



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**PREPARAÇÃO DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO FUNCIONALIZADOS
COM NITROGÊNIO PARA DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE
METILA**

LUÍSA DE MELO ARRUDA

Prof. Dra. DANIELA ZAMBELLI MEZALIRA

Florianópolis
Abril/2021

Luísa de Melo Arruda

**PREPARAÇÃO DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO FUNCIONALIZADOS
COM NITROGÊNIO PARA DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE
METILA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Prof^a. Dra. Daniela Zambelli Mezalira

Florianópolis
Abril/2021

Agradecimentos

Somos todos, inevitavelmente, professores, em alguma altura da vida: ao auxiliarmos um colega em seus afazeres, acompanhar os primeiros passos de nossos filhos ou mesmo aconselhar um ente que nos é querido. E que encanto é o dom de ensinar! Como nos alivia saber que há alguém capaz de nos mostrar, humildemente, o caminho a ser percorrido, clarear nossos pensamentos! Tenho, por cada professor que passou por minha vida, uma profunda admiração e carinho: persistiram porque acreditavam em mim, estenderam as ferramentas para que pudesse compreender um pouco mais a respeito do universo e minha existência, como um todo. Agradeço imensamente por terem se preocupado e dedicado sem pedir algo em troca, incansavelmente. Obrigada por participarem da construção do meu caráter, meu perfil crítico e, igualmente, encaminharem-me para o melhor que posso ser. Obrigada!

Aos meus pais, familiares e amigos, que me ensinam diariamente a beleza de um dos conceitos fundamentais da Química, o compartilhar.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	3
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Nanotecnologia.....	5
2.2 Óxidos metálicos.....	6
2.3 Dióxido de titânio.....	7
2.4 Fotocatálise heterogênea.....	10
2.5 Corantes.....	11
3. OBJETIVOS.....	13
3.1. Objetivo Geral.....	13
3.2. Objetivos Específicos.....	13
4. METODOLOGIA.....	14
4.1. Materiais, Reagentes e Equipamentos.....	14
4.2 Síntese dos Nanotubos de Dióxido de Titânio.....	14
4.3 Funcionalização dos Nanotubos de TiO ₂ com Nitrogênio.....	14
4.4 Caracterização dos nanotubos.....	15
4.4.1 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	15
4.4.2 <i>Espectroscopia de Infravermelho (IV)</i>	15
4.4.3 <i>Adsorção-Dessorção de Nitrogênio</i>	15
4.4.4 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	16
4.4.5 <i>Preparo da Curva de Calibração</i>	16
4.5 Avaliação do Desempenho do Fotocatalisador para Degradação do Corante Alaranjado de Metila.....	17
4.6 Segurança no Laboratório e Tratamento de Resíduos.....	18
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
6. CONCLUSÃO.....	28

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados nanotubos de dióxido de titânio pelo método hidrotermal, vantajoso por seu baixo custo reacional, alta reprodutibilidade e facilidade em produzir esse material de alta cristalinidade. Os nanotubos foram funcionalizados, pela inserção de átomos de nitrogênio em sua superfície, a partir do reagente hidróxido de amônio. O material sintetizado foi caracterizado por técnicas físico-químicas como difração de raios X, espectroscopia de infravermelho, adsorção/dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de transmissão. A eficiência do dióxido de titânio como catalisador foi avaliada através da fotodegradação do corante alaranjado de metila. Por conta da pandemia do coronavírus, a conclusão de alguns testes mostrou-se inviável. Entretanto, os nanotubos de dióxido de titânio funcionalizados, embora não tenham sido testados na degradação do corante, foram sintetizados e caracterizados, estando prontos para serem aplicados como possíveis materiais catalíticos.

Palavras-chave: nanotubos de dióxido de titânio, funcionalização, fotodegradação catalítica, alaranjado de metila.

1 INTRODUÇÃO

Tecidos que transformam movimentos em eletricidade, chips que reproduzem comandos neuronais sem comprometimento de células vizinhas e esponjas oceânicas que absorvem contaminantes da água. Ainda que promessa futurística, a nanotecnologia desponta entre os interesses científicos do século XXI, dada a possibilidade de reorganizar átomos e moléculas para fabricação de novos materiais, desempenhando melhores propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Embora tímida e, em sentido literal, invisível, seus avanços atuais não devem ser menosprezados. Por mérito dessa recente tecnologia, problemáticas como o gerenciamento de resíduos a partir do conhecimento da toxicidade das substâncias manipuladas sugerem outra utilidade contemporânea ao campo, sendo produzidas estruturas desta escala capazes de degradar moléculas complexas a espécies inócuas.

Recentemente, nanotubos de dióxido de titânio (NTTs) se destacam por sua ampla aplicabilidade em fotocatalise devido sua fácil produção, baixo custo e alta cristalinidade. Ademais, trata-se de um material resistente à corrosão, química e biologicamente inerte. Dentre os principais processos conhecidos para obtenção dos NTTs estão a anodização, o método sol-gel e montagem molecular. Contudo, observou-se que estas técnicas dificilmente resultam em nanoestruturas de alta cristalinidade, comprometendo a atividade fotocatalítica uma vez que esta depende da transferência de elétrons, facilitada por áreas superficiais elevadas e regulares. Logo, desenvolveu-se a síntese hidrotérmica, qual recebeu destaque devido a sua simplicidade procedimental, consistindo na dispersão do óxido de titânio em solução básica concentrada a altas temperaturas. Esta metodologia então popularizou-se.

A dificuldade de se empregar o composto nesta conformação, porém, reside em sua elevada energia de *band gap*, excitado predominantemente por radiação ultravioleta, encarecendo sua aplicação em escala industrial. A fim de contornar o obstáculo, modificações estruturais por inserção de ânions, metais de transição ou heteroátomos, como o nitrogênio, têm sido estudadas, reduzindo assim a janela de energia para que a absorção ocorra dentro do espectro eletromagnético visível. Para esta modificação, em termos de estrutura, a impregnação por via úmida é preferência na preparação de catalisadores, consistindo na imersão do suporte em

solução contendo o ativo que se deseja inserir, estando, portanto, o modificante em excesso com relação ao volume de poros do suporte. Dessa forma, a funcionalização dos nanotubos de dióxido de titânio possibilita a atuação desses materiais como fotocatalisadores em áreas ambientais de maior abrangência de luz solar, como em rios, acentuada por suas características melhoradas se comparadas ao sólido cristalino. Logo, espera-se que nanoestruturas de dióxido de titânio funcionalizadas atuem, em breve, como importante pivô para conservação de recursos naturais ao auxiliar na descontaminação de efluentes.

Destarte, o trabalho aqui apresentado teve como principal objetivo a síntese e caracterização de nanotubos de dióxido de titânio e a sua funcionalização com nitrogênio para aplicação como possíveis fotocatalisadores. A atividade catalítica dos nanotubos de dióxido de titânio sem funcionalização foi testada na degradação do corante alaranjado de metila. Em detrimento da pandemia de coronavírus, demais testes mostraram-se inviáveis, contudo, os materiais encontram-se armazenados e caracterizados para estudos futuros.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Nanotecnologia

A nanociência pode ser descrita como o estudo ou manipulação de matéria e partículas à escala nanométrica,^{1,2} sendo esta a bilionésima parte de uma medida. Nesta dimensão, as estruturas das quais se tem conhecimento dependem consideravelmente dos efeitos quânticos a que estão submetidas, assumindo, portanto, diferentes propriedades se comparadas a suas proporções em espaços macro.²

Apesar da exposição constante por parte do ser humano a processos que ocorram nessas dimensões, sua pesquisa está atrelada a capacidade de instrumentação, motivo pelo qual o tema adquiriu notoriedade apenas durante a Revolução Industrial.¹ A possibilidade de então trabalhar-se a nível atômico despertou, sem dúvidas, o fascínio de muitos, instigando até mesmo o famoso físico laureado pelo prêmio Nobel, Richard Feynman, direcionando-o a ministrar seminários acerca do assunto.^{1,3}

Um ponto crucial para que se considerasse a relevância deste âmbito decorreu da síntese de nanotubos de carbono por Sumio Iijima, em 1991, ao adotar a metodologia de arco de descarga e deposição química de vapor. Nessa síntese, similar à do fulereno, percebeu-se o crescimento de agulhas no polo negativo do eletrodo que, quando reveladas por microscopia eletrônica, mostraram-se constituídas por folhas de grafite em tubos dispostos numa geometria helicoidal. Isto posto, o artigo publicado na revista *Nature*⁴ já apontava as tendências da nanotecnologia, sendo na época atual uma ferramenta útil em circuitos eletrônicos, testes mecânico-quânticos e modelos de sistemas biológicos, de aparente potencial ilimitado.⁵ Assim, a publicação desencadeou a busca por novas rotas para construir materiais nesta escala e encontrar compostos precursores que confirmem propriedades ainda mais específicas aos nanotubos, como por exemplo, melhorias na condução de eletricidade e calor, sendo empregados dentre eles os óxidos metálicos.

