



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

VANILDO SOUZA LEÃO NETO

**SÍNTESE DE COMPOSITOS CONTENDO FERRO:  
CARACTERIZAÇÃO E PRODUÇÃO DE FILMES FINOS PARA  
A APLICAÇÃO EM FOTOELETROCATÁLISE.**

VANILDO SOUZA LEÃO NETO

**SÍNTESE DE COMPOSITOS CONTENDO FERRO:  
CARACTERIZAÇÃO E PRODUÇÃO DE FILMES FINOS PARA  
A APLICAÇÃO EM FOTOELECTROCATÁLISE.**

Tese apresentada ao Programa de Doutorado Associado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia

Londrina  
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Leão-Neto, Vanildo Souza.

Síntese de compositos contendo ferro: Caracterização e produção de filmes finos para a aplicação em fotoeletrocatalise. / Vanildo Souza Leão-Neto. - Londrina, 2020.  
94 f.

Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.  
Inclui bibliografia.

1. Hematita - Tese. 2. Óxido de grafeno reduzido - Tese. 3. Metal Organic Frameworks - Tese. 4. Fotoeletrocatalise - Tese. I. Dall'Antonia, Luiz Henrique. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

VANILDO SOUZA LEÃO NETO

**SÍNTESE DE COMPOSITOS CONTENDO FERRO:  
CARACTERIZAÇÃO E PRODUÇÃO DE FILMES FINOS PARA  
A APLICAÇÃO EM FOTOELECTROCATÁLISE.**

Tese de doutorado 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

---

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Roberto de Matos  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi  
Universidade Estadual de Maringá - UEM

---

Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin  
Universidade de Campinas - UNICAMP

Londrina, 28 de agosto de 2020.

## 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, Paulo Rogério e Paulo Parreira pelas análises realizadas;
- Aos professores do Programa de Doutorado Associado em Química, que contribuíram para a elevação do meu conhecimento, com muita dedicação e atenção;
- A minha namorada, Mariana Placidino, por sempre me incentivar, me dar forças e estar ao meu lado em todos os momentos, inclusive nos mais difíceis;
- A todos os funcionários e técnicos do Departamento, pela colaboração no laboratório desde a graduação;
- Aos colegas de pesquisa do grupo LEMA, principalmente ao Luan Camargo;
- Aos meus eternos amigos que fiz na UEL e levarei para a vida toda: Lincoln Yamashita, Maria Fernanda Mauro, Alana Machado, Paulo César Guimarães, Heric Werner, Guilherme Mansano, Giovani Boro e João Vitor Fagundes, indispensáveis participação no meu desenvolvimento pessoal e profissional;
- Aos amigos de longa data Maria Carolina Mauro, Bruno Papi, Tiago Urbick, Hugo Nogami, Vitor Conor 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 Obrigado.

**“Quando alguém reclamar que você cometeu um erro, diga-lhe que pode ser algo bom. Porque sem a imperfeição nem você e nem eu existiríamos.”**  
**Stephen Hawking (1942-2018)**

Leão Neto, Vanildo Souza. **Síntese de compostos contendo ferro**: Caracterização e produção de filmes finos para a aplicação em fotoeletrocatalise. Tese de Doutorado em Química – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

## RESUMO

A fotoeletrocatalise vêm sendo investigada devido a sua alta eficiência na remoção de contaminantes orgânicos na busca da mineralização destes poluentes. Na busca de um ganho na atividade fotocatalítica, diversos materiais vêm sendo sintetizados, entre eles óxidos metálicos e MOFs (Metals Organics Frameworks) e a deposição destes sobre ITO pela técnica Layer by Layer (LbL), vêm ganhando destaque. No primeiro capítulo, foi reportada a síntese de um híbrido entre a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e os seguintes materiais carbonáceos: grafite, *carbon black*, nanotubo de carbono e óxido de grafeno reduzido, com diferentes concentrações (1 e 3  $\text{mg.mL}^{-1}$ ). Estes materiais foram caracterizados por diversas técnicas estruturais, como TGA MEV, FT-IR, Raman, entre outras. Filmes foram depositados com 1 e 4 camadas. Com isso foi possível observar o efeito do número de camadas e o efeito da concentração do material carbonáceo na composição do híbrido. Os filmes formados pelos híbridos com os materiais carbonáceos/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentaram um aumento significativo na atividade eletroquímica. Além disso, com o aumento da concentração de 1 para 3  $\text{mg.mL}^{-1}$  do material carbonáceo houve uma melhora na eficiência. Com isso, O filme que apresentou a maior descoloração frente ao corante utilizado foi o filme com 4 camadas rGO (3 $\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  calcinado em 600 °C, com  $k_{obs}$  de  $9,04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e 72 % de descoloração inicial do corante em 120 min da reação. No capítulo seguinte, foi reportada a síntese dos compostos MIL(Fe)-100 e MIL(Fe)-101 por meio de síntese hidrotermal. Estes materiais foram caracterizados por diversas técnicas estruturais e depositados sobre ITO também por LbL, com 1 e 5 camadas. Foi investigado o uso de diferentes polieletrólitos na deposição, PDDA e PSS, e ainda diferentes fontes de radiação na atividade fotoeletroquímica, UV e visível. A partir dos experimentos eletroquímicos observou-se uma melhor resposta frente a atividade fotoeletroquímica utilizando o PSS como polieletrólito e o a radiação UV como fonte excitadora do processo. Com isso, foi possível verificar que os eletrodos que apresentaram a melhor atividade eletrocatalítica na descoloração do corante sob luz UV foram os filmes com 5 camadas de MIL(Fe)-100 e MIL(Fe)101 com  $k_{obs}$  de aproximadamente  $3,5 \times 10^{-3}$  e  $4,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e descoloração de 34 e 40%, respectivamente, em 120 min.

**Palavras-chaves:** hematita; óxido de grafeno reduzido; fotoeletrocatalise; layer by layer; mofs.

Leão Neto, Vanildo Souza. **Synthesis of iron-containing composites: Characterization and thin films for application in photoelectrocatalysis.** Thesis in Chemistry – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

## ABSTRACT

Photoelectrocatalysis has been investigated due to its high efficiency in removing organic contaminants in the pursuit for mineralization of these pollutants. In the search for increase the photocatalytic activity, several materials have been synthesized, including metallic oxides and MOFs (Metals Organics Frameworks) and the deposition of these on ITO by the Layer by Layer (LbL) technique has been achievement importance. In the first chapter, the synthesis of a hybrid between hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and carbon materials was reported: graphite, carbon black, carbon nanotube and reduced graphene oxide, with different concentrations (1 and 3  $\text{mg.mL}^{-1}$ ). These materials were characterized by several structural techniques, such as TG, SEM, FT-IR, Raman, among others. Films were deposited with 1 and 4 layers. With that it was possible to observe the effect of the number of layers and the effect of the concentration of the carbon material in the composition of the hybrid. The films formed by the hybrids with the carbon materials/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  showed a significant increase in electrochemical activity. In addition, with an increase in concentration from 1 to 3  $\text{mg.mL}^{-1}$  of the carbon material, there was an improvement in efficiency. Thus, the film that showed the greatest decolorization against the dye used was the film with 4 layers rGO (3  $\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  calcined at 600 °C, with  $k_{obs}$  of  $9.04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  and 72 % of decolorization during 120 min. In the following chapter, the synthesis of MIL(Fe)-100 and MIL(Fe)-101 was reported by hydrothermal synthesis. These materials were characterized by several structural techniques and deposited on ITO also by LbL, with 1 and 5 layers. The use of different polyelectrolytes in deposition, PDDA and PSS was investigated, as well as different fonts of radiation, UV and visible light. From the electrochemical experiments, a better answer to the photoelectrochemical activity was observed using PSS as a polyelectrolyte and UV radiation as an exciting source of the process. Thus, it was possible to verify that the electrodes that showed the best electrocatalytic activity in the discoloration of the dye under UV light were the films with 5 layers of MIL(Fe)-100 and MIL(Fe)-101 with  $k_{obs}$  of approximately  $3.5 \times 10^{-3}$  and  $4.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  and decolorization of 34 and 40%, respectively, in 120 min.

**Keywords:** hematite; reduced graphene oxide; photoelectrocatalysis; semiconductor; layer by layer and MOFs.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Densidade de corrente ( $j$ ) obtida nos eletrodos sintetizados de $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e materiais carbonáceos ( $1\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ no potencial de +1,1 V sob radiação visível e no escuro em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e suas respectivas áreas eletroativas (A).....	33
<b>Tabela 2:</b> Constante de velocidade, $k_{obs}$ , e percentagem de descoloração do corante azul de metileno por meio da fotoeletrocatalise utilizando os filmes de materiais carbonáceos ( $1\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	36
<b>Tabela 3:</b> Análise BET e seus respectivos valores de área superficial, raio e volume dos poros dos híbridos contendo $3\text{ mg.mL}^{-1}$ do material carbonáceo. % de Fe encontrado em cada material obtido pela técnica de EDX.....	40
<b>Tabela 4:</b> Comparação entre a densidade de corrente ( $j$ ) obtidos nos eletrodos sintetizados com ( $1\text{ mg.mL}^{-1}$ e $3\text{ mg.mL}^{-1}$ )/ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ no potencial de + 1,1V sob radiação visível .....	41
<b>Tabela 5:</b> Constante de velocidade, $k_{obs}$ , e percentagem de descoloração do corante azul de metileno por meio da fotoeletrocatalise utilizando os filmes de materiais carbonáceos ( $3\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	43
<b>Tabela 6:</b> Densidade de corrente ( $j$ ) obtida nos eletrodos sintetizados pela deposição dos MOFs em ITO no potencial de +1,2 V sob radiação UV e no escuro em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1\text{ mol L}^{-1}$ .....	61
<b>Tabela 7:</b> Constante de velocidade, $k_{obs}$ , e percentagem de descoloração do corante azul de metileno por meio da fotoeletrocatalise utilizando os filmes dos MOFs.....	63

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Esquema observado na formação do por elétron/lacuna a partir da absorção de energia pelo fotocatalisador e os processos oxidativos e redutores realizados na sua imediação .....04
- Figura 2:** Esquema da combinação do princípio fotocatalítico e eletroquímico ao utilizar fotoeletrodos de semicondutores.....06
- Figura 3:** Esquema de deposição das partículas carregadas sobre o substrato pela técnica de LbL.....07
- Figura 4:** Estrutura e arranjo cristalino da fase  $\alpha$  do óxido de ferro(III) e a distribuição dos elementos presentes .....10
- Figura 5:** Espectros Ramam dos materiais carbonáceos utilizado nas sínteses dos híbridos com o óxido metálico: grafite, *carbon black* (CB), nanotubo de carbono (CNT) e óxido de grafeno reduzido (rGO) .....19
- Figura 6:** Espectros Ramam dos materiais carbonáceos(1mg.mL<sup>-1</sup>)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos pela síntese hidrotermal comparado com o óxido metálico puro.....20
- Figura 7:** Espectros Ramam dos materiais carbonáceos(1mg.mL<sup>-1</sup>)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos pela síntese hidrotermal, com aumento na região de 220 a 460 cm<sup>-1</sup> .....21
- Figura 8:** Espectros FT-IR dos materiais carbonáceos(1mg.mL<sup>-1</sup>)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos pela síntese hidrotermal comparado com o óxido metálico puro.....22
- Figura 9:** Espectros EDS dos materiais híbridos (a) grafite, (b) carbon black, (c) nanotubos de carbono e (d) rGO (1mg.mL<sup>-1</sup>) com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....23
- Figura 10:** Imagens MEV da hematita pura (a) e dos materiais híbridos (b) grafite, (c) carbon black, (d) nanotubos de carbono e (e) rGO (1mg.mL<sup>-1</sup>) com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com magnitude de (1) 10.000 vezes e (2) 30.000 vezes .....25

<b>Figura 11:</b> Espectros UV/Vis do $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e dos híbridos materiais carbonáceos/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ em função das suas percentagens de reflectância. Inset mostra o cálculo dos valores de band-gap a partir do modelo de Kubelka-Munk e Tauc .....	27
<b>Figura 12:</b> Curvas TG das amostras dos precursores da hematita ancoradas em (a) grafite, (b) CB e (c) CNT ( $1\text{mg.mL}^{-1}$ ) com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ em atmosfera de $\text{N}_2$ .....	28
<b>Figura 13:</b> Esquema da deposição dos filmes (a) hematita pura e (b) rGO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , por meio da técnica LbL, utilizando PDDA como polieletrólito .....	29
<b>Figura 14:</b> (a) Varredura anódica do eletrodo CNT( $1\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ com 4 camadas em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e (b) Cronoamperometria Chopper do mesmo filme com eletrólito suporte $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ por 10 minutos. Inset mostra a ampliação da região de maior estabilização do sistema para verificar a variação de corrente no sistema com e sem luz.....	30
<b>Figura 15:</b> Voltamogramas cíclicos do hexacianoferrato (III) de potássio ( $\text{K}_3[\text{FeCN}]_6$ ) em diferentes velocidades de varreduras ( $5$ a $100\text{ mV.s}^{-1}$ ) utilizando o filme de 4 camadas CB( $1\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Inset mostra a regressão linear para a obtenção da área eletroativa do respectivo eletrodo utilizando a equação de Randles-Sevcik.gens de MEV (a) grafite, (b) GO e (c) rGO, com aumento de (1) 3000 e (2) 12000x .....	32
<b>Figura 16:</b> (a) Espectro UV/Vis da descoloração do corante azul de metileno mediado pelo filme com 4 camadas do híbrido rGO( $1\text{ mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (b) Regressão linear para a obtenção do $k_{obs}$ da reação seguindo a cinética de pseudo-primeira ordem.....	34
<b>Figura 17:</b> Espectros Raman das amostras dos híbridos CNT( $3\text{ mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e rGO( $3\text{ mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ obtido pela síntese hidrotermal.....	38
<b>Figura 18:</b> Imagens MEV (a) grafite (b) CB, (c) CNT e (d) rGO ( $3\text{mg.mL}^{-1}$ ) com $\text{Fe}_2\text{O}_3$ com magnitude de 30.000 vezes .....	39
<b>Figura 19:</b> Imagens MEV (a) MIL(Fe)-100 com aumento de (1) 1.000 e (2) 5.000 vezes e (b) MIL(Fe)-101 aumento de (1) 1000 e (2) 30.000 vezes.....	53

<b>Figura 20:</b> Difractogramas das amostras dos MOFs MIL(Fe)-100 e MIL(Fe)-101 .....	54
<b>Figura 21:</b> Espectros FT-IR das amostras dos MOFs MIL(Fe)-100 e MIL(Fe)-101.....	55
<b>Figura 22:</b> Cronoamperometria dos filmes (a) MIL(Fe)-100 com os diferentes polieletrólitos fotoexcitado por radiação UV e (b) MIL(Fe)-101 com os diferentes polieletrólitos fotoexcitado por radiação visível.....	57
<b>Figura 23:</b> Cronoamperometria dos filmes depositados sobre ITO com PSS / (a) MIL(Fe)-100 e (b) MIL(Fe)-101 com os diferentes fontes de radiação .....	58
<b>Figura 24:</b> Cronoamperometria comparando as densidades de correntes fotogeradas a partir do ITO puro e dos filmes de MIL(Fe)-100 e MIL(Fe)-101 sob radiação UV .....	59
<b>Figura 25:</b> Cronoamperometria comparando as densidades de correntes fotogeradas dos filmes de MIL(Fe)-100 e MIL(Fe)-101 com 1, 3 e 5 camadas sob radiação UV .....	60
<b>Figura 26:</b> (a) Espectro UV/Vis da descoloração do corante azul de metileno mediado pelo filme com 5 camadas do (a) MIL(Fe)-100 e (b) MIL(Fe)-101 sob radiação UV durante 120 min .....	62

## LISTA DE SIGLAS

<b>POAs:</b>	Processos Oxidativos Avançados
<b><i>E<sub>g</sub></i>:</b>	Energia de <i>band gap</i>
<b>GO:</b>	Óxido de Grafite
<b>rGO:</b>	Óxido de Grafeno Reduzido
<b>LbL:</b>	Layer by Layer
<b>DRX:</b>	Difração de raios-X
<b>TG:</b>	Análise Termogravimétrica
<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>MOF:</b>	Metal Organic Framework
<b>MIL:</b>	Materials of Institute Lavoisier

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	01
<b>CAPÍTULO 1 - Eletrodos a base de materiais carbonáceos/<math>\alpha</math>-<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>: Síntese em diferentes concentrações, caracterização e atividade fotocatalítica .....</b>	<b>09</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>14</b>
2.1 Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido .....	14
2.2 Síntese do Óxido de Ferro (III) / $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	15
2.3 Métodos de Caracterização .....	16
2.4 Deposição dos filmes $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /rGO e medidas eletroquímicas .....	17
2.5 Fotoeletrocatalise .....	18
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>45</b>
<b>CAPÍTULO 2 - Síntese e caracterização dos MOFs MIL-100(Fe) e 101(Fe) para aplicação em fotooxidação de corante orgânico.....</b>	<b>47</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>48</b>
<b>2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>50</b>
2.1 Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido .....	50
2.2 Síntese do Óxido de Ferro (III) / $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	51
2.3 Métodos de Caracterização .....	51
2.4 Deposição dos filmes $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /rGO e medidas eletroquímicas .....	52
2.5 Fotoeletrocatalise .....	52
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>64</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>66</b>

## INTRODUÇÃO

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.(AKSU, 2005; BANAT et al., 1996)

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.(FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; SHAUL et al., 1991) 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.(AWFA et al., 2020) Frequentes 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.(MOHAN; BHASKAR; KARTHIKEYAN, 2004; TANAKA; PADERMPOLE; HISANAGA, 2000)

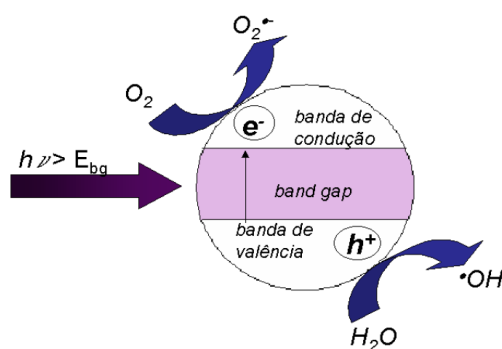
Dentre as atividades do homem contemporâneo, a indústria é a atividade que mais contribui para a contaminação ambiental, tendo em vista que grande parte dos procedimentos realizados utiliza-se grandes volumes de água levando, conseqüentemente, à produção de rejeitos líquidos contendo espécies poluentes, 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. 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.(AKSU, 2005; AWFA et al., 2020; FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004)

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. 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.(MOHAN; BHASKAR; KARTHIKEYAN, 2004) 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. Entre as tecnologias utilizadas na degradação de compostos orgânicos persistentes, encontram-se os processos oxidativos avançados (POA).(ADELEKE et al., 2018; BANDALA et al., 2002)

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 ( $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ) embora tempo de vida seja curto.(BYRNE et al., 2015) 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 e a fotoeletrocatalise heterogênea, 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.(ADELEKE et al., 2018; BANDALA et al., 2002; BYRNE et al., 2015; FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004)

A fotocatalise heterogênea tem seu procedimento baseado na irradiação do fotocatalisador, cuja energia do fóton ( $h\nu$ ) deve ser maior ou igual à energia do seu “band gap” ( $E_g$ ). 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 ( $h_{bv}^+ + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+$ ) dos compostos orgânicos em  $CO_2$  e  $H_2O$ , e simultaneamente, pela redução ( $O_2 + e_{bc}^- \rightarrow O_2^{\bullet -}$ ) dos metais dissolvidos ou outras espécies presentes.<sup>9,10</sup> Os processos de redução e oxidação ocorrem na superfície ou imediações da partícula 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. (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; HOUAS et al., 2001)

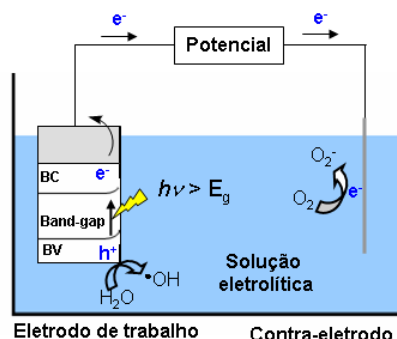


**Figura 1.** Esquema observado na formação do par elétron/lacuna a partir da absorção de energia pelo fotocatalisador e os processos oxidativos e redutores realizados na sua imediação.

