *et al*., 2011).
1150-1000	C–O–C, C-O	Estiramento C–O e C–O–C (quitosana),	(Depan *et al*., 2011).
800-400	Vibrações Ti–O/ Ti–O–Ti	Modos de rede do titanato (Ti–O, Ti–O–Ti). Em titanatos, bandas de 600–400 cm^{-1} comumente atribuídas a vibrações da rede octaédrica TiO_6; posição exata depende da fase (Na–titanato / H–titanato).	(Milanovic; Stuepovic; Nikolic, 2010).

Fonte: produção do próprio autor.

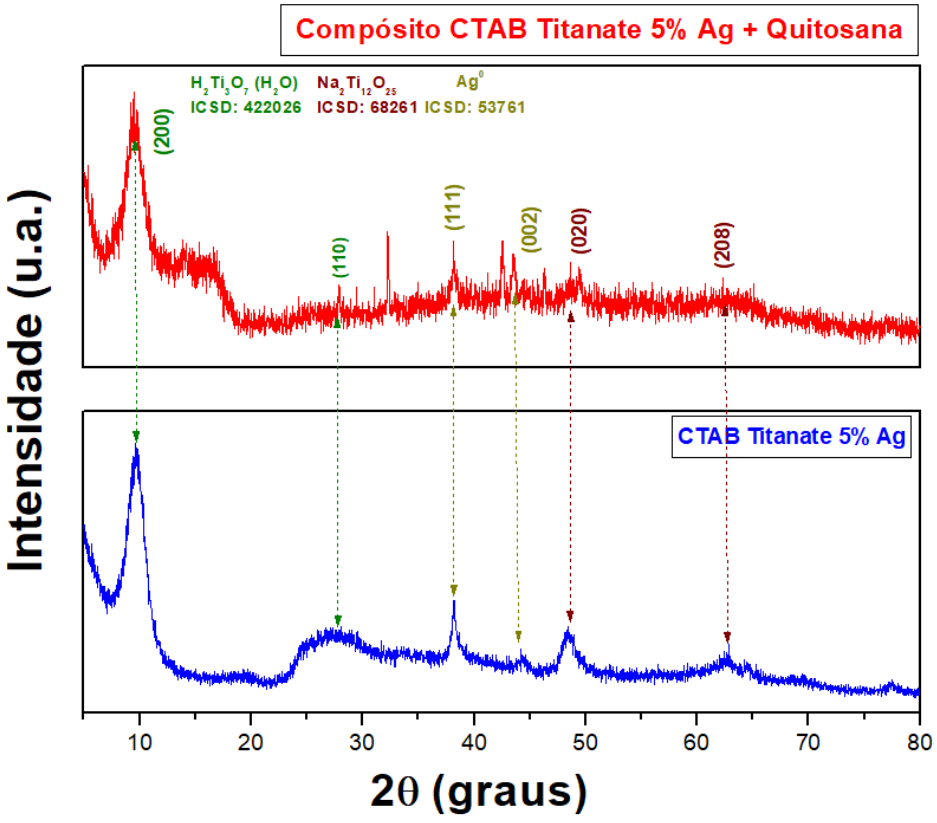
O espectro como um todo revela, portanto, a combinação esperada das assinaturas vibracionais da quitosana, resquícios orgânicos do CTAB e a contribuição menos intensa, mas identificável, da fase titanato-Ag. A ausência de novas bandas ou deslocamentos significativos sugere que a interação entre o titanato e a quitosana ocorre predominantemente por ligações de

hidrogênio e coordenação superficial, sem que haja formação de novas ligações químicas covalentes detectáveis por FTIR.

5.3.3 Difratometria de Raios-X (DRX)

A comparação entre os difratogramas do CTAB Titanate 5% Ag (sem quitosana) e do compósito CTAB Titanate 5% Ag + quitosana, apresentados na Figura 48, permite avaliar de forma direta os efeitos estruturais decorrentes da formação do compósito híbrido.

Figura 48 – Difratogramas das amostras do compósito e do CTAB Titanate 5% Ag sem quitosana.



Fonte: produção do próprio autor.

No difratograma da amostra sem quitosana observa-se um conjunto de planos bem definidos, com posições de 2θ coincidentes com as fases cristalinas reportadas nas fichas ICSD: $H_2Ti_3O_7.H_2O$ (ICSD 422026), $Na_2Ti_{12}O_{25}$ (ICSD 68261) e prata metálica Ag^0 (ICSD 53761). Entre os picos mais característicos, destacam-se as reflexões próximas de 2θ ≈ 9-10° atribuídas ao plano (200) de $H_2Ti_3O_7.H_2O$; o pico em torno de 27-28° relacionado ao plano (110); a reflexão em ≈ 38.2° associada ao plano (111) da prata metálica; os picos na região de ≈ 44.3-

44.6°, que podem refletir contribuições simultâneas do titanato e do plano (200)/(002) da prata; além das reflexões em ≈ 48-49° e ≈ 62°, condizentes com planos cristalinos de $Na_2Ti_{12}O_{25}$. A nitidez, a intensidade relativa bem preservada e o ruído de fundo relativamente baixo no difratograma azul confirmam uma maior cristalinidade do titanato sintetizado sem quitosana e sugere presença de nanopartículas de Ag^0 dispersas na superfície.

Ao se analisar o difratograma do compósito, verifica-se que as posições dos picos principais permanecem essencialmente inalteradas, mantendo correspondência direta com os valores de 2θ observados para a amostra sem quitosana. Esse resultado demonstra que a incorporação da fase inorgânica na matriz de quitosana não provoca destruição do arranjo cristalino de longo alcance do titanato, preservando sua estrutura monoclínica característica. Entretanto, embora as posições dos picos coincidam, observa-se uma alteração no perfil difratométrico, manifestada pelo aumento do ruído de fundo, pela diminuição relativa das intensidades e pelo alargamento de várias reflexões. Além disso, certos picos tornam-se menos definidos ou apresentam assimetrias, e surgem reflexões de baixa intensidade que não se destacavam na amostra sem quitosana, incluindo sinais discretos que reforçam a presença de prata metálica (como os picos em ≈ 38.2° e em ≈ 44°).

Essas modificações são fisicamente esperadas quando um sólido cristalino é incorporado a uma matriz polimérica praticamente amorfa. A quitosana contribui intensamente para o espalhamento difuso do feixe, elevando o fundo e reduzindo o contraste entre picos e a linha base, o que faz com que reflexões cristalinas de menor intensidade se tornem menos evidentes ou parcialmente mascaradas. Além disso, a imobilização do titanato em uma matriz orgânica provoca alterações na geometria de difração e na textura do material. Fragmentos do compósito apresentam espessura não uniforme, superfícies rugosas e orientações praticamente aleatórias, o que pode resultar em sombreamento parcial e absorção diferenciada do feixe de raios X. Esses efeitos reduzem a intensidade relativa das reflexões e modificam sua largura aparente, especialmente em regiões onde o empacotamento local do compósito dificulta a passagem homogênea do feixe.

Outro fator relevante é a possível geração de microtensões e de uma distribuição mais ampla de tamanhos de cristalitos devido às interações entre a superfície do titanato, os grupos funcionais da quitosana e as nanopartículas de prata. Essas interações superficiais podem induzir rearranjos de curta distância capazes de aumentar a largura à meia altura das reflexões, sem alterar suas posições. Isso explica por que o difratograma vermelho mantém praticamente os mesmos valores de 2θ do material original, mas apresenta reflexões visivelmente mais largas e menos intensas.

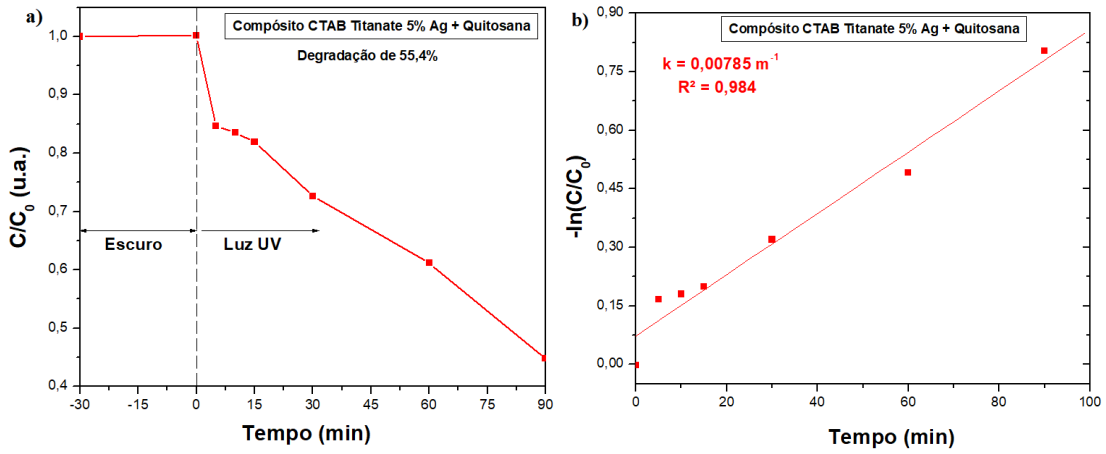
O aparecimento mais evidente dos picos associados à prata metálica no compósito também encontra fundamento na natureza da matriz polimérica. A quitosana pode favorecer uma dispersão superficial diferenciada das nanopartículas de Ag^0, gerando pequenas regiões de maior ordenamento local que se tornam mais detectáveis mesmo com baixa intensidade. Esses picos adicionais próximos a 38.2° e 44.4° não representam novas fases cristalinas, mas sim a maior sensibilidade do difratograma ao estado de dispersão e à interação das nanopartículas com o ambiente polimérico.