2.2 Óxidos Metálicos

Óxidos constituem um vasto grupo de compostos químicos caracterizados pela presença de uma estrutura cristalina definida onde há, pelo menos, um átomo de oxigênio e outro átomo que apresente menor afinidade eletrônica. Desta forma, sua classe confere, portanto, um amplo leque de aplicações no que se refere a ciência dos materiais.^{6,7,8} A química atrelada ao cerne destas substâncias qualifica-se como bem compreendida. Em contraste, o estudo dos processos de superfície pode ser considerado recente, estabelecido por Henrich e Cox⁸ a partir da publicação do livro *“The Surface Science of Metal Oxides”* (A ciência da superfície dos óxidos metálicos), em 1994. Neste livro, evidenciou-se a importância da compreensão das estruturas cristalinas da classe, uma vez que explica comportamentos de adsorção e dessorção, propriedades mecânicas e ainda respostas similares a piezoeletricidade, isto é, geração de corrente elétrica ao ser aplicada uma pressão que deforme o material e demais características macroscópicas. Dessa forma, é interessante, para estudos em catálise, o conhecimento das fases cristalinas, uma vez que a atividade do catalisador depende da transferência de elétrons, tratando-se de um processo de superfície. A influência da fase cristalina está em sua estequiometria: quanto mais regular, haverá mais regiões pontuais onde possam ser adsorvidos os radicais gerados, e a recombinação do par elétron/lacuna, conforme explicado a seguir, ocorrerá de maneira mais lenta.⁹

Sistemas cristalinos consistem em arranjos definidos dos átomos de forma geométrica. O menor conjunto de átomos e que se assemelha a outro ponto equivalente do cristal é denominado de célula unitária. São conhecidos sete sistemas cristalinos, que diferem entre si pelo comprimento dos lados e ângulos formados entre as faces: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, hexagonal, romboédrico, monoclinico e triclinico.¹⁰ Com intuito de determinar a estrutura cristalina dos óxidos, releva-se sua estequiometria e coordenação, onde predominam íons metálicos rodeados por quatro ou seis ligantes, atribuindo coordenação tetraédrica ou octaédrica, respectivamente.

Com alicerce na mencionada informação, constrói-se as estruturas esperadas ao assumir-se células unitárias cúbica de face centrada e hexagonal compacta. Isso

ocorre, por exemplo, no dióxido de titânio (TiO_2) sendo o rutilo a fase mais representativa da categoria possuindo uma estequiometria do tipo MeO_2 , onde Me é o metal. Não obstante, o dióxido de titânio pode, ainda, ser cristalizado nas formas metaestáveis anatase e brookita. As três formas cristalinas do TiO_2 estão representadas na **Figura 1**.

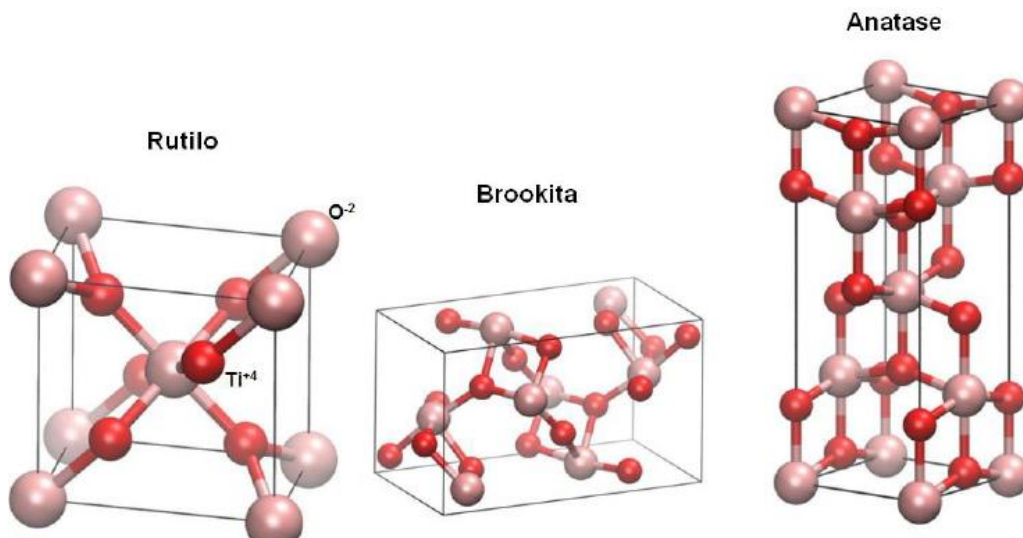


Figura 1: Representação das três fases do TiO_2 , sendo a) rutilo, b) brookita e c) anatase.³⁷

2.3 Dióxido de Titânio

O TiO_2 é um pó branco, insolúvel em água, não inflamável e termicamente estável. Além disso, é inerte química e biologicamente,^{3,11,12} e suas aplicações variam desde tintas, protetores solares e revestimentos anticorrosivos a geração de energia em células solares, sensores de gás e fotocatalisadores. Esta gama de utilidades advém, majoritariamente, do perfil semicondutor do sólido.

Semicondutor é um material em que a resistividade elétrica decai com o aumento da temperatura, inversamente, sua condutividade aumenta. O comportamento é explicado pela teoria de bandas, fundamentada na montagem dos orbitais moleculares para ligações metálicas como uma sobreposição das energias dos orbitais atômicos do metal. Em sólidos metálicos, há n átomos metálicos combinados, logo, n orbitais moleculares de energias muito semelhantes serão formados. A proximidade destes inúmeros orbitais moleculares resulta em bandas contínuas pois a discriminação entre os mesmos é pouco evidente, sendo a banda

originada a partir de orbitais moleculares ligantes denominada banda de valência (BV) e aquela originada de orbitais moleculares antiligantes, banda de condução (BC). Em condutores, as bandas de valência e de condução apresentam uma faixa de sobreposição, enquanto em semicondutores há um intervalo de energia que as separa, denominado *band gap*. Para isolantes, esta janela é muito superior, tornando ambas as bandas praticamente incomunicáveis ainda que os elétrons da banda de valência fossem excitados.¹⁰

Para experimentalistas, o dióxido de titânio tem sido modelo de referência no estudo dos processos de superfície. A aceitação por parte da comunidade científica provém de seus cristais polidos de alta qualidade, quais são facilmente comercializados e de redução simples⁷, fator determinante para que a banda de condução não seja completamente preenchida. Seu perfil semicondutor sugere a existência de uma região onde não há níveis de energia passíveis de serem ocupados, assim, a excitação por um fóton de energia igual ou superior a esta janela promove os elétrons da banda de condução para a de valência. A transição permite o aparecimento de lacunas positivas e o par elétron/lacuna, a posterior, torna-se suscetível ao envolvimento em reações de oxirredução, como na **Figura 2**.

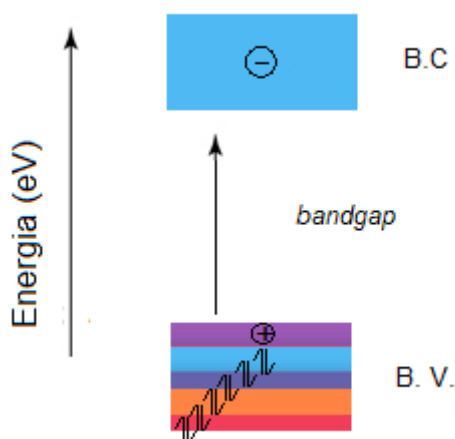


Figura 2: Representação do par elétron/lacuna para semicondutores, bem como seus níveis de energia relativos. Legenda: BV – Banda de Valência, BC – Banda de Condução.

Devido a morfologia mesoporosa e aberta, além da alta capacidade de troca iônica, considerável área superficial e boa condutividade elétrica, os nanotubos de TiO_2 chamam a atenção pela sua versatilidade.¹³ Se comparados aos nanotubos de carbono, estes consistem puramente em unidades de carbono dispostos em um hexágono, e várias destas células combinadas formam folhas que serão enroladas

para o crescimento dos nanotubos. Assim, a depender do eixo sobre o qual as folhas serão enroladas, o ângulo entre os hexágonos de carbono diferirá, conferindo propriedades distintas a cada nanotubo de acordo com este parâmetro, tornando-os semicondutores ou metálicos, por exemplo.¹⁴ Logo, não se pode prever as características finais específicas da síntese desejada. Nos nanotubos de dióxido de titânio, esta diferenciação não ocorre, tendo sido reportada a similaridade entre a natureza elétrica do material quando em estado particulado e no formato de nanotubos. Este perfil assegura que as peculiaridades do óxido precursor serão mantidas, bem como as possíveis aplicações inicialmente planejadas.

Dentre os processos conhecidos para obtenção dos NTTs estão a anodização, o método sol-gel e montagem molecular. Contudo, observou-se que estas técnicas dificilmente resultam em nanoestruturas de alta cristalinidade, comprometendo a atividade fotocatalítica uma vez que esta depende da transferência de elétrons, facilitada por áreas superficiais elevadas e regulares.¹⁵ A metodologia mais largamente empregada para que se tenha esta conformação trata-se da síntese hidrotérmica, proposta por Kasuga *et al.*¹⁶ A técnica é interessante por conta do seu baixo custo, facilidade de ser repetida e produzir nanotubos de boa qualidade.

