



X Oktoberfórum – PPGEQ

04 a 07 de outubro de 2011

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS DE TiO₂ DOPADOS COM COMPOSTOS NITROGENADOS

Mônica Bagnara^{1,2}, Celso Camilo Moro², Marla Azário Lansarin¹

¹ Laboratório de Reatores - LARET

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: monica@enq.ufrgs.br; marla@enq.ufrgs.br

² Laboratório de Sólidos e Superfícies – LSS

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Av. Bento Gonçalves, 9500 - Prédio 43.121. Campus do Vale. CEP: 91540-000 - Bairro Agronomia -
Porto Alegre - RS – BRASIL, E-MAIL: celso@iq.ufrgs.br

Resumo: Nanotubos de TiO₂ foram sintetizados pelo método hidrotérmico e posteriormente dopados com três diferentes compostos nitrogenados, com o objetivo de diminuir a energia de gap do semicondutor. Os catalisadores foram caracterizados através de Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD) e determinação da área superficial específica pelo método BET através das isotermas de adsorção e dessorção de N₂. A atividade fotocatalítica foi avaliada através da fotodegradação do corante rodamina B sob irradiação de luz visível e ultravioleta. Os testes fotocatalíticos mostraram que a dopagem dos NTTs possibilitou uma maior atividade fotocatalítica na região do visível, sendo que a amostra que apresentou o melhor desempenho foi a dopada com amônia, NTT-7-600/NH₃¹, com um aumento de 30% em relação à amostra não dopada. As análises de DRX mostraram a presença apenas da fase anatase.

Palavras-chave: nanotubos, dióxido de titânio, dopagem, fotocatalise

1. Introdução

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado que tem sido muito explorado recentemente. O destaque dos fotocatalisadores é sua capacidade de adsorver reagentes e absorver fótons simultaneamente. Quando um semicondutor é iluminado com fótons de energia maior ou igual à sua energia de *band gap* (E_g), elétrons e lacunas são gerados, atuando como cargas negativas e positivas, respectivamente. No fluido reacional os reagentes podem tanto adsorver e reagir com elétrons quanto com lacunas (HERRMANN, 2010).

Um dos principais catalisadores utilizados para fotocatalise é o TiO₂, também chamado de titânia. É um material de natureza não tóxica, insolúvel em água, de baixo custo, resistente à corrosão química e física, possível de imobilizar sobre sólidos e de alta atividade fotoquímica (OU e LO, 2007).

A titânia possui três fases cristalinas: anatase (tetragonal, I4/amd), rutilo (tetragonal, P42/mnm) e broquito (ortorrômbica, Pcab), sendo que apenas anatase tem atividade fotocatalítica. Cada uma dessas fases apresenta diferentes valores de energia de *band gap* e atividade química. Anatase e broquito são fases

metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (fase estável) numa faixa de temperatura compreendida entre 350 e 1175 °C (TSAI e TENG, 2004; SALEIRO *et al*, 2010).

Para a aplicação como fotocatalisador a estrutura de TiO₂ deve ter uma área superficial suficientemente alta para interação com as moléculas reagentes, e um tamanho de poro ótimo para permitir a difusão das mesmas. Os nanotubos de titanatos (NTTs) são interessantes por possuírem elevada área superficial específica, e apresentam propriedades e aplicações de nanopartículas de TiO₂ convencional, como larga banda de *gap* e ação fotocatalítica, combinadas com as de titanatos em camadas, como capacidade de trocar íons (BAVYKIN *et al*, 2006). Além disso, os NTTs são mais fáceis de recuperar da solução e podem ser reciclados e reutilizados em vários ciclos fotocatalíticos, mantendo 90% de sua atividade após dez ciclos de reação, em contraste com seu precursor TiO₂ que perde sua atividade durante o segundo ciclo catalítico (COSTA e PRADO, 2009). Entretanto, o desempenho do catalisador depende da fase cristalina, tamanho da partícula e cristalinidade (TSAI e TENG, 2004).

