



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

VANILDO SOUZA LEÃO NETO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE  
 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO PARA APLICAÇÃO EM  
FOTOELETROCATÁLISE.**

---

Londrina  
2015

VANILDO SOUZA LEÃO NETO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE  
 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO PARA APLICAÇÃO EM  
FOTOELETROCATÁLISE.**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia

Londrina  
2015

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

L437s Leão Neto, Vanildo Souza.

Síntese e caracterização do eletrodo de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO para aplicação em fotoeletrocatalise / Vanildo Souza Leão Neto. – Londrina, 2015.  
85 f. : il.

Orientador: Luiz Henrique Dall’Antonia.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina,  
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-química – Teses. 2. Eletrocatalise – Teses. 3. Semicondutores – Análise – Teses. 4. Hematita – Teses. 5. Compostos orgânicos – Teses. I. Dall’Antonia, Luiz Henrique. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 541.1

VANILDO SOUZA LEÃO NETO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO  
PARA APLICAÇÃO EM FOTOELECTROCATÁLISE.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Química, com ênfase em Físico-Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Profa. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade  
Universidade de São Paulo – USP/

---

Profa. Dra. Mariana Gava Segatelli  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 27 de fevereiro de 2015.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia pela orientação que possibilitou a realização deste trabalho, mas acima de tudo pela dedicação, paciência e amizade construída;
- Aos meus pais, Misael e Janir, exemplos de determinação, amor e luta. Pelas muitas vezes que abdicaram de seus planos em favor dos meus e da minha irmã e não mediram esforços para o meu crescimento pessoal e profissional;
- Ao Osvaldo Capello e Paulo Rogério pelas análises realizadas;
- Aos professores do Programa de Mestrado em Química, que contribuíram para a elevação do meu conhecimento, com muita dedicação e atenção;
- A todos os funcionários e técnicos do Departamento, pela colaboração no laboratório desde a graduação;
- Aos colegas de pesquisa do grupo LEMA;
- Aos companheiros e amigos de mestrado pelas discussões e ajudas quando eu precisei Guilherme Mansano, Giovanni Bóro, João Paulo, Victor Piracelli, Fernanda Midori e Bruno Rodrigues;
- Aos meus eternos amigos de graduação Vinícius, Maria Fernanda, Alana, Paulo, Heric, Lincoln, Fernanda, Thaís e Mayara pela indispensável participação no meu desenvolvimento pessoal e profissional;
- Aos amigos de longa data Bruno Papi, Tiago Urbick, Luis Fernando Seixas, Charles Ramalho, Kayo Ribeiro, Daniel Almeida, Mateus Cruz, Guilherme Vinícius e Guilherme Conor pelos valiosos momentos de descontração e companheirismo;
- A toda minha família;
- A todas as pessoas que não foram citadas, mas de forma direta ou indireta, tornaram possível e menos dolorosa minha caminhada;
- À Capes pelo apoio financeiro.

Muito Obrigada.

**“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito.**

**Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”**

**Martin Luther King (1929-1968)**

Leão Neto, Vanildo Souza. **Síntese e caracterização do eletrodo  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO para aplicação em fotoeletrocatalise**. 2015. 85 f. Dissertação de Mestrado em Química – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

## RESUMO

A fotoeletrocatalise vêm sendo investigada devido a sua alta eficiência na remoção de contaminantes orgânicos na busca da mineralização destes poluentes. A hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é um semicondutor considerado promissor para este processo. A  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, semicondutor do tipo-n, possui uma energia de band-gap de 2,2 eV (região da luz visível). Sua atividade fotocatalítica é diminuída por alguns fatores, como o tamanho das partículas ou defeitos na sua estrutura, por exemplo. Uma das alternativas para a melhora destas características é a realização da dopagem pela modificação de sua estrutura eletrônica. O óxido de grafeno reduzido (rGO) exerce uma importante função para a melhora desta atividade fotocatalítica do semicondutor. O rGO, sintetizado pelo método de Hummers modificado seguida pela redução por via química, e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por *purpose built materials*, *PBM*, foram depositados sobre ITO pela técnica Layer by Layer (LbL) com 1 e 4 camadas. Estes filmes foram caracterizados por diversas técnicas estruturais, como DRX, TGA/DTA, MEV, FT-IR, Raman, entre outras. Além disso, os filmes foram caracterizados pelas técnicas eletroquímicas para determinação da fotocorrente e área eletroativa. O filme que apresentou a maior fotocorrente foi o 4-rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 900 °C com 2,15  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Já a maior área eletroativa foi o filme com 4-rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 750 °C com 1,48  $\text{cm}^2$ . Os materiais foram utilizados na descoloração dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno. O eletrodo que apresentou a melhor atividade catalítica na descoloração de ambos os corantes foi o 4-rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 900 °C com  $k_{obs} = 6,10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $11,90 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para os corantes alaranjado de metila e azul de metileno, respectivamente.

**Palavras-chaves:** Hematita. Óxido de grafeno reduzido. Fotoeletrocatalise. Semicondutor e layer by layer.

Leão Neto, Vanildo Souza. **Synthesis and characterization of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO electrode for application in photoelectrocatalysis.** 2015. 85 p. Dissertation in Chemistry – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

### ABSTRACT

The photoelectrocatalysis has been investigated due to their very high efficiency in removing organic contaminants in search of mineralization of pollutants. The hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a semiconductor is considered promising for this process. The  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, n-type semiconductor, has a *band-gap* energy of 2.2 eV (visible light region). Its photocatalytic activity is decreased by some factors, such as the size of particles or defects in its structure, for example. One of the alternatives for the improvement of these characteristics is the realization of doping by modifying its electronic structure. The reduced graphene oxide (rGO) has an important function for improvement of the photocatalytic activity of the semiconductor. rGO, synthesized by the modified Hummers' method followed by reduction chemically, and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, by purpose built materials, PBM, were deposited on ITO by Layer by Layer (LbL) technique with 1 to 4 layers. These films were characterized by various structural techniques such as XRD, TGA/DTA, SEM, FT-IR, Raman spectroscopy, and others. Moreover, the films were characterized by electrochemical techniques to determine the photocurrent and electroactive area. The film with the highest photocurrent was the 4-rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 900 °C with 2.15  $\mu$ A.cm<sup>-2</sup>. Already the largest electroactive area was the film with 4-rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 750 °C with 1.48 cm<sup>2</sup>. The materials were used in the decolorization of dyes methyl orange and methylene blue. The electrode showed the best catalytic activity in discoloration of both dyes was the 4-rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 900 °C with  $k_{obs} = 6,10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  and  $11,90 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  for the methyl orange and methylene blue dyes, respectively.

**Keywords:** Hematite. Reduced graphene oxide. Photoelectrocatalysis. Semiconductor and layer by layer.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	- Partícula do fotocatalisador e os processos oxidativos e redutores.....	17
<b>Figura 2</b>	- Esquema da combinação do princípio fotocatalítico e eletroquímico ao utilizar fotoeletrodos de semicondutores .....	19
<b>Figura 3</b>	- Estrutura e arranjo cristalino da fase $\alpha$ do óxido de ferro(III) e a distribuição dos elementos presentes .....	20
<b>Figura 4</b>	- Grafeno como elemento estrutural básico de alguns alótropos de carbono .....	23
<b>Figura 5</b>	- Comparação do transporte de elétrons entre os metais, grafeno, semicondutores e materiais isolantes .....	25
<b>Figura 6</b>	- Esquema de deposição das partículas carregadas sobre o substrato pela técnica de LbL. (Adaptado de DECHER, 1997) .....	35
<b>Figura 7</b>	- Estrutura química (a) e estrutura eletrônica (b) do corante azul de metileno, 3,7-bis(dimetilamino) fenazatiônio cloreto trihidrato .....	36
<b>Figura 8</b>	- Estrutura química (a) e estrutura eletrônica (b) do corante azul de metileno, 3,7-bis(dimetilamino) fenazatiônio cloreto trihidrato .....	37
<b>Figura 9</b>	- Voltamogramas cíclicos dos corantes (a) alaranjado de metila 0,02 mM e (b) azul de metileno 0,01 mM + eletrólito suporte $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 mol.L <sup>-1</sup> velocidade de varredura de 5mV.s <sup>-1</sup> .....	43
<b>Figura 10</b>	- Curvas TGA/DTA das amostras de (a) grafite, (b) GO e (c) rGO e suas respectivas perdas de massa .....	46
<b>Figura 11</b>	- Curva TGA/DTA da amostra do precursor da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e suas respectivas perdas de massa .....	47

<b>Figura 12</b> - DRX das amostras de (a) grafite, (b) GO e (c) rGO.....	48
<b>Figura 13</b> - DRX das amostras de (a) GO, (b) GO 200 °C e (c) GO 600 °C.....	49
<b>Figura 14</b> - DRX amostras do precursor (a) FeOOH e da fase $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após a calcinação nas (b) 750 °C e (c) 900 °C respectivas temperaturas.....	50
<b>Figura 15</b> - Imagens de MEV (a) grafite, (b) GO e (c) rGO, com aumento de (1) 3000 e (2) 12000x .....	53
<b>Figura 16</b> - Imagens de MEV das partículas de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinadas em (a) 750 e (b) 900 °C, com aumento de (I) 3000 e (II) 12000x.....	55
<b>Figura 17</b> - Espectros e distribuição dos elementos nas amostras de (a) grafite, (b) GO e (c) rGO .....	57
<b>Figura 18</b> - Espectros e distribuição dos elementos nas amostras de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinadas em (a) 750 e (b) 900 °C .....	58
<b>Figura 19</b> - Isoterma linear de adsorção dessorção do gás N <sub>2</sub> na superfície do material rGO .....	59
<b>Figura 20</b> - Isoterma linear de adsorção dessorção do gás N <sub>2</sub> na superfície da hematita nas diferentes temperaturas de calcinação (a) 750 e (b) 900 °C .....	60
<b>Figura 21</b> - Espectros FT-IR das amostras (a) grafite, (b) GO e (c) rGO de 400 a 4000 cm <sup>-1</sup> em absorvância.....	62
<b>Figura 22</b> - Espectros FT-IR das amostras (a) GO, (b) GO 200 °C e (c) GO 600°C .....	63
<b>Figura 23</b> - Espectros Raman das amostras (a) grafite, (b) GO e (c) rGO .....	65
<b>Figura 24</b> - Esquema da deposição do filme de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , por meio da técnica LbL, utilizando PDPA como polieletrólito.....	65
<b>Figura 25</b> - Estruturas dos polieletrólitos utilizados para a deposição dos materiais sobre o substrato (a) PDPA e (b) PSS.....	66

- Figura 26** - Cronoamperometria chopper do filme rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 750 °C com eletrólito suporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> por 10 minutos. Insert mostra a ampliação da região de maior estabilização do sistema para verificar a variação de corrente no sistema com e sem luz .....67
- Figura 27** - Voltagramas cíclico do hexacianoferrato (III) de potássio (K<sub>3</sub>[FeCN]<sub>6</sub>) em diferentes velocidades de varreduras (5 a 100 mV.s<sup>-1</sup>) utilizando o filme de 4 – rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>900°C. Insert mostra a regressão linear para a obtenção da área eletroativa do respectivo eletrodo utilizando a equação de Randles-Sevcik .....69
- Figura 28** - Espectro UV/Vis da descoloração dos corantes (a) alaranjado de metila e (b) azul de metileno mediado pelo filme com 4 bicamdas rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 900 °C. Insert mostra a regressão linear para a obtenção do *k<sub>obs</sub>* das reações seguindo a cinética de pseudo-primeira ordem.....75
- Figura 29** - Representação dos experimentos controles para comparação com o experimento da fotoeletrocatalise dos corantes (a) alaranjado de metila e (b) azul de metileno com a utilização do eletrodo com 4 bicamadas de rGO/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado em 900 °C.....78

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Parâmetros de rede calculados através da análise de DRX para as amostras sintetizadas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e seu precursor.....52
- Tabela 2** - Densidade de corrente (j) obtida nos eletrodos sintetizados de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  no potencial de +1,1 V sob radiação visível e no escuro e suas respectivas áreas eletroativas .....68
- Tabela 3** - Constante de velocidade,  $k_{obs}$ , e percentagem de descoloração fotoeletrocatalítica do alaranjado de metila em 442 nm .....71
- Tabela 4** - Constante de velocidade,  $k_{obs}$ , e percentagem de descoloração fotoeletrocatalítica do azul de metileno em 664 nm.....73

**LISTA DE SIGLAS**

<b>POAs</b>	Processos Oxidativos Avançados
<b><math>E_g</math></b>	Energia de <i>band gap</i>
<b>GO</b>	Óxido de Grafite
<b>Rgo</b>	Óxido de Grafeno Reduzido
<b>PBM</b>	<i>Purpose Built Materials</i>
<b>DRX</b>	Difração de raios-X
<b>TGA</b>	Análise Termogravimétrica
<b>DTA</b>	Análise Térmica Diferencial
<b>EDX</b>	Espectrometria de energia Dispersiva de raios-X
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>BET</b>	Brunauer, Emmet e Teller
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>AM</b>	Alaranjado de metila
<b>BM</b>	Azul de metileno
<b>FTEC</b>	Fotoeleterocatálise
<b>EC</b>	Eletrocatalise
<b>FTC</b>	Fotocatalise

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>1.1</b>	<b>TRATAMENTO DE EFLUENTES</b> .....	14
<b>1.2</b>	<b>PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)</b> .....	16
1.2.1	<i>Semicondutores Aplicados a Fotocatálise e Fotoeletrocatalise</i> .....	16
<b>1.3</b>	<b>ÓXIDO DE FERRO (III) / HEMATITA (A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b> .....	19
1.3.1	<i>Purpose Built Materials (PBM)</i> .....	21
<b>1.4</b>	<b>GRAFENO</b> .....	22
1.4.1	<i>Obtenção do Óxido de Grafeno Reduzido (Rgo)</i> .....	25
<b>1.5</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</b> .....	27
1.5.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	27
1.5.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</i> .....	28
1.5.3	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	30
1.5.4	<i>Espectrometria de Energia dispersiva de Raios-X (EDX)</i> .....	31
1.5.5	<i>Análise Textural (B.E.T.)</i> .....	31
1.5.6	<i>Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV/Vis</i> .....	32
1.5.7	<i>Espectroscopia vibracional no Infravermelho (FT-IR)</i> .....	32
1.5.8	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	33
<b>1.6</b>	<b>DEPOSIÇÃO DOS FILMES</b> .....	34
1.6.1	<i>Técnica Layer by Layer</i> .....	34
<b>1.7</b>	<b>CORANTES</b> .....	36
1.7.1	<i>Alaranjado de Metila Como Substrato</i> .....	36
1.7.2	<i>Azul de Metileno Como Substrato</i> .....	37
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	38
<b>2.1</b>	<b>GERAL</b> .....	38
<b>2.2</b>	<b>ESPECÍFICOS</b> .....	38
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	39
<b>3.1</b>	<b>SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO</b> .....	39
<b>3.2</b>	<b>SÍNTESE DO ÓXIDO DE FERRO (III) / A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	40
<b>3.3</b>	<b>MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	40
<b>3.4</b>	<b>DEPOSIÇÃO DOS FILMES A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RGO E MEDIDAS ELETROQUÍMICAS</b> .....	41
<b>3.5</b>	<b>FOTOELETROCATÁLISE</b> .....	42
<b>3.6</b>	<b>EXPERIMENTOS CONTROLE</b> .....	43

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	45
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</b>	45
4.1.1	<i>Análise Térmica (TG/DTA)</i>	45
4.1.1.1	<b>Grafite, GO e rGO</b>	45
4.1.1.2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	47
4.1.2	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	48
4.1.2.1	<b>Grafite, GO e rGO</b>	48
4.1.2.2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	50
4.1.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	53
4.1.3.1	<b>Grafite, GO e rGO</b>	53
4.1.3.2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	54
4.1.4	<i>Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDX)</i>	55
4.1.4.1	<b>Grafite, GO e rGO</b>	55
4.1.4.2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	58
4.1.5	<i>Análise Textural (B.E.T.)</i>	59
4.1.5.1	<b>rGO</b>	59
4.1.5.2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	60
4.1.6	<i>Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV/Vis</i>	61
4.1.6.1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	61
4.1.7	<i>Espectroscopia vibracional no Infravermelho (FT-IR)</i>	61
4.1.7.1	<b>Grafite, GO e rGO</b>	61
4.1.8	<i>Espectroscopia Raman</i>	64
4.1.8.1	<b>Grafite, GO e rGO</b>	64
<b>4.2</b>	<b>DEPOSIÇÃO DOS FILMES E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA</b>	65
4.2.1	<i>Deposição por Layer by Layer</i>	65
4.2.2	<i>Caracterização Eletroquímica</i>	67
<b>4.3</b>	<b>FOTOELETROCATÁLISE</b>	69
4.3.1	<i>Alaranjado de Metila</i>	70
4.3.2	<i>Azul de Metileno</i>	73
<b>4.4</b>	<b>EXPERIMENTOS CONTROLE</b>	75
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	79
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	80

# **1 INTRODUÇÃO**

## **1.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Com a evolução do homem contemporâneo e todas as suas conquistas a qualidade de vida foi melhorada significativamente, porém os fenômenos de contaminação ambiental aumentaram devido ao grande número de atividades relacionadas a essas conquistas. Além disso, o aumento da densidade demográfica nos grandes centros tem gerado quantidades exageradas de resíduos, os quais quando não tratados por sistemas eficazes podem prejudicar a qualidade de vida das comunidades.<sup>1</sup>

A distribuição mundial da água mostra que existem somente 2,6% de água doce no planeta e desta apenas 0,6% estão disponíveis em lagos, rios, subterrâneos e atmosfera. Os maiores consumidores da água são a agricultura e as indústrias, como a indústria têxtil, que consome 15% do volume, devolvendo-a depois do processo contaminada. O tratamento de efluentes é um dos assuntos de maior interesse do ponto de vista ambiental. Considerando que a água será provavelmente a matéria prima de maior escassez no novo milênio, estudos e pesquisas envolvendo tratamento de efluentes são de suma importância do ponto de vista industrial. Freqüentes ocorrências de vestígios de contaminantes orgânicos, como fármacos, pesticidas e produtos para cuidados pessoais, encontrados em águas residuais e em ambiente aquático, têm levantado preocupações a cerca de seu potencial impacto sobre o meio ambiente. Entre as possíveis conseqüências desta contaminação estão toxicidade aguda, desenvolvimento de resistência nas bactérias, genotoxicidade e desregulação endócrina.<sup>3</sup>

Dentre as atividades do homem contemporâneo, a indústria é a atividade que mais contribui para a contaminação ambiental, tendo em vista que grande parte dos

procedimentos realizados utiliza-se grandes volumes de água levando, conseqüentemente, à produção de rejeitos líquidos contendo espécies poluentes, em que muitas vezes são tóxicas e difíceis de serem degradadas. Dentre todos os setores industriais, o que apresenta a maior responsabilidade na contaminação ambiental são as indústrias têxteis.<sup>1</sup> De acordo com os dados de 2000 da ABIQUIM,<sup>4</sup> o Brasil é responsável por uma média de 2,6% da demanda mundial de corantes, devido a grande importância do algodão e do couro na economia do país. Entretanto este setor industrial é considerado de alto impacto para a poluição ambiental, devido aos grandes volumes de efluentes gerados contendo grandes concentrações de compostos orgânicos e estes são fortemente coloridos. Estudos têm mostrado que muitos dos corantes são carcinogênicos, mutagênicos e causam danos ao meio ambiente.<sup>5</sup>

A busca no desenvolvimento de novas tecnologias para remoção de cor que garantam um nível de contaminante baixo tem resultado em inúmeras pesquisas e publicações.<sup>6,7</sup> Remover a cor dos efluentes é muitas vezes mais importante que degradar outras substâncias orgânicas que não apresentam coloração, pois pequenas concentrações de corante podem ser vista claramente e a sua influência em sistemas aquáticos é significativa. Com isso, é necessário e importante encontrar métodos efetivos para o tratamento desses efluentes. Devido às limitações dos métodos tradicionais de tratamento, como os processos de precipitação-coagulação seguidos de tratamento biológico, novos processos vêm sendo desenvolvidos para remoção destes poluentes.<sup>8</sup> Entre as tecnologias utilizadas na degradação de compostos orgânicos persistentes, encontram-se os processos oxidativos avançados (POA).