A metodologia traduz-se em dispersar nanopartículas comerciais de dióxido de titânio em solução de hidróxido de sódio, a concentrações de 2 a 20 mol L⁻¹, sendo a mistura armazenada em recipiente teflon. A seguir, o frasco é levado a temperaturas entre 100 e 200 °C, por períodos de 24 a 72 horas. As amostras são lavadas com água destilada e solução aquosa de ácido clorídrico a ponto de atingir-se pH abaixo de 7. Com esta prática, percebe-se a formação de tubos de multicamadas, comprimento próximo a 100 nm e as áreas superficiais comparadas às nanopartículas podem ser aumentadas admiravelmente.¹⁷

Quanto ao mecanismo de formação, este é motivo de controvérsia por se tratar de um procedimento em frasco vedado, tornando a obtenção de dados consideravelmente complexa. Assim, surgem modelos que visam esclarecer o processo, sendo o primeiro sugerido pelos idealizadores da metodologia: o tratamento do óxido por solução de hidróxido de sódio seria capaz de quebrar ligações Ti-O-Ti, substituindo-as por ligações Ti-O-Na e Ti-OH. Ao utilizar-se solução

ácida para as lavagens, há a reação com o sódio e a hidroxila presentes em cada, resultando em lamelas onde há excesso do íon sódio. A lavagem com água destilada possibilitaria a minimização desta carga superficial, e o ácido clorídrico desidrataria as ligações Ti-OH para formação de ligações TiO...H-O-Ti, aproximando os titânios vizinhos e provocando o enrolamento dos tubos.¹⁷

Porém, Sun *et al.* constataram, por microscopia eletrônica de transmissão, que a formação das estruturas tubulares independia da etapa de lavagem ácida, e a partir dos trabalhos de Yang *et al.* e Zhang *et al.* consideram-se aceitas as seguintes etapas: dissolução parcial do TiO₂ para o crescimento epitaxial de folhas de titanato de sódio, exfoliação destas nanofolhas e, a partir da tensão mecânica proveniente da cristalização de titanatos antes dissolvidos, há a indução à curvatura e enrolamento das folhas em tubo, possibilitando seu alongamento. Por fim, a lavagem ácida possibilita a troca dos íons de sódio por prótons na superfície.^{17,18}

A elevada energia de *band gap* do TiO₂, 3,28 eV^{13,19}, limita seu aproveitamento tanto em estado particulado quanto de nanotubos, sendo excitado predominantemente pela luz ultravioleta, que simboliza modestos 5% da irradiação solar na superfície terrestre.²⁰ Devido a este fenômeno, tem-se desenvolvido rotas para modificação do seu espectro de absorção, onde a funcionalização aparece na literatura como um mecanismo bem-sucedido. Por introdução de metais de transição, ânions, moléculas inorgânicas ou heteroátomos, como o nitrogênio, na estrutura cristalina, atinge-se um estado eletrônico intermediário, viabilizando a absorção de comprimentos de onda na região do visível e conseqüentemente a atividade fotocatalítica heterogênea.²¹

2.4 Fotocatálise heterogênea

Define-se como fotocatalise heterogênea um processo oxidativo avançado (POA), isto é, que tem por fundamento a geração de radicais livres, neste caso desencadeado pela incidência de radiação luminosa em sólidos semicondutores.^{13,19,22,23} Uma espécie destes radicais é a hidroxila, de aproximados 2,8 V de potencial de oxidação aptos a mineralizar poluentes orgânicos, por exemplo, corantes, convertendo-os em moléculas de mais baixa toxicidade, que enfatiza o valor do seu estudo para remediação de rejeitos.^{7,13,19,22} Em meio aerado, o oxigênio comporta-se como aceptor de elétrons, combinando-se ao elétron da

banda de condução para formar o radical $\cdot\text{O}_2^-$ (superóxido). Junto a um cátion, converte-se em $\cdot\text{HO}_2^-$ (hidroperóxido) que pode, assim como moléculas de água, ser oxidado na banda de valência para se obter $\cdot\text{OH}$ e H^+ , como destacado na **Figura 3**.

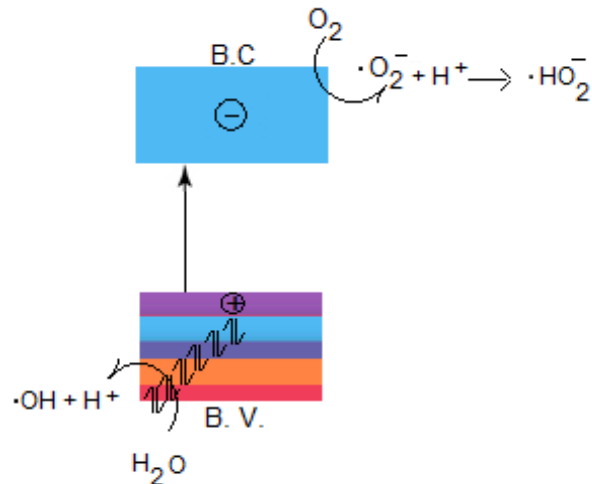


Figura 3: Formação de radicais livres na superfície de semicondutores a partir da incidência de radiação UV.

O radical hidroxil, por sua vez, abstrai átomos de hidrogênio de cadeias carbônicas ou, ainda, adiciona-se às duplas ligações, não seletivamente. Logo, são gerados radicais orgânicos no meio, quais reagirão com o oxigênio atmosférico para serem convertidos em moléculas inócuas como CO_2 (dióxido de carbono).²³

2.5 Corantes

Conceitualmente, entende-se por corante toda substância que é adicionada a outra para que mude sua cor, e que apresentam grupos cromóforos em sua estrutura. Cromóforos são regiões de entidades moleculares nas quais ocorrem transições eletrônicas responsáveis por absorver um determinado comprimento de onda na região do visível e por conseguinte, gerar uma dada banda no espectro.²⁴ Estes compostos são fixados ao substrato que se deseja corar por interações intermoleculares, podendo os substratos serem derivados de celulose, cabelo humano, couro, tecidos e ainda, uma gama de materiais. À vista disso, é esperado que sejam muito estáveis principalmente à luz e a ciclos de lavagem.²⁵

O proveito destas moléculas está essencialmente em aditivos alimentares e têxteis de maneira a tornar mercadorias mais atrativas aos olhos do consumidor, porém demais segmentos valem-se desta propriedade.²⁵ Para análises clínicas, reagentes cromogênicos são escolhidos para dosagem de colesterol, estudo de proteínas e exames semelhantes ao de glicemia, sendo os produtos das reações enviados ao espectrofotômetro para quantificação, descrevendo um método muito sensível e específico. Nas ciências biológicas, a técnica de coloração de Gram é difundida para diferenciação de bactérias por suas paredes celulares após tratamento com agentes químicos.¹⁷ Em laboratório e indústrias, carece-se de indicadores de pH posto que há processos que ocorrem apenas em um controle estrito deste parâmetro.

Os corantes azo representam mais de 65% dos corantes artificiais disponíveis por suas cores brilhantes e alta estabilidade. Este aspecto é atribuído a ligação -N=N- entre anéis aromáticos, apresentando transições eletrônicas permitidas pelas regras de seleção, a exemplificar, o alaranjado de metila (**Figura 04**), incluso neste grupo.^{25,26}

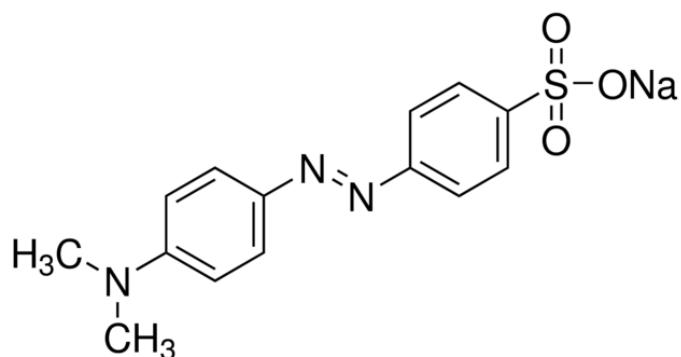


Figura 4: Estrutura molecular do azocomposto alaranjado de metila.

Até 2017, a indústria de corantes movimentou anualmente cerca de US\$ 7,7 bilhões, tendo o Brasil o sexto maior parque mundial do segmento têxtil.²⁵ Em compensação, estima-se que haja a perda de meia tonelada destas substâncias devido a etapas complexas de síntese, má fixação e descarte através da água de lavagem, acarretando a contaminação ambiental e prejudicando a fauna e a flora.²⁷ Para a saúde humana, em caso de intoxicação por ingestão da água contaminada, a microbiota intestinal produz as enzimas azo e nitro redutases. Todavia os subprodutos radicais N-hidroxi de aminas aromáticas e hidroxilaminas estão

vulneráveis a acetilação via O-acetiltransferase, formando íons de nitrogênio, que reagem com adutos de DNA.^{25,27} É essencial, portanto, a remediação destes rejeitos.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho consiste na síntese e caracterização de nanotubos de dióxido de titânio e sua funcionalização com nitrogênio com intuito de aprimorar sua performance fotocatalítica na degradação do corante alaranjado de metila.

3.2 Objetivos Específicos

- Preparar nanotubos de dióxido de titânio utilizando metodologia hidrotermal;
- Funcionalizar os nanotubos de dióxido de titânio com átomos de nitrogênio, através de impregnação úmida;
- Caracterizar os materiais preparados empregando-se técnicas como difração de raios X, espectroscopia de infravermelho, adsorção-dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de transmissão;
- Avaliar o desempenho catalítico dos nanotubos de dióxido de titânio na degradação do corante alaranjado de metila utilizando o processo de fotodegradação.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais, Reagentes e Equipamentos

Os reagentes comerciais destinados a sínteses, caracterizações e eventuais purificações apresentaram pureza analítica e, por conseguinte, foram dispensadas novas purificações. NaOH (hidróxido de sódio - Dinâmica Soluções & Reagentes), TiO₂ P25 (dióxido de titânio 75% anatase 25% rutilo – Degussa, Evonik), HCl (ácido clorídrico 37,5% PA Dinâmica Soluções & Reagentes), NH₄NO₃ (nitrato de amônio), alaranjado de metila (Neon Comercial Ltda).

Os equipamentos empregados para a execução da metodologia foram a balança analítica, chapa de aquecimento, mufla Jung, estufa Fanem, centrífuga CentriBio de alimentação 110 V e 4000 rpm de capacidade para 12 tubos Falcon de 15 mL, espectrofotômetro UV-Vis Spectro Vision UV/vis modelo DB-1880S, lanterna de LED recarregável JYX 393 nm, circulador de água termostaticado, banho ultrassom.

