



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Obtenção e caracterização de nanocompósitos TiO_2 -OGR para aplicações fotocatalíticas

Autor: Bruno de Souza Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes

Coorientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Belo Horizonte – MG

Março de 2019

Bruno de Souza Gonçalves

Obtenção e caracterização de nanocompósitos TiO₂-OGR para aplicações fotocatalíticas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes.

Coorientador: Prof. Dr. Manuel Houmard.

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

2019

Dedicatória,

*Dedico essa dissertação de mestrado aos meus pais pelo apoio,
incentivo, amor e carinho e especialmente em memória à minha mãe
Maria Aparecida de Souza Gonçalves, que faleceu durante a execução deste trabalho.*

*“Comece fazendo o necessário, depois o que é possível,
e de repente você estará fazendo o impossível.”*

São Francisco de Assis

AGRADECIMENTOS

Para a execução deste trabalho, tenho que agradecer a muitos, sem os quais seria mais difícil a execução deste, vale mencionar:

Primeiramente e acima de tudo, a Deus, por ter me proporcionado uma fé que pensa e uma razão que crê. Sei que não foi fácil percorrer todo esse caminho, e que sem Seu amor e misericórdia não seria possível a conclusão deste trabalho.

Aos meus pais, Alcino Rodrigues Gonçalves e Maria Aparecida de Souza Gonçalves (*in memoriam*) que são exemplos de vontade, trabalho, amor e perseverança. Sempre estiveram ao meu lado e me incentivaram.

Ao meu orientador, o professor Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes, que é um exemplo de profissional e acima de tudo, exemplo de humanidade. Agradeço por todos ensinamentos, pela oportunidade oferecida, amizade, confiança, calma e paciência durante todo esse período.

Ao meu coorientador, o professor Dr. Manuel Houmard por todos ensinamentos que foram de grande valor para execução deste trabalho.

Ao grupo de pesquisa ProDeMat (Protótipos e Desenvolvimento de Materiais) da UFSJ, coordenado pela professora Elidia Maria Guerra (a quem tenho muita gratidão pela orientação, aprendizagem e amizade). Grupo que teve papel fundamental na minha trajetória acadêmica.

Aos amigos que fiz na UFSJ no campus de Ouro Branco. São pessoas que sei que posso contar, que estiveram comigo em grandes momentos da minha vida e que levarei por toda a vida, em especial à Tatiane, que é exemplo de bondade, honestidade, fé e confiança em Deus.

Aos amigos do MUR BH, principalmente aos que estiveram comigo no GOU Engenharia Santa Edith Stein. São pessoas de fé que dedicam parte do seu tempo para fazer a vontade de Deus.

Aos amigos do laboratório, em especial Ana Lícia, Diana, Himad, Hugo, Lucas, Miguel, Pedro, Raquel e Thays, os quais aprendi muito e de certa forma, contribuíram para execução deste trabalho.

Ao CTNano, em nome dos pesquisadores Tarcizo Cruz e Vinícius Gomide, por ceder o óxido de grafeno como matéria prima para desenvolvimento e andamento deste trabalho.

Aos professores Leandro e Adriana, pelas análises de UV-vis nas dependências do laboratório de Biocombustíveis (DEMEC).

Ao professor Rodrigo Oréfica, por ter cedido espaço para realização das análises de Espectroscopia por Reflectância Difusa no UV-Visível.

À Ilda e Cica, pelas análises de Adsorção de N₂ e Espectroscopia Raman, respectivamente.

Ao Leonardo Trindade do Laboratório de Fenômenos Interfaciais pelas Análises do Potencial Zeta.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro concedido para a realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE SIGLAS	XIV
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	20
2.1. OBJETIVO GERAL	20
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. CORANTES E A INDÚSTRIA TÊXTIL	21
3.2. AZUL DE METILENO (AM)	24
3.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	24
3.4. APLICAÇÃO DA TITÂNIA COMO CATALISADOR EM PROCESSOS DE FOTODEGRADAÇÃO	26
3.5. FATORES QUE AFETAM A FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO CORANTE	31
3.5.1. <i>pH</i>	31
3.5.2. <i>Efeito do teor de fotocatalisador</i>	32
3.5.3. <i>Efeito da concentração inicial do corante</i>	33
3.6. PROCESSO SOL-GEL	34
3.7. PROCESSO HIDROTERMAL	36
3.8. GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO	39
3.9. COMPÓSITO TiO ₂ -OGR	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂	43
4.2. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG)	44
4.3. SÍNTESE DOS COMPÓSITOS TiO ₂ -OGR	45
4.4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS MATERIAIS OBTIDOS	46