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.(ZHOU et al., 2019)

A utilização do fotocatalisador como fotoanodo, no qual se aplica potencial positivo fixo maior que o potencial de banda plana do material sob irradiação, 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 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 fotoânodo 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. Assim, a aplicação

dos princípios eletroquímicos tem possibilitado melhora na eficiência de processos fotocatalíticos.(DA SILVA et al., 2015, 2016; SAREMI-YARAHMADI et al., 2009)



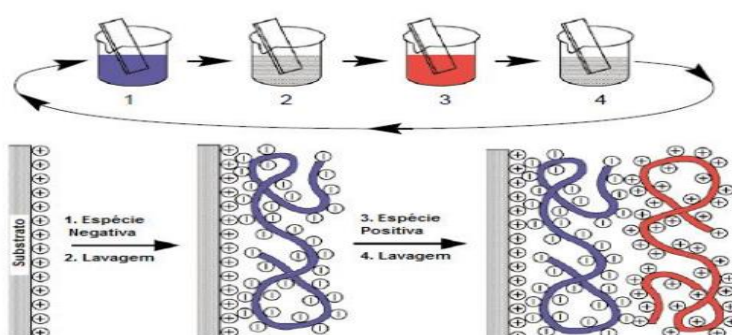
**Figura 2.** Esquema da combinação do princípio fotocatalítico e eletroquímico ao utilizar fotoeletrodos de semicondutores.

É notório que a capacidades de fabricarmos filmes finos mudou radicalmente a indústria eletrônica e o nosso modo de vida. Uma quantidade enorme de dispositivos presentes na nossa vida moderna carrega de alguma forma a tecnologia dos filmes finos. No século passado foram desenvolvidas diversas técnicas de deposição, dentre elas a técnica Layer by Layer (LbL).

Inicialmente proposto por Iler em 1966, 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 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 anfífilicos e polieletrólitos, sendo este método denominado pela sigla LbL (do inglês “*Layer-by-Layer*”).(CHEN; MCCARTHY, 1997; DE LIMA et al., 2020)

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 3.(KIM et al., 2005)

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.(HU et al., 2020)



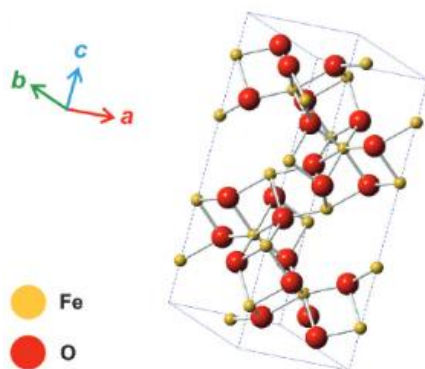
**Figura 3.** Esquema de deposição das partículas carregadas sobre o substrato pela técnica de LbL.

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.(CHEN; MCCARTHY, 1997; UĞUR et al., 2010)

**CAPÍTULO 1 - Eletrodos a base de materiais carbonáceos/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Síntese em diferentes concentrações, caracterização e atividade fotocatalítica.**

## 1. INTRODUÇÃO

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.(CARVALHO et al., 2012) 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.(FERRAZ et al., 2012)



**Figura 4.** Estrutura e arranjo cristalino da fase  $\alpha$  do óxido de ferro(III) e a distribuição dos elementos presentes.

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.(MOURA; JR; LEANDRO, 2013) Devido às suas propriedades semicondutoras, a hematita tem sido estudada extensivamente em duas reações fotocatalíticas especiais - degradação de contaminantes em meio aquoso (MOURA; JR; LEANDRO,

2013) e produção de  $H_2$  via clivagem fotocatalítica da água.(SAREMI-YARAHMADI et al., 2009) 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  $\alpha-Fe_2O_3$  pode ser utilizada como sensores (WANG et al., 2012) e capacitores eletroquímicos (ZANGENEH KAMALI et al., 2014), entre outros. Existem diversas rotas para a produção deste óxido, como por exemplo, síntese hidrotermal(WANG et al., 2012), solvotérmica (XIAO et al., 2013a), sol-gel (SAREMI-YARAHMADI et al., 2009), *purpose built materials* (PBM)(CARVALHO et al., 2012), entre outras.

Com a grande radiação solar recebida pela Terra diariamente, uma das melhores estratégias para processos fotocatalíticos é fazer uso desta radiação solar, assim nas ultimas 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  $\sim 560$  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. (SHINDE et al., 2011; ZANGENEH KAMALI et al., 2014)

Nos últimos anos o uso de materiais carbonáceos passou a ser bastante utilizado como suporte das partículas do semicondutor ou síntese de compostos híbridos para a busca do aumento da eficiência fotocatalítica do material, como por exemplo, o grafite, o carbon black (CB), o nanotubo de carbono (CNT) e óxido de grafeno reduzido (rGO).(CHAUDHARI et al., 2013; XU; DUAN; HOU, 2010; YOUNG KIM et al., 2012; ZHANG et al., 2017a)

Os materiais carbonáceos são amplamente estudados devido às suas propriedades elétricas, sua resistência química e mecânica. Muitos materiais que incluem os compostos de carbono como agente de enchimento na matriz polimérica e para obter propriedades elétricas interessantes: alta condução eletrônica para eletrodos flexíveis (HAYATI et al., 2020) além de outras características importantes. (WANG et al., 2012; XIAO et al., 2013a; XIONG et al., 2020)

O grafite, placas de carbono empilhadas ligadas por hibridização  $sp^2$ , apresenta boas propriedades condutoras térmicas e elétricas, porém este apresenta uma baixa área superficial, dificultando assim a deposição dos óxidos semicondutores na sua superfície. O grafite tem sido amplamente utilizado devido a suas propriedades surpreendentes, como propriedades

mecânicas, térmicas, condutividade elétrica, alta mobilidade de transportadora, alta mobilidade intrínseca, boa transmitância e excelente estabilidade química, estrutural e mecânica excepcional (XU; DUAN; HOU, 2010). É um material amplamente explorado, adequado para aplicações de armazenamento de energia, como baterias, células de combustível e supercapacitores (CHEN et al., 2004; XU; DUAN; HOU, 2010).

Já o carbon *black* (CB) é um material nanoparticulado de carbono de forma esférica, que variam na ordem de 100 nm. É um material particulado amplamente utilizado, usado principalmente como reforço nas indústrias de polímeros. É amplamente utilizado como reforço na borracha para fabricação de pneus automotivos, como carvão ativado para a purificação da água e produtos de diferentes processos industriais. Além disso, fornece pigmentação, condutividade, fortalecimento químico nas indústrias de borracha, fabricação de cimento e pigmento na proteção UV para diversas aplicações de revestimento.(CHAUDHARI et al., 2013)

Os nanotubos de carbono (CNT) que são materiais nanoestruturados na forma de tubos, onde estes apresentam boas propriedades eletroquímicas. é um material emergente para várias aplicações industriais devido a suas propriedades únicas e úteis. (VERDUGO et al., 2016; ZHANG et al., 2017b)Possuindo propriedades como boa condutividade elétrica, grande área de superficial, entre outras.( CHUAN-SHENG; TIAN-GUI; XIAO-HUA, 2009; JEE et al., 2015)

Além destes, o óxido de grafeno reduzido (rGO) é uma folha que compõem o grafite, com hibridização  $sp^2$ . O rGO tem se tornado foco de grande interesse da comunidade científica devido as suas propriedades eletrônicas únicas e

outros excelentes atributos, como por exemplo, a sua grande área superficial.(KIM et al., 2012) A síntese de compósitos a base de óxidos metálicos/rGO tem atraído bastante interesse na busca de uma melhora da atividade fotocatalítica dos óxidos. (LIU et al., 2015, 2015) Os estudos mais recentes mostram que os compósitos apresentam melhora significativa em três propriedades: (i) o aumento da adsorção dos poluentes, (ii) a faixa de absorção da luz é estendida e (iii) e uma maior separação das cargas.(HUNGE et al., 2020; YOUNG KIM et al., 2012) Portanto, acredita-se que com a ancoragem das partículas dos óxidos na superfície destes materiais obtenha-se um fotoeletrocatalisador de maior eficiência que o filme dos semicondutores puros. Estes materiais foram depositados em um substrato condutor, ITO, seguindo a técnica de Layer by Layer (LbL).

Este capítulo do trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar a estrutura de hematita e deste composto híbrido formado entre o óxido metálico e o grafite, carbon black (CB), nanotubo de carbono (CNT) e óxido de grafeno reduzido (rGO) para que seja possível obter materiais com melhores fotoeletroatividade em relação ao óxido puro, com diferentes concentrações destes materiais carbonáceos. Preparar filmes finos depositados sobre substrato condutor, óxido de estanho dopado com índio (ITO) e caracterizá-los eletroquimicamente. Estudar a eficiência dos filmes obtidos como fotoanodos na oxidação do corante azul de metileno e verificar a cinética das reações de descontaminação.

## **2. Parte Experimental**

### **2.1. Síntese de óxido de grafeno reduzido (rGO)**

O óxido de grafite foi sintetizado de acordo com o método de Hummers modificado. 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. Para síntese do rGO foi utilizado o método de redução por térmica, no momento de calcinação do compósito. (XIONG et al., 2020; YOUNG KIM et al., 2012)

## **2.2 Síntese dos compósitos materiais carbonáceos/óxidos metálicos**

Os compostos materiais carbonáceos/óxidos metálicos foram sintetizados por uma via hidrotérmica. Inicialmente foram escolhidos como materiais carbonáceos o grafite, carbono *black*, CNT e rGO. Foi variado os valores de massa destes materiais (1,0  $\text{mg.mL}^{-1}$  e 3,0  $\text{mg mL}^{-1}$ ) utilizado na síntese dos

híbridos. O primeiro óxido metálico sintetizado foi a hematita pura,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A massa do precursor deste óxido também foi fixada em 3 g. Em seguida foi adicionado 6 g de  $\text{NaNO}_3$  e 0,45 g de polivinilpirrolidona (PVP, Synth) e o volume completo com 80 mL de água deionizada. A solução foi mantida sob agitação por 30 minutos e em seguida foi selada em uma autoclave de aço inoxidável e tratada termicamente a 160 °C por 12 horas. O produto foi filtrado e lavado com etanol e água diversas vezes. Em seguida, o produto foi seco a 80 °C em uma estufa durante a noite. O material foi calcinado em forno mufla por 3 horas a 600 °C para a formação do óxido metálico de interesse. (CARVALHO et al., 2012; FERRAZ et al., 2012)

### 2.3. Caracterização

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 °C  $\text{min}^{-1}$  de 30 a 1000 °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 °C por 3 horas e a amostra de rGO foi deixada sob vácuo por 24 horas a 120 °C.

#### **2.4. Deposição dos filmes e medidas eletroquímicas**

A deposição dos filmes de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e híbridos materiais carbonáceos/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  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, 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 dos híbridos com uma e quatro camadas. 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. Todas as medidas eletroquímicas foram realizados em um potenciostato/galvanostato 128N da AUTOLAB.

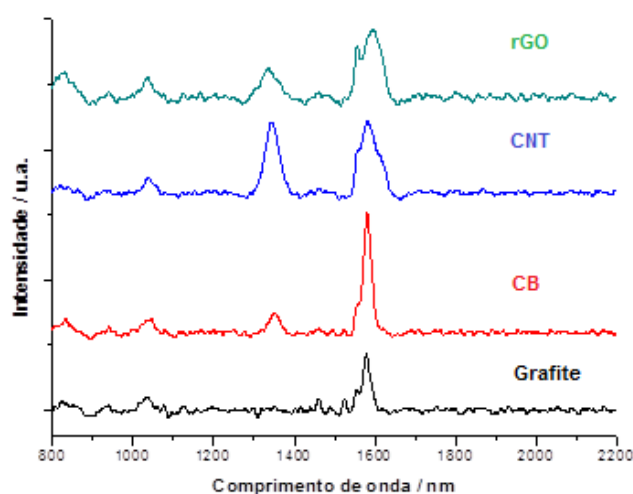
## 2.5. Fotoeletrocatalise

A degradação do corante foi realizada no mesmo sistema das medidas eletroquímicas, utilizando métodos de cronoamperometrias com solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1} + 1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  do corante azul de metileno com potencial de oxidação de  $+ 1,1 \text{ V}$  por um tempo de 120 minutos. Alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados e espectro UV-Vis registrado (OceanOptics DT-Mini-2) imediatamente ( $\lambda = 664 \text{ nm}$ ) 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 absorbância de cada corante em função do tempo de irradiação sob condição de pseudo-primeira ordem. (LEÃO NETO et al., 2016)

## 3. Resultados e discussão

A Figura 5 mostra os espectros Raman dos materiais grafíticos utilizado nas sínteses dos híbridos materiais grafíticos/óxido metálico. O grafite mostra uma banda, em aproximadamente  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , caracterizada como a banda G, indicando um material bastante ordenado.(XU; DUAN; HOU, 2010) Para o carbono *black* há além da banda G, o surgimento de uma pequena banda em aproximadamente  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , caracterizado como a banda D, indicando o grau de desordem do material. A razão de intensidade das bandas G/D é de aproximadamente 0,15, para o CB. No espectro Raman do CNT é possível observar o deslocamento da banda D para aproximadamente  $1340 \text{ cm}^{-1}$  e um aumento significativo na sua intensidade.(HUNGE et al., 2020; YOUNG KIM et al., 2012) A razão de intensidade das bandas G/D para os CNTs é

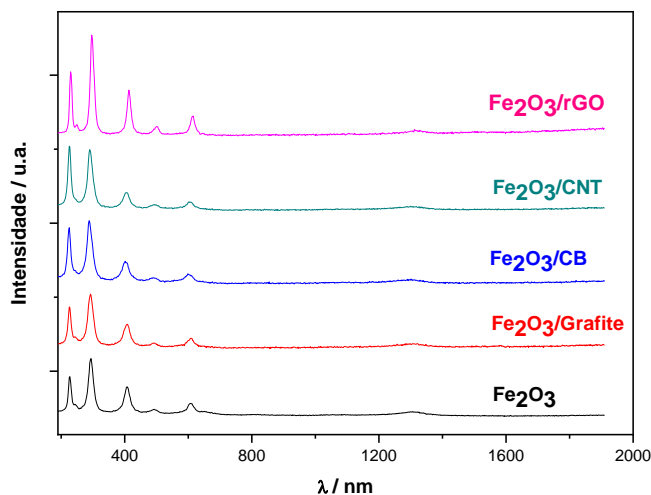
aproximadamente 1, indicando um alto grau de desordem no material. O espectro Raman do EG mostra um deslocamento da banda G para  $1595\text{ cm}^{-1}$  e da banda D para  $1335\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente. Houve uma diminuição da razão da intensidade das bandas G/D para aproximadamente 0,25. Comparado com o grafeno termicamente ou quimicamente reduzido os defeitos na sua estrutura são muito menores. (KIM et al., 2012)



**Figura 5.** Espectros Raman dos materiais carbonáceos utilizado nas sínteses dos híbridos com o óxido metálico: grafite, *carbon black* (CB), nanotubo de carbono (CNT) e óxido de grafeno reduzido (rGO).

A Figura 6 mostra os espectros Raman dos materiais grafíticos ( $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidos pela síntese hidrotérmica. Em todos os materiais foram observados apenas as bandas referentes as ligações Fe-O, características deste óxido de ferro. Não foi possível observar bandas características dos materiais carbonáceos na região de  $1330$  até  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Isto pode ser justificado pela pequena região em que o feixe do laser é incidido nos materiais, realizando as medidas em locais em que não existiam materiais

carbonáceos ou ainda pela baixa concentração ( $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) destes materiais na síntese hidrotermal.

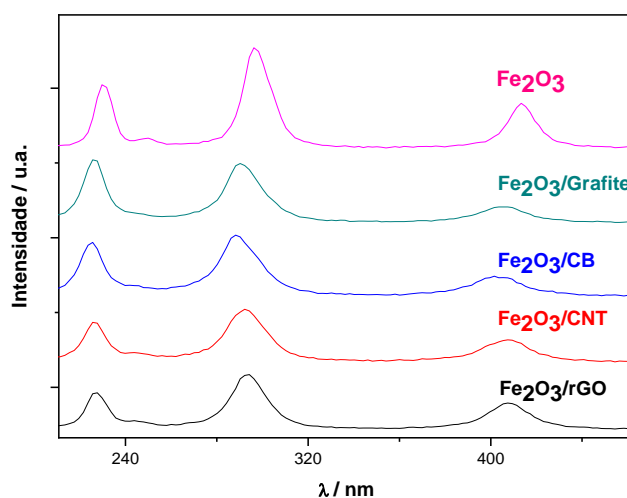


**Figura 6.** Espectros Raman dos materiais carbonáceos( $1 \text{ mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidos pela síntese hidrotermal comparado com o óxido metálico puro.