4.2 Síntese dos Nanotubos de Dióxido de Titânio

Os nanotubos de dióxido de titânio (NTTs) foram sintetizados pelo método hidrotermal, seguindo metodologia proposta por Peng *et al.*¹³ Para isso, misturou-se 3 g de nanopartículas de TiO₂ comercial (P25) em um frasco de teflon, com 100 mL de uma solução de NaOH 10 mol L⁻¹ e essa dispersão se manteve sob agitação magnética por 1 hora, a temperatura ambiente. Após homogeneização, a mistura foi aquecida em mufla, a 110 °C, por 48 horas. Depois do tempo de reação completo, o material foi lavado com água deionizada e HCl 0,5 mol L⁻¹ a fim de alcançar pH neutro ou levemente ácido. O material foi então seco em estufa, por 24 horas, a 80 °C.

4.3 Funcionalização dos Nanotubos de TiO₂ com Nitrogênio

A funcionalização dos nanotubos de TiO₂ seguiu a metodologia descrita por Tokudome *et al.*, utilizando como fonte de nitrogênio o hidróxido de amônio. Dos

NTTs, 1 g foi disperso em 50 mL de uma solução HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e mantido sob agitação magnética, durante 24 horas, com a finalidade de promover a protonação da superfície do material. Concluída essa etapa, centrifugou-se o material para separação do sobrenadante, e o sólido foi adicionado a uma solução de 50 mL de NH_4OH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, permanecendo sob agitação por um período de 24 horas. Após, a dispersão foi centrifugada e o sólido seco em estufa por 12 horas e calcinado por uma hora em mufla, a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Os materiais obtidos foram denominados N-NTT.

4.4 Caracterização dos nanotubos de dióxido de titânio

4.4.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi empregada para identificação das fases cristalinas tanto das nanopartículas precursoras quanto dos nanotubos de dióxido de titânio, antes e após funcionalização. As medidas foram realizadas em um difratômetro de raios X de pó, Xpert PRO MPD, localizado no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X, anexo ao Departamento de Física da UFSC. Os parâmetros de análise adotados foram os ângulos de 5° a 80° com passos de $0,0533^\circ/\text{s}$, cada amostra submetida a 4 *scans*.

4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

O espectro de infravermelho foi realizado para trazer informações sobre as ligações O-N provenientes da funcionalização com nitrogênio de modo a avaliar a inserção desses átomos conforme proposto. Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR FTLA 2000, marca ABB, utilizando pastilhas de KBr, disponível na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

4.4.3 Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

Essa técnica teve como objetivo determinar a área superficial específica, o volume e distribuição do tamanho de poros dos materiais sintetizados. O software que realiza os cálculos para isso utiliza os métodos propostos por Brunauer, Emmett, Teller (BET) e Barret, Joyner and Hallenda (BJH), estimando os valores através da descrição da adsorção e dessorção de moléculas de nitrogênio, a 77 K , na superfície

e interior dos poros dos nanotubos de dióxido de titânio. O equipamento empregado foi o Quantachrome Instrument, série NOVA 2200e, pertencente ao Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A fim de confirmar a formação dos nanotubos de TiO₂ e verificar a morfologia do material produzido, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão. As micrografias foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME), utilizando um microscópio de transmissão JEM-1011 TEM (100 kV). As amostras para análise de MET foram preparadas pela deposição de 1 gota de uma dispersão do material de estudo em álcool isopropílico sobre um grid de cobre, recoberto com carbono, e deixado em repouso para secar.

4.5 Preparo da Curva de Calibração

Visando determinar o comprimento de onda de máxima absorção do corante e, a partir da intensidade da banda, estimar as concentrações das soluções em estudo, utilizou-se um espectrofotômetro na região do UV-Vis. A partir da proporcionalidade entre absorvância e concentração é possível obter a curva de calibração do alaranjado de metila. Para isso, uma solução estoque de 5,0 ppm foi preparada, sendo então diluída para concentrações de 0,1 a 5,0 ppm, diretamente na cubeta de quartzo, a qual foi inserida no espectrofotômetro para as leituras. Estando o compartimento óptico e detector conectados ao computador, os dados foram extraídos diretamente por *software* na faixa de 200 – 700 nm.

A lei de Lambert-Beer estabelece uma relação entre a concentração de uma amostra e a intensidade com que esta absorve ou transmite luz, podendo ser escrita de maneira a remeter a seguinte equação linear:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

em que A representa absorvância, ε a absorvidade molar característica ao material, b o caminho óptico, isto é, a distância que a luz necessita atravessar para percorrer toda a amostra e c , concentração da amostra. Portanto, plotando-se a

curva de calibração e observando perfil linear é possível prever a concentração de soluções desconhecidas e computar-se a porcentagem de corante degradado ao término das reações.

4.6 Avaliação do Desempenho do Fotocatalisador para Degradação do Alaranjado de Metila

Para as reações de degradação do alaranjado de metila, montou-se um sistema reacional constituído de um frasco reator de vidro encamisado, conectado a um banho termostaticado. A circulação de água do reator foi mantida, de forma a assegurar a temperatura reacional constante, em 30 °C. Para aeração do meio, empregou-se uma bomba de aquário com a finalidade de inserir ar atmosférico na solução reacional. Para recolhimento das alíquotas ao longo da reação utilizou-se uma seringa, sendo as amostras recolhidas nos intervalos definidos de tempo. Como fonte de radiação utilizou-se uma lanterna UV (393 nm) que foi disposta verticalmente acima do bocal do reator e fixada com o auxílio de uma garra metálica. Para evitar a dissipação da radiação para as vizinhanças, o reator foi envolto em uma folha de papel alumínio.

As medidas reacionais foram realizadas utilizando 100 mL de uma solução aquosa de 3,5 ppm de alaranjado de metila e 1,0 g L⁻¹ do fotocatalisador. A mistura foi dispersada em banho ultrassônico por 15 minutos e estocada, na ausência de luz, por 20 minutos, para avaliar a possibilidade de adsorção do corante no TiO₂ de forma que pudesse influenciar os resultados de fotodegradação. A seguir, no sistema anteriormente descrito, incidiu-se a radiação proveniente da lanterna, coletando alíquotas com o auxílio de uma seringa em intervalos definidos de 0, 1, 3, 6, 9, 12, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. As nanopartículas do catalisador foram cuidadosamente retidas utilizando um filtro de seringa PTFE de 0,22 µm. Acompanhou-se a reação por 60 minutos e, após a coleta, as amostras foram armazenadas na ausência de luz, em geladeira, até que fossem analisadas no espectrofotômetro.

O procedimento descrito foi realizado com as nanopartículas de TiO₂ comercial (P25) e com os nanotubos de dióxido de titânio sintetizados. Também

foram realizadas medidas sem a presença do catalisador. Infelizmente, devido a pandemia, não foi possível realizar os experimentos com os nanotubos de TiO_2 funcionalizados com nitrogênio.

4.7 Segurança no Laboratório e Tratamento de Resíduos

Durante as práticas adotadas, foi feito o uso de luvas e guarda-pó. Reagentes concentrados ou voláteis que apresentassem grau de risco foram manipulados em capela de exaustão.

Todo trabalho foi realizado durante o TCCI, antes da pandemia, sob a supervisão de outra pessoa. Cada experimento foi planejado com antecedência para que se executasse do princípio ao fim sem que se excedesse o expediente normal do laboratório. Caso fosse necessário adiar alguma etapa da prática, frascos e equipamentos em uso eram rotulados especificando-se a procedência do material.

Os resíduos ácidos e básicos, provenientes da síntese e funcionalização dos NTTs foram descartados como resíduo aquoso. Essas soluções não foram neutralizadas e descartadas na pia pois a toxicidade dos materiais nanoparticulados ainda não são bem conhecidos. Como os NTTs apresentam tamanho nanométrico, a sua separação do meio aquoso por filtragem ou centrifugação pode não ser totalmente eficiente. Logo, é recomendado o armazenamento em bombonas, sendo o descarte de materiais nanoparticulados ainda tópico de estudo. A medida de segurança também se aplicou aos resíduos provenientes da decomposição do alaranjado de metila.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios X

Para conhecimento das fases cristalinas dos nanotubos sintetizados e funcionalizados, realizou-se a análise por difração de raios X. A **Figura 5** apresenta o difratograma dos nanotubos de TiO_2 com e sem funcionalização.

