

Análise da fotoatividade de fibras de TiO₂ observadas através da descoloração do corante alaranjado de metila

Analysis of photoactivity of observed TiO₂ fibers by decolorating methyl alaranyed dye

DOI: 10.46814/lajdv3n4-013

Recebimento dos originais: 01/05/2021

Aceitação para publicação: 30/06/2021

Luana Góes Soares da Silva

Doutora em Engenharia- Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais
Instituição de atuação atual: Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Endereço: Av. Osvaldo Aranha 99, sala 705, Porto Alegre- RS, Brasil, 90035-190
E-mail: lugoes.soares@gmail.com

Annelise Kopp Alves

Doutora em Engenharia- Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais
Instituição de atuação atual: Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Endereço: Av. Osvaldo Aranha 99, sala 705, Porto Alegre- RS, Brasil, 90035-190
E-mail: annelise.alves@ufrgs.br

RESUMO

O alaranjado de metila é um corante aniônico pertencente ao grupo dos azocorantes, muito empregado em ensaios de fotocatalise heterogênea. Sua utilização adquiriu relevância, devido ao fato dos corantes sintéticos, mais especificamente os corantes azo serem os contaminantes responsáveis por aproximadamente 10-20% da poluição dos efluentes. Estes resíduos podem gerar subprodutos perigosos resultantes da oxidação, hidrólise ou outras reações químicas. A sua elevada estabilidade química, dificulta a ação de tratamentos convencionais na purificação de águas contaminadas. A utilização da fotocatalise heterogênea se insere dentro deste contexto, pois além de ser um tratamento eficiente para a diminuição da toxicidade de águas superficiais contaminadas também não polui o meio ambiente com a geração de subprodutos. Neste processo, radicais hidroxila são gerados através da excitação de semicondutores, constantemente expostos a luz solar ou artificial. Na fotocatalise heterogênea a excitação do semicondutor ocorre através da absorção de fótons, com energia maior ou igual a energia de *band gap*, ocasionando a promoção do elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando assim o par elétron/lacuna. Dentre os vários semicondutores empregados como fotocatalisadores, o mais comumente utilizado na degradação/mineralização de poluentes orgânicos é o TiO₂. Fotocatalisadores são sólidos semicondutores que se caracterizam por converterem a energia contida em fótons (luz) em energia eletroquímica disponível em um sistema químico, tanto para oxidação, como para a redução de compostos ou espécies químicas (íons). Diversas moléculas se mostraram capazes de promover a fotocatalise, entre elas o ZnO e o TiO₂. O dióxido de titânio é um semicondutor do tipo *n* que possui três formas alotrópicas, anatase, brookita e rutilo. É utilizado comercialmente como um material para conferir opacidade às tintas, cosméticos, plásticos e papéis. A presente proposta, tem como objetivo a síntese de nanoestruturas de TiO₂ através da técnica de *electrospinning*, utilizando polivinilpirrolidona e tetraisopropóxido de titânio como reagentes precursores. Após a síntese das fibras, o material obtido foi tratado termicamente em diferentes temperaturas para análise microestrutural através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), das fases presentes através da difração de raios X (DRX), da energia de *band gap* por espectroscopia de reflectância difusa (ERD) e a atividade fotocatalítica. Acompanhou-se a degradação do corante

alaranjado de metila em presença das fibras de dióxido de titânio sob iluminação UV-A. Observou-se que a formação e a presença majoritária da fase anatase é um fator fundamental para a maior atividade fotocatalítica das fibras nanoestruturadas de TiO₂.

Palavras Chave: Atividade Fotocatalítica, Fotocatálise, *Electrospinning*, Anatase.

ABSTRACT

Methyl orange is an anionic dye belonging to the azocolorants group, widely used in heterogeneous photocatalysis assays. Its use has acquired relevance due to the fact that synthetic dyes, more specifically azo dyes are the contaminants responsible for approximately 10-20% of effluent pollution. These residues can generate hazardous by-products resulting from oxidation, hydrolysis, or other chemical reactions. Their high chemical stability makes it difficult for conventional treatments to purify contaminated water. The use of heterogeneous photocatalysis fits into this context, because besides being an efficient treatment to reduce the toxicity of contaminated surface water, it does not pollute the environment with the generation of by-products. In this process, hydroxyl radicals are generated through the excitation of semiconductors, constantly exposed to sunlight or artificial light. In heterogeneous photocatalysis the excitation of the semiconductor occurs through the absorption of photons, with energy greater than or equal to the band gap energy, causing the promotion of the electron from the valence band (BV) to the conduction band (BC), thus generating the electron/lacuna pair. Among the various semiconductors used as photocatalysts, the most commonly used in the degradation/mineralization of organic pollutants is TiO₂. Photocatalysts are semiconductor solids that are characterized by converting the energy contained in photons (light) into electrochemical energy available in a chemical system, both for oxidation and reduction of compounds or chemical species (ions). Several molecules have been shown to promote photocatalysis, among them ZnO and TiO₂. Titanium dioxide is an n-type semiconductor that has three allotropic forms, anatase, brookite, and rutile. It is used commercially as a material to impart opacity to paints, cosmetics, plastics and paper. The present proposal, aims to synthesize TiO₂ nanostructures by electrospinning technique, using polyvinylpyrrolidone and titanium tetraisopropoxide as precursor reagents. After fiber synthesis, the obtained material was heat treated at different temperatures for microstructural analysis by scanning electron microscopy (SEM), of the phases present by X-ray diffraction (XRD), of the band gap energy by diffuse reflectance spectroscopy (DRE) and photocatalytic activity. The degradation of methyl orange dye in presence of the titanium dioxide fibers under UV-A illumination was followed. It was observed that the formation and majority presence of the anatase phase is a key factor for the enhanced photocatalytic activity of the nanostructured TiO₂ fibers.

