

Desenvolvimento e caracterização do niobato de titânio a partir de extrato de pitanga dopado com pentóxido de fósforo: Atividade fotocatalítica e estudo termodinâmica frente à degradação de diferentes corantes sintéticos

Daniel Moro Druzian^{1*}; Alencar Kolinski Machado¹; Yolice Patricia Moreno Ruiz²; Giovani Pavoski³; Denise Crocce Romano Espinosa³; William Leonardo da Silva¹

¹Programa de Pós-Graduação em Nanociências, Universidade Franciscana (UFN), Santa Maria – RS, Brasil. E-mail: alencar.machado@ufn.edu.br; w.silva@ufn.edu.br

²Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife – PE, Brasil. E-mail: ypmoreno@gmail.com

³Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo – SP, Brasil. E-mail: giovanipavoski@gmail.com; espinosa@usp.br

* autor correspondente: daniel.druzian@ufn.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A contaminação de poluentes orgânicos em águas residuárias promove diversos problemas ambientais, necessitando tratamentos avançados, como a fotocatalise heterogênea utilizando nanocatalisador **de niobatos de titânio**. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar um nanocatalisador de niobato de titânio a partir do extrato de pitanga (*E. uniflora*) dopado com pentóxido de fósforo ($\text{TiNb}_2\text{O}_7@P_2\text{O}_5$) para degradação de 10 corantes sintéticos, por meio de estudo cinético e termodinâmico, utilizando método de correlação e clusterização. $\text{TiNb}_2\text{O}_7@P_2\text{O}_5$ apresentou tamanho de partícula de 22,5 nm e **uma superfície mais definida (rugosa) e continua com partículas esféricas claras bem distribuídas**. Para o estudo cinético, foram utilizados os modelos de zero, primeira e segunda ordem, onde a maior velocidade específica foi para CV de $k_1 = 0,0095 \text{ min}^{-1}$. Os ensaios de fotocatalise mostraram que o aumento da temperatura (288,1 a 318,1 K) incrementou a degradação dos corantes, onde o modelo de segunda ordem apresentou melhor adequação. A clusterização evidenciou 2 grandes grupos com elevada similaridade (86%). Portanto, o $\text{TiNb}_2\text{O}_7@P_2\text{O}_5$ é um material promissor para a fotodegradação de corantes. Além disso, os estudos cinéticos e termodinâmicos permitiram um melhor entendimento em relação a catálise heterogênea.

Palavras-chave: corantes, estudo cinético, fotocatalise, sustentabilidade, termodinâmica.

ABSTRACT – Organic pollutant contamination in wastewater causes several environmental problems requiring advanced treatments, for example heterogeneous photocatalysis using **titanium niobate nanocatalyst**. In this context, this work aims to develop and characterize a titanium niobate nanocatalyst from pitanga (*E. uniflora*) extract doped with phosphorus pentoxide ($\text{TiNb}_2\text{O}_7@P_2\text{O}_5$) for the degradation of 10 synthetic dyes, through kinetic and thermodynamic studies using the correlation and clustering method. $\text{TiNb}_2\text{O}_7@P_2\text{O}_5$ presented a particle size of 22.5 nm and a **more defined and continuous surface with well-distributed clear spherical particles**. For the kinetic study, the zero, first and second order models were used, where the highest specific velocity was for a CV of $k_1 = 0.0095 \text{ min}^{-1}$. Regarding photocatalysis, the increase in temperature (288.1 to 318.1 K) increased the degradation of the dyes, where the second-order model presented better adequacy. The clustering showed 2 large groups with high similarity (86%). Therefore, $\text{TiNb}_2\text{O}_7@P_2\text{O}_5$ is a promising material for the photodegradation of dyes. In addition, kinetic and thermodynamic studies allowed a better understanding regarding heterogeneous catalysis.

Keywords: dyes, kinetic study, photocatalysis, sustainability, thermodynamics.