## 1.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

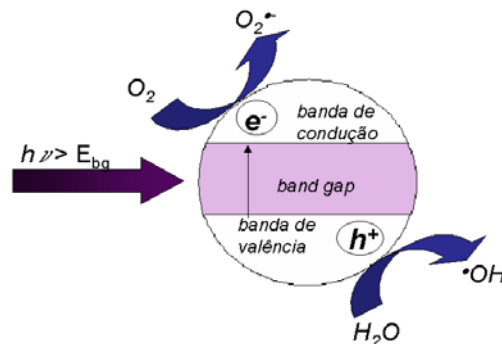
Os Processos de Oxidação Avançados (POAs) vêm atraindo grande interesse para descontaminação ambiental. para oxidação de matéria orgânica, pois em condições adequadas, as espécies são removidas e convertidas completamente em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e sais minerais inócuos. Os POAs são divididos em processos homogêneos e heterogêneos onde são baseados na geração de radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ). Este radical é caracterizado pela não seletividade específica de ataque e elevado poder de oxidação ( $E_o = 2,8 \text{ V}$ ) embora tempo de vida seja curto.<sup>9,10</sup> Os processos de redução e oxidação que envolvem esta técnica ocorrem na superfície ou nas imediações da partícula do semicondutor fotoexcitada. Exemplos de POAs são as reações de Fenton e foto-Fenton, processos utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Ainda dentre os POAs, a fotocatalise<sup>9,10</sup> e a fotoeletrocatalise heterogênea,<sup>11,12</sup> mediadas por óxidos semicondutores, têm sido muito efetivas no tratamento de contaminantes orgânicos, considerados os processos mais emergentes dentre estes, pois não requerem a adição de nenhum outro produto químico, não há produção de subprodutos tóxicos e promovem a despoluição em curto espaço de tempo.

### 1.2.1 Semicondutores aplicados a fotocatalise e fotoeletrocatalise

Os semicondutores são caracterizados por banda de valência (bv) completa e banda de condução (bc) vazia, as quais são separadas pela energia de *band-gap*. A fotocatalise heterogênea tem seu procedimento baseado na irradiação do fotocatalisador, cuja energia do fóton ( $h\nu$ ) deve ser maior ou igual à energia de “band gap” ( $E_g$ ) do semicondutor. Quando o fóton é absorvido, o elétron da banda de valência é promovido para banda de condução,  $e_{bc}^-$ , deixando uma lacuna,  $h_{bv}^+$ , como mostrado na Figura 1. O par elétron ( $e_{bc}^-$ )/ lacuna ( $h_{bv}^+$ ) gerado é o

responsável pela oxidação ( $h_{bv}^+ + H_2O \rightarrow HO^\cdot + H^+$ ) dos compostos orgânicos em  $CO_2$  e  $H_2O$ , e simultaneamente, pela redução ( $O_2 + e_{bc}^- \rightarrow O_2^{\cdot-}$ ) dos metais dissolvidos ou outras espécies presentes.<sup>9,10</sup> Os processos de redução e oxidação ocorrem na superfície ou imediações da partícula de semiconductor fotoexcitada. A vantagem-chave deste processo é sua natureza destrutiva inerente: não envolve transferência de massa, pode ser executado sob condições ambientais, não requer adição de produtos químicos além de promover a despoluição em curto espaço de tempo.<sup>13</sup>

**Figura 1** - Esquema observado na formação do par elétron/lacuna a partir da absorção de energia pelo fotocatalisador e os processos oxidativos e redutores realizados na sua imediação.



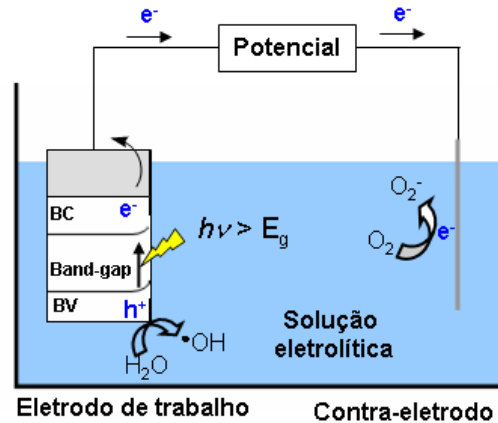
**Fonte:** Modificado Hoffman et. al. (1995).

Uma das limitações da fotocatalise é o processo de recombinação dos pares elétron-buraco. Uma alternativa para tentar diminuir esta recombinação é a fotoeletrocatalise, mas não extingui-los. A fotoeletrocatalise é a combinação das tecnologias eletroquímicas e fotoquímicas. Esta diminuição do processo de recombinação é bastante útil para aumentar a eficiência de um sistema e evitar a recombinação do par elétron ( $e_{bc}^-$ )/ lacuna ( $h_{bv}^+$ ) fotogerado. Dentro desse contexto, a técnica conhecida como fotoeletrocatalise tem sido aplicada com o intuito de

aumentar a eficiência de processos fotocatalíticos pela combinação das vantagens da fotocatalise com as da eletrocatalise.<sup>11,12</sup>

A utilização do fotocatalisador como fotoanodo, no qual se aplica potencial positivo fixo maior que o potencial de banda plana do semiconductor sob irradiação UV, gera um gradiente de potencial que viabiliza o processo de separação de cargas. Isso aumenta a eficiência fotocatalítica, pois sob gradiente de potencial, os elétrons são redirecionados para o eletrodo (cátodo), retardando a recombinação entre as lacunas geradas na banda de valência do semiconductor e os elétrons gerados na banda de condução, inviabilizando assim a recombinação dos portadores de carga. A Figura 2 mostra o esquema dos processos eletrocatalíticos. A velocidade típica das reações em um semiconductor varia de fentossegundos para o aprisionamento de cargas, a milissegundos para transferência interfacial, sendo esta última a etapa determinante da velocidade. O uso de um fotocatalisador como fotoânodo, em que se pode aplicar um potencial positivo fixo sob irradiação de luz ultravioleta, gera um gradiente de potencial facilitando o processo de separação de cargas, isto é, pode aumentar a eficiência do processo fotocatalítico, retardando a recombinação de cargas nas partículas do semiconductor.<sup>13-16</sup> Assim, a aplicação dos princípios eletroquímicos tem possibilitado melhora na eficiência de processos fotocatalíticos.<sup>17</sup>

**Figura 2** - Esquema da combinação do princípio fotocatalítico e eletroquímico ao utilizar fotoeletrodos de semicondutores.



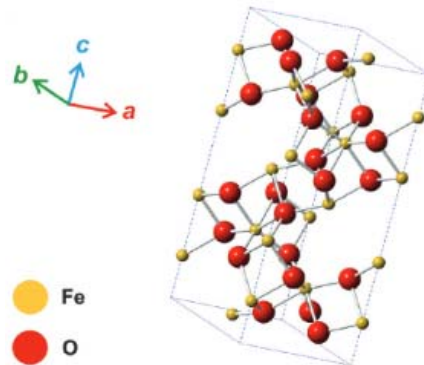
Fonte: Modificado Grätzel (2001).

Historicamente, dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) são os materiais que realmente provocaram o interesse mundial em semicondutores para as aplicações em fotoeletrodos. Embora estes óxidos semicondutores tenham sido largamente investigados eles são geralmente fotocatalíticos quando excitados sob luz irradiação ultravioleta. Porém, um requisito essencial para utilização de energia solar é a excitação sob irradiação visível. Com isso, materiais capazes de fotoinduzir a separação de cargas sob excitação na região visível do espectro eletromagnético têm despertado grande interesse, como por exemplo a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$ , entre outras..<sup>19-21</sup>

### 1.3 ÓXIDO DE FERRO III / HEMATITA ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

A hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , semicondutor do tipo-n, é a forma de óxido de ferro mais estável encontrado na natureza.<sup>22</sup> A hematita é o óxido de ferro conhecido há mais tempo pelo homem e está presente em rochas e no solo. Sua cor é vermelho sangue, de onde se origina o nome (do grego *haima* = sangue). O óxido, de fórmula  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , apresentando a fase  $\alpha$ , consiste de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$  e o restante arranjado regularmente.<sup>23</sup>

**Figura 3** - Estrutura e arranjo cristalino da fase  $\alpha$  do óxido de ferro(III) e a distribuição dos elementos presentes.



**Fonte:** Modificado Guimarães et. al. (2008).

O óxido de ferro(III), na fase  $\alpha$ , é extremamente estável e é a última etapa na transformação de outros óxidos de ferro. Esta fase do óxido de ferro (III) é amplamente utilizada em diversas áreas de aplicações devido ao seu baixo custo, alta resistência à corrosão entre outros.<sup>23</sup> Devido às suas propriedades semicondutoras, a hematita tem sido estudada extensivamente em duas reações fotocatalíticas especiais - degradação de contaminantes em meio aquoso<sup>24</sup> e produção de  $H_2$  via clivagem fotocatalítica da água.<sup>25</sup> No primeiro caso, os buracos foto gerados na banda de valência são capazes de oxidar a molécula de água para formar espécies altamente oxidantes e não seletivas, como por exemplo os radicais  $\cdot HO$ , que são capazes de degradar importantes contaminantes orgânicos, tais como, compostos organoclorados e corantes têxteis, que são compostos de difícil destruição por métodos convencionais. Dependendo do grau de oxidação, as moléculas orgânicas podem ser completamente degradadas para formar  $CO_2$ , água e sais minerais. No segundo caso, os elétrons foto gerados na banda de condução da hematita podem ser transferidos para os prótons da molécula de água para formar moléculas de  $H_2$ . Além disso, a  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  pode ser utilizada como sensores de gases<sup>26</sup> e capacitores eletroquímicos<sup>27</sup>, entre outros. Existem diversas rotas para a produção deste óxido, como por exemplo, síntese hidrotérmal<sup>28</sup>, solvotérmica<sup>29</sup>,

decomposição térmica<sup>30</sup>, sol-gel<sup>31</sup>, sonoquímica<sup>32</sup>, *purpose built materials* (PBM)<sup>33</sup>, entre outras. A rota PBM mostra algumas vantagens por apresentar um controle da nucleação e crescimento das partículas. Com esse controle é possível obter a formação de apenas uma fase do material de interesse, no caso o meta-estável, gerando assim uma uniformidade no tamanho e forma do material.<sup>34</sup>

Com a grande radiação solar recebida pela Terra diariamente, uma das melhores estratégias para processos fotocatalíticos é fazer uso desta radiação solar, assim nas últimas décadas muitos estudos têm se aprofundados visando a utilização de semicondutores com vasta que possuem o espectro de absorção de luz na região do visível. A hematita apresenta a absorção de energia na região visível, devido a baixa energia de *band gap* deste semicondutor ( $E_g = 2,2$  eV) possibilitando assim que esses processos ocorram sob a radiação de luz visível, na região de ~560 nm. No entanto o uso da hematita como fotoeletrodos é limitado por alguns fatores, devido a defeitos na sua estrutura, facilitando assim a recombinação do par  $e^-/h^+$ , o seu tamanho, para devido a baixa área superficial e maior adsorção dos materiais em sua superfície, entre outros. Para superar essas limitações e melhorar a sua eficiência como fotoeletrodos alguns fatores podem ser alterados como, por exemplo, o desenvolvimento de nanoestruturas de hematita, ou ainda a modificação da estrutura eletrônica via dopagem.<sup>26,27</sup>

### 1.3.1 *Purpose Built Materials* (PBM)

Essa estratégia chamada "*purpose built materials*" (material construído de propósito) foi reportada primeiramente por Vayssieres et. al. no ano de 2000.<sup>33</sup> PBM baseia-se num conceito teórico geral, onde este é sustentado por um modelo termodinâmico de monitoramento dos processos de nucleação, crescimento e envelhecimento. O objetivo de tal conceito é desenvolver nanomateriais de óxidos

metálicos a partir de precursores moleculares com morfologia própria, orientação definida e suas propriedades físicas características. A idéia central deste procedimento é monitorar a cinética e a termodinâmica da nucleação e do crescimento através da tensão interfacial. Este controle permite separar as fases de nucleação e crescimento, o que permite a geração de uma monodispersão com tamanhos de partículas muito próximas.<sup>34</sup>

De acordo com as propriedades de superfície ácido-base dos óxidos metálicos, diminuindo o pH de precipitação em relação ao PCZ (potencial de carga zero), há um aumento na densidade de carga da superfície devido a absorção de prótons na sua estrutura. Em consequência deste efeito, há uma queda na tensão interfacial. Para diminuir ainda mais esta tensão, utiliza-se uma solução com um valor alto de força iônica, sendo assim existe um aumento da densidade de carga da superfície por meio da repulsão eletrostática na interface, permitindo que mais sítios assumam cargas, o que contribui ainda mais para a diminuição da tensão interfacial.<sup>34,35</sup>

Existindo uma tensão superficial baixa na solução, é possível obter um maior controle sobre o processo de crescimento e envelhecimento das partículas, resultando na formação de apenas uma fase do material; a meta-estável. Isto indica que a fase meta-estável do material é a fase de menor estabilidade e maior solubilidade entre todas as fases alotrópicas do material.<sup>36</sup>

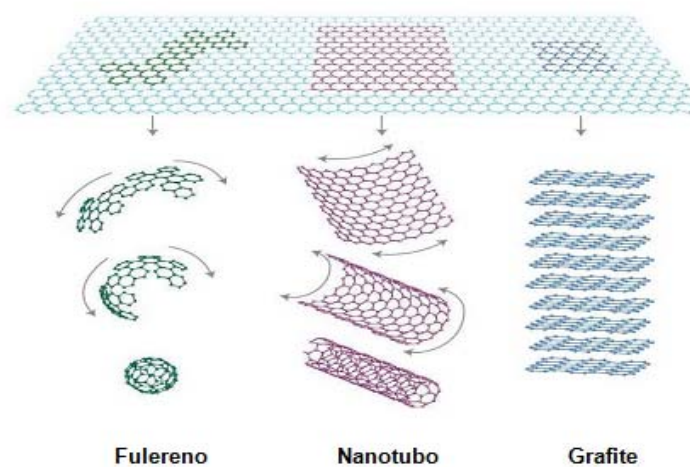
#### **1.4 GRAFENO**

Grafeno, uma monocamada plana de átomos de carbonos organizados em uma rede bidimensionais (2D), tem atraído imenso interesse da pesquisa em nanotecnologia nos últimos anos. O grafeno é um excelente substrato para sediar nanomateriais ativos para diversas aplicações, devido à sua alta condutividade elétrica e térmica, elevada área superficial, sua grande flexibilidade e sua

estabilidade química. Grafeno possui excelentes propriedades como a baixa resistividade, alta mobilidade de portadores de carga e ótimas propriedades ópticas e eletrônicas, o qual o torna com uma ampla faixa de aplicações em diversas áreas, como a biotecnologia, em fotocatalise, muitos dispositivos de armazenamento de energia, supercapacitores e baterias de íons-Lítio.<sup>37,38</sup> A partir do grafeno, é possível construir materiais com outras dimensionalidades, como: enrolar para obter nanotubos ou embrulhar para obter fulerenos.<sup>39</sup>

O grafeno despertou grande interesse na comunidade científica mundial nos últimos anos por diversas razões. Primeiro, partindo da idéia que vários materiais baseados em carbono tais como os fulerenos, os nanotubos são derivados do grafeno, onde este pode ser considerado um “bloco fundamental” para a construção de materiais a base de carbono com outras dimensionalidades, como nota-se na Figura 4. Além disso, ele apresenta propriedades eletrônicas, estruturais e de transporte únicas, podendo ser considerado o único sistema bidimensional da natureza.<sup>40</sup>

**Figura 4** - Grafeno como elemento estrutural básico de alguns alótropos de carbono.

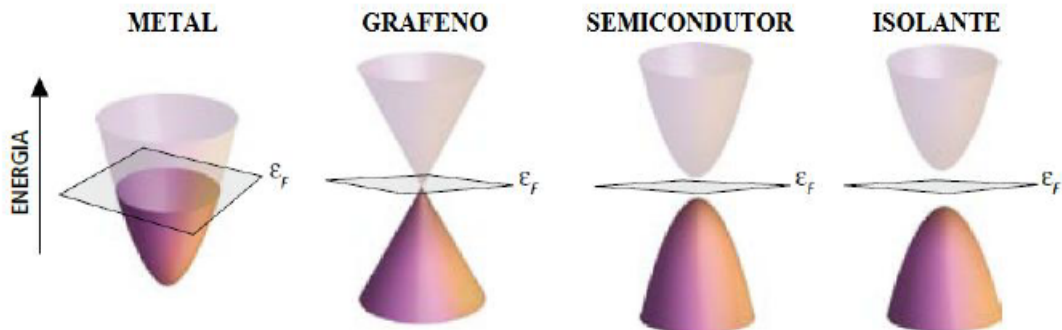


**Fonte:** Geim e Novoselov (2007).

A estrutura do grafeno foi conhecida teoricamente há mais de 60 anos, desde o estudo do grafite pela técnica de cristalografia de raios-X.<sup>42</sup> Porém, somente em 2004 que o grupo de cientistas liderados pelo professor Andre K. Geim da Manchester University, Inglaterra, desenvolveu um método para isolar planos de grafeno individuais sobre uma superfície. Eles obtiveram o sucesso de isolar planos de grafeno através de uma esfoliação mecânica com uma espécie de fita adesiva, o que lhes renderam o prêmio Nobel de Física no ano de 2010.<sup>40,41</sup> A fonte mais abundante e de baixo custo para a obtenção do grafeno é o grafite, o qual possui estrutura lamelar de folhas de grafeno empacotadas e unidas por forças de van der Walls com distâncias interplanares de 0,34 nm.<sup>45</sup>

O que diferencia o grafeno em relação aos outros materiais é que ele pode ser considerado tanto um semicondutor, tanto um condutor, devido ao fato de o grafeno apresentar energia de *band gap* nula,<sup>46</sup> ou seja, em determinadas situações as bandas de valência e de condução se tocam e em outras o “*gap*” varia linearmente dependendo do momento  $k$  do elétron, como é observado na Figura 5. Desta forma no grafeno, a movimentação dos elétrons ocorre livremente entre a banda de valência e a banda de condução sem necessariamente vencer qualquer barreira de energia. Com isso os carregadores de cargas, chamados de férmions de Dirac, exibem movimentos balísticos entre distâncias submétricas alcançando mobilidade de carregadores de carga a velocidades relativísticas que podem chegar a  $200.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a temperatura ambiente e se encontram em uma concentração muito elevada ( $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). Isto implica em uma resistividade intrínseca a temperatura ambiente de  $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ , valor menor do que o encontrado para a prata, que é considerada como material com menor resistividade.<sup>47</sup> A condutividade elétrica do grafeno pode ser maior que  $6.000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .<sup>48</sup>

**Figura 5** - Comparação do transporte de elétrons entre os metais, grafeno, semicondutores e materiais isolantes.



**Fonte:** Carmona et. al. (2010)

A obtenção do grafeno pode ser realizada através de diversas técnicas como, por exemplo, o método Scotch-Tape<sup>41</sup>, a deposição química a fase vapor,<sup>49</sup> entre outras. Porém estas técnicas apresentam alguns empecilhos, como por exemplo a quebra das forças de Van der Waals, para aplicações tecnológicas em grandes escalas.<sup>50</sup> Os processos citados anteriormente produzem o grafeno diretamente. Porém existem outros métodos de fabricação indireta que tentam driblar os empecilhos existentes nos métodos diretos e facilitar a produção do material em grande escala.<sup>51</sup> Tais técnicas partem do grafite natural e consistem em produzir o grafeno oxidado e posteriormente promover a redução deste para óxido de grafeno reduzido (rGO).<sup>52</sup> Estes processos são preparados em soluções, o que diminui o risco de manuseio e permitem produzir em uma maior escala.

#### 1.4.1 Obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO)

A síntese do rGO iniciou-se pelo método de Hummers,<sup>53</sup> uma abordagem clássica para preparar o óxido de grafite. Este método é conhecido pela simplicidade operacional, pela taxa de oxidação rápida e alta eficiência, porém exige altas

temperaturas e processos químicos longos. Primeiro, realizou-se a oxidação das folhas de grafite para a obtenção do seu óxido. Esta oxidação é iniciada nas posições ativas de cada folha de grafite, ou seja, nas bordas das folhas, regiões que apresentam imperfeições.<sup>54</sup> Durante o processo de oxidação, um grande número de grupos fenólicos são produzidos nessas regiões e em seguida no plano basal de cada folha de grafeno. Simultaneamente as duplas ligações são transformadas em simples ligações. Com a continuidade do processo de oxidação, parte dos grupos fenólicos pode se condensar para formar éteres (C-O-C). Por outro lado, os grupos fenólicos presente nas bordas das folhas e regiões com imperfeições podem ser oxidados a dois grupos de cetonas adjacentes, ou seja, os grupos fenólicos serão oxidados a grupos quinonas. Em seguida, ainda pode ocorrer a transformação dos grupos cetona em ácido (COOH). Se existirem grupos carbonil ou carboxil adjacentes aos grupos ácidos formados, pelo efeito eletrofílico e o mecanismo aniônico, os grupos são descarboxilados facilmente pela clivagem da ligação C-C. Com o passar do tempo da forte oxidação do grafite, a quantidade de grupos funcionais com a presença de oxigênio segue aumentando. O óxido de grafite apresenta a mesma estrutura que o grafite, porém o plano de átomos de carbono é fortemente decorado por grupos que contêm oxigênio. A introdução destes grupos funcionais aumenta o espaçamento interplanar do grafite e também a hibridização do carbono, de  $sp^2$  para  $sp^3$ .<sup>55</sup> Depois de obtida a suspensão de óxido de grafeno com auxílio de um banho ultrassônico e da centrifugação do óxido de grafite é realizada a redução desse material para enfim obter-se o rGO. Essa redução se dará por meio da hidrazina, onde grande parte do oxigênio presente no material é eliminada. Para a retirada dos grupos azotos formados durante a redução utiliza-se o banho maria com temperatura elevada (~100 °C) resultando assim na restauração

da rede conjugada de rGO. Durante esse processo a coloração amarelo-marron gradualmente origina-se um precipitado preto, resultando assim na redução química por meio da hidrazina.<sup>52</sup>

## 1.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As caracterizações estruturais e morfológicas das amostras resultantes das sínteses têm sido realizadas e relatadas em diversos trabalhos.<sup>56-58</sup> Em geral, a superfície do sólido em contato com a fase líquida ou gasosa difere substancialmente do interior do sólido, tanto em composição química quanto em propriedades físicas. A caracterização dessas propriedades é importante, pois o conhecimento da composição da camada superficial do sólido<sup>59</sup> viabiliza a compreensão da interação com o substrato e conseqüentemente da capacidade de adsorção e de fotocatalise.