Key Words: Photocatalytic Activity, Photocatalysis, Electrospinning, Anatase.

1 INTRODUÇÃO

Sistemas heterogêneos utilizam semicondutores como catalisadores. A exposição à radiação UV-A, associada às propriedades semicondutoras do catalisador possibilitam a oxidação do composto (efluente, compostos orgânicos e etc) através da formação dos radicais hidroxila (HERMANN, 1999; YANG, 2006 e NOGUEIRA, 1998).

A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente empregada no tratamento de efluentes, na descontaminação ambiental, na degradação de poluentes e purificação de água residuária. Esta técnica pode ser aplicada a uma série de reações, que são: reações gasosas, fases orgânicas líquidas puras ou

soluções aquosas. Neste processo, o semicondutor utilizado como catalisador, está sob constante irradiação (ZIOILLI, 1998).

O caráter interdisciplinar da fotocatalise heterogênea aumentou consideravelmente a aplicação desta na fotodegradação de compostos orgânicos, incorporando física de semicondutores, ciências de superfície, físico-química, ciência dos materiais e engenharia química (ZIOILLI, 1998).

Dentre os vários semicondutores empregados como fotocatalisadores, o mais comumente utilizado na degradação/mineralização de poluentes orgânicos é o TiO_2 , que vem sendo empregado com êxito na destruição de várias classes de compostos, por exemplo, alcanos, haloalcanos, alcoóis alifáticos, aromáticos, fenóis, surfactantes, herbicidas, pesticidas (*DDT*), corantes (Rodamina B, alaranjado de metila e azul de metileno), dentre outras classes de compostos (NUNES, 2011). O alaranjado de metila é um corante aniônico pertencente ao grupo dos azocorantes, muito empregado em ensaios de fotocatalise heterogênea.

O sucesso do processo ocorre através da formação do par elétron/lacuna, onde é necessário a absorção de fótons com energia igual ou superior a energia de *band gap*, resultando na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução gerando um buraco eletrônico (h^+) na banda de valência (FELTRIN, 2013).

A técnica de *electrospinning* é utilizada na produção de fibras poliméricas, devido ao seu elevado potencial para aplicações tais como: no processamento de nanocompósitos e de outros materiais a partir de precursores poliméricos, na de matriz polimérica, blendas, em engenharia tecidual médica, em sensores, na agricultura, na purificação de águas e, em catálise (CHARERNSRIWILAIWAT, 2010 e HE, 2005).

A síntese por *electrospinning* permite a obtenção de fibras com elevada relação superfície/volume, excelente desempenho mecânico, facilidade de implementação e generalização do uso, já que é amplamente praticada em laboratórios acadêmicos, rápida formação de fibras e tecidos, não tecidos de fibras, de forma contínua, com diâmetros variando de 0,01 a 10 μm , para uma variedade de materiais, desde biopolímeros a cerâmicas (RUTLEDGE, 2007).

Uma infinidade de soluções poliméricas, podem ser preparadas para utilização em *electrospinning*, tais como: álcool polivinílico (PVA), poliácido L-láctico (PLL), o colágeno, etc, (CHARERNSRIWILAIWAT, 2010 e HE, 2005).

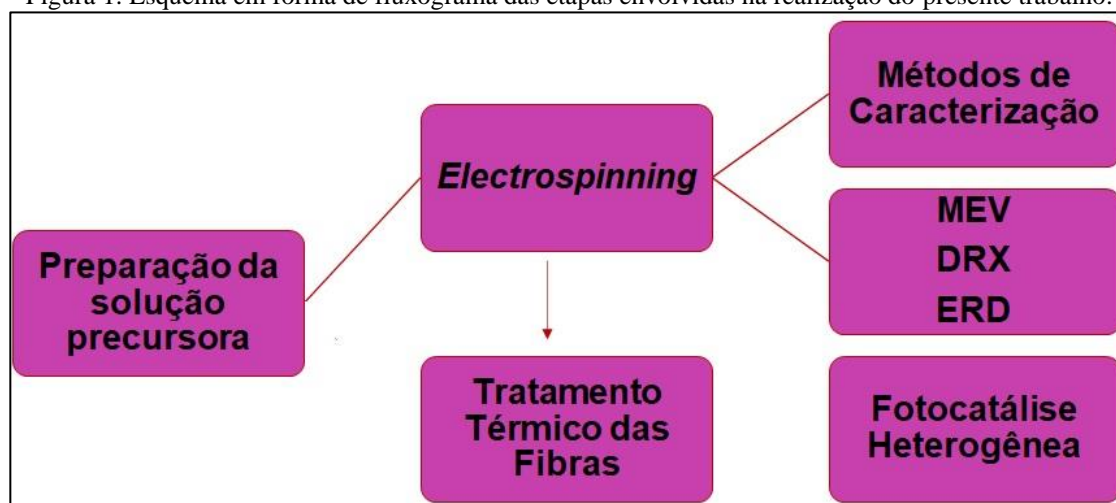
Então, considerando a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes e descontaminação de águas residuais e superficiais, esta proposta tem como objetivo sintetizar nanoestruturas de óxido de titânio através da técnica de *electrospinning*, utilizando uma solução alcoólica 10% de polivinilpirrolidona e tetrakisopropóxido de titânio como reagentes precursores, avaliando a sua fotoatividade na degradação do corante alaranjado de metila. Escolhemos

