



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA DE COMPÓSITOS DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO E ÓXIDO DE GRAFITE**

THIAGO DE SOUZA

**FLORIANÓPOLIS
2015**

Thiago de Souza

**OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA DE COMPOSTOS DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO E ÓXIDO DE GRAFITE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira.

Coorientadora : Dra. Vanessa Zanon Baldissarelli

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

de Souza, Thiago

Obtenção e avaliação de atividade fotocatalítica de compósitos de dióxido de titânio e óxido de grafite/

Thiago de Souza ; orientadora, Regina

de Fátima Peralta Muniz Moreira ; coorientadora, Vanessa Zanon Baldissarelli. - Florianópolis, SC, 2015.

106 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise. 3.

Fotocatalisadores de dióxido de titânio e óxido de grafeno.

4. Azul de metileno. I. de Fátima Peralta Muniz Moreira, Regina. II. Jorge José, Humberto. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Thiago de Souza

**OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA DE COMPÓSITOS DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO E ÓXIDO DE GRAFITE**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 27 de fevereiro de 2015.

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Coordenador do Curso

Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Orientadora

Dr.^a Vanessa Zanon Baldissarelli
Orientadora

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares

Prof. Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli

Aos meus pai Eraldo Fernandes de
Souza e Nádía Maria Lunardi de
Souza.

AGRADECIMENTOS

Aos grandes responsáveis para que eu obtivesse esta oportunidade: meu pai, Sr. Eraldo Fernandes de Souza, que sempre teve um espírito guerreiro dentro de si, montou a sua própria empresa e hoje é bem sucedido graças a tudo isso. Obrigado por me ensinar a ter dedicação e persistência; a Sra. Nadia Maria Lunardi de Souza, minha mãe, que trabalhou junto com o meu pai ao longo deste tempo todo e me ensinou a ter responsabilidade e capricho naquilo que eu faço. A melhor herança é a educação e hoje eu sou muito grato por ter recebido a melhor educação possível para que eu atingisse a posição que ocupo atualmente. Obrigado!

A Deus, por me dar força e coragem nos momentos difíceis e sabedoria para tomar as decisões corretas.

À CAPES pelo disponibilização de recursos para que este trabalho fosse concluído.

À Profa. Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira pela oportunidade oferecida e pela orientação ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Cappa de Oliveira e sua aluna Rafaella Ferreira Fernandes por terem realizado as análises de espectroscopia Raman.

À Profa. Rosely A. Peralta e sua aluna Graciela Silva por terem disponibilizado o espaço em seu laboratório para as análises de espectroscopia de refletância difusa.

À Profa. Maria Luisa Santorelli e seu aluno Rafael Serpa, pelas análises de voltametria de varredura linear e pelos atendimentos e conselhos oferecidos.

À colega do laboratório LEMA, Dra. Vanessa Zanon Baldissareli pelos conselhos e orientações ao longo deste trabalho e pelas análises de área superficial.

Às colegas do laboratório LEMA, Gidiane Scaratti e Michele Di Domenico pela realização das análises termogravimétricas.

A todos os demais colegas do laboratório LEMA, os quais sempre se mostraram solícitos e prestativos e proporcionaram uma excelente convivência ao longo deste período.

Nunca aceite um não como resposta e
nunca pense que algo é impossível.
Divirta-se sempre. Faça o que deseja por
paixão verdadeira e não apenas pelo
dinheiro (Bruce Dickinson, 2011)

RESUMO

A fotocatalise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado (POA) que ocorre através da irradiação de luz com comprimentos de onda específicos na superfície de um semicondutor gerando radicais livres altamente reativos que são capazes de oxidar não seletivamente diversos compostos orgânicos. Os principais fotocatalisadores utilizados, como o TiO_2 , são ativados apenas em comprimentos de onda dentro da região do ultravioleta. Logo, torna-se inviável utilizar radiação solar como fonte de irradiação, pois apenas uma faixa de 3% a 5% desta radiação corresponde à região do ultravioleta. Além disso, os fotocatalisadores estão propensos a sofrer o efeito de recombinação eletrônica, o que reduz a geração de radicais livres e torna o processo menos efetivo. Na literatura, relata-se que o fotocatalisador compósito formado pelo TiO_2 e o óxido de grafeno (GO) é capaz de ser ativado em comprimentos de onda mais próximos da região do espectro visível e que este é menos propenso ao efeito da recombinação eletrônica. No presente trabalho, foram produzidos diferentes compósitos fotocatalisadores, os quais foram avaliados por meio de cinéticas de degradação do azul de metileno e suas caracterizações foram feitas por meio das técnicas de Difração de Raio-X (DRX), Termogravimetria (TGA), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Área BET e Voltametria de Varredura Linear. Os compósitos apresentaram um tamanho de cristalito entre 218 Å e 424 Å e as suas energias de band-gap foram menores do que a do P25, podendo ser ativados em comprimentos de onda mais próximos da região do visível. As análises de voltametria de varredura linear mostraram que os compósitos são menos suscetíveis à recombinação eletrônica e, além disso, as cinéticas feitas na presença dos compósitos apresentou um aumento de pelo menos 20% em relação à cinética feita com o P25, produto comercial à base de TiO_2 .

Palavras-chave: fotocatalise, dióxido de titânio, óxido de grafeno.

ABSTRACT

The heterogeneous photocatalysis is an Advanced Oxidative Process (AOP) that happens through light irradiation with specific wavelengths onto the surface of a semiconductor generating highly reactive free radicals that are able to oxidize many organic compounds by a non selective way. The main photocatalysts used, such as TiO_2 , are activated only at wavelengths within the ultraviolet region. Therefore, it becomes impractical to use solar radiation as a source of irradiation, since only a range of 3% to 5% of this radiation corresponds to the ultraviolet region. In the literature, it is reported that the composite formed by the TiO_2 photocatalyst and graphene oxide (GO) can be activated at closer wavelength region of the visible spectrum and that is less susceptible to the effect of the electronic recombination. In this study, different composite photocatalysts were produced, which were assessed by methylene blue degradation kinetics and their characterizations were made through diffraction techniques of X-ray (XRD), thermogravimetry (TGA), Raman Spectroscopy spectroscopy, diffuse reflectance UV-Vis, Scanning Electron Microscopy (SEM), BET area and Voltammetry Linear Sweep. The composites had a crystallite size of 218 Å and 424 Å and their band-gap energy were lower than that of P25, being activated at wavelengths closer to the visible region. The analysis of linear sweep voltammetry showed that the composites are less susceptible to the electronic recombination and besides the kinetics done in the presence of the composites showed an increasing of at least 20% in the rate in relation to the kinetic done with P25, trade product based on TiO_2 .

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide, graphene oxide.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Evolução temporal do número de publicações em fotocatalise.
- Figura 2.** Mecanismo fotocatalítico.
- Figura 3.** Estrutura de estágios no GIC.
- Figura 4.** Mecanismo de Criegee para moléculas com ligação dupla.
- Figura 5.** Fórmula estrutural do azul de metileno.
- Figura 6.** Fluxograma para síntese do OGO.
- Figura 7.** Fluxograma da síntese do HGO.
- Figura 8.** Fluxograma da síntese dos compósitos TiO_2 -GO 3h, TiO_2 -GO 24h e TiO_2 -HGO.
- Figura 9.** Sistema de fotocatalise.
- Figura 10.** Fluxograma da determinação experimental da atividade fotocatalítica.
- Figura 11.** Análise termogravimétrica em atmosfera de N_2 para a grafite, para o OGO e para o HGO.
- Figura 12.** Análise termogravimétrica em atmosfera de N_2 para o TiO_2 -OGO 3h e TiO_2 -OGO 24h.
- Figura 13.** Difractogramas do OGO, P25, TiO_2 -OGO 3h e TiO_2 -OGO 24h.
- Figura 14.** Imagem aproximada dos difractogramas do P25, TiO_2 -OGO 3h e TiO_2 -OGO 24h.
- Figura 15.** Espectros de refletância difusa UV-Vis para os fotocatalisadores P25, TiO_2 -OGO 3h, TiO_2 -OGO 24h e TiO_2 -HGO.

Figura 16. Comparação dos espectros dos compósitos com os espectros das misturas físicas.

Figura 17. Gráficos $(F(R_{\infty})hv)^2$ vs E para os fotocatalisadores P25 e TiO₂-OGO 24h.

Figura 18. Gráficos $(F(R_{\infty})hv)^2$ vs E para os fotocatalisadores TiO₂-OGO 24h e TiO₂-HGO.

Figura 19. Micrografias eletrônicas de varredura para o: a) P25; b) TiO₂-OGO 3h e c) TiO₂-OGO 24h.

Figura 20. Espectros Raman para o OGO e grafite.

Figura 21. Espectros Raman para o P25.

Figura 22. Espectros Raman do compósito TiO₂-GO 3h.

Figura 23. Espectros Raman do compósito TiO₂-GO 24h.

Figura 24. Espectro da mistura de proporção 1:1 entre o OGO e o P25.

Figura 25. Análise BET do P25.

Figura 26. Análise BET para o TiO₂-OGO 3h.

Figura 27. Análise BET para o TiO₂-OGO 24h.

Figura 28. Voltamogramas de varredura linear para o P25, TiO₂-OGO 3h, TiO₂-OGO 24h, TiO₂-HGO.

Figura 29. Comparação das cinéticas de fotólise e das cinéticas utilizando o P25, TiO₂-OGO 24h, TiO₂-OGO 3h, TiO₂-HGO, incluindo os dados de adsorção.

Figura 30. Comparação das cinéticas de fotólise, P25, TiO₂-OGO 24h e TiO₂-OGO 3h e TiO₂-HGO.

Figura 31. Ajuste para modelo de pseudo- primeira ordem para as cinéticas utilizando o P25, TiO₂-OGO 3h, TiO₂-OGO 24h e TiO₂-HGO.

Figura 32. Aplicação do método das velocidades iniciais para o P25, TiO_2 -OGO 3h, TiO_2 -OGO 24h e TiO_2 -HGO.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Faixas espectrais da região ultravioleta(UV).

Tabela 2. Tamanho de cristalito dos fotocatalisadores P25, TiO₂-OGO 3h e TiO₂-OGO 24h.

Tabela 3. Band- gap e comprimento de onda de ativação obtidos para catalisadores P25, TiO₂-OGO 3h, TiO₂-OGO 24h e TiO₂-HGO.

Tabela 4. Área BET dos fotocatalisadores.

Tabela 5. Constantes de pseudo- primeira ordem obtidas para a degradação do azul de metileno utilizando P25, TiO₂-OGO 24h, TiO₂-OGO 3h e HGO-TiO₂.

Tabela 6. Velocidades iniciais de degradação do azul de metileno utilizando cada um dos fotocatalisadores.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM- Microscopia de Força Atômica

BC- Banda de Condução

BV- Banda de Valência

DRX- Difração de Raio- X

GIC- Composto de grafite intercalado

GO-Óxido de Grafeno

HGO- Óxido de Grafeno produzido pelo método de Hummers modificado.

ITO- Óxido de Índio e Estanho

MEV- Microscopia de Eletrônica de Varredura

OGO- Óxido de Grafeno Ozonizado/ Óxido de Grafite Ozonizado

POA- Processos Oxidativos Avançados

TGA- Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	25
1.1 OBJETIVOS.....	27
1.1.1 Objetivo Geral.....	27
1.1.2 Objetivos Específicos.....	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	29
2.1.1. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	29
2.1.1.1. EFEITO DA ADSORÇÃO NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA...31	
2.1.1.2. DOSAGEM DE FOTOCATALISADOR.....	32
2.1.1.3. EFEITO DO pH NA REAÇÃO DE FOTODEGRADAÇÃO.....	32
2.1.1.4. EFEITO DA TEMPERATURA NA REAÇÃO DE FOTODEGRADAÇÃO.....	33
2.1.2. RADIAÇÃO NO ESPECTRO UV- VISÍVEL.....	33
2.2. ÓXIDO DE GRAFENO.....	36
2.2.1. COMPOSTO INTERCALADO DE GRAFITE (GIC).....	37
2.2.2. METODOLOGIAS DE PREPARAÇÃO DO GO.....	39
2.2.3. OXIDAÇÃO DE GRAFITE COM OZÔNIO.....	40
2.3. DIÓXIDO DE TITÂNIO COMO FOTOCATALISADOR.....	41
2.3.1. CARACTERÍSTICAS DE FOTOCATALISADORES COMPÓSITOS DE TiO_2 – GO.....	41
2.3.2. METODOLOGIAS DE PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS FOTOCATALISADORES	42
2.4. VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR PARA AVALIAR O EFEITO DA RECOMBINAÇÃO ELETRÔNICA.....	43
2.5. AZUL DE METILENO.....	43
2.6. MODELO CINÉTICO DE LANGMUIR HINSHELWOOD.....	45

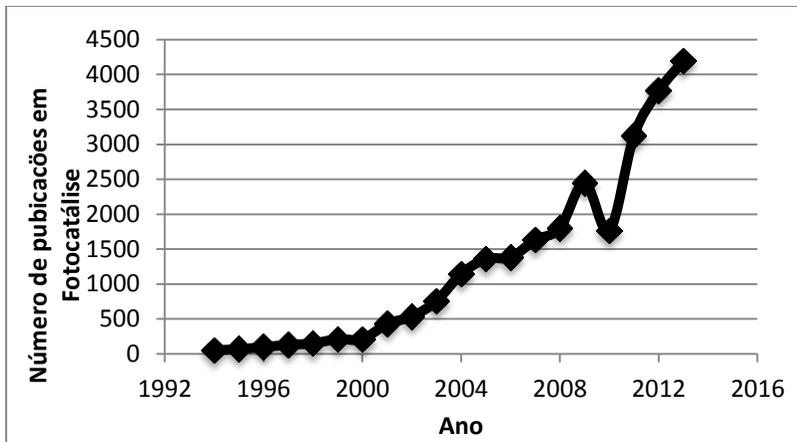
3.MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1. PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO POR OZONIZAÇÃO (OGO).....	47
3.2. PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO PELO MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO (HGO).....	48
3.3. PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	50
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	52
3.4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	52
3.4.2. DIFRAÇÃO DE RAIO- X(DRX).....	53
3.4.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-VIS.....	52
3.4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	52
3.4.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	53
3.4.6. ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL BET.....	53
3.4.7. VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR.....	53
3.5. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	57
4.1.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA(TGA).....	57
4.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIO- X(DRX).....	59
4.1.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-VIS.....	63
4.1.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA(MEV).....	68
4.1.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	69
4.1.6. ÁREA BET.....	76
4.1.7. VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR.....	80
4.2. DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	83
5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
REFERÊNCIAS.....	93

1. INTRODUÇÃO

Um dos principais processos oxidativos avançados (POAs) relatados na literatura é a fotocatalise heterogênea. O processo fotocatalítico ocorre através do uso de um semicondutor que é ativado por meio da irradiação de luz em sua superfície, promovendo um elétron para a banda de condução e gerando uma lacuna energética (h^+) na banda de valência. A energia necessária para a promoção de 1 elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) é denominada band-gap.

O interesse da fotocatalise é demonstrado no número crescente de trabalhos reportados na literatura (Figura 1). Apesar disso, o uso extensivo desta tecnologia tem se limitado, quase que exclusivamente, ao controle da poluição atmosférica e ao efeito de autolimpeza de superfícies externas expostas ao sol.

Figura 1. Evolução temporal do número de publicações em fotocatalise



Fonte: adaptado de Moreira (2014)

Alguns dos principais semicondutores que vêm sendo utilizados como fotocatalisadores são o ZnO, CdS, WO_3 , Fe_2O_3 e principalmente o TiO_2 . Desde as descobertas de algumas propriedades do TiO_2 por Fujishima e Honda em 1972, vários trabalhos foram publicados

utilizando-o como fotocatalisador. Apesar de suas características únicas, o TiO_2 apresenta algumas desvantagens, como:

- o TiO_2 é ativado apenas em comprimentos de onda da região do ultravioleta, o que torna pouco viável o uso de luz solar, uma vez que apenas 3% a 5% da radiação solar encontra-se dentro da região do ultravioleta ;
- o elétron que salta da banda de valência para a banda de condução pode retornar à banda original por meio de um efeito conhecido como recombinação eletrônica, o que diminui a eficiência na geração de radicais livres e, por consequência, a eficiência na degradação dos poluentes.

Algumas alternativas foram propostas para superar estes obstáculos. A dopagem do TiO_2 com nitrogênio, enxofre, boro, cloro e flúor mostrou-se uma alternativa interessante para reduzir a energia de band-gap e ativar o TiO_2 em comprimentos de onda dentro da região do visível (REHMAN et al., 2009).

No grupo do laboratório LEMA, foram desenvolvidos trabalhos relacionados ao tema. Berger (2011) preparou catalisadores de TiO_2 dopados com Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{3+} e Ilha (2012) preparou nanofios de TiO_2 dopados com nitrogênio. Em ambos os trabalhos, os fotocatalisadores preparados apresentaram menos energia de band-gap em relação ao TiO_2 puro, indicando que esses fotocatalisadores possam ser ativados pela luz visível.

O uso combinado do TiO_2 com materiais carbonáceos, como o óxido de grafeno (GO), tem sido relatado como uma forma de reduzir a recombinação eletrônica (WANG; ZHANG, 2011) e ativar o fotocatalisador em comprimentos mais próximos da região do visível (PASTRANA- MARTÍNEZ et al., 2012).

O presente trabalho visa estudar o efeito da ação combinada do óxido de grafeno (GO) com o TiO_2 , por meio de caracterizações dos fotocatalisadores preparados e por meio de avaliações cinéticas de degradação do azul de metileno, comparando-as com as cinéticas do TiO_2 comercial, o P25 da empresa Evonik. Embora a literatura reporte vários trabalhos com o uso do óxido de grafeno e TiO_2 , ainda não está completamente elucidada a importância do grau de oxidação do grafeno na produção de fotocatalisadores ativos, nem qual a relação mássica óxido de grafeno: TiO_2 que poderia produzir fotocatalisadores com menor band gap e menor efeitos de recombinação elétron:lacuna.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Preparar fotocatalisadores que sejam eficientes na degradação do azul de metileno e, preferencialmente, que apresentem maior atividade fotocatalítica do que o fotocatalisador comercial P25.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Preparar o óxido de grafeno (GO) a partir de uma metodologia mais simples em relação ao tradicional método de Hummers modificado;
- Sintetizar e caracterizar os compósitos fotocatalisadores através de MEV, DRX, TGA, espectroscopia Raman, espectroscopia de refletância difusa, área BET e voltametria linear de varredura;
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos compósitos compará-la com a atividade do P25 e do fotocatalisador compósito preparado a partir do P25 e do óxido de grafeno produzido pelo método de Hummers modificado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os tratamentos biológicos e físico-químicos são os mais utilizados no tratamento de efluentes industriais. Em geral, eles são eficientes e, acima de tudo, apresentam um baixo custo de operação. Contudo, a eficiência destes processos é bastante reduzida quando há a presença de compostos recalcitrantes no efluente. Os processos biológicos não são eficientes na degradação destes e os processos físico-químicos apenas transferem estes compostos para outra fase, sendo necessário dar um destino final ao efluente tratado.

Neste sentido, os POAs surgem como uma alternativa interessante, pois se baseiam na geração de espécies altamente oxidantes que permitem degradar compostos resistentes aos tratamentos convencionais. Uma das espécies oxidantes geradas é altamente reativa e não seletiva: o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). O potencial redox do radical $\bullet\text{OH}$ é 2,8 eV e é menor apenas que o flúor (3,0 eV), superando outros 32 agentes oxidantes como ozônio (2,1 eV) e peróxido de hidrogênio (1,8 eV) (PARILTI; AKTEN, 2011).

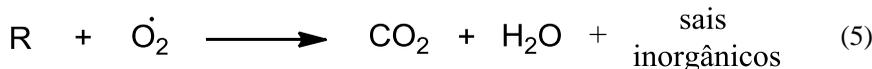
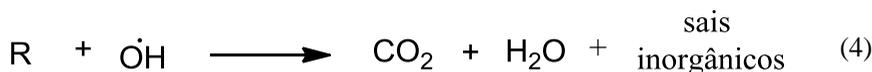
Os radicais hidroxila podem ser gerados por reações que envolvem oxidantes fortes (O_3 e H_2O_2) combinando ou não com radiação ultravioleta (UV), semicondutores ou fotocatalisadores (TiO_2 e ZnO com UV) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Por meio dos POAs os compostos orgânicos são mineralizados integral ou parcialmente a CO_2 , água e sais inorgânicos. Porém, há estudos que afirmam que a oxidação completa nem sempre é economicamente viável por despender grande quantidade de energia e produtos químicos. Mas há a possibilidade de transformar compostos de grande massa molecular em compostos menores e biodegradáveis e, assim, associar ao tratamento biológico (BIJAN e MOHSENI, 2005).

