APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS À BASE DE TITANATO DE SÓDIO PARA ADSORÇÃO DE CORANTES

APPLICATION OF SODIUM TITANATE BASED NANOMATERIALS FOR DYE ADSORPTION

OLIVEIRA, Adriene Kelly Gois ^{1*}, SANTOS, Adriana Paula Batista², CALDEIRA, Vinícius Patrício da Silva³

^{1,3} *Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais - Universidade Estadual do Rio Grande do Norte*

² *Departamento de Química - Universidade do Estado do Rio Grande do Norte*

** Autor correspondente*

e-mail: adrieneoliveira21@gmail.com.br

Received 04 November 2019; received in revised form 05 February 2020; accepted 08 March 2020

RESUMO

A aplicação de nanomateriais à base de titanato de sódio para adsorção de corantes merece ser investigada por ser uma técnica inovadora e de baixo custo. Além disso, a contaminação de efluentes por corantes orgânicos pode causar danos ambientais e de saúde pública devido sua toxicidade e recalcitrância. Então, a fim de conter o impacto ambiental causado por estes efluentes, é preciso o desenvolvimento de novas tecnologias de remoção. Uma alternativa para a remediação desse problema encontra-se na aplicação da técnica de adsorção por meio da utilização de nanomateriais de titanato de sódio. Estes nanomateriais possuem elevada área superficial, espaços entre as camadas e taxas de transferência de carga interfaciais eficientes, o que os torna excelentes adsorventes. Desse modo, o presente trabalho teve por objetivo sintetizar nanomateriais de titanato de sódio e investigar seu uso para a remoção de corantes orgânicos do meio aquoso. Os materiais foram sintetizados através do método hidrotérmico, sem o uso de direcionador de estrutura, utilizando o dióxido de titânio como material de partida em meio alcalino (NaOH 10M). Tais materiais foram estudados, mediante seu uso na remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso onde se constatou a formação de morfologia fibrilar para todos os materiais obtidos. Através da técnica de difração de Raios-X foi verificada a formação de quatro fases cristalográficas de titanatos lamelares, predominantemente, de titanato dissódico, com simetria monoclinica. Em suma, os resultados comprovaram que houve a formação de nanomateriais de titanato. Com efeito, os testes para a remoção do azul de metileno apresentaram promissora atividade adsorptiva dos materiais obtidos em relação ao óxido de partida, removendo até 81% do corante em 30 min. Os nanomateriais de titanato mostraram-se eficientes para remediação de ecossistemas aquáticos contaminados por este poluente orgânico, além disso, os dados coletados tornam-se referência para trabalhos futuros.

Palavras-chave: *corantes; adsorção; nanomateriais; titanato de sódio.*

ABSTRACT

The application of sodium titanium-based nanomaterials for the adsorption of dyes deserves to be invested by an innovative and low-cost technique. Also, contamination of effluents by used dyes can cause damage and public health due to their toxicity and recalcitrance. So, an end of environmental impact impacted by these effluents, it is necessary or the development of new technologies of removal. An alternative to remedy this problem is found in the application of the adsorption technique through the use of sodium titanium nanomaterials. These factors do not have surface areas, spaces between and charge transfer rates of efficient interfaces, or what significantly increases the adsorbents. Thus, the present work aimed to synthesize sodium titanium nanomaterials and to investigate their use for the removal of dyes or gum from the aqueous medium. The materials were synthesized using the hydrothermal method, without the use of a structured guide, using titanium dioxide as the starting material in the alkaline medium (10M NaOH). These materials were studied, using their use in the removal of organic pollutants in aqueous medium, where it verified the formation of fibrillar morphology for all the materials used. Through the X-ray diffraction technique, it was confirmed the establishment of four crystallographic phases of lamellar titanates, predominantly, of disodium titanate, with monoclinic symmetry. In short, the results proved that there was a formation of titanate nanomaterials. Tests to remove methylene blue are promising for the adsorptive activity of the captured materials concerning the

starting oxide, removing up to 81% of the dye in 30 min. Titanium nanomaterials are efficient to remedy aquatic ecosystems contaminated by this organic pollutant; in addition, the collected data become a reference for future studies.