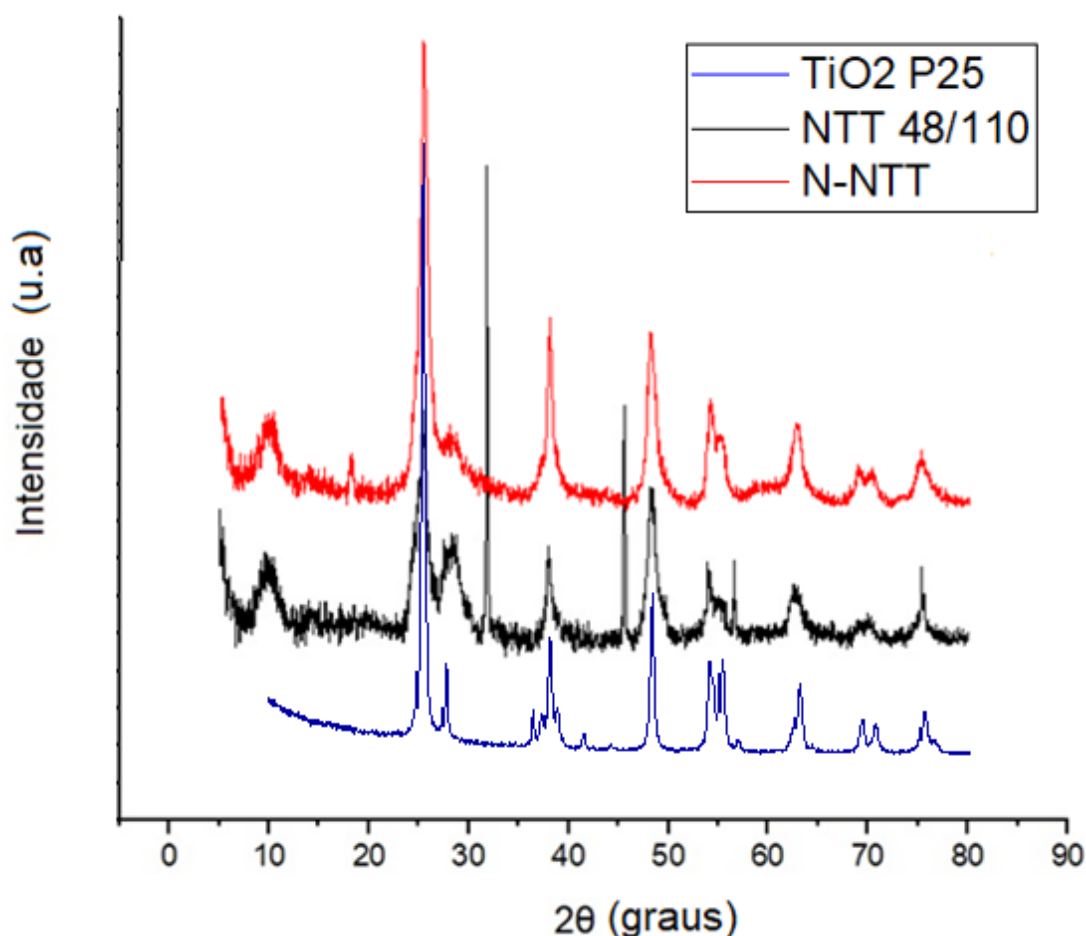


Figura 5: Difratogramas de raios X do dióxido de titânio P25; linha azul. Nanotubos de dióxido de titânio sintetizados a 110 °C / 48 h, linha preta. Nanotubos de dióxido de titânio funcionalizado com NH_4OH , linha vermelha.

O difratograma identifica, na amostra de TiO_2 P25, a presença da fase anatase que possui picos de difração típicos em 25, 38, 48, 55, 62, 70 e 75°. Já os picos em 27, 36 e 39° caracterizam-se como rutilo¹³, concordando com as especificações fornecidas pelo comerciante. Para os NTT sintetizados, são visualizados picos adicionais em 32, 47 e 56°, quais podem corresponder à impurezas ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)¹⁷ provenientes do NaOH residuais da síntese. Esta hipótese é

sustentada pelo desaparecimento dos picos nos nanotubos contendo nitrogênio. Uma vez que a metodologia para funcionalização implica a imersão dos nanotubos em solução de HNO_3 isso possibilitaria a solubilização do hidróxido de sódio, eliminando-o da solução. As fases cristalinas da amostra funcionalizada são as mesmas do TiO_2 comercial e NTT (anatase e rutilo). Nenhum pico de nitrogênio foi detectado, presumivelmente porque a presença desse heteroátomo foi muito pequena e/ou o nitrogênio inserido foi distribuído nos nanotubos.

5.2 Espectroscopia de Infravermelho

As amostras sintetizadas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho, **Figura 6**, na tentativa de avaliar as mudanças estruturais dos materiais sintetizados.

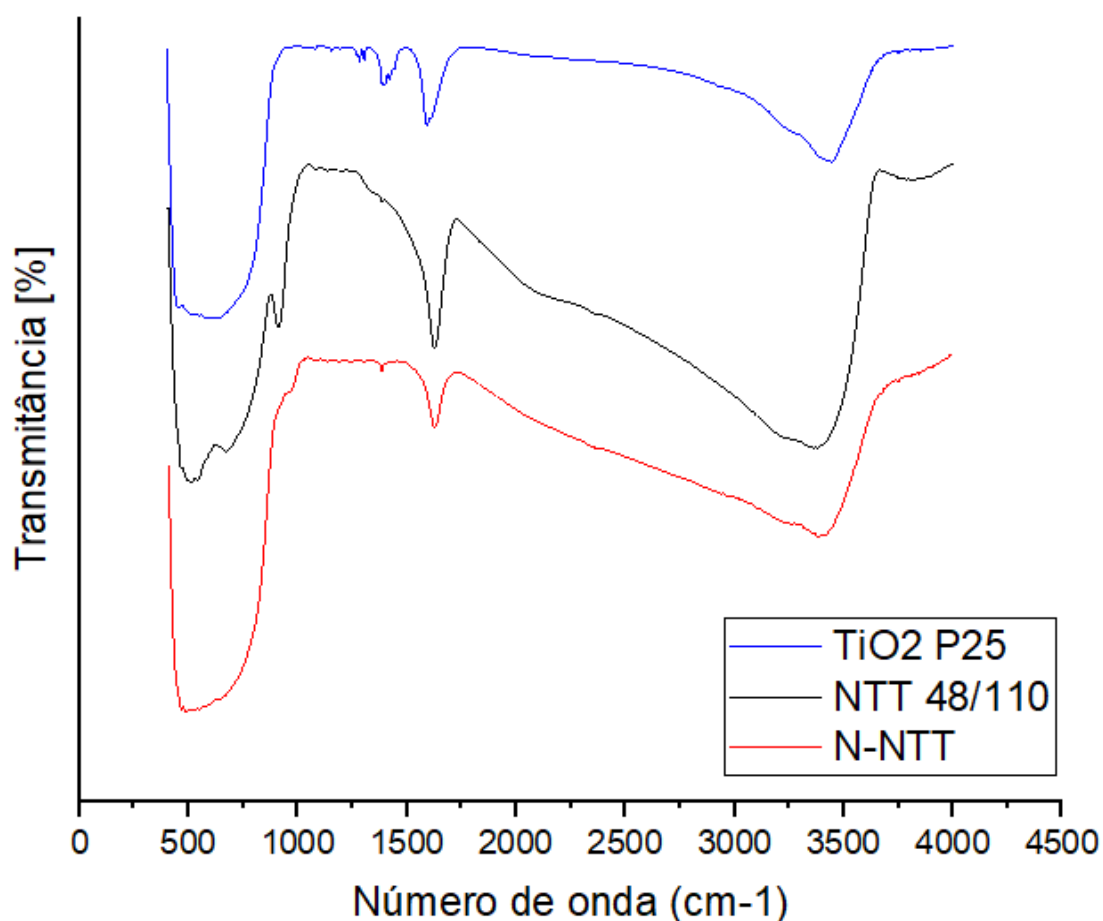


Figura 6: Espectro de infravermelho do dióxido de titânio P25, linha azul. Nanotubos de dióxido de titânio (110° C / 48 h), linha preta. Nanotubos de dióxido de titânio funcionalizados com NH_4OH , linha vermelha.

Em 3400 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} estão identificados os estiramentos da ligação O-H indicando a presença de grupos OH na estrutura do TiO_2 e a adsorção de moléculas de água na superfície dos materiais.²⁸ No NTT, a banda em 900 cm^{-1} está atrelada as ligações Na-O-Ti,²⁹ evidência que corrobora com o observado no difratograma anteriormente apresentado. O desaparecimento da banda em 900 cm^{-1} no N-NTT indica que as impurezas de sódio foram removidas após tratamento com HNO_3 para impregnação por via úmida. Quanto a funcionalização com nitrogênio, a ausência de bandas significativas pode ser vinculada a baixa concentração do heteroátomo na amostra. Este, ainda, pode estar na forma de amina -NH, tendo sido sobreposta pela banda alargada de -OH. Em todas as estruturas, nanopartículas (P25) e nanotubos (NTT), há a presença de bandas características de ligação Ti-O e Ti-O-Ti próximo a 500 cm^{-1} .

5.3 Adsorção-dessorção de Nitrogênio

Na **Tabela 1** estão apresentados os valores de área superficial, volume de poros e diâmetro dos poros do dióxido de titânio comercial, nanotubos de TiO_2 sintetizado e nanotubos de TiO_2 funcionalizado.

Material	Área superficial/ $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	Volume de poros/ $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	Diâmetro de poros/ nm
TiO_2 P25	30,35	0,04	6,064
NTT 110 °C/48 h	141,2	0,2980	8,440
N-NTT	207,4	0,4545	8,675

Tabela 1: Área superficial, volume e diâmetro de poros dos catalisadores dióxido de titânio P25, nanotubos sintetizados a 110 °C / 48 h e nanotubos funcionalizados com nitrogênio.

Conforme esperado, a formação de nanotubos de TiO_2 levou um aumento da sua área superficial devido a formação de estruturas nanométricas. O aumento significativo também observado no volume de poros pode estar relacionado ao resíduo de sódio, já comprovado nas demais análises, que são átomos grandes e podem estar aderidos a estrutura dos nanotubos. Aqui, a etapa de lavagem mostra-se relevante, visto que este processo é que trocará íons Na^+ por H_3O^+ . A água

utilizada para as lavagens também pode atuar como fonte de íons Na^+ , portanto a escolha da água ultrapura em vez da água destilada poderia contribuir para minimização deste efeito.