Em conjunto, os difratogramas mostram que, embora a estrutura cristalina do titanato seja preservada após a incorporação na quitosana, ocorrem algumas alterações com a formação do compósito como o aumento da região amorfa, alargamento e redução de intensidade dos picos, pequenas diferenças no nível de ruído e presença mais perceptível de reflexões associadas à prata metálica. Esses efeitos são característicos de materiais híbridos orgânico-inorgânicos e confirmam a integração efetiva entre a fase cristalina do titanato e a matriz polimérica.

5.3.4 Fotocatálise

A atividade fotocatalítica do compósito CTAB Titanate 5% Ag incorporado em quitosana foi avaliada também por meio da degradação da rodamina B sob irradiação UV (Figura 49), seguindo as mesmas especificações das análises anteriormente realizadas. É possível observar que, após a etapa de equilíbrio em condições de escuro, a queda na concentração do corante ocorre de forma contínua ao longo da irradiação, ainda que com menor inclinação em comparação ao titanato 5% Ag livre de matriz polimérica, resultando em uma eficiência de remoção de 55,4% após 90 min (Figura 49a). A análise da cinética adotada também foi pela modelagem de pseudo-primeira ordem, em que apresentou bom ajuste linear ($R^2 = 0,984$), permitindo determinar a constante cinética aparente $k = 0,00785\ min^{-1}$ (Figura 49b). A partir deste valor, o tempo de meia-vida fotocatalítico calculado foi $\tau_{1/2}= 88,3$ min, consideravelmente maior que o reportado previamente para o CTAB Titanate 5% Ag sem quitosana ($\tau_{1/2} \approx 35$ min).

Figura 49 – Análise fotocatalítica do compósito quanto a) a degradação ao ser submetido a luz UV e seu b) estudo da constante cinética.



Fonte: produção do próprio autor.

O desempenho inferior do compósito pode ser explicado por diferentes mecanismos físicos e estruturais associados à incorporação do fotocatalisador na matriz de quitosana. Primeiramente, a formação de um filme parcialmente contínuo reduz a área específica de superfície exposta ao meio reacional e, consequentemente, a disponibilidade de sítios ativos para adsorção do corante e participação nas reações fotoinduzidas. Além disso, a quitosana atua como uma barreira difusional parcial, dificultando tanto a migração de espécies reativas (•OH, O_2•$^-$) para o meio líquido quanto o acesso do corante às superfícies fotocatalíticas internas, o que se traduz em menores velocidades aparentes de degradação.

Outro fator determinante refere-se à dispersão e imobilização das partículas de titanate dentro da matriz polimérica. Embora a imobilização facilite o manuseio e a recuperação do material, ela também pode gerar regiões parcialmente sombreadas, diminuir a eficiência de absorção de fótons e reduzir a separação espacial de cargas fotoinduzidas, ampliando a probabilidade de recombinação eletrônica. Como consequência, o valor de k é menor e o tempo de meia-vida torna-se mais longo, indicando que a degradação progride de modo mais lento e menos eficiente. No que se refere à formação de ROS, não há evidências de que a incorporação da matriz polimérica comprometa significativamente os processos fotoinduzidos de geração dessas espécies. Entretanto, a eficiência global do sistema é reduzida, uma vez que a imobilização do fotocatalisador e os efeitos de sombreamento e recombinação de cargas diminuem a utilização efetiva das ROS formadas no meio reacional, limitando sua contribuição para a degradação do corante. Mesmo com a redução da atividade fotocatalítica, a combinação entre a estabilidade estruturante da quitosana, a presença de prata metálica imobilizada e a

capacidade (residual) de geração de espécies reativas confere ao compósito potencial para aplicações ambientais e biocidas indiretas, como revestimentos antimicrobianos e sistemas de contenção ou pré-tratamento de efluentes, nos quais a liberação controlada de radicais e íons ativos, aliada à facilidade de recuperação do material, representa um diferencial operacional relevante. Complementarmente, foi realizada a medida do ângulo de contato da quitosana pura e do compósito (Tabela 6).

Tabela 6 – Ângulo de contato do nanocomposto puro e do compósito.

Amostra	**Ângulo de Contato (°)**		
	Esquerda	**Direita**	**Médio**
Quitosana pura	77,6	78,6	78,1
Compósito	96,6	83,6	90,1

Fonte: produção do próprio autor.

Foi observado que o aumento do ângulo de contato médio de 78,1° (quitosana pura) para 90,1° no compósito, o que evidencia uma superfície mais hidrofóbica, condição que limita a molhabilidade e prejudica a difusão inicial do corante e das espécies reativas, contribuindo de forma complementar para a redução observada na eficiência fotocatalítica.

6 CONCLUSÃO

Heteroestruturas à base de titanato de sódio e hidrogênio foram sintetizadas por meio da rota hidrotermal assistida por micro-ondas, utilizando os surfactantes CTAB e HMTA com o objetivo de investigar a influência desses agentes na formação das heterojunções e nas propriedades estruturais, eletrônicas, fotocatalíticas e antibacterianas dos materiais obtidos. Os resultados demonstraram que a natureza do surfactante exerce papel determinante na organização estrutural e, consequentemente, no desempenho funcional dos semicondutores.

A comparação entre CTAB e HMTA evidenciou que o CTAB promoveu modificações estruturais caracterizadas pelo surgimento do plano (201) no DRX, alterações no ordenamento local observadas por Raman e formação da morfologia do tipo lettuce, identificada por MEV. Essas modificações resultaram na redução do band gap de 3,85 para 3,70 eV, menor recombinação radiativa e aumento da eficiência fotocatalítica em aproximadamente 18% em relação à amostra pura e 14% em relação à modificada com HMTA.

A modificação superficial com prata preservou a estrutura cristalina do titanato. O DRX confirmou a presença de Ag0 em ambas as composições e de Ag3O4 apenas na amostra contendo 10% em massa, enquanto Raman indicou ausência de distorções significativas na rede cristalina. Entre as composições avaliadas, a amostra contendo 5%p de Ag apresentou o melhor desempenho global, alcançando cerca de 82% de fotodegradação, associado à maior densidade de defeitos eletronicamente ativos, maior fator g (2,137), melhor separação e transporte de cargas e menor resistência interfacial. Em contrapartida, o aumento para 10%p de Ag favoreceu a atividade antibacteriana, embora tenha reduzido a eficiência fotocatalítica em decorrência da saturação superficial e da intensificação da recombinação eletrônica. Nos ensaios microbiológicos, a amostra com 5%p de Ag apresentou CIM de 1 mg/mL para S. aureus, enquanto a composição com 10%p apresentou CIM entre 0,5 e 1 mg/mL para S. aureus e de 1 mg/mL para E. coli.

Posteriormente, a composição selecionada foi incorporada a uma matriz de quitosana, originando um compósito estruturalmente estável. As análises de TG/DTG, FTIR e DRX confirmaram a preservação da fase cristalina do titanato, o aumento esperado da fração amorfa e interações predominantemente físicas entre os constituintes. Embora a imobilização tenha reduzido a eficiência fotocatalítica para aproximadamente 55% de degradação, o compósito manteve atividade fotocatalítica relevante, demonstrando a viabilidade da estratégia proposta.

De modo geral, os resultados obtidos atenderam aos objetivos estabelecidos, demonstrando que a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, associada ao emprego de

surfactantes e à modificação superficial por prata, constitui uma estratégia eficaz para controlar as propriedades estruturais e eletrônicas dos titanatos e otimizar seu desempenho funcional. Nesse contexto, a composição CTAB Titanate 5% Ag destacou-se por reunir elevada eficiência fotocatalítica, propriedades eletrônicas favoráveis e potencial para aplicações ambientais e no desenvolvimento de superfícies com atividade antibacteriana.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Embora os resultados obtidos evidenciem o elevado desempenho fotocatalítico e a atividade antimicrobiana dos materiais desenvolvidos, a utilização do sistema na forma de pó apresenta limitações do ponto de vista prático, especialmente relacionadas à recuperação do material após o uso, ao risco de dispersão no meio e às dificuldades de aplicação em larga escala. Nesse contexto, a imobilização do fotocatalisador em matrizes compósitas, como observado no sistema baseado em quitosana, representa uma estratégia promissora para aumentar a estabilidade, facilitar o manuseio e possibilitar a reutilização do material, além de reduzir a liberação de partículas no ambiente.

Entretanto, os resultados também demonstram que a incorporação em matriz polimérica pode levar à redução da eficiência fotocatalítica, em função de limitações difusionais e da diminuição da área específica de superfície. Esse comportamento evidencia a necessidade de otimização da estrutura do compósito, de modo a conciliar desempenho fotocatalítico e aplicabilidade tecnológica.