Keywords: dyes; adsorption; titanate nanomaterials.

1. INTRODUÇÃO:

A baixa disponibilidade de água doce no planeta e sua utilização para diversas atividades básicas do cotidiano e produção industrial, tem acarretado na escassez e poluição dos recursos hídricos e, tal situação, segundo dados coletados pela *World Water Assessment Programme* (WWAP), em 2014, tem se tornado cada vez mais grave, tendendo a piorar nas próximas décadas (Castelo, 2018).

E, para Fagnani *et al.*, (2013) e Lopez (2006), uma das indústrias que utiliza maior volume de água é a têxtil, além disso, a mesma possui alta taxa de poluição. Isso ocorre, devido os vários processos de produção têxtil, que utilizam água doce e, vão desde a lavagem, tingimento, branqueamento e colagem até o acabamento final do tecido, consumindo elevados volumes de água, o que leva ao descarte de grandes volumes de efluentes, geralmente de cor intensa, alta concentração de compostos orgânicos e grandes variações na composição (Ganodermaieri, *et al.*, 2005; Revankar e Lele, 2007; Chen, 2016). Com efeito, 700 mil toneladas de efluentes, contendo 10 mil tipos de corantes, são despejados sem tratamentos físicos e químicos adequados (Vinu e Madras, 2009).

As indústrias têxteis são responsáveis pela geração de diversos compostos recalcitrantes, entre eles, o corante sintético, azul de metileno. Estes corantes são utilizados para tingimento, mas não se aderem totalmente à fibra natural ou sintética durante o processo e, conseqüentemente, ocorre seu desprendimento durante a etapa de lavagem. Gerando assim, efluentes coloridos, os quais, quando descartados inadequadamente em recursos hídricos prejudica a vida aquática, pois absorvem a luz solar reduzindo sua disponibilidade para os processos fotossintéticos, o que diminui o oxigênio e provoca a interrupção da cadeia alimentar aquática (Orzechowski *et al.*, 2018).

Com efeito, técnicas adequadas para o tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias têxteis, antes do descarte, são necessárias. As tecnologias físicas e químicas mais utilizadas para a remoção de corantes em

efluentes são a adsorção por carbono ativado, aluminas e zeólitas, o uso de membranas, coagulação-floculação e troca iônica; no entanto, estes tratamentos, apenas transferem compostos orgânicos da fase líquida para a fase sólida ou gasosa, necessitando de um tratamento adicional envolvendo a regeneração do adsorvente ou a substituição da membrana, aumentando assim os custos do tratamento (Tang; An, 1995; Konstantinou; Albanis, 2004; Pires, 2009).

Segundo Ribas (2016), Entre as técnicas citadas, “a adsorção apresenta várias vantagens, como alta eficiência de remoção da cor, facilidade de operação, tratamento contínuo de grandes volumes de efluentes e possibilidade de recuperação do corante e do adsorvente”.

Para Schwarz *et al.*, (2015), a utilização de nanomateriais de titanato revelam-se promissores para o tratamento de efluentes contaminados por corantes orgânicos sintéticos, envolvendo etapas de adsorção (Affam e Chaudhuri, 2013). Em vista disso, Lai (2014), relata que os nanomateriais sintetizados a partir do óxido de titânio, como, nanotubos e nanofitas de titanato de sódio, têm sido vastamente estudados em tratamentos ambientais, atuando na purificação de ar e água, degradação de metais pesados e remediação de resíduos perigosos. Os nanomateriais de titânio, em razão de sua elevada área superficial específica, espaços entre as camadas, taxas de transferência de carga interfaciais eficientes, tornam-se excelentes materiais adsorventes, além disso, possuem método de síntese economicamente viável (Dong *et al.*, 2013).