O aspecto negativo dos NTTs é sua elevada energia de *band gap*, entre 3,3 e 3,87 eV, o que restringe seu uso à radiação UV. Muitos estudos têm sido desenvolvidos para ampliar os espectros de absorção dos NTTs para a região da luz visível, dentre eles a avaliação do tamanho de partícula, manipulação das vacâncias de oxigênio e dopagem (PENG *et al*, 2010). O estreitamento de *band gap* pode ser alcançado utilizando-se espécies metálicas e não metálicas. Estas últimas podem ser mais apropriadas para estender a atividade fotocatalítica do TiO₂ na região do visível do que cátions metálicos, pois, seus estados de impureza estão perto do limite da banda de valência e os centros de recombinação podem ser minimizados (LIN *et al*, 2009).

In *et al* (2006) ressaltam que a rota sintética usada na preparação das amostras dopadas de TiO₂ influencia significativamente a atividade fotocatalítica, pois, é possível que o material tenha uma boa absorção na região do visível, porém sem ação fotocatalítica. Uma explicação possível é que a fotogeração de elétrons e lacunas não é suficiente para possibilitar uma atividade fotocatalítica, além de que, a taxa de recombinação elétron-lacuna deve ser baixa o suficiente para permitir que um fluxo suficiente dessas espécies ativas alcance a superfície do catalisador onde elas iniciam reações com as espécies adsorvidas.

Alguns mecanismos são encontrados na literatura para dopagem com nitrogênio, os principais são: tratamento térmico dos NTTs em um fluxo de amônia (VITIELLO *et al*, 2006); imersão em solução de NH₃ (HUANG e LIU, 2007); preparação de soluções com compostos orgânicos nitrogenados (DONG *et al*, 2009; GENG *et al*, 2009).

A partir deste contexto, sugere-se a dopagem de nanotubos de TiO₂ com o intuito de reduzir a energia de *band gap*, podendo ser utilizado comprimentos de onda na região do visível, possivelmente baixando os custos de operação de uma célula fotocatalítica. Neste trabalho, nanotubos de TiO₂ foram dopados com nitrogênio usando-se amônia, uréia e tiouréia em diferentes concentrações. Foram estudadas a estrutura cristalina, morfologia e atividade fotocatalítica dos catalisadores através da fotodegradação da rodamina B.

2. Materiais e Métodos

2.1 Preparação dos nanotubos de TiO₂

O método utilizado para síntese dos nanotubos foi similar ao descrito por Kasuga *et al* (1998). Neste procedimento, 80 g de NaOH (Vetec) foram dissolvidos em aproximadamente 200 mL de água destilada e deionizada. Em seguida, 6 g de TiO₂ (P25 Degussa) foram adicionados à solução, e mantida sob agitação por 1 h a 50 °C. Após, a suspensão foi mantida em um banho ultrassônico por 30 min e depois distribuída igualmente em seis autoclaves de aço inoxidável revestidas com politetrafluoretileno. As autoclaves foram levadas à uma estufa por 72 h a 140 °C. O material resultante foi transferido para um béquer e lavado sucessivas vezes com água destilada e HNO₃ 0,1 M até pH desejado e em seguida secado.

2.2 Dopagem

Para facilitar a identificação dos catalisadores eles serão denominados NTT-x-y/Dopante, onde x é o pH da água de lavagem (1, 4 e 7) e y é a temperatura de calcinação (400, 500 e 600 °C).

Três compostos nitrogenados foram utilizados como dopantes neste trabalho: uréia, tiouréia e amônia.