Além disso, a sessão de choque dos modos vibracionais da hematita é grande, aumentando assim a intensidade destas bandas podendo se sobrepor a outras bandas presentes no espectro. Teoricamente, a hematita apresenta sete modos Raman ativos, sendo: dois modos  $A_{1g}$  ( $229$  e  $500 \text{ cm}^{-1}$ ) e cinco  $E_g$  ( $249$ ,  $245$ ,  $302$ ,  $414$  e  $615 \text{ cm}^{-1}$ ). (SAREMI-YARAHMADI et al., 2009) Entretanto não foi possível observar todos os modos vibracionais da hematita nos híbridos materiais carbonáceos/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Por exemplo, a banda em  $245 \text{ cm}^{-1}$  aparece apenas nos materiais com a hematita pura, grafite e rGO.

Entretanto com o aumento do espectro Raman na região de  $220$  a  $460 \text{ cm}^{-1}$ , Figura 7, pode-se notar diferentes intensidades e deslocamentos de bandas com a inserção dos materiais carbonáceos no óxido de ferro. Este

deslocamento de bandas pode causar o encobrimento de algumas bandas referentes a modos vibracionais, podendo assim justificar o não aparecimento de todos os modos vibracionais. Além disso, a variação de intensidade relativa das bandas diminui entre as amostras. Em todos os materiais a banda de maior intensidade foi a banda em aproximadamente  $293\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo vibracional  $E_g$ .

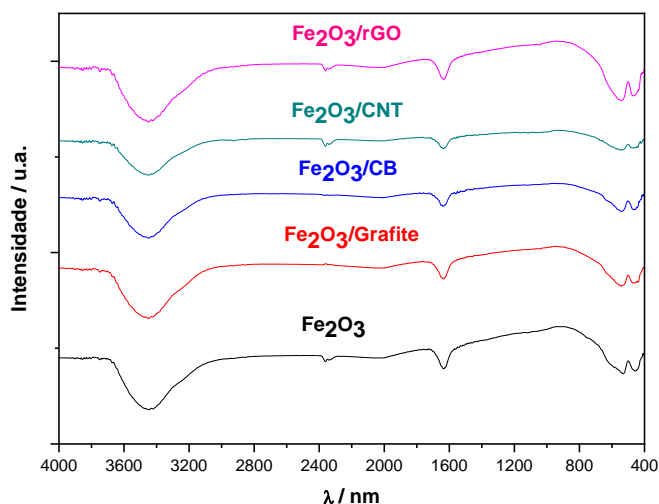


**Figura 7.** Espectros Ramam dos materiais carbonáceos( $1\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidos pela síntese hidrotérmica, com aumento na região de  $220$  a  $460\text{ cm}^{-1}$ .

A diminuição da razão da intensidade de outras bandas, por exemplo, a banda em aproximadamente  $229\text{ cm}^{-1}$ , em relação a essa pode caracterizar a inserção de um novo material na estrutura, diminuindo assim a seção de choque da hematita e consequentemente diminuir a intensidade destes picos, deixando mais uniformes em termos de intensidade relativa. (XUE; WANG, 2020)

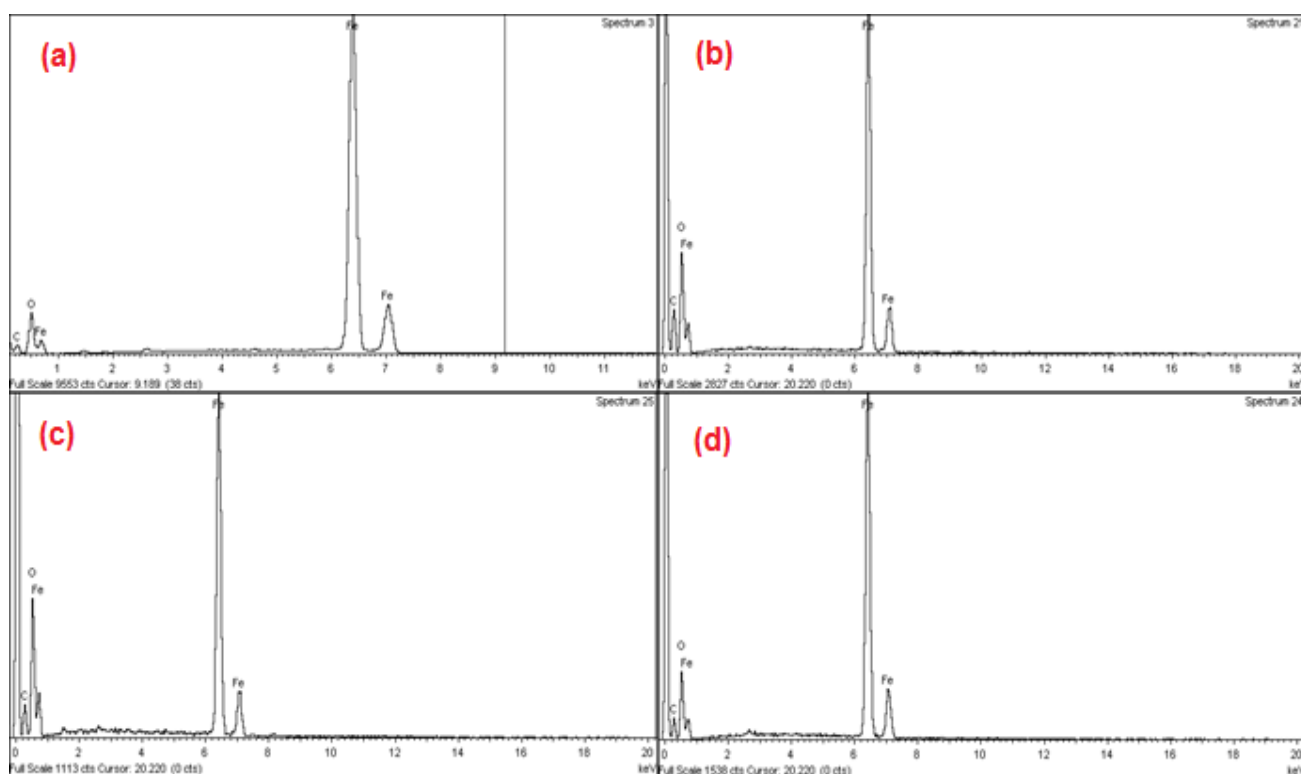
A Figura 8 mostra os espectros de FT-IR das amostras de materiais carbonáceos( $1\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Observa-se duas bandas aproximadamente em  $450$  e  $545\text{ cm}^{-1}$  referentes a estiramentos das ligações Fe-O. (FERRAZ et

al., 2012) Neste espectro de FT-IR ocorre o mesmo fenômeno observado nos espectros Raman dessas amostras, Figura 6. Apenas é notada bandas referentes ao óxido semiconductor e não é possível identificar as bandas dos materiais carbonáceos.



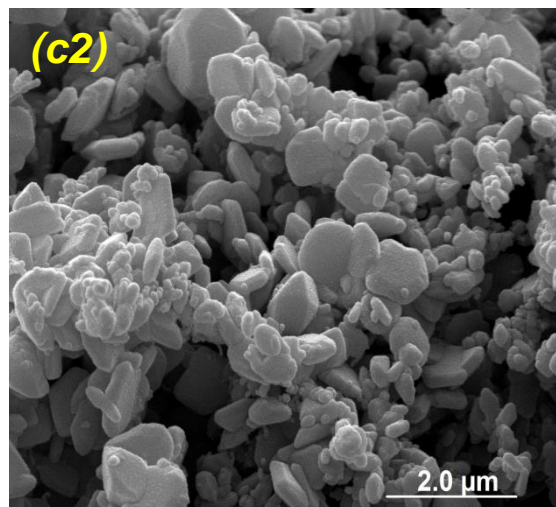
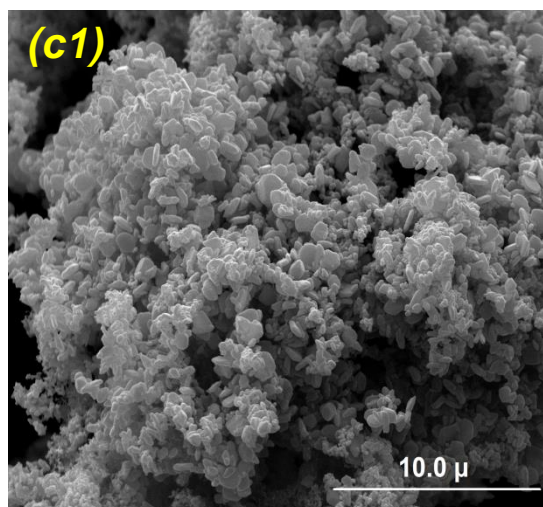
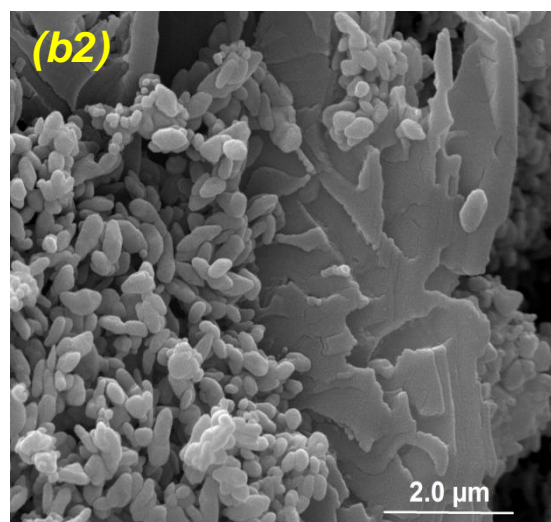
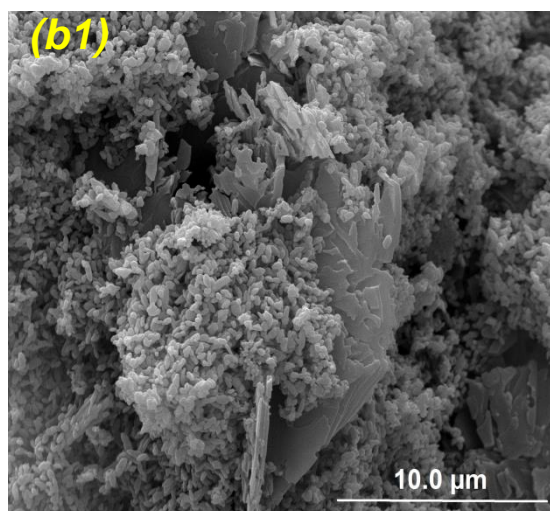
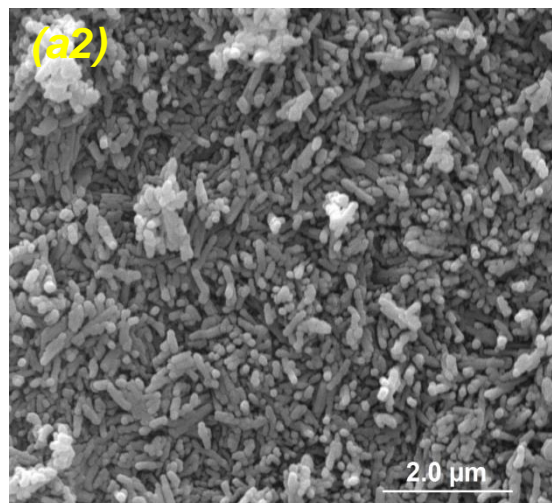
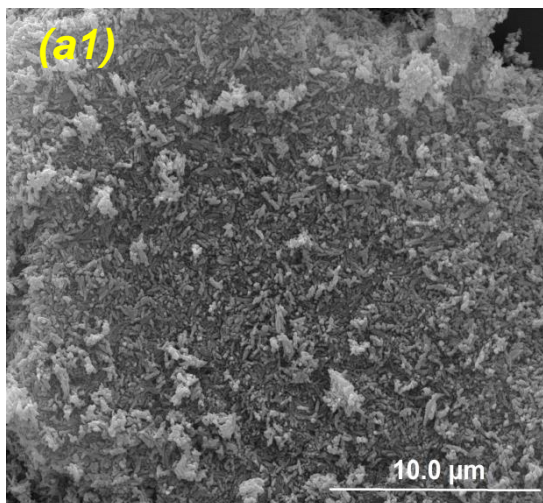
**Figura 8.** Espectros FT-IR dos materiais carbonáceos( $1\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidos pela síntese hidrotérmica comparado com o óxido metálico puro.

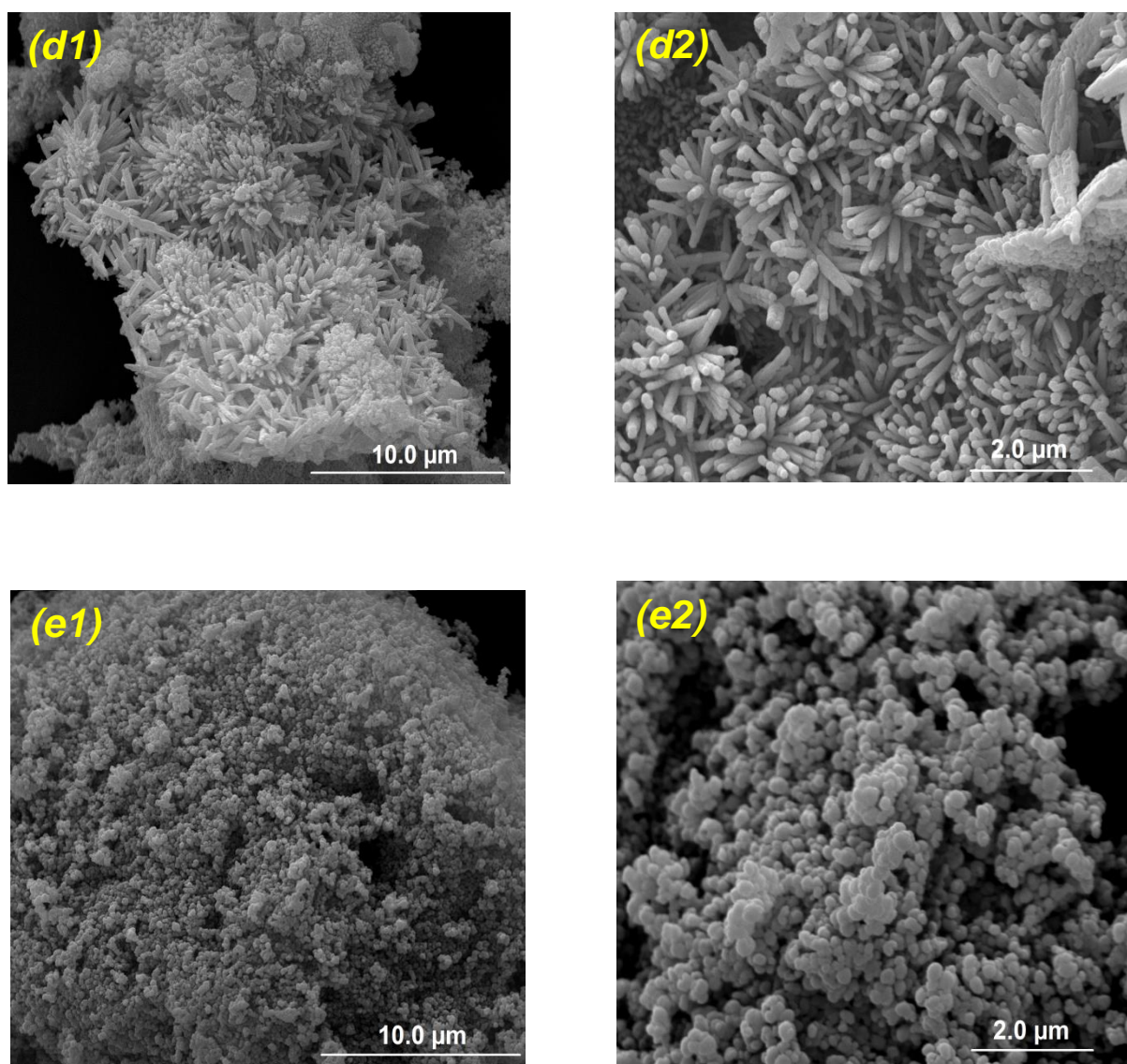
A Figura 9 mostra os espectros EDS das amostras sintetizadas a partir do híbrido materiais carbonáceos e hematita. Por estes espectros é possível observar a presença de basicamente três elementos nos materiais, carbono, ferro e oxigênio, como esperado. Isto indica a síntese deste material foi satisfatória e de acordo com as intensidades das bandas pode-se notar uma maior percentagem de ferro e oxigênio em relação ao material carbonáceo, confirmando as proporções iniciais dos materiais utilizados, com uma maior quantidade do precursor do ferro ( $3\text{ g do material}$ ) e dos materiais carbonáceos ( $1,0\text{ mg.mL}^{-1}$ ).



**Figura 9.** Espectros EDS dos materiais híbridos (a) grafite, (b) carbon black, (c) nanotubos de carbono e (d) rGO ( $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

As imagens MEV das amostras  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puro e grafite, CB, CNT e rGO ( $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  podem ser observadas na Figura 10, com aumento de (1) 10.000 e (2) 30.000 vezes.



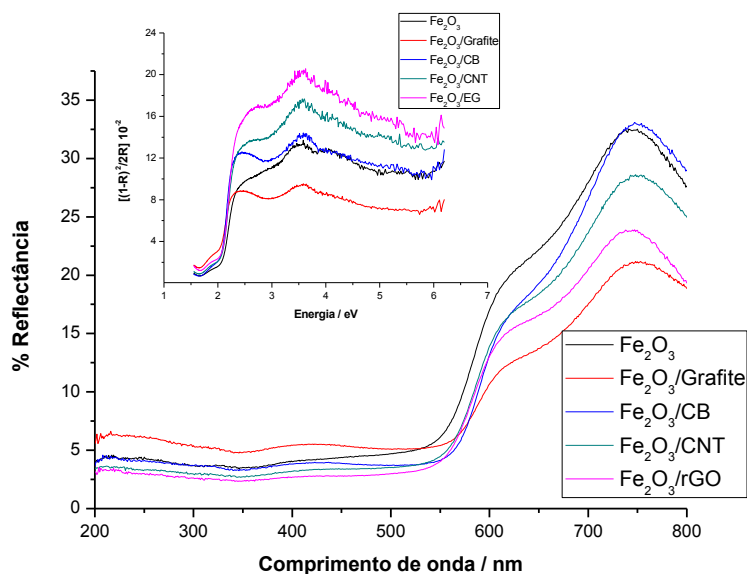


**Figura 10.** Imagens MEV da hematita pura (a) e dos materiais híbridos (b) grafite, (c) carbon black, (d) nanotubos de carbono e (e) rGO ( $1\text{mg.mL}^{-1}$ ) com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com magnitude de (1) 10.000 vezes e (2) 30.000 vezes.