fibras nanoestruturadas de TiO_2 , por este semiconductor reunir eficiência fotocatalítica e elevado poder de degradação/mineralização de poluentes orgânicos, além de outras propriedades como: alta grande área de superfície, baixo peso e baixa tendência de aglomeração.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 mostra um resumo esquemático das etapas necessárias para a síntese, avaliação fotocatalítica e caracterização das fibras nanoestruturadas de TiO_2 .

Figura 1. Esquema em forma de fluxograma das etapas envolvidas na realização do presente trabalho.



2.1 SÍNTESE DAS FIBRAS NANOESTRUTURADAS DE TiO_2 POR *ELECTROSPINNING*

As fibras foram obtidas através do preparo de soluções precursoras. A solução precursora de TiO_2 foi obtida através da mistura de 2,5 mL de propóxido de titânio (TIP), 2,0 mL de ácido acético glacial e 5,0 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP). Em seguida, uma seringa de plástico foi carregada com 5 mL da solução precursora que foi ligada a uma agulha de alimentação de aço inoxidável hipodérmica por uma fonte de alta tensão. A distância entre o tubo capilar e o coletor cilíndrico foi de 12 cm, a tensão foi de 13,5 kV com um fluxo de 1,8 mL /h. O coletor cilíndrico foi recoberto com uma folha de alumínio para coletar as fibras produzidas a cada 30 minutos por um período de 4 horas. As fibras foram tratadas termicamente em forno elétrico (SANCHIS) a 650 °C, 700 °C, 750 °C ou 800 °C com patamar de 1 h e taxa de aquecimento de 1,4 C/min.

2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL 6060) e um microscópio eletrônico de transmissão (MET, JEOL JEM 1200ExII) foram utilizados para avaliar a morfologia das fibras. O

diâmetro médio das fibras foi estimado com o auxílio do programa *UTHSCSA ImageTool*. Para identificar as fases presentes nas fibras utilizou-se um difratômetro PHILIPS com radiação $\text{CuK}\alpha$, com tensão de 40 kV e 40 mA, velocidade de 0,05 °/min e com um passo de 1 seg em uma faixa de 5 a 75 °, equipado com o software X'PERT HighScore. A correlação de Kubelka e Munk foi utilizada para fornecer os valores da energia de *band gap* das amostras. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de feixe duplo UV-Vis- NIR (Cary 5000), com uma esfera integradora no modo de reflexão difusa de luz. O processo de fotocatalise foi realizado em um reator fotocatalítico, onde a radiação foi proporcionada 12 lâmpadas negras UV-A, de 8 W cada, modelo Flúor BLB T5 e da marca Sadokin. A fotoatividade das fibras de TiO_2 e do padrão TiO_2 -P25 (Evonik) foram analisadas por um espectrofotômetro (Cary 5000, Agilent, com acessório UMA).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 (a-d) apresenta as imagens de (MEV) da superfície das fibras de TiO_2 . Analisando essas imagens, as fibras parecem não ter uma orientação preferencial, aparentando ter uma microestrutura alongada e contínua. Essas observações constatadas também foram relatadas por (SHIM, 2009 e NGUYEN, 2011) quando obtiveram fibras cerâmicas pelo processo de *electrospinning*.