Os nanotubos de TiO_2 funcionalizados também exibem um aumento expressivo na sua área superficial e volume de poros. Durante o processo de funcionalização pode ter ocorrido o acúmulo de gás NH_3 no interior das estruturas: a pressão do gás a alta temperatura, durante a calcinação, decompõe íons NH_4^+ , dando lugar a íons muito menores de H_3O^+ . Esta mudança na distribuição dos poros permite maior adsorção de N_2 , estando em acordo com os números descritos.³⁰

5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A **Figura 7** apresenta imagens por MET dos nanotubos de TiO_2 obtidos pelo método hidrotérmico. É possível observar uma morfologia tubular de titânia. Este resultado mostra que estas condições de temperatura e de tempo de síntese ($110\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h) foram suficientes para a formação dos nanotubos de TiO_2 .

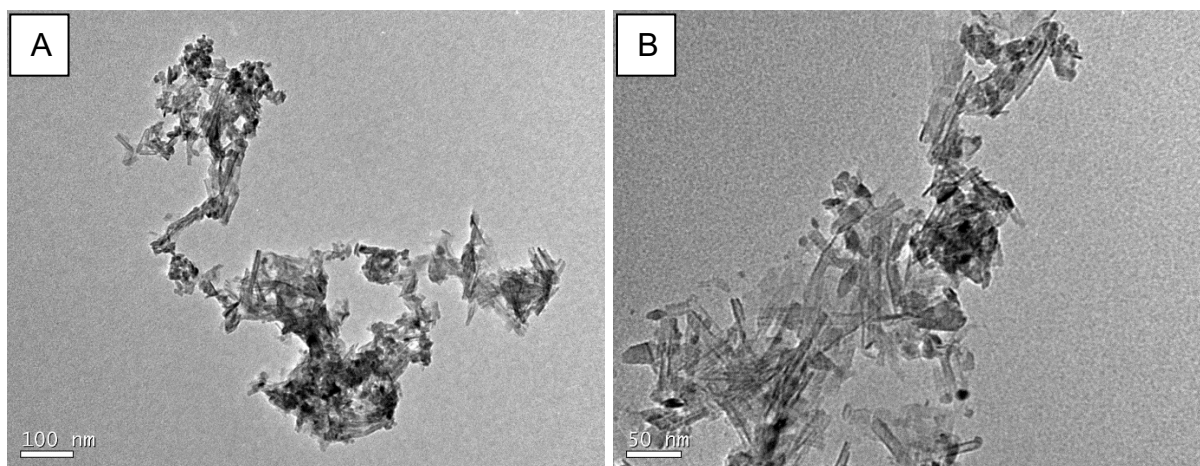


Figura 7: Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra de nanotubos de dióxido de titânio. À esquerda da figura a escala em que se encontra a imagem, estando na ordem de 100 nm (A) e 50 nm (B).

Na Figura 7(A) é possível ver a formação do nanotubos em meio as nanopartículas do TiO_2 (P25), utilizado como precursor na síntese. Na Figura 7(B) a magnificação da imagem é maior e pode-se ver mais claramente os nanotubos formados, em sua maioria de pontas abertas. O crescimento mostrou-se regular

quanto às dimensões, sendo o comprimento médio dos nanotubos maiores que 50 nm e com diâmetro de aproximadamente 10 nm.

5.4 Construção da Curva de Calibração

A **Figura 8** apresenta o espectro de absorção UV-Vis do alaranjado de metila nas diferentes concentrações estipuladas para a construção da curva de calibração. É possível verificar que o corante apresenta bandas de absorção características em aproximadamente 271 e 465 nm, isto devido a fotoisomerização do composto nas formas cis e trans, sendo a forma trans mais estável.³¹

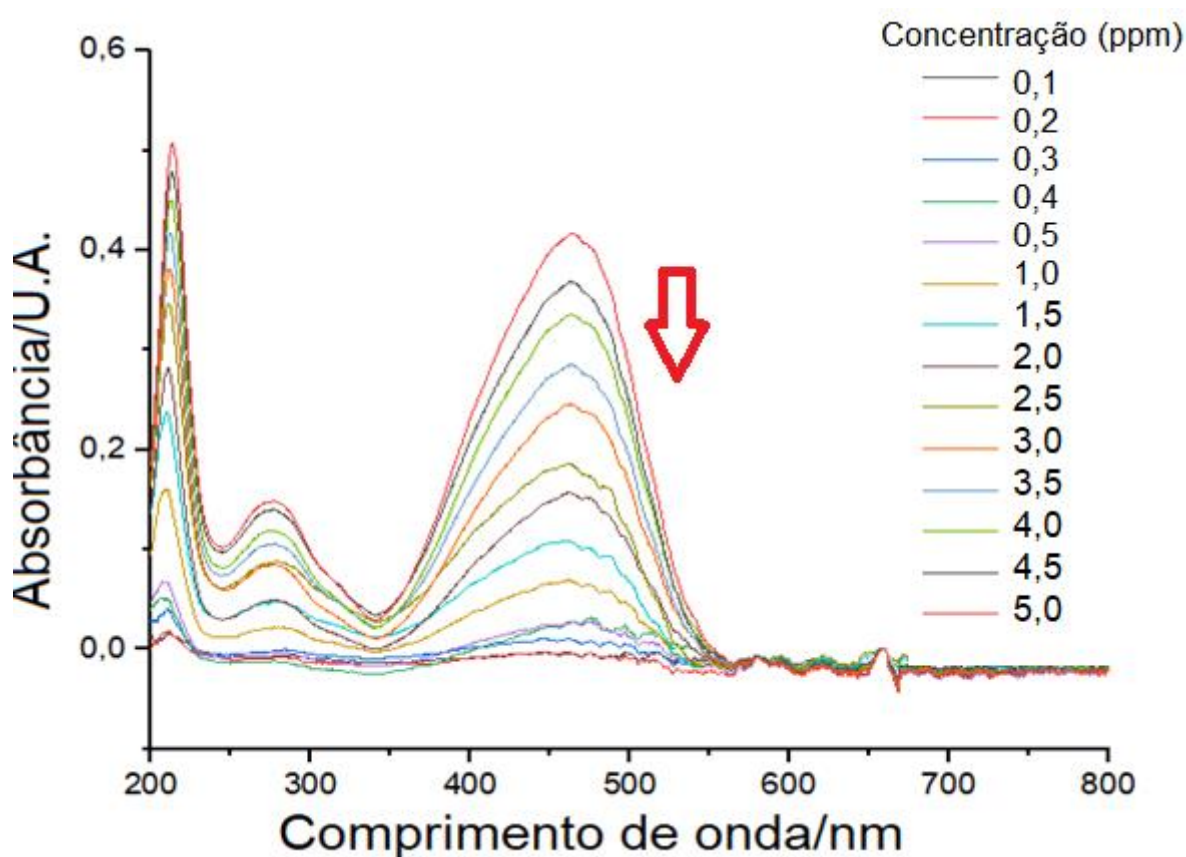


Figura 8: Espectro de absorção UV-Vis do alaranjado de metila. Legenda: Concentração expressa em partes por milhão. A seta vermelha indica o decréscimo dos valores de absorbância lidos conforme a diminuição da concentração.

O comprimento de onda máximo experimental foi lido em 462 nm sendo a intensidade dessa banda empregada na construção da curva de calibração, a partir dos valores de absorbância. No gráfico apresentado nota-se a linearidade com que diminuem os valores de absorbância lidos em dependência com a diminuição das concentrações, ou seja, da diluição da solução estoque. Este perfil possibilita a

aplicação da Lei de Lambert-Beer, e assegura que a faixa de concentrações escolhida para análises é adequada.

Do espectro, nota-se que abaixo da concentração de 0,3 ppm há pouca diferenciação entre os valores de absorvância do composto e da linha base do equipamento, confundindo-se com o ruído. Por este motivo, os pontos abaixo da concentração 0,3 ppm podem ser descartados devido ao limite de quantificação da técnica, obtendo uma curva de calibração com melhor linearidade por este ajuste.

A curva de calibração demonstrou a existência de uma forte relação entre as variáveis, como pode ser visto na **Figura 9**, possibilitando a previsão do comportamento da absorvância em dependência da concentração. Assim, o perfil traçado é descrito por uma equação que pode ser comparada à lei de Lambert-Beer e, conseqüentemente, fornecer dados para uma amostra de concentração desconhecida tais quais as provenientes da fotodegradação a partir da entrada de valores de absorvância computados.

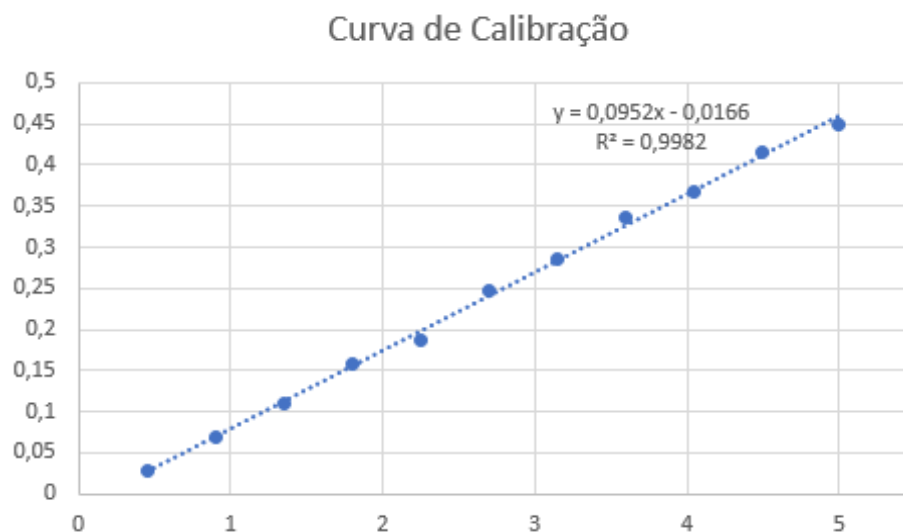


Figura 9: Curva de calibração em função da concentração do alaranjado de metila a partir dos dados de absorvância da banda.