Para a hematita, Figura 10a, observa-se uma uniformidade no material, apresentando uma forma de bastonetes. Na figura 10b, é observado as partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , também na forma de bastonetes, sobre as partículas de grafite. Para o material CB/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , figura 10c, nota-se uma mistura na

morfologia da hematita, alternando entre forma de bastonetes e formas esféricas. Além disso, é observado as pequenas partículas esféricas do CB, que variam o seu tamanho de 40 a 90 nm. Para o material CNT/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 10d, é notado uma maior uniformidade do material, apresentando forma de bastonetes. Além disso, o material rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 10e, apresentou uma diferente forma dos materiais anteriores. Observa-se uma uniformidade com um aglomerado na forma esférica. Estas mudanças na forma da Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem justificar a suas alterações nos comprimentos de onda das bandas do espectro Ramam, Figura 6, causando diferentes tipos de vibrações nos materiais, alterando levemente a localização das bandas.

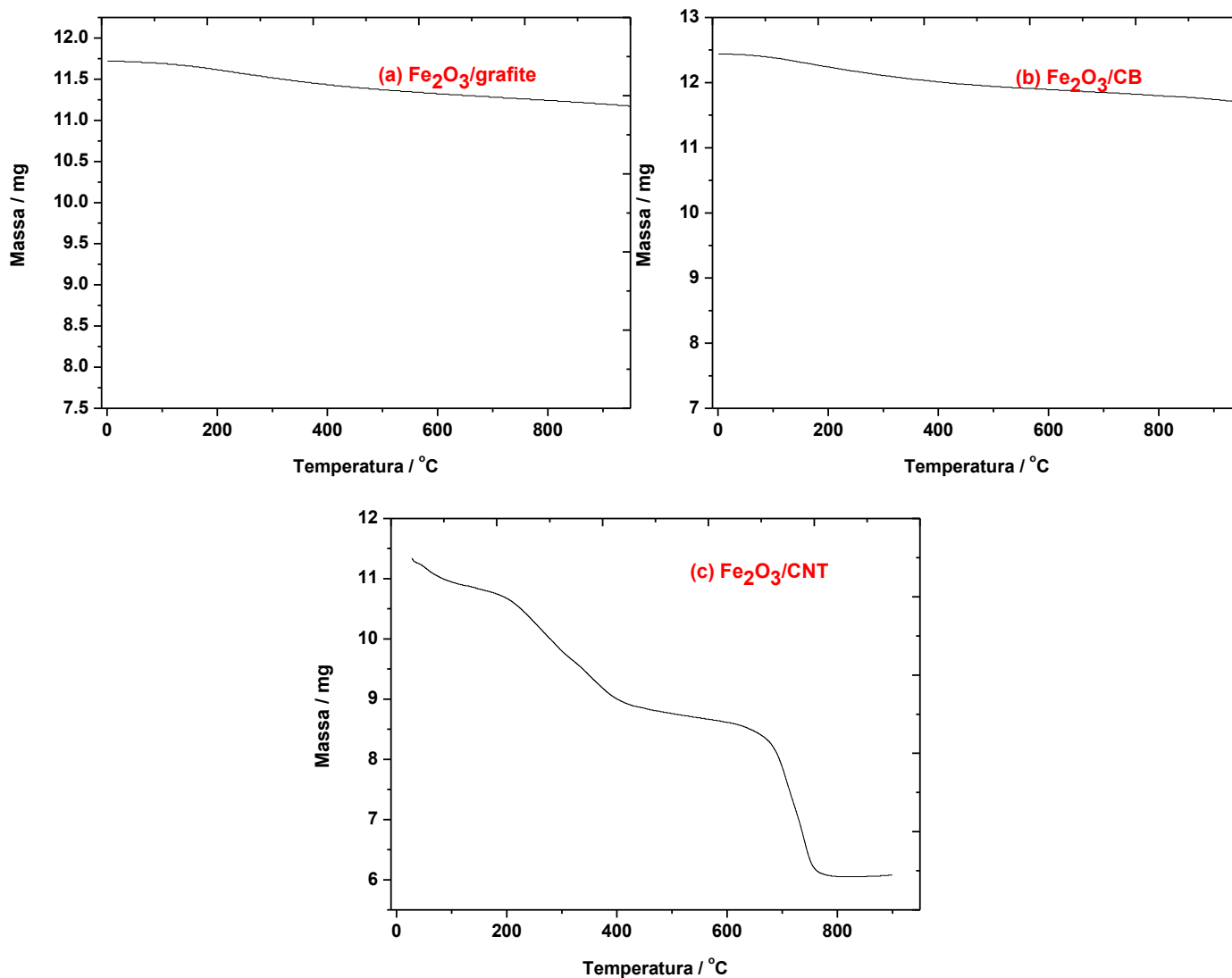
Os espectros UV/Vis com as medidas de % de reflectância para cada óxido foi registrado para que fosse possível realizar os cálculos dos valores de suas respectivas energias de *band gap* ( $E_g$ ), como mostrado na Figura 11. Para os cálculos realizados pelos espectros, foi utilizado o modelo proposto por Kubelka-Munk e Tauc (ABDULLAHI et al., 2016; DOLGONOS; MASON; POEPELMEIER, 2016) e estes são observados no Inset da Figura 11. Por estes cálculos pode-se chegar aos valores de  $E_g$  dos materiais sintetizados. Para a hematita pura o valor de *band-gap* foi de 2,06 eV, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/grafite foi de 1,99 eV, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CB apresentou 2,01 eV, para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNT foi 1,99 eV e para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO foi 1,93 eV. Observou-se uma diminuição desta energia de acordo com a inserção dos materiais carbonáceos no óxido de ferro, tornando os materiais assim, mais facilmente fotoexcitados, para formação do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> gerado nas bandas de valência e condução do semiconductor. (SHINDE et al., 2011)



**Figura 11.** Espectros UV/Vis do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e dos híbridos materiais carbonáceos/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em função das suas percentagens de reflectância. Inset mostra o cálculo dos valores de band-gap a partir do modelo de Kubelka-Munk e Tauc.

As curvas TG dos compósitos do precursor da hematita,  $\beta$ - $\text{FeOOH}$ , antes da calcinação ancorada materiais carbonáceos estão mostradas na Figura 12. Os eventos observados e as percentagens de perdas de massa estão relacionadas a mudança de fase de  $\beta$ - $\text{FeOOH} \rightarrow \alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e a decomposição do respectivo material carbonáceo.(XIAO et al., 2013a) Na Figura 12a, pode ser observado as perdas de massa do precursor da grafite/hematita, em 12b é observado o CB/precursor e, em 12c o CNT/precursor. Nota-se que as primeiras perdas de massa ocorrem em todos os materiais, pois essas estão relacionadas a mudança de fase  $\beta$ - $\text{FeOOH} \rightarrow \alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Em seguida, é observado a decomposição do respectivo material carbonáceo. Por volta de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ocorre uma queda de aproximadamente 7 % 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.

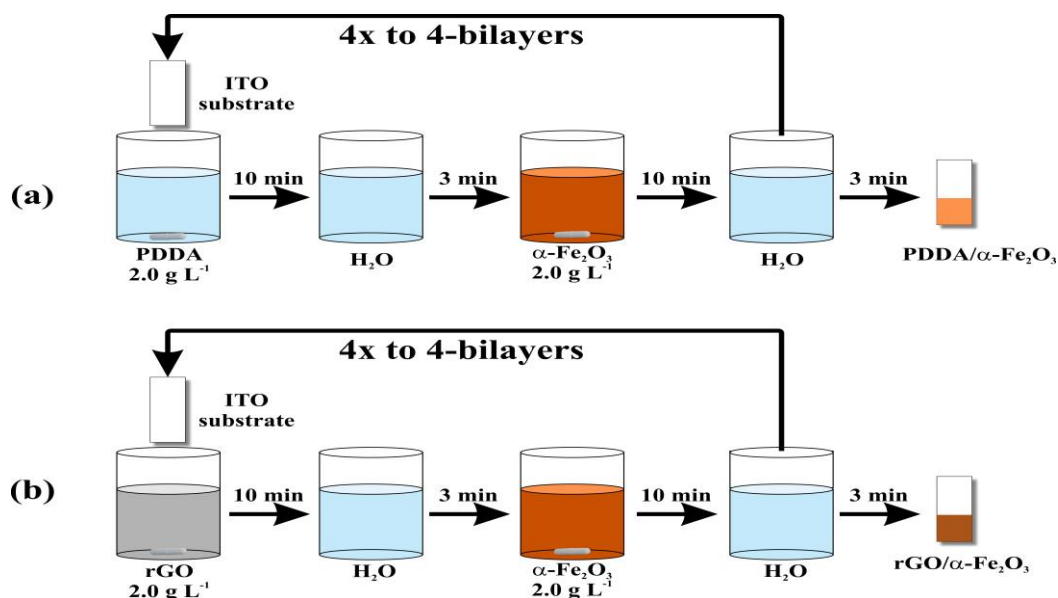


**Figura 12.** Curvas TG das amostras dos precursores da hematita ancoradas em (a) grafite, (b) CB e (c) CNT ( $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$ .

Esta desidroxilação terminou por volta dos  $440\text{ }^\circ\text{C}$ , com uma perda significativa de massa, por volta de  $25\%$ , formando assim o óxido de ferro.

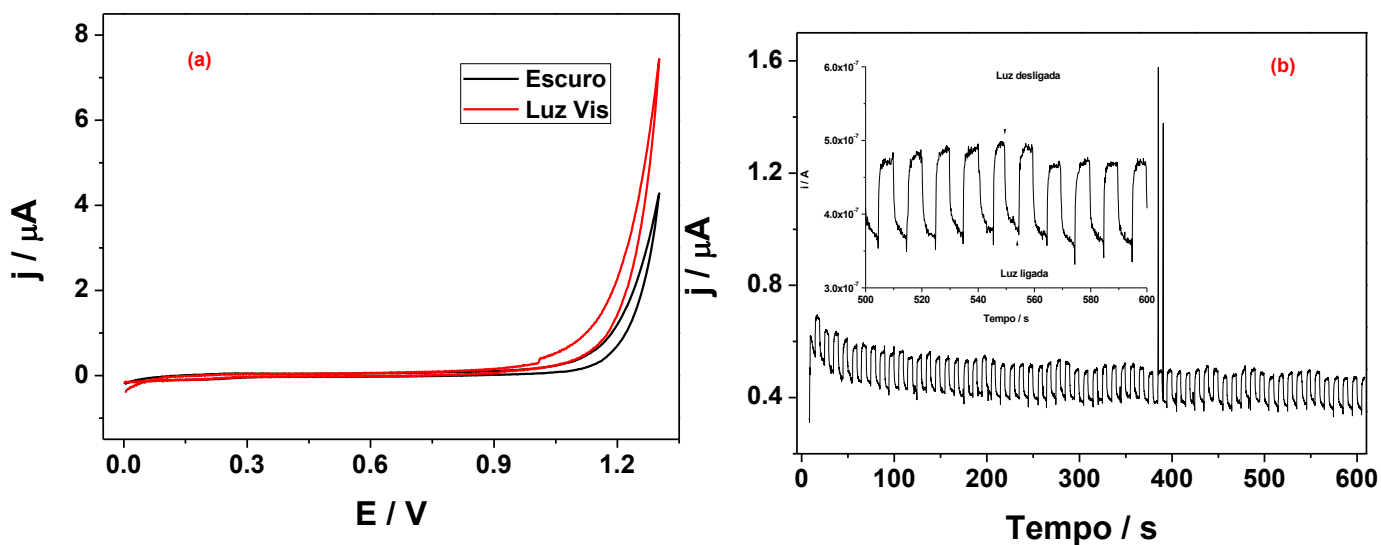
Ainda nota-se uma pequena perda de massa aproximadamente em 570 °C, cerca de 2 %, o que indica uma total eliminação do HCl presente na amostra, o que resulta na total transformação de fase para hematita. (XIAO et al., 2013b) Por volta de 700 °C ocorre a decomposição dos respectivos materiais carbonáceos.

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 13, e um polieletrólito carregado de carga oposta a do material. A formação de camadas na deposição dos eletrodos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e materiais carbonáceos/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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). Foram sintetizados filmes de 1 e 4 camadas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e materiais carbonáceos/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 13.** Esquema da deposição dos filmes (a) hematita pura e (b) rGO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , por meio da técnica LbL, utilizando PDDA como polieletrólito.

Diversas técnicas foram empregadas nos eletrodos sintetizados para o melhor entendimento do perfil eletroquímico de cada filme. O perfil fotoeletroquímico destes eletrodos foi estudado e são observados na Figura 11. Essa mostra o perfil fotoeletroquímico do filme com 4 camadas de CNT( $1\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sendo este representativo para todos os eletrodos pois apresentam o mesmo comportamento. É observado um aumento na fotocorrente com o aumento do potencial, durante a varredura anódica, característico de um semicondutor do tipo n, como mostrado na Figura 14(a).



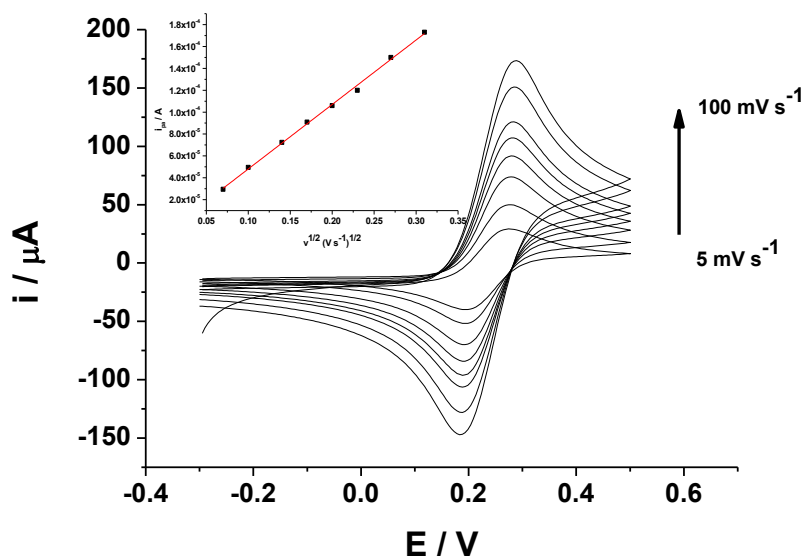
**Figura 14.** (a) Varredura anódica do eletrodo CNT( $1\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com 4 camadas em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e (b) Cronoamperometria Chopper do mesmo filme com eletrólito suporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  por 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.

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 dos materiais carbonáceos, formou-se o composto materiais carbonáceos/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com isso, todas as fotocorrentes aumentaram em relação aos filmes de hematita pura, como esperado, devido as propriedades elétricas e condutoras dos materiais carbonáceos, como mostrado na Figura 14 (b). O eletrodo que apresentou os melhores resultados em termos de fotocorrente gerada foi o filme sintetizado com 4 camadas de grafite(1mg.mL<sup>-1</sup>)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e rGO(1mg.mL<sup>-1</sup>)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 0,73 e 0,71  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. Os dados são apresentados na Tabela 1.

Foram também realizados os cálculos de cada área eletroativa dos eletrodos pela voltametria cíclica em presença de hexacianoferrato(III) de potássio (K<sub>3</sub>[FeCN]<sub>6</sub>) 6,6x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> com variação da velocidade de varredura do potencial de 5 a 100 mV.s<sup>-1</sup>, como pode-se observar na Figura 15. A equação 1 apresenta a equação de Randles-Sevcik utilizada.

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

Sendo  $I_p$  a corrente de pico (A), A a área eletroativa (cm<sup>2</sup>), D o coeficiente de difusão do ânion hexacianoferrato (III) em solução (6,20x10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)<sup>40</sup>, n o número de elétrons envolvidos na reação redox, C a concentração do hexacianoferrato (III) de potássio (K<sub>3</sub>[FeCN]<sub>6</sub>), em mol.cm<sup>-3</sup> 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 1.



**Figura 15.** Voltamogramas cíclicos do hexacianoferrato (III) de potássio ( $K_3[FeCN]_6$ ) em diferentes velocidades de varreduras (5 a  $100\text{ mV.s}^{-1}$ ) utilizando o filme de 4 camadas  $CB(1\text{mg.mL}^{-1})/Fe_2O_3$ . Insert mostra a regressão linear para a obtenção da área eletroativa do respectivo eletrodo utilizando a equação de Randles-Sevcik.

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  $1\text{cm}^2$ .