### 1.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Atualmente, informações sobre superfícies com considerável resolução são obtidas por técnicas como microscopia eletrônica.<sup>60</sup> Para se obter a imagem por esta técnica, a superfície da amostra sólida é varrida, com feixe de elétrons finamente focalizado ou com sonda apropriada. O rastreamento é padrão de varredura, semelhante ao usado em tubo de raios catódicos ou televisão, no qual o feixe de elétrons é deslocado sobre a superfície em linha reta (direção-x), retornado à posição inicial e deslocado para baixo (direção-y) com incremento padrão. Esse processo é repetido até a área desejada da superfície ter sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido sobre a superfície (direção-z) e armazenado em computador, no qual é convertido em imagem.<sup>60</sup>

Vários tipos de sinais são produzidos pela superfície neste processo, incluindo os elétrons espalhados, secundários e Auger, fótons de fluorescência de

raios-X e fótons de várias energias. Os sinais de maior interesse para formação da imagem são os elétrons secundários e os espalhados. À medida que o feixe de elétrons primários varre a amostra, os sinais sofrem alterações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os espalhados fornecem imagem característica de variação de composição.<sup>60</sup>

A microscopia eletrônica fornece informação morfológica<sup>61,62</sup> e topográfica<sup>57,58</sup> sobre as superfícies dos sólidos, necessárias para entender seu comportamento. Assim, a análise através por microscopia eletrônica representa o primeiro passo no estudo das propriedades de superfície.<sup>60</sup>

#### 1.5.2 *Análise termogravimétrica (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)*

Análise térmica abrange um grupo de técnicas nas quais a propriedade física ou química da substância e/ou produtos de reação é medida em função da variação de temperatura controlada e programada sob atmosfera específica. Os métodos térmicos dependem das propriedades medidas e dos programas de temperatura.<sup>58-</sup>

<sup>60</sup> Dentre os métodos conhecidos, os mais utilizados para o estudo de superfícies são a análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA).

Na análise termogravimétrica a massa da amostra em atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo à medida em que a temperatura da amostra é aumentada. O gráfico da massa ou do percentual de massa em função do tempo é denominado termograma ou curva de decomposição térmica.<sup>58-60</sup>

Os instrumentos comerciais modernos para termogravimétrica consistem de: balança analítica sensível, forno, sistema de gás de purga (fornece atmosfera inerte ou reativa) e microcomputador/microprocessador para controle do instrumento e para aquisição e apresentação de dados. Além disso, para aplicações nas quais o gás de purga deve ser variado durante o experimento, o instrumento pode comportar um sistema de chaveamento de gás.<sup>58-60</sup>

Os termogramas podem ser afetados por fatores instrumentais e/ou da amostra, motivos pelos quais alguns cuidados devem ser tomados na realização dos experimentos, como por exemplo a vazão do gás, a adsorção do gás na superfície do material, entre outros.<sup>58</sup> Conseqüentemente, os métodos termogravimétricos estão limitados a reações de decomposição, oxidação e processos físicos como vaporização, sublimação e dessorção.<sup>67,68</sup>

A análise térmica diferencial é uma técnica na qual a diferença na temperatura entre a substância e o material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência ficam sujeitos ao gradiente de temperatura controlada. Geralmente, este gradiente envolve aquecimento da amostra e do material de referência de tal modo que a temperatura da amostra  $T_s$  cresce linearmente com o tempo. A diferença na temperatura  $\Delta T$  da amostra e da referência  $T_r$  ( $\Delta T = T_r - T_s$ ) é então monitorada e colocada em gráfico contra a temperatura da amostra para proporcionar um termograma diferencial.<sup>58-60</sup>

As técnicas TG/DTA têm sido utilizadas por vários pesquisadores para a investigação da estabilidade térmica de diversos tipos de semicondutores.<sup>62,64</sup>

### 1.5.3 Difração de raios-X (DRX)

Os átomos e moléculas de cristal estão arranjados em estruturas ordenadas de tal maneira que as celas unitárias têm a mesma ordem de comprimento de onda de raios-X. A difração da radiação incidente em cristal ocorre somente se a equação de Bragg for satisfeita:  $2d\sin\theta = n\lambda$ , em que  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  o ângulo de incidência dos raios sobre o plano e  $n$  representa um múltiplo inteiro do comprimento de onda,  $\lambda$ , dos raios-X.<sup>69</sup>

A difração de raios-X tem sido importante fonte de informação para a ciência e a indústria, pois a maior parte do que é conhecido sobre espaçamento e arranjo dos átomos em materiais cristalinos foi determinada diretamente por difração. Além disso, esses estudos auxiliam o entendimento das propriedades físicas dos metais, dos materiais poliméricos e de outros sólidos.

A difração de raios-X também fornece meio conveniente e prático para a identificação qualitativa de compostos cristalinos. O método de difração de raios-X usando amostra policristalina, ou método de pó, é capaz de fornecer informação qualitativa e quantitativa sobre os compostos presentes na amostra sólida.<sup>60</sup>

O método de pó está baseado no fato de o padrão de difração de raios-X ser único para cada substância cristalina. Assim, se for encontrada a concordância exata entre o padrão da amostra desconhecida e o da amostra conhecida, pode ser atribuída a identidade química da amostra desconhecida.<sup>60,69</sup>

Em trabalhos recentes, a técnica de difração de raios-X tem sido utilizada para observar mudanças na estrutura cristalina das amostras preparadas, alterações na superfície assim como, calcular o tamanho médio das partículas que, vem permitindo o avanço dos estudos com este tipo de semiconductor.<sup>70,71</sup>

#### 1.5.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A microanálise de EDX é uma das mais importantes técnicas para a análise química de materiais inorgânicos e orgânicos. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, é possível determinar a composição do material e a distribuição dos elementos constituintes. Na espectroscopia por energia dispersiva, os raios-X são distribuídos no espectro por ordem de energia e de número atômico. Este tipo de detector é acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.<sup>60</sup>

#### 1.5.5 Análise textural (B.E.T.)

Dentre as técnicas analíticas mais utilizadas na caracterização de materiais destacam-se as análises através de isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e área BET, na qual se obtém informações relativas às áreas superficiais, volume e diâmetro médio de poro.<sup>72</sup>

Ao se colocar o sólido finamente dividido em contato com gás, ocorre diminuição progressiva da pressão parcial do gás e aumento da massa do sólido. Este fenômeno, denominado adsorção, ocorre em função de interações físicas e/ou químicas existentes entre o gás e o sólido. A partir de isotermas de adsorção, determinam-se as propriedades texturais dos sólidos.<sup>73</sup> Medidas de adsorção de gases são amplamente utilizadas para determinação da área superficial e distribuição dos poros de grande variedade de materiais como adsorventes, catalisadores, pigmentos, cerâmicas e materiais de construção.<sup>72</sup>

A caracterização físico-química microestrutural é fundamental para compreender o comportamento de adsorção no sólido.<sup>74</sup> Estes dados são importantes uma vez que a fotocatalise heterogênea é um fenômeno superficial e, portanto, altamente correlato à medida de área superficial específica.

### 1.5.6 Espectroscopia de reflectância difusa na região UV-Vis

A espectroscopia de reflectância difusa na região UV-Vis investiga as propriedades de absorção dos materiais cristalinos ou amorfos é utilizada para medir a reflectância difusa para posteriormente com estes dados calcular a energia de *band gap* ( $E_g$ ) de semicondutores.<sup>75</sup>

Quanto a radiação UV-Vis interage com a superfície de uma amostra opaca ou não, quatro efeitos são possíveis: absorção, transmissão, reflexão e espalhamento. A reflexão da energia radiante pode ser especular ou difusa. Se a radiação possuir reflexões múltiplas de pequenas partículas tem-se a reflectância difusa. As partículas possuem dimensões comparáveis ao comprimento de onda da radiação incidente, de 200 a 3000 nm. Através do acessório conhecido como esfera integradora, acoplado ao espectrofotômetro coletam-se dados da reflexão especular e/ou de reflectância difusa.<sup>76</sup>

A  $E_g$  pode ser calculada a partir do modelo proposto por Kubelka-Munk,<sup>77</sup> Tauc<sup>78</sup> e colaboradores através da equação (1), onde:

$$[hv f(R_\infty)]^2 = hv - E_g \quad (1)$$

em que  $hv$  corresponde a energia do fóton,  $f(R_\infty)$  é a função de Kubelka-Munk e  $E_g$  é a energia de *band gap* óptica.

### 1.5.7 Espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR)

Na espectroscopia de absorção na região do infravermelho ocorre a absorção da radiação incidente quando a energia desta radiação corresponde a diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula (interpretação quântica). Este efeito é ressonante, sendo os modos vibracionais ativados desde que haja uma variação do momento de dipolo na molécula pela radiação incidente.<sup>60</sup>

Como a técnica de FT-IR envolve as transições de energias associadas aos níveis vibracionais, permitindo assim identificar a presença de grupos químicos presentes no material caracterizado, fundamental na avaliação de materiais sintetizados, além de inferir sobre possíveis alterações químicas nos materiais devido ao processo de fabricação do filme ou tratamentos posteriores (temperatura, solventes, radiação, etc). Basicamente, as vibrações moleculares são classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*).<sup>79</sup>

As deformações de estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação antissimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência. As deformações angulares podem ser divididas ainda em *scissoring*, *rocking*, *wagging* e *twisting*.<sup>79,84</sup>

### 1.5.8 Espectroscopia Raman

Em 1928, o físico indiano C. V. Raman descobriu que o comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas difere do feixe incidente e que, os deslocamentos de comprimento de onda dependem da estrutura química das moléculas responsáveis pelo espalhamento.<sup>60</sup>

Os espectros Raman são obtidos irradiando-se uma amostra com fonte laser de radiação monocromática no visível ou no infravermelho próximo. Durante a irradiação, o espectro da radiação espalhada é medido em certo ângulo (freqüentemente 90°) com espectrômetro apropriado. As intensidades das linhas Raman são quando muito, 0,001% da intensidade da fonte. A instrumentação para a

espectroscopia Raman consiste de três componentes: fonte laser, sistema de iluminação da amostra e espectrômetro apropriado.<sup>60</sup>

O espalhamento Raman é obtido a partir de alterações vibracionais, associadas com a absorção no infravermelho. Assim, a diferença de comprimento de onda entre a radiação visível incidente e a espalhada corresponde a comprimentos de onda na região do infravermelho médio.<sup>60,80</sup>

A técnica Raman é freqüentemente superior ao infravermelho para investigação de sistemas inorgânicos, pois as energias vibracionais da ligação metal-ligante estão geralmente na região de 100 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , difícil de ser estudada experimentalmente. Estas vibrações são freqüentemente ativas no Raman e as freqüências facilmente observadas. Estudos de Raman são fontes de informação potencialmente úteis para composição, estrutura e estabilidade de compostos.<sup>81</sup>

A espectroscopia Raman tem sido satisfatoriamente aplicada em análises qualitativas e quantitativas de semicondutores<sup>82,83</sup> e corantes, assim como de amostras resultantes da adsorção.

## 1.6 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

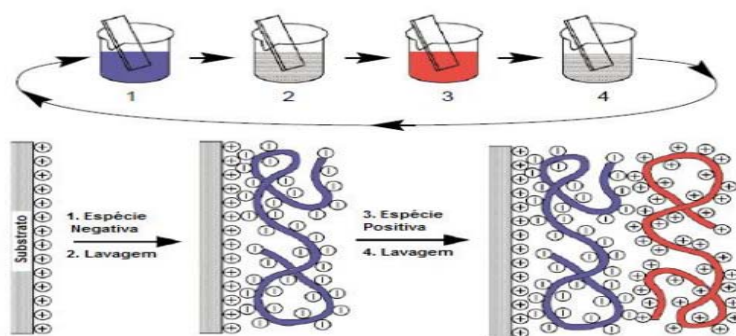
### 1.6.1 Técnica Layer by Layer (LbL)

Inicialmente proposto por Iler em 1966<sup>85</sup> o método de preparação de filmes LbL deve-se a interações eletrostáticas com adsorção alternada de partículas coloidais com cargas opostas. Duas décadas mais tarde, Maoz e colaboradores<sup>86</sup> propuseram um sistema de multicamadas baseado em interações químicas, geralmente ligações covalentes, entre as camadas depositadas, utilizando o termo “*self-assembly*”. Na década de 90, Decher e colaboradores<sup>87</sup> baseando-se na técnica de Iler, empregaram moléculas contendo grupos iônicos como compostos anfifílicos

e polieletrólitos, sendo este método denominado pela sigla LbL (do inglês “*Layer-by-Layer*”).

A técnica LbL consiste na imersão de um substrato sólido (geralmente com certo desequilíbrio de cargas em sua superfície) por um determinado intervalo de tempo numa solução aquosa contendo o material a ser depositado. A carga deste material deve ser contrária a do substrato para que ocorra adsorção por atração eletrostática. Posteriormente, o conjunto substrato + monocamada é lavado a fim de eliminar o excesso de material. Este processo é mostrado resumidamente na Figura 6.

**Figura 6** - Esquema de deposição das partículas carregadas sobre o substrato pela técnica de LbL.



**Fonte:** Adaptado de DECHER, 1997.

Em seguida, o conjunto é seco com ar comprimido, nitrogênio ou ventilador e então imerso numa solução contendo outro material, agora de carga contrária a do material inicialmente depositado, formando assim os filmes ultrafinos compostos por bicamadas moleculares catiônicas e aniônicas, alternadamente adsorvidas. O novo conjunto substrato + bicamada é lavado e seco novamente. Uma das maiores vantagens da adsorção LbL é que, por ser feita a partir de soluções, permite a incorporação de uma grande variedade de materiais nas camadas individuais além da obtenção de uma arquitetura definida em função da sequência da deposição.<sup>86</sup>

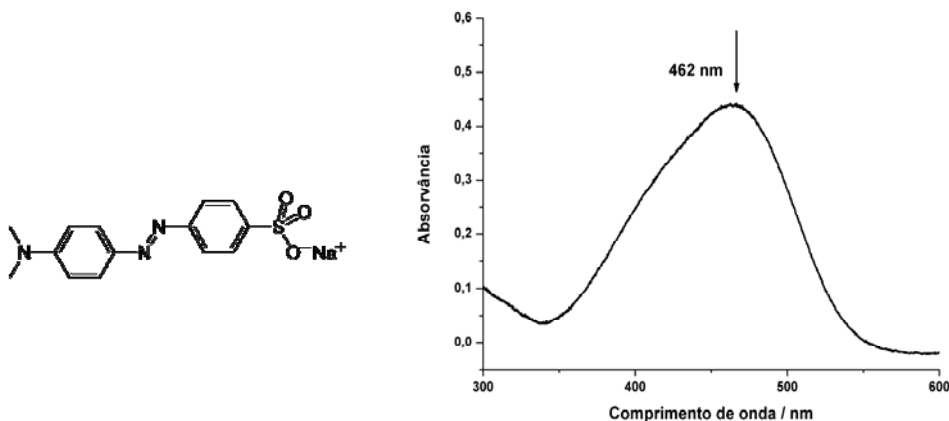
A técnica LbL permite, portanto, a obtenção de um controle rigoroso sobre a composição, as propriedades das multicamadas e, conseqüentemente, sobre sua funcionalidade. Essa complexa funcionalidade é dividida por Decher, em duas categorias: 1) a manipulação das interações de superfície e 2) a fabricação de dispositivos baseados em propriedades de superfície.<sup>87</sup>

## 1.7 CORANTES

### 1.7.1 Alaranjado de metila como substrato

O corante Alaranjado de metila com Colour Index (C.I.) 13025 é um composto azo, heterocíclico aromático, sólido alaranjado. A alaranjado de metila, Fig. 7 (a), é denominada segundo o CAS como ácido 4-sulfônico 4-dimetilaminoazobenzeno, com fórmula molecular  $C_{14}H_{14}NaO_3S$  e massa molar  $327,33 \text{ g mol}^{-1}$ . Apresenta coloração vermelha em pH abaixo de 3,1 e amarela em pH acima de 4,4 e absorção máxima em 462 nm como mostra o espectro eletrônico na Figura 7 (b).

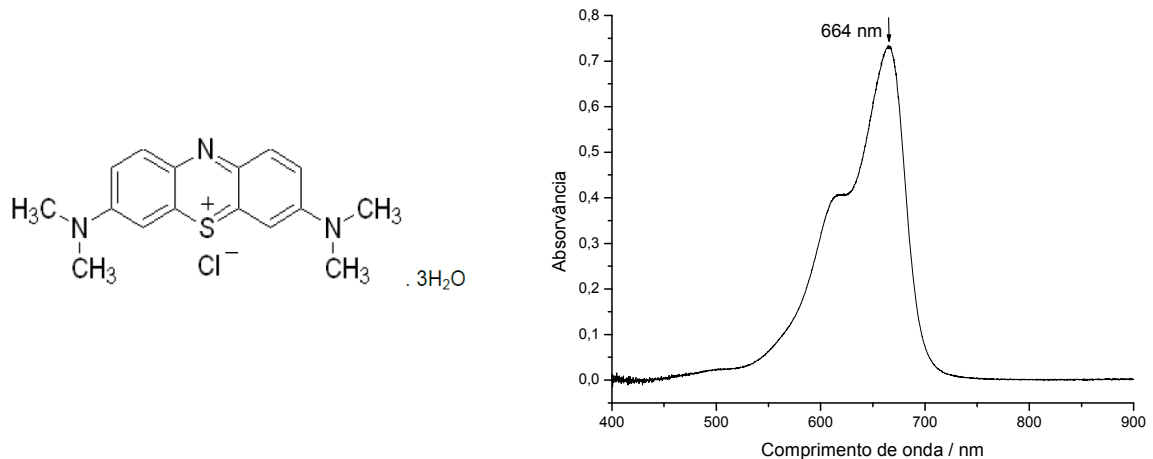
**Figura 7** - Estrutura química (a) e espectro eletrônico (b) do corante alaranjado de metila, 4-dimetilaminoazobenzeno-4'-sulfato de sódio.



### 1.7.2 Azul de metileno como substrato

O corante Azul de metileno com Colour Index (C.I.) 52015 é um composto heterocíclico aromático, sólido verde escuro. O azul de metileno é utilizado como corante bacteriológico e indicador. A estrutura do azul de metileno, Fig. 8 (a), é denominada segundo o CAS como 3,7-bis(dimetilamino) fenazatiônio cloreto trihidrato, com fórmula molecular  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  e massa molar  $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ . Apresenta coloração azul e absorção máxima em 664 nm como mostra o espectro eletrônico na Figura 8 (b).

**Figura 8** - Estrutura química (a) e espectro eletrônico (b) do corante azul de metileno, 3,7-bis(dimetilamino) fenazatiônio cloreto trihidrato.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 GERAL**

Sintetizar e caracterizar estruturas de óxido de ferro (hematita) e grafeno e investigar suas propriedades como fotoanodo, para aplicar na fotoeletrocatalise de contaminantes orgânicos.

### **2.2 ESPECÍFICO**

- Sintetizar estruturas de grafeno e hematita.
- Preparar filmes finos dos fotoeletrodos puros e conjugados com o grafeno.
- Caracterizar estes eletrodos eletroquimicamente.
- Caracterizar a estrutura e a morfologia da superfície dos materiais

sintetizados por:

- Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA).
- Difractometria de raios-X (DRX).
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
- Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX)
- Análise textural
- Espectroscopia UV-Vis de reflectância difusa
- Espectroscopia de infravermelho e Raman

- Estudar a eficiência eletroquímica dos fotoanodos obtidos através da descoloração de corantes.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os reagentes apresentam grau analítico e foram utilizados sem purificação prévia. A massa dos materiais medidas com balança analítica (Shimadzu AY220) e todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (Millipore Plus).