4.4.1.	<i>Análise de Potencial Zeta (ξ)</i>	46
4.4.2.	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	46
4.4.3.	<i>Espectroscopia Raman</i>	47
4.4.4.	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	47
4.4.5.	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	48
4.4.6.	<i>Microscopia de Força Atômica (MFA)</i>	48
4.4.7.	<i>Adsorção e dessorção de N₂</i>	49
4.4.8.	<i>Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-visível</i>	49
4.5.	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS MATERIAIS OBTIDOS	50
4.5.1.	<i>Fotodegradação</i>	50
4.5.2.	<i>Análise de Carbono Orgânico Total (COT)</i>	52
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ E TiO₂-OGR	53
5.1.1.	<i>Análise de Potencial Zeta (ξ)</i>	53
5.1.2.	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	54
5.1.3.	<i>Espectroscopia Raman</i>	57
5.1.4.	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	59
5.1.5.	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	60
5.1.6.	<i>Microscopia de força atômica (MFA)</i>	64
5.1.7.	<i>Adsorção e dessorção de N₂</i>	66
5.1.8.	<i>Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Visível</i>	69
5.2.	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS MATERIAIS OBTIDOS	73
5.2.1.	<i>Fotodegradação</i>	73
5.2.2.	<i>Análise de Carbono Orgânico Total (COT)</i>	80
6.	CONCLUSÕES	81
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
8.	PRODUÇÃO ACADÊMICA	83
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1: CLASSES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	23
FIGURA 3.2: ESTRUTURA MOLECULAR DO AZUL DE METILENO	24
FIGURA 3.3: MECANISMO DE FOTOATIVAÇÃO DE SEMICONDUTOR.....	27
FIGURA 3.4: ESTRUTURAS ALOTRÓPICAS DO TiO ₂	29
FIGURA 3.5: EFEITO DO AUMENTO DO TEOR DE CATALISADOR SOBRE A TAXA DE DEGRADAÇÃO DE CORANTE ALARANJADO 4.....	33
FIGURA 3.6: ETAPAS DO PROCESSAMENTO SOL-GEL E SÍNTESE HIDROTERMAL.....	35
FIGURA 3.7: VASO DE PRESSÃO (AUTOCLAVE) UTILIZADO NESSE ESTUDO	38
FIGURE 3.8: PROCESSO DE FOTODEGRADAÇÃO DO AM POR COMPÓSITO TiO ₂ -OGR	42
FIGURA 4.1: TiO ₂ OBTIDO POR SÍNTESE HIDROTERMAL.....	43
FIGURA 4.2: ESQUEMA DA METODOLOGIA UTILIZADA NA PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂	44
FIGURA 4.3: ESQUEMA DA PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE TiO ₂ -OGR.....	45
FIGURA 4.4: SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DO AM.....	51
FIGURA 4.5: FOTOREATOR UTILIZADO NOS ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS.....	51
FIGURA 5.1: RELAÇÃO ENTRE PH E POTENCIAL ZETA PARA MATERIAIS OBTIDOS UTILIZANDO ETOH.	54
FIGURA 5.2: RELAÇÃO ENTRE PH E POTENCIAL ZETA PARA MATERIAIS OBTIDOS UTILIZANDO IPA.	54
FIGURA 5.3: DIFRATOGRAMA DO OG E OGR.....	55
FIGURA 5.4: DIFRATOGRAMA DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ E DO COMPÓSITO TiO ₂ - OGR PREPARADAS UTILIZANDO ETOH COMO SOLVENTE	56
FIGURA 5.5: DIFRATOGRAMA DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ E DO COMPÓSITO TiO ₂ - OGR PREPARADAS UTILIZANDO IPA COMO SOLVENTE.....	56
FIGURA 5.6: ESPECTROS RAMAN OBTIDOS PARA MATERIAIS PREPARADOS NESSE ESTUDO COM IPA COMO SOLVENTE.....	58
FIGURA 5.7: IMAGENS DE MEV OBTIDAS PARA NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ E TiO ₂ -OGR PREPARADAS UTILIZANDO IPA COMO SOLVENTE	59
FIGURA 5.8: ESPECTRO DE EDS OBTIDO PARA O COMPÓSITO TiO ₂ -OGR (1 % P/P)-IPA. 60	