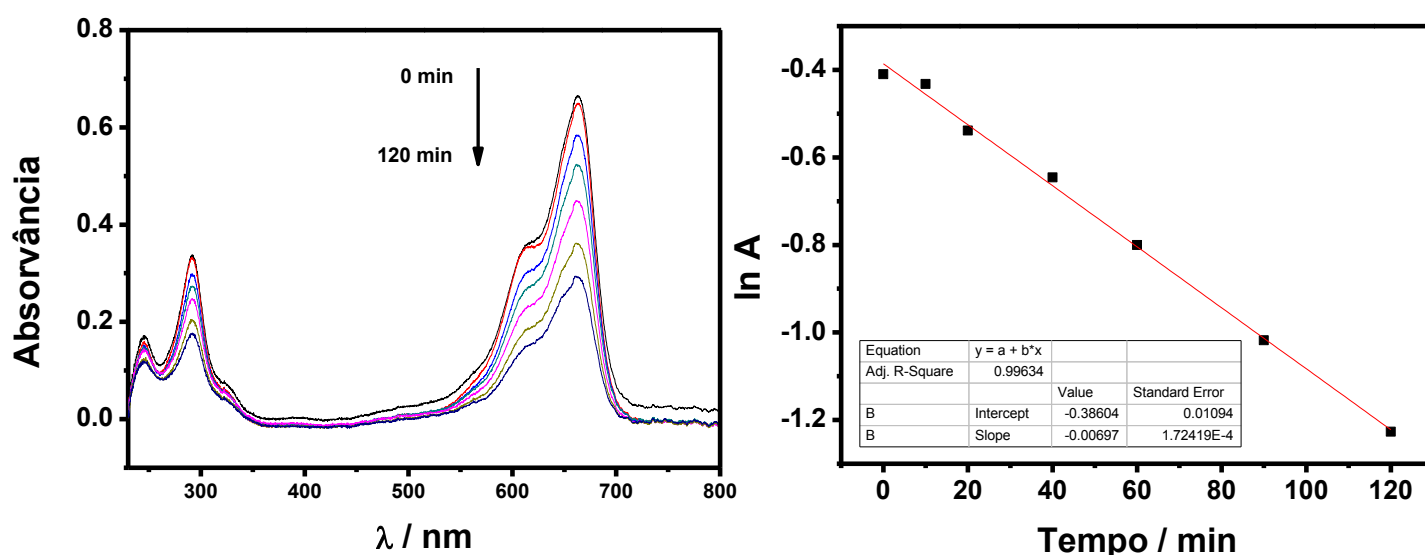
**Tabela 1.** Densidade de corrente ( $j$ ) obtida nos eletrodos sintetizados de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e materiais carbonáceos ( $1\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no potencial de +1,1 V sob radiação visível e no escuro em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$  e suas respectivas áreas eletroativas (A).

Eletrodo ( $1\text{mg.mL}^{-1}$ ) (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 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,10	0,20	0,10	1,18
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /grafite	0,18	0,29	0,11	1,12
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /CB	0,14	0,21	0,07	1,03
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /CNT	0,18	0,40	0,22	1,36
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /rGO	0,22	0,47	0,25	1,34
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,61	0,69	0,08	1,76
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /grafite	0,42	1,15	0,73	1,19
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /CB	0,35	0,76	0,31	1,33
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /CNT	0,54	1,01	0,47	1,93
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /rGO	0,32	1,03	0,71	1,87

<sup>a</sup>Valores normalizados pela área eletroativa.

A descoloração do corante azul de metileno por meio da eletrocatalise 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, em relação às duas condições, no escuro e com radiação no visível, como pode ser observado na Figura 16 (a). Primeiramente, foram testados os materiais contendo uma e

quatro camadas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pura calcinadas a 600 °C. Os eletrodos mostraram uma melhor atividade fotocatalítica na degradação dos corantes quando estes estavam sob radiação visível em relação aos testes no escuro. A descoloração do 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 semiconductor. Com isso, 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.



**Figura 16.** (a) Espectro UV/Vis da descoloração do corante azul de metileno mediado pelo filme com 4 camadas do híbrido  $\text{rGO}(1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (b) Regressão linear para a obtenção do  $k_{obs}$  da reação seguindo a cinética de pseudo-primeira ordem.

Em seguida, os testes de descoloração dos corantes foram realizados com os filmes dos híbridos materiais carbonáceos/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para que fosse possível notar a influência da presença destes materiais na superfície dos eletrodos.

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 2, sendo Abs<sub>t</sub> é a absorvância no tempo t, Abs<sub>0</sub> a absorvância no tempo zero,  $k_{obs}$  é a constante de velocidade e t é o tempo de reação, como mostrado na Figura 16 (b).

$$\ln \text{Abs}_t = -k_{obs}t + \ln \text{Abs}_0 \quad (2)$$

Os resultados das fotoeletrocatalises de todos os eletrodos testados são mostrados na Tabela 2.

Através dos dados da Tabela 2, foi possível observar um aumento na atividade fotoeletrocatalítica dos filmes com o aumento no número de camadas depositadas sobre o substrato. Houve um acréscimo de aproximadamente 20 % de eficiência na descoloração do corante. 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 azul de metileno.

**Tabela 2.** Constante de velocidade,  $k_{obs}$ , e percentagem de descoloração do corante azul de metileno por meio da fotoeletrocatalise utilizando os filmes de materiais carbonáceos ( $1\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

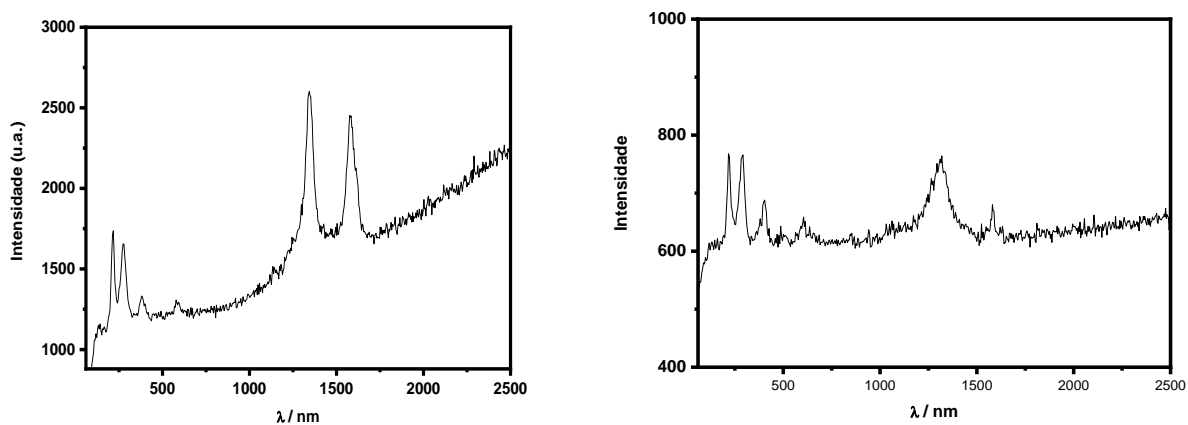
Eletrodo ( $1\text{mg.mL}^{-1}$ ) (camadas – filmes)	Azul de metileno		
	$k_{obs}/10^{-3}$	$R^2$	% de
	$\text{min}^{-1}$		desc.
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,17	0.980	23
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /grafite	3,45	0.984	29
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /CB	3,47	0.986	30
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /CNT	3,71	0.992	32
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /rGO	3,88	0.975	34
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,24	0.972	38
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /grafite	5,95	0.994	42
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /CB	6,04	0.990	43
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /CNT	6,65	0.991	46
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /rGO	6,97	0.985	48

Com a adição dos materiais carbonáceos na síntese, realizando os híbridos materiais carbonáceos/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , foi observado um aumento significativo da atividade fotoeletroquímica dos eletrodos na descoloração deste azocorante. Esse fenômeno se deve às propriedades condutoras do carbono que, neste caso, serve como drenagem para os elétrons fotogerados na superfície do semicondutor. 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. Ainda de acordo com a Tabela 2, é possível comparar a atividade fotoeletroquímica dentre os materiais carbonáceos. Foram verificadas as maiores porcentagens de descoloração do diazocorante e maior  $k_{obs}$  para  $Fe_2O_3/rGO$ ,  $Fe_2O_3/CNT$ ,  $Fe_2O_3/CB$  e  $Fe_2O_3/grafite$ , respectivamente. Esta diferença pode ser justificada pelas diferentes propriedades condutoras dos materiais carbonáceos, resultando assim, em um aumento na atividade fotoeletrocatalítica dos materiais, devido as propriedades condutoras dos próprios materiais carbonáceos.

A fim de estudar o efeito da quantidade de material carbonáceo presente na estrutura do híbrido, foi realizada a mesma síntese, porém com o aumento da concentração inicial dos materiais carbonáceos, passando de 1 para 3  $mg.mL^{-1}$  da solução precursora. Estes materiais foram depositados sob o eletrodo de ITO e submetido as caracterizações eletroquímicas e a fotoeletrocatalise do corante azul de metileno.

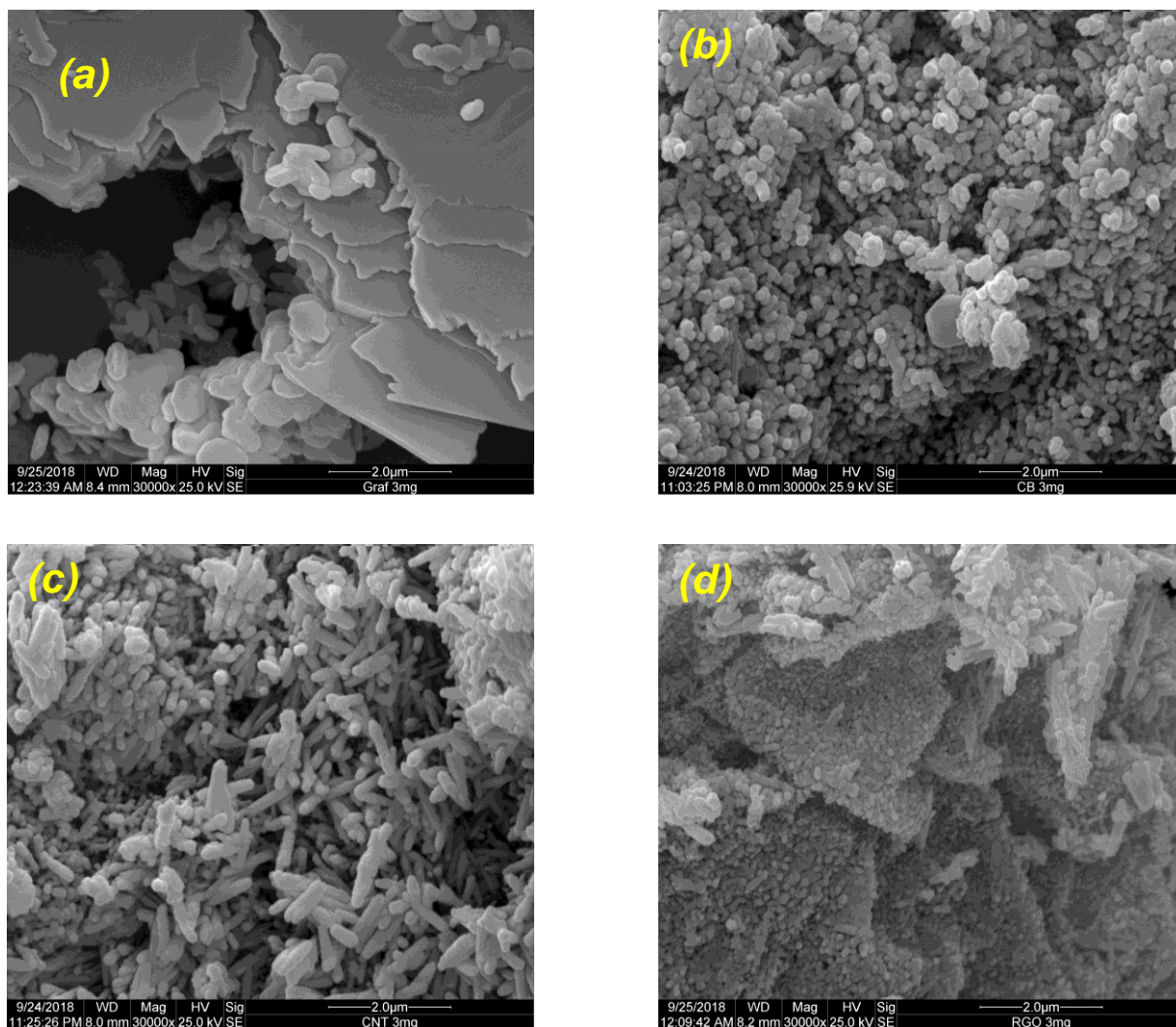
Na Figura 17, pode-se observar os espectros Raman dos híbridos CNT e rGO ( $3mg.mL^{-1}$ )/ $Fe_2O_3$ . Nota-se que com o aumento da concentração dos materiais carbonáceos nestas amostras, é observado o surgimento das bandas na região de 1600  $cm^{-1}$ , aproximadamente. Estas bandas são características dos modos vibracionais dos materiais a base de carbono.(XIAO et al., 2013a; YOUNG KIM et al., 2012; ZHANG et al., 2017b)



**Figura 17.** Espectros Raman das amostras dos híbridos CNT( $3 \text{ mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e rGO( $3 \text{ mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtido pela síntese hidrotermal.

Na figura 18, pode-se observar as imagens MEV dos híbridos de concentração  $3 \text{ mg.mL}^{-1}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  com o aumento de 30.000x. Comparando com os híbridos de mais baixa concentração ( $1 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) podemos notar uma constância na morfologia do material. Na figura 18a, observamos as partículas da hematita depositada sobre as folhas de grafite. A partir da figura 18b é observado uma maior homogeneidade na forma das partículas do híbrido com a adição da CB junto com a hematita. O híbrido com o CNT pode ser observado na figura 18c. Assim, nota-se a formação de tubos de hematita que podem ser justificados pela orientação e nucleação do semiconductor sobre o material carbonáceo. Ainda, na figura 18d observa-se uma distribuição uniforme do material semiconductor nas folhas do rGO. Isso pode ser explicado por um melhor sinergismo entre o material carbonáceo e a hematita. Também é possível observar um melhor controle no tamanho da partícula do semiconductor

no híbrido rGO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentando este o menor tamanho de partícula entre os compósitos sintetizados.



**Figura 18.** Imagens MEV (a) grafite (b) CB, (c) CNT e (d) rGO (3mg.mL<sup>-1</sup>) com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com magnitude de 30.000 vezes.

Além disso, esses materiais foram submetidos a análise superficial pela técnica B.E.T.(método Brunauer, Emmett, Teller) para a avaliação das respectivas áreas de superfície e volume e diâmetro dos poros. Observou-se que, com a inserção dos materiais de carbono na estrutura do óxido metálico, este apresentou ganho de área superficial. Para a hematita pura, a área de

superfície obtida foi de 2.359 m<sup>2</sup>/g. Os híbridos apresentaram uma área de 3,976, 10,364, 14,372 e 10,776 m<sup>2</sup>/g para materiais com grafite, CB, CNT e rGO, respectivamente. Assim, espera-se que, com o ganho da área superficial dos híbridos, os processos superficiais mais fáceis nos eletrodos, como a adsorção das moléculas do corante e conseqüentemente sua descoloração ocorram com uma maior eficiência.

**Tabela 3.** Análise BET e seus respectivos valores de área superficial, raio e volume dos poros dos híbridos contendo 3 mg.mL<sup>-1</sup> do material carbonáceo. % de Fe encontrado em cada material obtido pela técnica de EDX.

Material carbonáceo (3 mg.mL <sup>-1</sup> )	A / m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	r / nm	V / cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	% Fe
Grafite	3,976	2,16	0,012	1,886
CB	10,364	1,54	0,050	1,292
CNT	14,372	2,81	0,072	0,726
rGO	10,776	46,68	0,135	0,134

Por meio da análise elementar de CHN, foi possível detectar a porcentagem de C (% C) nos materiais sintetizados com CNT e rGO (3mg.mL<sup>-1</sup>)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados indicaram pequena quantidade de C nos dois materiais, com 0,33 e 0,79 % para CNT e rGO (3mg.mL<sup>-1</sup>)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Como partimos da mesma quantidade inicial do precursor dos materiais de carbono, sugere-se que houve uma degradação dos nanotubos de carbono no momento da calcinação do material. Ao observar a maior quantidade de carbono no

híbrido com o rGO, indicou-se um material mais estável a altas temperaturas, onde não há grande perda de massa em relação ao CNT.

Na Tabela 4 pode-se observar os valores das diferentes densidades de corrente obtidas com os eletrodos de menor ( $1 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) e maior ( $3 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) concentração dos materiais carbonáceos.

**Tabela 4.** Comparação entre a densidade de corrente ( $j$ ) obtidos nos eletrodos sintetizados com ( $1 \text{ mg.mL}^{-1}$  e  $3 \text{ mg.mL}^{-1}$ )/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  no potencial de + 1,1V sob radiação visível.

Eletrodos (camadas – filmes)	$j/(\mu\text{A.cm}^{-2})$ ( $1 \text{ mg.mL}^{-1}$ )	$j/(\mu\text{A.cm}^{-2})$ ( $3 \text{ mg.mL}^{-1}$ )	$\Delta j/(\mu\text{A.cm}^{-2})$
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /grafite	0,18	0,71	0,53
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /CB	0,14	0,71	0,57
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /CNT	0,18	0,60	0,42
1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /rGO	0,22	0,40	0,18
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /grafite	0,42	0,98	0,56
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /CB	0,35	0,95	0,60
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /CNT	0,54	1,25	0,69
4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /rGO	0,32	0,81	0,49

Nota-se que com o aumento da concentração dos materiais carbonáceos, uma maior fotocorrente é gerada quando estes são submetidos a irradiação visível. Isto pode ser justificado pelas propriedades condutoras dos materiais carbonáceos e com isso o elétron fotogerado é drenado mais rapidamente para o contra eletrodo, dificultando assim o processo de

recombinação do par elétron/buraco. O material que apresentou a maior densidade de corrente fotogerada foi o eletrodo com 4 camadas do híbrido CNT( $3\text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com  $1,25\ \mu\text{A}$ .

Esses filmes foram submetidos à análise de energia dispersiva por raios-X (EDX) para obter as respectivas quantidades de Fe e entender o comportamento da fotocorrente gerada em cada eletrodo. A partir dos espectros de EDX, observou-se que, entre os filmes de materiais de carbono ( $3\ \text{mg.mL}^{-1}$ ) com 4 camadas, o que possui o maior % de Fe foi o grafite, com 1,886 %. O filme com o menor % de Fe, nas mesmas condições, foi o de rGO, com 0,134%. Já os filmes com CB e CNT apresentaram, respectivamente, 1,292 e 0,726%. Então, de acordo com os dados de fotocorrente, mostrados na Tabela 3, podemos relacionar a quantidade de semicondutores em cada eletrodo, dependendo do material carbonáceo. Portanto, sugere-se que a alta eficiência na fotocorrente gerada nos eletrodos CNT e rGO ( $3\ \text{mg.mL}^{-1}$ )/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  possa ser justificada pelas excelentes propriedades eletroquímicas desses materiais de carbono, mesmo com o menor % de Fe, em relação ao grafite e CB.