Entre os nanomateriais de titânio, as nanofitas e nanotubos de titanato de sódio atraem a atenção de estudiosos; as nanofitas devido sua elevada proporção de espessura nanométrica e largura, compostas por algumas camadas de titanato (compostas por Ti, O, H e Na) empilhadas (Ma *et al.*, 2005; Zhang e Liu, 2010; Zhang *et al.*, 2010 e Wang, 2015). Por sua vez, os nanotubos de titanato apresentam forma tubular e são atraentes para a comunidade científica por fornecerem acesso a três diferentes regiões de contato, que são as superfícies internas e externas e as

extremidades do tubo; tais propriedades conferem tanto aos nanotubos quanto as nanofitas uma maior capacidade de adsorção. (Xiong (2010); Schwarz *et al.*, 2015).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e aplicar nanomateriais de titanato de sódio na adsorção do corante orgânico azul de metileno, a fim de avaliar o comportamento da remoção do corante em relação ao tipo de nanomaterial utilizado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS:

2.1 Sínteses das nanoestruturas de titanato de sódio

Os nanotubos e nanofitas de titanato de sódio foram sintetizados através do método hidrotérmico, livre de templates, utilizando o procedimento empregado por Silva (2012), para a síntese dos nanotubos e, o procedimento utilizado por Wang *et al.* (2015), com adaptações, para a síntese das nanofitas. Inicialmente 1,0g de dióxido de titânio (TiO_2) foi disperso em solução de NaOH 10 M, essa mistura foi então, homogeneizada e mantida em estufa, para tratamento hidrotérmico. Após a reação hidrotérmica, os precipitados brancos formados foram, então, lavados com água destilada, até atingir pH neutro e, posteriormente, secos em estufa. Apesar de as etapas de síntese serem semelhantes houve variações de tempo e temperatura do tratamento hidrotérmico, com a finalidade de obter diferentes nanoestruturas de titanato de sódio. Sendo assim, o tratamento hidrotérmico dos nanotubos foi realizado a 150°C por 36 h e a amostra foi designada como TTNT, já as nanofitas, foram obtidas a 160°C por 120 h e a amostra foi designada como TTNF (Figura 1).

Figura 1. Esquema que ilustra todas as etapas e parâmetros de sínteses hidrotérmica alcalina utilizadas no trabalho. Fonte: Autoria própria.

2.2 Caracterizações

Os materiais obtidos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), Difração de Raios-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TG/DTG). As imagens de MEV do óxido de titânio foram capturadas em um microscópio da TESCAN, modelo MIRA 3, já o MEV e EDS dos materiais sintetizados, foram obtidos em microscópio de varredura FEG Quanta 450 ambiental, dispersando previamente as amostras, com um processador ultrassônico e posteriormente, colocando-as em porta amostras por intermédio de uma fita de carbono, e em seguida submetendo-as à metalização com uma fina camada de ouro. As medidas de DRX foram realizadas pelo método de varredura, de 2θ de 1 a 90°, em equipamento da Rigaku modelo Mini Flex II, radiação Cu Kα, passo de 0.02 graus/s e tempo de 1s. Os dados de DRX do TiO_2 foram submetidos a refinamento automático, através do método de Rietveld, utilizando o software Maud e a carta cristalográfica nº 7206075. Os dados das nanoestruturas foram comparados à cartas cristalográficas (nº 2110464 - 4336945 - 2310730 - 2310331) para identificação das fases cristalinas presentes nos materiais, na qual as cartas cristalográficas foram fornecidas pelo banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). As curvas TG/DTG foram realizadas em equipamento da Shimadzu, modelo TGA-50, com aproximadamente 5,0 mg de amostra, aquecimento de 10 °C/min até 900 °C, em fluxo de 100 mL/min de atmosfera inerte de N_2 . O equipamento de espectroscopia de reflectância UV-Vis utilizado para medir as energias dos materiais foi o espectrofotômetro de UV-Vis da Shimadzu, modelo 46 UV-2600 com feixe duplo. A eficiência adsorviva foi calculada conforme a equação 1.

$$(\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} * 100 \quad (\text{eq.1})$$

em que: C_i = concentração inicial do corante (mg/L); C_t = concentração do corante ao final do teste adsorvivo (mg/L).