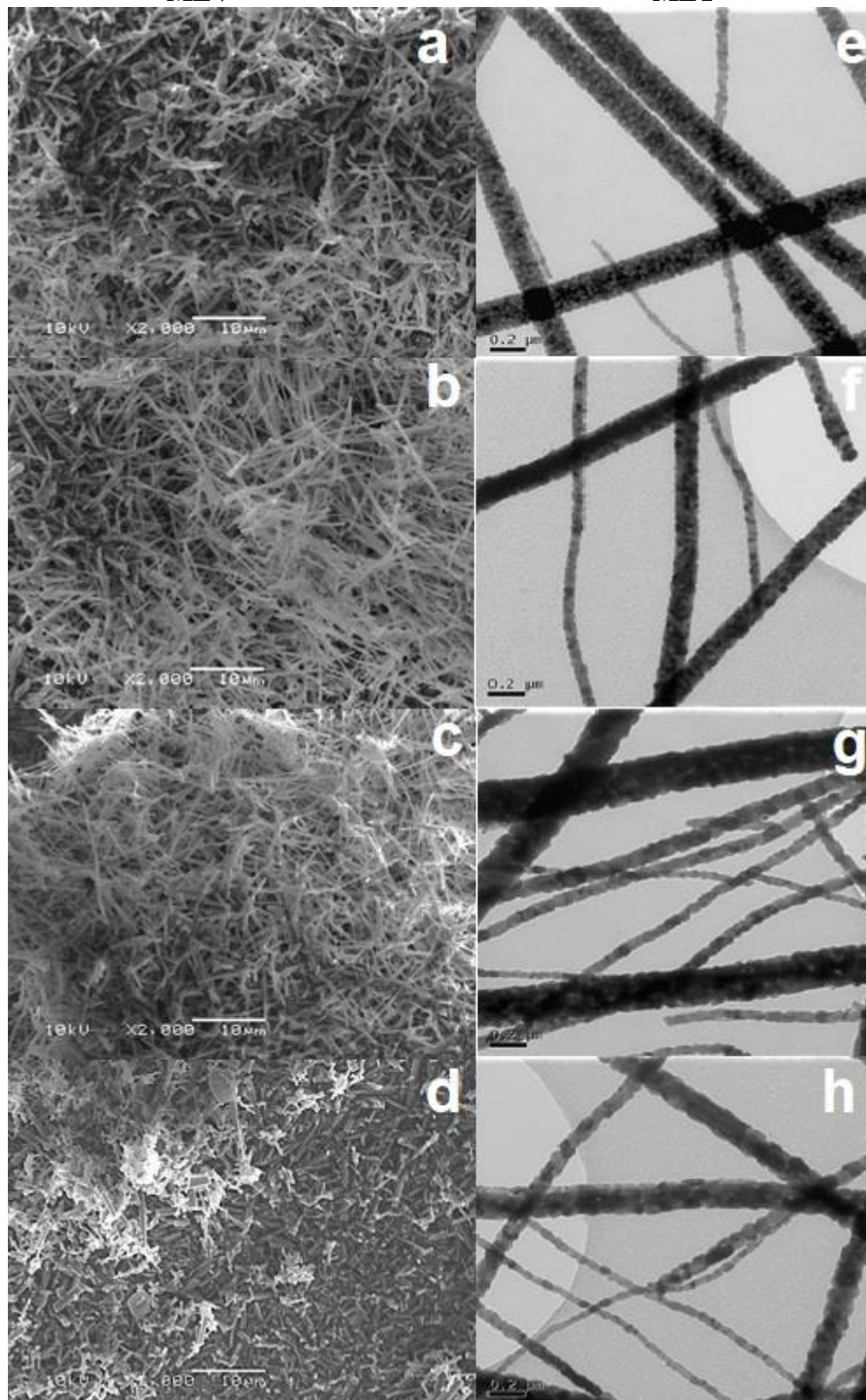
O diâmetro das fibras variou entre 350 e 150 nm (Tabela 1). Conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico ocorre uma redução no diâmetro das fibras. Provavelmente em razão da remoção do veículo polimérico presente na constituição inicial das fibras. O diâmetro final das fibras de TiO_2 (800 °) obtidos neste trabalho foi maior que o relatado por (MORANDI, 2016) em seu estudo. Entretanto, o diâmetro obtido para as fibras de TiO_2 (700 °C) ficou dentro da faixa (30-230 nm) descrita por (MORANDI, 2016).

Considerando-se as imagens de MET da Figura 2 (e-h), as fibras de TiO_2 parecem ser constituídas por um conjunto de partículas aglomeradas e interligadas. Durante o tratamento térmico, quanto maior a temperatura, menor o diâmetro das fibras e maior tamanho de grãos que as constituem, consequência do processo de sinterização.

Tabela 1. Diâmetro médio e espessura das amostras sintetizadas.

Amostra	Diâmetro (nm)	Espessura (μm)
TiO_2 – STT	350	3,187
TiO_2 – 650°C	330	3,055
TiO_2 – 700°C	230	3,046
TiO_2 – 750°C	210	3,037
TiO_2 – 800°C	150	3,024

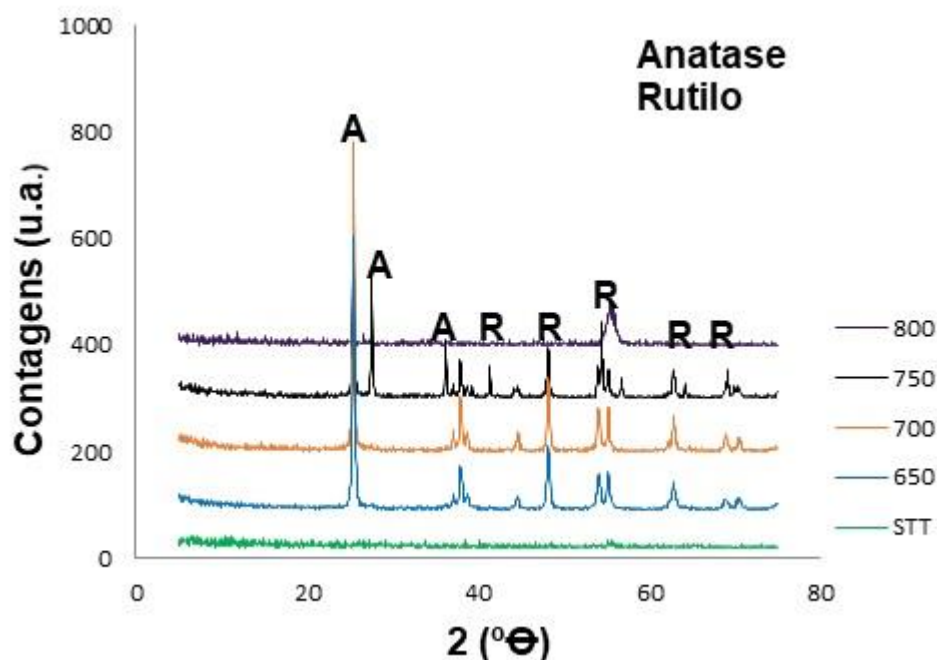
Figura 2: Micrografias das Fibras nanoestruturadas de TiO_2 (MEV a-d) (MET e-h).