5.5 Avaliação do Desempenho do Fotocatalisador na Degradação do Alaranjado de Metila

Os grupos hidroxila presentes na superfície do TiO_2 são reconhecidos por desempenhar um importante papel no desempenho fotocatalítico. As reações de degradação do alaranjado de metila foram realizadas em um sistema reacional, conforme descrito na sessão 4.6, utilizando como fonte de radiação uma lanterna com comprimento de onda máximo de 393 nm. Como já mencionado, o dióxido de titânio é um semicondutor que apresenta um *band gap* em torno de 3,28 eV, absorvendo radiação de comprimento de onda de 388 nm.³² Para fins de comparação, um primeiro teste foi realizado avaliando a decomposição do alaranjado de metila na presença da radiação de luz ultravioleta, porém na ausência do catalisador. Dessa forma é possível quantificar o efeito apenas da radiação sobre a concentração da solução. O espectro de absorção UV-Vis está apresentado na **Figura 10**.

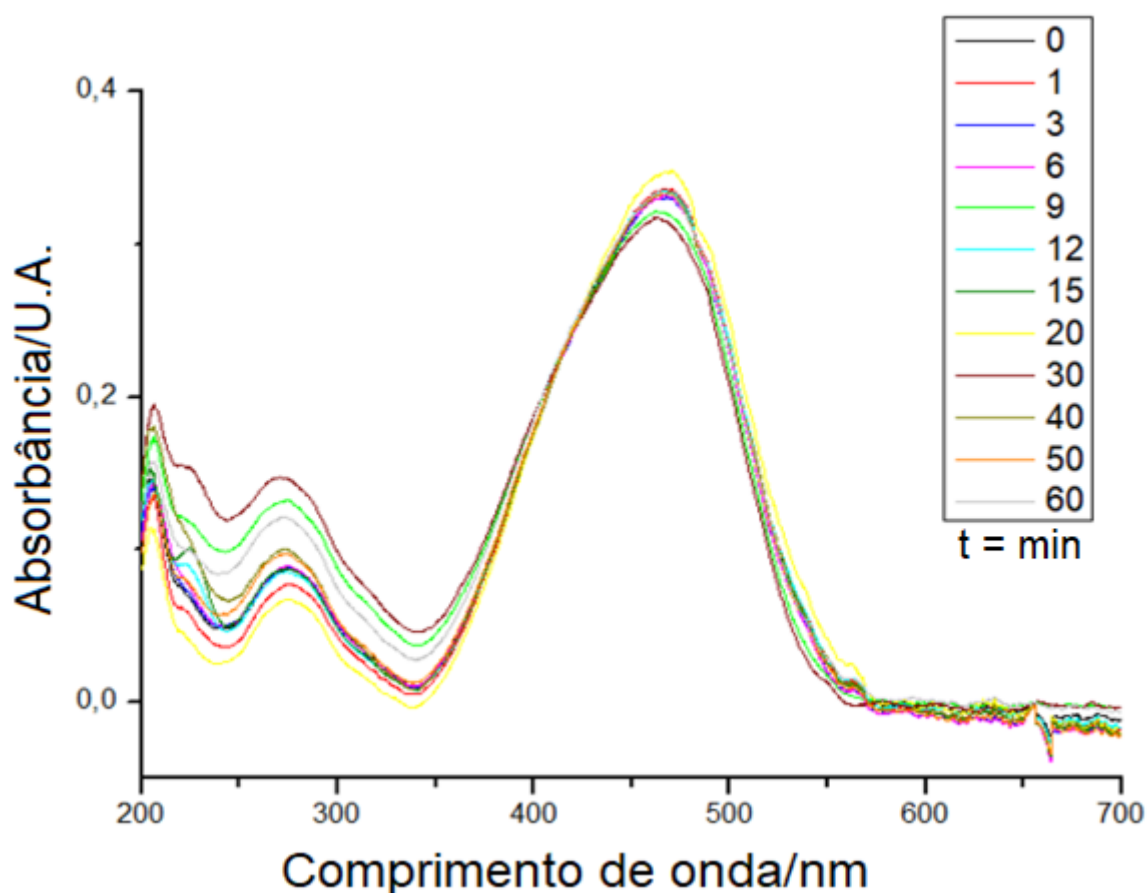


Figura 10: Espectro de absorção UV-Vis do alaranjado de metila após exposição à luz UV, para estudo de sua interferência exclusiva na degradação. Legenda: Em minutos, tempo decorrido da reação, sendo coletada a alíquota a ser analisada em seguida.

Analisando a banda principal do alaranjado de metila, em 462 nm, observa-se que a solução do corante sofre pouca influência pela exposição à luz ultravioleta. Os valores de absorbância permaneceram praticamente constantes, independentemente do tempo decorrido, indicando que não houve degradação da amostra. As variações que ocorrem em comprimentos de onda menores podem estar relacionados a fotoisomerização, comum a azobenzenos.³⁶

Performou-se a degradação do alaranjado de metila na presença do catalisador TiO_2 comercial P25 e o espectro de absorção UV-Vis está apresentado na **Figura 11**.

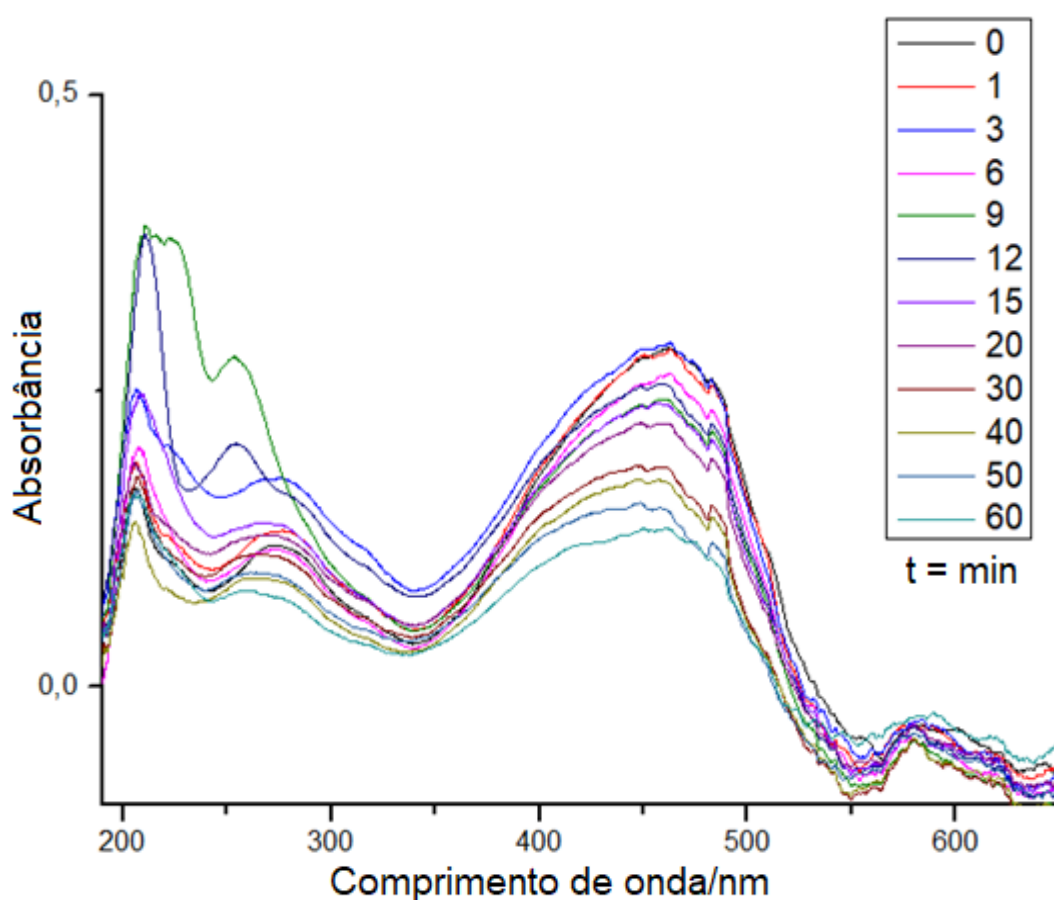


Figura 11: Espectro de absorção UV-Vis do alaranjado de metila após exposição à luz UV, na presença do catalisador TiO_2 comercial P25. Legenda: Em minutos, tempo decorrido da reação, sendo coletada a alíquota a ser analisada em seguida.

Nos dados apresentados é perceptível o decréscimo em absorbância ao decorrer do tempo de análise, evidenciando a ocorrência da reação de degradação do corante. Ademais, nota-se o aparecimento de um ombro na região de 482 nm, deslocado para o vermelho devido a aderência de um grupo hidroxil ao anel

aromático contendo a dimetilamina, conforme reportado em literatura por espectrometria de massas,³³ demonstrando correlação com um processo oxidativo avançado conforme sugerido. Na região entre 200 e 300 nm, há o aparecimento de bandas que podem ser atribuídas a fotoredução do composto azo a ácido sulfanílico e um derivado de hidrazina.³⁴ Ao término do ciclo de 60 minutos, a concentração do corante em reator era de 1,6 ppm, representando 55% do alaranjado de metila degradado.