2.3 Testes de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados em um reator simples, fechado e em seu interior havia um béquer contendo o material disperso na solução de corante. Na abertura do béquer havia uma tampa de Polipropileno expandido

(isopor), com aberturas para a retirada de alíquotas e também para a introdução do sensor de temperatura. O processo de realização dos testes, ocorreu pela dispersão do catalisador no béquer contendo a solução de corante, sendo a mistura, submetida à agitação mecânica com um agitador magnético que mantinha o sistema em constante e contínua agitação.

Testes experimentais, variando a quantidade de adsorventes (100 mg, 50 mg e 20 mg), a concentração das soluções (10 ppm e 20 ppm) e tempo (120 min, 30 min e 15 min), foram realizados com a finalidade de verificar quais as melhores condições de adsorção para o corante em relação aos adsorventes empregados. Com base nos resultados destes testes, observou-se que ocorreu um decaimento da concentração do corante de forma mais linear usando 20 mg de catalisador, o que proporciona uma melhor verificação do comportamento adsorptivo do material. Em relação a concentração da solução, uma vez que, a absorvância no espectrofotômetro UV-Vis para este corante só é possível de ser analisada até 10 ppm, para utilizar uma solução de 20 ppm seria necessário diluir a amostra e utilizar o fator de correção em seguida, o que aumentaria a margem de erro. No que diz respeito ao tempo, com base nos testes realizados constatou-se que aos 30 min é atingido equilíbrio reacional. Durante todos os testes houve o monitoramento da temperatura.

Para a realização dos testes adsorptivos, inicialmente, 20 mg de adsorvente (TiO_2 , TTNT e TTNF3), foi disperso em 50 mL da solução de corante azul de metileno a 10 ppm. Então, a mistura, cujo pH resultante era 10, foi submetida à agitação mecânica constante e contínua. A Figura 2 mostra o esquema do processo de adsorção.

Figura 2. Esquema representativo dos testes adsorptivos com o corante azul de metileno. Fonte: Autoria própria.

A agitação ocorria em velocidade de 350 rpm (velocidade satisfatória para atingir o

equilíbrio adsorção/dessorção), em ausência de radiação por 30 min. Alíquotas eram retiradas e levadas à centrifuga, sendo que, o precipitado formado, bem como, o sobrenadante, retornavam para o sistema reacional, logo após ser realizada a leitura do sobrenadante em um espectrofotômetro Uv-Vis, modelo Mini 1240 da Shimadzu, com absorvância de 664 nm. Durante todo o teste houve monitoramento contínuo da temperatura do sistema, que variou de 21 a 42 °C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1 Caracterizações dos materiais

3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Por meio das micrografias eletrônicas de varredura para o dióxido de titânio, (Figura 3), identificou-se a presença de partículas aglomeradas, com diâmetro micrométrico.

Cuja a ampliação da imagem (Figura 3a), exhibe monocristais de anatásio (TiO_2), na forma de partículas esféricas com diâmetro de 23,1 μm , em conformidade com o encontrado na literatura (Ma *et al.*, 2005). Já as micrografias dos nanotubos (TTNT) sintetizados a partir do TiO_2 , bem como, o EDS, são apresentados na Figura 4.

As micrografias para este material podem ser descritas morfológicamente como filamentos fibrosos, entrelaçados e aglomerados em direções aleatórias, característicos de estruturas unidimensionais de titanato, tais como, as nanotubulares encontradas na literatura (Gao *et al.*, 2008; Natarajan *et al.*, 2013). Estes resultados demonstram que, a síntese utilizada foi eficiente, uma vez que, as micrografias revelam alto rendimento da morfologia fibrilar, totalmente distinta da morfologia esférica do óxido de partida mostrada na Figura 3. As micrografias das nonofitas (TTNF) são exibidas na Figura 5. A morfologia observada exhibe uma rede de filamentos fibrosos, entrelaçados em direções aleatórias, com a formação de aglomerados, semelhante aos TTNT's.