Introdução

A contaminação das águas residuárias é majoritariamente resultado de substâncias orgânicas, especialmente corantes sintéticos. Assim, quando descartados de forma inadequada levam a doenças pulmonares e à inibição da flora e fauna locais, exigindo tratamentos avançados de água como a fotocatalise heterogênea (1). A fotocatalise heterogênea baseia-se na geração de radicais oxidativos, principalmente a $\bullet\text{OH}$ e o $\bullet\text{O}_2^-$, sob a superfície de um semicondutor

fotoativado, os quais promovem reações de oxidação-redução mineralizando os poluentes orgânicos (2). **Os niobatos de titânio são compostos inorgânicos contendo nióbio (Nb), titânio (Ti) e oxigênio, formando estruturas de óxidos mistos**, onde são considerados uma alternativa proeminente para uso na fotodegradação de poluentes orgânicos, devido à sua alta capacidade em promover a geração de radicais oxidativos (3). Uma alternativa viável para o aumento da fotoativação é a dopagem com metais,

como o pentóxido de fósforo (P_2O_5) devido a possibilidade da modificação da condutividade e da estrutura eletrônica do suporte catalítico apresentando efeitos diretos na reatividade química e alteração da seletividade e eficiência catalítica dos metais reduzindo a formação de produtos indesejados em reações químicas. **Acredita-se que o P_2O_5 por ser um catalisador sólido ácido (caráter ácido de Lewis e de Brønsted-Lowry) auxilie no controle do pH em meio reacional contendo o niobato de titânio auxiliando na formação de radicais oxidativos** (4).

Assim, o estudo cinético e termodinâmico é necessário para a compreensão do mecanismo fotocatalítico das reações de oxi-redução que ocorrem sob a superfície do semicondutor, bem como a velocidade de degradação e a definição de espontaneidade, liberação de calor e ordenamento do sistema (5).

Neste contexto, o presente estudo tem como objetivo desenvolver e caracterizar um nanocatalisador à base de niobato de titânio dopado com pentóxido de fósforo ($TiNb_2O_7@P_2O_5$) para aplicação na fotodegradação heterogênea de diferentes corantes sintéticos, sob radiação visível avaliando o estudo cinético e termodinâmico. Vale destacar que foi utilizado o método de correlação de Pearson para identificar as principais variáveis influenciáveis na fotodegradação dos corantes combinados com o método de clusterização K-means.

Experimental

Síntese do $TiNb_2O_7@P_2O_5$

$TiNb_2O_7$ (suporte catalítico) **foi utilizando um extrato verde** combinado com processamento hidrotérmico (6). Assim, 100 mL de extrato de pitanga (*E. uniflora*) foram utilizados para promover a redução dos precursores metálicos (1:1 m.m⁻¹ de $C_{12}H_{28}O_4Ti$ e $NbCl_5$ - Sigma-Aldrich®), seguido das etapas de nucleação e estabilização em um reator autoclave de aço inoxidável (453,1 K por 720 min com uma taxa de aquecimento de 5 K.min⁻¹). Por conseguinte, **o material da autoclave obtido inteiramente foi calcinado (1173,1 K por 120 min). Vale destacar que o extrato da pitanga foi utilizado devido suas propriedades redutoras e estabilizadoras, como os flavonoides, ácidos fenólicos, taninos e terpenóides principalmente a presença de quercitrina, quercetina e kaempferol. Resumidamente, os compostos fitoquímicos redutores da *E. uniflora* doam elétrons aos íons metálicos convertendo-os em sua forma metálica zero valente** (7).

P_2O_5 (fase fotoativa) foi preparado **pelo método de impregnação e calcinação** (8). Assim, foi **adicionado o trietil fosfato** ($(C_2H_5)_3PO_4$ - Sigma-Aldrich®) como precursor de fósforo, **onde foi combinado com o $TiNb_2O_7$ e posteriormente calcinado a 973,1 K por 120 min.**

Ensaios de caracterização do $TiNb_2O_7@P_2O_5$

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para avaliar as fases cristalinas em um difratômetro Bruker (D2 Advance) com $\lambda_{Cu-\alpha} = 0,15417$ nm, variando o ângulo de Bragg de 5° a 70° e determinando o tamanho médio de cristalito (d_c), por meio da Equação de Scherrer (Eq. 1) (9).

$$d_c = \frac{0,94 * \lambda_{Cu-\alpha}}{\beta * \cos(\theta)} \quad (1)$$

Onde: θ é o ângulo de difração (°) e β é a largura total na metade do máximo do pico (FWHM).