Por conta do cenário atual de pandemia, qual impossibilitou a frequência dos alunos da graduação nos laboratórios de pesquisa, não foi possível concluir os testes com os nanotubos e, conseqüentemente, o desenvolvimento do estudo cinético a partir de variações dos parâmetros reacionais, utilizando a curva de calibração plotada para acompanhamento. Entretanto, sendo demonstrado o processo oxidativo avançado quando testado o dióxido de titânio comercial, é evidente que esse semicondutor foi capaz de favorecer a degradação do alaranjado de metila. Ainda, sabe-se que as reações catalíticas ocorrem essencialmente na superfície do semicondutor, dessa forma o aumento da área superficial e, conseqüentemente, o acréscimo em sítios ativos deve contribuir para a eficiência da reação. Além disso, a vantagem de se preservar as características macroscópicas do sólido em termos de condutividade por seu mecanismo de formação sugere que a degradação se processe de maneira similar em ambas as nanoestruturas.

Em termos da funcionalização, a existência de orbitais 2p de mais alta energia no nitrogênio do que no oxigênio, presente na rede cristalina do dióxido de titânio, contribui para o estreitamento da janela de absorção do catalisador.²¹ Sabe-se, ainda, da literatura, que a rede cristalina de óxidos atua como reserva de oxigênio que pode ser liberada e,³⁵ desta forma, facilita a troca destes átomos pelo nitrogênio, permitindo a inserção do elemento por abordagens mais brandas como a impregnação por via úmida. A vacância de oxigênio provocada também contribui para o deslocamento da região de absorção. Considerando os pontos mencionados e o aumento em volume de poros constatado, qual possibilita maior adsorção de moléculas, como o corante, a funcionalização com nitrogênio tem se estabelecido como convencional dentre diversos estudos por acentuar o efeito fotocatalítico do dióxido de titânio, assegurando que este seria o comportamento observado se em condições de permanência nos laboratórios de pesquisa.

6. CONCLUSÃO

Nesse trabalho, nanotubos de dióxido de titânio foram sintetizados e funcionalizados pela inserção de nitrogênio. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, adsorção e dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de transmissão. Os testes fotocatalíticos objetivando estudar a degradação do azo corante alaranjado de metila foi realizado com o TiO₂ comercial. Devido a pandemia os testes com os nanotubos sintetizados não puderam ser realizados.

A síntese hidrotérmica adotada mostrou-se eficiente para formação de estruturas tubulares conforme visualizado na micrografia. O difratograma de raios X apontou poucas alterações quanto as fases cristalinas após o tratamento, estando presente as fases anatase e rutilo, mantendo as propriedades iniciais dos materiais.

A ausência de bandas características de ligação com nitrogênio no espectro de infravermelho, possivelmente está vinculada ao baixo percentual presente na amostra. A presença de sódio observado no difratograma de raios X e espectro de infravermelho mostraram a importância das etapas de lavagem para remoção de íons sódio residuais de síntese. As informações provenientes da adsorção-dessorção de nitrogênio indicam um aumento da área superficial, volume de poros e diâmetro dos poros o que por si só deve realçar a performance catalítica dos nanotubos.

A atividade fotocatalítica do semicondutor dióxido de titânio comercial foi verificada pela diminuição da concentração do corante alaranjado de metila em solução. Desta forma, considerando os resultados apresentados, o estudo de nanoestruturas de dióxido de titânio mostra-se promissor para a degradação de moléculas orgânicas de relativa complexidade e, portanto, de potencial aplicação ambiental.

7. REFERÊNCIAS

1. HULLA, J. E.; SAHU S. C.; HAYES A. W. Nanotechnology: History and Future. **Human and Experimental Toxicology**, vol. 34, 2015.
2. National Nanotechnology Initiative. NNI. National Science and Technology Council. Committee on Technology, Sub committee on Nanoscale Science, National Technology Initiative Strategic Plan, Disponível em <<http://www.nano.gov>>, Acesso em 21/03/2019.
3. RESENDE E SILVA, F. L. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à base de Dióxido de Titânio**. Dissertação de Mestrado em Física, UFMG, 2012.
4. IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, 1991.
5. Nature Publishing Group. Physics Portal. Looking back... Synthesis of carbon nanotubes. Disponível em <<https://www.nature.com/physics/looking-back/ijima/index.html>>, Acesso em 03/04/2019
6. STERRER, M.; FREUND, H. J. Properties of Oxide Surfaces. **Surface and Interface Science: Properties of Composite Surfaces: Alloys, compounds, semiconductors**, First Edition. 2014.
7. DIEBOLD, U. **The Surface Science of Titanium Dioxide**. Department of Physics, Tulane University, New Orleans, LA. 2002.
8. HENRICH, V. E.; COX, P.A. **The surface science of Metal Oxides**. Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
9. HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C.. Review of the anatase to rutile phase transformation. **J Mater Sci.** (2011) (855-874)

10. HOUSECROFT, C. E, SHARP, A. G.. **Inorganic Chemistry**. Pearson Prentice Hall, Second Edition. 2005.
11. BAGNARA, M. **Estudo da atividade fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio**. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2011.
12. LOPES FERREIRA, I. V. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Paulo - USP, 2005.
13. MANIQUE, M. C. **Síntese pelo método hidrotérmico de nanotubos de TiO₂ e sua caracterização microestrutural e como focalizador na etapa de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel**. Tese de Doutorado, UFRGS, 2015.
14. SOUZA FILHO A. G., FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química nova**, 30 (2007) (1695-1703)
15. ZAVALA, M. MORALES, S., ÁVILA-SANTOS, M. Synthesis of stable TiO₂ nanotubes: effect of hydrothermal treatment, acid washing and annealing temperature. **Elsevier Ltd. Helion** 3 (2017) e00456
16. KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K.. Formation of titanium oxide nanotube. **Langmuir**. 14 (1998) (3160-3163)
17. RESENDE E SILVA, F. L.. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de dióxido de titânio**. Dissertação de Mestrado, UFMG, 2012.
18. BAVYKIN, D. V., FRIEDRICH J. M., WALSH, F.C. Protonated Titanates and TiO₂ nanostructured Materials: Synthesis, Properties and Applications. **Adv. Mater**, 18 (2006) (2807-2824)

19. PENG, Y. P.; LO, S.L.; OU, H.; LAI, S.W. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of N-doped titanate nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis. **J. Hazard Mater**, 183 (2010) (754-758)
20. SILVA, W.L. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais**. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2012.
21. LANGHUAN, H.; ZHONGXIN, S.; YINGLIANG, L.. N-doped TiO₂ Nanotubes with visible light photo-activity for degradation of methyl orange in water. **Journal of the Ceramic Society of Japan**. 115 (2007) (28-31)
22. CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **J. Photochem. Photobio**, 2005
23. FIOREZE, M., DOS SANTOS, E. P., SCHMACHTENBERG, N.. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**. Centro de Ciências Exatas, UFSM. 2014. (79-91)
24. SHUKLA, R.; DUBEY, A.; PANDEY, V.; GOLHANI, D.; PAL JAIN, A.. Chromophore - An utility in UV spectrophotometer. **Pharm Ana & Qual Assur**. Vol 12 (2012) (p. 334)
25. YAMANAKA, H., BOLDRIN, M. V. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. Editora Cultura Acadêmica, São Paulo, 2016.
26. BRAGA, A. L. **Disciplina de Química Orgânica Experimental I**. Departamento de Química UFSC, campus Trindade, 2018.
27. MISAL, S. A., GAWAI, K.R.. Azoreductase: a key player of xenobiotic metabolismo. **Bioresources and Bioprocessing**. 2018

28. CHENG, X.; XIUJUAN, Y.; XING, Z.. Characterization and mechanism analysis of N doped TiO₂ with visible light response and its enhanced visible activity. **Applied surface science**. 258 (2012) (3244-3248)
29. TSIOURVAS, D.; TSETSEKOU, A.; ARKAS, M.; DIPLAS, S.; MASTROGIANNI, E. Covalent attachment of a bioactive hyperbranched polymeric layer to titanium surface for the biomimetic growth of calcium phosphates. **J. Mater. Sci: Mater Med**. 22 (2011) (85-96)
30. SOUZA, J. S.; KRAMBOCK, K.; PINHEIRO, M. V. B.; ANDO, R. A.; GUHA, S.; ALVES, W. A. Visible-light photocatalytic activity of NH₄NO₃ ion-exchanged nitrogen-doped titanate and TiO₂ nanotubes. **J. Mol. Catal. A Chem** 394 (2014) (48-56)
31. GIRI, M.; SINGH, D.; LAL, J.; JAGGI, N.; SINGH, N.; JAISWAL, R. M. P. Absorption and Fluorescence Spectra of Methyl Orange in Aqueous Solution. *Atti della Fondazione Giorgio Ronchi*, n° 2. 2012
32. ESPINDOLA, J. S. **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água**. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2010.
33. TIANWEN, C.; YUANHUI, Z.; JIN-MING, L.; GUONAN, C.. **Study on the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Water Using Ag/ZnO as Catalyst by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Ion-Trap Mass Spectrometry**. American Society for Mass Spectrometry. 2008
34. BROWN, G. T.; DARWENT, J. R.. Photoreduction of Methyl Orange Sensitized by Colloidal Titanium Dioxide. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**. 1984. (1631-1643)
35. ARNOLD, E. W.; SUNDARESAN, S.. The role of lattice oxygen in the dynamic behavior of oxide catalysts. **Chem. Eng. Comm**. 58 (1987) (213-230)

36. IONITA, I.; RADULESCU, C.; POINESCU, A. A.; ANGHELINA, F. V.; BUNGHEZ, R.; ION, R.. The azobenzene derivatives. **Advanced topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies VII**. Vol 9258. 2015.
37. MOELLMANN, J., EHRLICH, S., TONNER, R., GRIMME, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **J. Phys. Condens. Matter**, 24