Para dopagem usando uréia foram usados dois procedimentos: 1 g de NTT-7 foi adicionado à uma solução de uréia (10 g, Merck), etanol (15 mL, Vetec) e água destilada (15 mL) e mantido sob agitação no escuro por 24 h. A suspensão foi então secada em estufa e calcinada a 600 °C (NTT-7-600/uréia^I); 1 g de NTT-4 foi adicionado à uma solução de uréia (1 g), etanol (15 mL) e água destilada (15 mL) e mantido sob agitação no escuro por 24 h. A suspensão foi então filtrada e lavada, secada em estufa e calcinada a 600 °C (NTT-4-600/uréia^{II});

Para dopagem usando amônia, três procedimentos foram utilizados: 1 g de NTT-7 foi mantido em uma solução de HNO₃ 0,3 M por 24 h, filtrado e lavado. Em seguida, adicionado à uma solução de NH₃ 0,05 M por 24 h, filtrado e calcinado a 600 °C (NTT-7-600/NH₃^I). Procedimento análogo foi realizado com 0,5 g de NTT-4, porém, calcinado à 500 °C (NTT-4-500/NH₃^{II}); 1 g de NTT-4 foi adicionado à uma solução de NH₃ 0,01 M e mantido sob agitação por 24 h, filtrado, lavado e calcinado a 600 °C (NTT-4-600/NH₃^{III}). Para comparação, P25 foi submetido ao mesmo processo do NTT-4-500/ NH₃^{II}.

Para dopagem usando tiouréia foram usados dois procedimentos: 0,5 g de NTT-4 foi adicionado à uma solução de tiouréia (2,86 g, Merck), etanol (10 mL, Vetec) e água destilada (10 mL). Mantido sob agitação por 1 h, secado em estufa e calcinado a 500 °C (NTT-4-500/Tiouréia^I); 1 g de NTT-4 foi adicionado à uma solução de tiouréia (1 g), etanol (15 mL) e água destilada (15 mL) e mantido sob agitação no escuro por 24 h. A suspensão foi então filtrada e lavada, secada em estufa e calcinada a 600 °C (NTT-4-600/tiouréia^{II}).

2.3 Caracterização dos catalisadores

A estrutura cristalina das amostras foi analisada através de difração de raios X, medidas em um difratômetro Bruker, modelo D2 Phaser, com radiação CuK_α. As amostras foram escaneadas na faixa de 2θ de 10° a 70°, com uma tensão de aceleração e corrente aplicada de 30 kV e 10 mA, respectivamente.

A área superficial específica, o diâmetro e volume de poros foram determinados através da isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, num equipamento TriStar® II 3020 da Micrometrics®. A área específica foi calculada pelo método BET e os valores de diâmetro e volume de poros foram estimados pelo método BJH.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de titânio foram obtidas num equipamento JEOL JEM 1200 EX II, empregando-se aumentos de 200 K e 400 K. As amostras do pó foram dispersas em água e álcool usando um banho de ultrassom e depositadas num “grid” de carbono-cobre.

A energia de *band gap* foi determinada através do método de Kubelka-Munk, utilizando-se dados de espectroscopia de reflectância difusa, medidas em um espectrofotômetro UV-Visível Cary 100 Scan

Spectrophotometers, Varian, com um assessorio para medidas de refletância difusa.

2.4 Avaliação da atividade fotocatalítica

Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados em um reator de 50 mL, imerso em banho termostático para manter a temperatura inferior à 30 °C. A fonte de radiação visível utilizada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W e para luz ultravioleta uma lâmpada similar, porém com o bulbo modificado. A concentração de catalisador utilizada foi de 0,7 g/L, adicionado à 25 mL de rodamina B 20 ppm. A suspensão inicialmente foi mantida no escuro, sob agitação magnética e aeração, com o auxílio de um borbulhador, por uma hora para atingir-se o equilíbrio de adsorção. Em seguida, a suspensão foi exposta à radiação por uma hora, sendo que para a radiação visível foi utilizado um filtro de policarbonato para barrar as ondas de comprimento inferior a 400 nm. As amostras foram coletadas com o auxílio de uma seringa e tubo plástico, e armazenadas em eppendorfs protegidos da luz. Para remoção do catalisador, as amostras foram centrifugadas por 20 minutos a 5000 rpm. Para determinação da concentração de rodamina B foi realizada leitura em espectrofotômetro Varian Cary 100 a 553 nm, sendo que as amostras foram diluídas 11 vezes. Os ensaios foram realizados em duplicata.