2.1.1. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise consiste na catálise de uma reação fotoquímica que ocorre na superfície de um semicondutor, sendo o TiO_2 o mais utilizado pelos trabalhos publicados na literatura. Mecanismos da ação fotocatalítica têm sido discutidos desde os anos 70 e ainda não foram completamente elucidados. Contudo, sabe-se que o processo inicia-se quando é irradiada na superfície do fotocatalisador uma quantidade de energia maior ou igual ao seu band-gap, isto é, a energia mínima para promover elétrons da BV, onde é gerada uma vacância energética h^+ ,

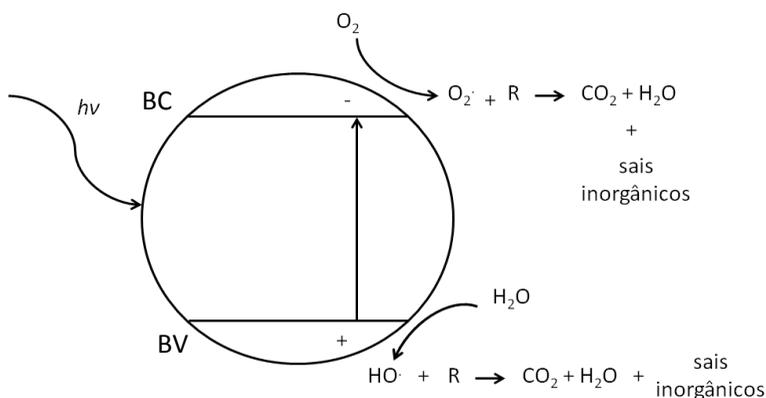
para a BC. Uma vez formado o par elétron/vacância, estas cargas podem migrar para a superfície da partícula resultando em sítios oxidantes e redutores. Os sítios oxidantes são capazes de oxidar uma variedade de compostos a CO_2 e H_2O , enquanto que os redutores são capazes de reduzir espécies presentes sobre a superfície do óxido (ILHA, 2012). As equações 1 a 6 e a Figura 2 apresentam um dos mecanismos mais aceitos para a ação fotocatalítica:



R: contaminante

Fonte: próprio autor.

Figura 2. Mecanismo fotocatalítico.



Fonte: próprio autor.

Como pode ser observado na Figura 3, a água é oxidada pela lacuna energética h^+ , formando o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o qual apresenta um elevado potencial padrão de redução e é responsável pela degradação dos contaminantes. Já na BC, o oxigênio captura o elétron e forma o radical superóxido (O_2^-), que também é capaz de promover a degradação dos contaminantes. Apesar de este ser o mecanismo mais aceito, reporta-se ser possível o próprio contaminante atuar como aceptor de elétrons e receber o elétron da BC, formando uma espécie radicalar e dando sequência às reações de degradação, ou do contaminante ser oxidado pela lacuna energética e ser degradado nas etapas posteriores (AHMED et al., 2010).

Da mesma forma que um elétron absorve energia e salta da BV para a BC, este mesmo elétron pode emitir esta energia recebida e retornar à banda original. Este fenômeno é conhecido como recombinação e é bastante indesejado, uma vez que ele impede o prosseguimento da fotocatalise. Ao longo da última década, vários grupos desenvolveram trabalhos que visam à redução da recombinação. Entre eles estão o uso combinado de semicondutores com metais de transição (D.M.TOBALDI et al., 2013; SAEPURAHMAN; ABDULLAH; CHONG, 2010), com terras raras (RESZCZYNSKA et al., 2014; XIUQIN et al., 2006) e com óxido de grafeno (ZHANG et al., 2010; SUN et al., 2014; PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2013). Em tese, estes agentes seriam capazes de capturar o elétron da BC do semicondutor e entregá-lo à molécula aceptor de elétrons, usualmente o O_2 , evitando que ele retorne à BV. Isto melhoraria a atividade fotocatalítica do semicondutor e tornaria o processo mais eficiente.

2.1.1.1. EFEITO DA ADSORÇÃO NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A transferência do elétron da BV para a BC e a recombinação eletrônica são fenômenos que ocorrem muito rapidamente, da ordem de picosegundos. Logo, para que o elétron consiga ser entregue ao aceptor de elétrons, formando radicais livres que darão sequência à degradação dos poluentes, é importante que o sistema formado pelo catalisador/ aceptor de elétrons/ poluente seja deixado em agitação por um intervalo de tempo antes de se iniciar a irradiação de luz. Isto garante que o aceptor e o poluente estejam adsorvidos na superfície do fotocatalisador no momento em que a luz for irradiada. A adsorção preliminar é uma

etapa importante para garantir uma alta eficiência de degradação do poluente (FOX; DULAY,1993).

No caso de suspensões aquosas de óxidos metálicos, grupos hidroxila e moléculas de água podem servir, quando estão na superfície do catalisador, para a fotogeração de vacâncias, formando um radical hidroxil adsorvido na superfície. Superfícies de óxidos metálicos têm uma densidade superficial em torno de 4-5 grupos hidroxil por nm^2 , o que demonstra que o dióxido de titânio com área superficial de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ teria aproximadamente de 200×10^9 a 250×10^9 sítios prováveis de reação em uma grama (ILHA, 2012).

Há também fortes evidências que muitos compostos orgânicos podem atuar adsorvidos na superfície para a fotogeração de vacâncias, diretamente ou através da intermediação de radicais hidroxil na superfície (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

2.1.1.2. DOSAGEM DE FOTOCATALISADOR

A dosagem de fotocatalisador em suspensão é de grande importância para que o processo de fotocatalise seja eficiente. Segundo Malato et al. (2009) a velocidade da reação de mineralização do poluente aumenta com o aumento da massa de fotocatalisador até um valor limite. Este limite depende da geometria e das condições de operação do reator. Em geral os fotocatalisadores a base de TiO_2 ficam em suspensão no meio reacional. Logo, quando a concentração de fotocatalisador é muito elevada, a turbidez do meio impede a penetração da luz em alguns pontos do reator, o que diminui o número de partículas de fotocatalisador que são ativadas pela luz. Em outras palavras, o excesso de fotocatalisador não garante uma taxa de reação mais elevada em relação ao processo feito com a concentração ideal de fotocatalisador. Em contrapartida, quando a concentração de fotocatalisador é muito baixa, o número de sítios disponíveis não é suficiente para garantir uma velocidade de reação adequada. Assim, o tempo de reação será maior, reduzindo a eficiência do processo (FOX; DULAY, 1993).

2.1.1.3. EFEITO DO pH NA REAÇÃO DE FOTODEGRADAÇÃO

O pH do meio reacional afeta a carga superficial das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de condução e de valência do fotocatalisador. Contudo, a influência do pH na velocidade da reação fotocatalítica é muito baixa quando a faixa de trabalho está

entre 4 e 10. Segundo Fox e Dulay (1993), em geral, a alteração do pH de um extremo ao outro causa uma alteração na velocidade de reação menor do que 1 ordem de magnitude.

Apesar disto, o pH é capaz de influenciar no processo de adsorção do contaminante na superfície do fotocatalisador, uma vez que ele pode alterar a carga superficial do fotocatalisador e da molécula do contaminante (MALATO et al., 2009).

2.1.1.4. EFEITO DA TEMPERATURA NA REAÇÃO DE FOTODEGRADAÇÃO

A velocidade das reações fotoquímicas não sofre uma grande influência da temperatura, comportamento típico de reações iniciadas por absorção de fótons (TEIXEIRA ; JARDIM, 2004).

Herrman et al. (1993) mostraram que em experimentos de variação de temperatura na degradação do 4-clorofenol, as variações da velocidade inicial da reação na faixa de 5-60 °C seguem a Lei de Arrhenius. Contudo, a energia de ativação aparente é muito pequena (5,5 kJ.mol⁻¹), indicando que os passos de ativação térmica são pouco significativos.

Saien, Delavari e Solymani (2010) estudaram o efeito da temperatura sobre o processo de degradação fotocatalítica do copolímero estireno-ácido acrílico. Os resultados indicaram que houve um incremento de cerca de 22% com o aumento da temperatura no intervalo de 15-45°C. Estudos têm relatado que a temperatura ótima para a reação de fotomineralização está na faixa de 20 a 80°C (CHONG et al., 2010; MALATO et al., 2009).

2.1.2. RADIAÇÃO NO ESPECTRO UV- VISÍVEL.

A radiação ultravioleta (UV) encontra-se entre o espectro dos raios-X e da luz visível. Assim, o espectro UV compreende a região entre 100 nm e 400 nm. Conforme a intensidade com que a radiação UV é absorvida pelo O₂ e O₃, divide-se a região UV em três faixas, como mostra a Tabela 1:

Tabela 1. Faixas espectrais da região ultravioleta (UV).

Nome	Intervalo Espectral (nm)	Características
UV-C	100-280	Completamente absorvida pelo O ₂ e O ₃ estratosférico e, portanto, não atinge a superfície terrestre. É utilizada na esterilização de água e materiais cirúrgicos.
UV-B	280-320	Fortemente absorvida pelo O ₃ estratosférico. É prejudicial à saúde humana, podendo causar queimaduras e câncer de pele.
UV-A	320-400	Sofre pouca absorção pelo O ₃ estratosférico. É importante para sintetizar a vitamina D no organismo. Porém, o excesso de exposição pode causar queimaduras e envelhecimento precoce.

Fonte: adaptado de CPTEC, 2014.

Segundo Ye et al.(2009), as faixas UV-A e UV-C são mais usadas em aplicações ambientais. A radiação UV-A, também conhecida como radiação de ondas longas, tem seu pico de emissão em 365 nm e algumas em 350 nm. A radiação UV-C, também conhecida como radiação de ondas curtas, é usada pra desinfecção de águas e efluentes.

O espectro da radiação emitida por lâmpadas UV-C, usadas para fins de desinfecção, tem pico de emissão em aproximadamente 254 nm (ALAPI; DOMPI, 2007). Comprimentos de onda específicos podem atuar no material genético dos microrganismos, causando danos ao DNAou RNA. A extensão dos danos depende da exposição à radiação UV. A inativação ocorre pelo fato dos microrganismos não conseguirem se multiplicar (DANTAS et al., 2010).

Em geral, a absorvância de radiação UV varia com o comprimento de onda. Quanto maior o comprimento de onda, menor é a absorção. A absorvância em 254 nm é uma medida da quantidade de radiação absorvida pela água. Assim, a quantidade efetiva de radiação UV disponível é menor que a intensidade fornecida pela lâmpada (DANTAS et al., 2010).

Como a radiação UV atenua como uma função da distância no líquido, presume-se que a fotólise ocorra principalmente na superfície do líquido em contato com a lâmpada. Assim, a distância entre a superfície de quartzo da lâmpada e as paredes do reator deve ser dimensionada de forma a permitir que uma fração razoável da radiação UV ($> 0,9$) seja absorvida (UV-CONSULTING PLSHL, 2009).

A radiação UV pode degradar um composto orgânico por meio de duas rotas: fotólise direta e foto-oxidação via geração de radicais.

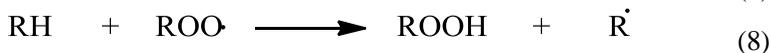
A fotólise direta é caracterizada pela degradação das moléculas unicamente pela radiação UV, sendo mais seletivo, uma vez que cada molécula apresenta um comprimento de onda de absorção de radiação UV característico (BELTRÁN et al., 1993). A absorção de UV leva à excitação direta e quebra das moléculas orgânicas (RINCÓN; PULGARIN, 2006).

Segundo Lau, Chu e Graham (2007) os compostos poluentes na presença de UV formam radicais $R\bullet$ e a presença de oxigênio em solução auxilia no processo de dimerização. Lau et al. (2007) ainda afirmam que os dímeros formados podem sofrer uma reação de adição e formar dímeros mais estáveis conforme a reação. Estes compostos estáveis interferem negativamente na formação de novos radicais tornando o processo UV menos eficiente (equações 2 a 6).

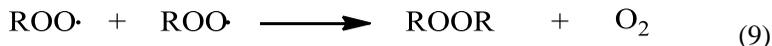
Iniciação



Propagação



Terminação



A segunda rota é a foto-oxidação por processos oxidativos via geração de radicais. Quando matrizes de água natural são utilizadas, a presença de nitrato, ferro (III) e/ou matéria orgânica pode fornecer $\bullet\text{OH}$ devido à foto-oxidação desses compostos por tratamento simples de UV ou outro POA em combinação com UV, como: UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV/fotocatalisador.

2.2. ÓXIDO DE GRAFENO

O grafeno é constituído por uma monocamada plana de átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional (2D). Quando a superfície do grafeno encontra-se oxidada, notadamente pela presença de grupos funcionais como carbonila, epóxido e álcool, obtém-se o óxido de grafeno (SHAO et al., 2012).

Em grande parte dos trabalhos publicados, o óxido de grafeno (GO) é produzido a partir do óxido de grafite. Em seguida, o óxido de grafite é submetido a um processo de esfoliação, geralmente uma esfoliação mecânica por ultrasonificação ou esfoliação térmica, de modo a aumentar a distância de separação entre as lâminas que constituem o óxido de grafite. Segundo Marcano et al. (2010), a alteração da rede reflete-se no espaçamento interlamelar, o qual é de 0,335 nm para a grafite e passa a ser maior do que 0,625 nm para o óxido de grafeno.

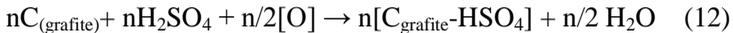
Além das esfoliações mecânica e térmica, a esfoliação química também pode ser empregada para aumentar a distância interplanar das monocamadas de carbono. Nesta situação, deve-se utilizar como precursor o composto de grafite intercalado (FIM, 2012).

2.2.1. COMPOSTO INTERCALADO DE GRAFITE (GIC)

Os GICs são compostos de grafite com átomos ou moléculas intercaladas entre as camadas de grafeno. Na estrutura da grafite, os átomos de carbono de uma mesma camada estão fortemente ligados por ligações σ e os átomos de carbono das camadas adjacentes estão fracamente ligados por forças de Van der Waals. Como resultado, um agente intercalante ocupa e, assim, amplia o espaçamento interplanar dos cristais de grafite sem interromper ou destruir as camadas de carbono (FIM, 2012).

Segundo Sun e Fugetsu (2013), o H_2SO_4 é o agente intercalante mais utilizado na preparação dos compostos de grafite intercalado. Na literatura, relata-se que os GICs podem ser preparados por tratamentos químicos (DEBELAK; LAFDI, 2007; CHEN et al., 2003) ou eletroquímicos (YAKOVLEV et al., 2006), podendo-se utilizar ácido sulfúrico ou ácido nítrico como agentes intercalantes e agentes oxidantes auxiliares, ácido perclórico, dicromato de potássio, entre outros. Estes agentes oxidantes não são incorporados nas camadas de grafite (SKOWRONSKI; JUREWICZ, 1991).

A representação da reação que ocorre entre a grafite e o ácido sulfúrico concentrado é apresentada abaixo:

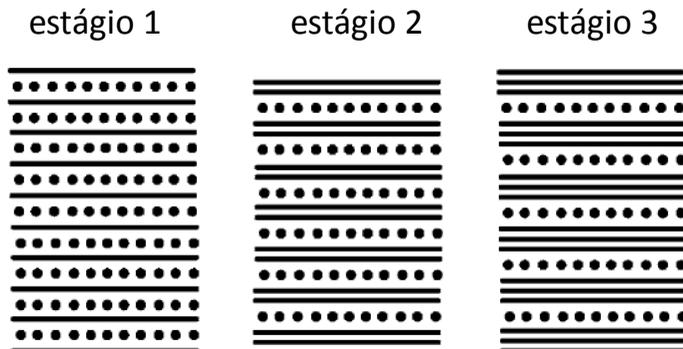


onde $[\text{O}]$ é o oxidante e $\text{C}_{\text{grafite}}\text{-HSO}_4$ representa o GIC (CHEN et al., 2003).

O processo de intercalação é acompanhado por uma transferência de carga entre o agente intercalante e as folhas de grafeno. Em geral, os GICs são classificados em GIC doador e GIC acceptor, dependendo da direção da transferência de elétrons. No primeiro caso, o intercalado doa elétrons às camadas de grafeno durante o processo de intercalação, enquanto que no segundo caso ocorre o oposto, as camadas de grafeno doam elétrons para o agente intercalante. Então, o composto intercalado com ácido sulfúrico pode ser classificado como GIC receptor (CHEN et al., 2003).

O número de camadas de grafeno entre as camadas intercalantes é conhecido como estágio. O número de n estágios designa o número de lâminas de grafeno que separam as camadas intercaladas adjacentes. A estrutura de estágio de grafite é fortemente dependente das condições de intercalação (CHEN et al., 2003). A Figura 3 apresenta os estágios da grafite após o tratamento químico.

Figura 3. Estrutura de estágios no GIC.



Fonte: adaptado de CHEN et al., 2003.

Quanto maior for o número de estágios no GIC, maior a quantidade de lâminas de grafeno empilhadas sem o agente intercalante, o que está diretamente relacionado ao grau de esfoliação. Em outras palavras, quanto maior for o número de estágios, menor será o grau de separação entre as camadas de grafeno (FIM, 2012).

Quando a grafite intercalada é submetida a um aquecimento muito rápido a uma determinada temperatura, a decomposição do agente intercalante (HSO_4^-) resulta em grafite expandida. O choque térmico causa um aumento na dimensão perpendicular das camadas de carbono de cada partícula de GIC, esfoliando a grafite (CHUNG, 2002). A esfoliação envolve uma grande expansão devido à tendência do agente intercalante, que está fixado entre as lâminas de grafeno, em decompor e gerar vapores. Isso ocorre devido à formação de bolsões de gás que podem ou não se romperem. A expansão dos bolsões de gás é possível por causa do cisalhamento entre as camadas de grafeno (FIM, 2012).

A estrutura da grafite expandida é basicamente formada por lâminas paralelas que colapsaram e se deformaram aleatoriamente, resultando em poros com diferentes tamanhos. O aumento, tanto em comprimento quanto em espessura, depende do floco da grafite original e da eficiência do mecanismo de formação do GIC e de sua expansão (FIM, 2012).

2.2.2. METODOLOGIAS DE PREPARAÇÃO DO GO

Brodie (1859) foi o primeiro a demonstrar a síntese do óxido de grafite, pela adição de clorato de potássio (KClO_3) a uma lama de grafite em ácido nítrico fumegante (HNO_3) e avaliou que o material resultante desta reação era composto por carbono, hidrogênio e oxigênio, o que causou o aumento de massa global de grafite. Além disso, ele verificou que sucessivos processos de oxidação resultavam em um aumento no teor de oxigênio, até atingir um limite após quatro reações consecutivas (WHITENER JUNIOR; SHEEHAN, 2014).

Staudenmaier (1898) melhorou o protocolo de Brodie utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) para aumentar a acidez da mistura, além do ácido nítrico fumegante e do clorato de potássio. A principal mudança ocorreu pela adição de múltiplas alíquotas de clorato de potássio no decorrer da reação. Esta modificação fez com que se obtivesse o óxido de grafite altamente oxidado em uma única etapa, não sendo necessário fazer reações de oxidação consecutivas para alcançar um alto teor de oxigênio, o que tornou o procedimento mais prático (MARCANO et al., 2010).

O HNO_3 é um agente oxidante conhecido por reagir fortemente com superfícies de carbono aromático. Além disso, essa reação libera gases tóxicos como o NO_2 e N_2O_4 . Da mesma forma, o KClO_3 é um forte agente oxidante, muito utilizado em materiais explosivos. O KClO_3 pode liberar o gás ClO_2 , que também é muito tóxico. Normalmente, o KClO_3 é uma fonte *in situ* de dióxigênio, que atua como a espécie reativa. Estas condições de reação estão entre as condições mais fortes conhecidas na época e continuam a ser uma das mais fortes utilizadas nos dias de hoje (FIM, 2012).