Dessa forma, como perspectivas futuras, destacam-se: (i) a otimização da morfologia e da composição do compósito, visando maximizar a exposição de sítios ativos e a transferência de carga; (ii) a avaliação da estabilidade e reutilização dos materiais em ciclos sucessivos de operação; (iii) o estudo da liberação controlada de espécies de prata e sua relação com a atividade antimicrobiana e citotoxicidade; e (iv) a investigação do desempenho dos materiais em condições mais próximas de aplicações reais, como no tratamento de efluentes ou em superfícies de contato indireto. Esses avanços serão fundamentais para viabilizar a transição dos sistemas desenvolvidos do ambiente laboratorial para aplicações ambientais e industriais, efetivamente.

REFERÊNCIAS

ABO-ZEID, Y.; ISMAIL, N. S. M.; MCLEAN, G. R.; HAMDY, N. M. A molecular docking study repurposes FDA approved iron oxide nanoparticles to treat and control COVID-19 infection. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, Amsterdam, v. 153, p. 105465, 2020.

AI, M.; ZHANG, J.-W.; WU, Y.-W.; PAN, L.; SHI, C.; ZOU, J.-J. Role of vacancies in photocatalysis: a review of recent progress. **Chemistry - An Asian Journal,** Weinheim, v. 15, n. 22, p. 3599-3619, 2020.

ALAM, N.; KHATOON, T.; CHANDEL, V. S.; AZAM, A. Band Gap Engineering in Zinc Doped Sodium Hexa-titanate. **Indian Journal of Science and Technology,** Chennai, v. 12, n. 21, p. 1-5, 2019.

ALAM, N.; KHATOON, T.; CHANDEL, V. S.; KHATOON, T.; TRIPATHI, S.; AZAM, A.; RASHMI, A.; SHARIQ, M. Tailoring of band gap in manganese doped sodium hexa-titanate. *In:* INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPUTATIONAL AND CHARACTERIZATION TECHNIQUES IN ENGINEERING & SCIENCES (CCTES), 2018, Lucknow. **Anais** […]. Lucknow: Integral University, 2018.

AMY, L.; FAVRE, S.; GAU, D. L.; FACCIO, R. The effect of morphology on the optical and electrical properties of sodium titanate nanostructures. **Applied Surface Science,** Amsterdam, v. 555, 2021.

ASSIS, M.; CASTRO, M. S.; ALDAO, C. M.; BUONO, C.; ORTEGA, P. P.; TEODORO, M. D.; ANDRÉS, J.; GOUVEIA, A. F.; SIMÕES, A. Z.; LONGO, E.; MACCHI, C. E.; SOMOZA, A.; MOURA, F.; PONCE, M. A. Disclosing the nature of vacancy defects in α-Ag_2WO_4. **Materials Research Bulletin,** Oxford, v. 164, p. 112-252, 2023.

ASSIS, M.; FOGGI, C. C.; TEODORO, V.; COSTA, J. P. C.; SILVA, C. E.; ROBELDO, T.; CAPERUCCI, P. F.; VERGANI, C. E.; BORRA, R. C.; SORRIBES, I. Surface-dependent photocatalytic and biological activities of Ag_2CrO_4: Integration of experiment and simulation. **Applied Surface Science,** Amsterdam, v. 545*,* 2021.

ASTRUC, D.; LU, F.; ARANZAES, J. R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. **Angewandte Chemie (International Edition),** Weinheim, v. 44, p. 7852-7872, 2005.

BALTA, S.; SOTTO, A.; LUIS, P.; BENEA, L.; VAN DER BRUGGEN, B.; KIM, J. A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO. **Journal of Membrane Science,** Amsterdam, v. 389, p. 155-161, 2012.

BARIM, G.; DHALL, R.; ARCA, E.; KUYKENDALL, T.; YIN, W.; TAKEUCHI, K.; TAKEUCHI, E. S.; MARSCHILOK, A. C.; DOEFF, M. M. Heterostructured lepidocrocite titanate-carbon nanosheets for electrochemical applications. **ACS Applied Nano Materials,** Washington, v. 5, n. 1, p. 678-690, 2022.

BARROCAS, B.; CONCEIÇÃO, O. 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, **Journal of Environmental Sciences,** Amsterdam, v. 92, p. 38-51, 2020.

BARUAH, S.; DUTTA, J. Nanotechnology applications in pollution sensing and degradation in agriculture: a review. **Environmental Chemistry Letters,** Heidelberg, v. 7, p. 191-204, 2009.

BHATTACHARYYA, S.; KUDGUS, R. A.; BHATTACHARYA, R.; MUKHERJEE, P. Inorganic Nanoparticles in Cancer Therapy. **Pharmaceutical Research**, New York, v. 28, n. 2, p. 237-259, 2011.

BONARDD, S.; SCHMIDT, M.; SAAVEDRA-TORRES, M.; LEIVA, A.; RADIC, D.; SALDÍAS, C. Thermal and morphological behavior of chitosan/PEO blends containing gold nanoparticles: experimental and theoretical studies. **Carbohydrate Polymers,** Oxford, v. 144, p. 315-329, 2016.

BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis**: Techniques and Applications. 2. ed. Dordrecht: Springer, 2001.

BRUGNEROTTO, J.; LIZARDI, J.; GOYCOOLEA, F. M.; ARGÜELLES-MONAL, W.; DESBRIÈRES, J.; RINAUDO, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. **Polymer**, London, v. 42, n. 8, p. 3569-3580, 2001.

BUI, T. Q.; PHUONG, L. H. T.; AI, M. T. T.; QUANG, D. T.; PHUONG, T. B. T.; NHAN, V. D.; QUY, P. T.; VAN, T. P.; DAO, D. Q.; TRUNG, N. T. A density functional theory study on silver and bis-silver complexes with lighter tetrylene: are silver and bis-silver carbenes candidates for SARS-CoV-2 inhibition? Insight from molecular docking simulation. **RSC Advances,** Cambridge, v. 10, p. 30961-30974, 2020.

BUOT, F. A. Mesoscopic physics and nanoelectronics: nanoscience and nanotechnology. **Physics Reports**, Amsterdam, v. 234, n. 1-2, p. 73-174, 1993.

CAMPBELL, I. H.; FAUCHET, P. M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors, **Solid State Communications,** Oxford, v. 58, p. 739-741, 1986.

CERDEIRA, F. C. J.; BUCHENAUER, F. H.; POLLAK, M. C. Stress-induced Raman shifts of diamond and zincblende semiconductor**. Physical Review B,** College Park, v. 5, n. 580, 1972.

CHALOUPKA, K.; MALAM, Y.; SEIFALIAN, A. M. Nanosilver as a new generation of nanoproduct in biomedical applications. **Trends in Biotechnology**, Cambridge, v. 28, n. 11, p. 580-588, 2010.

CHERIYAMUNDATH, S.; VAVILALA, S. L. Nanotechnology-based wastewater treatment. **Water and Environment Journal**, Chichester, v. 35, n. 1, p. 123-132, 2021.

CHERNOUSOVA, S.; EPPLE, M. Silver as Antibacterial Agent: Ion, Nanoparticle, and Metal. **Angewandte Chemie (International Edition),** Weinheim, v. 52, p. 1636-1653, 2013.

CHINTAGUNTA, A. D.; NALLURU, M. S. K. Nanotechnology: an emerging approach to combat COVID-19. **Emergent Materials,** Heidelberg, v. 4, p. 1-12, 2021.

CILEK, E.C.; KARACA, S. Effect of nanoparticles on froth stability and bubble size distribution in flotation. **International Journal of Mineral Processing,** Amsterdam, v. 138, p. 6-14, 2015.

ČÍŽEK, J.; MELIKHOVA, O.; PROCHÁZKA, I.; KURIPLACH, J.; KUŽEL, R.; BRAUER, G.; ANWAND, W.; KONSTANTINOVA, T. E.; DANILENKO, I. A. Defect studies of nanocrystalline zirconia powders and sintered ceramics. **Physical Review B**, College Park, v. 81, n. 2, p. 024116, 2010.

CONESA, J. C. Band structures and nitrogen doping effects in zinc titanate photocatalysts. **Catalysis Today,** Amsterdam, v. 208, p. 11-18, 2013.

DAL LAGO, V.; OLIVEIRA, L. F.; GONCALVES, K. D.; KOBARG, J.; CARDOSO, M. B. Size-selective Silver Nanoparticles: Future of Biomedical Devices with Enhanced Bactericidal Properties. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 21, n. 33, p. 12267-12273, 2011.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,** Amsterdam, v. 157 n. 1, p. 111-116, 2004.

DASH, M.; CHIELLINI, F.; OTTENBRITE, R. M.; CHIELLINI, E. Chitosan - A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science,** London, v. 36, n. 8, p. 981-1014, 2011.

DAVIS, R. J.; LUNSFORD, J. H. Photocatalytic oxidation of organic compounds over TiO_2: kinetic and mechanistic studies. **Journal of Catalysis,** Maryland Heights, v. 103 n. 2, p. 379-389, 1987.