A Figura 3 é um difratograma das fibras nanoestruturadas de TiO_2 sintetizadas por *electrospinning*. As fibras sem tratamento térmico (STT) apresentaram-se amorfas. As amostras

tratadas até a temperatura de 700 °C apresentaram a presença majoritária da fase cristalina anatase (JCPDS 01-078-2486), com o primeiro pico característico em $2\Theta = 25,271^\circ$. As fibras tratadas a partir de 750 °C formaram além da fase anatase, a fase rutilo (JCPDS 01-077-0442). O primeiro pico característico da fase rutilo aparece em aproximadamente $2\Theta = 27,294^\circ$. Já se esperava este resultado, pois sabe-se que ocorre uma transição da fase cristalina anatase para rutilo, após a aplicação de um tratamento térmico entre 350 e 1175. Porém, a temperatura em que ocorre esta transição de fases depende de fatores, como: presença de impurezas ou aditivos, a técnica empregada na síntese das amostras e atmosfera presente durante a transformação (FELTRIN, 2013).

Figura 3. Difratograma das fibras de TiO₂ tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C.



A Tabela 2 apresenta a relação entre a porcentagem das fases anatase e rutilo presente nas fibras com o desempenho fotocatalítico destas. A proporção entre as fases anatase e rutilo das amostras de fibras de TiO₂, obtidas pela técnica de *electrospinning*, foram adquiridos com o auxílio do programa X'Pert HighScore que acompanha o difratômetro. A porcentagem das fases presentes nas amostras é fundamental para a determinação da fotoatividade destas. A presença em 100% da fase majoritária anatase nas fibras de TiO₂ tratadas termicamente até 700 °C, indicam que estas amostras terão maior atividade fotocatalítica na degradação do corante alaranjado de metila, visto que a fase anatase é comprovadamente mais fotoativa que a fase rutilo.

Tabela 2. Relação entre a porcentagem de anatase/rutilo presente nas fibras com o desempenho fotocatalítico destas.

Amostra	%Anatase	%Rutilo	Band gap (eV)	Atividade Fotocatalítica (50 mg de fibras)	Atividade Fotocatalítica (100 mg de fibras)
TiO ₂ – STT	-	-	3,60	-	-
TiO ₂ – 650°C	100	-	3,50	52%	87%
TiO ₂ – 700°C	100	-	3,40	32%	46%
TiO ₂ – 750°C	50	50	3,35	27%	42%
TiO ₂ – 800°C	30	70	3,25	22%	31%
TiO ₂ -P25	80	20	3,62	36%	53%

A literatura relata que o *band gap* do TiO₂ está em torno de 3,0 a 4,0 eV (MOURÃO, 2009 e ALMEIDA, 2012). Os valores obtidos para as fibras de TiO₂ sintetizadas e para o padrão P25 ficaram dentro desta faixa.