Hummers e Offeman (1958) publicaram o método mais usado atualmente para a produção do óxido de grafite: a grafite é oxidada pelo tratamento com KMnO_4 e NaNO_3 em H_2SO_4 concentrado. Para a obtenção do GO é necessário realizar um processo de esfoliação do óxido de grafite, como, por exemplo, uma esfoliação mecânica por ultrasonificação.

Este método é mais rápido e seguro para a produção do óxido de grafite quando comparado com as metodologias de Brodie e Staudenmaier, principalmente por não haver a liberação do gás ClO_2 . Contudo, esta metodologia apresenta algumas desvantagens. A proporção de KMnO_4 em relação à grafite (5:1) é muito elevada, sendo

que o excesso do agente oxidante precisa ser reduzido ao final do processo com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A reação de oxidação libera uma grande quantidade de calor (reação exotérmica), o que exige um controle da temperatura do meio reacional. Por fim, ocorre a formação de gases tóxicos como o NO_2 e o N_2O_4 (FIM, 2012).

Ao longo do tempo, alguns grupos de pesquisa realizaram algumas modificações no método de Hummers. Marcano et al. (2010) relataram um método aperfeiçoado para a síntese do GO (improved graphene oxide) adicionando uma mistura concentrada de H_2SO_4/H_3PO_4 (9:1 v/v) a uma mistura de grafite/ $KMnO_4$ (1:6 m/m). Segundo os autores, esta metodologia produz um óxido de grafeno mais oxidado em relação ao produzido pelo método de Hummers, além de não liberar gases tóxicos e da temperatura ser facilmente controlável. Surpreendentemente, os autores não relataram ter utilizado um método de esfoliação no material produzido. Ainda assim, por meio de imagens de microscopia de força atômica (AFM), eles comprovaram que o material apresentou um espaçamento interlamelar de 1,1 nm. Em outras palavras, o material produzido é GO.

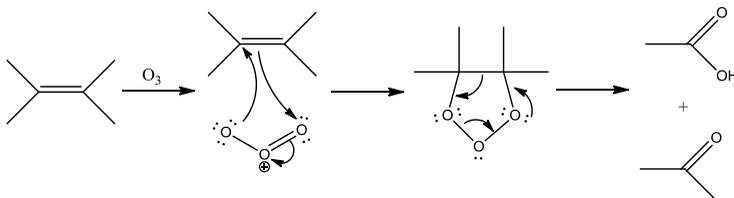
Já Kovtyukhova et al. (1999) apresentaram uma versão modificada do método de Hummers a qual envolve uma pré oxidação da grafite com $K_2S_2O_8$ e P_2O_5 (1:1 m/m) em H_2SO_4 . Em seguida, adiciona-se $KMnO_4$ ao grafite pré-oxidado na proporção $KMnO_4$ /grafite (3:1 m/m), obtendo-se o óxido de grafite. Este passa por um processo de esfoliação por ultrasonificação, e obtém-se o GO.

2.2.3. OXIDAÇÃO DA GRAFITE COM OZÔNIO

A maioria das reações de ozônio com materiais de carbono são realizadas em fase gasosa, embora alguns estudos relatem tratamentos em fases líquidas (SANCHEZ-POLO; VON GUNTEN, RIVERA-UTRILLA, 2005; LANGLEY; FAIRBROTHER, 2007). Em todos os casos, a ozonização de carbonos traz melhorias consideráveis quanto ao seu grau de oxidação devido à formação de grupos funcionais contendo oxigênio. A exposição de carbono ao ozônio pode levar à formação de grupos carboxílicos, éteres, carbonila e hidroxila.

A oxidação da grafite pelo ozônio pode ser descrita pelo mecanismo de Criegee (ozonólise), onde o ozônio molecular promove um ataque eletrofílico às ligações duplas presentes na estrutura da grafite formando grupos funcionais como aldeídos, cetonas, éteres, entre outros. A Figura 4 apresenta o mecanismo de Criegee.

Figura 4. Mecanismo de Criegee para moléculas com ligação dupla.



Fonte: próprio autor.

2.3. DIÓXIDO DE TITÂNIO COMO FOTOCATALISADOR

O dióxido de titânio exibe fotocondutividade quando absorve fótons com um nível de energia igual ou maior que a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução deste material, ou seja, apresenta band gap de +3,2 eV. Essa energia pode ser provida por uma fonte de luz que emita radiação com comprimento de onda menor que 380 nm (PARILTI ; AKTEN, 2011).

O TiO_2 está disponível comercialmente, sendo o produto P25 da empresa Evonik o mais conhecido. Este produto apresenta em sua constituição 80% de anatase e 20% de rutilo, com uma área superficial de aproximadamente $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Por apresentar uma excelente atividade catalítica, o P25 vem sendo utilizado desde os anos 90 em trabalhos científicos (OHTANI et al., 2010). Teixeira e Jardim (2004) mencionam que a fase anatase pode ser convertida para rutilo através de um aquecimento a 800°C por 5h.

Esta alteração é verificada pelo decréscimo na área superficial do composto de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ para $5 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo esta a principal razão para a redução da eficiência fotocatalítica, além da baixa capacidade da fase rutilo em adsorver as moléculas de O_2 .

2.3.1. CARACTERÍSTICAS DE FOTOCATALISADORES COMPÓSITOS DE TiO_2 – GO

Ao longo dos últimos anos, vários trabalhos sobre fotocatalisadores compósitos à base de TiO_2 e GO foram publicados. O interesse na preparação de tais compósitos consiste em minimizar o

efeito da recombinação eletrônica. Alguns trabalhos relatam que o TiO_2 pode se ligar ao óxido de grafeno por meio de uma ligação covalente (MIN et al., 2012) . Em teoria, isto permitiria que os elétrons que chegassem à BC do TiO_2 pudessem saltar para os orbitais π do óxido de grafeno, o que reduziria as chances destes elétrons retornarem à banda de condução do TiO_2 . Além disso, relata-se que a ligação do TiO_2 com o GO é capaz de reduzir a energia de band-gap do TiO_2 , o que faz com que o compósito seja capaz de absorver em comprimentos de onda mais próximos da região do visível (MAHMOOD et al., 2014). Em outras palavras, a utilização do GO é vantajosa para a performance do TiO_2 .

2.3.2. METODOLOGIAS DE PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS FOTOCATALISADORES

Na literatura, são citadas diferentes rotas para a síntese do compósito formado pelo dióxido de titânio e pelo óxido de grafeno (TiO_2 -GO). Entre elas destacam-se as rotas sol-gel, hidrotérmica/solvotérmica e deposição em fase líquida.

- a) **Sol-gel:** a rota sol-gel tipicamente envolve a formação de uma suspensão coloidal (o “sol”) seguida pela hidrólise e polimerização dos precursores, os quais são, em geral, sais de metais inorgânicos, como tetracloreto de titânio (KOO et al., 2006), ou compostos orgânicos metálicos, como o isopropóxido de titânio (SUN et al, 2014), butóxido de titânio (YU et al., 2004), entre outros. A polimerização e a evaporação do solvente transformam o “sol” em um gel rígido, o qual é usualmente endurecido por meio de processos de secagem e tratamentos térmicos (LEARY; WESTWOOD, 2011). O GO é adicionado aos precursores nas etapas iniciais, antes da formação da suspensão coloidal (LEE et al., 2012).

- b) **Hidrotérmica/Solvotérmica:** a síntese hidrotérmica é amplamente utilizada, envolvendo uma reação da fonte precursora de titânio com o GO sob temperatura e/ou pressão controlada em um meio aquoso. Ela é geralmente realizada em autoclaves de aço. A síntese solvotérmica é praticamente

idêntica, com exceção de que o solvente é não aquoso, permitindo que temperaturas maiores sejam atingidas (LEARY; WESTWOOD, 2011). Zhang et al.(2010) e Min et al.(2012) reportaram o uso das rotas hidrotérmica e solvotérmica, respectivamente.

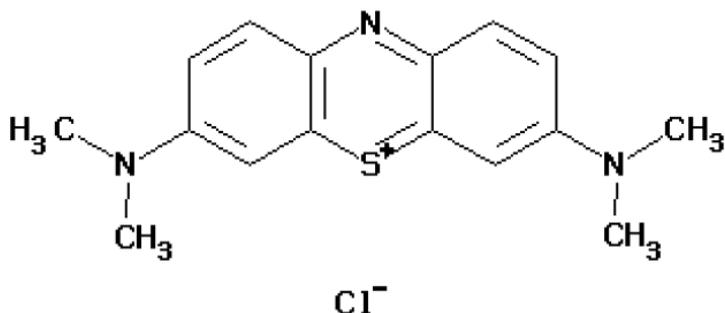
- c) **Deposição em fase líquida:** a síntese por deposição em fase líquida é um método capaz de formar filmes finos e homogêneos do óxido/hidróxido metálico na superfície do substrato (GO), o qual é imerso em uma solução aquosa contendo os reagentes. Em geral, a fonte de titânio é o $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, o qual sofre uma hidrólise, produzindo um íon complexo ($[\text{TiF}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$) e HF. A adição de H_3BO_3 reage com o HF, deslocando o equilíbrio da primeira reação para a direita, no sentido de formar mais o íon complexo (DEKI; AOI,1998). As equações 8 e 9 apresentam as reações envolvidas. Pastrana-Martínez et al. (2013) reportam o uso desta metodologia.



2.4. AZUL DE METILENO

O azul de metileno é um corante orgânico, aromático, heterocíclico e solúvel em água e em etanol. A Figura 5 abaixo apresenta a fórmula estrutural do composto químico azul de metileno.

Figura 6. Fórmula estrutural do azul de metileno.



Fonte: MILLS, 2012.

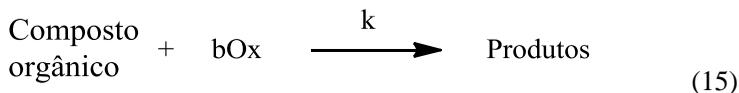
O azul de metileno apresenta ação bactericida, o que permite ser utilizado na composição de antissépticos. O corante pode ainda ser empregado na indústria de papel e na produção de poliésteres e nylons, saindo no efluente industrial destes processos produtivos. A descarga no meio ambiente deve ser evitada, pois em altas concentrações o composto pode ser tóxico para os seres aquáticos. Segundo a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), a concentração letal para diminuir 50% da população de peixes da espécie *Pimephales promelas* (vairão gordo) em 96 h é de 46 mg/ L. Ainda segundo a ficha de informações, o aquecimento do azul de metileno pode produzir óxido nítrico (NO) e dióxido de enxofre (SO₂) e cloreto de hidrogênio gasoso (HCl).

O azul de metileno é bastante utilizado em testes de atividade fotocatalítica em função de apresentar uma alta solubilidade em água (50 g/ L) e de sua cinética de degradação poder ser acompanhada por metodologias mais simples, como espectroscopia de absorção UV-Vis. Além disso, o azul de metileno apresenta uma alta absorvidade molar na região de 660 nm a 665 nm, sendo que a absorvidade molar máxima ocorre em 664 nm. Assim, mesmo pequenas concentrações do corante podem ser detectadas com boa exatidão por espectrometria de absorção UV-Vis (MILLS, 2012). Para fins de certificação de materiais fotocatalíticos, a norma ISO 10678: 2010 propõe a metodologia para avaliação da degradação fotocatalítica do azul de metileno.

2.5. MODELO CINÉTICO DE LANGMUIR- HINSHELWOOD

O modelo cinético de Langmuir- Hinshelwood é utilizado para descrever a cinética de degradação do azul de metileno. Por simplificação, este é ajustado para um modelo de pseudo- primeira ordem em relação à concentração do poluente orgânico, sem perder a capacidade de descrever a cinética de degradação do azul de metileno (LEE et al., 2012).

Considerando a seguinte reação como uma reação de oxidação de um composto orgânico por um oxidante Ox, tem-se:



Onde:

Ox: agente oxidante

b: coeficiente estequiométrico do agente oxidante

k: constante de velocidade

Considera-se Ox como constante, pois sua concentração não é alterada durante a reação. Assim, temos que a equação da velocidade da reação pode ser descrita como:

$$- \frac{dC}{dt} = \frac{k_p \cdot I_a \cdot K_{MB} \cdot C}{1 + K_{MB} \cdot C} = k_{ap} \cdot C \quad (16)$$

$$k_{ap} = \frac{k_p \cdot I_a \cdot K_{MB}}{1 + K_{MB} \cdot C} \quad (17)$$

Onde:

K_{MB} = constante de equilíbrio de adsorção

k_p = constante de velocidade global

I_a = intensidade da luz

C= concentração do azul de metileno

k_{ap} = constante aparente de velocidade

Integrando a equação 16, obtém-se a equação 18:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k_{ap} \cdot t \quad (18)$$

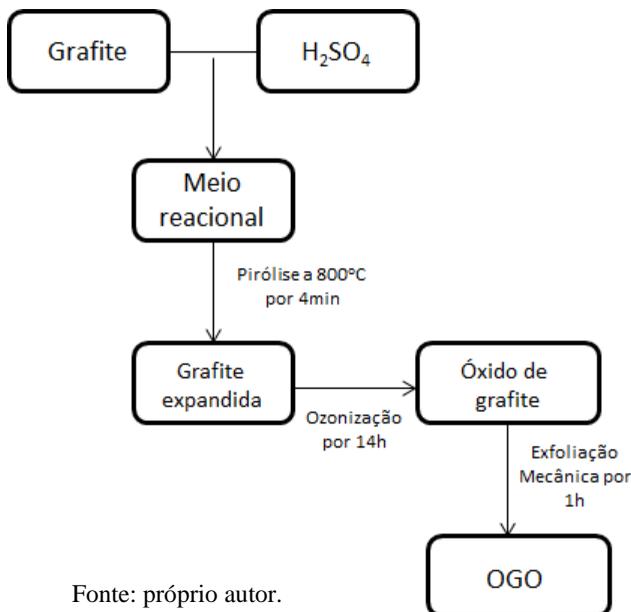
3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados não passaram por qualquer processo de purificação, pois possuem grau analítico. Os fornecedores são: VETEC (H_2SO_4 , álcool etílico P.A.), LAFAN (H_2O_2 , Azul de Metileno em pó) e NUCLEAR (KMnO_4 P.A.). Como precursor e fonte de TiO_2 foi utilizado o composto comercial P25 em pó da empresa EVONIK DEGUSSA CORPORATION, com composição aproximada de 80% anatase e 20% rutilo.

3.1. PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO POR OZONIZAÇÃO (OGO)

O óxido de grafeno foi preparado em 3 passos. Inicialmente, uma amostra de 2,0 g de grafite em flocos foi deixada em 2,5 mL de solução 18 mol/L de H_2SO_4 por 12 h. A amostra foi então levada a um reator de pirólise a 800 °C por 4 min, causando a expansão da grafite (KRAWCZYK, 2011). Posteriormente, a grafite expandida foi ozonizada por 14 h a uma vazão de 1 L/ min de ozônio, obtendo-se o óxido de grafite. Por fim, o óxido de grafite foi sonicado por 1h em um ultrasonificador. A Figura 6 apresenta o fluxograma de preparação do OGO.

Figura 6. Fluxograma para síntese do OGO.



3.2. PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO PELO MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO (HGO)

O HGO foi preparado com base na metodologia descrita por Titelman et al. (2005), com algumas adaptações.

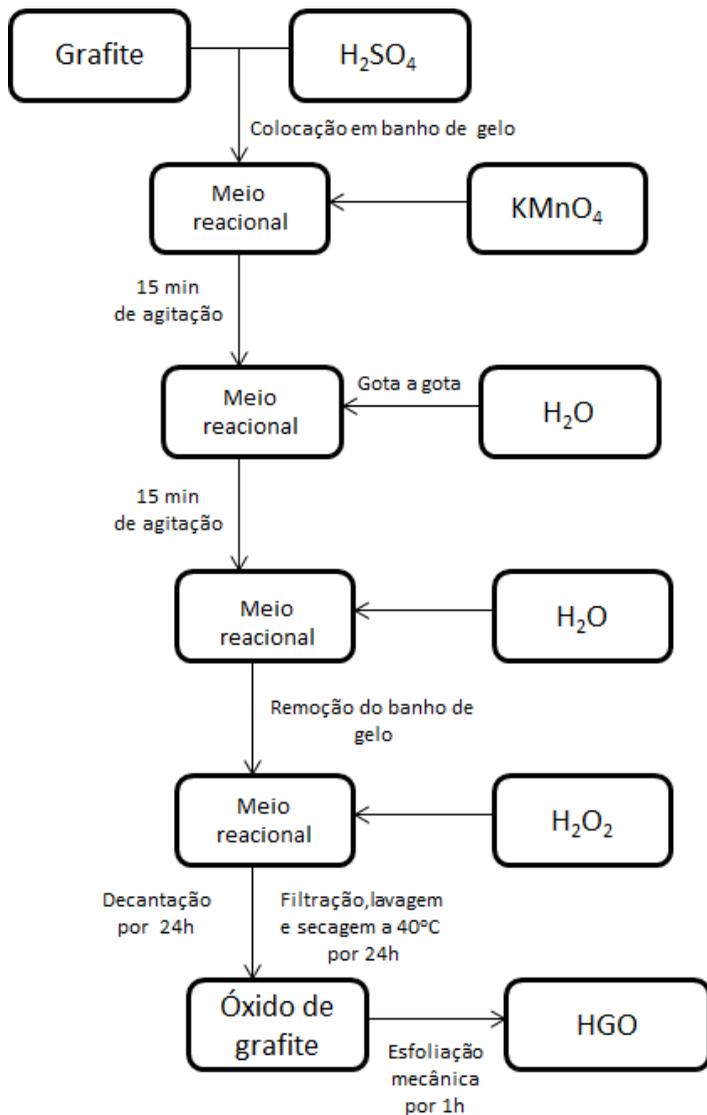
Adicionou-se 46 mL de H_2SO_4 a 2 g de grafite em flocos, em banho de gelo. Agitou-se lentamente a mistura por 15 min e, após, fez-se a adição lenta de 6 g de $KMnO_4$. Manteve-se a agitação por mais 30 min.

Em seguida, adicionou-se 46 mL de água destilada, gota a gota, e agitou-se por mais 15 min. Fez-se a adição de mais 280 mL de água destilada, retirou-se o sistema do banho de gelo e então adicionou-se 20 mL de H_2O_2 para reduzir o $KMnO_4$ não reagido no meio.

O sistema foi deixado em repouso por 24 h para decantar o sólido e, após este período, lavou-se o sólido com água destilada até se obter pH 7,0. Por fim, o sólido foi deixado secar em estufa a 40 °C por 24 h e, a seguir, fez-se a sonicação do óxido de grafite por 1 h em ultrassom. O composto obtido recebeu a nomenclatura HGO.

A Figura 7 apresenta o fluxograma de preparação do HGO.

Figura 7. Fluxograma da síntese do HGO.



Fonte: próprio autor.

3.3. PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Os fotocatalisadores foram preparados por meio de rota hidrotérmica, utilizando o método descrito por Zhang et al.(2009). De maneira sucinta, uma quantidade de 0,12 g de óxido de grafeno foi sonicada por 1 h em uma solução de água destilada e álcool etílico (2:1). Após, adicionou-se 2,4 g de P25 e a mistura foi agitada magneticamente por 2 h. Abaixo é apresentada a sequência da preparação dos três compósitos. É importante ressaltar que nos compósitos 1 e 2 utilizou-se o OGO e no compósito 3 o HGO.