Além disso, são observados na Tabela 5, os valores do  $k_{obs}$  das reações de descoloração do corante azul de metileno com os respectivos filmes. Estes apresentam as mesmas características dos filmes com a menor concentração ( $1\text{mg.mL}^{-1}$ ) dos materiais carbonáceos. Se aumentado o número de camadas depositadas sobre o substrato condutor é obtido um ganho na cinética de descoloração do azocorante, devido a uma maior quantidade de material estar depositada sobre o ITO. Nesta maior concentração, de  $3\ \text{mg.mL}^{-1}$ , o material

que apresentou as maiores atividades fotoeletrocatalíticas foram os filmes com os híbridos rGO(3 mg.mL<sup>-1</sup>)/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CNT(3 mg.mL<sup>-1</sup>)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com  $k_{obs}$  e % de descoloração igual a  $9,04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e 72 % e  $8,91 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e 69 %, respectivamente

**Tabela 5.** Constante de velocidade,  $k_{obs}$ , e percentagem de descoloração do corante azul de metileno por meio da fotoeletrocatalise utilizando os filmes de materiais carbonáceos (3mg.mL<sup>-1</sup>)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Eletrodo (3 mg.mL <sup>-1</sup> ) (camadas – filmes)	Azul de metileno		
	$k_{obs} / 10^{-3}$ min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	% de desc.
1 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /grafite	3,95	0.987	40
1 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CB	3,94	0.989	40
1 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CNT	4,54	0.991	49
1 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /rGO	4,58	0.985	50
4 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /grafite	6,95	0.992	58
4 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CB	7,02	0.971	60
4 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CNT	8,91	0.987	69
4 – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /rGO	9,04	0.983	72

Estes valores podem ser justificados pelas maiores áreas superficiais dos híbridos, obtidos pela técnica de caracterização de BET, facilitando assim a adsorção do corante na superfície destes eletrodos e ainda pelos valores de densidade de corrente fotogerados quando foram submetidos a radiação visível.

Experimentos controle foram realizados a fim de um maior entendimento do sistema em relação a algumas variações dos materiais. O eletrodo selecionado para os experimentos controle foi o que apresentou o melhor resultado frente a descoloração do corante: rGO(3 mg.mL<sup>-1</sup>)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para fins de comparação entre o método utilizado, a fotoeletrocatalise, foi empregada o uso da técnica de fotocatalise. Suspensão formada pelo corante azul de metilo e o compósito híbrido foram irradiadas por luz visível e a descoloração foi estudada através da espectroscopia UV/Vis. Empregando o uso da cinética de pseudo-primeira ordem foi possível avaliar a percentagem de descoloração do corante e a  $k_{obs}$  e compará-lo com o resultado obtido na fotoeletrocatalise. O resultado da fotocatalise de se mostrou menos eficiente em relação à fotoeletrocatalise. Sem a aplicação de um potencial externo, a percentagem de degradação do corante azul de metileno foi de 23 %. Isto indica uma queda da atividade fotocatalítica de cerca de 3 vezes na eficiência da descoloração do corantes 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 do corante azul de metileno, que foi cerca de 10 % aproximadamente.

Para investigar o comportamento do eletrodo frente ao aumento do número de camadas, foi depositado por LbL sobre ITO o filme de rGO(3 mg.mL<sup>-1</sup>)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 6 camadas. Em seguida, este eletrodo foi utilizado na descoloração do corante azul de metileno pela técnica da fotoeletrocatalise. Os resultados frente a descoloração foram respectivamente 8,45x10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> e 65 % de  $k_{obs}$  e porcentagem de descoloração, respectivamente, durante 120 min. Com isso, podemos concluir que houve um decréscimo na atividade fotoeletrocatalítica do eletrodo com o aumento do número de camadas de 4 para 6. Também, notamos que não existe um comportamento linear entre o aumento do número de camadas e a atividade fotoeletrocatalítica.

#### **4. Conclusões**

O método hidrotermal de síntese se mostrou satisfatório para a síntese da  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e híbridos de materiais carbonáceos/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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 dos materiais carbonáceos, os filmes de hematita apresentaram uma melhor resposta frente à fotocorrente gerada em cada eletrodo, devido as propriedades condutoras dos materiais adicionados.

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 foram maiores em relação aos eletrodos contendo apenas 1 camada, para a descoloração do corantes, devido a maior quantidade do semicondutor depositado sobre o substrato.

A eficiência na descoloração dos corantes aumentou significativamente com a inserção dos materiais carbonáceos na estrutura do semicondutor nos filmes finos, devido as propriedades particulares destes materiais.

Quanto maior a quantidade do material carbonáceo adicionado na solução precursora, melhores foram os resultados das fotocorrentes geradas e consequente descoloração frente ao azo corante.

Aumentando a concentração do material carbonáceo houve um ganho na atividade fotoeletrocatalítica dos híbridos, observando assim a sinergia entre o óxido semicondutor e os materiais carbônicos.

O filme que apresentou a maior atividade fotoeletrocatalítica frente a descoloração do corante azul de metileno foi o filme com 4 camadas rGO ( $3\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ )/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  calcinado em  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , com  $k_{obs}$  de  $9,04\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$  e 72 % de descoloração inicial do corante em 120 min da reação.

**CAPÍTULO 2 – Síntese e caracterização dos MOFs MIL-100(Fe) e 101(Fe) para aplicação em fotooxidação de corante orgânico.**

## 1. INTRODUÇÃO

Sólidos cristalinos porosos têm atraído continuamente o interesse na comunidade científico devido sua aplicação em petroquímica, farmacêutica, catalítico, ambiental e tecnológica. O desenvolvimento de zeólitos foi uma revolução na química de estado sólido, e aluminossilicatos cristalinos porosos que são encontrados em numerosas aplicações na indústria atualmente. Mais recentemente, outra classe de materiais chamou a atenção de cientistas da universidades e indústrias: *metal-organic frameworks* (MOFs), também chamados de polímeros de coordenação porosos.(CHAMPNESS, 2011; GUO et al., 2019; KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004) Eles são constituídos por moléculas orgânicas de multi-funcionalizados que são ligados por unidades inorgânicas para formar sólidos porosos com uma geometria regular e as vezes previsível. A síntese, caracterização, e aplicação de MOF em campos de forte crescimento são devido a suas propriedades únicas, e, como resultado, um aumento exponencial do número de publicações observado nas últimas décadas. a química e versatilidade estrutural deles torna-se potencialmente esses materiais grandes candidatos para encontrar novas aplicações.(LI et al., 2011; LIN et al., 2020; NEHRA et al., 2019)

Os MOFs constituem uma classe de materiais cristalinos porosos, compostos de junções contendo metais, conectados por pontes de ligantes orgânicos e montados principalmente através de ligações fortes de coordenação. (LIU et al., 2017) Possuem estruturas geometricamente e cristalograficamente bem definidas, sendo estas estruturas suficientemente robustas para permitir a remoção de espécies hóspedes incluídas resultando em sua porosidade permanente. Geralmente consistem em redes de três

dimensões formadas por junções com metal (por exemplo,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ , ou  $\text{Zn}^{+2}$ ) e pontes com grupos de ligantes orgânicos (por exemplo, carboxilato). (AHMAD et al., 2019; ALKHATIB et al., 2020; CHAMPNESS, 2011; GIMÉNEZ-MARQUÉS et al., 2019) Estruturas metal-orgânicas podem ser projetadas de forma sistemática baseada na mudança de natureza do ligante orgânico e/ou alterando a fração inorgânica, bem como a forma de ligação das estruturas para formar uma rede. Esta adaptabilidade notável dos MOFs é a característica fundamental que os distingue dos demais tradicionais materiais porosos, como por exemplo, as zeólitas. A síntese de MOFs é realizada sob condições moderadas envolvendo a reação de um metal de transição, o qual atua como uma junção, com um ligante orgânico, que atua como uma ponte linear, para formar uma estrutura dimensional infinita 1D, 2D ou 3D. (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004; ROWSELL; YAGHI, 2004)

O método mais tradicional e comumente usado para crescimento de cristais é a evaporação do solvente por arrefecimento de uma solução saturada. Uma grande variedade de outros métodos para obtenção de estruturas metal-orgânicas têm sido exploradas, como o método de difusão, método hidro(solvo)térmico, reação sob ação de microondas ou ultrassom. (ALKHATIB et al., 2020; CARSON et al., 2011; KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004; NEHRA et al., 2019; ROWSELL; YAGHI, 2004; SON et al., 2008) Os parâmetros mais importantes da síntese solvotérmica são a temperatura, as concentrações de sal do metal e do ligante, a extensão da solubilidade dos reagentes no solvente e o pH da solução. Conforme relatado por Cheng et al. (2013) um sistema de síntese solvotérmica utilizando volumes maiores de água na composição da mistura água e dimetilformamida (DMF)

favorece a obtenção de MOFs em escala nanométrica com tamanho e morfologia controlável e através de um método ambientalmente mais correto, quando comparado aos demais métodos. (AHMAD et al., 2019; BAKURU; KALIDINDI, 2017; BARBOSA et al., 2017)

Diversos MOFs vêm tendo suas sínteses reportadas para diversas aplicações. Dentre os MOFs em destaque temos os materiais MOF(Fe)-100 e 101, com diversas aplicações e uso como material adsorptivo, reações orgânicas, remoção de poluentes orgânicos de água, supercapacitores, entre outros. (CHATURVEDI et al., 2020; DUAN et al., 2020; KARIMI ALAVIJEH; AKHBARI, 2020)

Neste capítulo reportamos as sínteses do MOF(Fe)-100 e MOF(Fe)-101, a caracterização destes compostos e a fabricação de filmes a partir deposição dos mesmos sobre ITO pela técnica de LbL, sua caracterização eletroquímica e a aplicação na descoloração do corante azul de metileno em soluções aquosas.

## **2. Parte Experimental**

### **2.1. Síntese do MIL-100 (Fe)**

484 mg de nitrato de ferro (III) ( $\text{NaNO}_3$ ) e 210 mg de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico/ácido trimesico foram dissolvidos em 5 mL de água deionizada. Em seguida, a solução resultante foi agitada, transferida para uma autoclave revestida de Teflon e aquecida a  $180^\circ\text{C}$  por 12 h. A autoclave foi resfriada à temperatura ambiente. Então, O sólido amarelo obtido foi recuperado por filtração e lavado várias vezes com água deionizada e metanol.

Com isso, o material foi finalmente seco durante a noite a 60 ° C em uma estufa.(MAHMOODI et al., 2018; MILEO et al., 2019)

## **2.2. Síntese do MIL-101 (Fe)**

A uma autoclave revestida de Teflon foram adicionados 4,05 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1,25 g de ácido tereftálico ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ) e 90 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) e a mistura foi aquecida a 110 ° C durante 20 h. O sólido laranja foi separado por filtração e lavado duas vezes com etanol a 60 °C por 3 h. Em seguida, o material foi seco a 70 °C sob vácuo por 12 h. (VALIZADEH; TASHKHOURIAN; ABBASPOUR, 2019; ZHANG et al., 2016)

## **2.3. 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 ° com passo angular de 0,03 °. 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).

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.

#### **2.4. Deposição dos filmes e medidas eletroquímicas**

A deposição dos filmes dos MOFs foi realizada pela técnica de Layer by Layer (LbL). 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, poliestireno sulfonado, como polieletrólitos. Foram obtidos filmes de PSS/MOFs e PDDA/MOFs com uma, três e cinco camadas. 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. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato 128N da AUTOLAB.

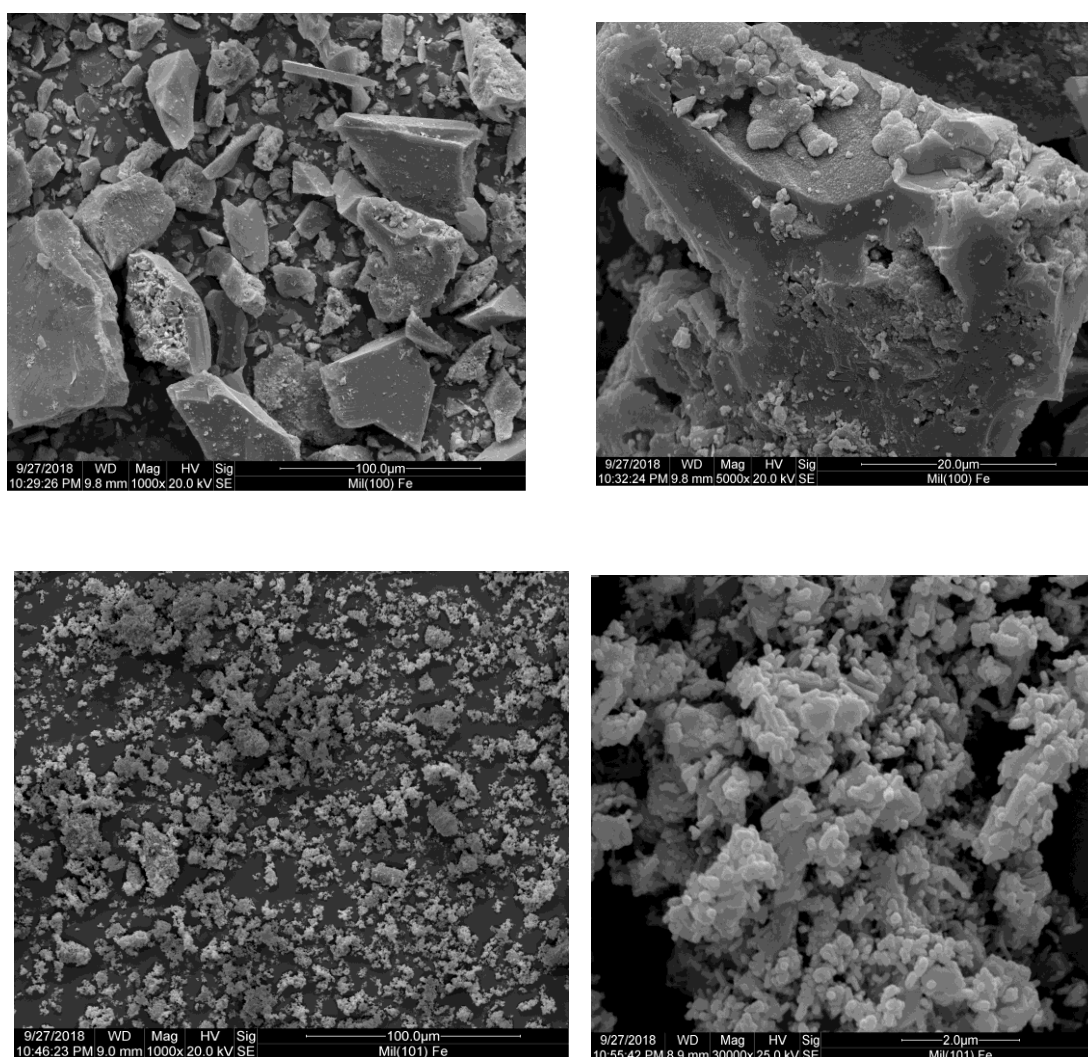
#### **2.5. Fotoeletrocatalise**

A degradação do corante foi realizada no mesmo sistema das medidas eletroquímicas, utilizando métodos de cronoamperometrias com solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  +  $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  do corante azul de metileno com potencial de oxidação de + 1,1 V por um tempo de 120 minutos. Alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados e espectro UV-Vis registrado (OceanOptics DT-Mini-2) imediatamente ( $\lambda = 664 \text{ nm}$ ) 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.

### 3. Resultados e discussão

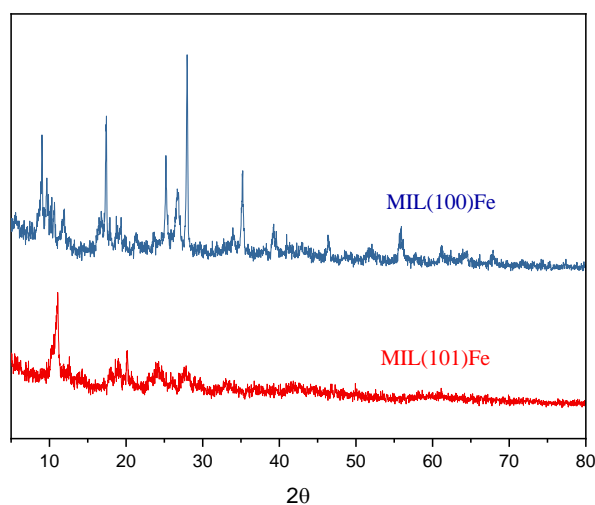
Na Figura 19 mostra as imagens MEV dos MOFs sintetizados em diferentes magnitudes.



**Figura 19.** Imagens MEV (a) MIL(Fe)-100 com aumento de (1) 1.000 e (2) 5.000 vezes e (b) MIL(Fe)-101 aumento de (1) 1000 e (2) 30.000 vezes.

Pode-se observar um tamanho de partículas menor no MIL(Fe)-101 em relação ao MIL(Fe)-100. Além disso, nota-se uma melhor homogeneidade na forma do composto MOF(Fe)-101. O menor tamanho das partículas deste material é um indício de uma melhor atividade eletrocatalítica. A morfologia destes materiais correspondem aos materiais previamente obtidos por meio das mesmas rotas sintéticas reportadas na literatura.

A Figura 20 mostra o difratograma dos materiais sintetizados. Na Figura 20a é observado a amostra referente ao MIL(Fe)-100 e a 20b o MIL(Fe)-101. A partir destes difratogramas é observada uma baixa cristalinidade destes materiais, característicos dos materiais em redes não funcionalizados.

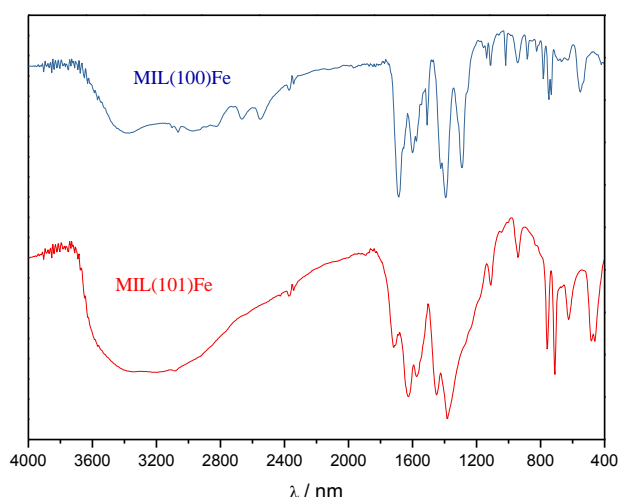


**Figura 20.** Difratogramas das amostras dos MOFs MIL(Fe)-100 e MIL(Fe)-101.

Os difratogramas obtidos vêm de encontro com os encontrados na literatura com a utilização dos mesmos precursores,  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{H}_2\text{BDC}$ . Os picos observados no difratograma referente à amostra do MIL(Fe)-100 são notados

por volta de  $10^\circ$  e  $20^\circ$ . (SOUZA et al., 2020; ZHENG et al., 2019) Além disso, outros picos não característicos ao MOF podem ser observados. Então se sugere, ainda, a formação de alguma estrutura referente a óxido de ferro na estrutura deste composto, caracterizado pelo pico em  $34^\circ$ , característico da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (ZHENG et al., 2018) Já os picos observados no difratograma referente a amostra do MIL(Fe)-101 por volta de  $10^\circ$  e  $20^\circ$  são característicos deste tipo de material e já previamente discutido e mostrado na literatura. (VINOGRADOV et al., 2018; ZHANG et al., 2016)

A Figura 21 mostra o espectro FT-IR dos MIL(Fe)-100 e MIL(Fe)-101, respectivamente.