#### 3.1 SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

O óxido de grafite foi sintetizado de acordo com o método de Hummers.<sup>53</sup> Em um balão de fundo redondo foram adicionados grafite (Graflake, 90%,  $\leq 150 \mu\text{m}$  - Nacional de Grafite),  $\text{NaNO}_3$  (Vetec) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Vetec - 96%) sob forte agitação e baixa temperatura (banho de gelo) durante 15 minutos. Após esse tempo foi adicionado lentamente o  $\text{KMnO}_4$  (Merck) e deixados sob agitação vigorosa por 75 minutos. Após essa etapa foi adicionado lentamente água destilada. O sistema ficou sob agitação durante 10 minutos, e em seguida foram adicionados 280 mL de água destilada quente ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ). Por fim foram adicionados 10 mL de solução aquosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Vetec - 30%) e a mistura final foi deixada sob agitação durante 30 minutos. A mistura foi então filtrada e lavada com solução aquosa de  $\text{HCl}$  ( $10\% \text{ m.m}^{-1}$ ) e em seguida com água destilada por várias vezes. O sólido obtido então foi seco a  $60^\circ\text{C}$  por 24 horas. A dispersão de óxido de grafeno foi obtida a partir do óxido de grafite em água na proporção de 1 mg para cada mililitro utilizando banho de ultrassom durante 30 minutos. A dispersão formada então foi centrifugada a 3000 rpm durante 90 minutos. Obteve-se uma dispersão de cor marrom, característica para esse tipo de material.<sup>52</sup> Para síntese do rGO foi utilizado o método de redução por hidrazina. 200 mg de óxido de grafeno foi disperso em 200 mL de água deionizada, agitada por 30 minutos, e em seguida adicionado 2 mL de hidrazina. A mistura então foi aquecida até  $95^\circ\text{C}$  em banho maria por 45 minutos. Um precipitado preto foi formado

como produto desta reação. O produto foi filtrado e lavado com água deionizada (50 mL, 3 vezes) e metanol (20 mL, 3 vezes).<sup>54</sup>

### 3.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE FERRO (III) / $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

A rota da síntese do óxido de ferro (III) se baseia no processo chamado *Purpose Built Materials* (PBM) que basicamente consiste quando 95 mL de uma solução aquosa de água deionizada contendo solução de cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  e nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ )  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 1,5 (se necessário, correção realizada com HCl) foram misturados em um recipiente. Este foi colocado dentro da estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas. Depois do processo de crescimento das partículas, o material foi centrifugado por diversas vezes com  $\text{H}_2\text{O}$  para lavagem. Em seguida, um tratamento térmico adicional é realizado para a total transformação das fases para hematita a temperaturas de  $750$  e  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  em tempos pré-determinados em forno mufla.<sup>90</sup>

### 3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

As estruturas cristalográficas dos materiais foram determinadas em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , na técnica conhecida como  $\theta$ - $2\theta$ . A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 kV e 30 mA. O intervalo de varredura  $2\theta$  utilizado foi de 10 a  $80^\circ$  com passo angular de  $0,03^\circ$ . O tempo de contagem por ponto foi de 2,0 s.

Os estudos morfológicos foram realizados pelas imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips FEI Quanta 200). O mapa de distribuição e a composição da superfície foram determinados por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) utilizando-se o mesmo microscópio.

A decomposição térmica dos materiais precursores foi avaliada por termogravimetria (4000 PerkinElmer TGA) com velocidade de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  de 30 a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de oxigênio.

A energia de *band-gap* dos óxidos sintetizados foi determinada a partir dos espectros de absorção de 400 a 900 nm, empregando o espectrofotômetro UV/Vis Perkin Elmer (Lambda 25) acoplado a esfera de integração. O sulfato de bário foi empregado como material de referência nessas análises.

As frequências de vibrações dos materiais sintetizados foram registradas no espectrômetro FT-IR Burker modelo Vertex 70. As análises foram realizadas de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  em um dispositivo Platinum ATR.

Os modos vibracionais do material preparado foram obtidos pelos espectros de espalhamento Raman no espectrômetro DeltaNu. A excitação em 532 nm foi obtida através do laser de Nd/YAG. O software utilizado para a execução dos testes foi o NuSpec, utilizando 10 scans com tempo de integração de 20 s.

A análise textural dos materiais foi realizada utilizando-se o equipamento Quantachrome Nova version 1200e. As amostras de hematita foram pré-tratadas em vácuo a uma temperatura de  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3 horas e a amostra de rGO foi deixada sob vácuo por 24 horas a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### **3.4 DEPOSIÇÃO DO FILME DE $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ E MEDIDAS ELETROQUÍMICAS**

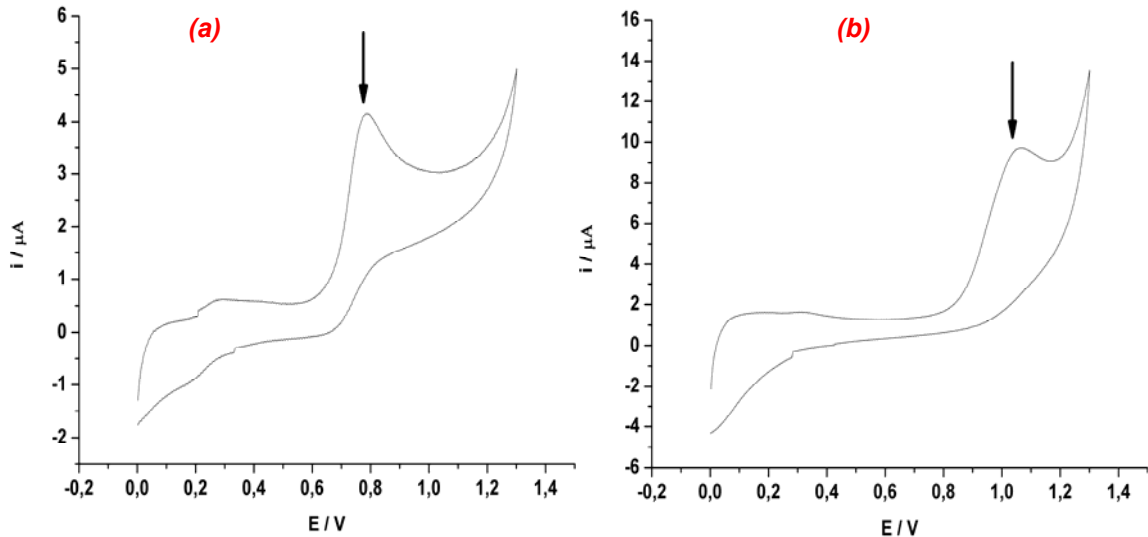
A deposição do filme de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  foi realizada pela técnica de Layer by Layer. Foi realizada sobre o substrato ITO (óxido de estanho dopado com índio), utilizando os polieletrólitos de interesse, PDDA, poli(cloreto de dialildimetilamônio, de carga positiva e PSS, poliestirenosulfonado, de carga negativa, com cargas opostas a dos materiais para a melhor deposição do material no substrato. Foram obtidos filmes de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com uma e quatro camadas. Em

seguida, foi realizada a deposição dos filmes de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  com uma e quatro bicamadas e alternando as suas terminações, ora com  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ora com rGO. Estes filmes foram caracterizados eletroquimicamente em um sistema com três eletrodos com solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , com eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de fio de Pt. As voltametrias cíclicas (CV) foram medidas no intervalo de potencial de  $0,0 \text{ V}$  até  $+1,3 \text{ V}$  com velocidade de varredura de  $5\text{mV.s}^{-1}$ . Todas as medidas eletroquímicas foram realizados em um potenciostato/galvanostato 128N da AUTOLAB.

### 3.5 FOTOELETROCATÁLISE

As degradações dos corantes foram realizadas no mesmo sistema das medidas eletroquímicas, utilizando métodos de cronoamperometrias com solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M} + 0,02 \text{ mM}$  do corante alaranjado de metila o potencial de oxidação aplicado foi de  $+ 0,8 \text{ V}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M} + 0,01 \text{ mM}$  do corante azul de metileno com potencial de oxidação de  $+ 1,1 \text{ V}$  por um tempo de 120 minutos. Foram escolhidos esses potenciais para a realização da fotoeletrocatalise devido aos referentes picos de oxidação nos voltamogramas cíclicos de cada corante, como é observado na Figura 9.

**Figura 9** - Voltamogramas cíclicos dos corantes (a) alaranjado de metila 0,02 mM e (b) azul de metileno 0,01 mM + eletrólito suporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> com velocidade de varredura de 5mV.s<sup>-1</sup>.



Alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados e espectro UV-Vis registrado (OceanOptics DT-Mini-2) imediatamente (MB = 664 nm e AM = 442 nm) para acompanhar o decaimento da banda de absorção dos corantes. As constantes de velocidade de descoloração,  $k_{obs}$ , foram determinadas graficamente a partir da inclinação da reta entre o logaritmo natural da absorvância de cada corante em função do tempo de irradiação sob condição de pseudo-primeira ordem,<sup>24</sup> segundo a equação (2).

$$\ln[A]_t = -k_{obs}t + \ln[A]_0 \quad (2)$$

Nesta equação,  $[A]_t$  representa a absorvância ou concentração do corante no tempo  $t$  e  $[A]_0$ , no tempo zero.

### 3.6 EXPERIMENTOS CONTROLE

Para fins de comparação, experimentos controle foram realizados. Para efeito de comparação dos resultados entre a fotoeletrocatalise e fotocatalise, foram feitas

duas medidas de fotocátalises com o semicondutor hematita. As irradiações das amostras de hematita calcinadas em 750 e 900 °C foram realizadas no interior de uma caixa de madeira com dimensões iguais a 70x70x70 cm, forrada internamente com papel alumínio. Foram utilizados 100 mL dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno e 2 g.L<sup>-1</sup> do semicondutor. A irradiação da suspensão foi realizada através de lâmpadas dicróicas com potencias iguais a 50 W durante 120 min. Alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados, centrifugadas e imediatamente analisadas por espectrofotometria UV-Vis registrado (OceanOptics DT-Mini-2), para acompanhar o decaimento da banda de absorção dos corantes.

Além disso, fotoeletrocátalises dos corantes com eletrodos com 4 camadas de rGO depositado sobre ITO e apenas com o eletrodo ITO sem nenhuma adição de material sobre o substrato. Os parâmetros experimentais utilizados foram os mesmos usados nas fotoeletrocátalises com os eletrodos de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O óxido de grafeno reduzido, bem como a hematita foram produzidos durante o desenvolvimento da dissertação de mestrado. Assim, os materiais antes de serem aplicados na confecção dos fotoeletrodos foram caracterizados, conferindo confiabilidade e informações importantes para interpretação dos resultados. Desta forma, os materiais foram caracterizados por análise térmica, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX), análise textural (B.E.T.), espectroscopia UV/Vis de reflectância difusa, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia Raman.

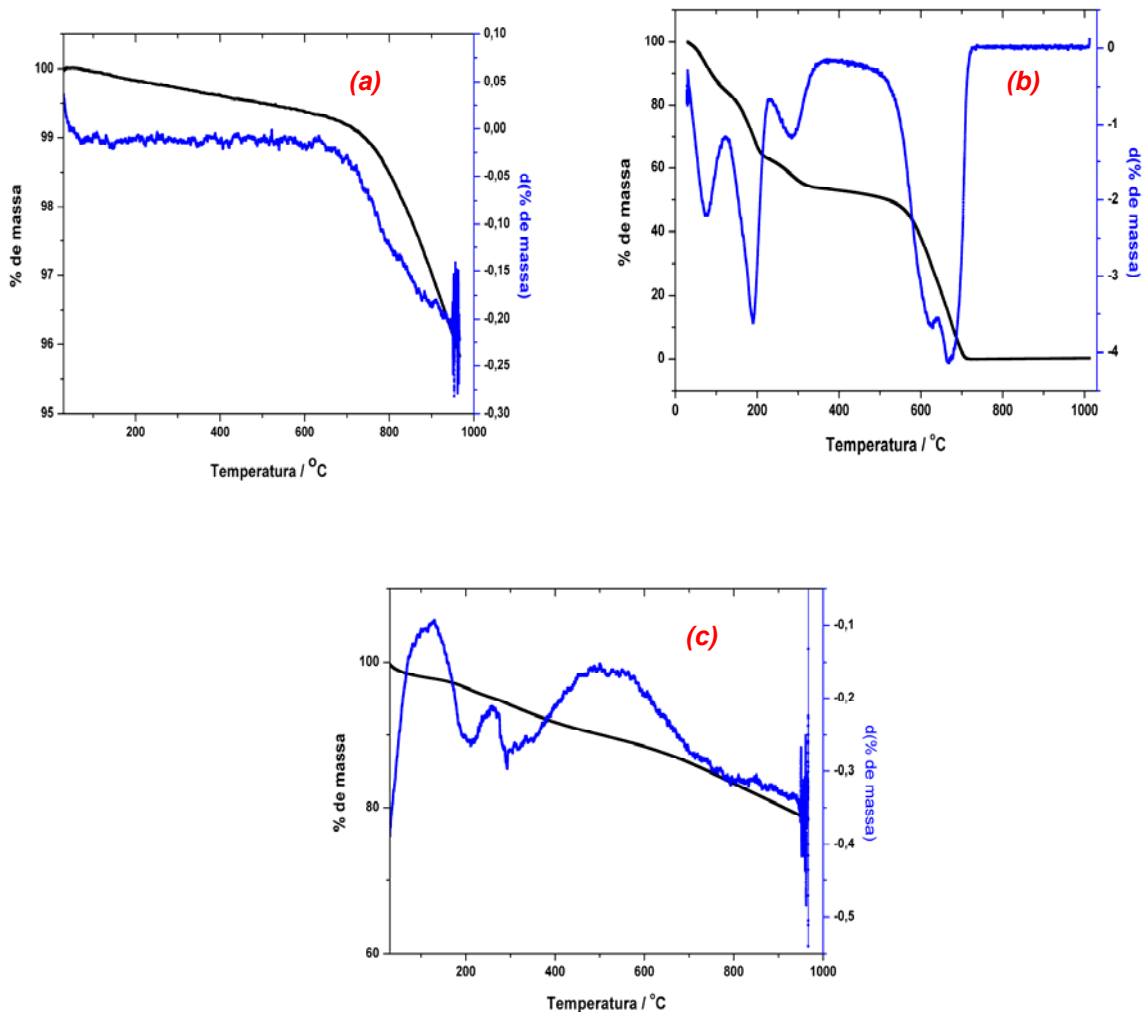
#### 4.1.1 ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTA)

##### 4.1.1.1 Grafite, GO e rGO

As curvas TG/DTA do grafite, GO e rGO são mostradas na Figura 10. Pode-se notar pela análise da Figura 10 (a) que a estrutura do grafite é termicamente estável, pois esta não apresenta nenhuma perda de massa significativa durante o aquecimento. Aproximadamente apenas 4 % de sua massa é perdida durante a faixa de aquecimento de 30 a 1000 °C. Na Figura 10 (b) estão graficadas as curvas TG/DTA da amostra de GO, onde é possível observar 5 eventos de perda de massa. Há uma grande perda de massa, cerca de 40 %, por volta dos primeiros 200 °C. Este estágio de perda de massa foi atribuído a eliminação de oxigênio, inseridos na estrutura pela oxidação do grafite, na forma de O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. De acordo com artigos apresentados na literatura, a grande reatividade do oxigênio presente na

superfície do material faz com que o carbono da superfície reaja com o oxigênio liberando CO e CO<sub>2</sub>.<sup>88</sup> A segunda grande perda de massa, por volta de 600 °C, é atribuída a decomposição total do carbono.<sup>90</sup> Para a amostra de rGO, Figura 10 (c), foi observado novamente perdas de massa na região da eliminação de oxigênio da estrutura, porém essas eliminações aconteceram em uma menor quantidade, devido a redução do material quimicamente através da hidrazina. O rGO também se mostrou um material mais estável termicamente em relação ao GO, pois no final da faixa de aquecimento houve uma perda de apenas 20 %, enquanto o GO se decompõe totalmente.

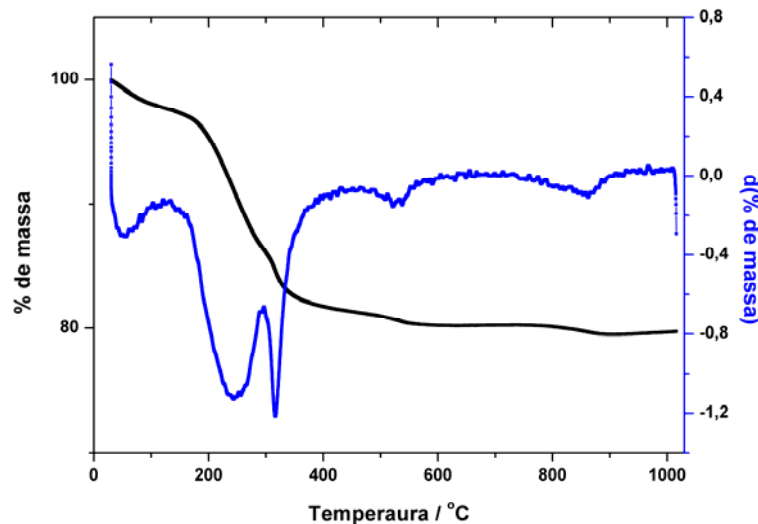
**Figura 10** - Curvas TGA (—)/DTA (—) das amostras de (a) grafite, (b) GO e (c) rGO e suas respectivas perdas de massa.



#### 4.1.1.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

A curva TGA/DTA do precursor da hematita, a akaganeíta, é mostrada na Figura 11. Os eventos observados e as percentagens de perdas de massa estão relacionadas a mudança de fase de  $\beta\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Por volta de 150 °C ocorre uma queda de aproximadamente 4% de massa, que está relacionada a perda de água de sua estrutura. Aumentando a temperatura observa-se uma significativa perda de massa relacionada a condensação das ligações dos grupos hidroxilas presentes na estrutura. Esta desidroxilação terminou por volta dos 420 °C, com uma perda significativa de massa, por volta de 14 %, formando assim o óxido de ferro. Ainda nota-se uma pequena perda de massa aproximadamente em 570 °C, cerca de 2 %, o que indica uma total eliminação do HCl presente na amostra, o que resulta na total transformação de fase para hematita.<sup>92</sup>

**Figura 11-** Curva TGA (—)/DTA (—) da amostra do precursor da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e suas respectivas perdas de massa.

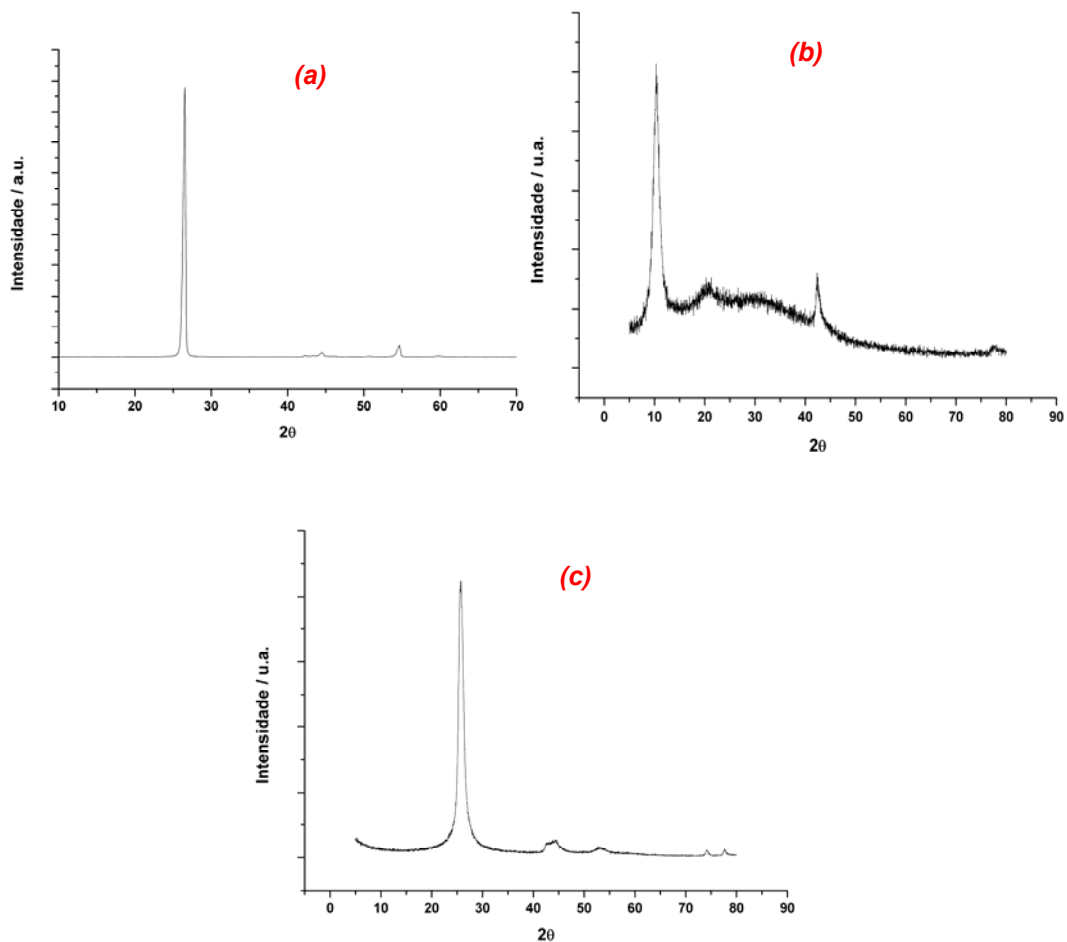


#### 4.1.2 Difração de raios-X (DRX)

##### 4.1.2.1 Grafite, GO e rGO

O grafite natural, o GO e o rGO foram analisados por DRX, como pode-se observar na Figura 12. Nota-se um pico nítido e intenso no grafite, Figura 12 (a), em torno de  $26^\circ$  referente ao seu plano cristalino (0 0 2), o que indica uma estrutura muito bem organizada.