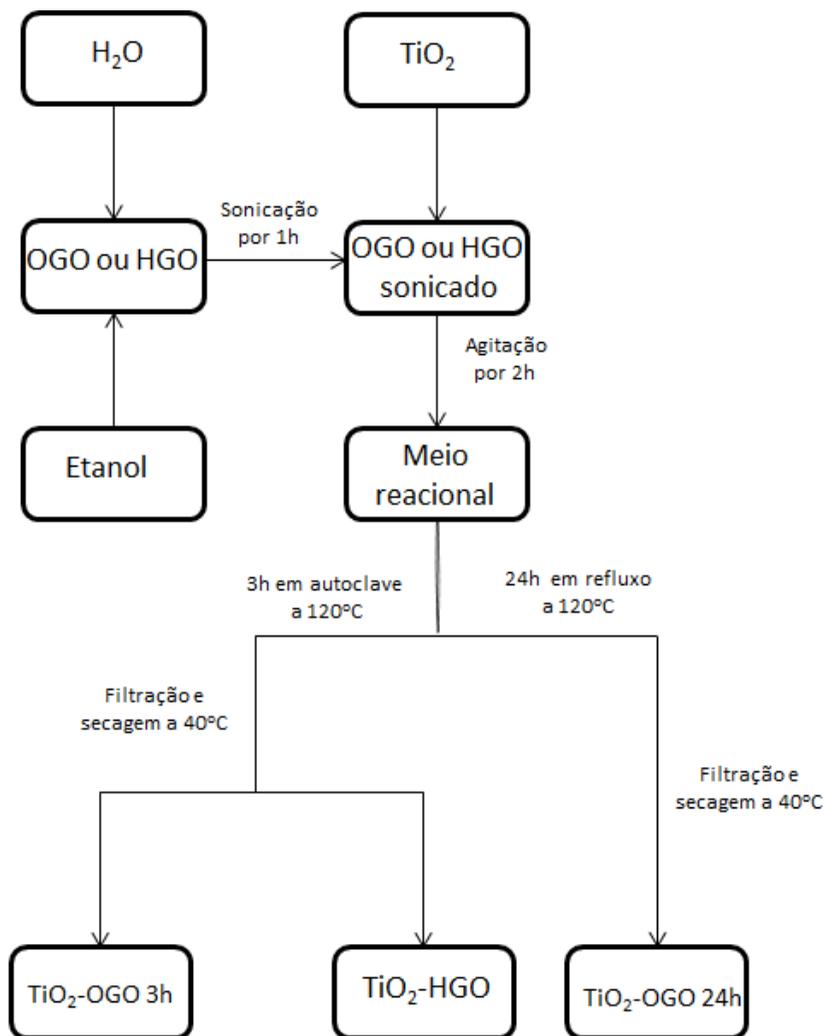
Compósito 1 : a mistura proveniente da etapa anterior foi colocada em uma autoclave e deixada por 3 h a 120 °C em uma estufa. Na sequência, o compósito foi filtrado e seco em estufa a 40 °C por 24 h. Este compósito recebeu o nome TiO₂-OGO 3h.

Compósito 2 : a mistura proveniente da etapa anterior foi colocada em refluxo e deixada por 24 h a 120 °C. Na sequência, o compósito foi filtrado e seco em estufa a 40 °C por 24 h. Este compósito recebeu o nome TiO₂-OGO 24 h.

Compósito 3 : a mistura proveniente da etapa anterior foi colocada em uma autoclave e deixada por 3 h a 120 °C em uma estufa. Na sequência, o compósito foi filtrado e seco em estufa a 40 °C por 24 h. Este compósito recebeu a nomenclatura TiO₂-HGO.

A Figura 8 apresenta o fluxograma de síntese dos compósitos TiO₂-OGO 3h, TiO₂-OGO 24h e TiO₂-HGO.

Figura 8. Fluxograma da síntese dos compósitos TiO_2 -OGO 3h, TiO_2 -OGO 24h e TiO_2 -HGO.



Fonte: próprio autor.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Análises termogravimétricas foram obtidas pelo analisador termogravimétrico Shimadzu DSC/TG 60 no LEMA- Laboratório de Energia e Meio Ambiente, localizado no Departamento de Engenharia Química e Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

As amostras foram deixadas previamente em um dessecador e, em seguida, as análises foram realizadas sob atmosfera de N₂ com vazão de 50 mL. min⁻¹ e varredura de temperatura de 20°C a 1000°C.

3.4.2. DIFRAÇÃO DE RAIO- X (DRX)

Antes de serem realizadas as análises, as amostras foram peneiradas em uma peneira de 200 mesh. O peneirado foi colocado sobre uma fita de carbono até recobrir completamente a fita. Por fim, as amostras foram colodadas dentro do porta amostras do difratômetro.

As caracterizações por Difração de Raios- X (DRX) foram realizadas a temperatura ambiente utilizando difratômetro de raios X Philips X' Pert equipado com radiação Cu K α a 40 kV e 30 mA, geometria $\theta - 2\theta$ e $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, com velocidade de varredura de 2θ , de 0° a 80°, passo de 0,05° e tempo de passo de 1s. Este equipamento encontra-se no LABMAT- Laboratório de Materiais, localizado no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.4.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-VIS

Os espectros de refletância difusa UV-Vis foram obtidos por um espectrofotômetro Perkins Elmer UV/Vis/NIR Lambda 750 no LABINQ- Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. A faixa de varredura utilizada foi de 200nm a 1000nm.

Antes das análises, foram preparadas pastilhas dos fotocatalisadores, utilizando uma pequena quantidade de KBr em pó e uma prensa da marca Graseby Specac com uma pressão de 7,5ton.

3.4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV no LCME-Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Antes das análises, as amostras foram colocadas sobre fitas de carbono e depois foram metalizadas com ouro e submetidas a evaporação por alto vácuo. Após esta etapa de preparação, as amostras foram analisadas.

3.4.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Espectros de Raman foram obtidos pelo instrumento Bruker RFS 100 com laser Nd: YAG operando em 1064nm, equipado com detector de germânio e resfriado com N₂ líquido, no NEEM- Núcleo de Espectroscopia e Estatística Molecular, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

3.4.6. ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL BET

A área superficial específica das amostras foi obtida através do método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) a partir das isotermas de fisissorção de N₂ obtidas a 77 K em um equipamento da marca Quantachome modelo Autosorb-1.

Antes da análise, as amostras foram submetidas a uma temperatura de 200 °C por 4 horas, a fim de dessorver possíveis moléculas, além de retirar a umidade da amostra. O Autosorb-1 está disponível na central de análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.4.7. VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR

A condutividade de um semicondutor depende da densidade de elétrons n e de lacunas energéticas (h^+) p , assim como de suas respectivas mobilidades, μ_n e μ_p :

$$\sigma = e(\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p) \quad (19)$$

A mobilidade de portadores de carga depende do grau de cristalinidade do material. Na presença de defeitos, o portador de carga (elétron ou lacuna) pode ficar temporariamente armadilhado num estado localizado, quando deixa de participar da condução. Este pode voltar a conduzir caso receba uma quantidade de energia suficiente para que possa atingir a BC (SERPA, 2013).

O processo de armadilhamento e re-emissão pode ocorrer inúmeras vezes (multiple trapping). O tempo de armadilhamento depende do nível de energia do estado localizado em relação à banda de condução e da temperatura do material. Quanto menor a diferença de energia entre o estado localizado e a banda de condução, mais “rasa” é a armadilha e menor é o tempo de armadilhamento. Por outro lado, quanto maior for a diferença de energia, mais “profunda” é a armadilha e maior é a chance de ocorrer a recombinação eletrônica (SERPA, 2013).

Através de medidas de voltametria de varredura linear, é possível fazer uma análise qualitativa da presença de armadilhas rasas e profundas em materiais semicondutores e fazer uma estimativa do quão eficiente o material é no sentido de evitar o processo de recombinação.

Os voltamogramas de varredura linear foram obtidos utilizando uma célula eletroquímica composta por três eletrodos, um eletrodo de trabalho constituído pelo fotocatalisador a ser analisado, o qual foi montado utilizando duas lâminas quadradas de 12,5 mm de óxido de índio e estanho (ITO), um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE).

As varreduras do potencial aplicado foram feitas de forma lenta (2mV/s) enquanto as amostras foram iluminadas de forma intermitente numa frequência de 0,05Hz, com uma lâmpada de xenônio de 150W. Portanto, a cada ciclo *on-off* a voltagem aplicada avançou 40mV.

Estas análises foram conduzidas no LABSIN- Laboratório de Sistemas Nanoestruturados, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.5. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

As cinéticas foram realizadas em duplicata, utilizando um reator de quartzo com capacidade de 500 mL, equipado com uma lâmpada de média pressão de mercúrio de 150 W modelo TQ150 Heraeus Noble-Light, com espectro padrão de emissão de 200 nm a 600 nm. Utilizou-se uma concentração de catalisador de 0,5 g/ L e o composto padrão

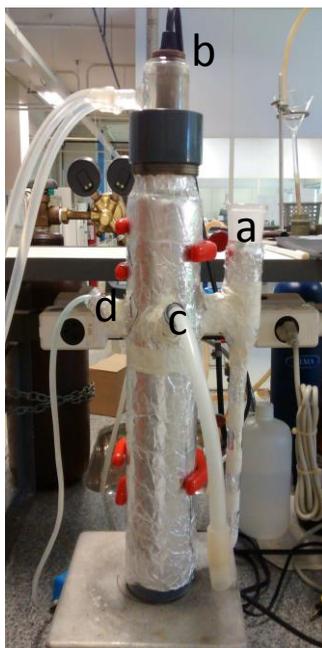
utilizado foi o azul de metileno. O sistema de fotocatalise é mostrado na Figura 9.

Antes do início de cada cinética, 400 mL de solução de azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) com concentração de 10 mg/ L (0,027 mmol/ L) foram deixados em agitação com 0,2 g de catalisador em um béquer por um período de 1h. O objetivo desta etapa foi o de garantir o equilíbrio de adsorção do azul de metileno na superfície do catalisador antes de iniciar a reação.

A lâmpada foi ligada previamente por 5 minutos, de modo a estabilizar a intensidade de irradiação. Em função da lâmpada dissipar uma grande quantidade de calor, utilizou-se uma camisa de quartzo em volta dela, onde circulava água a 20 °C. Ligou-se a bomba de injeção de ar e a agitação magnética e, então, a solução com catalisador da etapa anterior foi adicionada dentro do reator por uma entrada lateral. Iniciou-se a cinética e alíquotas foram coletadas ao longo do tempo, filtradas com uma membrana de PVDF de 0,22 μ m (Milipore), para remoção do catalisador da solução, e fez-se as leituras em um espectrofotômetro UV-Vis, modelo Shimadzu UV-1650PC, em $\lambda=665$ nm.

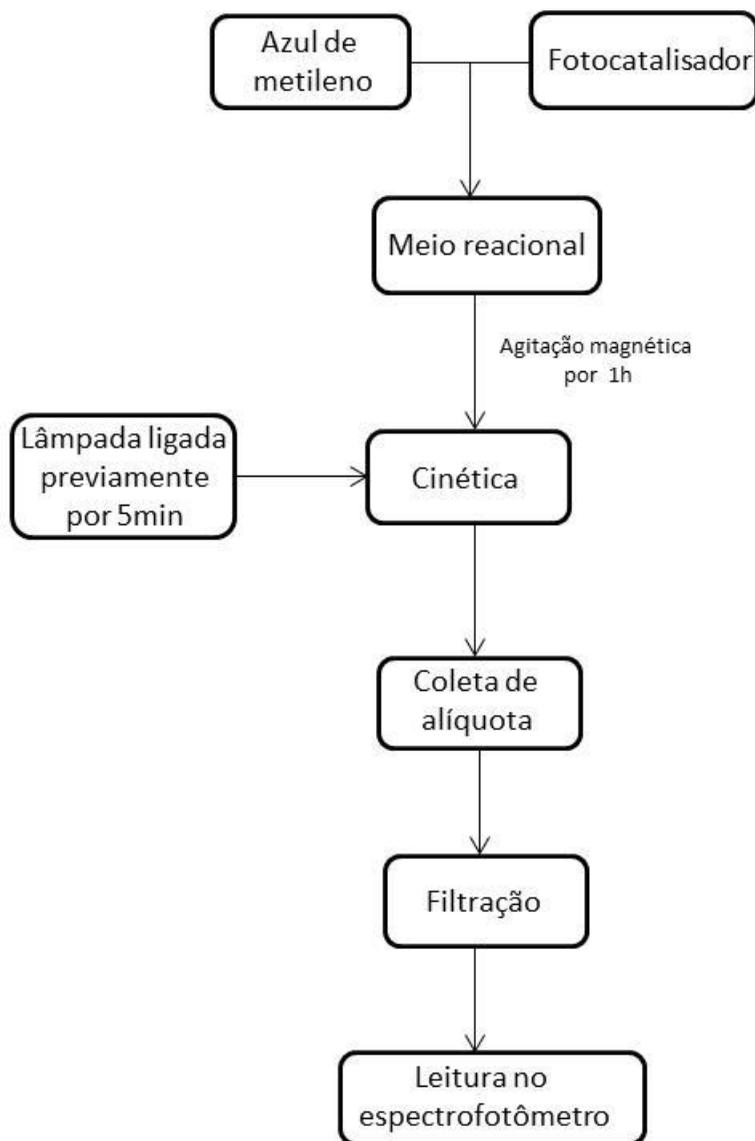
A Figura 10 apresenta o fluxograma para a determinação experimental da atividade fotocatalítica.

Figura 9. Sistema de fotocatalise.



- | |
|------------------------------------|
| a: entrada lateral |
| b: lâmpada |
| c: ponto de retirada das alíquotas |
| d: entrada de ar |

Figura 10. Fluxograma da determinação experimental da atividade fotocatalítica.
Fonte: próprio autor.



Fonte: próprio autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

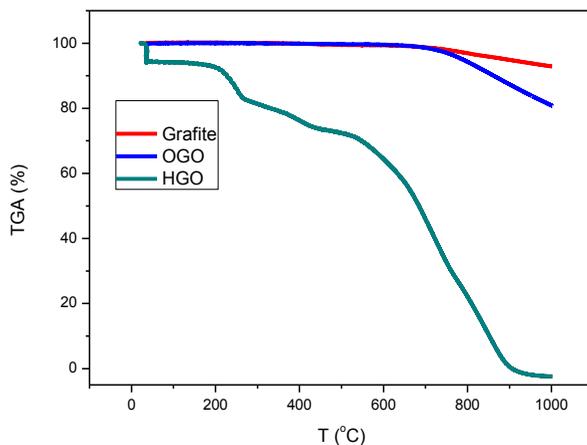
4.1.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As Figuras 11 a 12 apresentam as curvas de TGA para a grafite, para o HGO, OGO e para os compósitos TiO_2 -OGO 24h e TiO_2 -OGO 3h.

Como esperado, a grafite praticamente não apresenta perda de massa. Já o OGO apresentou uma perda de massa que se inicia em 700°C e se estende até 1.000°C . Estas temperaturas elevadas poderiam indicar a presença de grupos funcionais estáveis, como previamente reportado por Shao et al. (2012) e Shen et al. (2009), e ausência de grupos oxigenados instáveis, que já foram relatados na literatura, mas não no presente trabalho (STANKOVIC et al, 2007; MARCANO et al., 2010). Para o HGO, a perda de massa inicia-se em aproximadamente 200°C e em 500°C já houve uma perda de aproximadamente 30% em massa. A partir de 500°C até 900°C a perda de massa é cerca de 70%. Assim, observa-se que o HGO obtido apresentou um maior grau de oxidação em relação ao OGO, mas ainda há a presença de grupos oxigenados estáveis na estrutura do material.

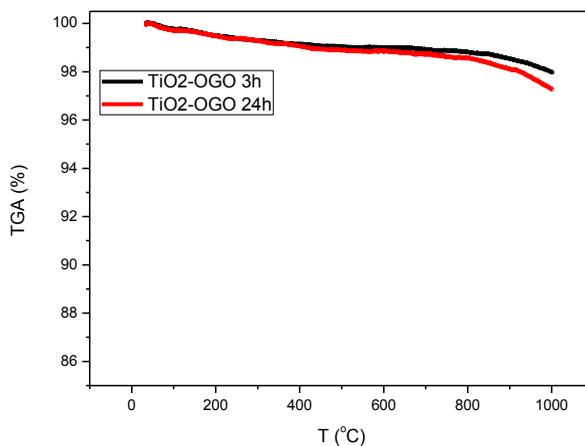
As curvas de TGA para os fotocatalisadores compósitos revelam uma baixíssima perda de massa, chegando no máximo a 5% em temperatura de 1000°C . Basicamente, esta perda de massa é devida à decomposição dos grupos funcionais do óxido do OGO, o qual está em pequena quantidade na composição dos catalisadores e, portanto, gera uma pequena perda de massa.

Figura 11. Análise termogravimétrica em atmosfera de N_2 para a grafite, OGO e HGO.



Fonte: próprio autor.

Figura 12. Análise termogravimétrica em atmosfera de N_2 para o TiO_2 -OGO 3h e TiO_2 -OGO 24h.

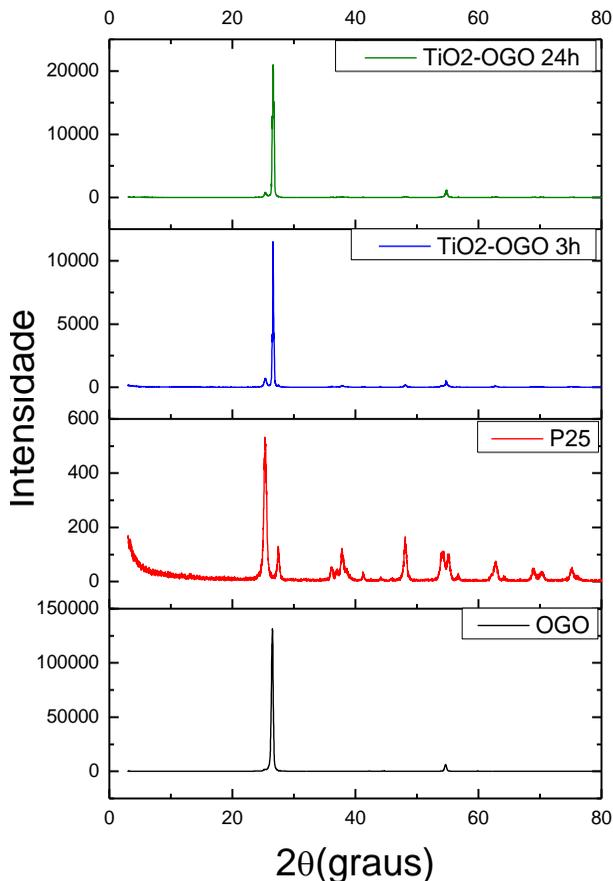


Fonte: próprio autor.

4.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIO- X (DRX)

A Figura 13 apresenta os difratogramas do OGO, P25, TiO₂-OGO 3h e do TiO₂-OGO 24h :

Figura 13. Difratogramas do OGO, P25, TiO₂-OGO 3h e TiO₂-OGO 24h.



Fonte: próprio autor.

O difratograma do OGO apresenta um pico bastante evidente em $2\theta=26,5^\circ$, que é característico de materiais com estrutura grafítica (YANG et al., 2011). Além disso, vários trabalhos da literatura reportam um pico bastante nítido para o óxido de grafeno em aproximadamente

$2\theta = 10^\circ$, ao mesmo tempo em que reportam que o pico em $2\theta = 26,5^\circ$ praticamente desaparece (ZHANG et al., 2010; CONG et al., 2013; STOBINSKI et al., 2014). De acordo com Shen et al. (2009) e Shao et al. (2012), quanto maior for o grau de oxidação do óxido de grafeno, maior será a intensidade do pico na região de $2\theta = 10^\circ$.

Assim, verifica-se que o material encontra-se pouco oxidado e ainda apresenta uma estrutura similar ao grafite, o que corrobora com os resultados das análises TGA, os quais mostraram uma perda de massa de apenas 20% em temperaturas acima de 700°C . Além disso, pela lei de Bragg, apresentada abaixo, obtém-se que o valor da distância interlamelar do material é de 0,336nm, o que leva à conclusão de que o material obtido não pode ser classificado como óxido de grafeno. O termo mais adequado para classificar este material seria óxido de grafite. De modo a facilitar a compreensão das informações na sequência, a sigla OGO continuará sendo utilizada para se referir ao composto preparado por meio de ozonização.