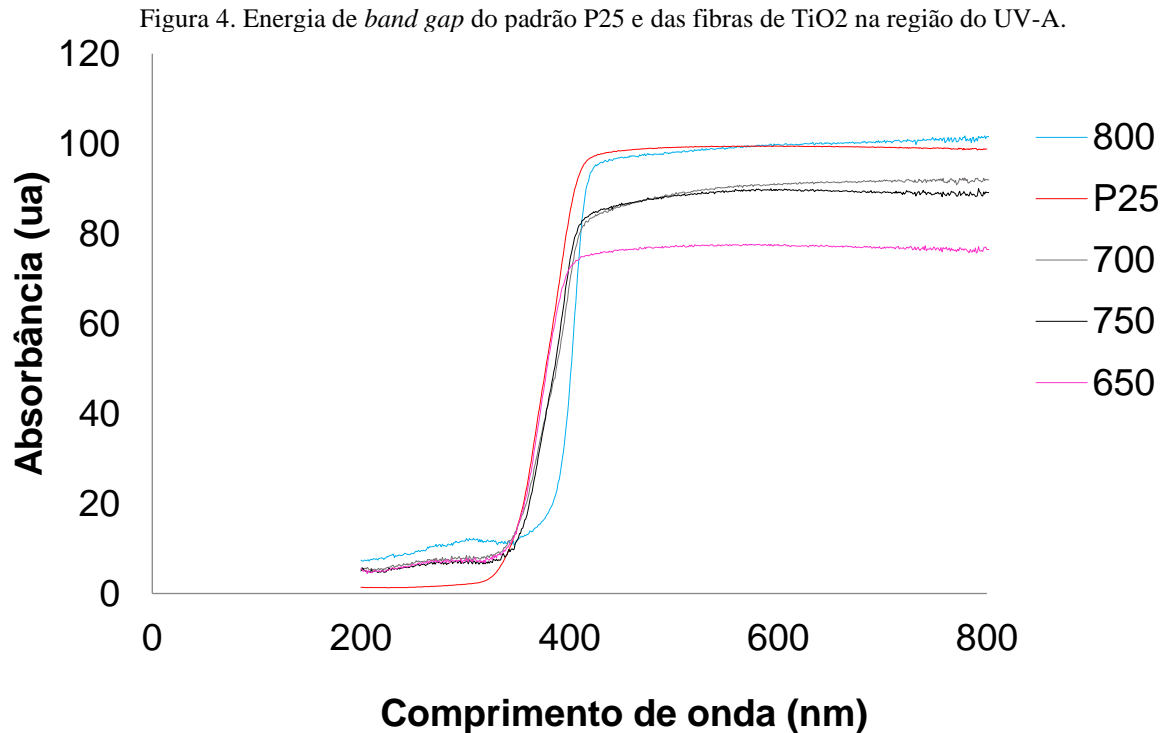
Observando a Tabela 2 nota-se que em relação ao padrão P25, os valores obtidos para as fibras sintetizadas foram menores, o que é um indicativo de que os materiais sintetizados possuem potencialidade para atuar como semicondutores. Estes valores menores de *band gap* resultam das diferenças existentes entre as estruturas das fases presentes nas fibras sintetizadas, da presença de ligações incompletas na superfície desse material, que influenciam na redução do *band gap* e favorecem as propriedades ópticas do material e, também dos efeitos de superfície sobre a distribuição de níveis eletrônicos (ALMEIDA, 2012 e TIAN, 2009).

Pela Tabela 2 verifica-se que os valores de *band gap* para as fibras de TiO₂ tratadas à temperatura de 650 °C possuem maior valor quando comparadas as fibras tratadas termicamente à temperatura de 800 °C. É interessante observar, através da comparação entre os percentuais da anatase e rutilo, com os respectivos valores de *gap* de energia, que o menor valor de *E_g* ocorre quando as fibras de TiO₂ são compostas por 30% da fase anatase e 70% de rutilo, ou seja, isto é um indicativo de que a redução na proporção de anatase nas fibras de TiO₂ influenciam no valor “lacuna” da banda de TiO₂.

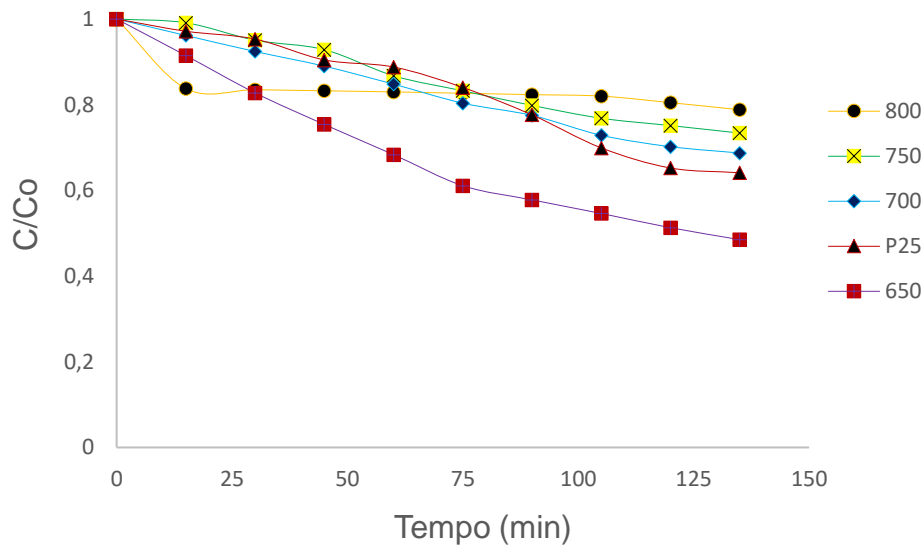
A Figura 4 apresenta os valores de *band gap* do padrão TiO₂-P25 e das fibras de TiO₂ sintetizadas por *electrospinning* e tratadas termicamente à 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. A Tabela 2 mostra que à medida que aumentou a temperatura de tratamento das fibras de TiO₂, estas apresentaram um menor valor de *E_g*. Isto porque a calcinação provoca o deslocamento na curva de absorção para uma região de maior comprimento de onda e, o efeito deste deslocamento pode ser verificado na Figura 4 (SILVA, 2013 e BAGNARA, 2011).

Os valores descritos pela literatura para as fases cristalinas de anatase e rutilo são 3,2 eV e 3,0 eV, respectivamente (FELTRIN, 2013). Tanto a anatase quanto o rutilo podem absorver raios UV. O rutilo é capaz de absorver em comprimentos de onda próximos ao visível, sendo assim, era de se esperar que o fato do rutilo absorver luz em um espectro mais abrangente, o faria ser mais ativo como fotocatalisador. No entanto, a anatase apresenta uma atividade fotocatalítica maior e, um dos fatores

que contribuem para isso são às diferenças existentes na posição da banda de condução destas duas fases do TiO_2 . A banda de condução de anatase é mais negativa que a do rutilo e, por esse motivo, o seu poder redutor é maior (SOARES, 2013).