DEPAN, D.; VENKATA SURYA, P. K. C.; GIRASE, B.; MISRA, R. D. K. Organic/inorganic hybrid network structure nanocomposite scaffolds based on grafted chitosan for tissue engineering. **Acta Biomaterialia,** Amsterdam, v. 7, n. 5, p. 2163-2175, 2011.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.

DUPASQUIER, A.; MILLS, A. P. **Positron Spectroscopy of Solids. Proceedings of the International School of Physics**. Amsterdam: IOS Press, 1995.

ECKHARDT, S.; BRUNETTO, P. S.; GAGNON, J.; PRIEBE, M.; GIESE, B.; FROMM, K. M. Nanobio Silver: Its Interactions with Peptides and Bacteria, and Its Uses in Medicine. **Chemical Reviews**, Washington, v. 113, n. 7, p. 4708-4754, 2013.

ELTARAHONY, M.; ZAKI, S.; ELKADY, M.; ABD-EL-HALEEM, D. Biosynthesis, Characterization of Some Combined Nanoparticles, and Its Biocide Potency against a Broad Spectrum of Pathogens. **Journal of Nanomaterials**, London, v. 2018, p. 5390748, 2018.

ESPINOSA, A. P.; RAMAJO, L.; RUBIO-MARCOS, F.; MACCHI, C.; SOMOZA, A.; CASTRO, M. Influence of the $BaTiO_3$ addition to $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free ceramics on the vacancy-like defect structure and dielectric properties**. Journal of the European Ceramic Society,** London, v. 41, p. 1288-1298, 2021.

FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; BLIN, B.; BEAUDOIN, B.; FIGLARZ, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 32-33, n. 1, p. 198-205, 1989.

FOMINYKH, K.; FECKL, J. M.; SICKLINGER, J.; DÖBLINGER, M.; BÖCKLEIN, S.; ZIEGLER, J.; PETER, L.; RATHOUSKY, J.; SCHEIDT, E.-W.; BEIN, T. Ultrasmall Dispersible Crystalline Nickel Oxide Nanoparticles as High-Performance Catalysts for Electrochemical Water Splitting. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 24, n. 21, p. 3123-3129, 2014.

GARAY-RODRIGUES, L. F.; LÓPEZ, S. M.; ANDREU, T.; MOCTEZUMA, E. Photocatalytic hydrogen evolution using bi-metallic (Ni/Pt) $Na_2Ti_3O_7$ whiskers: effect of the deposition order. **Catalysts**. Basel, v. 9, n. 3, p. 285, 2019.

GHAFFARI, M.; MOLLAZADEH-BAJESTANI, M.; MOZTARZADEH, F.; ULUDAĞ, H.; HARDY, J. G.; MOZAFARI, M. An overview of the use of biomaterials, nanotechnology, and stem cells for detection and treatment of COVID-19: towards a framework to address future global pandemics. **Emergent Materials**, Heidelberg, v. 4, n. 1, p. 131-146, 2021.

GOLUBOVIC, A.; SCEPANOVIC, M.; KREMENOVIC, A.; ASKRABIC, S.; BEREC, V.; DOHCEVIC-MITROVIC, Z.; POPOVIC, Z. V. Raman study of the variation in anatase structure of TiO_2 nanopowders due to the changes of sol-gel synthesis conditions, **Journal of Sol-Gel Science and Technology,** New York**,** v. 49, p. 311-319, 2009.

GOWOREK, J.; KIERYS, A.; GAC, W.; BORÓWKA, A.; KUSAK, R. Thermal degradation of CTAB in as-synthesized MCM-41. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,** Budapest, v. 96, n. 2, p. 375-382, 2009.

GRANO, A. J.; SAYLER, F. M.; SMÅTT, J. H.; BAKKER, M. G. In situ observation of sintering of nickel nanoparticles during nanocasting into mesoporous silica. **Materials Letters,** Amsterdam, v. 111, p. 154-157, 2013.

GRAVANTE, G.; CARUSO, R.; SORGE, R.; NICOLI, F.; GENTILE, P.; CERVELLI, V. Nanocrystalline silver: a systematic review of randomized trials conducted on burned patients and an evidence-based assessment of potential advantages over older silver formulations. **Annals of Plastic Surgery**, Philadelphia, v. 63, n. 2, p. 201-205, 2009.

GUSEINOV, N. R.; ILYIN, A. M. Electrostatic energy analyzer for nanotechnology applications. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,** Amsterdam, v. 246, 2021.

HANGAI, B., AMORESI, R. A. C., OLIVEIRA, R. C., TEODORO, M. D.; SIMÕES, A. Z. The role of cationic surfactant in the photocatalytic properties of sodium and hydrogen titanates heterojunctions. **Optical Materials,** Amsterdam, v. 153, p. 115564, 2024.

HEIGHT, M. J.; PRATSINIS, S. **Antimicrobial and Antifungal Powders Made by Flame Spray Pyrolysis**. Depositantes: Murray Height, Sotiris Pratsinis. WO 2006/084411 A1. Depósito: 09 fev. 2006. Concessão: 18 dez. 2012.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis. **Surface Science Reports,** Amsterdam, v. 66, n. 6-7, p. 185-297, 2011.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today,** Amsterdam, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HIPÓLITO, P. H.; FLORES, N. J.; KLIMOVA, E. M.; CORTÉS, A. G.; BOKHIMI, X. ALARCÓN, L. E.; KLIMOVA, T. E. Novel heterogeneous basic catalysts of biodiesel production: sodium titanate nanotubes doped with potassium, **Catalysis Today,** Amsterdam, v. 250, p. 187-196, 2015.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews,** Washington, v. 95, p. 69-96, 1995.

HUANG, Z.; RAJASEKARAN, P.; OZCAN, A.; SANTRA, S. Antimicrobial Magnesium Hydroxide Nanoparticles As an Alternative to Cu Biocide for Crop Protection. ***Journal of* Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 66, n. 33, p. 8679-8686, 2018.

IANI, I. M.; TEODORO, V.; MARANA, N. L.; COLETO, U.; SAMBRANO, J. R.; SIMÕES, A. Z.; TEODORO, M. D.; LONGO, E.; PERAZOLLI, L. A.; AMORESI, R. A. C.; ZAGHETE, M. A. Cation exchange mediated synthesis of hydrogen and sodium titanates heterojunction: Theoretical and experimental insights toward photocatalyic mechanism. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 538, p. 148011, 2021.

ICHIKAWA, K.; SHIMOMURA, N.; YAMADA, M.; OHKUBO, N. Control of Calcium Carbonate Polymorphism and Morphology through Biomimetic Mineralization by means of Nanotechnology. **Chemistry - A European Journal,** Weinheim, v. 9*,* p. 3235-3241, 2003.

IM, J. M.; YOU, H. J.; YOON, Y. S.; SHIN, D. W. Synthesis of nano-crystalline $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-x}$ for IT-SOFC by aerosol flame deposition. **Ceramics International**, Oxford, v. 34, n. 4, p. 877-881, 2008.

JAYAKUMAR, R.; MENON, D.; MANZOOR, K.; NAIR, S. V.; TAMURA, H. Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials - A short review. **Carbohydrate Polymers,** Oxford, v. 82, n. 2, p. 227-232, 2010.

JEREMIAH, S. S.; MIYAKAWA, K.; MORITA, T.; YAMAOKA, Y.; RYO, A. Potent antiviral effect of silver nanoparticles on SARS-CoV-2. **Biochemical and Biophysical Research Communications,** Maryland Heights**,** v. 533*,* p. 195-200, 2020.

JINDAL, S.; GOPINATH, P. Nanotechnology based approaches for combatting COVID-19 viral infection. **Nano Express**, Bristol, v. 1, n. 2, p. 022002, 2020.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry,** Pittsford, v. 12*,* p. 908-931, 2019.

KAMAT, P. V. Manipulation of Charge Transfer Across Semiconductor Interface: A Criterion That Cannot Be Ignored in Photocatalyst Design. **The Journal of Physical Chemistry Letters,** Washington, v. 3, n. 5, p. 663-672, 2012.

KANAPARTHY, R.; KANAPARTHY, A. The changing face of dentistry: nanotechnology. **International Journal of Nanomedicine,** Macclesfield*,* v. 6*,* p. 2799-2804, 2011.

KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Formation of titanium oxide nanotube. **Langmuir,** Washington, v. 14, n. 12, p. 3160-3163, 1998.

KIM, J. H.; LEE, S. M.; JUN, B. H.; CHOI, H. J.; KIM, J. S.; CHO, M. H.; KIM, Y. K.; JEONG, D. H.; LEE, Y. S. Multiplex Detection and Imaging of Cancer Markers Based on Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Nanoparticle Probes (SERS Dots). **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, Philadelphia, v. 3, n. 4, p. 341-342, 2007.

KIM, W. Y.; CHOI, Y. C.; MIN, S. K.; CHO, Y.; KIM, K. S. Application of quantum chemistry to nanotechnology: electron and spin transport in molecular devices**. Chemical Society Reviews,** Cambridge, v. 38*,* p. 2319-2333, 2009.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8 ed. Hoboken: Wiley, 2019.