**Figura 21.** Espectros FT-IR das amostras dos MOFs MIL(Fe)-100 e MIL(Fe)-101.

As bandas de absorção referente ao MIL(Fe)-100 foram obtidas em: 547, 759, 943, 1113, 1294, 1381, 1507, 1682, 1713 e  $3428\text{ cm}^{-1}$ . (OLIVEIRA et al., 2019) A banda de absorção em  $547\text{ cm}^{-1}$  é caracterizada pela ligação Fe – O. A banda em  $943\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída aos modos de vibração de alongamento e flexão da geometria tetragonal e octaédrica da ligação Fe – O. A banda de

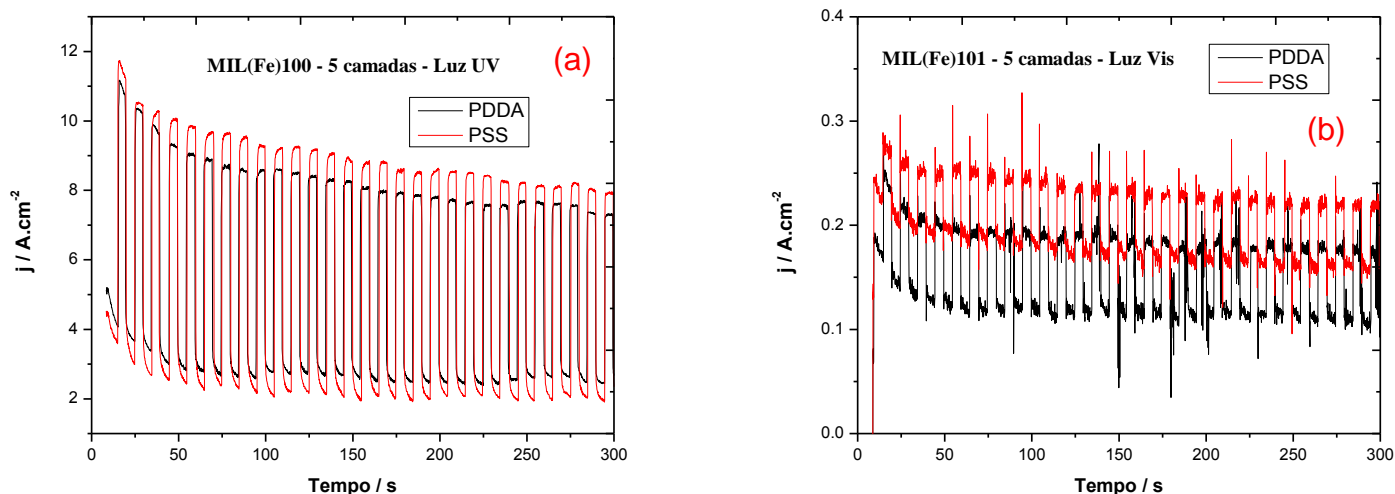
intensidade média em 1381 1507 e 1713  $\text{cm}^{-1}$  foram picos característicos do MIL-100 (Fe), enquanto um pico fraco observado em 1713  $\text{cm}^{-1}$  correspondeu a presença de ligantes tricarboxilato dentro da amostra, restantes do material precursor. A banda localizada em 1681  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibrações C – O enquanto, a banda em 1113  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída a vibrações de flexão C – H de grupos carboxilato no anel de benzeno. O pico característico em 3428  $\text{cm}^{-1}$  foi creditado a vibrações de estiramentos típicas das moléculas de água adsorvidas na superfície do material. (YUAN et al., 2019; ZHENG et al., 2018)

As bandas de absorção referente ao MIL(Fe)-101 foram obtidas em 750, 1020, 1396, 1583 e 1680  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 750  $\text{cm}^{-1}$  pode ser caracterizada como a ligação C - H no anel benzenico. Bandas em 1396 e 1583  $\text{cm}^{-1}$  podem ser caracterizadas como a ligação do carboxilato (-COO-). A banda em 1680 é caracterizada pela ligação C = O presente da carboxíla. Ainda, observa-se bandas de absorção típicas entre 500 e 600  $\text{cm}^{-1}$  pertencente a ligação Fe – O. (ALMÁŠI et al., 2018; BAKURU; KALIDINDI, 2017)

Os materiais foram despositados sobre ITO para a formação dos filmes para melhor entendimento da atividade eletroquímica destes compostos. Inicialmente foram depositados por meio da técnica LbL, utilizando o como polieletrólito o PDDA para a formação dos filmes PDDA/MOFs com 1, 3 e 5 camadas. Em seguida, a deposição se repetiu com a troca do polieletrólito, passando a utilizar o PSS também com a formação de filmes de 1, 3 5 camadas. Mesmo com as cargas superficiais opostas, os polieletrólitos se mostraram bastante eficientes na aderências dos MOFs na superfície do ITO. Isso pode ser justificado pela carga iônica do metal, mas também pela presença na estrutura dos MOFs de compostos com cadeias carbônicas

grandes, facilitando assim a sua aderência e essa interação entre as substâncias.

Na Figura 22, pode-se observar a cronoamperometria dos filmes de PDDA/MOF e PSS/MOF. Para ambos os materiais sintetizados, MIL(Fe)100 e MIL(Fe)101, é observado uma melhor atividade eletrocatalítica do filme que foi utilizado o polieletrólito PSS, tanto na luz UV, Figura 22a, quanto com a luz vis, Figura 22b.

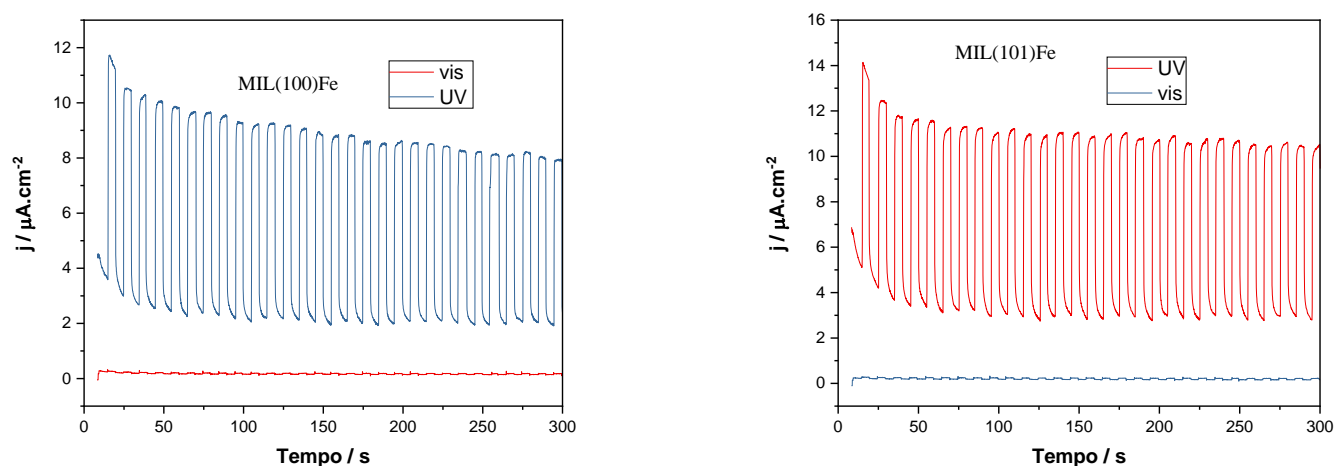


**Figura 22.** Cronoamperometria dos filmes (a) MIL(Fe)-100 com os diferentes polieletrólitos fotoexcitado por radiação UV e (b) MIL(Fe)-101 com os diferentes polieletrólitos fotoexcitado por radiação visível.

Este polieletrólito apresenta carga superficial negativa, criando assim uma melhor interação com o cátion metálico na aderência do filme, possibilitando uma maior e mais eficiente transferência de elétrons no sistema. Utilizando o PSS como polieletrólito na despoisição dos filmes foi possível

observar cerca de 10 % de ganho na atividade fotoeletrocatalítica frente a utilização do PDDA, tanto na utilização da luz UV quanto com a visível.

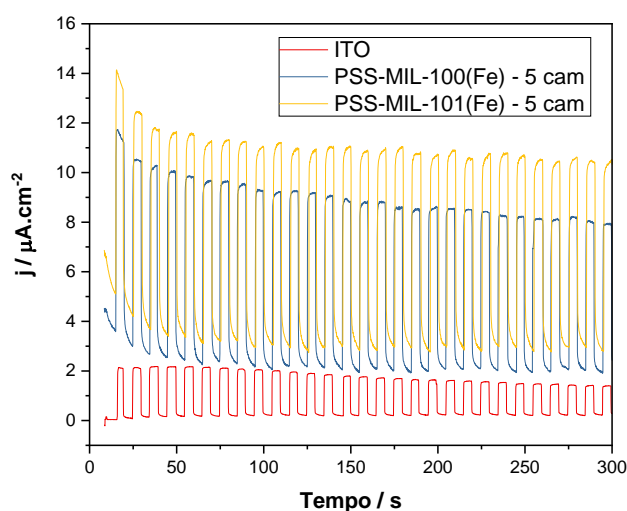
Em seguida, foi realizado o estudo comparativo frente a atividade eletroquímica dos filmes de PSS/MOFs nas diferentes fontes de radiação UV e visível. A Figura 23 mostra a cronoamperometria dos filmes com 5 camadas dos (a) MIL(Fe)-100 e (b) MIL(Fe)-101, respectivamente.



**Figura 23.** Cronoamperometria dos filmes depositados sobre ITO com PSS / (a) MIL(Fe)-100 e (b) MIL(Fe)-101 com os diferentes fontes de radiação.

Após a definição do polieletrólito e da fonte de radiação a ser utilizada nos experimentos, foi verificada ação dos materiais depositados sobre o ITO e a atividade eletroquímica apenas do substrato puro, sem a deposição dos filmes dos MOFs. Este estudo pode ser observado na Figura 24, onde é mostrado o espectro da cronoamperometria do ITO puro e dos filmes com 5 camadas do MIL(Fe)-100 e MIL(Fe)-101. É notório o ganho em atividade eletroquímica quando existe a presença dos filmes dos MOFs depositados

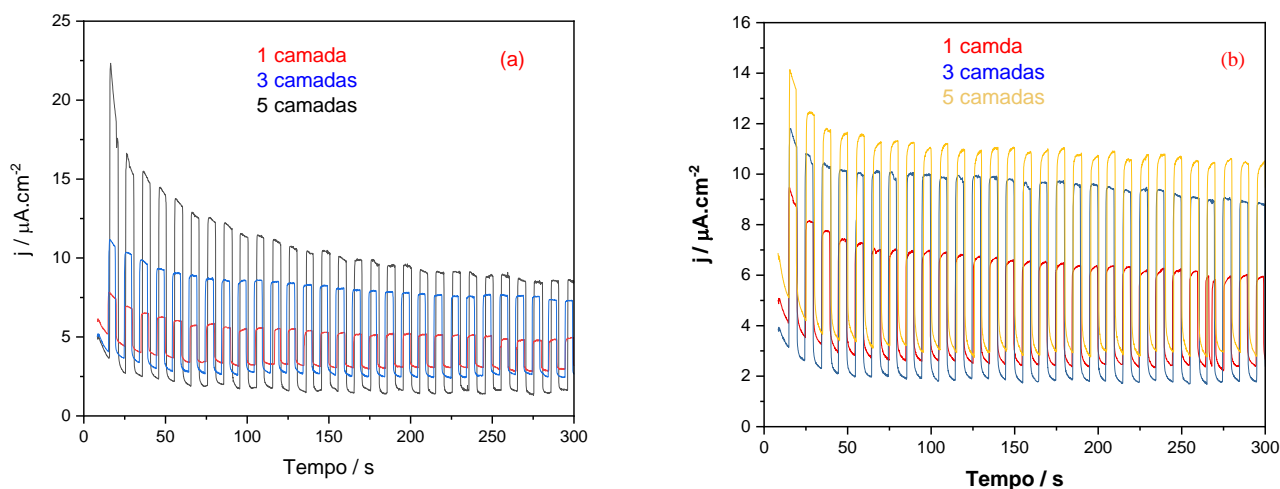
sobre a superfície do eletrodo comparado a corrente fotogerada do ITO puro. Assim, é observado um aumento na corrente gerada de cerca de 5 vezes em relação ao filme com o MIL(Fe)-100 e cerca de 6 vezes com o MOF MIL(Fe)-101. Isto indica a alta performance destes materiais, que são utilizados em diversas aplicações na eletroquímica.



**Figura 24.** Cronoamperometria comparando as densidades de correntes fotogeradas a partir do ITO puro e dos filmes de MIL(Fe)-100 e MIL(Fe)-101 sob radiação UV.

Como a densidade de corrente gerada nestes filmes é grande, a capacidade de transformar a energia elétrica em energia química por meio de reações na superfície destes eletrodos, também será grande. Além disso, é observado uma melhor resposta eletroquímica no eletrodo com o material MIL(Fe)-101 presente em relação ao MIL(Fe)-100. Isto pode ser justificado pelos tamanhos das partículas observadas pelas imagens MEV, figura 19. O material MIL(Fe)-101 apresentou menores partículas, com isso uma melhor resposta eletroquímica era esperada por este material.

O estudo da influência do número de camadas depositadas sobre a superfície de ITO de cada um dos MOFs foi realizado e pode ser observado a partir dos dados de cronoamperometria, como é observado na Figura 25.



**Figura 25.** Cronoamperometria comparando as densidades de correntes fotogeradas dos filmes de MIL(Fe)-100 e MIL(Fe)-101 com 1, 3 e 5 camadas sob radiação UV.

Notou-se um aumento da densidade de corrente fotogerada a partir do aumento do número de camadas de deposição dos MOFs de 1 para 5 camadas. O aumento da quantidade de material depositada sobre o substrato condutor mostra um ganho à eficiência eletroquímica dos filmes, como é observado na Tabela 6. Para ambos os MOFs, o aumento na densidade de corrente fotogerado a partir da irradiação de luz UV foi de aproximadamente o dobro, com o aumento de 1 para 5 camadas. Com isso, espera-se que os eletrodos com os maiores números de camadas apresentem melhores

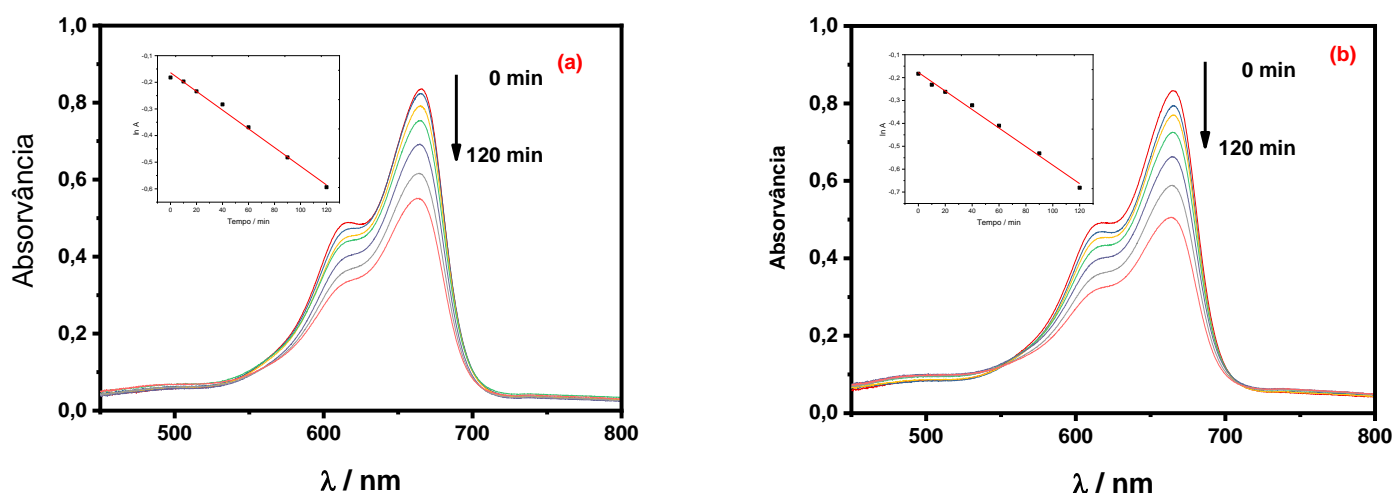
respostas nas atividades fotoeletroquímicas. Além disso, esses dados vão de acordo com o observado na morfologia a partir as imagens MEV dos MOFs, onde o MIL(Fe)-101 apresenta um menor tamanho de partícula, confirmando assim a sua melhor atividade eletroquímica em relação ao MIL(Fe)-100.

**Tabela 6.** Densidade de corrente ( $j$ ) obtida nos eletrodos sintetizados pela deposição dos MOFs em ITO no potencial de +1,2 V sob radiação UV e no escuro em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Eletrodo (camadas – filmes)	$j/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ (escuro)	$j/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ (luz vis)	$\Delta j/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
1 – PSS/MIL(Fe)-100	2,78	4,79	2,01
3 – PSS/MIL(Fe)-100	2,49	7,29	4,80
5 – PSS/MIL(Fe)-100	1,56	8,51	6,95
1 – PSS/MIL(Fe)-101	1,93	5,95	4,02
3 – PSS/MIL(Fe)-101	2,40	8,83	6,43
5 – PSS/MIL(Fe)-101	3,03	10,31	7,28

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 + 1,2 V durante 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, em relação às duas condições, no escuro e com radiação no visível, como pode ser

observado na Figura 26. Primeiramente, foram testados os materiais contendo uma e cinco camadas dos MOFs sintetizados. É possível observar uma maior % de descoloração dos corantes com o aumento o número de camadas depositadas sobre o ITO. Com isso, acredita-se que exista um ganho na cinética de descoloração do azocorante, com o aumento do número de camadas. Esses resultados vão de encontro com o os dados das cronoamperometria, onde foi possível obersvar que com o aumento do número de camadas houve também um consequente aumento na densidade de corrente fotogerada.