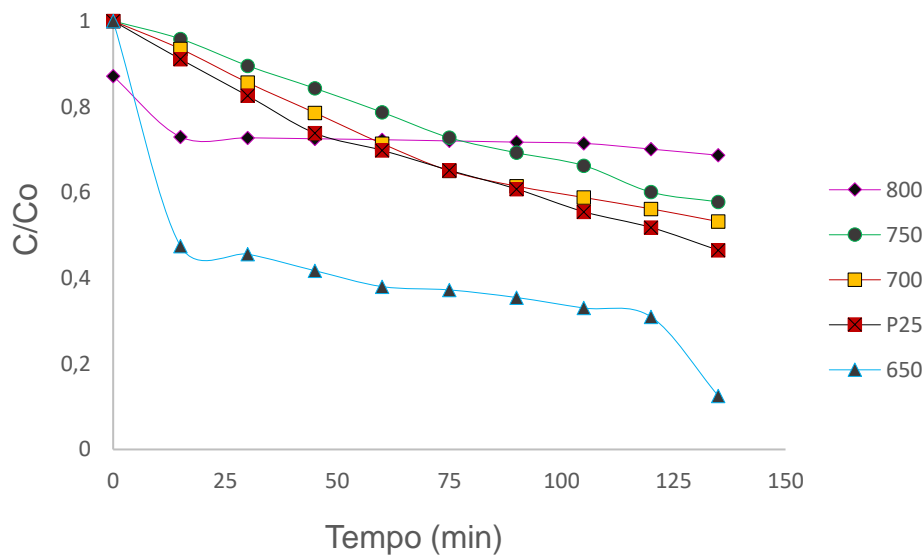
A Figura 5 apresenta a atividade catalítica das fibras de TiO_2 durante 135 minutos de exposição à luz UV-A ($\lambda = 365 \text{ nm}$). O experimento foi realizado mediante a mistura de 50 mg de fibras de TiO_2 adicionadas de 125 ml da solução 20 ppm do corante alaranjado de metila. Nota-se pelo gráfico que todas as amostras foram capazes de degradar o corante alaranjado de metila. Para as fibras de TiO_2 , as mais fotoativas foram as que receberam tratamento térmico a $650 \text{ }^\circ\text{C}$, degradaram aproximadamente 52% do corante alaranjado de metila, sendo mais efetivas até mesmo que o padrão P25- TiO_2 que teve capacidade de degradação de aproximadamente 36%. As fibras tratadas a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ e $700 \text{ }^\circ\text{C}$ degradaram aproximadamente 32% e 27% do corante, respectivamente. E por fim as fibras tratadas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ degradaram 22% do corante. Este decréscimo observado na fotoatividade das amostras é o resultado da formação da fase rutilo, que no caso das fibras surge a partir de tratamentos acima de $700 \text{ }^\circ\text{C}$. A forma rutilo é menos fotoativa do que a forma anatase e, por esta razão o seu aparecimento reduz a atividade fotocatalítica das fibras sintetizadas (FELTRIN, 2013).

Figura 5. Concentração relativa do corante alaranjado de metila na presença de 50 mg de catalisador (fibras de TiO₂).


A Figura 6 apresenta a atividade catalítica das fibras de TiO₂ durante 135 minutos de exposição à luz UV-A ($\lambda = 365$ nm). O experimento foi realizado mediante a mistura de 100 mg de fibras de TiO₂ adicionadas de 125 ml de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila. O aumento na quantidade de catalisador elevou a capacidade fotocatalítica de todas as fibras sintetizadas e do padrão TiO₂-P25. Isto pode ser explicado pelo fato de que o aumento da quantidade do catalisador elevou o número de sítios ativos sobre a sua superfície, que resultou num aumento no número de radicais hidroxilas, uma vez que os sítios ativos estão diretamente relacionados com a densidade de partículas do fotocatalisador na área de radiação (BANSAL, 2011). As fibras de TiO₂ tratadas a temperatura de 650 °C continuaram sendo as mais eficientes na degradação do corante alaranjado de metila, apresentaram fotoatividade de aproximadamente 87%, o padrão TiO₂-P25, e as fibras de TiO₂ tratadas termicamente a 700 °C, 750 °C e 800 °C apresentaram aproximadamente 53%, 46%, 42% e 31%, respectivamente, de fotoatividade.

Em 2008, ZHANG também observou que concentrações altas de catalisador levam a uma fácil agregação das partículas contribuindo para uma redução de transmissão de luz.

Figura 6. Concentração relativa do corante alaranjado de metila na presença de 100 mg de catalisador (fibras de TiO₂).