**Figura 12** - DRX das amostras de (a) grafite, (b) GO e (c) rGO.



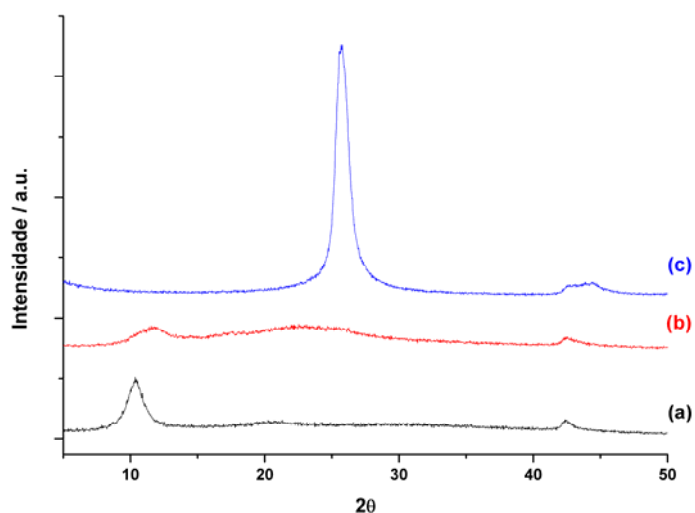
Analisando o difratograma do GO, Figura 12 (b), pode-se notar que quase todo o grafite foi oxidado, pois o pico referente ao plano cristalino do grafite tornou-se muito pouco intenso e houve o surgimento do pico referente a estrutura do GO

por volta em  $11^\circ$ , o que indica claramente um dano cristalino na estrutura regular do grafite durante a oxidação.

Após a redução química por meio da hidrazina, o GO foi reduzido a rGO restaurado para uma estrutura cristalina ordenada. Isto é evidenciado pelo desaparecimento do pico de  $11^\circ$  e pelo ressurgimento em baixa intensidade do pico em  $26^\circ$  referente ao plano (002) em comparação ao do grafite, indicando que a estrutura do GO foi reduzida a rGO, Figura 12 (c).

A fim de observar quais estruturas foram formadas na decomposição térmica do GO, foram realizadas medidas de DRX nas temperaturas em que houve perda de massa, observadas a partir do TG/DTA. As amostras de GO foram calcinadas até 200 e 600 °C em forno mufla e em seguida realizadas as medidas de DRX para as respectivas amostras, como é mostrada na Figura 13.

**Figura 13** - DRX das amostras de (a) GO, (b) GO 200 °C e (c) GO 600 °C.



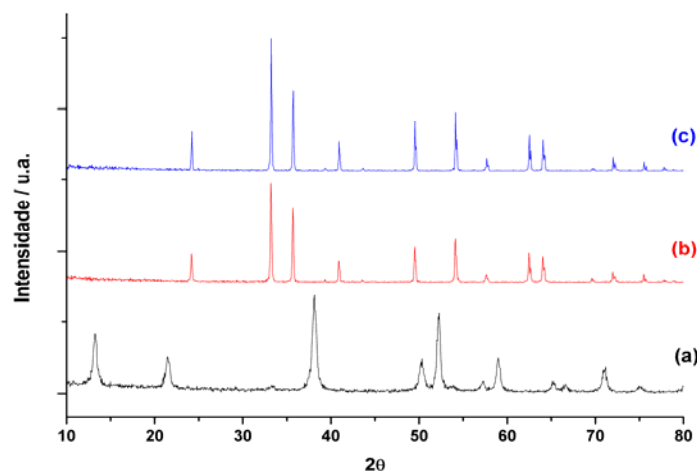
Com o aquecimento do GO até 200 °C, parte dos grupos funcionalizados com oxigênio são eliminados, como observado anteriormente pela técnica TG/DTA. O difratograma deste material confirma esta informação, pois há uma diminuição da

intensidade do pico referente a estrutura do GO, existindo assim a eliminação de parte do oxigênio presente na estrutura, Figura 13 (b). O material GO aquecido a 600 °C, Figura 13 (c), apresentou uma estrutura diferente do GO. O difratograma revela o deslocamento do pico de 11 ° para aproximadamente 26 ° (2 $\theta$ ). Nesta temperatura foi eliminado grande parte do oxigênio da amostra e surge uma estrutura mais organizada, referente ao rGO. Isto indica que há uma redução térmica do GO para rGO nesta temperatura, podendo assim ser uma alternativa para a redução do material como alternativa a redução por via química.

#### 4.1.2.2 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Os difratogramas de raios-X para a síntese da estrutura cristalina  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 14, demonstram a influência da temperatura de calcinação do precursor entre 750 e 900 °C.

**Figura 14** - DRX amostras do precursor (a) FeOOH e da fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após a calcinação nas (b) 750 °C e (c) 900 °C respectivas temperaturas.



Na Figura 14 (a) pode-se observar os picos do precursor da hematita, a akaganeíta ( $\beta$ -FeOOH). Os picos em 2 $\theta$  = 13,2, 21,6, 38,2, 50,2, 52,2, 59,0, 65,2, e 71,0° são associados aos planos cristalográficos (101), (002), (440), (213), (411),

(512) e (020) da fase akaganeíta, com grupo espacial I 4/m. Para os difratogramas após a calcinação nas temperaturas, 750 e 900 °C, Figura 14 (b) e (c) respectivamente, as características foram praticamente as mesmas, picos definidos intensos. A maior intensidade dos picos foram observadas para a amostra calcinada em 900 °C, o que representa uma maior cristalinidade do material nesta temperatura. Os picos em  $2\theta = 24,5, 33,2, 35,6, 40,9, 49,4, 54,2, 57,6, 62,5, 64,1$  e  $72,2^\circ$  são associados aos planos cristalográficos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300) e (101) da fase hematita, com grupo espacial R – 3 c (167).

Para o cálculo do tamanho aproximado do cristalito foi utilizado a equação de Scherrer, equação 3, onde D é o tamanho esperado do cristalito, 0,9 é uma constante assumindo a forma esférica das partículas,  $\lambda$  indica a radiação utilizada,  $\beta$  é a diferença da altura média do pico de maior intensidade em radianos e  $\theta$  é o ângulo de bragg do pico de maior intensidade. Os picos utilizados foram de  $38,2^\circ$  para a amostra de FeOOH referente ao plano cristalino (440) e para as amostras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foi utilizado o pico em  $33,2^\circ$  referente ao plano cristalino (104) os quais apresentaram as maiores intensidades nos respectivos difratogramas.

$$D = 0,9.\lambda/\beta.\cos\theta \quad (3)$$

O valor estimado destes tamanhos foi de 183,81 nm para o FeOOH, 54,15 nm para o material calcinado a 750 °C e 64,98 nm para o tratado a 900 °C. Observou-se uma queda no tamanho estimado do cristalito com a mudança de fase  $\beta\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Para as amostras de hematita calcinadas em diferentes temperatura, observa-se um aumento do tamanho do cristalito com o aumento da temperatura de calcinação. Isto indica uma maior aglomeração das partículas do material.

Para um melhor entendimento e compreensão das estruturas observadas foi realizado o refinamento de Rietveld das estruturas cristalinas, das amostras de  $\beta\text{-FeOOH}$ .

FeOOH e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para efeitos de comparação foi utilizado o arquivo PDF 00-034-1266 para o  $\beta$ -FeOOH e o arquivo PDF 01-089-0599 para as estruturas da  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por este tratamento matemático foi possível observar que toda estrutura cristalina presente nas amostras se referia a um total de 100 % da fase akaganeíta para o precursor e 100 % da fase hematita para os materiais calcinados, não havendo a presença de nenhuma outra fase cristalina no material, sugerindo assim um controle efetivo da nucleação e crescimento de partículas. Ainda, pode-se notar que com o aumento da temperatura de calcinação da hematita há um pequeno aumento do volume, como mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1** - Parâmetros de rede calculados através da análise de DRX para as amostras sintetizadas  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e seu precursor.

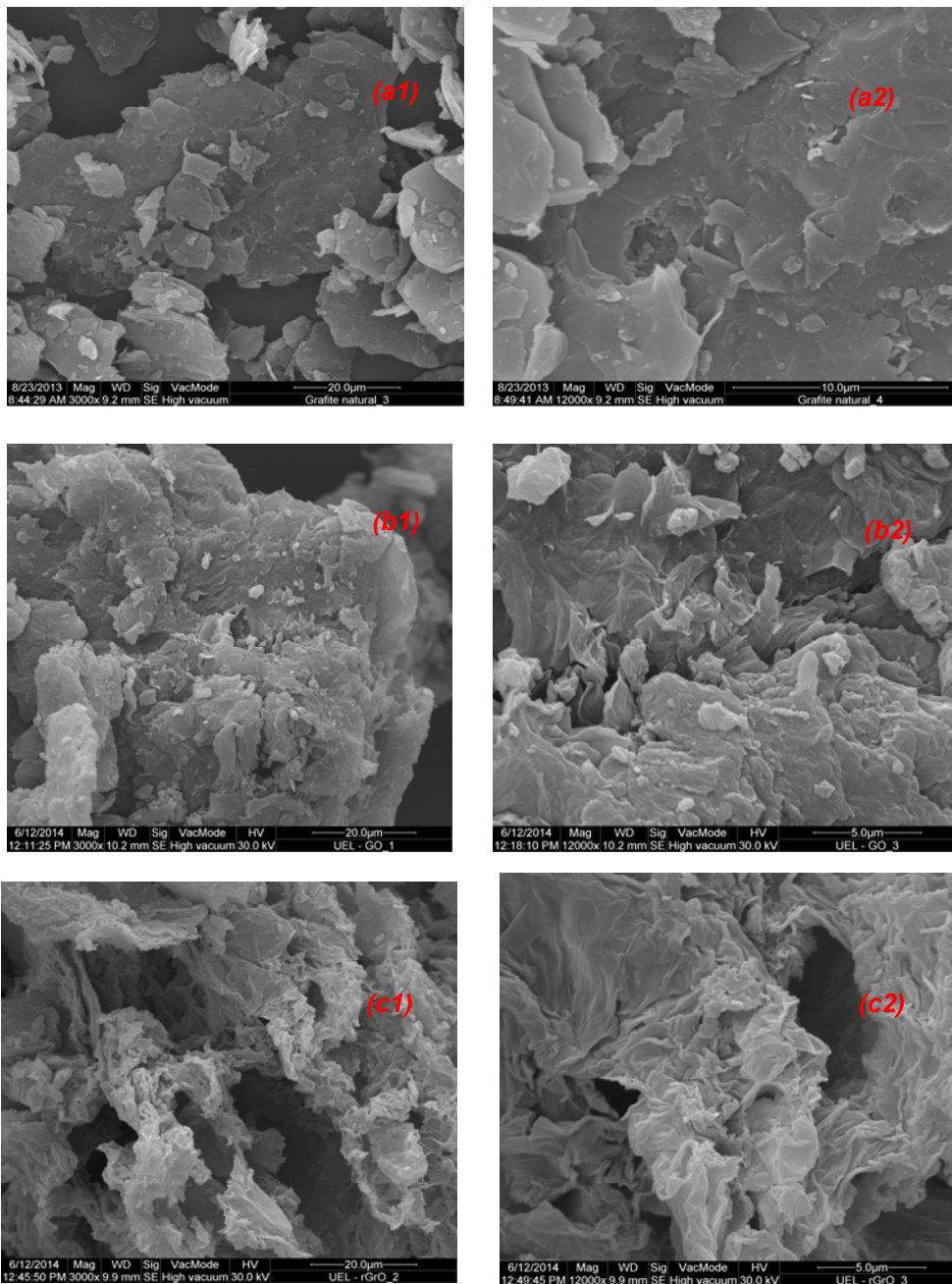
Temperatura de calcinação	Composto encontrado	Volume / Å <sup>3</sup>	$\chi^2$	R <sub>p</sub> / %	Parâmetros de rede / Å	
					a	c
-----	$\beta$ -FeOOH	335,337	2,721	32,548	10,5230	3,0281
750 °C	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	301,622	1,255	26,577	5,0336	13,7460
900 °C	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	301,691	1,120	23,121	5,0342	13,7460

#### 4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

##### 4.1.3.1 Grafite, GO e rGO

As imagens obtidas por MEV do grafite, GO e rGO em aumentos de 3000 e 12000 vezes são mostradas na Figura 15.

**Figura 15** - Imagens de MEV (a) grafite, (b) GO e (c) rGO, com aumento de (1) 3000 e (2) 12000x.

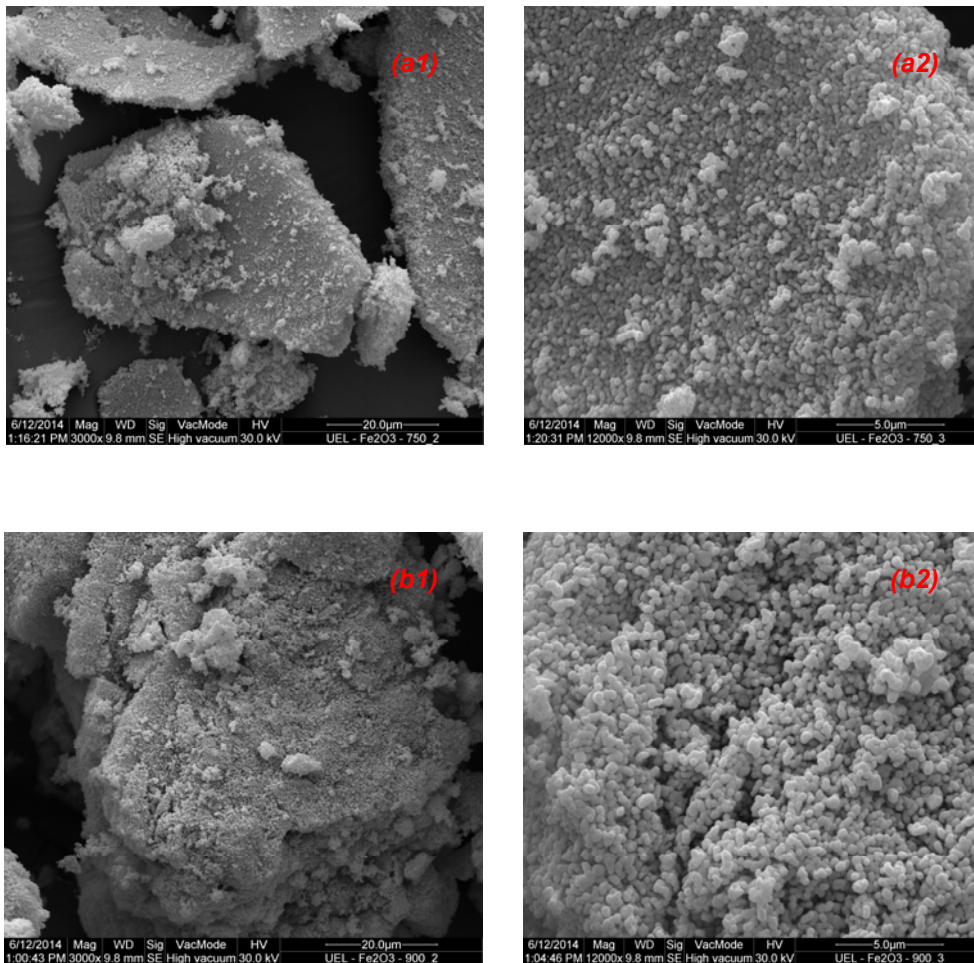


Observa-se que em relação a superfície do grafite natural a superfície do GO apresenta um aspecto enrugado. Isto pode ser explicado que pelo fato da oxidação do grafite houve a inserção de grupos funcionais de oxigênio, alterando a hibridização dos carbonos. Esta mudança causa uma mudança na morfologia do material, responsável pelo surgimento dos dobramentos e de uma superfície mais rugosa. Mesmo com a redução química do GO pela hidrazina, não foi possível notar a restauração do aspecto gráfico do grafeno, mantendo assim o aspecto de superfície rugosa, confirmando assim os dados obtidos pelo DRX.

#### **4.1.3.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

As imagens da superfície do pó das amostras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foram obtidas por MEV e estão mostradas na Figura 16, com aumentos de 3000 e 12000 vezes. Pode-se observar a formação de partículas com formas esféricas em ambas as temperaturas de calcinação, podendo notar uma diferença significativa no tamanho de suas partículas, com o material calcinado em 750 °C apresentando menores formas que a hematita calcinada em 900 °C. As formas ou aglomeração de partículas são bastante semelhantes, mostrando independência da temperatura de calcinação.

**Figura 16** - Imagens MEV das partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  calcinadas em (a) 750 e (b) 900 °C, com aumento de (1) 3000 e (2) 12000x.



#### 4.1.4 Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX)

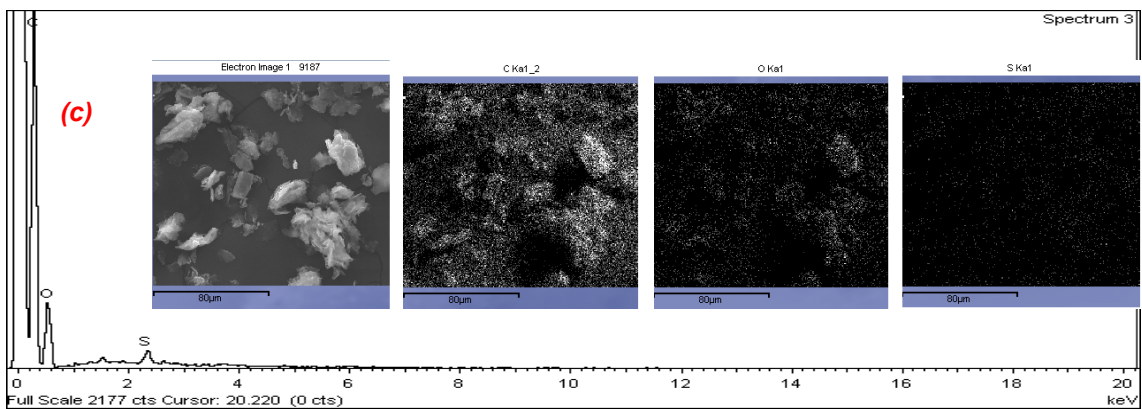
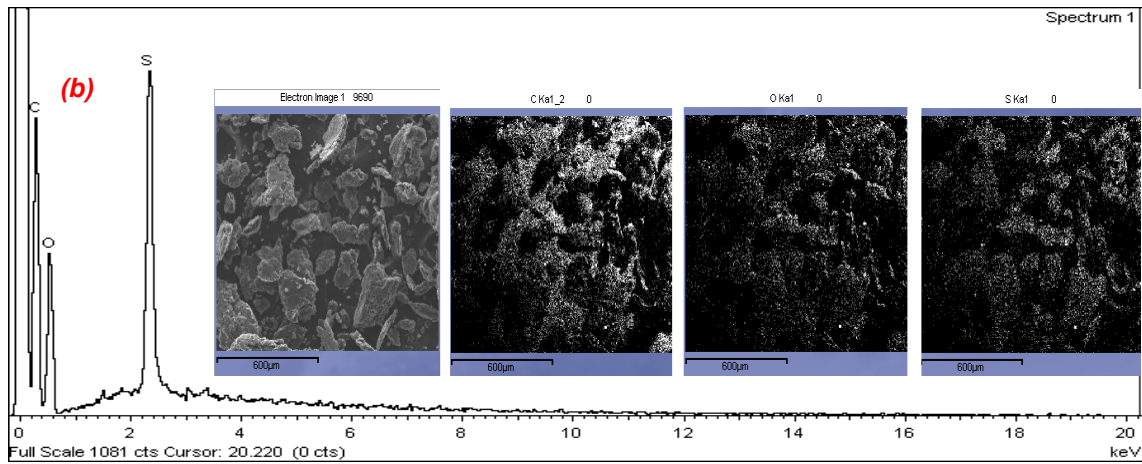
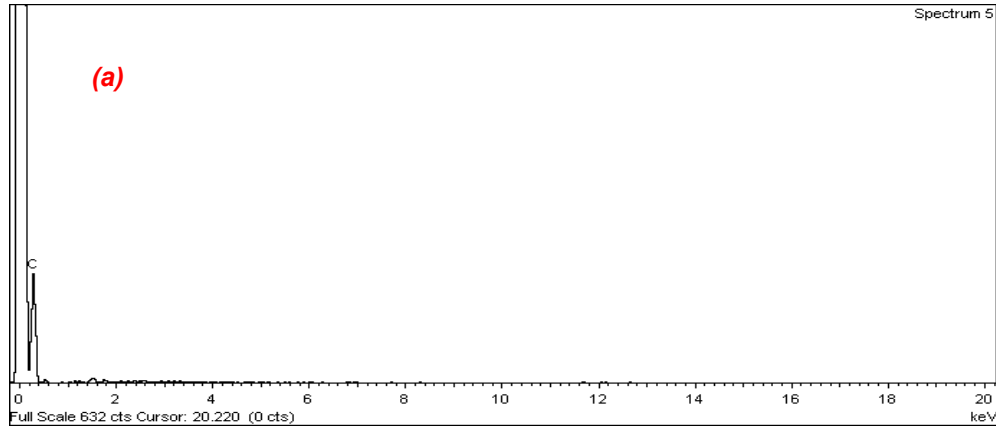
##### 4.1.4.1 Grafite, GO e rGO

Espectros EDX foram registradas para indicar os elementos químicos presentes e sua distribuição na amostra. Os espectros e mapeamento das amostras de grafite, GO e rGO podem ser observados na Figura 17. É possível observar no espectro EDX da amostra de grafite a exclusiva presença de carbono na amostra, Figura 17 (a).