3. Resultados e Discussão

3.1 Avaliação da estrutura cristalina

A Figura 01 apresenta os picos de difração de raios X. Observa-se que a amostra não calcinada não apresenta nenhuma fase cristalina. Na amostra de P25 Degussa é possível observar a presença de anatase e rutilo, sendo que nas demais amostras não há presença de rutilo.

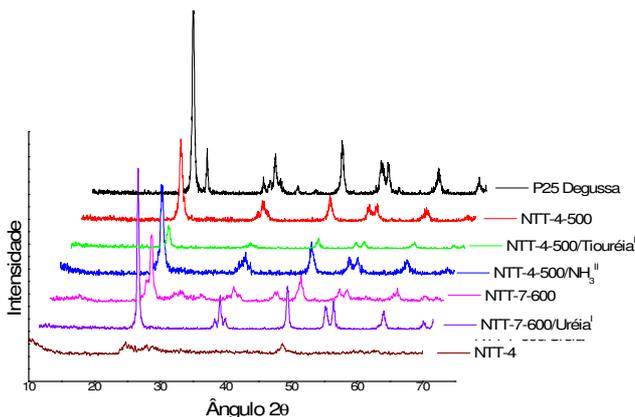


Figura 01. Análise de difração de raios X.

De acordo com Xiao *et al* (2010), os ângulos de difração 28 e 48°, observados na amostra NTT-7-600, indicam a presença de trititanatos de sódio no material. Os resultados de DRX apresentam os picos característicos em um ângulo 2θ de 25, 38, 48, 54, 55 e 63 °, correspondentes à fase anatase. A inserção de átomos de nitrogênio na estrutura não gera novos picos, entretanto, é possível observar uma diminuição na intensidade dos picos de anatase na amostra dopada com tiouréia.

3.2 Morfologia

A Figura 02 apresenta uma imagem de TEM, onde é possível constatar uma estrutura cilíndrica. Bavikin *et al* (2006) ressaltam que as paredes dos NTTs são compostas por multicamadas, onde o número de camadas pode variar de duas a dez. Os NTTs são formados pelo enrolamento de camadas de titanatos, obtendo-se assim um número diferente de camadas nas paredes. Quando calcinados, ocorre a desestruturação de parte dos NTTs.

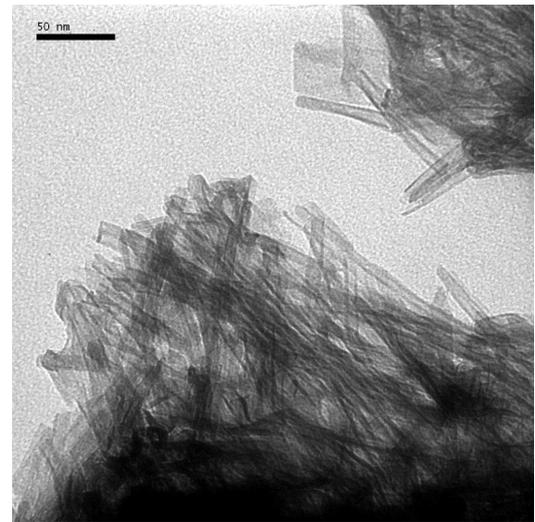


Figura 02. Imagem de TEM de NTT-7 com aumento de 400 K

3.3 Área superficial específica

Os resultados da estrutura de poros dos nanotubos estão listados na Tabela 01. A partir do valor do diâmetro dos poros conclui-se que os nanotubos apresentam mesoporos.