4 CONCLUSÕES

A técnica de *electrospinning* foi eficiente na produção de fibras nanoestruturadas de TiO₂. Dentre as fibras de TiO₂ estudadas, as que apresentaram maior fotoatividade na degradação do corante alaranjado de metila, quando irradiadas com luz UV-A, foram as fibras tratadas à temperatura de 650° C. Pois a fotoatividade das fibras está diretamente associada a fase cristalina formada, e nesta temperatura as fibras apresentaram a presença majoritária da fase anatase (100%), comprovadamente a fase mais fotoativa do TiO₂. Tratamentos térmicos acima de 700 °C apresentaram além da formação da fase anatase a presença da fase rutilo, o que ocasionou uma redução na atividade fotocatalítica das fibras. Mesmo com o decréscimo na fotoatividade apresentado pelas fibras tratadas a partir de 750 °C, os resultados obtidos indicam que todas as fibras sintetizadas apresentaram fotoatividade na degradação do corante alaranjado de metila. A quantidade de catalisador exerceu forte influência na descoloração do corante alaranjado de metila, tendo sido observado que quanto maior for a quantidade, maior será a descoloração da solução. A quantidade do catalisador elevou o número de sítios ativos sobre a sua superfície, o qual aumentou o número de radicais hidroxilas, uma vez que os sítios ativos estão diretamente relacionados com a densidade de partículas do fotocatalisador na área de radiação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do CNPq.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, W. M., **Síntese e avaliação da atividade fotocatalítica do $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ na degradação de corante**, 2012, 78pp. Dissertação (Mestrado – Ciência e Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental do Centro de Ciência e Tecnologia da UEPB/Paraíba.
- BAGNARA, M., **Estudo da Atividade Fotocatalítica de Nanotubos de TiO_2 dopados com nitrogênio**, 2011, 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia-Departamento de Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, PPGEQ/RS, Porto Alegre.
- BANSAL, P., SUD, D., Photodegradation of commercial dye, Procion Blue HERD from real textile wastewater using nanocatalysts, *Desalination*, 2011, 267, pp.244–249.
- CHARERNSRIWILAIWAT, N., OPANASOPITA, P., ROJANARATA, T., NGAWHIRUNPATA, T., PITT S., Preparation and characterization of chitosan-hydroxybenzotriazole/polyvinyl alcohol blend nanofibers by the *electrospinning* technique, *Carbohydrate Polymers*, 2010, v.81, pp.675–680.
- FELTRIN, J, SARTOR, M.N.A.; De NONI; A.M.; BERNARDIN, A.M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J.A.; Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade, *Cerâmica*, 2013, v.59, pp.620-632.
- HE, J. H., WU, Y., ZUO, W., Critical length of straight jet in *electrospinning*, *Polymer*, 2005, v.46, pp.12637–12640.
- HERMANN, J. M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Topics in Catalysis*, 1999, v.34, n°1, pp.49-53.
- YANG, S.; LIU, Y.; SUN, C., Preparation of anatase TiO_2/Ti nanotube-like electrodes and their high photoelectrocatalytic activity for the degradation of PCP in aqueous solution, *Applied Catalysis A: General*, 2006, v.301, pp.284–291.
- MORANDI, S., CECONE, C., MARCHISIO, G., BRACCO, P., ZANETTI, M., MANZOLI, M., Shedding light on precursor and thermal treatment effects on the nanostructure of electrospun TiO_2 fibers, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2016, 7, pp.49–55.
- MOURÃO, H. A. J. L., e MENDONÇA, V. R., Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica, *Química Nova*, 2009, v.32, n°8, pp.2181-2190.
- NGUYEN, T. A., JUN, T. S., RASHID, M., KIM, Y. S., Synthesis of mesoporous tungsten oxide nanofibers using the electrospinning method. *Materials Letters*, 65, 2011, pp.2823–2825.
- NOGUEIRA, R. F. P. e JARDIM, W. F., A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, *Química Nova*, 1998, v21, n°1, pp.69-72.
- NUNES, A.P.B., **Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO_2 nanoestruturados**. 2011, 81p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós –Graduação em Ciência dos Materiais, PGCIMAT/RS, Porto Alegre.
- RUTLEDGE, G. C., FRIDRIKH, S. V. Formation of fibers by *electrospinning*. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2007, v.59, pp.1384–139.

SHIM, H.S.; KIM, W. J.; SUNG, Y. E.; KIM, W. B. Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by electrospinning method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93, 2062-2068.

SILVA, W. L e LANSARIN, M. L., Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais, *Química Nova*, 2013, v.36, n°3, pp.382-386.

SOARES, L.G., **Obtenção por *electrospinning* e caracterização de fibras nanoestruturadas de TiO₂ e sua aplicação fotocatalítica**, 2013, 82pp. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia – Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGE3M/RS, Porto Alegre.

TIAN, J.; CHEN, L.; YIN, Y.; WANG, X.; DAI, J.; ZHU, Z.; LIU, X.; WU, P., Photocatalyst of TiO₂/ZnO nano composite film: preparation, characterization, and photodegradation activity of methyl orange, *Surface & Coatings Technology*, 2009, v.204, pp.205–214.

ZHANG, X., WU, F., WU, X., CHEN, P., DENG, N., Photodegradation of acetaminophen in TiO₂ suspended solution, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157, pp.300– 307.

ZIOLLI, R. L.; e JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, 1998, v.21, n°3, pp.319-325.