Para o material GO, Figura 17 (b), pode-se observar a inserção do oxigênio na estrutura devido ao surgimento do pico do elemento no espectro de EDX. Ainda é observada a presença de um pico do elemento enxofre no espectro. Este é resultante da forte oxidação sofrida pelo grafite na síntese do GO. Através do mapeamento desses elementos notou-se uma distribuição uniforme dos elementos por toda a estrutura do material.

A Figura 17 (c) mostra o espectro de EDX do rGO. Após a redução química do GO e formação do rGO, eliminando assim parte do oxigênio presente em sua estrutura. Pode-se notar esse fenômeno através da diminuição da intensidade do pico do oxigênio no espectro do material. Além disso, a quantidade de impurezas nesse material é diminuída significativamente. A distribuição destes elementos no rGO também se dá de uma forma uniforme.

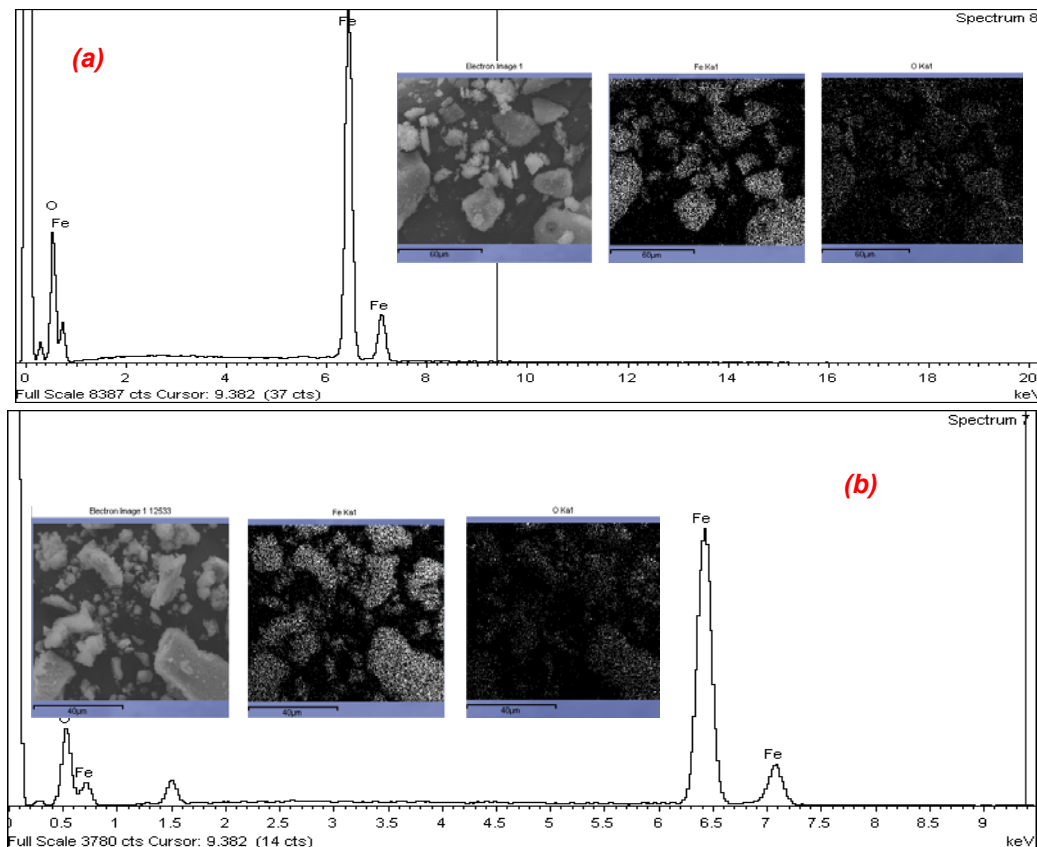
**Figura 17** - Espectros dos elementos presentes nas amostras de (a) grafite, (b) GO e (c) rGO as respectivas imagens de MEV e os mapas elementares dos elementos nas amostras.



#### 4.1.4.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Os espectros e imagens de mapeamento de EDX dos óxidos de ferro calcinados em 750 e 900 °C são mostrados na Figura 18. Em ambas as temperaturas de calcinação os espectros de EDX foram semelhantes, com os picos referentes às transições eletrônicas do ferro e do oxigênio somente, sem a presença de nenhum outro material ou impureza. O mapeamento dos elementos presentes nos materiais mostra que o ferro e o oxigênio são distribuídos de forma uniforme por todo o óxido, independente da temperatura de calcinação.

**Figura 18** - Espectros dos elementos presentes nas amostras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  calcinadas em (a) 750 e (b) 900 °C as respectivas imagens de MEV e os mapas elementares dos elementos nas amostras.

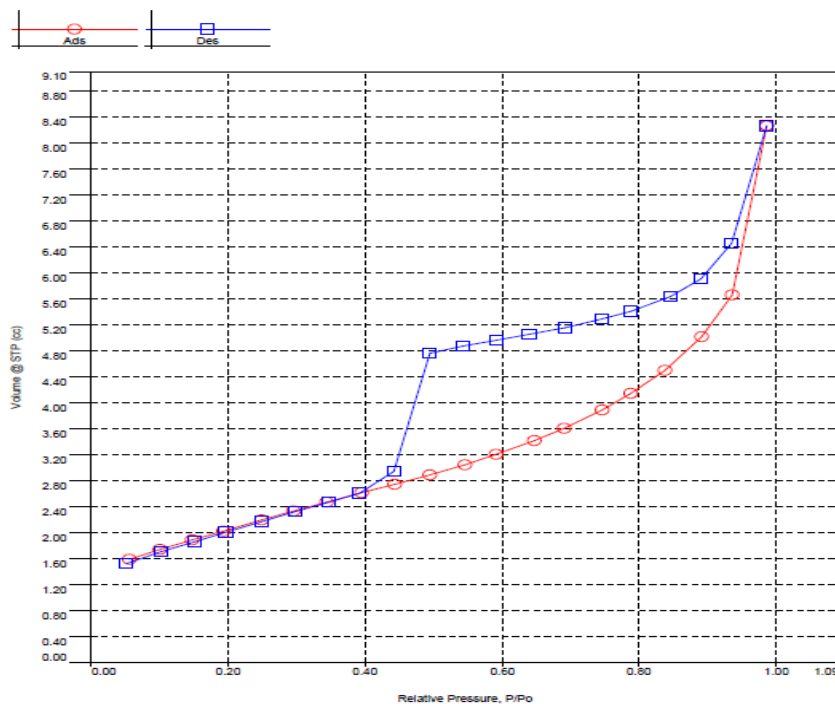


#### 4.1.5 Análise textural (B.E.T.)

##### 4.1.5.1 rGO

A medida da área superficial do rGO via adsorção e dessorção de gás nitrogênio resultou em um valor de área superficial igual a 219 m<sup>2</sup>/g. A Figura 19 mostra a isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> no material.

**Figura 19** - Isotherma linear de adsorção dessorção do gás N<sub>2</sub> na superfície do material rGO.



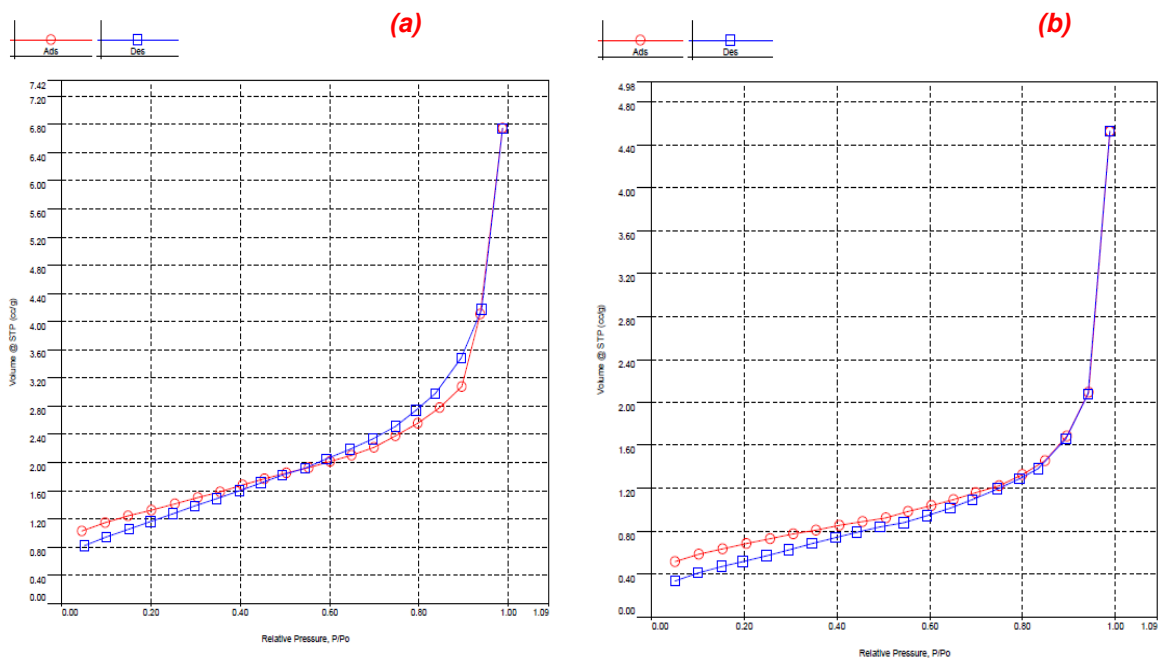
Esse valor para área superficial é considerado alto, o que indica uma esfoliação parcial do GO antes da sua redução. No entanto, esse valor é pequeno em relação a área superficial teórica de uma única folha de grafeno completamente esfoliada e isolada, 2620 m<sup>2</sup>/g,<sup>93</sup> potencialmente devido a aglomeração das folhas de rGO durante a sua redução. Foi possível calcular que houve a aglomeração de um total de aproximadamente 12 folhas de rGO. Devido a esta alta área superficial encontrada no material, o rGO vêm sendo utilizado como substrato de

semicondutores ou outros tipos de materiais, a fim de uma melhora na atividade destes materiais.

#### 4.1.5.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

As áreas superficiais dos óxidos de ferro calcinados em diferentes temperaturas foram investigadas através dos valores de BET para a adsorção e dessorção de gás nitrogênio na superfície dos materiais, como mostra na Figura 20.

**Figura 20** - Isoterma linear de adsorção dessorção do gás  $\text{N}_2$  na superfície da hematita nas diferentes temperaturas de calcinação (a) 750 e (b) 900 °C.



O  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  calcinado a 750 °C apresentou uma área superficial de aproximadamente  $5\text{m}^2/\text{g}$ . A área superficial do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  calcinado a 900 °C foi  $2,3\text{m}^2/\text{g}$ . Este resultado está de acordo com análises discutidas previamente, pois o material calcinado em 900 °C apresentou uma maior cristalização, indicando assim uma menor área superficial em relação ao material calcinado em temperaturas inferiores. Além disso, pode-se notar partículas menores através das imagens de MEV para o material calcinado em 750 °C, de acordo assim com os dados de área

superficial. As amostras sintetizadas são classificadas como mesoporosas por apresentarem o diâmetro dos poros um valor entre 2 e 50 nm, ambas apresentaram valores de aproximadamente 3 nm.

#### 4.1.6 *Espectroscopia UV/Vis de reflectância difusa*

##### 4.1.6.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

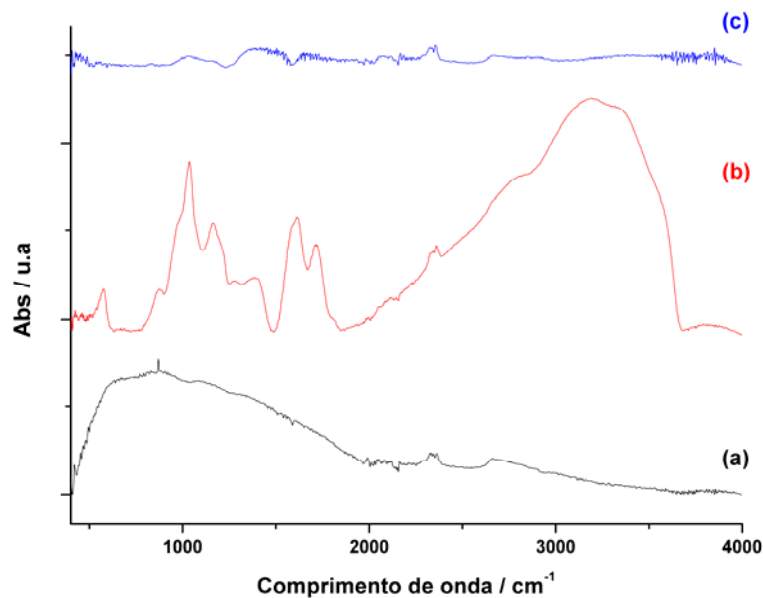
Os espectros UV/Vis com as medidas de % de reflectância para cada óxido foi registrado para que fosse possível realizar os cálculos dos valores de suas respectivas energias de *band gap* ( $E_g$ ). Para os cálculos realizados pelos espectros, foi utilizado o modelo proposto por Kubelka-Munk<sup>71</sup> e Tauc<sup>72</sup> e foi observado que não há uma diferença significativa entre os valores de  $E_g$  em relação a temperatura de calcinação dos óxidos. Ambos absorvem energia na região da luz visível, como esperado, em comprimentos de onda por volta de 520 nm. Com isso, as respectivas  $E_g$  dos óxidos são 2,27 e 2,25 eV calcinados em 750 e 900 °C.

#### 4.1.7 *Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)*

##### 4.1.7.1 *Grafite, GO e rGO*

Os espectros de FT-IR das amostras de grafite, GO e rGO são mostrados na Figura 21. Com esses espectros pode-se observar a funcionalização/oxidação do grafite com a adição de grupos oxigênio em sua estrutura e a respectiva formação do GO Figura 21 (b). Em seguida, a mudança desse espectro com a redução química do GO para rGO, podendo observar este fenômeno através da diminuição da intensidade das bandas referentes as ligações C-O ou o desaparecimento das mesmas, Figura 21 (c).

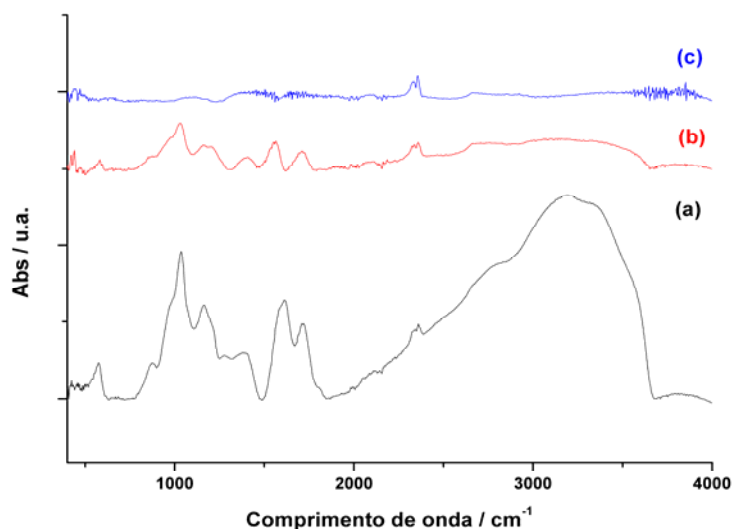
**Figura 21** - Espectros FT-IR das amostras (a) grafite, (b) GO e (c) rGO de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  em absorvância.



Na Figura 21 (b), observa-se o espectro do GO. O As bandas em 1620  $\text{cm}^{-1}$  e 3240  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a vibração O-H, o que indica a existência de moléculas de águas adsorvidas e grupos estruturais O-H.<sup>94</sup> A banda em 1721  $\text{cm}^{-1}$  foi caracterizada como estiramento C=O, situado nos grupos COOH encontrados nas bordas e defeitos das folhas do GO. Também podem ser atribuídos a cetonas ou quinonas que se formam com o passar do tempo da oxidação. A banda em 1388, 1197 e 1055  $\text{cm}^{-1}$  foram caracterizados por  $\delta\text{C-OH}$ , epóxi  $\nu\text{C-O-C}$  e grupos alcóxi  $\nu\text{C-O}$ , respectivamente.<sup>95</sup> A banda localizada em 1400  $\text{cm}^{-1}$  é referente a deformação da vibração da ligação OH dos ácidos carboxílicos. A Figura 21 (c) representa o espectro da estrutura após a redução química via hidrazina obtendo o rGO. Após essa redução, os picos dos grupos funcionais referente ao oxigênio foram gradualmente reduzidos e o pico em 1721 e 1055  $\text{cm}^{-1}$  atribuídos a ácidos carboxílicos e grupos alcóxi, respectivamente, desaparecem quase que por inteiramente. Isso indica que houve a remoção dos grupos funcionais oxigenados por meio da redução química.<sup>96</sup>

Comparando os resultados obtidos com aqueles de TG/DTA, Figura 10, TG/DTA, foi estudada os intermediários formados através da decomposição térmica do GO. Diferenças nos planos vibracionais das amostras de GO, GO 200 °C e GO 600 °C são apresentadas na Figura 22. Logo pode-se notar o GO com as respectivas bandas citadas anteriormente e o GO 200 °C apresentando as mesmas bandas de seu precursor, porém com uma menor intensidade. Foi atribuída ao atingir esta temperatura no TG/DTA à eliminação de parte dos grupos oxigenados presentes na amostra e foi possível confirmar isso com o espectro FT-IR, como mostra a Figura 22 (b). Com o aumento da temperatura a 600 °C, como mostra a Figura 22 (c), foi possível obter o rGO através de uma redução térmica, como anteriormente descrito pela análise de DRX, Figura 13. Com isso confirma-se novamente que é possível obter a estrutura do rGO tanto pela redução por via química, quanto pela via física.