Tabela 01. Estrutura porosa dos NTTs.

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)	D (nm)
P25 Degussa	56	0,07	4,85
NTT-4	280	0,46	5,35
NTT-4-600	101	0,18	6,25
NTT-7-600	68	0,10	5,50

É notável o acréscimo no valor da área específica do nanotubo em relação ao seu precursor P25. Entretanto, o tratamento térmico empregado após a síntese causa a ruptura da estrutura tubular, diminuindo assim o valor da área superficial. Lee *et al* (2007), citam que a remoção do íon sódio na etapa de lavagem proporciona o aumento da área superficial, o que pode ser observado nas amostras NTT-4 e NTT-7, ambas calcinadas a 600 °C.

3.4 Análise de ERD

A Figura 03 mostra o espectro de absorção de algumas das amostras dopadas e do precursor P25. Para determinação da energia de *band gap* projeta-se uma reta tangente à inclinação da curva, obtendo-se o comprimento de onda característico do sólido.

Através da Equação (1) calcula-se a energia de *band gap*, listada na Tabela 02.

$$E_g = h \cdot c \cdot \lambda^{-1} \quad (1)$$

Onde,

h =constante de Planck, $4,136 \times 10^{-15}$ eV s

c =velocidade da luz, $2,998 \times 10^{17}$ nm s⁻¹

λ =comprimento de onda, nm

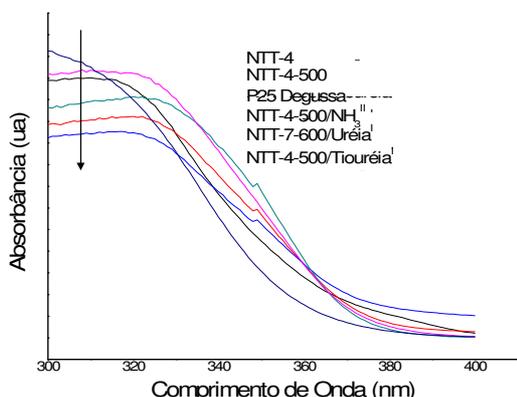


Figura 03. Espectro de absorção UV/visível.

Observa-se que a amostra NTT-4-500/Tiouréia^I apresenta um leve deslocamento na curva de absorção em relação as demais. Observa-se também que a calcinação favorece o deslocamento do comprimento de onda para a região do visível. A amostra não calcinada, NTT-4, apresenta o menor comprimento de onda característico. A partir dos dados apresentados na Tabela 02 é possível relacionar uma energia de *gap* menor com uma fotoatividade maior. As amostras NTT-7-600/NH₃^I e NTT-4-500/Tiouréia^I apresentaram os menores valores de E_g e maiores constantes cinéticas.

3.5 Atividade fotocatalítica

3.5.1 Fotocatálise com radiação UV

A Figura 04 apresenta os resultados para fotodegradação de rodamina B sob irradiação de luz UV.

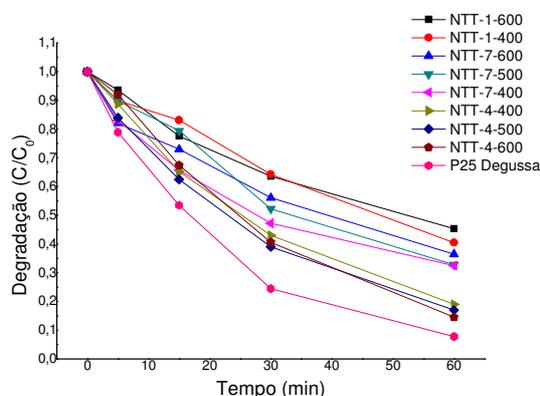


Figura 04. Degradação fotocatalítica de rodamina B sob irradiação de luz ultravioleta com NTTs.