As imagens revelam, sobretudo, uma maior distribuição morfológica qualitativa, bem como um pequeno aumento no tamanho desse

material (331,1 nm) quando comparado aos nanotubos (310,5 nm), exibidos na Figura 4. A morfologia exata dos materiais obtidos só poderá ser confirmada através de análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). No entanto, é possível observar a diferença morfológica entre ambos os materiais sintetizados e o óxido de partida, o que confirma a formação de materiais nanoestruturados de titanato, cujas características são semelhantes às descritas na literatura para as morfologias desejadas.

A técnica de EDS, por sua vez, mostrou a presença de sódio na composição dos materiais nanoestruturados, o que é um forte indício de que a síntese foi bem-sucedida, uma vez que, a presença desse elemento corresponde a substituição dos átomos de hidrogênio pelos átomos de sódio durante o tratamento hidrotérmico em meio fortemente alcalino, sendo essa a reação necessária para a obtenção das nanoestruturas desejadas. (Bavykin *et al.*, 2009)

3.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

O difratograma do óxido de partida (TiO_2), utilizado como fonte de titânio nas sínteses, é apresentado na Figura 6.

Figura 6. Difratograma da titânia anatase.

É possível observar picos de reflexão bem definidos, dado que, uma das reflexões apresenta alta intensidade ($2\theta=25,3^\circ$) e é característica de óxidos de titânio. Apenas uma fase cristalográfica foi encontrada, a anatase, sendo esta identificada, ao relacionar os picos de reflexão (Tabela 1) com os dados da carta cristalográfica nº 7206075.

Através dos dados da carta cristalográfica realizou-se o refinamento dos

dados de DRX da estrutura do TiO_2 com função automática, por intermédio do método de Rietveld. Os resultados são apresentados na Figura 7, com sua estrutura química identificada e os parâmetros de rede exibidos na Tabela 2, confirmando assim, a estrutura cristalina de fase anatase do TiO_2 utilizado como fonte de titânio.

Figura 7. Refinamento estrutural de TiO_2 , apresentando uma única fase anatase.

Diante dos difratogramas das amostras de nanotubos e nanofitas de titanato de sódio apresentados na Figura 8, é possível observar que, há quatro reflexões largas e bem características, sendo esse um padrão difração semelhante ao de titanatos lamelares do tipo $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$, podendo A corresponder à átomos de hidrogênio ou sódio (Junior, 2007).

Figura 8. Difratogramas de Raios-X das amostras do TTNT e TTNF nas fases cristalinas $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Ti}_{1.25}$ ■; $\text{H}_2\text{O}_7\text{Ti}_3$ ▲; $\text{Na}_2\text{O}_{19}\text{Ti}_9$ ●; e $\text{Na}_2\text{O}_7\text{Ti}_3$ *.

Esse padrão de difração é diferente do observado para o TiO_2 , o qual apresenta apenas uma fase cristalográfica e picos bem mais intensos e definidos (Silva, 2012). É possível verificar, também o desaparecimento do pico de reflexão de elevada intensidade, característico do óxido de partida, sendo esse um forte indício de que ocorreu transformação estrutural no material. O que corrobora com as micrografias,

onde observou-se a distinção morfológica, partindo de uma estrutura esférica do óxido (Figura 3) para estruturas fibrilares (Figuras 4 e 5). Visto que, com base nas duas técnicas de caracterização, verifica-se que mudanças estruturais são acompanhadas por mudanças morfológicas após a síntese hidrotérmica realizada.

Comparando os dados dos difratogramas com cartas cristalográficas disponíveis no banco de dados ICSD, é possível presumir a existência de uma mistura de fases cristalinas, todas com estrutura monoclinica, porém, as fases de titanatos de sódio são predominantes (ver Tabela 3), principalmente, o titanatodissódico ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Ti}_{1.25}$).