KITTUR, F. S.; PRASHANTH, K. V. H.; SANKAR, K. U.; THARANATHAN, R. N. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers,** Oxford, v. 49, n. 2, p. 185-193, 2002.

KNETSCH, M. L. W.; KOOLE, L. H. New Strategies in the Development of Antimicrobial Coatings: The Example of Increasing Usage of Silver and Silver Nanoparticles. **Polymers**, Basel, v. 3, n. 1, p. 340-366, 2011.

KOH, I.; JOSEPHSON, L. Magnetic Nanoparticle Sensors. **Sensors**, Basel, v. 9, p. 8130-8145, 2009.

KONG, H.; JANG, J. Antibacterial Properties Of Novel Poly(Methyl Methacrylate) Nanofiber Containing Silver Nanoparticles. **Langmuir,** Washington, v. 24, p. 2051-2056, 2008.

KONG, M.; CHEN, X. G.; XING, K.; PARK, H. J. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review. **International Journal of Food Microbiology,** Amsterdam, v. 144, n. 1, p. 51-63, 2010.

KUMAR, A.; VEMULA, P. K.; AJAYAN, P. M.; JOHN, G. Silver Nanoparticle-Embedded Antimicrobial Paints Based on Vegetable Oil. **Nature Materials**, London, v. 7, n. 3, p. 236-241, 2008.

KUMAR, M. N.; Ravi. V. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers,** Amsterdam, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000.

KUMAR, R.; MÜNSTEDT, H. Silver Ion Release from Antimicrobial Polyamide/Silver Composites. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 26, n. 14, p. 2081-2088, 2005.

KUMIRSKA, J.; CZERWICKA, M.; KACZYŃSKI, Z.; BYCHOWSKA, A.; BRZOZOWSKI, K.; THÖMING, J.; STEPNOWSKI, P. Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan. **Marine Drugs,** Basel, v. 8, n. 5, p. 1567-1636, 2010.

LACERDA, L. H. S.; LONGO, E.; ANDRÉS, J.; SAN-MIGUEL, M. A. A diagnosis approach for semiconductor properties evaluation from ab initio calculations: Ag-based materials investigation. **Journal of Solid State Chemistry,** Maryland Heights, v. 305, p. 122670, 2022.

LACKNER, P.; BEER, R.; BROESSNER, G.; HELBOK, R.; GALIANO, K.; PLEIFER, C.; PFAUSLER, B.; BRENNEIS, C.; HUCK, C.; ENGELHARDT, K. Efficacy of Silver Nanoparticles Impregnated External Ventricular Drain Catheters in Patients with Acute Occlusive Hydrocephalus. **Neurocritical Care,** Heidelberg, v. 8, p. 360-365, 2008.

LAEMMLI, U. K. Cleavage of Structural Proteins during the Assembly of the Head of Bacteriophage T4. **Nature**, London, v. 227, p. 680-685, 1970.

LATHE, A.; PALVE, A. M. A review on Type-I, Type-II, Z and S-scheme mechanisms involved in photocatalysis of inorganic and organic pollutant. **Next Materials,** London, v. 11, p. 101914, 2026.

LI, C.; ZHANG, R.; ZHANG, Y.; JIN, H.; ZHANG, Y.; LI, W. In situ synthesis and properties of Ag/$Ag10Si_4O_{13}$/GO photocatalysts with synergistic effect of plasma resonance and Schottky junction. **Materials Advances,** London, v. 4, n. 3, p. 954-964.

LI, H.; DING, Y.; JING, Y.; GAO, D.; YAO, Z.; MASUDA, H.; NOMURA, Y.; LI, J.; LU, Z. Boron-doped atomically thin TiO_2 nanoflakes coupled with g-C_3N_4 quantum dots for highly efficient visible-light photodegradation of tetracycline via a Z-scheme heterojunction. **Journal of Alloys and Compounds,** Amsterdam, v. 1065, p. 188267, 2026.

LI, W. R.; XIE, X. B.; SHI, Q. S.; ZENG, H. Y.; OU-YANG, Y. S.; CHEN, Y. B. Antibacterial Activity and Mechanism of Silver Nanoparticles on *Escherichia coli*. ***Applied* Microbiology and Biotechnology**, Heidelberg, v. 85, n. 4, p. 1115-1122, 2010.

LI, Y.; WANG, H.; XIE, L.; LIANG, Y.; HONG, G.; DAI, H. MoS_2 Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. ***Journal of the* American Chemical Society**, Washington, v. 133, n. 19, p. 7296-7299, 2011.

LINIC, S.; CHRISTOPHER, P.; INGRAM, D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. **Nature Materials,** London, v. 10, n. 12, p. 911–921, 2011.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews,** Washington, v. 95, p. 735-758, 1995.

LIU, B.; ZHAO, X.; TERASHIMA, C.; FUJISHIMA, A.; NAKATA, K. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. **Physical Chemistry Chemical Physics,** Cambridge, v. 16, p. 8751-8760, 2014.

LIU, J. Y.; SONSHINE, D. A.; SHERVANI, S.; HURT, R. H. Controlled Release of Biologically Active Silver from Nanosilver Surfaces. **ACS Nano**, Washington, v. 4, p. 6903-6913, 2010.

LIU, W.; SHEN, J.; YANG, X.; LIU, Q.; TANG, H. Dual Z-scheme $gC_3N_4/Ag_3PO_4/Ag_2MoO_4$ ternary composite photocatalyst for solar oxygen evolution from water splitting. **Applied Surface Science,** Amsterdam, v. 456, p. 369-378, 2018.

LIU, X.; ZHOU, K.; WANG, L.; WANG, B.; LI, Y. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods. **Journal of the American Chemical Society,** Washington, v. 131, p. 3140-3141, 2009.

LOHER, S.; SCHNEIDER, O. D.; MAIENFISCH, T.; BOKORNY, S.; STARK, W. J. Microorganism-triggered Release of Silver Nanoparticles from Biodegradable Oxide Carriers Allows Preparation of Self-Sterilizing Polymer Surfaces. **Small**, Weinheim, v. 4, n. 6, p. 824-832, 2008.

LOW, J.; YU, J.; JARONIEC, M.; WAGEH, S.; AL-GHAMDI, A. A. Heterojunction Photocatalysts. **Advanced Materials,** Weinheim, v. 29, n. 20, 2017.

MA, C.; YAN, J.; HUANG, Y.; WANG, C.; YANG, G. The optical duality of tellurium nanoparticles for broadband solar energy harvesting and efficient photothermal conversion. ***Science*** **Advances**, Washington, v. 4, n. 8, p. eaas9894, 2018.

MA, F. Q.; YAO, J. W.; ZHANG, Y. F.; WEI, Y. Unique band structure enhanced visible light photocatalytic activity of phosphorus-doped BiOI hierarchical microspheres, **RSC Advances,** Cambridge, v. 7, p. 36288-36296, 2017.

MA, L.; YUE, Z.; HUO, G.; ZHANG, S.; ZHU, B.; ZHANG, S.; HUANG, W. 3D hydrogen titanate nanotubes on Ti foil: a carrier for enzymatic glucose biosensor. **Sensors,** Basel, v. 20, n. 4, p. 1024, 2020.

MAARISETTY, D.; BARAL, S. S. Defect engineering in photocatalysis: formation, chemistry, optoelectronics, and interface studies**. Journal of Materials Chemistry A,** Cambridge, v. 8, n. 36, p. 18560-18604, 2020.

MACCHI, C.; PONCE, M. A.; DESIMONE, P. M.; ALDAO, C. M.; SOMOZA, A. Vacancy-like defects in nanocrystalline SnO_2: Influence of the annealing treatment under different atmospheres. **Philosophical Magazine**, Oxfordshire, v. 98, n. 8, p. 673-692, 2018.

MADHUMATHI, K.; KUMAR, P. T. S.; ABHILASH, S.; SREEJA, V.; TAMURA, H.; MANZOOR, K.; NAIR, S. V.; JAYAKUMAR, R. Development of Novel Chitin/Nanosilver

Composite Scaffolds for Wound Dressing Applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, Heidelberg, v. 21, n. 2, p. 807-813, 2010.

MAIO, F.; PALMIERI, V.; BABINI, G.; AUGELLO, A.; PALUCCI, I.; PERINI, G.; SALUSTRI, A.; SPILMAN, P.; DE SPIRITO, M.; SANGUINETTI, M.; DELOGU, G.; RIZZI, L. G.; CESAREO, G.; SOON-SHIONG, P.; SALI, M.; PAPI, M. Graphene nanoplatelet and graphene oxide functionalization of face mask materials inhibits infectivity of trapped SARS-CoV-2. **iScience**, Cambridge, v. 24, n. 7, 2021.

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**, Washington, v. 8, p. 13604-13615, 2021.

MILANOVIĆ, M.; STIJEPOVIĆ, I.; NIKOLIĆ, L. M. Preparation and photocatalytic activity of the layered titanates. **Processing and Application of Ceramics,** Novi Sad, v. 4, n. 2, p. 69-73, 2010.

MILEWSKA, A.; CHI, Y.; SZCZEPANSKI, A.; BARRETO-DURAN, E.; DABROWSKA, A.; BOTWINA, P.; OBLOZA, M.; LIU, K.; LIU, D.; GUO, X. HTCC as a Polymeric Inhibitor of SARS-CoV-2 and MERS-CoV. **Journal of Virology**, Washington, v. 95, n. 4, p. e01622-20, 2021.