Uma avaliação fotocatalítica prévia foi feita para determinar a melhor condição do pH da água de lavagem e temperatura de calcinação para síntese dos NTTs. A partir

destes resultados foram dopados NTTs em diferentes condições com objetivo de aumentar sua atividade fotocatalítica. Os ensaios foram realizados em duplicata e o erro experimental médio é de $\pm 1,6\%$.

A etapa de lavagem é necessária para remover o excesso de sódio através de uma troca iônica, uma vez que, a presença de sódio é prejudicial à atividade fotocatalítica. Porém, de acordo com Lee *et al* (2007), a remoção deste íon aumenta a área superficial específica e diminui a estabilidade térmica. Deste modo, uma relação ótima deve ser estabelecida entre o pH da água de lavagem e a temperatura de calcinação. Referente à eficiência fotocatalítica, observa-se que a melhor relação é para um pH 4 e temperatura de 600 °C, atingindo-se uma fotodegradação de 86 % no UV, porém, ainda inferior ao precursor P25, que apresentou uma fotodegradação de 92 %.

A fotólise é responsável por 10 % da degradação do corante. A Figura 05 apresenta os resultados das amostras dopadas. Observa-se que nenhuma amostra dopada apresentou um valor melhor que o P25 Degussa. A segunda maior atividade fotocatalítica no UV foi do material P25/NH₃, dopada a 500 °C, indicando que o dopante e a temperatura de calcinação interferem na fotocatálise.

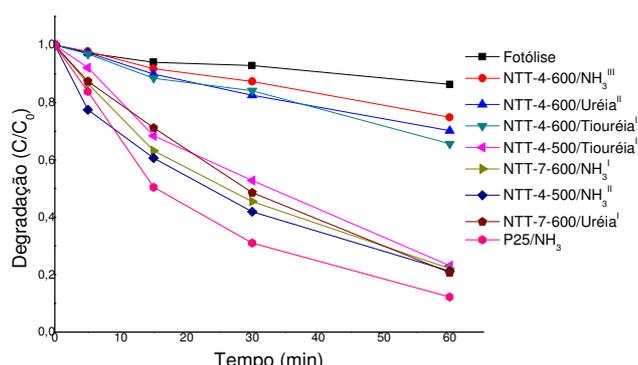


Figura 05. Degradação da rodamina B sob irradiação de luz UV com NTTs dopados.

3.5.2 Fotocatálise com radiação visível

A Figura 06 apresenta as curvas de degradação com luz visível para os materiais não dopados. A fotólise para a degradação no visível é da ordem de 4 %.

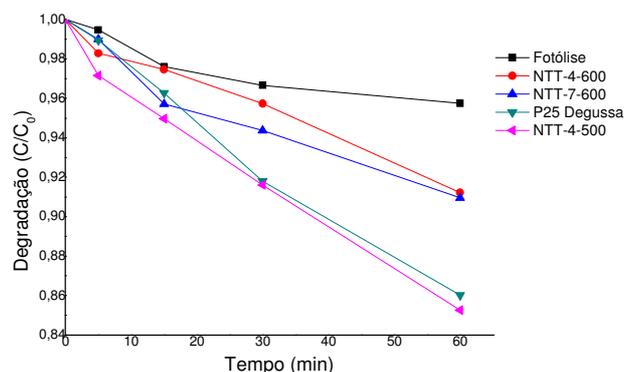


Figura 06. Degradação de rodamina B sob irradiação de luz visível.

Observa-se na Figura 06, que o melhor resultado com radiação visível para os catalisadores não dopados é o NTT-4-500, com uma degradação de 15%, muito próximo ao precursor P25 com uma degradação de 14 %. Quando dopados, Figura 07, os melhores resultados obtidos foram para as amostras NTT-7-600/NH₃^I, com uma fotodegradação de 40 %, e NTT-4-500/Tiouréia^I, 30 %. Apresentando assim, um aumento na eficiência de 30 % e 16 % em relação ao NTT-7-600 e NTT-4-500 não dopados, respectivamente. De acordo com Geng *et al* (2009), a atividade fotocatalítica depende de três fatores: fase cristalina, área superficial específica e quantidade de nitrogênio dopada. Deve-se ter um controle do tratamento térmico aplicado às amostras para obter-se uma condição ideal para estes três fatores.