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} = \frac{0,154}{2\text{sen}\theta} \quad (20)$$

Onde:

d= distância interlamelar(nm)

λ = comprimento de onda da radiação do Cu($0,154056\text{nm}$)

θ = ângulo de Bragg no plano referente ao pico

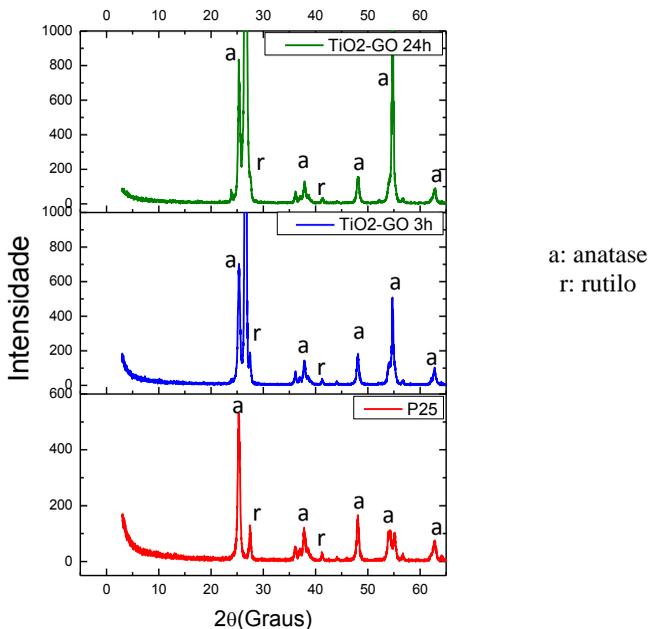
Provavelmente o processo de expansão da grafite, utilizando apenas H_2SO_4 , não tenha sido efetivo para aumentar a distância entre as camadas de grafeno. Algumas referências mencionam a necessidade de se utilizar um agente oxidante, como o HNO_3 , em combinação com o H_2SO_4 em função do baixo potencial redox do sistema contendo apenas o ácido sulfúrico (YAKOVLEV et al., 2006; SOROKINA et al., 2005). Isto auxilia na formação do HSO_4^- , o qual será responsável pela expansão da grafite durante o processo de aquecimento. Entretanto, Fim (2012) utilizou um processo de expansão da grafite utilizando $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ e pelos resultados de DRX verificou-se que a grafite expandida apresentou uma distância interlamelar de 0,336nm, ou seja, o processo de expansão não foi eficaz para aumentar a distância entre as camadas de grafeno da grafite. Apesar deste resultado, o processo foi

eficiente para aumentar a distância entre os agregados de lâminas de grafeno.

Além disso, de acordo com as análises TGA, verifica-se que o processo de ozonização causou uma leve oxidação na grafite, se comparado à oxidação propiciada pelo método de Hummers modificado. A inserção de grupos oxigenados na superfície da grafite também auxilia no distanciamento entre as camadas de grafeno, sendo que uma baixa inserção de grupos oxigenados talvez não tenha sido capaz de aumentar este distanciamento (XU et al., 2014; SHAO et al., 2012).

Os difratogramas dos compósitos continuam a apresentar o pico em $26,5^\circ$. Também é possível observar, em menor intensidade, os picos da fase anatase, em $25,2^\circ$, $37,8^\circ$, $48,7^\circ$, $54,3^\circ$ e $62,7^\circ$ e da fase rutilo em $27,41^\circ$ e $41,28^\circ$. Estes picos também são relatados em outros trabalhos disponíveis na literatura (LIU et al., 2013; MIN et al., 2013; ZHANG et al., 2010). A Figura 14 apresenta uma imagem aproximada destas regiões para o P25, TiO_2 -OGO 3h e TiO_2 -OGO 24h.

Figura 14. Imagem aproximada dos difratogramas do P25, TiO_2 -OGO 3h e TiO_2 -OGO 24h.



O tamanho dos cristalitos foi determinado por meio da equação de Scherrer e pelas intensidades dos picos da anatase. A Tabela 2 apresenta os tamanhos dos cristalitos para cada fotocatalisador:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (21)$$

Onde:

D= tamanho do cristal (Å)

λ = comprimento de onda da radiação do Cu (1,54056Å)

β = largura na meia altura

θ = ângulo de Bragg no plano referente ao pico

Tabela 2. Tamanho de cristalito dos fotocatalisadores P25, TiO₂-OGO 3h e TiO₂-OGO 24h.

Fotocatalisador	Tamanho de cristalito(Å)
P25	3,19
TiO ₂ -OGO 3h	3,13
TiO ₂ -OGO 24h	3,13

Fonte: próprio autor.

Como pode ser observado, o tamanho médio dos cristalitos dos fotocatalisadores analisados ficou entre 20nm e 43nm. Na literatura, os valores reportados encontram-se na faixa entre 8nm e 10nm(SUN et al., 2011; LUI et al., 2013; LIANG et al., 2014). Nestes trabalhos, as rotas de síntese dos fotocatalisadores compósitos foram diferentes, nenhum deles utilizou o P25 como fonte de titânio, mas em todos foi utilizado óxido de grafeno produzido pelo método de Hummers modificado. Desta forma, é possível que o tamanho dos cristalitos esteja associado aos reagentes de partida e à rota de síntese.

4.1.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-VIS

Por meio da função de Kubelka- Munk, obteve-se os espectros de refletância difusa UV-Vis.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (22)$$

$$R_{\infty} = \frac{1}{10^A} \quad (23)$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (24)$$

Onde:

$F(R_{\infty})$: função de Kubelka – Munk

R_{∞} : refletância

c : velocidade da luz ($2,99792 \times 10^{17}$ nm/s)

A : absorvância

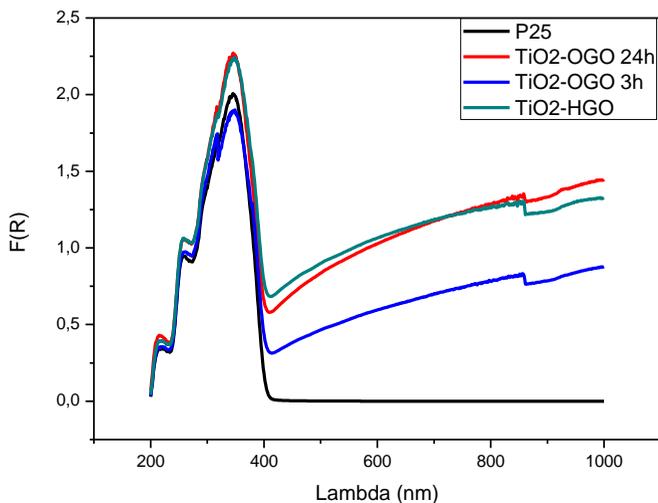
h : constante de Planck ($4,1357 \times 10^{-15}$ eV. s)

λ : comprimento de onda (nm)

E : energia do fóton incidente (eV)

O band- gap pode ser determinado pelo ajuste dos dados de absorção e pela extrapolação da região linear da curva de $F(R_{\infty})^2$ vs E até o eixo das abscissas, ou seja, onde $F(R_{\infty})^2 = 0$ (SCHMAL, 2011). As Figuras 15, 16, 17 e 18 apresentam os espectros de refletância difusa UV-Vis e os gráficos de $(F(R_{\infty}).hv)^2$ vs E para os fotocatalisadores analisados.

Figura 15. Espectros de refletância difusa UV-Vis para os fotocatalisadores P25, TiO₂-OGO 3h, TiO₂-OGO 24h e TiO₂-HGO.



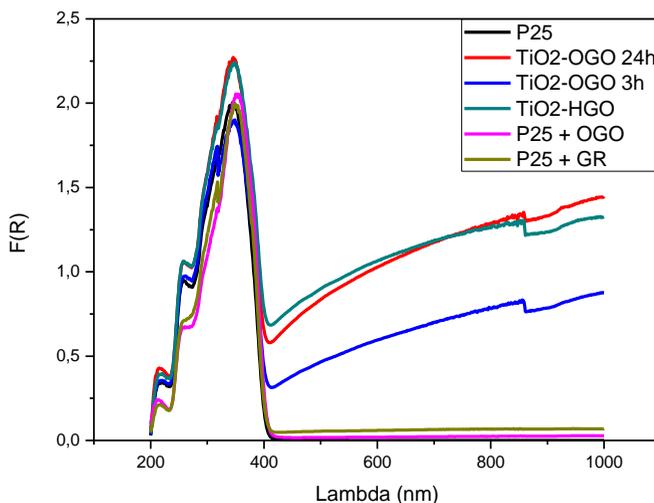
Fonte: próprio autor.

O fotocatalisador P25 não absorve radiação acima de 400nm (LIU et al., 2013; SUN et al., 2014), mas os fotocatalisadores compósitos apresentaram uma considerável absorção de radiação na região do visível. Zhang et al.(2010) e Pastrana-Martínez et al.(2012) mencionam que esta alteração pode ser atribuída à ligação química entre o óxido de grafeno e o TiO₂, a qual ocorre por meio da formação da ligação Ti- O- C. De fato, por meio da extrapolação linear das curvas dos gráficos $(F(R_{\infty}) \cdot hv)^2$ vs. E verifica-se que a energia de band- gap dos compósitos é inferior ao band- gap do P25, ou seja, os fotocatalisadores compósitos são ativados em um comprimento de onda menos energético do que o P25. Isto é um indício de que ocorreu a ligação Ti-O-C.

De modo a elucidar em definitivo este ponto, prepararam-se misturas físicas do P25 com o OGO e do P25 com a grafite na mesma proporção dos compósitos. Foram feitos os espectros de absorção UV destas misturas e comparou-se o resultado com os espectros dos fotocatalisadores compósitos. Como pode ser observado na Figura15, as

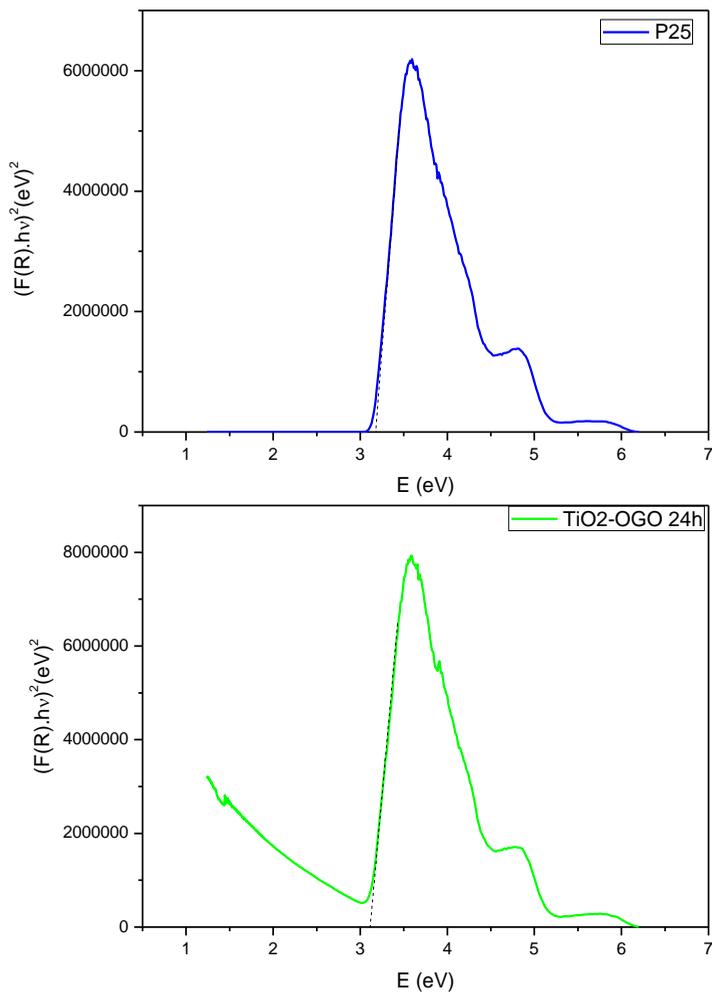
misturas físicas não absorvem tanta radiação na região do visível quanto os compósitos fotocatalisadores. Na verdade, o espectro destas é mais similar ao espectro do P25. Isto é uma evidência de que a rota hidrotérmica de síntese dos compósitos foi capaz de promover uma ligação entre o TiO_2 e o OGO.

Figura 16. Comparação dos espectros dos compósitos com os espectros das misturas físicas.



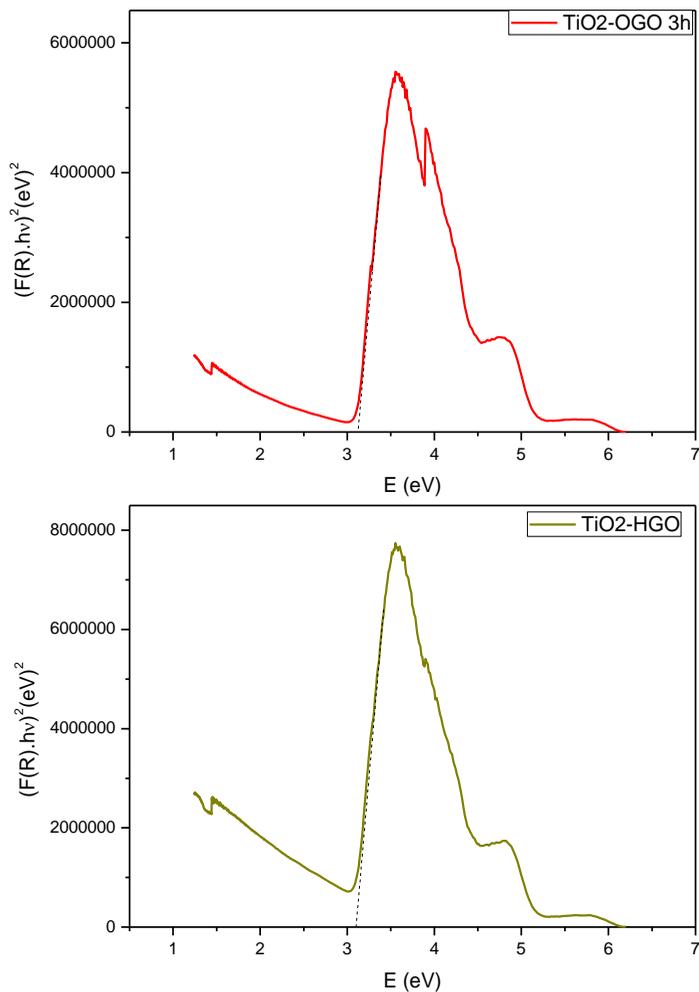
Fonte: próprio autor.

Figura 17. Gráficos $(F(R_{\infty})h\nu)^2$ vs E para os fotocatalisadores P25 e TiO₂-OGO 24h.



Fonte: próprio autor

Figura 18. Gráficos $(F(R_{\infty})hv)^2$ vs E para os fotocatalisadores TiO₂-OGO 24h e TiO₂-HGO.



Fonte: próprio autor

A Tabela 3 apresenta as energias de band- gap obtidas para cada um dos fotocatalisadores.

Tabela 3. Band- gap e comprimento de onda de ativação obtidos para catalisadores P25, TiO₂-OGO 3h, TiO₂-OGO 24h e TiO₂-HGO.

Fotocatalisador	Band-gap(eV)	Comprimento de onda de ativação (nm)
P25	3,19	389
TiO ₂ -OGO 3h	3,13	396
TiO ₂ -OGO 24h	3,13	396
TiO ₂ -HGO	3,10	400

Fonte: próprio autor.

O band-gap do P25 (3,19 eV) está bastante próximo do valor usualmente relatado na literatura (3,20 eV) (PARILTI ; AKTEN, 2011; VALENCIA; MARÍN; RESTREPO, 2010). Isto demonstra uma boa confiabilidade no procedimento experimental adotado e permite uma comparação confiável entre os valores de band-gap obtidos para os demais fotocatalisadores.

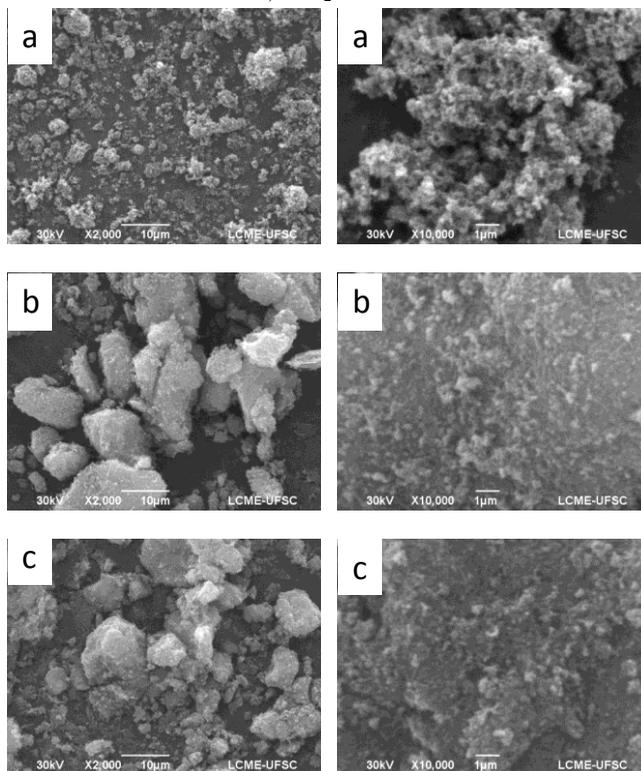
O fato dos fotocatalisadores compósitos serem ativados em um comprimento de onda menos energético é de grande valia, pois um dos principais interesses da área de fotocatalise é o de desenvolver fotocatalisadores que sejam ativados mais próximos da região do espectro visível. Logo, o uso de um fotocatalisador capaz de ser ativado por comprimentos de onda mais próximos da região visível permite que a reação de fotocatalise ocorra com melhor eficiência mesmo com o uso da radiação solar (XIANG; YU; JARONIEC, 2011; LEARY; WEATWOOD, 2011).

4.1.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA(MEV)

A utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura permite comparar as estruturas do P25 com os fotocatalisadores compósitos. Pelas imagens apresentadas na Figura 19, observa-se algumas diferenças estruturais entre o precursor e os fotocatalisadores compósitos. Nos compósitos, as partículas de TiO₂ ficam aderidas na superfície do OGO, o que mostra que a rota hidrotérmica foi capaz de alterar a estrutura dos fotocatalisadores compósitos em relação ao P25 .

Apresentemente, não há muitas diferenças estruturais entre o TiO_2 -OGO 3h e o TiO_2 -OGO 24h. É um resultado bastante coerente, pois ambos os compósitos foram preparados pela mesma rota, com as mesmas quantidades de TiO_2 e OGO, sendo o tempo de reação a única diferença entre eles.

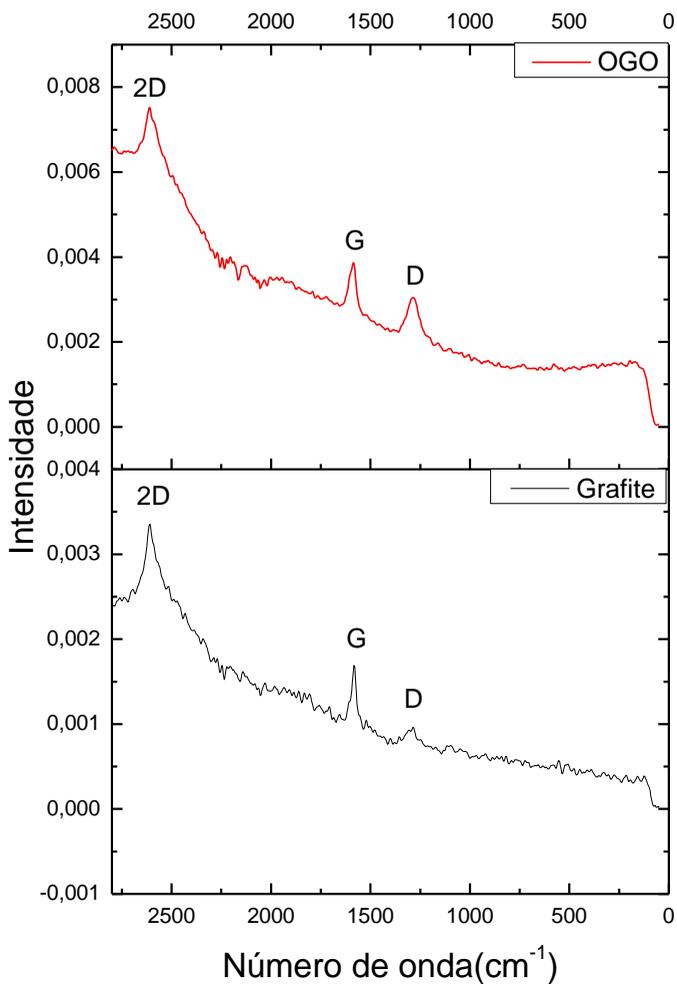
Figura 19. Micrografias eletrônicas de varredura para o: a) P25; b) TiO_2 -OGO 3h e c) TiO_2 -OGO 24h.