**Figura 22** - Espectros FT-IR das amostras (a) GO, (b) GO 200 °C e (c) GO 600°C.



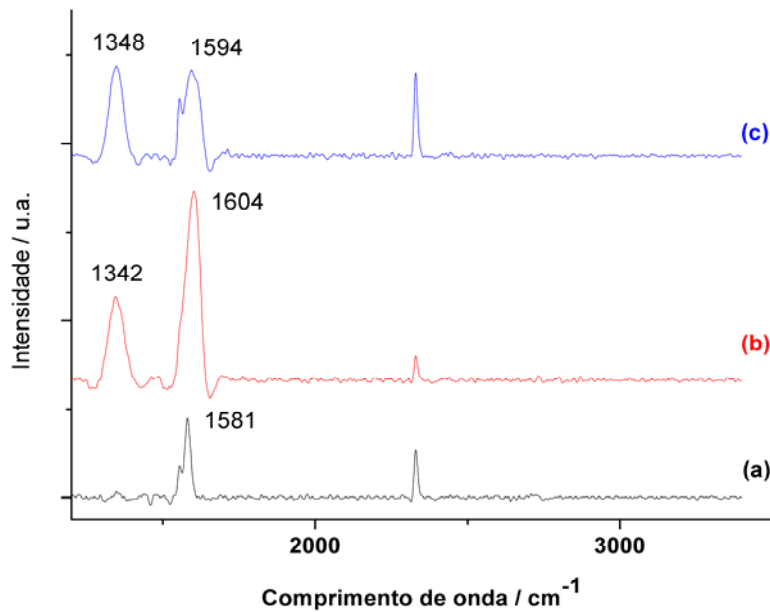
#### 4.1.8 Espectroscopia Raman

##### 4.1.8.1 Grafite, GO e rGO

Através da análise dos espectros de espalhamento Raman, Figura 23, verificou-se a diferença dos planos vibracionais entre o grafite, GO e rGO. Na Figura 23 (a), observou-se o espectro Raman para o grafite. Encontra-se um pico característico, em  $1581\text{ cm}^{-1}$ , referente à dispersão de primeira ordem do modo  $E_{2g}$ , chamado de banda G.<sup>97</sup>

No espectro Raman do GO, Figura 23 (b), a banda G é ampliada e transferida para  $1604\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, uma nova banda em  $1342\text{ cm}^{-1}$  surge chamada de banda D, indicando a redução do tamanho dos planos  $sp^2$  dominantes. Isso ocorre devido à extensão de oxidação que o grafite sofre até chegar ao GO.<sup>98</sup> A Figura 23 (c) mostra o espectro Raman da amostra de rGO. O espectro de rGO também apresenta as duas bandas presentes no espectro do GO, a banda G e D. Porém estas bandas sofreram mudanças: (I) há um deslocamento na posição das bandas,  $1594$  e  $1348\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente e (II) aumento na relação intensidade dos picos D/G comparada ao GO. Esta mudança sugere aumento no tamanho médio dos domínios  $sp^2$  após redução do GO e também pode ser explicada por novos domínios de grafite ser criados,<sup>99</sup> confirmando os dados do DRX, Figura 12.

**Figura 23** - Espectros Raman das amostras (a) grafite, (b) GO e (c) rGO.

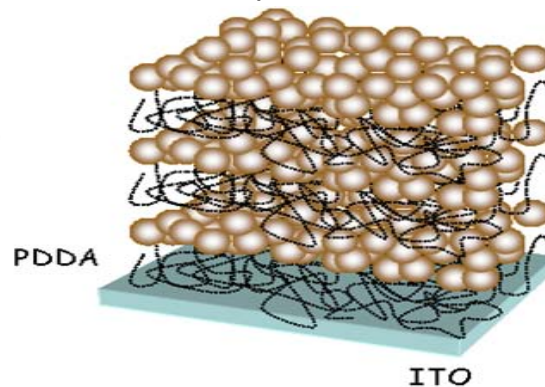


## 4.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES E A CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

### 4.2.1 Deposição por Layer by Layer (LbL)

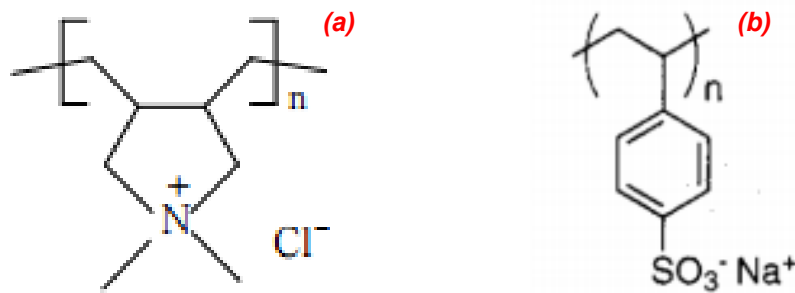
A deposição dos filmes ocorreu por meio da técnica de LbL sob uma placa de vidro recoberta por ITO, óxido de estanho dopado com índio. Esta técnica se baseia na sobreposição de camadas do material a ser depositado sobre o substrato, Figura 24.

**Figura 24** - Esquema da deposição do filme de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , por meio da técnica LbL, utilizando PDDA como polieletrólito.



A formação de camadas na deposição dos eletrodos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se deu através da interação eletrostática entre a superfície do óxido, de carga negativa, e do polieletrólito de carga oposta, no caso o PDDA, poli(cloreto de dialilmetilamônio), Figura 25 (a). Foram sintetizados filmes de 1 e 4 camadas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  para cada temperatura de calcinação, 750 e 900 °C. Para o eletrodo de rGO, foi realizada a deposição com o uso do polieletrólito de carga negativa, o PSS, poli estireno sulfonado, Figura 25 (b), pois a superfície do rGO é carregada positivamente.

**Figura 25** - Estruturas dos polieletrólitos utilizados para a deposição dos materiais sobre o substrato (a) PDDA e (b) PSS.

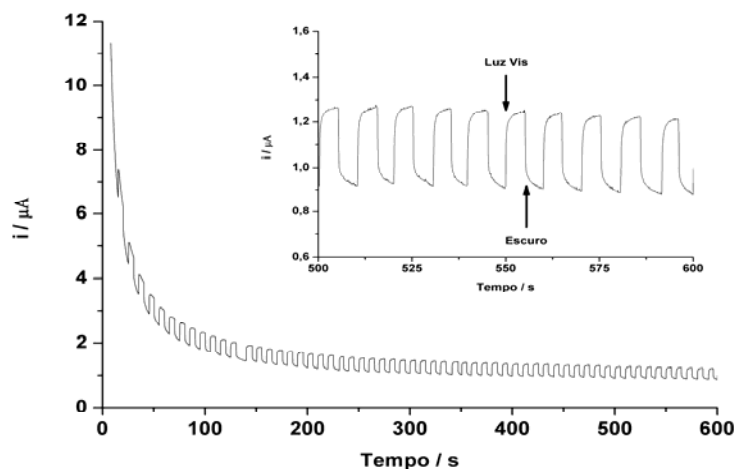


Para os eletrodos envolvendo a deposição da bicamada rGO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  não foi necessária a utilização do polieletrólito entre as camadas para que houvesse a interação entre elas, pelo fato de que os materiais apresentam cargas opostas, existindo assim uma atração eletrostática natural entre eles. Foram depositados filmes com diferentes terminações, ora com rGO para fora, ora  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 4.2.2 Caracterização eletroquímica

Diversas técnicas foram empregadas nos eletrodos sintetizados para o melhor entendimento do perfil eletroquímico de cada filme. O perfil fotoeletroquímico destes eletrodos mostra um aumento na fotocorrente com o aumento do potencial, durante a varredura anódica, característico de um semicondutor do tipo n. Além disso, todos os eletrodos sintetizados apresentaram uma densidade de corrente maior sob radiação visível comparado com o processo eletroquímico no escuro. Com a adição da bicamada com a junção  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  todas as fotocorrentes aumentaram em relação aos filmes de hematita puro, como esperado, devido as propriedades condutoras do grafeno. O eletrodo que apresentou os melhores resultados em termos de fotocorrente foi o filme sintetizado com 4 bicamadas  $\text{rGO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  900 °C com terminação de hematita, devido aos propriedades condutoras de rGO presente nesse eletrodo. Os dados são apresentados na Tabela 2.

**Figura 26** - Cronoamperometria Chopper do filme  $\text{rGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  750 °C com eletrólito suporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> por 10 minutos. Insert mostra a ampliação da região de maior estabilização do sistema para verificar a variação de corrente no sistema com e sem luz.



Foram também realizados os cálculos de cada área eletroativa dos eletrodos pela voltametria cíclica em presença de hexacianoferrato(III) de potássio ( $K_3[FeCN]_6$ )  $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  com variação da velocidade de varredura do potencial de 5 a  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ , como pode-se observar na Figura 27. A equação 4 apresenta a equação de Randles-Sevcik utilizada.

$$I_p = 2,69 \times 10^{-5} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot n^{3/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \quad (4)$$

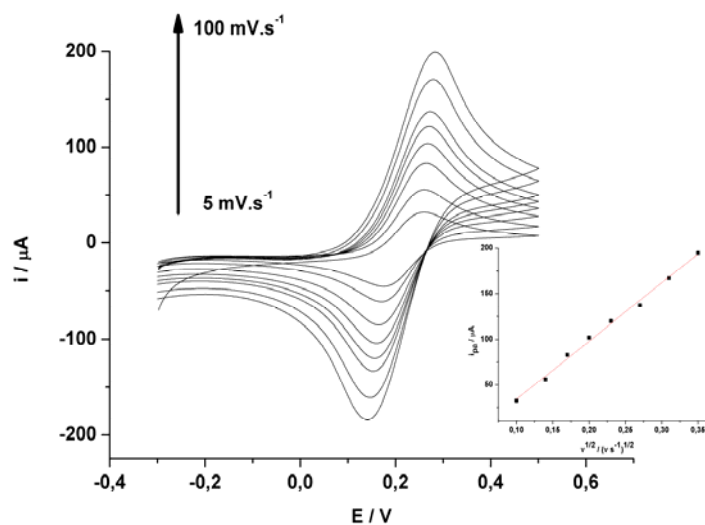
Sendo  $I_p$  a corrente de pico (A), A a área eletroativa ( $\text{cm}^2$ ), D o coeficiente de difusão do ânion hexacianoferrato (III) em solução ( $6,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), n o número de elétrons envolvidos na reação redox, C a concentração do hexacianoferrato (III) de potássio ( $K_3[FeCN]_6$ ), em  $\text{mol.cm}^{-3}$  e v a velocidade de varredura. Substituindo estes valores na equação 4 foi possível calcular a área eletroativa de cada eletrodo, como mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2** - Densidade de corrente (j) obtida nos eletrodos sintetizados de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  no potencial de +1,1 V sob radiação visível e no escuro e suas respectivas áreas eletroativas (A).

Eletródo / (camadas – filmes)	$j/(\mu\text{A.cm}^{-2})$ (escuro) <sup>a</sup>	$j/(\mu\text{A.cm}^{-2})$ (luz vis) <sup>a</sup>	$\Delta j/(\mu\text{A.cm}^{-2})$	A/ $\text{cm}^2$
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 750°C	0,04	0,07	0,03	1,03
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 900°C	0,06	0,10	0,04	1,15
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 750°C	0,06	0,09	0,03	1,34
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 900°C	0,14	0,35	0,21	1,28
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 750°C/rGO	0,40	0,65	0,25	1,07
1 – rGO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 750°C	1,54	2,83	1,29	1,28
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 750°C/rGO	1,28	2,62	1,34	1,29
4 – rGO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 750°C	1,32	2,76	1,44	1,48
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 900°C/rGO	1,80	3,36	1,56	1,21
4 – rGO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 900°C	2,49	4,64	2,15	1,31

Como esperado, com o aumento do número de camadas de 1 para 4 há o aumento da área eletroativa do eletrodo devido a maior deposição do material sobre o substrato. Todos os eletrodos sintetizados apresentam área geométrica de  $1\text{cm}^2$ .

**Figura 27** - Voltamogramas cíclico do hexacianoferrato (III) de potássio ( $\text{K}_3[\text{FeCN}]_6$ ) em diferentes velocidades de varreduras ( $5$  a  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) utilizando o filme de  $4 - \text{rGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/900^\circ\text{C}$ . Insert mostra a regressão linear para a obtenção da área eletroativa do respectivo eletrodo utilizando a equação de Randles-Sevcik.



### 4.3 FOTOELECTROCATÁLISE

A descoloração dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila foi realizada por cronoamperometria observando a diminuição das absorvâncias relativas a cada corante, em relação às duas condições, no escuro e com radiação no visível. Primeiramente, foram testados os materiais contendo uma e quatro camadas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  calcinadas a  $750$  e  $900^\circ\text{C}$ . Todos os eletrodos sintetizados mostraram uma melhor atividade fotocatalítica na degradação dos corantes quando estes estavam sob radiação visível em relação aos testes no escuro. A descoloração de ambos os corantes se dá pela absorção do fóton de energia igual ou maior que a  $E_g$  do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , promovendo o elétron da banda de valência para a banda de

condução e formando o buraco na banda de valência do semicondutor. O elétron promovido é dirigido para o contra eletrodo, neste caso, o fio de platina, enquanto um potencial específico para cada corante é aplicado. Assim, os buracos foto gerados na banda de valência da hematita oxidam a água para formar os radicais hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) e estes mineralizam os compostos orgânicos, neste caso, os corantes. A vantagem da fotoeletrocatalise em relação à fotocatalise é que com a junção das técnicas eletroquímicas e fotoquímicas é possível diminuir a recombinação dos portadores de carga, aumentando assim a atividade fotocatalítica do material. Em seguida, os testes de descoloração dos corantes foram realizados com os filmes de rGO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , em ambas as terminações, para que fosse possível notar a influência que a inserção de camadas de rGO e sua posição no filme geram em cada eletrodo.

As reações de descoloração dos corantes com todos os eletrodos testados seguiram a cinética de pseudo-primeira ordem e as constantes de velocidade foram calculadas a partir da equação 5, sendo  $\text{Abs}_t$  é a absorvância no tempo  $t$ ,  $\text{Abs}_0$  a absorvância no tempo zero,  $k_{obs}$  é a constante de velocidade e  $t$  é o tempo de reação.

$$\ln \text{Abs}_t = -k_{obs}t + \ln \text{Abs}_0 \quad (5)$$

#### 4.3.1 Alaranjado de metila

A fotoeletrocatalise do monoazocorante alaranjado de metila foi realizada através da técnica de cronoamperometria onde um potencial fixo positivo, +0,8 V, foi aplicado no sistema por 120 minutos. Sua descoloração foi observada pela queda do pico de absorção máxima, em 442 nm, em espectro UV/Vis, em tempos pré-

determinados, para que fosse possível calcular as  $k_{obs}$  de cada reação de fotooxidação.

Os resultados das fotoeletrocatalises de todos os eletrodos testados são mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Constante de velocidade,  $k_{obs}$ , e percentagem de descoloração fotoeletrocatalítica do alaranjado de metila em 442 nm.

Eletrodo / (camadas – filmes)	Alaranjado de metila		
	$k_{obs} / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$R^2$	% de desc.
1 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 750°C	1,44	0,976	17
1 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 900°C	3,39	0,991	33
4 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 750°C	2,38	0,978	26
4 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 900°C	3,81	0,983	39
1 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 750°C/rGO	2,15	0,983	24
1 – rGO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 750°C	2,67	0,960	27
4 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 750°C/rGO	2,42	0,920	28
4 – rGO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 750°C	3,45	0,981	34
4 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 900°C/rGO	5,23	0,985	46
4 – rGO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 900°C	6,10	0,975	54

Através dos dados da Tabela 3, foi possível observar um aumento na atividade fotoeletrocatalítica da hematita com o aumento no número de camadas depositadas sobre o substrato. Para ambas as temperaturas de calcinação houve um acréscimo de aproximadamente 10 % de eficiência na descoloração do monoazocorante. Isso pode ser explicado por um aumento na quantidade de material depositada sobre o ITO, o que gera uma maior quantidade de radicais hidroxila fotogerados, levando assim a uma maior eficiência na descoloração do

corante alaranjado de metila. Ainda é possível notar uma maior atividade eletroquímica do material calcinado a 900 °C em relação ao material calcinado em 750 °C. Isso ocorre devido a uma melhor cristalinização do material em maiores temperaturas de calcinação, evitando assim a formação de defeitos na sua estrutura facilitando a formação do par  $h^+/e^-$  e evitando assim a sua recombinação mais rapidamente.

Com a adição das camadas de rGO entre as camadas de hematita, foi observado um aumento significativo da atividade fotoeletroquímica dos eletrodos na descoloração deste azocorante. Observou-se que com a adição de uma camada de rGO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi praticamente alcançada a eficiência do eletrodo puro de hematita com quatro camadas do semiconductor. Esse fenômeno se deve às propriedades condutoras do rGO onde foi encontrado um material condutor que, neste caso, serve como drenagem para os elétrons fotogerados na superfície do semiconductor. Assim, o processo de transporte do elétron até o contra-eletrodo é facilitado, permitindo assim um maior tempo de vida para o par  $h^+/e^-$  e conseqüentemente maiores concentrações de radicais hidroxilas são formados.

A relação das posições de deposição das camadas dos materiais também é de importância na atividade fotoeletrocatalítica dos eletrodos. Através dos dados da Tabela 3, foi observado que independente da temperatura de calcinação do óxido, o filme com terminação semiconductor apresentou uma maior eficiência na descoloração do corante alaranjado de metila. Este efeito ocorreu pois, para a mineralização do composto orgânico é preciso gerar o radical hidroxila e esse fenômeno ocorre através do  $h^+$  fotogerado na banda de valência do semiconductor. Quando este está em contato diretamente com a luz esse processo é facilitado. Já

com o rGO em contato direto com a luz, o mesmo age como uma barreira, dificultando assim a passagem da luz para a superfície do óxido semiconductor.

#### 4.3.2 Azul de metileno

A descoloração do corante azul de metileno por meio da fotoeletrocatalise foi realizada utilizando a técnica eletroquímica da cronoamperometria com a aplicação de um potencial fixo positivo de + 1,1 V por 120 minutos. A constante de velocidade,  $k_{obs}$ , da reação de descoloração do corante foi calculada através da observação da queda da absorvância máxima do espectro UV/Vis do corante, em 664 nm.

Os resultados das fotoeletrocatalises de todos os eletrodos testados são mostrados na Tabela 4.

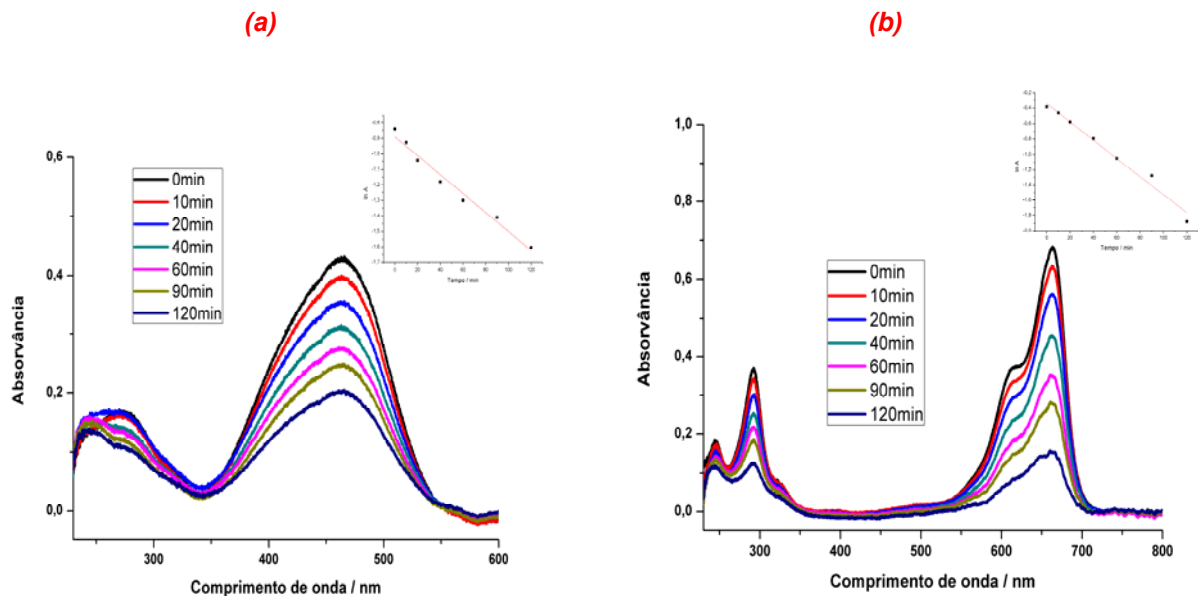
**Tabela 4** - Constante de velocidade,  $k_{obs}$ , e percentagem de descoloração fotoeletrocatalítica do azul de metileno em 664 nm.

Eletrodo / (camadas – filmes)	Azul de metileno		
	$k_{obs} / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$R^2$	% de
	1		desc.
1 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 750°C	3,45	0,926	34
1 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 900°C	4,08	0,995	39
4 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 750°C	6,84	0,997	54
4 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 900°C	6,85	0,994	56
1 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 750°C/rGO	3,47	0,965	34
1 – rGO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 750°C	3,31	0,974	36
4 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 750°C/rGO	6,97	0,996	56
4 – rGO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 750°C	7,05	0,986	59
4 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 900°C/rGO	8,91	0,994	63
4 – rGO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 900°C	11,90	0,976	78

De acordo dos resultados apresentados na Tabela 4, pode-se notar um comportamento semelhante para o corante azul de metileno e o alaranjado de metila mesmo eles apresentando estruturas diferentes. Com o aumento do número de camadas  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foi obtida uma maior eficiência na descoloração do corante. O aumento da temperatura de calcinação da hematita também se mostrou favorável a fotooxidação do azul de metileno. Além disso, a adição de camadas de rGO na estrutura do filme melhorou a atividade fotoeletrocatalítica do material.