NAEYAERT, P. J. P..; AVDEEV, M.; SHARMA, N.; BEN YAHIA, H.; LING, C. D. Synthetic, structural, and electrochemical study of monoclinic $Na_4T_{i5}O_{12}$ as a sodium-ion battery anode material. **Chemistry of Materials,** Washington, v. 26, n. 24, p. 7067-7072, 2014.

OLAYIWOLA, S. O.; DEJAM, M. Interfacial energy for solutions of nanoparticles, surfactants, and electrolytes. **AIChE Journal**, Hoboken, v. 66, n. 8, p. e16960, 2020.

ORTEGA, P. P.; ROCHA, L. S. R.; CORTÉS, J. A.; RAMIREZ, M. A.; BUONO, C.; PONCE, M. A.; SIMÕES, A. Z. Towards carbon monoxide sensors based on europium doped cerium dioxide. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 464, p. 692-700, 2019.

PAN, X.; YANG, M.; FU, X.; ZHANG, Nan.; XU, Y. Defective TiO_2 with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. **Nanoscale**, Cambridge, v. 5, n. 9, p. 3601-3614, 2013.

PANACEK, A.; KVITEK, L.; PRUCEK, R.; KOLAR, M.; VECEROVA, R.; PIZUROVA, N.; SHARMA, V. K.; NEVECNA, T.; ZBORIL, R. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. **Russian Journal of Physical Chemistry B,** Moscow, v. 110, p. 16248-16253, 2006.

PANDEY, A.; NIKAM, A.N.; MUTALIK, S.P.; FERNANDES, G.; SHREYA, A.B.; PADYA, B.S.; RAYCHAUDHURI, R.; KULKARNI, S.; PRASSL, R.; SUBRAMANIAN, S. Architectured Therapeutic and Diagnostic Nanoplatforms for Combating SARS-CoV-2: Role of Inorganic, Organic, and Radioactive Materials. **ACS Biomaterials Science & Engineering,** Washington, v. 7, p. 31-54, 2021.

PARK, H.; OU, H. H.; COLUSSI, A. J.; HOFFMANN, M. R. Artificial photosynthesis of C1–C3 hydrocarbons from water and CO_2 on titanate nanotubes decorated with nanoparticle elemental copper and CdS quantum dots. **Journal of Physical Chemistry,** Washington, v. 119, n. 19, p. 4658-4666, 2015.

PARK, H.; GOTO, T.; HAN, D. H.; CHO, S.; NISHIDA, H.; SEKINO, T. Low alkali bottomup synthesis of titanate nanotubes using a peroxo titanium complex ion precursor for photocatalysis. **ACS Applied Nano Materials,** Washington, v. 3, n. 8, p. 7795-7803, 2020.

PASSOS, P. Q. S. **Modelo tridimensional in vitro de adenocarcinoma prostático humano produzido por levitação magnética**. 2020. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

PEREIRA, C. A. M.; AMORESI, R. A. C.; TEIXEIRA, G. F. Effect of chemical potential on the structural modification of titanatebased photocatalysts: Fast dye degradation efficiency and adsorption power. **Journal of Alloys and Compounds,** Amsterdam, v. 947, p.169691, 2023.

PEREIRA, P. F. S.; SILVA, A. C. A. P.; SILVA, L. B. N. A. P. Inactivation of SARS-CoV-2 by a chitosan/α-Ag_2WO_4 composite generated by femtosecond laser irradiation. **Scientific Reports**, London, v. 12, n. 1, p. 14603, 2022.

PEREIRA, P.F.S.; GOUVEIA, A.F.; ASSIS, M.; DE OLIVEIRA, R.C.; PINATTI, I.M.; PENHA, M.; GONÇALVES, R.F.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. $ZnWO_4$ nanocrystals: synthesis, morphology, photoluminescence and photocatalytic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics,** Cambridge, v. 20, p. 1923-1937, 2018.

PERFÉZOU, M.; TURNER, A.; MERKOÇI, A. Cancer detection using nanoparticle-based sensors. **Chemical Society Reviews,** Cambridge, v. 41*,* p. 2606-2622, 2012.

PINATTI, I. M.; TELLO, A. C. M.; TRENCH, A. B.; DE FOGGI, C. C.; PEREIRA, P. F. S.; TEIXEIRA, M. M.; JACOMACI, N.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. Zinc-substituted Ag_2CrO_4: A material with enhanced photocatalytic and biological activity. **Journal of Alloys and Compounds,** Amsterdam, v. 835, p. 155315, 2020.

POKROPIVNY, V. V.; SKOROKHOD, V. V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. **Materials Science and Engineering: C**, Amsterdam, v. 27, n. 5-8, p. 990-993, 2007.

PREDA, S.; ANASTASESCU, C.; BALINT, I.; UMEK, P.; SLUBAN, M.; NEGRILA, C. C.; ANGELESCU, D. G.; BRATAN, V.; RUSU, A.; ZAHARESCU, M. Charge separation and ROS generation on tubular sodium titanates exposed to simulated solar light. **Applied Surface Science,** Amsterdam, v. 470, p. 1053-1063, 2019.

PRIETO, G.; ZEČEVIĆ, J.; FRIEDRICH, H.; JONG, K. P.; JONGH, P. E. Towards stable catalysts by controlling collective properties of supported metal nanoparticles. **Nature Materials,** London, v. 12, p. 34-39, 2013.

RAKHMATULLIN, R. M.; PAVLOV, V. V; SEMASHKO, V. V. EPR study of nanocrystalline CeO2 exhibiting ferromagnetism at room temperature **Physica Status Solidi. B: Basic Research,** Weinheim, v. 253, n. 3, p. 499-503, 2016.

RANJITH, K. S.; DONG C. L.; , LU, Y. R.; HUANG, Y. C.; CHEN, C. L.; SARAVANAN, P.; ASOKAN, K.; KUMAR, R. T. Evolution of Visible Photocatalytic Properties of Cu-Doped CeO_2 Nanoparticles: Role of Cu^{2+} Mediated Oxygen Vacancies and the Mixed-Valence States of Ce Ions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering,** Washington, v. 6, p. 8536-8546, 2018.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, London, v. 31, n. 7, p. 603-632, 2006.

SAARINEN, K.; HAUTOJÄRVI, P.; CORBEL, C. Chapter 5 – Positron annihilation spectroscopy of defects in semiconductors. In: STAVOLA, M. (ed.). **Identification of Defects in Semiconductors**. Amsterdam: Elsevier, 1998. v. 51, p. 209-285.

SALATA, O. V. Applications of nanoparticles in biology and medicine. **Journal of Nanobiotechnology**, London, v. 2, n. 3, p. 3, 2004.

SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S.; CORREA, D. **Introdução à nanotecnologia**. São Paulo: Blucher, 2022.

SAOTHAYANUN, T. K.; SIRINAKORN, T. T.; OGAWA, M. Ion exchange of layered alkali titanates ($Na_2Ti_3O_7$, $K_2Ti_4O_9$, and $Cs_2Ti_5O_{11}$) with alkali halides by the solid-state reactions at room temperature. **Inorganic Chemistry,** Washington, v. 59, n. 6, p. 4024-4029, 2020.

SARKAR, A.; KARKAMAR, K.; SINGH, A. K.; MANDAL, K.; KHAN, G. G. Surface functionalized $H_2Ti_3O_7$ nanowires to engineer visible-light photoswitching, electrochemical water splitting, and photocatalysis, **Physical Chemistry Chemical Physics,** Cambridge, v. 18, p. 26900-26912, 2016.

SATHISH, M.; VISWANATHAN, B.; VISWANATH, R. P. Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy,** London, v. 31, p. 891-898, 2006.

ŠĆEPANOVIĆ, M.; GRUJIĆ-BROJČIN, M.; DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z.; POPOVIĆ, Z. V. Effects of confinement, strain and nonstoichiometry on raman spectra of anatase TiO_2. **Materials Science Forum,** Baech, v. 518, p. 101-106, 2006.

SCHIFFMAN, J. D.; WANG, Y.; GIANNELIS, E. P.; ELIMELECH, M. Biocidal Activity of Plasma Modified Electrospun Polysulfone Mats Functionalized with Polyethyleneimine Capped Silver Nanoparticles. **Langmuir,** Washington, v. 27, p. 13159-13164, 2011.

SCHULZE, S.; HUANG, G.; KRAUSE, M.; AUBYN, D.; QUIÑONES, V. A. B.; SCHMIDT, C. K.; MEI, Y.; SCHMIDT, O. G. Morphological Differentiation of Neurons on Microtopographic Substrates Fabricated by Rolled-Up Nanotechnology. **Advanced Engineering Materials,** Weinheim, v. 12, p. 558-564, 2010.

SHCHUKIN, D. G.; CARUSO, R. A. Inorganic Macroporous Films from Preformed Nanoparticles and Membrane Templates: Synthesis and Investigation of Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties. **Advanced Functional Materials,** Weinheim, v. 13, p. 789-794, 2003.