Fonte: próprio autor.

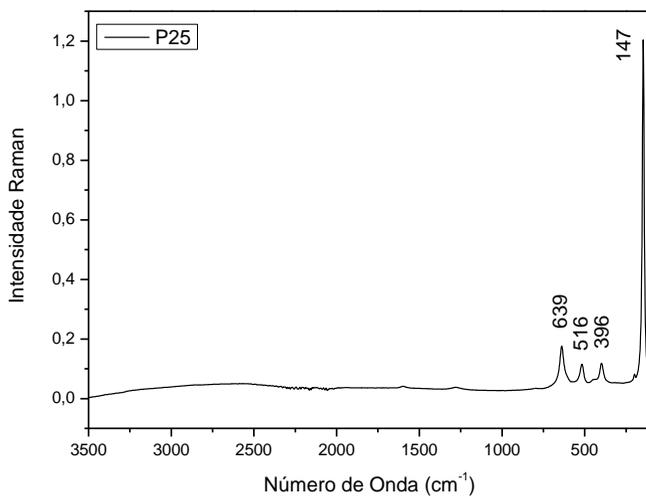
4.1.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

As Figuras 20 a 23 apresentam os espectros Raman para a grafite, OGO, P25, TiO_2 -OGO 3h e TiO_2 -OGO 24h.

Figura 20. Espectros Raman para o OGO e grafite.

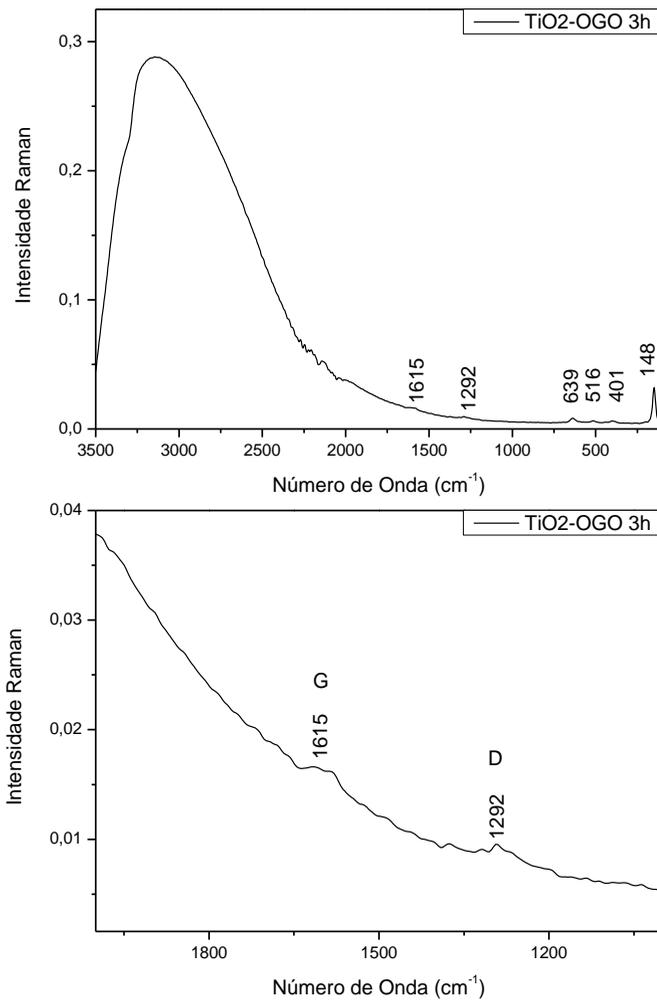
Fonte: próprio autor.

Figura 21. Espectro Raman para o P25.

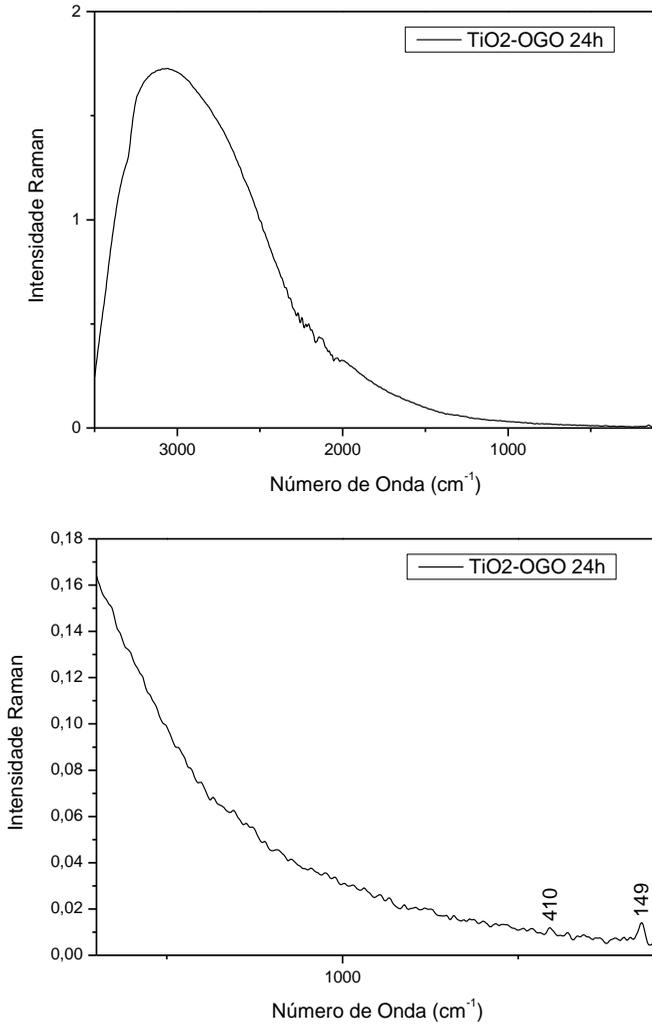


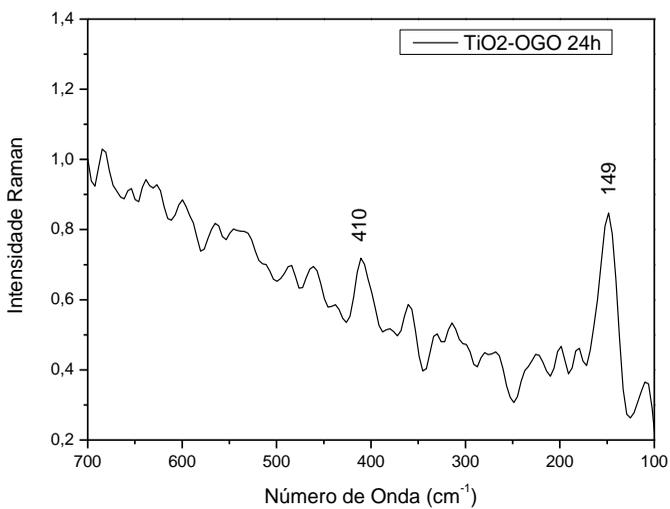
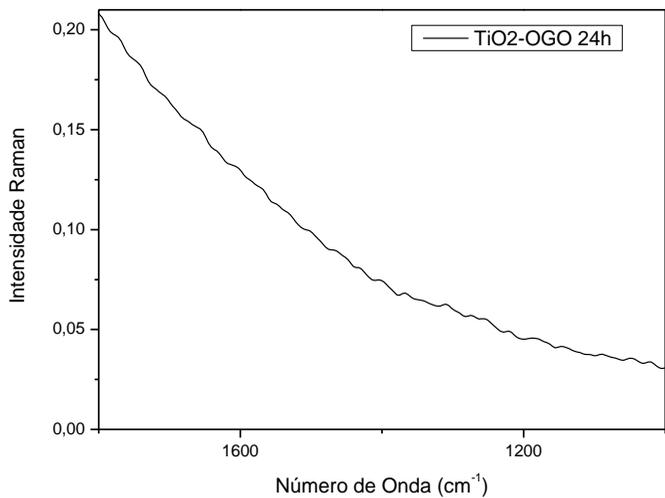
Fonte: próprio autor.

Figura 22. Espectro Raman do compósito TiO₂-OGO 3h.



Fonte: próprio autor.

Figura 23. Espectro Raman do compósito TiO₂-OGO 24h.



Fonte: próprio autor.

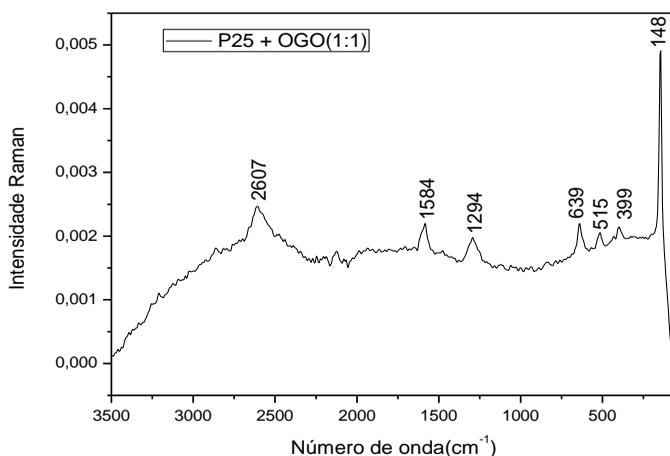
No espectro da grafite verifica-se que há três bandas principais. A primeira encontra-se na região de 1284cm^{-1} (banda D). A banda D está relacionada à presença de carbonos com hibridização sp^3 (defeitos) na estrutura aromática da grafite. A segunda banda encontra-se na região de 1585cm^{-1} (banda G). A banda G está relacionada à presença de átomos de carbono com hibridização sp^2 na estrutura do material, o que é um indicativo do grau de organização da estrutura aromática (CONG et al., 2013). Em outras palavras, a razão entre as intensidades da banda D e da banda G (I_D/I_G) é um parâmetro para avaliar o grau de desordem, como defeitos, ondulações e bordas (SUN; FUGETSU, 2013). Quanto maior for esta razão, maior é o grau de desordem na estrutura aromática. A terceira banda encontra-se na região de 2610cm^{-1} (banda 2D). O formato e a intensidade da banda 2D foi relacionado com o número de camadas de grafeno. Ferrari et al. (2006) demonstraram que a banda 2D é sensível ao número de camadas e pode ser usada para distinguir uma monocamada de uma bicamada ou umas poucas camadas, menor do que 5 (TOH et al., 2013). Nos espectros obtidos, percebe-se um alargamento de banda entre 2250cm^{-1} e 3000cm^{-1} . Este está relacionado a um fundo térmico, uma interferência espectral do próprio equipamento de espectroscopia Raman.

No espectro do OGO, observa-se que a razão I_D/I_G praticamente dobrou em relação ao espectro da grafite, a razão originalmente era de 0,37 para a grafite e passou a 0,72 para o OGO. Isto revela que a ozonização foi eficiente na oxidação da superfície da grafite, formando grupos funcionais oxigenados, o que indica o aumento da quantidade de carbonos com hibridização sp^3 na estrutura aromática.

No espectro do TiO_2 é possível observar as bandas referentes principalmente à fase anatase, localizadas em 147cm^{-1} , 396cm^{-1} , 516cm^{-1} e 639cm^{-1} . Resultados similares foram obtidos por Pastrana-Martínez et al. (2012) e Min et al. (2012). Como a fonte de TiO_2 utilizada foi o P25 e este apresenta em sua composição 80% de fase anatase e 20% de fase rutilo, este resultado é bastante condizente com o esperado. Estas bandas também podem ser identificadas nos espectros dos compósitos TiO_2 -OGO 24h e TiO_2 -OGO 3h. Já as bandas D e G, referentes ao OGO, não são tão facilmente identificáveis nos espectros. A principal razão para este resultado é o fato dos compósitos apresentarem apenas 5% de OGO em sua composição. Isto dificulta a identificação destas bandas nos respectivos espectros. Entretanto, aplicando-se um zoom, é possível identificar o sinal das bandas D e G no espectro do TiO_2 -OGO 3h, em 1292cm^{-1} e 1615cm^{-1} .

Como forma de elucidar este ponto, preparou-se uma mistura na proporção 1:1(m/m) de OGO em relação ao TiO_2 e fez-se o espectro Raman dela. Pela Figura 24, percebe-se claramente o aparecimento das bandas D e G, o que justifica o fato de a baixa concentração de OGO no compósito original ser a razão para a baixa intensidade de sinal das bandas D e G.

Figura 24. Espectro da mistura de proporção 1:1 entre o OGO e o P25.



Fonte: próprio autor.

4.1.6. ÁREA BET

A área superficial específica de um pó é determinada pela adsorção física de um gás, como o N_2 , na superfície do sólido e pelo cálculo da quantidade de gás adsorvido correspondente a camada monomolecular na superfície. A adsorção física resulta das forças relativamente fracas (forças de Van der Waals) entre as moléculas de adsorvato e a área da superfície adsorvente do pó. A determinação é geralmente realizada a 77K, temperatura de liquefação do N_2 .

Por meio dos pontos experimentais e da equação 25, gera-se uma reta onde, por meio dos coeficientes angular e linear, pode-se obter o volume da monocamada (V_m) e substituí-lo na equação 26 para a obtenção da área superficial específica.

$$\frac{1}{V_a \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (25)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_a \cdot a}{22400 \cdot m} \quad (26)$$

Onde:

P = pressão parcial de vapor do adsorvato em equilíbrio com a superfície a 77K (Pa)

P₀ = pressão de vapor do N₂ na temperatura da isoterma (Pa)

V_m = volume correspondente à monocamada nas CNTP (cm³)

V_a = volume total de gás adsorvido nas CNTP (cm³)

C = constante adimensional

N_a = número de Avogadro (6,023 x 10²³ moléculas/mol⁻¹)

a = área efetiva da seção transversal de uma molécula de N₂ (0,162 nm²)

m = massa do sólido (g)

S_{BET} = área BET (m²/g)

22.400 = volume ocupado por 1 mol de N₂ nas CNTP (cm³)

Nas Figuras 25 a 27, são apresentadas as retas para os fotocatalisadores P25, TiO₂-OGO 3h e TiO₂-OGO 24h. O valor de área superficial obtido para o P25 foi de 52,68m²/g, o qual está bastante próximo ao relatado pela literatura, 50m²/g (FOX; DULAY, 1993). Surpreendentemente, os valores de área superficial obtidos para os fotocatalisadores compósitos são ligeiramente menores em relação ao P25. Pastrana- Martínez et al. (2012) obtiveram um valor de 226m²/g para um fotocatalisador contendo 5,4% de óxido de grafeno (GO), o qual foi sintetizado por deposição em fase líquida, sem calcinação e utilizando o TiF₄ como fonte de titânio. Os autores prepararam outros compósitos com diferentes proporções de óxido de grafeno e concluíram que o aumento da concentração de GO provoca um aumento na área superficial do compósito. Já Yang et al. (2014) prepararam microesferas de TiO₂/GO, pelo método de pirólise ultrassônica em spray, com 5% de GO e calcinação a 200°C, utilizando o P25 como fonte de titânio. A área superficial obtida para o compósito foi de 68,1471 m²/g. Yang e colaboradores também relataram um aumento da área superficial dos

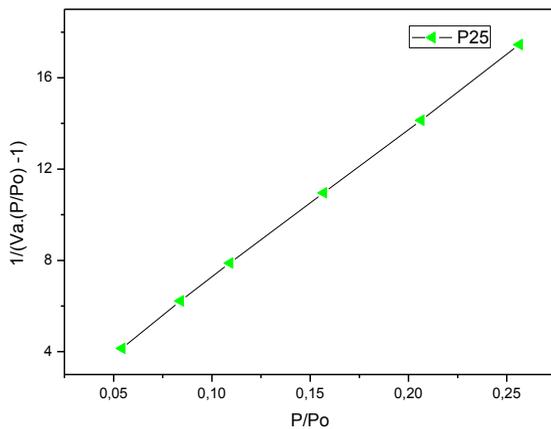
compósitos preparados com o aumento da concentração de GO utilizada na preparação dos compósitos.

Em geral, a área do óxido de grafeno reportada na literatura encontra-se na faixa de $30\text{m}^2/\text{g}$ e $40\text{m}^2/\text{g}$ (LAMBERT et al., 2009). À primeira vista, partindo-se do P25 como fonte de TiO_2 , não seria esperado que o uso de GO causasse um grande aumento na área superficial do compósito. Contudo, pelos resultados reportados na literatura, percebe-se que a área superficial do compósito está intimamente relacionada a fatores como a rota de síntese, o uso ou não de calcinação e os reagentes de partida. A princípio, quanto maior for a área superficial de um catalisador, maior será a quantidade de sítios ativos e mais eficiente será este catalisador. Assim, estes fatores devem ser levados em consideração na preparação de um fotocatalisador com uma área superficial adequada. Na Tabela 4, são apresentados os valores das áreas superficiais para os fotocatalisadores avaliados.

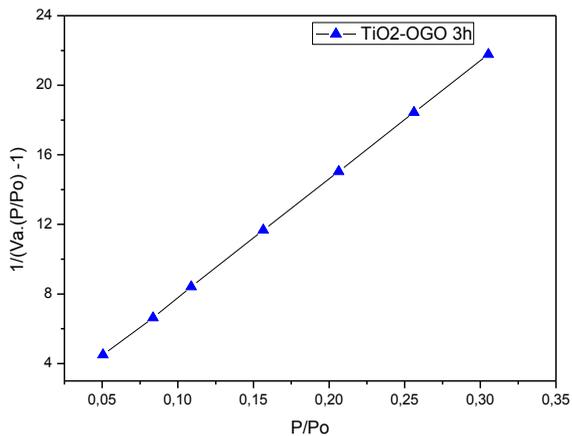
Tabela 4. Área BET dos fotocatalisadores.

Fotocatalisador	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$
P25	52,7
$\text{TiO}_2\text{-OGO 3h}$	50,1
$\text{TiO}_2\text{-OGO 24h}$	49,3

Fonte: próprio autor.

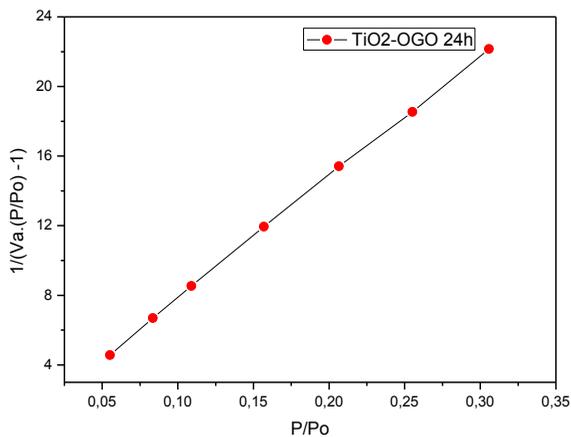
Figura 25. Análise BET do P25.

Fonte: próprio autor.

Figura 26. Análise BET para o TiO₂-OGO 3h.

Fonte: próprio autor.