Um outro fator observado na Tabela 4, são as maiores percentagens de descoloração e  $k_{obs}$  das reações do corante azul de metileno em relação ao corante alaranjado de metila, Tabela 3. Isso ocorre devido as diferentes estruturas e classes destes corantes. O grupo cromóforo do azul de metileno são as metilas ligadas ao nitrogênio, para o grupo cromóforo do alaranjado de metila é a ligação azo presente em sua estrutura. Com isso, o grupo cromóforo no corante azul de metileno mais fácil de ser adsorvido e atacado pelos radicais hidroxilas foto gerados na superfície do eletrodo, tendo assim uma menor estabilidade química frente a degradação do corante alaranjado de metila.

**Figura 28** - Espectro UV/Vis da descoloração dos corantes (a) alaranjado de metila e (b) azul de metileno mediado pelo filme com 4 bicamadas rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 900 °C. Insert mostra a regressão linear para a obtenção do  $k_{obs}$  das reações seguindo a cinética de pseudo-primeira ordem.



#### 4.4 EXPERIMENTOS CONTROLE

Experimentos de fotólise foram realizados na tentativa de degradação dos corantes alaranjado e azul de metileno. Estes se mostraram bastante estáveis frente a degradação da luz visível, não apresentando descoloração significativa dos corantes, observado pelo não decaimento da banda de absorção dos corantes na espectroscopia UV/Vis.

Para fins de comparação entre o método utilizado, a fotoeletrocatalise, foi empregado o uso da técnica de fotocatalise. Suspensões formadas pelos corantes alaranjado de metila e azul de metilo e os óxidos semicondutores foram irradiadas por luz visível e a descoloração dos mesmos foi estudada através da espectroscopia UV/Vis. Empregando o uso da cinética de pseudo-primeira ordem foi possível avaliar

a percentagem de descoloração de cada corante e a  $k_{obs}$  de cada reação e compará-los com os resultados obtidos na fotoeletrocatalise. Os resultados das fotocatalises de ambos os corantes se mostraram menos eficientes em relação à fotoeletrocatalise. Sem a aplicação de um potencial externo, a percentagem de degradação do corante alaranjado de metila foi 9,3 e 12,4 %, respectivamente, para o material calcinado a 750 e 900 °C. Já para o corante azul de metileno, as percentagens foram de 23 e 32 % para os materiais tratados termicamente a 750 e 900 °C, respectivamente. Isto indica uma queda da atividade fotocatalítica de 40 % na eficiência da descoloração dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno em relação ao uso dos eletrodos. Este resultado era esperado, pois como a técnica de fotoeletrocatalise tem a aplicação de um potencial externo constante no sistema, há uma maior separação dos portadores de cargas fotogerados na superfície do eletrodo. Com isso é possível melhorar a atividade fotocatalítica destes semicondutores na degradação de poluentes orgânicos.

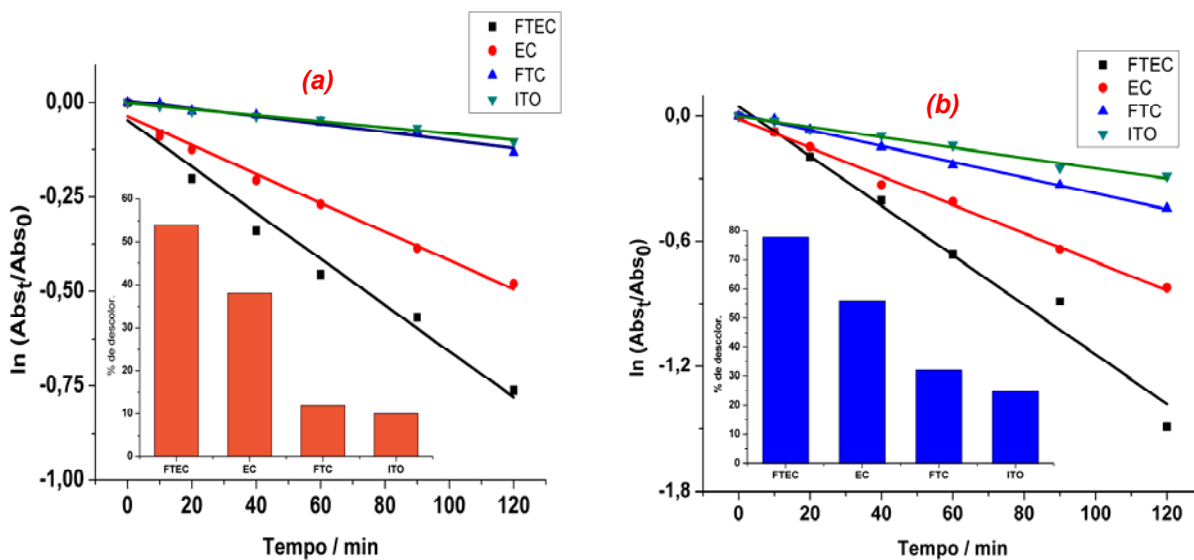
Testes fotoeletrocatalíticos foram empregados na fotodescoloração dos corantes através da irradiação do substrato semicondutor, ITO, sem a adição de nenhuma camada dos materiais sintetizados. Como o ITO, óxido de estanho dopado com índio, também é uma mistura de semicondutores, foi verificado se a atividade fotocatalítica dos filmes se dava por meio do substrato ou se pelas camadas de materiais depositadas sobre o mesmo. Mesmo sendo um semicondutor, o ITO puro não apresentou uma boa atividade fotocatalítica frente à descoloração dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno, que foram cerca de 10 e 20 % aproximadamente, respectivamente. Com a adição das 4 bicamadas de rGO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nota-se um aumento de 50 % na descoloração de ambos os corantes. Assim, foi possível observar a influência dos materiais depositados na descoloração dos

corantes e a eficiência da técnica de deposição de LbL na síntese de filmes finos. Já para o eletrodo depositado apenas 4 camadas de rGO não apresentou nenhum ganho em atividade fotocatalítica em relação ao substrato puro. Isto ocorre devido a incapacidade do rGO de oxidar a água e gerar o radical hidroxila, sendo assim este papel fica por conta do ITO apenas. Com isso ITO puro e o filme de rGO com 4 camadas apresentaram resultados bastante semelhantes.

Além disso testes eletrocatalíticos foram realizados para a degradação dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno. As condições experimentais foram as mesmas empregadas na fotoeletrocatalise, porém desta vez os experimentos foram realizados no escuro. Com isso pode-se confirmar a dependência da luz para um melhor resultado da utilização de semicondutores para descoloração de corantes.

Sem a incidência da luz, notou-se uma queda de aproximadamente 20 % da atividade fotocatalítica destes eletrodos. Logo foi possível confirmar que o buraco na camada de valência de semicondutor é fotogerado, e em seguida realizado a oxidação da água e a geração do radical hidroxila para a mineralização dos corantes. Sem a incidência de luz não há esse processo, diminuindo assim a atividade fotocatalítica do material.

**Figura 29** - Representação dos experimentos controles para comparação com o experimento da fotoeletrocatalise dos corantes (a) alaranjado de metila e (b) azul de metileno com a utilização do eletrodo com 4 bicamadas de rGO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado em 900 °C.



## 5 CONCLUSÃO

O método Purpose Built Materials (PBM) se mostrou satisfatório para a síntese da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Houve a formação de apenas a fase desejada, com isso esta síntese apresentou um bom controle sobre a nucleação e o crescimento das partículas.

Com a adição da camada de rGO, os filmes de hematita apresentaram uma melhor resposta frente a fotocorrente gerada em cada eletrodo, devido as propriedades condutoras do material adicionado.

Todos os filmes apresentaram atividade eletroquímica com incidência de luz visível, o que comprova o fato da região da energia de *band gap* da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  estar nesta faixa do espectro, em aproximadamente 560 nm.

A atividade fotocatalítica dos eletrodos contendo 4 camadas de hematita foram maiores em relação aos eletrodos contendo apenas 1 camada, para a descoloração de ambos os corantes utilizados, devido a maior quantidade do semicondutor depositado sobre o substrato.

A eficiência na descoloração dos corantes aumentou significativamente com a inserção de camadas de rGO nos filmes finos, devido as propriedades particulares deste material.

O filme que apresentou a maior fotocorrente e conseqüentemente uma maior atividade fotoeletrocatalítica foi o filme com 4 bicamadas rGO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  calcinado em 900 °C.

## 6 REFERÊNCIAS

1. Salles, P; Pelegrini, N; Pelegrini, R. Engenharia Ambiental, Espírito Santo do Pinhal **2006** 3 25.
2. Ohe, T; Watanabe, T; Wakabayashi, K. *Mutation Research* **199** 444 175.
3. Jordão, C. P.; da Silva, A. C.; Brune, W. *Química Nova*. **1999** 22 47.
4. Brugnera, M. F.; Miyata, M.; Leite, C. Q. F.; Boldrin Zanoni, M. V.; *J. Photochem. And Photobio. A* **2014** 278 1.
5. Anuário da indústria química brasileira: Abiquim. São Paulo: Associação Brasileira de Indústria Química **2000** 277.
6. Machala, L.; Tucek, J.; Zboril, R.; *Chem. Mat.* **2011** 23 3255.
7. Steter, J. R.; Barros, W. R.; Lanza, M. R.; Motheo, A. J.; *Chemosphere* **2014** 117 200.
8. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Duran, N. *Química Nova* **2002** 25 78.
9. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. *Chemical Reviews*. **1993** 93 671.
10. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D.T. *Chemical Reviews*. **1995** 95 69.
11. Grätzel, M. *Nature*. **2001** 414 338.
12. Kronawitter, C. X. *Energy & Environmental Science*. **2011** 4 3889.
13. Konstantinou, I.; Albanis, T. *Applied Catalysis B: Environmental* **2004** 49 1.
14. Macedo, L.; Zaia, M.; Moore, J.; Santana, H. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2007** 185 86.
15. Osugi, M.; Umbuzeiro, G.; Castro, V.; Zanoni, B. *Journal of Hazardous Materials* **2006** 137 871.
16. Rodrigues, S.; Amado, R.; Xavier, N.; Streit, F.; Bernardes, M.; Ferreira, Z. *Journal of Cleaner Production* **2008** 16 605.
17. Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009** 38 253.
18. Mazali, I. O.; Filho, A. G. S.; Viana, B. C.; Filho, J. M.; Alves, O. L. *J. Nanoparticle Research* **2006** 8 141.

19. Janotti, A.; Van de Walle, C. G. *Rep. Prog. Phys.* **2009** 72 126501.
20. Rajeshwar, K. *J Appl Electrochem*, **2007** 37 765.
21. Varkey, A. J.; Fort, A. F. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1993** 31 277.
22. Su, X.; Yu, C. *Appli Surf Sci.* **2011** 257 9014.
23. Guimaraes, R.; Oliveira, A.; Queiroz, F.; Ramalho, C.; Pereira, M.; Fabris, D.; Ardisson, D. *Appl Catal A* **2008** 347 89.
24. Silva, C.; Cepera, M.; Pereira, C.; Lima, Q.; Fabris, D.; Oliveira, A. *Appl Catal, B* **2011** 107 237.
25. Meng, Y.; Qin, W.; Li, S.; Wen, H.; Ren, P.; Pei, L.; Zuo, L. *Appl Physics Letter* **2011** 98 112104.
26. Ma, J. ; Teo, J. ; Mei, L. ; Zhong, Z. ; Li, Q. ; Wang, T. ; Duan, X. ; Lian, J. ; Zheng, W.; *J. Mater. Chem.* **2012** 22 11694.
27. Wang, D. W.; Wang, Q. H.; Wang, T. M.; *Nanotech.* **2011** 22 135604.
28. Dong, Q.; Kumada, N.; Yonesaki, Y.; Takei, T.; Kinomura, N.; Wang, D.; *J. Mater. Sci.* **2010** 45 5685.
29. Kim, H. J.; Choi, K. I.; Pan, A.; Kim, I. D.; Kim, H. R.; Kim, K. M.; Na, C. W.; Cao, G.; Lee, J. H.; *J. Mater. Chem.* **2011** 21 6549.
30. Darezereshki, E.; *Mater. Let.* **2011** 65 642.
31. Abdi, A.; Trari, M.; *Electrochem. Acta.* **2013** 111 869.
32. Bang, J. H.; Suslick, K. S.; *J. Americ. Chem. Soc.* **2007** 129 2242.
33. Ferraz, L. C.; Carvalho Jr, W.; Criado, D.; Souza, F. L.; *Appl. Matter. and Interf.* **2012** 4 5515.
34. Vayssieres, L.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.; *Pure Appl.Chem.* **2000** 72 47.
35. Vayssieres, L.; Chaneac, C.; Tronc, E.; Jolivet, J.; *Colloid Interface Sci.* **1998** 205 205.
36. Morales, M.; Gonzales-Carreño, T.; Serna, C.; *J. Mater. Res.* **1992** 7 2538.
37. Vayssieres, L.; Beerman, N.; Lindquist, S.; Hagfeldt, A.; *Chem. Mater.* **2001** 13 233.
38. Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, J.; An, R. S. *Nano Lett.* **2008** 8 3498.
39. El-Kady, M. F.; Strong, V.; Dubin, S.; Kaner, R. B. *Science* **2012** 335 1326.

40. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nature* **2007** 6 183.
41. Novoselov, K.S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004** 306 666.
42. Wallace, P.R. *Physical Review* **1947** 71 622.
43. Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B. *Chemical Reviews* **2010** 110 132.
44. Osvatah, Z.; Darabont, A.; Nemes Incze, P.; Horvath, E.; Horvath, Z. E.; Biro, L. P. *Carbon* **2010** 45 3022.
45. Kim, H.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **2010** 43 6515.
46. Carmona, J. G.; Vozmediano, M. A.; Guinea, F. *Investigacion y Ciencia* **2010** 42.
47. Gong, L.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Riaz, I.; Jalil, R.; Novoselov, K. S. *Advanced Materials* **2010** 22 2694.
48. Lee, C.; Wei, X. D.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008** 321 385.
49. Nandamuri, G.; Roumimov, S.; Solanki, R.; *Nanotech.* **2010**
50. Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. Q.; Ruoff, R. S.; *Polymer* **2011** 52 5.
51. Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B.; *Chemical Reviews* **2010** 110 132.
52. Salvatierra, R. V.; Domingues, S. H.; Oliveira, M. M.; Aldo, J. G. Z. *Carbon* **2013** 57 410.
53. Hummers, W. S.; Offemam, R. E.; *J. American. Chem. Soc.* **1958** 80 1339.
54. Nakajima, T.; Mabuchi, A.; Hagiwara, R.; *Carbon* **1988** 26 357.
55. Shao, G.; Lu, Y.; Wu, F.; Yang, C.; Zeng, F.; Wu, Q.; *J. Mater. Sci.* **2012** 47 4400.
56. Vaezi, M. R.; Sadrnezhad, S. K. Nanopowder synthesis of zinc oxide via solochemical processing. *Materials and Design.* **2007** 28 515.
57. Moghaddam, F. M.; Saeidian, H. Controlled microwave-assisted synthesis of ZnO nanopowder and its catalytic activity for O-acylation of alcohol and phenol. *Materials Science and Engineering B.* **2007** 139 265.
58. Cavalheiro, E. T. G.; Ionashiro, M.; Breviglieri, S. T.; Marino, G.; Chierice, G. O. A influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas. *Química Nova.* **1995** 18 305.

59. Matos, J. R.; Miyano, M. H.; Siqueira, L.; Moura, M. F. V.; Luiz, J.M. Ilustração da Influência da Razão de Aquecimento nos Resultados de Termogravimetria. *Química Nova*. **2000** 23 113.
60. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. Bookman. Porto Alegre, **2002**.
61. Anas, S.; Mangalaraja, R.V.; Ananthakumar, S. *Journal of Hazardous Materials*. **2010** 175 889.
62. Mondelaers, D.; Vanhoyland, G.; Van Der Rul, H.; D'Haen, J.; Van Bael, M. K.; Mullens, J.; Van Poucke, L. C. *Materials Research Bulletin*. **2002** 37 901.
63. Choudhary, B.; Chawla S.; Jayanthi K.; Sood, K.N.; Singh, S. *Current Applied Physics*. **2010** 10 807.
64. Cai, K. F.; He, X. R.; Zhang, L. C. *Materials Letters*. **2008** 62 1223.
65. Matos, J. R.; Miyano, M. H.; Siqueira, L.; Moura, M. F. V.; Luiz, J.M. *Química Nova*. **2000** 23. 113.
66. Moghaddam, F. M.; Saeidian, H. *Materials Science and Engineering B*. **2007** 139 265.
67. Broadbent, D.; Dollimore, D.; Dollimore, J.; *J. Chem. Soc. A* **1966** 1491.
68. Kolezynski, A.; Malecki, A.; *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **2009** 2 645.
69. Jenkins, R.; Snyder, R. L. *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. John Wiley & Sons, Inc., New York, V. 138 **1996**.
70. El-Kady, M. F.; Srntog, V.; Dubin, S.; Kaner, R. B. *Science* **2012** 335 1326.
71. Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009** 38 253.
72. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerl, J.; Siemieniewska, T. *Pure and Applied Chemistry*. **1985** 57 603.
73. Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. *Cerâmica*. **1993** 39 11.
74. Haber, J. *Pure and Applied Chemistry*. **1991** 63 1227.
75. Wendlandt, W.; Hecht, H.; *Reflectance Spectroscopy*, Wiley Interscience, New York, **1966**.

76. Kortum, G.; Regular and Diffuse Reflectance Spectroscopy, Springer-Verlag: Berlin, **1969**.
77. Kubelka, P.; Munk, F.; *J. Appl. Physics*. **1931** 12 593.
78. Tauc, R.; Grigorovici, J.; Vancu, A.; Electron Microscopy and Analysis, Taylor & Francis LTDA, 4 Hohn Street, London, **1988**.
79. Bell, R.; Introductory Fourier Transform Spectroscopy. New York, Academic Press, **1972**.
80. Ferraro J. R.; Nakamoto, K. *Introductory Raman Spectroscopy*. New York: Academic Press, **1994**.
81. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5<sup>th</sup> ed. New York: Wiley, **1996**.
82. Zhao, J.; Yan, X.; Yang, Y.; Huang, Y.; Zhang, Y. *Materials Letters*. **2010** 64 569.
83. Wermelinger, T.; Mornaghini, F.C.F.; Hinderling, C.; Spolenak, R. *Materials Letters*. **2010** 64 28.
84. Pavia, D.; Lampman, G.; Kriz, G.; Vyvyan, J.; Introdução à Espectroscopia, Cengage Laeraning, 4<sup>a</sup> edição, **2010**.
85. Iler, R. K.; *J. Colloid Interf. Sci*. **1966** 21 569.
86. Trivinho-Sitrixinho, F.; Pereira, E.; Lopes, L. R. *Química Nova* **2004**, 27, 661.
87. Decher, G.; Schlenoff, J. B.; Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. **2008** 700.
88. Orth, E. S.; Fonsaca, J. E.; Domingues, S. H.; Mehl, H.; Oliveira, M.; Zarbin, A. *Carbon* **2013** 61 543.
89. Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sun, Z.; Tour, J. M.; Lu, W.; *ACS Nano*, **2010** 4 4806.
90. Ferraz, L. C.; Carvalho Jr, W.; Criado, D.; Souza, F. L.; *Appl. Matter. and Interf.* **2012** 4 5515.
91. Chen, W.; Yan.; *Nanoscale*. **2010**, 2, 559.
92. Vilalba, C. J.; Berezoski, S.; Cavicchiolli, K. A.; Galvani, V.; Anaissi, F. J.; *Mater. Let.* **2013**, 104, 17.

93. Stankovich, S.; Dikin, D.; Piner, R.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Rouff, R.; S.; *Carbon* **2007** 45 1558.
94. Jin, Y.; Jia, M.; Zhang, M.; Wen, Q.; *Applied Surf. Sci.* **2013** 264 787.
95. Lian, P. C.; Zhu, X. F.; Liang, S. Z.; Li, Z.; Yang, W. S.; Wang, H. H.; *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 3909.
96. Szabo, T.; Berkesi, O.; Dekany, I.; *Carbon* **2005**, 43, 3186.
97. Tuinstra, F.; Koenig, J. L.; *J Chem Phys* **1970**, 53, 1126.
98. Kuila, T.; Bose, S.; Mishra, A. K.; Khanra, P.; Kim, N. H.; Lee, J. H.; *Prog Mater Sci* **2012**, 57, 1061.
99. Wang, D. W.; Wu, K. H.; Gentle, I. R.; Lu, G. Q.; *Carbon* **2012**, 50, 3333.