As propriedades texturais foram determinadas pela porosimetria de N_2 (BET e BJH) em um Sistema de Área de Superfície Acelerada e Porosimetria ASAP 2020. O Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo TESCAN MIRA3 foi usado para avaliar propriedades morfológicas, onde o tamanho médio das partículas foi determinado pelo software ImageJ®. O sistema Oxford EDX foi usado para verificar a composição elementar em um Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo TESCAN MIRA3 com uma ampliação de 100 kx. O potencial zeta (ZP) foi avaliado em um Malvern-Zetasizer® (nanoZS, modelo ZEN3600) usando um eletrodo (BI-SREL ou BI-ZEL) com um ângulo de espalhamento de 15° a 298,1 K.

Ensaio fotocatalítico e estudo cinético e termodinâmico

Os experimentos de fotocatalise heterogênea foram realizados com $[TiNb_2O_7@P_2O_5] = 1,20$ g.L⁻¹, pH = 10 e como poluentes-alvos os corantes sintéticos Azul de Metileno (AM), Cristal Violeta (CV), Rodamina B (RhB), Rodamina 6G (Rh6G), Amarelo de Tartrazina (AT), Azul de Bromofenol (AB), Amarelo Crepúsculo (AC), Alaranjado de Metila (AMe), Vermelho de Metila (VM) e Preto de Eritrocromo T (PeT) na concentração de 106,5 mg L⁻¹. Estas condições reacionais foram definidas em estudos preliminares já realizados, conforme a literatura (10).

O processo de fotocatalise heterogênea foi realizado em modo batelada em duas etapas: (a) ausência de radiação de 60 min: a fim de promover a adsorção das moléculas dos poluentes alvos sob a superfície catalítica, e (b) presença de radiação: onde ocorre a degradação fotocatalítica por 120 min sob radiação visível usando uma lâmpada LED de 50W.

O estudo cinético da fotodegradação para os corantes foi baseado nos modelos de ordem zero (Eq. 2), primeira ordem (Eq. 3) e segunda-ordem (Eq. 4)) (11). O efeito da temperatura foi avaliado por meio da equação de Arrhenius (Eq. 5), Eyring (Eq. 6) e a variação da energia padrão de Gibbs (Eq. 7) (12).

$$C_i = C_{i0} - k_0 \cdot t \quad (2)$$

$$C_i = C_{i0} * e^{-k_1 \cdot t} \quad (3)$$

$$C_i = \frac{C_{io}}{(k_2 * C_{io} * t + 1)} \quad (4)$$

$$k = A * e^{\frac{-E_a}{R * T}} \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{K_b}{h}\right) + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R * T} \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad (7)$$

Onde: C_i é a concentração da amostra (mol.L^{-1}); t é o tempo de reação (min); C_{io} são as concentrações iniciais da amostra (mol.L^{-1}); k_0 é velocidade específica para ordem zero ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$); k_1 é a velocidade de reação específica de primeira ordem (min^{-1}); k_2 é a taxa de reação específica de segunda ordem ($\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$); A é o fator de Arrhenius; E_a é a energia de ativação (kJ.mol^{-1}); R é a constante dos gases ideais que é igual a $8,314 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$; T é a temperatura (K); K_b é a constante de Boltzmann que é igual a $1,38 \times 10^{-23} \text{ (m}^2.\text{kg.s}^{-2}.\text{K}^{-1})$; h é a constante de Planck que é igual a $6,62 \times 10^{-34} \text{ (m}^2.\text{kg.s}^{-1})$; ΔS é a mudança na entropia de um sistema ($\text{kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$); ΔH é a mudança de entalpia de um sistema (kJ.mol^{-1}); e ΔG é a energia livre de Gibbs (kJ.mol^{-1})

Análise estatística

Os métodos de correlação de Pearson e clusterização K-means foram utilizados visando entender o processo de fotocatalise heterogênea no software Origin®. Vale salientar que foram fixados o número de clusters para dois e a quantidade de dados utilizados foram 7200. Além disso, a correlação de Pearson foram considerados significativos acima de 0,5 em módulo.

Resultados e Discussão

Caracterização do $\text{TiNb}_2\text{O}_7@P_2\text{O}_5$

A Figura 1 apresenta os resultados de caracterização do $\text{TiNb}_2\text{O}_7@P_2\text{O}_5$.

Figura 1. (a) Difratoogramas; (b) isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras; (c) micrografias; e (d) tamanho de partícula do $\text{TiNb}_2\text{O}_7@P_2\text{O}_5$.