**Figura 26.** (a) Espectro UV/Vis da descoloração do corante azul de metileno mediado pelo filme com 5 camadas do (a) MIL(Fe)-100 e (b) MIL(Fe)-101 sob radiação UV durante 120 min.

Na Tabela 7 é observado os valores das constantes de velocidade,  $k_{obs}$ , das reações de descoloração do corante azul de metileno, sob radiação UV, frente ao filmes dos MOFs sintetizados durante 120 min.

**Tabela 7.** Constante de velocidade,  $k_{obs}$ , e percentagem de descoloração do

corante azul de metileno por meio da fotoeletrocatalise utilizando os filmes dos MOFs.

Eletrodo (camadas – filmes)	Azul de metileno		
	$k_{obs} / 10^{-3}$ min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	% de desc.
1 – PSS/MIL(Fe)-100	2,68	0.981	26
3 – PSS/MIL(Fe)-100	3,34	0.998	31
5 – PSS/MIL(Fe)-100	3,51	0.993	34
1 – PSS/MIL(Fe)-101	2,94	0.982	29
3 – PSS/MIL(Fe)-101	3,65	0.985	36
5 – PSS/MIL(Fe)-101	4,10	0.987	42

É possível observa que para ambos os MOFs o aumento do número de camadas de 1 para 5 depositadas sobre ITO causou um aumento de aproximadamente 50 % nos valores de % de descoloração do corante. Além disso, houve um aumento de aproximadamente 35 % do  $k_{obs}$  na cinética de descoloração.

Experimentos controle foram realizados a fim de um maior entendimento do sistema em relação a algumas variações dos materiais. O eletrodo selecionado para os experimentos controle foi o que apresentou o melhor resultado frente a descoloração do corante, MIL(Fe)-101 com 5 camadas.

Para investigar o comportamento do eletrodo frente ao aumento do número de camadas, foi depositado por LbL sobre ITO o filme MIL(Fe)-101 com 8 camadas. Em seguida, este eletrodo foi caracterizado

eletroquimicamente por meio da cronoamperometria, e ainda, utilizado na descoloração do corante azul de metileno pela técnica da fotoeletrocatalise. Os resultados da cronoamperometria mostra que com o aumento do número de camadas para 8, ainda mais fotocorrente foi gerada ( $14,27 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), sugerindo assim uma melhor resposta frente a descoloração do corante na fotoeletrocatalise. Porém, os resultados frente a descoloração foram respectivamente  $4,04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e 41 % de  $k_{obs}$  e porcentagem de descoloração, respectivamente, durante 120 min. Além disso, foi observado uma mudança na coloração do eletrodo, de sua cor característica do filme, alaranjado, para azul, cor do corante. Logo, notou-se que mesmo com o aumento da densidade de fotocorrente gerada, não houve uma melhora na eficiência na descoloração do corante. Sugere-se então que este tipo de material, que apresenta altas áreas superficiais como mostrado previamente na literatura, causa uma adsorção do corante na sua estrutura, diminuindo assim a eficiência do processo e as reações de oxidação e transferência de elétrons na superfície do eletrodo.

#### **4. Conclusões**

O método hidrotermal de síntese se mostrou satisfatório para a síntese dos MOFs. Novas condições de síntese para obter maiores controle na nucleação dos compósitos podem ser investigados.

Os materiais MIL(Fe)-100 e MIL(Fe)-101 formaram filmes sobre o ITO com uma boa aderências frente aos dois polieletrólitos testados, PDDA e PSS.

Devido ao menor tamanho da partícula formada, o MIL(Fe)-101 apresentou melhores resultados frente a atividade eletroquímica em relação ao MIL(Fe)-100.

Todos os filmes apresentaram atividade eletroquímica com incidência de luz visível e luz UV, gerando uma maior fotocorrente sob radiação UV, devido a maior quantidade de energia gerada na superfície do eletrodo.

A atividade fotocatalítica dos eletrodos contendo 5 camadas foram maiores em relação aos eletrodos contendo apenas 1 e 3 camadas, para a descoloração do corante, devido a maior quantidade do material depositada.

Com o aumento do número de camadas depositada sobre o ITO de 5 para 8, o material apresentou um ganho na fotocorrente, mas isso não teve um reflexo na eficiência da descoloração do corante, devido a capacidade adsorptiva do material.

O filme que apresentou a maior atividade fotoeletrocatalítica frente a descoloração do corante azul de metileno foi o filme com 5 camadas para o MIL(Fe)-100, com  $k_{obs}$  de  $3,51 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e 34 % de descoloração inicial do corante e de 5 camadas para o MIL(Fe)-101 com  $k_{obs}$  de  $4,10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e 42 % de descoloração inicial do corante

## Referências bibliográficas

ABDULLAHI, S. S. et al. Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory. **Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics (NAMP)**, v. 35, p. 241–246, 2016.

ADELEKE, J. T. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 455, n. May, p. 195–200, 2018.

AHMAD, M. et al. Efficient photo-Fenton activity in mesoporous MIL-100(Fe) decorated with ZnO nanosphere for pollutants degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, n. October 2018, p. 428–438, 2019.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3–4, p. 997–1026, 2005.

ALKHATIB, I. I. et al. Metal-organic frameworks for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction under visible radiation: A review of strategies and applications. **Catalysis Today**, v. 340, n. September, p. 209–224, 2020.

ALMÁŠI, M. et al. Metal-organic framework MIL-101(Fe)-NH<sub>2</sub> functionalized with different long-chain polyamines as drug delivery system. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 93, n. May, p. 115–120, 2018.

AWFA, D. et al. Photocatalytic degradation of organic micropollutants: Inhibition mechanisms by different fractions of natural organic matter. **Water Research**, v. 174, p. 115643, 2020.

BAKURU, V. R.; KALIDINDI, S. B. Synergistic Hydrogenation over Palladium through the Assembly of MIL-101(Fe) MOF over Palladium Nanocubes. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, n. 65, p. 16456–16459, 2017.

BANAT, I. M. et al. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 3, p. 217–227, 1996.

BANDALA, E. R. et al. Solar photocatalytic degradation of Aldrin. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2–4, p. 189–199, 2002.

BARBOSA, A. D. S. et al. Catalytic performance and electrochemical behaviour of Metal–organic frameworks: MIL-101(Fe) versus NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe). **Polyhedron**, v. 127, p. 464–470, 2017.

BYRNE, J. A. et al. A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. **Molecules**, v. 20, n. 4, p. 5574–5615, 2015.

CARSON, C. G. et al. Sonochemical synthesis and characterization of submicrometer crystals of the metal-organic framework Cu[(hfipbb)(H<sub>2</sub>hfipbb)<sub>0.5</sub>]. **Crystal Growth and Design**, v. 11, n. 10, p. 4505–4510, 2011.

CARVALHO, V. A. N. DE et al. Highly oriented hematite nanorods arrays for

photoelectrochemical water splitting. **Journal of Power Sources**, v. 205, p. 525–529, 2012.

CHAMPNESS, N. R. The future of metal-organic frameworks. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 40, p. 10311–10315, 2011.

CHATURVEDI, G. et al. Removal of fluoroquinolone drug, levofloxacin, from aqueous phase over iron based MOFs, MIL-100(Fe). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 281, n. September 2019, p. 121029, 2020.

CHAUDHARI, N. K. et al. Hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles on vulcan carbon as an ultrahigh capacity anode material in lithium ion battery. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 60–67, 2013.

CHEN, G. et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique. v. 42, p. 753–759, 2004.

CHEN, W.; MCCARTHY, T. J. Layer-by-layer deposition: A tool for polymer surface modification. **Macromolecules**, v. 30, n. 1, p. 78–86, 1997.

CHUAN-SHENG, C.; TIAN-GUI, L. I. U.; XIAO-HUA, C. Preparation and magnetic property of multi-walled carbon nanotube /  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, n. 6, p. 1567–1571, 2009.

DA SILVA, M. R. et al. Dip-coating deposition of BiVO<sub>4</sub>/NiO p–n heterojunction

thin film and efficiency for methylene blue degradation. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 10, p. 7705–7714, 2015.

DA SILVA, M. R. et al. Dip-coating deposition of resistive BiVO<sub>4</sub> thin film and evaluation of their photoelectrochemical parameters under distinct sources illumination. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 6, p. 1527–1538, 2016.

DE LIMA, L. F. et al. Layer-by-Layer nanostructured films of magnetite nanoparticles and polypyrrole towards synergistic effect on methylparaben electrochemical detection. **Applied Surface Science**, v. 505, n. October 2019, p. 144278, 2020.

DOLGONOS, A.; MASON, T. O.; POEPELMEIER, K. R. Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 240, p. 43–48, 2016.

DUAN, C. et al. Engineering New Defects in MIL-100(Fe) via a Mixed-Ligand Approach to Effect Enhanced Volatile Organic Compound Adsorption Capacity. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 2, p. 774–782, 2020.

FERRAZ, L. C. C. et al. Vertically Oriented Iron Oxide Films Produced by Hydrothermal Process: Effect of Thermal Treatment on the Physical Chemical Properties. 2012.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.

GIMÉNEZ-MARQUÉS, M. et al. Exploring the catalytic performance of a series of bimetallic MIL-100(Fe, Ni) MOFs. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 35, p. 20285–20292, 2019.

GUO, A. et al. Metal Organic Framework (MOF) Particles as Potential Bacteria-Mimicking Delivery Systems for Infectious Diseases: Characterization and Cellular Internalization in Alveolar Macrophages. **Pharmaceutical Research**, v. 36, n. 4, 2019.

HAYATI, F. et al. Ultrasound-assisted photocatalytic degradation of sulfadiazine using MgO@CNT heterojunction composite: Effective factors, pathway and biodegradability studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, n. August 2019, p. 122636, 2020.

HOUAS, A. et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001.

HU, T. et al. Layer-by-layer self-assembly of MoS<sub>2</sub>/PDDA hybrid film in microfluidic chips for ultrasensitive electrochemical immunosensing of alpha-fetoprotein. **Microchemical Journal**, v. 158, n. February, p. 105209, 2020.

HUNGE, Y. M. et al. Enhanced photocatalytic performance of ultrasound treated GO/TiO<sub>2</sub> composite for photocatalytic degradation of salicylic acid under sunlight illumination. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 61, n. October 2019, p. 104849, 2020.

JEE, S. W. et al. Enhanced oxygen reduction and evolution by in situ decoration of hematite nanoparticles on carbon nanotube cathodes for high-capacity nonaqueous lithium-oxygen batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 26, p. 13767–13775, 2015.

KARIMI ALAVIJEH, R.; AKHBARI, K. Biocompatible MIL-101(Fe) as a Smart Carrier with High Loading Potential and Sustained Release of Curcumin. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 3570–3578, 2020.

KIM, H. J. et al. Dynamic sequential layer-by-layer deposition method for fast and region-selective multilayer thin film fabrication. **Langmuir**, v. 21, n. 18, p. 8532–8538, 2005.

KIM, J. Y. et al. RSC Advances Graphene – carbon nanotube composite as an effective conducting scaffold to enhance the photoelectrochemical water oxidation activity of a hematite film { . p. 9415–9422, 2012.

KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. I. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 18, p. 2334–2375, 2004.

LEÃO NETO, V. S. et al. Decolorization kinetics of the direct red 23 diazo dye from zinc/cobalt mixed oxide semiconductor using oxalate as a precursor.

**Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 117, n. 2, p. 815–827, 2016.

LI, J. R. et al. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 15–16, p. 1791–1823, 2011.

LIN, J. et al. Fabrication of GO@MIL-101(Fe) for enhanced visible-light photocatalysis degradation of organophosphorus contaminant. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, n. June 2019, p. 101010, 2020.

LIU, A. et al. RSC Advances reduced graphene oxide composites for efficient removal of malachite green from aqueous solution †. **RSC Advances**, v. 5, p. 17336–17342, 2015.

LIU, X. et al. Iron Containing Metal-Organic Frameworks: Structure, Synthesis, and Applications in Environmental Remediation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 24, p. 20255–20275, 2017.

MAHMOODI, N. M. et al. Metal-organic framework (MIL-100 (Fe)): Synthesis, detailed photocatalytic dye degradation ability in colored textile wastewater and recycling. **Materials Research Bulletin**, v. 100, n. October 2017, p. 357–366,

2018.

MILEO, P. G. M. et al. Unraveling the Water Adsorption Mechanism in the Mesoporous MIL-100(Fe) Metal-Organic Framework. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 37, p. 23014–23025, 2019.

MOHAN, S. V.; BHASKAR, Y. V.; KARTHIKEYAN, J. Biological decolourisation of simulated azo dye in aqueous phase by algae Spirogyra species.

**International Journal of Environment and Pollution**, v. 21, n. 3, p. 211–222, 2004.

MOURA, W.; JR, D. C.; LEANDRO, F. Recent advances on solar water splitting using hematite nanorod film produced by purpose-built material methods. n. May, p. 48–50, 2013.

NEHRA, M. et al. Metal organic frameworks MIL-100(Fe) as an efficient adsorptive material for phosphate management. **Environmental Research**, v. 169, n. October 2018, p. 229–236, 2019.

OLIVEIRA, L. T. et al. Superior Performance of Mesoporous MOF MIL-100 (Fe) Impregnated with Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Adsorption. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 64, n. 5, p. 2221–2228, 2019.

ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1–2, p. 3–14, 2004.

SAREMI-YARAHMADI, S. et al. Fabrication of nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes using ferrocene for solar hydrogen generation. **Materials Letters**, v. 63, n. 5, p. 523–526, 2009.

SHAUL, G. M. et al. Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. **Chemosphere**, v. 22, n. 1–2, p. 107–119, 1991.

SHINDE, S. S. et al. Physical properties of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films: Application to photoelectrochemical solar cells. **Journal of Semiconductors**, v. 32, n. 1, 2011.

SON, W. J. et al. Sonochemical synthesis of MOF-5. **Chemical Communications**, n. 47, p. 6336–6338, 2008.

SOUZA, B. E. et al. Green Reconstruction of MIL-100 (Fe) in Water for High Crystallinity and Enhanced Guest Encapsulation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 22, p. 8247–8255, 2020.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 327–333, 2000.

UĞUR, Ş. S. et al. Modifying of cotton fabric surface with Nano-ZnO multilayer films by Layer-by-Layer deposition method. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, n. 7, p. 1204–1210, 2010.

VALIZADEH, H.; TASHKHOURIAN, J.; ABBASPOUR, A. A carbon paste electrode modified with a metal-organic framework of type MIL-101(Fe) for voltammetric determination of citric acid. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 7, 2019.

VERDUGO, E. M. et al. Hematite decorated multi-walled carbon nanotubes ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs) as sorbents for Cu(II) and Cr(VI): Comparison of hybrid sorbent performance to its nanomaterial building blocks. **RSC Advances**, v. 6, n. 102, p. 99997–100007, 2016.

VINOGRADOV, V. V. et al. Composites based on heparin and MIL-101(Fe): The drug releasing depot for anticoagulant therapy and advanced medical nanofabrication. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 6, n. 16, p. 2450–2459, 2018.

WANG, D. et al. Nanostructured Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-graphene composite as a novel electrode material for supercapacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 6, p. 2095–2102, 2012.

XIAO, W. et al. Applied Surface Science Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles enwrapped by graphene with excellent cyclability and rate capability as anode materials for lithium ion batteries. **Applied Surface Science**, v. 266, p. 148–154, 2013a.

XIAO, W. et al. A facile PVP-assisted hydrothermal fabrication of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Graphene composite as high performance anode material for lithium ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 560, p. 208–214, 2013b.

XIONG, J. et al. CN/rGO@BPQDs high-low junctions with stretching spatial charge separation ability for photocatalytic degradation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production.

**Applied Catalysis B: Environmental**, v. 266, n. August 2019, p. 118602, 2020.

XU, F.; DUAN, J.; HOU, B. Electron transfer process from marine biofilms to graphite electrodes in seawater. **Bioelectrochemistry**, v. 78, n. 1, p. 92–95, 2010.

XUE, Y.; WANG, Y. A review of the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) nanotube structure: recent advances in synthesis, characterization, and applications. **Nanoscale**, v. 12, n. 20, p. 10912–10932, 2020.

YOUNG KIM, J. et al. Graphene-carbon nanotube composite as an effective conducting scaffold to enhance the photoelectrochemical water oxidation activity of a hematite film. **RSC Advances**, v. 2, n. 25, p. 9415–9422, 2012.

YUAN, B. et al. Novel room-temperature synthesis of MIL-100(Fe) and its excellent adsorption performances for separation of light hydrocarbons.

**Chemical Engineering Journal**, v. 355, n. May 2018, p. 679–686, 2019.

ZANGENEH KAMALI, K. et al. Hematite nanoparticles-modified electrode based electrochemical sensing platform for dopamine. **Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

ZHANG, Z. et al. Hexagonal microspindle of NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) metal-organic

frameworks with visible-light-induced photocatalytic activity for the degradation of toluene. **RSC Advances**, v. 6, n. 6, p. 4289–4295, 2016.

ZHANG, Z. et al. Carbon nanotube/hematite core/shell nanowires on carbon cloth for supercapacitor anode with ultrahigh specific capacitance and superb cycling stability. **Chemical Engineering Journal**, v. 325, p. 221–228, 2017a.

ZHANG, Z. et al. Carbon nanotube/hematite core/shell nanowires on carbon cloth for supercapacitor anode with ultrahigh specific capacitance and superb cycling stability. **Chemical Engineering Journal**, v. 325, p. 221–228, 2017b.

ZHENG, X. et al. Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-100(Fe) magnetic microspheres for the adsorption of diclofenac sodium in aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 31, p. 31705–31717, 2018.

ZHENG, X. et al. Enhanced catalytic activity over MIL-100(Fe) with coordinatively unsaturated Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> sites for selective oxidation of H<sub>2</sub>S to sulfur. **Chemical Engineering Journal**, v. 374, n. June, p. 793–801, 2019.

ZHOU, C. et al. Visible-light-driven photocatalytic degradation of sulfamethazine by surface engineering of carbon nitride : Properties, degradation pathway and mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 380, n. June, p. 120815, 2019.