Contudo, existem fatores que prejudicam o entendimento da estrutura cristalina de nanoestruturas de titanato. Tal como, os diferentes arranjos cristalinos das formas protonadas de ácidos polititânicos ($\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$). Uma outra questão, é o tamanho reduzido dos cristais que remete em um baixo valor da área de coerência, provocando o alargamento das reflexões e instabilidade dos materiais, os quais podem sofrer alterações durante o tratamento (Bavykin *et al.*, 2006; Bagnara, 2011).

3.1.3 Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

As curvas de TG/DTG do óxido de titânio e dos materiais obtidos são exibidos na Figura 9. A princípio, pode ser observada a distinção entre as curvas termogravimétricas dos materiais sintetizados e do óxido de partida (TiO_2), uma vez que, neste não há nenhum evento térmico significativo. Os materiais sintetizados apresentaram três eventos de perda de massa em função da temperatura. As perdas de massa inferiores a 100°C , correspondem a saída de água fisissorvida presente na superfície dos materiais.

Por sua vez, as perdas entre 100 - 250°C são decorrentes da liberação da água quimissorvida entre as lamelas dos materiais. E, por fim, acima de 250°C até 600°C as perdas de massa são provocadas, tanto presença de água quimissorvida entre as lamelas quanto pela desidroxilação que ocorre na superfície dos materiais (Junior, 2007). A Tabela 4, mostra o percentual das perdas de massa em função da temperatura para todas as amostras.

Em suma, não ocorreram grandes diferenças nos eventos de perda de massa nas nanoestruturas de titanato de sódio, o que corresponde com os difratogramas de Raio-X, onde constatou-se que as fases predominantes correspondem a titanatos de sódio de composições distintas. Diante das baixas perdas de massa verificadas nos materiais sintetizados e pelas mesmas serem constituídas apenas da saída de água, conjectura-se que os mesmos apresentam excelente estabilidade térmica.

3.1.4 Aplicação na remoção de corantes via adsorção

Nas Figuras 10 e 11 são apresentados os valores correspondentes aos testes de adsorção de AzM na em solução com concentração de 10 ppm, em 20 mg de TiO_2 , TTNT e TTNF, durante 60 min.

Figura 10. Concentração de AzM, em função do tempo, para os adsorventes TiO_2 , TTNT e TTNF.

Figura 11. Percentual de remoção (%) de AzM, em função do tempo, para os adsorventes dióxido de titânio (TiO_2), nanotubos de titanato (TTNT) e (C) nanofitas de titanato (TTNF).

Inicialmente, é observada uma rápida, entretanto, gradual adsorção do corante pelos nanomateriais sintetizados, o que ocorre, devido a forte interação eletrostática entre o sítio catiônico presente no corante azul de metileno e as áreas de contato na superfície dos nanomateriais (Figura 12).

Figura 12. Esquema representativo da molécula de corante interagindo com a superfície dos adsorventes.

Além disso, a capacidade adsorptiva dos mesmos se mostra superior ao óxido de partida durante todo o teste de adsorção, dada a concentração e o percentual de remoção do corante pelo óxido ao final do teste, que removeu apenas 13% do corante, o que corresponde a 8,98 ppm. Já a adsorção dos nanotubos e nanofitas no decorrer dos testes foi satisfatória, pois o TTNT removeu 81% do corante, chegando à concentração de 1,97 ppm, e a TTNF removeu 80,1% do corante, atingindo a concentração final de 2,05 ppm. Esse melhor resultado de adsorção para os nanotubos em comparação com as nanofitas, possivelmente, é devido a porosidade dos nanotubos, já que a estrutura nanotubular oferece regiões de contato externas e internas, o que aumenta a área superficial e contribui muito para a adsorção. Esse melhor desempenho de remoção do AzM pelos TTNT's pode ser mais um indicativo de que a morfologia nanotubular de interesse foi obtida para esse material.