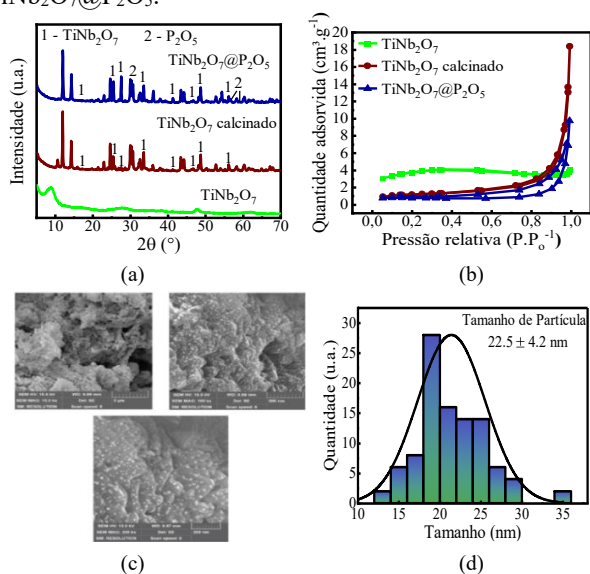
De acordo com a Figura 1(a), o $\text{TiNb}_2\text{O}_7@P_2\text{O}_5$ apresentou fases cristalinas de niobato de titânio (ICDD PDF nº 96-200-2580) e pentóxido de fósforo (ICDD PDF nº 96-231-1014) com tamanho médio de cristalito de 41,5 nm. Adicionalmente, a Figura 1(b) demonstra as isotermas adsorções/dessorção de N_2 , onde o $\text{TiNb}_2\text{O}_7@P_2\text{O}_5$ apresentou uma isoterma do tipo IV e histerese H3 ou H2 típico de materiais mesoporosos com poros em formato de fenda ou canais conectados com uma $S_{\text{BET}} = 2,1 \pm 0,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $V_p = 0,013 \pm 0,001 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, $D_p = 42,5 \pm 1,3 \text{ nm}$ (mesoporos) e ZP de $-17,2 \pm 1,5 \text{ mV}$. Vale destacar que o TiNb_2O_7 apresentou isoterma do tipo II sem histerese, onde acredita-se que o material antes do processo de calcinação apresenta uma estrutura semi-amorfa, compacta ou não porosa ocorrendo a adsorção de N_2 apenas na superfície externa denotando uma curva de histerese do tipo II. Em relação aos materiais calcinados (TiNb_2O_7 calcinado e $\text{TiNb}_2\text{O}_7@P_2\text{O}_5$), após a calcinação o aumento da temperatura promove a remoção de materiais de origem vegetal como a pitanga visando formar uma rede porosa ordenada favorecendo a formação de interfaces e cavidades, onde a histerese indica que há processos de capilaridade, condensação e evaporação nos poros (13).

Na Figura 1(c) o $\text{TiNb}_2\text{O}_7@P_2\text{O}_5$ apresentou uma superfície mais definida (rugosa) e continua com partículas esféricas claras bem distribuídas, onde estas partículas estão finamente dispersas sobre uma matriz rugosa sugerindo o processo de nucleação superficial controla (como nas sínteses sol-gel e impregnação seguido da calcinação) corroborando com a isoterma do tipo IV e o desenvolvimento da mesoporosidade após calcinação. Em relação ao tamanho das partículas foi denotado um tamanho médio de partícula de $22,5 \pm 4,2 \text{ nm}$ (Figura 1d) confirmando a efetividade do processo de síntese.

Em relação a literatura não foram encontrados artigos envolvendo o TiNb_2O_7 combinado ao $P_2\text{O}_5$. Deste modo, foi denotado um artigo de TiNb_2O_7 produzido pelo método coprecipitação hidrolítica para aplicação em baterias de lítio, onde apresentou uma morfologia cristalina bem definida, com partículas de forma regular e homogênea e um material com S_{BET} baixo classificado como mesoporoso semelhante ao material produzido (14).

Atividade fotocatalítica do $\text{TiNb}_2\text{O}_7@P_2\text{O}_5$

A Figura 2 apresenta pré-testes contendo os materiais com um poluente catiônico (AM) e aniônico (AME). Deste modo, foi possível observar um incremento da fotodegradação quando combinado com o $P_2\text{O}_5$ possivelmente devido ao forte caráter ácido auxiliando no controle do pH.