SI, Q.; FENG, X.; TENG, Y.; SHI, H.; KUANG, J.; XIAO, Z.; WANG, W.; JIANG, C.; GUO, W.; REN, N. Constructing effective and low-toxic removal of combined contaminants by intimately coupled Z-scheme heterojunction photocatalysis and biodegradation system. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 365, p. 124909, 2025.

SONG, T.; GAO, F.; GUO, S.; ZHANG, Y.; LI, S.; YOU, H.; DU, Y. A review of the role and mechanism of surfactants in the morphology control of metal nanoparticles. **Nanoscale,** Cambridge, v. 13, p. 3895, 2021.

SORNALATHA, D. J.; MURUGAKOOTHAN, P. Characterization of hexagonal ZnO nanostructures prepared by hexamethylenetetramine (HMTA) assisted wet chemical method. **Materials Letters,** Amsterdam, v. 124, p. 219-222, 2014.

SOUSA, C. R. S.; **Nanopartículas magnéticas recobertas com citrato e nanocápsulas contendo selol no tratamento do adenocarcinoma mamário de Ehrlich ortotópico em camundongo Swiss**, 2016. Tese (Doutorado em Biologia Animal) – Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

SOUZA, A. E. **Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.

SPRENGER, D.; BACH, H.; MEISEL, W.; GUTLICH, P. XPS study of leached glass surfaces. **Journal of Non-Crystalline Solids,** Amsterdam, v. 126, p. 111-129, 1990.

SU, H.; ZHANG, Z.; FENG, W.; LOU, H. Construction of a compact Z-scheme heterojunction to boost photogenerated carrier separation efficiency for lignin degradation. **Surfaces and Interfaces**, Amsterdam, v. 87, p. 109068, 2026.

SUGIMOTO, T. Underlying mechanisms in size control of uniform nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science,** Philadelphia, v. 309, p. 106-118, 2007.

TAVAKOLI, A.; ATAEI-PIRKOOH, A.; SADEGHI, G. M. M.; BOKHARAEI-SALIM, F.; SAHRAPOUR, P.; KIANI, S. J.; MOGHOOFEI, M.; FARAHMAND, M.; JAVANMARD, D.; MONAVARI, S. H. Polyethylene glycol-coated zinc oxide nanoparticle: an efficient nanoweapon to fight against herpes simplex virus type 1. **Nanomedicine**, London, v. 13, n. 21, p. 2675-2690, 2018.

TBESSI, I.; BENITO, M.; E. MOLINS, E.; LIORCA, J.; TOUATI, A.; SAYADI, S.; NAJJAR, W. Effect of Ce and Mn co-doping on photocatalytic performance of sol-gel TiO_2. **Solid State Sciences,** Amsterdam, v. 88, p. 20-28, 2019.

TIAN, J.; WONG, K. K. Y.; HO, C. M.; LOK, C. N.; YU, W. Y.; CHE, C. M.; CHIU, J. F.; TAM, P. K. H. Topical Delivery of Silver Nanoparticles Promotes Wound Healing. **ChemMedChem**, Weinheim, v. 2, n. 1, p. 129-136, 2007.

TIAN, L.; YANG, X.; CUI, X.; LIU, Q.; TANG, H. Fabrication of dual direct Z-scheme $gC_3N_4/MoS_2/Ag_3PO_4$ photocatalyst and its oxygen evolution performance. **Applied Surface Science,** Amsterdam, v. 463, p. 9-17, 2019.

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. **Applied Catalysis B: Environmental,** Amsterdam, v. 138, n. 139, p. 401-415, 2013.

VELTHUIS, A. J. W.; VAN DEN WORM, S. H. E.; SIMS, A. C.; BARIC, R. S.; SNIJDER, E. J.; VAN HEMERT, M. J. Zn^{2+} inhibits coronavirus and arterivirus RNA polymerase activity in vitro and zinc ionophores block the replication of these viruses in cell culture. **PLoS Pathogens**, San Francisco, v. 6, n. 11, p. e1001176, 2010.

VIDAL-IGLESIAS, F. J.; ARÁN-AIS, R. M.; SOLLA-GULLÓN, J.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Electrochemical Characterization of Shape-Controlled Pt Nanoparticles in Different Supporting Electrolytes. **ACS Catalysis,** Washington**,** v. 2, p. 901-910, 2012.

WANG, L.; MA, W.; XU, L.; CHEN, W.; ZHU, Y.; XU, C.; KOTOV, N. A. Nanoparticle-based environmental sensors. **Materials Science and Engineering R: Reports,** Amsterdam, v. 70, p. 265-274, 2010.

WECKHUYSEN, B. M.; HEIDLER, R.; SCHOONHEYDT, R. A. Electron spin resonance spectroscopy. **Molecular Sieves - Science and Technology,** New York, v. 4, n. 1, p. 295-335, 2004.

WOOD, B. J.; STRENS, R. G. J. Diffuse reflectance spectra and optical properties of some sulphides and related minerals. **Mineralogical Magazine,** Berlin, v. 43, p. 509-518, 1979.

WU, J.; GUO, Y.; WANG, Y.; ZHU, H.; ZHANG, X. Ti_3C_2. MXene-derived sodium titanate nanoribbons for conductometric hydrogen gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical,** Amsterdam, v. 361, p. 131693, 2022.

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**, Washington, v. 37, n. 19, p. 6080-6095, 2021.

XU, Z.; ZHANG, C.; WANG, X.; LIU, D. Release strategies of silver ions from materials for bacterial killing. **ACS Applied Nano Materials,** Washington, v. 4, n. 5, p. 3985-3999, 2021.

XU, Z. P.; STEVENSON, G.; LU, C. Q.; LU, G. Q. (Max). Dispersion and Size Control of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 110, n. 34, p. 16923-16929, 2006.

YADAV, S.; NAIR, A.; URSMB, K.; KAMBLE, V. B. Protonic titanate nanotube-reduced graphene oxide composites for hydrogen sensing, **ACS Applied Nano Materials,** Washington, v. 3, n. 10, p. 10082-10093, 2020.

YANG, X.; TIAN, L.; ZHAO, X.; TANG, H.; LIU, Q.; LI, G. Interfacial optimization of gC_3N_4- based Z-scheme heterojunction toward synergistic enhancement of solardriven photocatalytic oxygen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental,** Amsterdam, v. 244, p. 240-249, 2019.

YILDIRIMER, L.; THANH, N. T. K.; LOIZIDOU, M.; SEIFALIAN, A. M. Toxicological Considerations of Clinically Applicable Nanoparticles. **Nano Today**, London, v. 6, n. 6, p. 585-607, 2011.

YOUSSRY, M.; MUSSA, A.; Controllable synthesis of sodium titanates using facile ball milling method. **Ceramics International,** Oxford, v. 47, n. 10, p. 14021-14032, 2021.

YU, B.; MEYYAPPAN, M. Nanotechnology: Role in emerging nanoelectronics. **Solid-State Electronics**, Oxford, v. 50, n. 4, p. 536-544, 2006.

YUAN, X.; LI, W.; LIU, X. Comparative study of proton exchange in tri- and hexatitanates: correlations between stability and electronic properties. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 61, n. 9, p. 3918–3930, 2022.

ZHANG, L.; YUAN, X.; WANG, H.; CHEN, X.; WU, Z.; LIU, Y.; GU, S.; JIANG, Q.; ZENG, G. Facile preparation of an Ag/AgVO3/BiOCl composite and its enhanced photocatalytic behavior for methylene blue degradation. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, n. 120, p. 98184-98193, 2015.

ZHAO, C.; TIAN, L.; ZOU, Z.; CHEN, Z.; TANG, H.; LIU, Q.; LIN, Z.; YANG, X. Revealing and accelerating interfacial charge carrier dynamics in Z-scheme heterojunctions for highly efficient photocatalytic oxygen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 268, p. 118445, 2020.

ZHONG, Y.; PENG, C.; HE, Z.; CHEN, D.; JIA, H.; ZHANG, J.; DING, H.; WU, X. Interface engineering of heterojunction photocatalysts based on 1D nanomaterials. **Catalysis Science & Technology**, Cambridge, v. 11, n. 16, p. 5357-5374, 2021.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	BRUNO DE VASCONCELLOS AVERALDO HANGAI 03/01/1993
Nacionalidade	brasileira
Nome em citações bibliográficas:	Hangai, Bruno Hangai, B.
Currículo Lattes	http://lattes.cnpq.br/1299036819305790
ORCID	https://orcid.org/0000-0002-3542-6429
Google Acadêmico	https://scholar.google.com/citations?user=rX7cNzUAAAAJ&hl=pt-BR
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2021/2026	Doutorado em Engenharia Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP
2019/2021	Mestrado em Engenharia Mecânica Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP
2014/2018	Graduação em Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	
HANGAI, B.; DESIMONE, P. M.; KATUNAR, M. R.; ROCHA, L. S. R.; GRANONE, L.; ACERO, G.; MACCHI, C.; SIMÕES, A. Z.; LONGO, E.; SAMBRANO, J. R.; PONCE, M. A. Synergy between positron annihilation spectroscopy and impedance spectroscopy to elucidate the electrical behavior of vanadium-doped ceria nanoparticles. **Mater. Chem. Phys.** v. 356, p. 132288, 2026.	