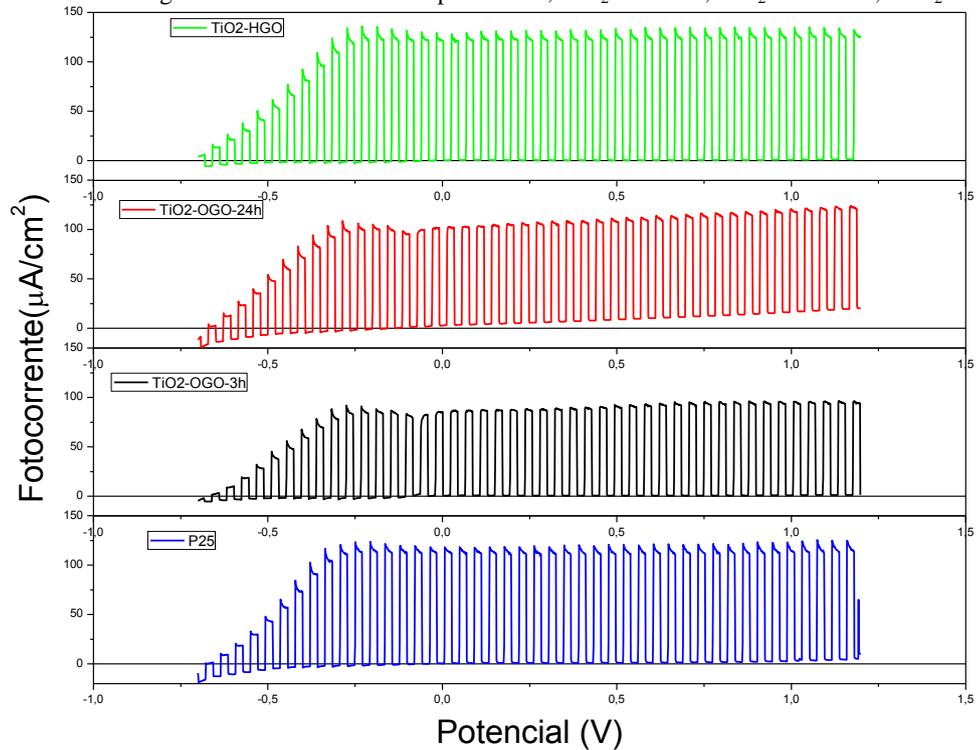
Figura 27. Análise BET para o TiO₂-OGO 24h.



Fonte: próprio autor.

4.1.7. VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR

A Figura 28 apresenta os voltamogramas de varredura linear:

Figura 28. Voltamogramas de varredura linear para o P25, TiO₂-OGO 3h, TiO₂-OGO 24h, TiO₂- HGO.

Fonte: próprio autor.

Como pode ser visto, o P25 e o TiO₂-HGO apresentam uma queda no valor de fotocorrente mais acentuada ao longo de cada ciclo *on-off*. Este efeito ocorre tanto em potenciais menores, mais próximos de 0V, como em potenciais maiores, mais próximos a 1,0V. Entretanto, os compósitos TiO₂-OGO 3h e TiO₂-OGO 24h mantiveram praticamente constante a fotocorrente em cada ciclo *on-off* ao longo da varredura de potenciais. A queda na fotocorrente é bem menos acentuada em relação aos demais fotocatalisadores.

Este resultado pode estar relacionado à maior presença de armadilhas nos fotocatalisadores P25 e TiO₂-HGO. Em outras palavras, os elétrons são excitados da BV para a BC, podendo emitir uma parcela desta energia e migrar para subníveis de menor energia (armadilhas), onde ficam temporariamente sem participar processo de condução. Caso permaneçam muito tempo dentro destas armadilhas, principalmente dentro das armadilhas mais profundas, a chance de ocorrer a recombinação eletrônica, ou seja, de eles retornarem à BV, torna-se maior. Assim, em princípio, o P25 e o TiO₂-HGO são mais propensos a sofrer a recombinação eletrônica.

4.2. DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A determinação da atividade catalítica dos fotocatalisadores P25, $\text{TiO}_2\text{-OGO}$ 3h, $\text{TiO}_2\text{-OGO}$ 24h e $\text{TiO}_2\text{-HGO}$ na cinética de degradação do azul de metileno foi avaliada sob irradiação UV .

As Figuras 29 e 30 apresentam as cinéticas de degradação do azul de metileno por fotólise, utilizando os fotocatalisadores preparados e o P25. A primeira apresenta os dados desde a etapa de adsorção até a cinética. A segunda apresenta apenas os dados obtidos durante a etapa da cinética.

Na Figura 29, considerou-se C_0 como sendo a concentração inicial da solução de azul de metileno antes de se iniciar o processo de adsorção com o P25. Já para a Figura 30, considerou-se C_0 como sendo a concentração da solução de azul de metileno após o término da etapa de adsorção com o fotocatalisador.

Figura 29. Comparação das cinéticas de fotólise e das cinéticas utilizando o P25, $\text{TiO}_2\text{-OGO}$ 24h, $\text{TiO}_2\text{-OGO}$ 3h, $\text{TiO}_2\text{-HGO}$, incluindo os dados de adsorção.

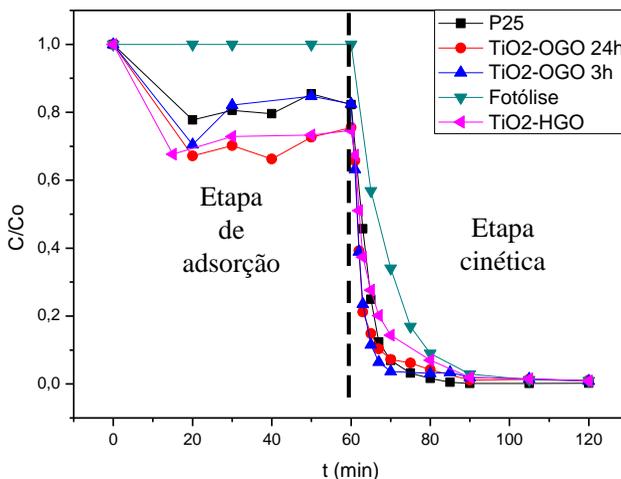
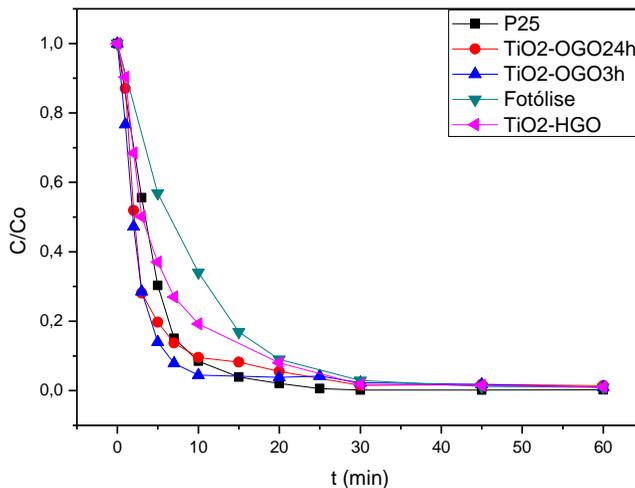


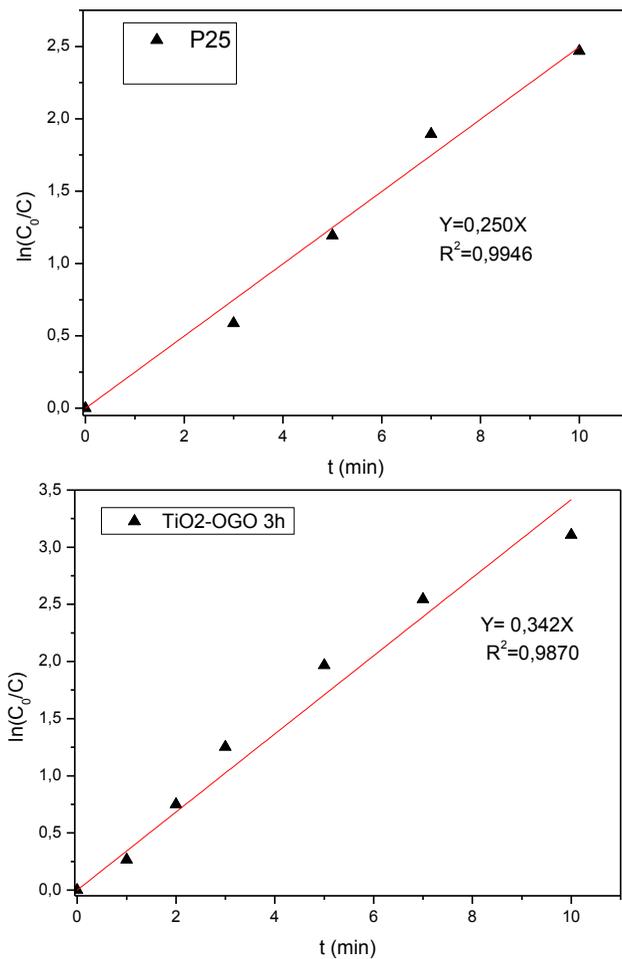
Figura 30. Comparação das cinéticas de fotólise, P25, TiO₂-OGO 24h e TiO₂-OGO 3h e TiO₂-HGO.

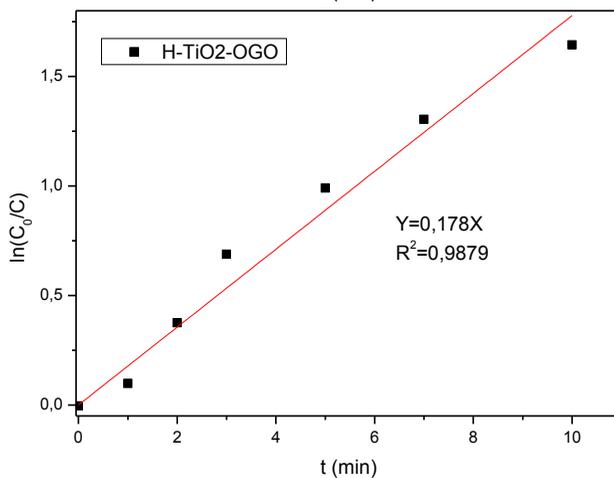
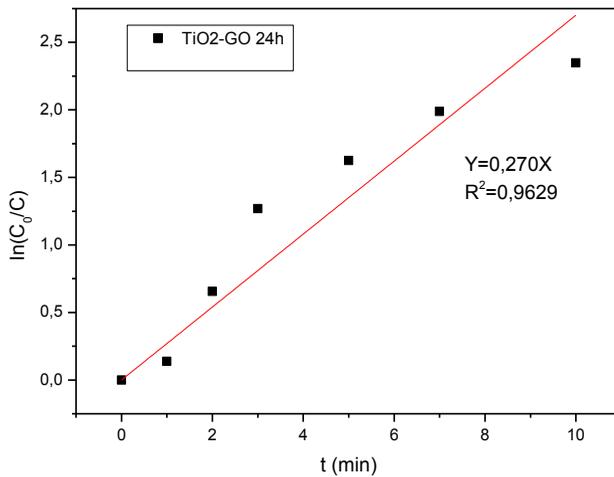


Fonte: próprio autor.

Por meio dos dados cinéticos nos tempos iniciais (0 a 10min) e utilizando a equação 21, obtém-se o ajuste para o modelo de pseudo-primeira ordem para os fotocatalisadores utilizados. A Figura 31 apresenta estes ajustes para os fotocatalisadores utilizados. A Tabela 5 apresentam os valores das constantes de pseudo-primeira ordem e os valores do coeficiente de correlação (R^2).

Figura 31. Ajuste para modelo de pseudo- primeira ordem para as cinéticas utilizando o P25, TiO₂-OGO 3h, TiO₂-OGO 24h e TiO₂-HGO.





Fonte: próprio autor

Tabela 5. Constantes de pseudo- primeira ordem obtidas para a degradação do azul de metileno utilizando P25, TiO₂-OGO 24h, TiO₂-OGO 3h e HGO-TiO₂.

Fotocatalisador	k_{ap}(min⁻¹)	R²
P25	0,250	0,9946
TiO ₂ -OGO 24h	0,270	0,9629
TiO ₂ -OGO 3h	0,342	0,9870
TiO ₂ -HGO	0,178	0,9879

Fonte: próprio autor.

Pela comparação das constantes de velocidade obtidas, observa-se que apenas o TiO₂ -OGO 3h e o TiO₂-OGO 24h apresentam uma constante de velocidade superior ao P25. Contudo, verifica-se que o valor de R² para o TiO₂-OGO 24h ficou um pouco abaixo em relação ao valor de R² para os demais fotocatalisadores, R² = 0,9629 < 0,98. Em outras palavras, o ajuste para o modelo de pseudo- primeira ordem para o TiO₂-OGO 24h não ficou tão bom quanto para os demais fotocatalisadores. Logo, comparar as constantes cinéticas obtidas pode levar a uma conclusão equivocada sobre a atividade catalítica de cada catalisador.

Uma maneira alternativa para se avaliar a atividade catalítica dos fotocatalisadores é por meio do método das velocidades iniciais. A Figura 32 apresenta as curvas cinéticas de cada fotocatalisador, utilizando o método das velocidades iniciais e a Tabela 6 informa as velocidades iniciais de degradação de cada catalisador.

Tabela 6. Velocidades iniciais de degradação do azul de metileno utilizando cada um dos fotocatalisadores.

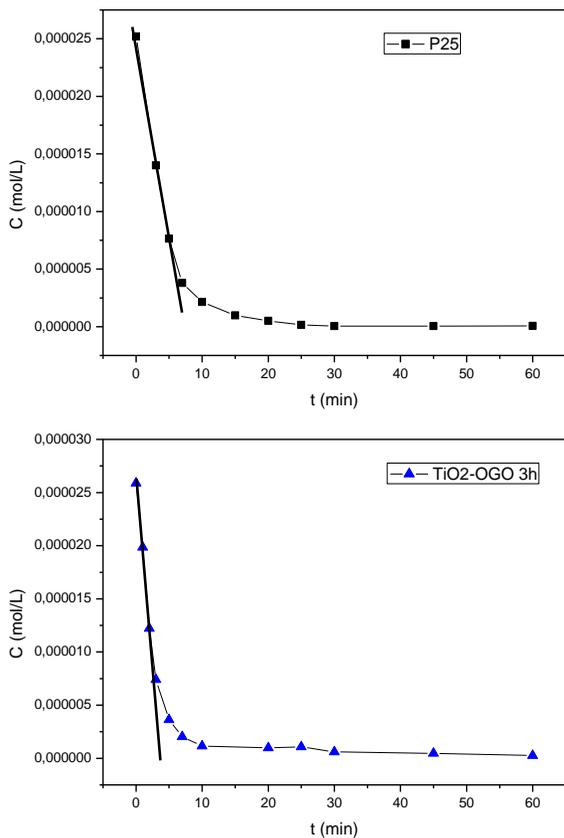
Fotocatalisador	Velocidade inicial de reação (mol. L ⁻¹ .min ⁻¹)	Velocidade inicial de reação
		Velocidade inicial usando o P25
P25	3,44x10 ⁻⁶	1,00
TiO ₂ -OGO 3h	7,33x10 ⁻⁶	2,13
TiO ₂ -OGO 24h	5,22x10 ⁻⁶	1,52
TiO ₂ -HGO	4,15 x10 ⁻⁶	1,21

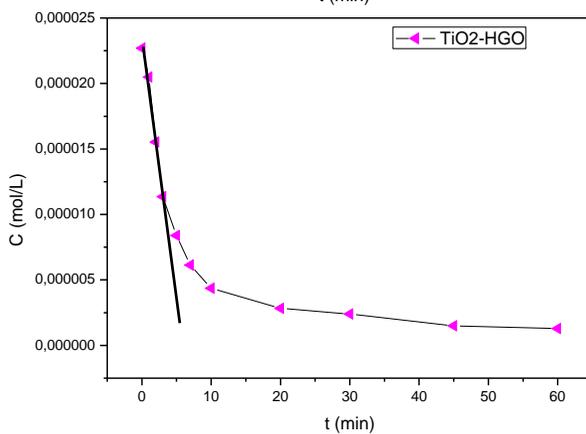
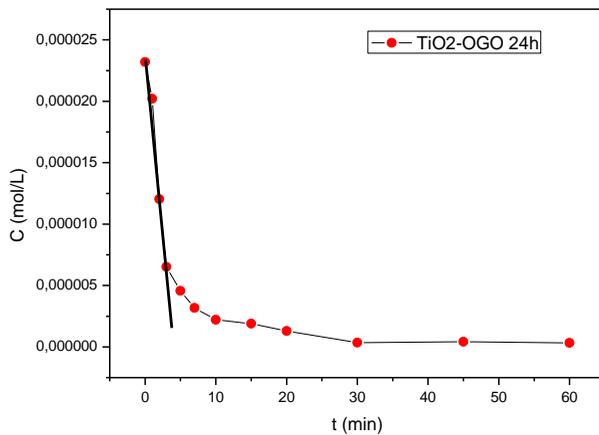
Fonte: próprio autor.

Pela Tabela 6, percebe-se que o uso fotocatalisadores compósitos aumentou a velocidade inicial de degradação do azul de metileno em relação ao uso do P25. O mais eficiente foi o TiO₂-OGO 3h, o qual aumentou em mais de 100% a velocidade inicial de degradação. Pelos valores de band- gap obtidos anteriormente, esperava-se que o experimento com o TiO₂-HGO apresentasse uma maior velocidade de degradação, pois este foi o fotocatalisador que apresentou o menor valor de band- gap e, portanto, pode ser ativado pela incidência de comprimentos de onda menos energéticos.

Contudo, por apresentar uma menor energia de ativação, este fotocatalisador está mais propenso ao efeito da recombinação eletrônica, o que reduz a eficiência na geração de radicais livres e diminui a velocidade de reação. Apesar disso, este apresentou um aumento de pelo menos 20% no valor da velocidade inicial de reação em relação ao P25, tornando-o mais eficiente em relação ao fotocatalisador comercial.

Figura 32. Aplicação do método das velocidades iniciais para o P25, TiO₂-OGO 3h, TiO₂-OGO 24h e TiO₂-HGO.





Fonte: próprio autor.

5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O processo de ozonização foi capaz de oxidar a grafite, adicionando grupos oxigenados em sua superfície. As análises de TGA e espectroscopia Raman revelam diferenças entre a estrutura do OGO e da grafite. Entretanto, as análises de DRX demonstram que o produto obtido após expansão e ozonização não pode ser considerado GO, uma vez que a distância entre as camadas de grafeno permaneceu inalterada. O processo de expansão não foi capaz de aumentar a distância interlamelar das camadas de grafeno. A classificação mais apropriada para este produto é óxido de grafite.

As análises de espectroscopia de refletância difusa indicaram que os compósitos fotocatalisadores apresentam uma maior absorção de radiação na região do visível em relação ao P25. Em outras palavras, a rota hidrotérmica foi capaz de produzir a ligação entre o TiO_2 e o OGO, o que permite que os compósitos sejam ativados em comprimentos de onda mais próximos à região do visível. Assim, as energias de band-gap dos compósitos são menores em relação ao band-gap do P25. O TiO_2 -HGO foi o fotocatalisador que apresentou o menor valor de band-gap ($3,10\text{eV}$).

Contudo, os resultados obtidos pelas cinéticas de degradação do azul de metileno mostraram que o TiO_2 -OGO 3h e o TiO_2 -OGO 24h foram os fotocatalisadores mais eficazes na degradação do azul de metileno, apresentando velocidades iniciais de reação iguais a $7,33 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e $5,22 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Apesar de apresentarem uma maior energia de band-gap em relação ao TiO_2 -HGO, o TiO_2 -OGO 3h e o TiO_2 -OGO 24h, aparentemente, são menos suscetíveis ao efeito de recombinação eletrônica, como pode ser observado pelas análises de voltametria de varredura linear.

Logo, conclui-se que a metodologia empregada foi bem sucedida na preparação de fotocatalisadores compósitos a partir do P25 e do óxido de grafite ozonizado (OGO). Estes compósitos apresentaram maior atividade fotocatalítica na degradação do azul de metileno em relação ao P25 e TiO_2 -HGO.

Algumas sugestões para trabalhos futuros são:

- 1) estudar metodologias alternativas ao método de Hummers para a produção de GO;
- 2) utilizar outras rotas para a preparação dos compósitos fotocatalisadores;

- 3) buscar outras metodologias para se avaliar o efeito da recombinação eletrônica;
- 4) avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores produzidos neste trabalho na degradação de outros contaminantes, bem como investigar a toxicidade dos intermediários e dos produtos obtidos pela degradação destes contaminantes.

REFERÊNCIAS

A.C.FERRARI et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, Cambridge, v. 97, p.1-4, 30 out. 2006. Disponível em:

<http://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.97.187401>>.

Acesso em: 07 jul. 2014.

AHMED, Saber et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, Queensland, v. 261, n. 1-2, p.3-18, 15 out. 2010. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410002912>

>. Acesso em: 17 jul. 2014.

ALAPI, T., DOMBI, A. Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in an oxygen stream using an ozone producing lowpressure mercury vapour lamp. **Chemosphere**. v. 67, p. 693-701, 2007. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653506014044>.