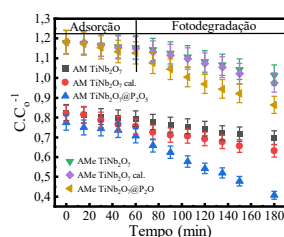


Figura 2. Fotodegradação do AM e AMe contendo os diferentes materiais. Condições: $[\text{TiNb}_2\text{O}_7@\text{P}_2\text{O}_5] = 1,20 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{poluentes}] = 106,5 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 10$ e $T = 298,1 \text{ K}$.

Os resultados dos modelos cinéticos da fotodegradação dos corantes são apresentados na Tabela 1, onde o incremento da temperatura, promoveu o aumento na velocidade específica de reação para todos os modelos cinéticos, em virtude do aumento da energia de colisão entre as moléculas, dissociação da água e da taxa de geração de

radicais oxidativos (15). Adicionalmente, os resultados de cinética com elevado ajustamento demonstrados na temperatura de 318,1 K foram: AM de 66,31% ($k_1 = 0,0085 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,994$), CV de 63,93% ($k_1 = 0,0095 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,987$), RhB de 46,28% ($k_0 = 0,0040 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $R^2 = 0,995$), Rh6G de 33,71% ($k_2 = 0,0048 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $R^2 = 0,987$), AT de 46,09% ($k_0 = 0,0041 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $R^2 = 0,989$), AB de 33,80% ($k_2 = 0,0044 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $R^2 = 0,995$), AC de 39,19% ($k_2 = 0,0054 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $R^2 = 0,993$), AMe de 46,16% ($k_2 = 0,0075 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $R^2 = 0,984$), VM de 57,33% ($k_0 = 0,0051 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $R^2 = 0,996$) e PeT de 32,99% ($k_1 = 0,0036 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,993$). Deste modo, foi possível observar em temperaturas ($> 298,1 \text{ K}$) o modelo de cinética de segunda ordem se ajustou melhor aos resultados. No entanto, em temperaturas baixas ($< 298,1 \text{ K}$) o modelo de ordem zero e primeiro se ajustaram aos resultados. A Tabela 2 foram apresentados os resultados termodinâmicos

Tabela 1. Resultados da cinética da degradação dos corantes utilizando diferentes modelos cinético e temperatura. Condição utilizadas: $[\text{TiNb}_2\text{O}_7@\text{P}_2\text{O}_5] = 1,20 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 10$, $[\text{poluente}] = 106,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $T = 288,1$ a $318,1 \text{ K}$.

$k_0 (\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$										
Temperatura	AM	CV	RhB	Rh6G	AT	AB	AC	AMe	VM	PeT
288,1 (K)	0,0022	0,0008	0,0011	0,0012	0,0017	0,0007	0,0009	0,0013	0,0016	0,0013
R^2	0,960	0,994	0,958	0,973	0,975	0,958	0,995	0,988	0,965	0,918
298,1 (K)	0,0035	0,0015	0,0013	0,0013	0,0022	0,0014	0,0013	0,0019	0,0021	0,0017
R^2	0,995	0,906	0,912	0,995	0,991	0,973	0,989	0,991	0,991	0,970
308,1 (K)	0,0049	0,0042	0,0030	0,0028	0,0036	0,0026	0,0029	0,0032	0,0048	0,0027
R^2	0,995	0,933	0,966	0,996	0,983	0,958	0,996	0,989	0,998	0,993
318,1 (K)	0,0055	0,0059	0,0040	0,0031	0,0041	0,0029	0,0032	0,0040	0,0051	0,0030
R^2	0,965	0,986	0,995	0,981	0,989	0,994	0,974	0,981	0,996	0,989
$k_1 (\text{min}^{-1})$										
Temperatura	AM	CV	RhB	Rh6G	AT	AB	AC	AMe	VM	PeT
288,1 (K)	0,0028	0,0010	0,0012	0,0013	0,0019	0,0008	0,0009	0,0015	0,0017	0,0014
R^2	0,989	0,995	0,964	0,979	0,983	0,962	0,996	0,993	0,969	0,932
298,1 (K)	0,0045	0,0017	0,0015	0,0014	0,0025	0,0016	0,0014	0,0021	0,0024	0,0019
R^2	0,995	0,918	0,903	0,996	0,989	0,981	0,993	0,996	0,996	0,956
308,1 (K)	0,0074	0,0060	0,0044	0,0034	0,0047	0,0032	0,0036	0,0039	0,0070	0,0033
R^2	0,993	0,975	0,988	0,998	0,991	0,976	0,986	0,997	0,987	0,993
318,1 (K)	0,0085	0,0095	0,0053	0,0038	0,0056	0,0035	0,0041	0,0054	0,0075	0,0036
R^2	0,994	0,987	0,988	0,985	0,964	0,993	0,991	0,982	0,980	0,993
$k_2 (\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1})$										
Temperatura	AM	CV	RhB	Rh6G	AT	AB	AC	AMe	VM	PeT
288,1 (K)	0,0030	0,0009	0,0013	0,0014	0,0021	0,0008	0,0010	0,0016	0,0019	0,0014
R^2	0,979	0,992	0,969	0,984	0,989	0,966	0,997	0,997	0,971	0,944
298,1 (K)	0,0059	0,0019	0,0016	0,0015	0,0030	0,0017	0,0016	0,0024	0,0028	0,0021
R^2	0,978	0,930	0,892	0,994	0,983	0,987	0,996	0,998	0,998	0,939
308,1 (K)	0,0116	0,0090	0,0058	0,0042	0,0061	0,0039	0,0044	0,0050	0,0107	0,0040
R^2	0,952	0,990	0,994	0,993	0,988	0,989	0,965	0,996	0,939	0,984
318,1 (K)	0,0142	0,0170	0,0072	0,0048	0,0078	0,0044	0,0054	0,0075	0,0116	0,0045
R^2	0,985	0,923	0,960	0,987	0,920	0,995	0,993	0,984	0,994	0,992