4. CONCLUSÕES:

Através das caracterizações morfológicas, estruturais e térmicas as sínteses dos nanomateriais foram eficazes. Os resultados de MEV indicaram que as morfologias desejadas podem ter sido obtidas, através do método hidrotérmico utilizado, contudo, a confirmação morfológica dos nanomateriais só poderá ser feita através da análise de MET. Através dos difratogramas de Raios-X, foram vistos picos de reflexão distintos das reflexões do óxido de

partida, com presença de mais de uma fase cristalográfica de titanatos lamelares de sódio. As perdas de massa observadas nas análises de TG/DTG comprovaram que os materiais obtidos possuem em sua constituição moléculas de água física e quimicamente sorvidas. Os materiais sintetizados apresentaram elevado potencial adsorptivo para o corante azul de metileno, removendo até 81% (TTNT) e 80,1% (TTNF), sendo o desempenho destes muito superior ao óxido de partida que removeu apenas 13% do corante. Isso demonstra que os mesmos podem se mostrar excelentes adsorventes de corantes catiônicos, uma vez que ocorre interação eletrostática entre eles.

5. AGRADECIMENTOS:

Ao Laboratório de Catálise, ambiente e materiais, ao Laboratório Análises Magnética e Óptica, a Universidade Federal Rural do Semi-Árido e a Universidade Federal do Ceará.

6. REFERÊNCIAS:

1. Affam, A. C; Chaudhuri, M. J. *Environ manage.*, **2013**, 130-160.
2. Bagnara, M. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil., **2011**.
3. Bavykin, D. V; Friedrich, J. M; Walsh, F. C. J *Adv Mater.*, **2006**, 18, 2807-2824.
4. Bavykin, D. V; Friedrich. J. M; Walsh F. C. J. *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 2807-2824.
5. Castelo, Jeremiah. *World Water Reserve*, **2018**. <https://worldwaterreserve.com/water-crisis/percentage-of-drinkable-water-on-earth/>.
6. Chen, L; Wang, L; Wu, X; Ding, X. A. *J. Clean. Prod.*, **2016**, 12, 006.
7. Costa, T. M. S; Lima, M. S; Filho, J. F. C; Silva, L. J; Santos, R. S; Junior, G. E.L. J. *Photochem Photobiol A.*, **2018**, 364, 461-71.
8. Dong, P; Wang, Y; Liu, B; L. Guo; Huang, Y; Yin, S. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **2012**, 2011-2013.
9. Fagnani, E; Gudagnini, R. A; Silva, G.A; Guimarães, R. *Holos.*, **2013**, 13, 85-97.

10. Ganodermaieri, G., Cennamo, G., Sannia, G. *Enzyme Microb. Technol.*, **2005**, 36, 17-24.
11. Gao, T. *J. Phys. Chem. A.*, **2008**, 112, 9272–9277.
12. Júnior, E. M. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, **2007**.
13. Konstantinou, I.K., Albanis, T. A. *Appl. Catal. B.*, **2004**, 49, 1-14.
14. Lai, C. W; Juan, J. C; Ko, W. B; Bee, S; Hamid, A. *Int j. photoenergy.*, **2014**, doi.org/10.1155/2014/524135.
15. LOPEZ, M.J.; GUIADO, M.C.; VARGAS-GARCIA; ESTRELLA, F.S.; MORENO, J. *Enzyme Microb. Technol.*, **2006**, 40, 42-45.
16. Ma, R., Fukuda, Sasaki, T., Osada, Y. *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, p. 6210– 6214.
17. Ma, R; Fukuda, S. T; Osada, Y. *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, doi: 10.1021/jp044282r, 6210– 6214.
18. Natarajan, T; Bajaj. K; Tayade, R. *Elec. Suplit. Mater* supplementary., **2013**, doi.org/10.1007/s11051-013-1669-3, 11051-1669.
19. Orzechowski, T. *MATEC Web Conf.*, **2018**, 1029, 25-314.
20. Pires, A. I. V. F. Dissertação de Mestrado, Universidad Complutense de Madrid, **2009**.
21. Revankar, M.S., Lele, S.S. *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98, 775-780.
22. Schwarz, S.C; Sanches, A.C; Fagan, S. B; RAFFIN, R.P; BULHÕES, L.O.S. *Disci. Sci.*, **2015**, 16, 277-283.
23. Silva, E. F. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, **2012**.
24. Tang, W.Z., An, H. *Chemosphere.*, **1995**, 31, 4157-4170.
25. Vinu, R; Madras, G. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43, 473–479.
26. Wang, J; Liu, W; Yin, G; Li, H. *Colloid. Surf. a physicochem eng. asp. Colloid surface a. Coll surf A.*, **2012**, 414, 9–16.
27. WWAP (United Nations World Water Assessment Programme)/UN-Water. *Nature-Based Solutions for Water.*, **2018**.
28. Xiong, L. Yan, Y.; Mai, J.; Sun, W.; Zhang, C.; Wei, D.; Chen, Q.; Ni, J. *Chem. Eng.*, **2010**, 156, 313-320.
29. Zhang, D., Kim, C., Kang, Y. *J. J. Phys. Chem. A.*, **2010**, 114, 8294–8301.
30. Zhang, X., Liu, W. *Bioresour. Technol.*, **2010**, 5, 1895–1907.