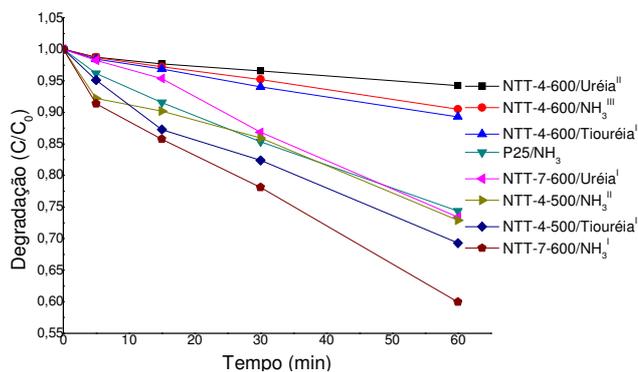


Figura 07. Degradação da rodamin B sob irradiação de luz visível com NTTs dopados.

A fotodegradação da rodamin B apresenta uma cinética de pseudoprimeira ordem e os valores das constantes estão listados na Tabela 02.

Tabela 02. Constantes cinéticas e energia de *gap*.

Catalisador	k (min ⁻¹) UV	k (min ⁻¹) vis	E _g (eV)
P25	0,0434	0,0026	3,33
NTT-4-500	0,0300	0,0028	3,28
NTT-4-600	0,0314	0,0015	3,19
NTT-7-600	0,0176	0,0017	3,15
NTT-7-600/Uréia ^I	0,0269	0,0050	3,24
NTT-4-600/Uréia ^{II}	0,0061	0,0011	3,22
NTT-7-600/NH ₃ ^I	0,0256	0,0086	2,98
NTT-4-500/NH ₃ ^{II}	0,0257	0,0054	3,27
NTT-4-600/NH ₃ ^{III}	0,0048	0,0017	3,22
NTT-4-500/Tiouréia ^I	0,0238	0,0063	3,21
NTT-4-600/Tiouréia ^{II}	0,0068	0,0019	3,22
P25/NH ₃	0,0363	0,0051	---

De acordo com Geng *et al* (2009), a dopagem com nitrogênio pode introduzir além de uma banda isolada acima do limite da banda de valência do TiO₂, um novo conjunto de estados abaixo do limite da banda de condução. Este último atua como um centro de recombinação elétron-lacuna. Quando a concentração de dopante aumenta, há um aumento no número de átomos de nitrogênio na rede de TiO₂, provocando assim um aumento das vacâncias de oxigênio e Ti³⁺, ocasionando um aumento

na atividade fotocatalítica. Entretanto, o aumento contínuo da concentração de dopante faz com que essas vacâncias atuem como centros recombinantes, diminuindo assim a atividade fotocatalítica. É importante ressaltar que o oxigênio dissolvido, proveniente da aeração, atua como acceptor de elétrons e também evita a recombinação das espécies foto-geradas.

4. Conclusão

Este trabalho obteve êxito na dopagem de nanotubos de TiO₂ com compostos nitrogenados, obtendo-se assim um deslocamento no espectro do absorção para a região do visível, aumentando sua atividade fotocatalítica. Os principais resultados obtidos foram das amostras dopadas com tiouréia (NTT-4-500/Tiouréia^I) e amônia (NTT-7-600/NH₃^I) com um aumento na fotodegradação com radiação visível de 16 e 30 % em relação às amostras não dopadas. A estrutura cristalina foi determinada através de DRX, onde foi constatada apenas a presença de anatase. A imagem de TEM confirma a presença de uma estrutura tubular.