ACERO, G.; DESIMONE, P. M.; VAZ, P. D.; ROCHA, L. S. R.; GRANONE, L.; DALDIN, M.; MACCHI, C.; HANGAI, B.; SIMÕES, A. Z.; MORENO, H. P.; LONGO, E.; SAMBRANO, J. R.; PONCE, M. A. Pure and doped ceria nanostructures and their role in atmosphere-dependent electrical behavior. **Physica B Condens. Matter.** v. 735, p. 418635, 2026.

HANGAI, B.; ORTEGA, P. P.; ALVES, F. C.; MAZON, T.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Enhancing photocatalytic efficiency through silver modification of sodium and hydrogen titanate nanostructures. **Physica B Condens. Matter.** v. 715, p. 417550, 2025.

HANGAI, B.; AMORESI, R. A. C.; OLIVEIRA, R. C.; TEODORO, M. D.; SIMÕES, A. Z. The role of cationic surfactant in the photocatalytic properties of sodium and hydrogen titanates heterojunctions. **Opt. Mater.** v. 153, p. 115564, 2024.

ACERO, G.; DOMINGUES, G. L.; HANGAI, B.; SIMÕES, A. Z. Tracking the magnetic and sensing mechanism of CeO_2 towards CO detection: An experimental and theoretical study. **Ceram. Int.** v. 50, p. 35915–35927, 2024.

HANGAI, B.; ACERO, G.; ORTEGA, P.; GARCIA, F. G.; SIMÕES, A. Z. Bioactivity evaluation of nanosized $ZnFe_2O_4$ fabricated by hydrothermal method. **Process. Appl. Ceram.** v. 15, p. 374–384, 2021.

ORTEGA, P. P.; HANGAI, B.; MORENO, H.; ROCHA, L. S. R.; RAMÍREZ, M. A.; PONCE, M. A.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Tuning structural, optical, and gas sensing properties of ceria-based materials by rare-earth doping. **J. Alloys Compd.** v. 888, p. 161517, 2021.

FOSCHINI, C.; HANGAI, B.; ORTEGA, P.; LONGO, E.; CILENSE, M.; SIMÕES, A. Evidence of ferroelectric behaviour in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films deposited by RF-sputtering. **Process. Appl. Ceram.** v. 13, p. 219–228, 2019.

GONCALVES, L.; ROCHA, L.; HANGAI, B.; ORTEGA, P.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Electrical properties of calcium doped $BiFeO_3$ films on $LaNiO_3$ coated Pt substrates. **Process. Appl. Ceram.** v. 12, p. 153–163, 2018.

HANGAI, B.; AGUIAR, E. C.; GARCIA, F. G.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Superparamagnetic behaviour of zinc ferrite obtained by the microwave assisted method. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.** v. 28, p. 6854–6861, 2017.

FOSCHINI, C. R.; HANGAI, B.; CAVALCANTE, C. S.; SIMÕES, A. Z.; CILENSE, M.; LONGO, E. Non-ohmic properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films deposited by RF-sputtering. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.** v. 28, p. 1–9, 2017.

PARTICIPAÇÃO EM BANCAS E ORIENTAÇÕES

Bancas de trabalhos de conclusão

SIMÕES, ALEXANDRE; HANGAI, B.; ACERO, G.. Participação em banca de Isabela Bochembusio Maghiani. **Application of $NiFe_2O_4$ nanoparticles towards the detection of ovarian cancer marker.** 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,

Guaratinguetá, 2024.

SIMÕES, ALEXANDRE; HANGAI, B.; ORTEGA, PEDRO. Participação em banca de Giulio Lozzi Domingues. **Estudo da influência do solvente de síntese nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas de nanocristais de óxido de cério.** 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2023.

SIMÕES, ALEXANDRE; HANGAI, B.; ORTEGA, PEDRO. Participação em banca de Henrique Moreira Lopes. **Obtenção de ferrita de níquel e matrizes epóxidicas visando o tratamento de cânceres e tumores.** 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2023.

SIMÕES, ALEXANDRE; HANGAI, B.; ORTEGA, PEDRO. Participação em banca de Jonathas Gabriel dos Santos. **Towards anti-angiogenic activity of $NiFe_2O_4$ nanoparticles.** 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2023.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

I WORKSHOP DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNESP, 1., 2015, Guaratinguetá (SP). Corrosão do aço 300M e seu comportamento. 2015. (Exposição).

SEMANA DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA UNESP, 2015, Guaratinguetá (SP). Participação no evento. 2015. (Evento).

II WORKSHOP DE ENGENHARIA DE MATERIAIS E TECNOLOGIA NA UNESP, 2., 2016, Guaratinguetá (SP). Encapsulamento de nanopartículas ferromagnéticas em matriz epoxídica para o tratamento do hepatocarcinoma. 2016. (Workshop).

CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 28., 2016, Guaratinguetá (SP). Encapsulamento de nanopartículas ferromagnéticas em matriz epoxídica para o tratamento do hepatocarcinoma. 2016. (Congresso).

III WORKSHOP DE ENGENHARIA DE MATERIAIS FEG-UNESP, 3., 2017, Guaratinguetá (SP). Encapsulamento de nanopartículas ferromagnéticas em matriz epoxídica para o tratamento do hepatocarcinoma. 2017. (Exposição).

XI ENCONTRO DE FÍSICA DO ITA, 11., 2017, São José dos Campos (SP). Participação no evento. 2017. (Encontro).

CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 29., 2017, Guaratinguetá (SP). Encapsulamento de nanopartículas ferromagnéticas em matriz epoxídica para o tratamento do hepatocarcinoma. 2017. (Congresso).

III WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 3., 2019, Guaratinguetá (SP). Estudos das propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas de ZnFe2O4. 2019. (Workshop).

XIV WORKSHOP DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DO CENTRO PAULA SOUZA, 14., 2019, São Paulo (SP). Estudos das propriedades estruturais, magnéticas e fotoluminescentes das nanopartículas de ZnFe2O4. 2019. (Workshop).

VI WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 6., 2022, Guaratinguetá (SP). Irradiação de semicondutores tubulares para eliminação de patógenos. 2022. (Workshop).

VI WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 6., 2022, Guaratinguetá (SP). Minicurso: Aplicação do método de superfície de resposta. 2022. (Minicurso).

VI WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 6., 2022, Guaratinguetá (SP). Minicurso: Apresentações científicas. 2022. (Minicurso).

VI WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 6., 2022, Guaratinguetá (SP). Palestra: O papel do cientista no combate à desinformação na sociedade. 2022. (Palestra).

VI WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 6., 2022, Guaratinguetá (SP). Palestra: Impacto social dos programas de pós-graduação. 2022. (Palestra).

FACULDADE DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS – UNESP, 2023, Guaratinguetá (SP). Palestra: Cerâmicas avançadas: algumas perspectivas. 2023. (Palestra).

VII WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 7., 2023, Guaratinguetá (SP). Irradiação de semicondutores tubulares visando a eliminação de patógenos. 2023. (Workshop).

VII WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 7., 2023, Guaratinguetá (SP). Minicurso: Princípios e aplicações de microdureza e ensaios de resistência à fadiga. 2023. (Minicurso).

XLIV CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA (CBRAVIC), 2023, Campos do Jordão (SP). Development of sodium and hydrogen titanates for biocidal applications. 2023. (Congresso). [Trabalho premiado com o 2º lugar na modalidade de apresentação oral de pôster.]

FACULDADE DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS – UNESP, 2024, Guaratinguetá (SP). Palestra: Materiais cerâmicos multifuncionais. 2024. (Palestra).

VIII WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 8., 2024, Guaratinguetá (SP). Apresentação oral de trabalho. 2024. (Workshop).

VIII WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 8., 2024, Guaratinguetá (SP). Palestra: Inteligência Artificial: impactos e desafios. 2024. (Palestra).

VIII WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 8., 2024, Guaratinguetá (SP). Minicurso: Análise bibliométrica: aplicações práticas com VOSviewer, SciMAT e R/RStudio. 2024. (Minicurso).

VIII WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 8., 2024, Guaratinguetá (SP). Minicurso: Introdução à análise de dados com Python. 2024. (Minicurso).

CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 36., 2024, Guaratinguetá (SP). Avaliador dos trabalhos apresentados na primeira fase do congresso. 2024. (Congresso).

IX WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 9., 2025, Guaratinguetá (SP). Influência estrutural e da distribuição de defeitos em nanocompostos de titanato nas propriedades fotocatalíticas para degradação de poluentes. 2025. (Workshop). [Trabalho premiado com o 1º lugar na modalidade de apresentação oral de pôster.]

IX WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 9., 2025, Guaratinguetá (SP). Palestra: Engenharia 2030: inovação, sustentabilidade e transformação tecnológica. 2025. (Palestra).

IX WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 9., 2025, Guaratinguetá (SP). Minicurso: Estabilidade e controle de veículos aéreos não tripulados bioinspirados. 2025. (Minicurso).

IX WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, 9., 2025, Guaratinguetá (SP). Palestra: Estratégias sustentáveis para nanomateriais. 2025. (Palestra).