Figura 3. Imagens de MEV do TiO_2 ampliado 1.000 vezes (a) 5.000 vezes (b) e 50.000 vezes (c).

Figura 4. Imagens de MEV dos TTNT, ampliado 65.000 vezes (a) e 200.00 vezes (b).

Figura 5. Imagens de MEV das TTNF, ampliado 65.000 vezes (a) e 200.000 vezes (b) e o Resultado médio da análise química quantitativa por EDS (c).

Figura 9. Curvas de TG e DTG das amostras (A) dióxido de titânio (TiO_2), (B) nanotubos de titanato (TTNT) e (C) nanofitas de titanato (TTNF).

Tabela 1. Picos de reflexão do dióxido de titânio (TiO_2).

2 theta	d(A°)	2 theta	d (A°)
25.3	3.517	62.1	1.666
36.9	2.430	62.6	1.493
37.7	.378	68.7	1.480
38.5	2.332	70.2	1.364
48.0	1.892	75.0	1.338
53.8	1.758	76.0	1.279
55.0	1.700	82.6	1.250

Tabela 2. Parâmetros estruturais para o TiO_2 , obtidos pelo refinamento estrutural automático utilizando o método Rietveld.

Fase Cristalográfica	TiO_2 Anatase
Simetria	Tetragonal
Volume de célula	136.38 Å ³
Parâmetros de rede / nm	$a = b = 3,78$; $c = 9,52$; $\beta = 90^\circ$

Tabela 3. Estruturas químicas para o TTNT (obtidas através de refinamento estrutural pelo método de Rietveld) e seus respectivos parâmetros de rede.

ICSD (n°)	Fases Cristalográficas	Percentual de fases (%)	Tamanho do Cristalito	Parâmetros de rede / nm			
				a	b	c	β
210464	Titanatodissódico $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Ti}_{1,25}$	62,5	53.8 nm	2.24	3.77	13.3	137.1°
4336945	Trititanato protônico $\text{H}_2\text{O}_7\text{Ti}_3$	4,91	41.0 nm	15.7	3.49	9.04	101.3°
2310730	Trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{O}_7\text{Ti}_3$	27,4	29.1 nm	8.94	3.69	9.66	113.0°
2310331	Nonatitanato de sódio $\text{Na}_2\text{O}_{19}\text{Ti}_9$	5,03	36.2 nm	11.5	3.65	15.7	105.1°

Tabela 4. Quantificação das etapas de perda de massa obtidas da curva TG.

Amostras	% de perda de massa		
	(25-100°C)	(100-250°C)	(250°C-600°C)
TiO_2	0,1	-----	-----
TTNT	9,8	6,5	1,8
TTNF	12,7	6,7	1,8