para degradação dos poluentes variando a temperatura de 288,1 a 318,1 K.

Referente a Tabela 2, os resultados termodinâmicos observados para degradação dos poluentes foram: ΔG negativo confirmando uma reação espontânea independente da energia de ativação; ($\Delta S > 0$), sendo considerado uma medida da desordem ou aleatoriedade de um sistema indicando que o sistema está se tornando mais desordenado; e ($\Delta H < 0$), onde é evidenciando uma reação exotérmica, indicando a liberação de energia térmica pelo sistema reacional para o ambiente.

Os modelos de segunda ordem da cinética demonstraram um aumento da E_a comparado ao modelo de primeira ordem. Além disso, combinando os resultados do estudo cinético e da termodinâmica da fotocatalise heterogênea dos poluentes o modelo de segunda ordem da taxa cinética foi considerado o melhor ajustado para ambos as classes de corantes catiônicos e aniônicos em virtude da proporcionalidade de sítios ativos disponíveis com a moléculas do poluente alvo. Vale salientar que este mecanismo dependente de interações entre as espécies químicas (reações mediadas por radicais livres), e não apenas da concentração dos corantes possivelmente prevenindo processos que envolvem reações competitivas, participação de intermediários e mecanismos heterogêneos (16).

Tabela 2. Resultados da termodinâmica da degradação dos corantes utilizando diferentes modelos cinético e temperatura. Condição utilizadas: $[\text{TiNb}_2\text{O}_7@\text{P}_2\text{O}_5] = 1,20 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 10$, $[\text{poluente}] = 106,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $T = 288,1$ a $318,1 \text{ K}$.

Corantes	Ordem zero	1º ordem	2º ordem	Unidades
AM	23,676	29,330	40,910	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-14,016	-13,164	-12,328	$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-23,366	-29,045	-40,506	$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	0,031	0,052	0,093	$\Delta S \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
CV	53,640	61,077	79,043	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-15,200	-14,445	-13,795	$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-53,448	-61,120	-79,077	$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	0,126	0,154	0,215	$\Delta S \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
RhB	35,803	42,149	48,908	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-15,570	-14,998	-14,531	$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-35,993	-42,194	-49,013	$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	0,067	0,090	0,114	$\Delta S \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
Rh6G	27,514	31,242	35,956	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-15,731	-15,378	-15,001	$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-27,590	-31,342	-36,093	$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	0,039	0,053	0,070	$\Delta S \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
AT	23,929	29,554	35,442	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-14,850	-14,328	-13,769	$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-23,845	-29,509	-35,396	$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	0,030	0,050	0,071	$\Delta S \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
AB	37,486	39,305	45,594	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-16,099	-15,679	-15,364	$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-36,945	-38,769	-45,039	$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	0,069	0,076	0,098	$\Delta S \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
AC	35,227	41,993	46,367	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-15,860	-15,511	-15,055	$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-35,020	-41,759	-46,188	$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$