Acesso em: 21 jul. 2014

ANALYTICAL, Particle (Comp.). **Brunauer, Emmett and Teller (BET) Theory**. Disponível em: <<http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet/surface-area-bet-theory/>>. Acesso em: 11 ago. 2014.

Azul de Metileno. Merck Chemicals. Disponível em http://www.merck-chemicals.com/brazil/azul-de-metileno-c-i-52015/MDA_CHEM-159270/p-ghGb.S1L_mIAAAEWsEfVhT1> . Acesso em: 09 jun 2014

BELTRÁN, F. J., OVEJERO, G., ACEDO, B. Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 27, n.6, p. 1013-1021, 1993.

BELTRÁN, Fernando J.. **Ozone Reaction Knetics for Water and Wastewater Systems**. Boca Raton: Lewis Publishers, 2004. 358 p.

BERGER, Carolina. **Degradação fotocatalítica de 4-clorofenol em meio aquoso utilizando catalisadores modificados de dióxido de titânio**. 2011. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina(ufsc), Florianópolis, 2011.

BIJAN, L., & MOHSENI, M. Integrated ozone e biotreatment of pulp mill effluent e changes in biodegradability e molecular weight distribution of organic compounds. **Water Research**.,v. 39, p. 3763-3772, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540500374X> Acesso em: 21 jul. 2014.

BRODIE, B. C. (1859). On the Atomic Weight of Graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249- 259, maio 1859. Disponível em: <http://rstl.royalsocietypublishing.org/content/149/249>. Acesso em: 29 mar. 2015.

Centro de Previsão do Tempo e Estudos Climáticos(CPTEC). **O QUE É RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA?** Disponível em: <http://satellite.cptec.inpe.br/uv/>>. Acesso em: 23 jul. 2014

CHEN, Guohua et al. PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties. **European Polymer Journal**, Quanzhou, v. 39, n. 12, p.2329-2335, 19 ago. 2003. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305703001915#>>. Acesso em: 20 jun. 2014.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, Adelaide, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, maio 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410001739>. Acesso em: 30 ago. 2014

CONG, Ye et al. Anchoring a uniform TiO₂ layer on graphene oxide sheets as an efficient visible light photocatalyst. **Applied Surface Science**. Wuhan, p. 400-407. out. 2013. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213010830>>. Acesso em: 28 nov. 2014.

D.D.L.CHUNG. Review Graphite. **Journal Of Materials Science**. Buffalo, p. 1475-1489. 15 abr. 2002. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023/A:1014915307738>>. Acesso em: 23 jun. 2014.

D.M.TOBALDI et al. Titanium dioxide modified with transition metals and rare earth elements: Phase composition, optical properties, and photocatalytic activity. **Ceramics International**, Aveiro, v. 39, n. 3, p.2619-2629, abril. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212008772>>. Acesso em: 17 jul. 2014.

DANTAS, R. F. et al. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**. v. 158, n. 2, p. 143-147, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709008511>. Acesso em: 21 jul. 2014.

DEBELAK, Bryan; LAFDI, Khalid. Use of exfoliated graphene filler to enhance polymer physical properties. **Carbon**, Dayton, v. 45, n. 9, p.1727-1734, 24 maio 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622307002138>>. Acesso em: 21 jun. 2014.

DEKI, Shigehito; AOI, Yoshifumi. Synthesis of metal oxide thin films by liquid-phase deposition method. **Journal Of Materials Research**. Kobe, p. 883-890. jan. 1998. Disponível em: <http://journals.cambridge.org/download.php?file=/JMR/JMR13_04/S0884291400043569a.pdf&code=f4a999888e5d8831d36eebf438633b36>. Acesso em: 23 jul. 2014.

DIEBOLD, U. et al. One step towards bridging the materials gap: surface studies of TiO₂ anatase. **Catalysis Today**, New Orleans, v. 85, n. 2-4, p.93-100, 15 out. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058610300378X>>. Acesso em: 22 jul. 2014.

EPA. Guidelines for Water Reuse. Washington, DC: Environmental Protection Agency, 2004. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677991917723>>. Acesso em: 20 jun. 2014.

FIM, Fabiana de Carvalho. **Síntese e Propriedades de Nanocompósitos de Polietileno/Nanolâminas de Grafeno Obtidos Através de Polimerização in situ**. 2012. 90 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (ufrgs), Porto Alegre, 2012. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/63133>>. Acesso em: 20 jun. 2014.

FOX, Marye Anne; DULAY, Maria T.. Heterogeneous photocatalysis. **American Chemical Society**, Austin, v. 93, n. 01, p.341-357, jan. 1993. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00017a016>>. Acesso em: 20 set. 2014.

HERRMANN, J.-m.; GUILLARD, C.; PICHAT, P.. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. **Catalysis Today**, Lyon, v. 17, n. 1-2, p.7-20, maio 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058619380003J>>. Acesso em: 17 ago. 2014.

HUMMERS, W. S; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide **J. Am. Chem. Soc.**, 1958, v. 80, p. 1339, mar. 1958. Disponível em : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01539a017>. Acesso em: 29 mar. 2015.

ILHA, Jackson. **Degradação Fotocatalítica de Fenol Utilizando Nanofios de Dióxido de Titânio modificados com Nitrogênio**. 2012. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <<http://tede.ufsc.br/teses/PENQ0414-D.pdf>>. Acesso em: 06 jul. 2014.

ISO 10678:2010: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue. 2010. Disponível em:

<http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=46019>.
Acesso em: 20 dez. 2014.

KOO, Bonil et al. Simultaneous Phase- and Size-Controlled Synthesis of TiO₂ Nanorods via Non-Hydrolytic Sol-Gel Reaction of Syringe Pump Delivered Precursors. **Journal Of Physical Chemistry B**. Seoul, p. 24318-24323. set. 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp065372u>>. Acesso em: 24 jul. 2014.

KOVTYUKHOVA, N. I. et al. Layer- by- layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micro- Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. **Chemical Materials**, Kyiv, v. 11, n. 30, p.771-778, 28 dez. 1998. Disponível em: <<http://research.chem.psu.edu/mallouk/articles/cm981085u.pdf>>. Acesso em: 24 jun. 2014.

KRAWCZYK, Piotr. Effect of ozone treatment on properties of expanded graphite. **Chemical Engineering Journal**. Poznań, p. 1096-1102. 15 ago. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711007005>>. Acesso em: 09 jul. 2014.

LAMBERT, Timothy N. et al. Synthesis and Characterization of Titania-Graphene Nanocomposites. **Journal Of Physical Chemistry C**. Albuquerque, p. 19812-19823. 02 out. 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp905456f>>. Acesso em: 11 ago. 2014.

LANGLEY, Laura A.; FAIRBROTHER, D. Howard. Effect of wet chemicals treatments on the distribution of surface oxides on carbonaceous materials. **Carbon**, Baltimore, v. 45, n. 1, p.47-54, 02 out. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622306004337>>. Acesso em: 03 jul. 2014.

LAU, T. K., CHU, W., GRAHAM, N. Reaction pathways e kinetics of butylated hydroxyanisole with UV, ozonation e UV/O₃ processes. **Water Research.**, v. 41, p. 765-774, 2007. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540600649X>.
Acesso em: 21 jul. 2014.

LEARY, Rowan; WESTWOOD, Aidan. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. **Carbon**, Leeds, v. 49, n. 3, p.741-772, mar. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310007207>>. Acesso em: 22 jul. 2014.

LEE, Eunwoo et al. Synthesis of TiO₂ nanorod-decorated graphene sheets and their highly efficient photocatalytic activities under visible-light irradiation. **Journal Of Hazardous Materials**. Seul, p. 13-18. 15 jun. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411015251#>>. Acesso em: 19 ago. 2014.

LIANG, Dayu et al. One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. **Journal Of Alloys And Compounds**. Zhejiang, p. 236-240. jan. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813019221>>. Acesso em: 20 dez. 2014.

LINE Sources for Photometers, Densitometers, Polarimeters and other Optical Equipment. Disponível em: <http://www.heraeus-noblelight.com/media/webmedia_local/media/pdf/oa/HeraeusLineSources.pdf>. Acesso em: 09 jul. 2014.

LIU, Shizhen et al. Graphene facilitated visible light photodegradation of methylene blue over titanium dioxide photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**. Perth, p. 298-303. 01 jan. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712013952>>. Acesso em: 22 ago. 2014.

MAHMOOD, Haroon et al. Band gap reduction of titania thin films using graphene nanosheets. **Materials Science In Semiconductor Processing**. Islamabad, p. 193-199. ago. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800114001723>>. Acesso em: 25 dez. 2014.

M.A.PIMENTA et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physica Chemstry Chemical Physics**, Belo Horizonte, v. 9, n. 11, p.1276-1291, jul. 2006. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2007/cp/b613962k>>. Acesso em: 07 jul. 2014.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis:: Recent overview and trends. **Catalysis Today**. Almería, p. 1-59. 03 ago. 2009. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0920586109003344/1-s2.0-S0920586109003344-main.pdf?_tid=01503a8a-1ca6-11e4-ae92-00000aacb35f&acdnat=1407246184_563c6225d6f94d6e7d81237095ce6329>. Acesso em: 05 ago. 2014.

MARCANO, Daniela et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **Acs Nano**, Houston, v. 4, n. 8, p.4806-4814, 22 jun. 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn1006368>>. Acesso em: 20 jun. 2014.

MILLS, Andrew. An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. **Applied Catalysis B: Environmental**. Belfast, p. 144-149. 30 out. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337312000203>>. Acesso em: 04 set. 2014.

MIN, Yulin et al. Enhanced chemical interaction between TiO₂ and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, Anqing, p. 203-210. 25 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712005098>>. Acesso em: 07 jul. 2014.

MOREIRA, Regina de Fatima Peralta Muniz. **Memorial De Atividades Acadêmicas (MAA)**. 2014. Disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CB4QFjAA&url=https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/126782/MAA_Regina_Moreira.pdf?ssequence=1&isAllowed=y&ei=jb0qVd72IoXYggTh-YD4Bw&usq=AFQjCNFp1ORzuFiBwk15axXTGoqes0xZrQ&sig2=Oc5htBpFsiMu8gehlF3o3w&bvm=bv.90491159,d.eXY>. Acesso em: 12 abr. 2014.

OHTANI, B. et al. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**. Sapporo, p. 179-182. dez. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603010002959>>. Acesso em: 22 jul. 2014.

PARILTI, N. B. AKTEN, D. Optimization of TiO₂/Fe(III)/solar UV conditions for the removal of organic contaminants in pulp mill effluents. **Desalination**.v. 265 p.37–42, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410005254>. Acesso em:21 jul. 2014.

PASTRANA-MARTÍNEZ, Luisa M.. et al. Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide-TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. **Applied Catalysis B: environmental**, Porto, v. 123-124, n. 11, p.241-256, 23 jul. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337312001920>>. Acesso em: 07 jul. 2014.

PASTRANA-MARTÍNEZ, Luisa M. et al. TiO₂, surface modified TiO₂ and graphene oxide-TiO₂ photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light. **Chemical Engineering Journal**. Porto, p. 17-23. 15 maio 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712014921>>. Acesso em: 22 jul. 2014.

PHOKA, Sumalin et al. Synthesis, structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone(PVP) solution route. **Material Chemistry And Physics**, Khon Kaen, v. 115, n. 1, p.423-428, 15 maio 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058409000029>>. Acesso em: 09 jul. 2014.

POLO, M. Sánchez; VON GUNTEN, U.; UTRILLA, J. Rivera. Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: influence of operational parameters. **Water Research**, Granada, v. 39, n. 14, p.3189-3198, 11 jun. 2005. Disponível

em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135405002812>>. Acesso em: 03 jul. 2014.

REHMAN, Shama et al. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. **Journal of Hazardous Materials**. Islamabad, p.560- 569. 30 out. 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409008097>. Acesso em 14 out. 2014.

RESZCZYNSKA, Joanna et al. Lanthanide co-doped TiO₂: The effect of metal type and amount on surface properties and photocatalytic activity. **Applied Surface Science**. Gdansk, p. 333-345. 15 jul. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100207210960082X>>. Acesso em: 17 jul. 2014.

RINCÓN, A. G.; PULGARIN, C. Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 63, p. 222–23, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709008511>. Acesso em: 21 jul. 2014.

SAEPURAHMAN; ABDULLAH, M.a.; CHONG, F.k.. Dual-effects of adsorption and photodegradation of methylene blue by tungsten-loaded titanium dioxide. **Chemical Engineering Journal**. Tronoh, v 158, p. 418-425. 15 abr. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710000318>>. Acesso em: 17 jul. 2014.

SAIEN, J.; DELAVARI, H.; SOLYMANI, A. R. Sono-assisted photocatalytic degradation of styrene-acrylic acid copolymer in aqueous media with nano titania particles and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**. Hamedan, v. 177, p. 1031-1038, 2010. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20092940>. Acesso em: 02 set. 2014.

SCHMAL, Martin. Métodos de Caracterização: Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível(DRS). In: SCHMAL,

Martin. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. Cap. 7. p. 272-277.

SERPA, Rafael Bento. **Filmes de TiO₂ Eletrosintetizados sobre ito com aplicabilidade em células eletroquímicas e fotovoltaicas**. 2013. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. Disponível em: <<http://tede.ufsc.br/teses/PFSC0235-D.pdf>>. Acesso em: 24 nov. 2014.

SHAO, Guilin et al. Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. **Journal Of Material Science**. Shanghai, p. 4400-4409. 09 fev. 2012. Disponível em: <http://download.springer.com/static/pdf/603/art%3A10.1007%2Fs10853-012-6294-5.pdf?auth66=1405003738_9834f342b75748b4b3a14e55d77ba85c&ext;=.pdf>. Acesso em: 08 jul. 2014.

SHEN, Jianfeng et al. Synthesis of Amphiphilic Graphene Nanoplatelets. **Small Journal**. Shanghai, p. 82-85. jan. 2009. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.200800988/pdf>>. Acesso em: 08 jul. 2014.

SOROKINA, N. et al. Acceptortype graphite intercalation compounds and new carbon materials based on them. **Russian Chemical Bulletin**, Moscou, v. 54, n. 8, p.1749-1767, ago. 2005. Disponível em: <http://download.springer.com/static/pdf/601/art%3A10.1007%2Fs11172-006-0034-4.pdf?auth66=1408881847_ef6b4331da29acc3566555622b72f534&ext;=.pdf>. Acesso em: 22 ago. 2014.

STANKOVICH, Sasha et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, Evanston, v. 45, n. 07, p.1558-1565, 06 mar. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622307000917>>. Acesso em: 08 jul. 2014.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. Ber. Dtsch. Chem. Ges., Eiogegangei v. 31, 1481– 1487, maio 1898.

SUN, Hongqi et al. A comparative study of reduced graphene oxide modified TiO₂, ZnO and Ta₂O₅ in visible light

photocatalytic/photochemical oxidation of methylene blue. **Applied Catalysis B: Environmental**. Perth, p. 162-168. mar. 2014. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313001860>>. Acesso em: 17 jul. 2014.

SUN, Ling; FUGETSU, Bunshi. Mass Production of graphene oxide from expanded graphite. **Material Letters**, Sapporo, v. 109, p.207-210, 15 out. 2013. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X13010100>>. Acesso em: 20 jun. 2014.

TEIXEIRA, Claudia Poli de Almeida Barrêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos**. 2004. Disponível em:

<<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 21 jul. 2014.

TITELMAN, G.i. et al. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide. **Carbon**, Haifa, v. 43, n. 3, p.641-649, jan. 2005. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622304006165>>. Acesso em: 09 abr. 2015.

TOH, Shaw Yong et al. Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. **Chemical Engineering Journal**, Bangi, v. 251, p.422-434, nov. 2013. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471400432X#>>. Acesso em: 07 jul. 2014.

TRAMBARULO, R. et al. The molecular structure, dipole moment, and g factor of ozone from its microwave spectrum. **The Journal Of Chemical Physics**, Durham, v. 21, n. 5, p.851-855, 08 dez. 1952. Disponível em:

<<http://scitation.aip.org/docserver/fulltext/aip/journal/jcp/21/5/1.1699045.pdf?expires=1404407739&id=id&accname=400418&checksum=43CD6E0414D8FF42258E77123D8700E1>>. Acesso em: 03 jul. 2014.

TSENG, Jesseming; HUANG, C. P.. Mechanistic Aspects of the Photocatalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Solutions. **Mechanistic**

Aspects of the Photocatalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Solutions. Newark: Mechanistic Aspects Of The Photocatalytic Oxidation Of Phenol In Aqueous Solutions, 1990. p. 12-39

UV-Consulting Pelschl, 2009, Disponível em:http://www.uv-consulting.de/cms/front_content.php?idcat=1. Acesso em: 19 Jul de 2014

VALENCIA, Sergio; MARÍN, Juan Miguel; RESTREPO, Gloria. Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment. **The Open Materials Science Journal**. Medellin, p. 9-14. jan. 2010. Disponível em:

<<http://benthamopen.com/tomsj/articles/V004/SI0001TOMSJ/9TOMSJ.pdf>>. Acesso em: 06 ago. 2014.

WANG, Feng; ZHANG, Kan. Reduced grapheme oxide- TiO₂ nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**. Beijing, p. 101- 107. Jul. 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116911002238>. Acesso em: 13 out. 2014.

WHITENER JUNIOR, Keith E.; SHEEHAN, Paul E.. Graphene synthesis. **Diamond & Related Materials**. Washington, p. 25-34. jun. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963514000983>>. Acesso em: 21 ago. 2014.

XIANG, Quanjun; YU, Jiaguo; JARONIEC, Mietek. Graphene-based semiconductor photocatalysts. **Chemical Reviews Society**, Wuhan, v. 41, n. 2, p.782-796, ago. 2011. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2012/cs/c1cs15172j>>. Acesso em: 30 nov. 2014.

XIUQIN, Ou et al. Enhanced Photoactivity of Layered Nanocomposite Materials Containing Rare Earths, Titanium Dioxide and Clay. **Journal Of Rare Earths**. Tianjin, p. 251-254. dez. 2006. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002072107603731?np=y>>. Acesso em: 17 jul. 2014.

XU, Zhiwei et al. A facile preparation of edge etching, porous and highly reactive graphene nanosheets via ozone treatment at a moderate temperature. **Chemical Engineering Journal**. Tianjin, p. 187-194. 15 mar. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713015222>>. Acesso em: 22 ago. 2014.

YAKOVLEV, A.v. et al. Thermally Expanded Graphite: Synthesis, Properties and Prospects for Use. **Russian Applied Chemistry**. Engels, p. 1761-1771. 13 abr. 2006. Disponível em: <http://download.springer.com/static/pdf/607/art%3A10.1134%2FS1070427206110012.pdf?auth66=1403549702_23dbadafadd5e5763f13dd407c832513&ext=.pdf>. Acesso em: 21 jun. 2014.

YANG, Huanping et al. Influences of graphene oxide support on the electrochemical performances of graphene oxide-MnO₂ nanocomposites. **Nanoscale Research Letters**, Singapura, v. 6, n. 531, p.1-8, 27 set. 2011. Disponível em: <http://www.ntu.edu.sg/home/yuting/papers/Influences_of_graphene.pdf>. Acesso em: 13 ago. 2014.

YANG, Jikai et al. Photocatalytic activities of heterostructured TiO₂-graphene porous microspheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis. **Journal Of Alloys And Compounds**. Changchun, p. 180-184. 25 jan. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813020896>>. Acesso em: 11 ago. 2014.

YE, Z. L et al. Photolysis of organic pollutants in wastewater with 206 nm UV irradiation. **Chinese Chemical Letters** v. 20, p. 706-7, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001841708005573>. Acesso em: 21 jul. 2014.

YU, Kaifeng et al. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase nanocrystals from titanium n-butoxide. **Material Letters**, Changchun, v. 96, n. 3, p.119-126, 05 out. 2004. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586104003700>>. Acesso em: 04 set. 2014.

ZHANG, Hao et al. P25- Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst. **Acs Nano**, Beijing, v. 4, n. 1, p.380-386, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/nn901221k>>. Acesso em: 09 jul. 2014.

ZIOLLI, Roberta Lourenço; JARDIM, Wilson F.. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisado por TiO₂. **Química Nova**, Campinas, v. 21, n. 3, p.319-325, jan. 1998. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n3/3281.pdf>>. Acesso em: 03 ago. 2014.