5. Referências

- BAVYKIN, Dmitry V.; FRIEDRICH, Jens M.; WALSH, Frank C. Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*. v. 18, p. 2807–2824, 2006.
- COSTA, Leonardo L.; PRADO, Alexandre G.S. TiO₂ Nanotubes as Recyclable Catalyst for Efficient Photocatalytic Degradation of Indigo Carmine Dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v. 201, p. 45–49, 2009.
- DONG, Fan; ZHAO, Weirong; WU, Zhongbiao; GUO, Sen. Band Structure and Visible Light Photocatalytic Activity of Multi-Type Nitrogen Doped TiO₂ Nanoparticles Prepared by Thermal Decomposition. *Journal of Hazardous Materials*. v. 162, p. 763–770, 2009.
- GENG, Jiaqing; YANG, Dong; ZHU, Juhong; CHEN, Daimei; JIANG, Zhongyi. Nitrogen-Doped TiO₂ Nanotubes With Enhanced Photocatalytic Activity Synthesized by a Facile Wet Chemistry Method. *Materials Research Bulletin*. v. 44, p. 146–150, 2009.
- HERRMANN, Jean-Marie. Photocatalysis Fundamentals Revisited to Avoid Several Misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 99, p. 461–468, 2010.
- IN, Suil; ORLOV, Alexander; GARCIA, Felipe; TIKHOV, Mintcho; WRIGHT, Dominic S.; LAMBERT, Richard M. Efficient Visible Light-Active N-doped TiO₂ Photocatalysts by a Reproducible and Controllable Synthetic Route. *Chemical Communications*. p. 4236–4238, 2006.
- KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*. v. 14, p. 3160–3163, 1998.

LEE, Chung-Kung; WANG, Chen-Cai; LYU, Meng-Deng; JUANG, Lain-Chuen; LIU, Shin-Shou; HUNG, Shui-Hung. Effects of Sodium Content and Calcination Temperature on the Morphology, Structure and Photocatalytic Activity of Nanotubular Titanates. *Colloid and Interface Science*. v. 316, p. 562-569, 2007.

LIN, Dong; XI, Cao Guo-; YING, Ma; LIN, Jia Xiao-; TIAN. Enhanced Photocatalytic Degradation Properties of Nitrogen-Doped Titania Nanotube Arrays. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. v. 19, p. 1583-1587, 2009.

OU, Hsin-Hung, LO, Shang-Lien. Review of Titania Nanotubes Synthesized Via The Hydrothermal Treatment: Fabrication, modification, and application. *Separation and Purification Technology*. v. 58, p. 179-191, 2007.

PENG, Yen-Ping; LO, Shang-Lien; OU, Hsin-Hung; LAI, Shiau-Wu. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of N-Doped Titanate Nanotubes for Visible-Light-Responsive Photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*. v. 183, p. 754-758, 2010.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das Fases Cristalinas de Dióxido de Titânio Suportado em Cerâmica Vermelha. *Cerâmica*. v. 56, p. 162-167, 2010.

TSAI, Chien-Cheng; TENG, Hsisheng. Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment. *Chem. Mater.* v. 16, p. 4352-4358, 2004.

VITIELLO, R.P.; MACAK, J.M.; GHICOV, A.; TSUCHIYA, H.; DICK, L.F.P.; SCHMUKI, P. N-Doping of Anodic TiO₂ Nanotubes Using Heat Treatment in Ammonia. *Electrochemistry Communications*. v. 8, p. 544-548, 2006.

XIAO, Ning; LI, Zhonghua; LIU, Jiawen; GAO, Yuan. Effects of Calcination Temperature on the Morphology, Structure and Photocatalytic Activity of Titanate Nanotube Thin Films. *Thin Solid Films*. v. 519, p. 541-548, 2010.