	0,063	0,087	0,103	$\Delta S \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
AMe	29,729	33,988	40,889	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-15,194	-14,721	-14,223	$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-29,626	-34,039	-40,964	$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	0,048	0,064	0,088	$\Delta S \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
VM	32,886	42,200	51,695	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-14,587	-13,971	-13,249	$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-32,737	-42,004	-51,487	$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	0,060	0,093	0,126	$\Delta S \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
PeT	22,711	25,893	30,117	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-15,562	-15,199	-14,825	$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	-22,590	-25,721	-29,954	$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
	0,023	0,035	0,050	$\Delta S \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$

Modelo de correlação e clusterização para atividade fotocatalítica do $\text{TiNb}_2\text{O}_7@\text{P}_2\text{O}_5$

A Figura 3 demonstra a correlação de Pearson para diferentes variáveis da fotodegradação dos poluentes utilizando o nanocatalisador.

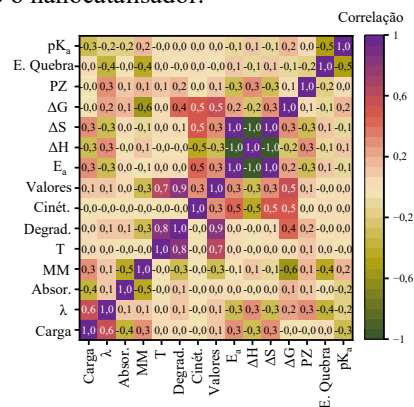


Figura 3. Correlação de Pearson utilizando propriedades e resultados da fotodegradação dos corantes. Condição utilizadas: $[\text{TiNb}_2\text{O}_7@\text{P}_2\text{O}_5] = 1,20 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 10$, $[\text{poluente}] = 106,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $T = 288,1$ a $318,1 \text{ K}$.

De acordo com a Figura 3 são evidenciadas algumas características como: a relação muito forte da temperatura com o valor de degradação dos corantes; a relação forte entre as propriedades de carga, comprimento de onda, absorção e massa molecular; e as combinações das propriedades térmicas com valores de potencial zeta combinados com a cinética de reação. Resumidamente, os resultados da correlação são devidos as características dos corantes e do processo e diretamente do nanocatalisador. A partir da Figura 4, foi possível denotar 2 grandes grupos de clusters com valores iniciais e finais para as variáveis apresentados na Tabela 4. Dessa forma, o agrupamento K-Means é considerado um método particional que fornece valores de distância (similaridade) menores entre o objeto e os centroides sugerindo alta eficiência para grandes conjuntos de dados. Além disso, dois grupos de centroides são observados possivelmente de cada classe de poluente orgânico relacionados aos resultados da fotodegradação. Vale ressaltar que os resultados indicaram que os dados com variações descontínuas foram geralmente associados a grupos conhecidos.

Tabela 4. Correlação de K-means para propriedades e fotodegradação dos corantes. Abreviações e unidades: Carga = carga catiônica (+1) ou aniônica (-1); λ (nm) = comprimento de onda máxima do corante; Absor. (u.a.) = absorção máxima no comprimento de onda do corante; MM (g.mol⁻¹) = massa molecular dos corantes; T (K) = temperatura; Degrad. (%) = degradação dos poluentes; Cinét (min⁻¹) = valores dos resultados cinéticos (0-2); Valores = modelos cinéticos utilizados; E_a = energia de ativação (kJ.mol⁻¹); ΔH (kJ.mol⁻¹) = entalpia de um sistema; ΔS (kJ.K⁻¹.mol⁻¹) = entropia de um sistema; ΔG (kJ.mol⁻¹) = energia livre de Gibbs; E. Quebra (J) = Energia de dissociação teórico; e PZ (mV) = potencial zeta.

Cluster inicial															
Cluster	Carga	λ	Absor.	MM	T	Degrad.	Cinét.	Valores	E _a	ΔH	ΔS	ΔG	E. Quebra	pK _a	PZ
1	-1	235,2	2,41	452,37	318,1	39,19	0	0,0032	35,22	-35,02	0,063	-15,85	8020,54	0,82	-2,86
2	1	253,1	0,83	407,98	298,1	16,49	0	0,0015	53,64	-53,45	0,126	-15,19	3451,20	4,83	-30,8
Cluster final															
1	-0,00261	427,3	2,06	399,51	303,16	31,53	1,55	0,00378	39,25	-39,16	0,081	-14,67	11814,83	3,68	-15,34
2	0,01031	493,9	1,70	599,86	303,10	27,37	1,84	0,00302	35,41	-35,11	0,066	-15,02	7851,14	6,62	-8,81

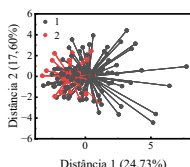


Figura 4. Correlação de K-means para propriedades e fotodegradação dos corantes.

Acredita-se que o cluster 1 esteja relacionado à fotodegradação de corante com massa molecular intermediária (entre 350 e 420 g.mol⁻¹) e Energia de dissociação dos átomos (> 8000 J). Enquanto o clusters 2, é relacionado a massa molecular elevada. Vale ressaltar que nos clusters foram encontrados modelos cinéticos de 1,5 a 2 indicando que as fotodegradações realizadas nos corantes estão indo ao encontro da teoria do modelo de segunda ordem da cinética.

Conclusões

Os resultados de caracterização confirmaram a obtenção de TiNb₂O₇@P₂O₅ com tamanho nanométrico. Sobre o estudo cinético fotocatalítico, houve uma relação direta entre o aumento da temperatura com a atividade fotocatalítica, sendo os modelos cinético de 1 e 2° ordem com o melhor ajuste devido reações diretas de fotólise (hidrólise) e reações fortemente dependente da [TiNb₂O₇@P₂O₅] envolvendo reações competitivas entre radicais livres e outras moléculas no meio (poluentes), respectivamente. Os estudos termodinâmicos confirmaram em todos os casos reações espontâneas e exotérmicas com sistema desordenado. A clusterização evidenciou 2 grandes grupos com elevada similaridade (86%). Portanto, o TiNb₂O₇@P₂O₅ foi promissor para a fotodegradação de corantes. Por conseguinte, foi possível identificar o melhor ajuste dos modelos cinéticos e o estudo térmico dos diferentes poluentes permitindo facilitando a modelagem de sistemas heterogêneos e catalíticos.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pela (CAPES), Código de Financiamento 001.

Referências

- P. Chowdhary; A. Raj; R.N. Bharagava, *Chemosphere* **2018**, 194, 229-246.
- J.A.R. Herrera; C. Pulgarin, *J. Chem. Eng.* **2023**, 477, e146875.
- J.T. Han; Y.H. Huang; J.B. Goodenough, *Chem. Mat.* **2011**, 23, 2027-2029.
- H. Khiar; N. Barka; A. Puga, *Coord. Chem. Rev.* **2024**, 510, e215814.
- A. Das; M.K. Adak; N. Mahata; B. Biswas, *J. Mol. Liq.* **2021**, 338, e116479.
- R. Muruganantham; M.C. Lin; P.K. Wang; B.K. Chang; W.R. Liu, *J. Taiwan Inst. Chem.* **2022**, 131, 104187-104196.
- R.D. Wouters ; D.M. Druzian; P.C.L. Muraro; M.D.C.R. da Silva; C. dos Santos; Y.P.M. Ruiz; A. Galembeck; G. Pavoski; D.C.R. Espinosa; W.L. da Silva, *Surf. Interfaces.* **2024**, 48, e104282.
- S. Mousavi; M.H. Keshavarz; S. Moeini, *Mater. Today Chem.* **2023**, 28, e101360.
- C.C. Silva; M.P.F. Graça; M.A. Valente; A.S.B. Sombra, *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 3851-3855.
- M.A. Ali; I.M. Maafa, *J. Hazard. Mater.* **2024**, 16, e 100486.
- P.V. Nidheesh; R. Gandhimathi; S.T. Ramesh, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2013**, 20, 2099-2132.
- Z. Ghasemi; H. Younesi; A.A. Zinatizadeh, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, 65, 357-366.
- J. Wang; Y. Wang; J. Wen; M. Shen; W. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 121, 208-218.
- F. Yu; S. Wang; R. Yekani; A. La Monaca; G.P. Demopoulos, *J. Energy Storage.* **2024**, 95, e112482.
- X. Zhang; S. Xiong; A. Sathiyaseelan; L. Zhang; Y. Lu; Y. Chen; T. Jin; M.H. Wang, *Chemosphere* **2024**, 364, e 143142.
- A.S.M. Kuba; A.M.J. AL-Shamari, *Mater. Today* **2022**, 49, 2741-2746.