FIGURA 5.9: IMAGENS DE MET OBTIDAS PARA NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ PREPARADAS UTILIZANDO IPA COMO SOLVENTE	61
FIGURA 5.10: IMAGENS DE MET OBTIDAS PARA O OGR.....	61
FIGURA 5.11: PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS OBTIDO PARA NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ OBTIDAS UTILIZANDO IPA COMO SOLVENTE.....	62
FIGURA 5.12: IMAGENS DE MET OBTIDAS PARA COMPÓSITO TiO ₂ -OGR (1 % P/P) PREPARADO UTILIZANDO IPA COMO SOLVENTE.....	62
FIGURA 5.13: IMAGENS DE MET OBTIDAS PARA COMPÓSITO TiO ₂ -OGR (5 % P/P) PREPARADO UTILIZANDO IPA COMO SOLVENTE.....	63
FIGURA 5.14: IMAGENS DE MET OBTIDAS PARA COMPÓSITO TiO ₂ -OGR (10 % P/P) PREPARADO UTILIZANDO IPA COMO SOLVENTE.....	63
FIGURA 5.15: IMAGENS DE MET OBTIDAS PARA COMPÓSITO TiO ₂ -OGR (1 % P/P) PREPARADO UTILIZANDO ETOH COMO SOLVENTE.....	64
FIGURA 5.16: IMAGEM DE MFA E ESPESSURA MEDIDA PARA FOLHA DE OG.	65
FIGURA 5.17: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE N ₂ OBTIDAS PELA TÉCNICA BET PARA (A) MATERIAIS À BASE DE IPA, (B) MATERIAIS À BASE DE ETOH E (C) OGR.	66
FIGURA 5.18: ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E VOLUME ESPECÍFICO DE POROS PARA OS MATERIAIS SINTETIZADOS UTILIZANDO IPA E ETOH COMO SOLVENTE	68
FIGURA 5.19: ESPECTROS DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO UV-VIS OBTIDOS PARA MATERIAIS OBTIDOS UTILIZANDO ETOH COMO SOLVENTE.....	70
FIGURA 5.20: ESPECTROS DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO UV-VIS OBTIDOS PARA MATERIAIS OBTIDOS UTILIZANDO IPA COMO SOLVENTE	70
FIGURA 5.21: CÁLCULO DO <i>BAND GAP</i> PARA MATERIAIS OBTIDOS UTILIZANDO ETOH COMO SOLVENTE	71
FIGURA 5.22: CÁLCULO DO <i>BAND GAP</i> PARA MATERIAIS OBTIDOS UTILIZANDO IPA COMO SOLVENTE	71
FIGURA 5.23: <i>BAND GAP</i> DOS MATERIAIS OBTIDOS UTILIZANDO A) ETOH E B) IPA COMO SOLVENTE EM FUNÇÃO DO CARREGAMENTO DE OGR.	72
FIGURA 5.24: ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO AM EM FUNÇÃO DO TEMPO DURANTE ENSAIO FOTOCATALÍTICO.....	73
FIGURA 5.25: TESTES FOTOCATALÍTICOS DOS MATERIAIS SINTETIZADOS UTILIZANDO ETOH COMO SOLVENTE.....	74

FIGURA 5.26: TESTES FOTOCATALÍTICOS DOS MATERIAIS SINTETIZADOS UTILIZANDO IPA COMO SOLVENTE	75
FIGURA 5.27: LN (C/C ₀) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA MATERIAIS À BASE DE A) ETOH E B) IPA COMO SOLVENTE	78
FIGURA 5.28: K _{APP} (MIN ⁻¹) PARA DIFERENTES AMOSTRAS QUE UTILIZARAM A) ETOH E B) IPA COMO SOLVENTE	78
FIGURA 5.29: REMOÇÃO DO AM PELA TÉCNICA COT.....	80

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: CLASSIFICAÇÃO DE CORANTES SEGUNDO SUA CLASSE QUÍMICA	22
TABELA 3.2: RELAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS COM SUAS PRINCIPAIS UTILIZAÇÕES	22
TABELA 3.3: POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO DE ALGUNS AGENTES OXIDANTES.....	25
TABELA 3.4: EXEMPLOS UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES POR POA	26
TABELA 3.5: PARÂMETROS DE DENSIDADE DE EMPACOTAMENTO E <i>BAND GAP</i> DAS PRINCIPAIS FASES CRISTALINAS DO TiO ₂	28
TABELA 3.6: DIFERENÇAS ENTRE PROCESSAMENTO HIDROTHERMAL E SOL-GEL	37
TABELA 5.1: TAMANHO DE CRISTALITO ESTIMADO PARA NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ E TiO ₂ -OGR PREPARADAS UTILIZANDO ETOH OU IPA COMO SOLVENTE.....	57
TABELA 5.2: PROPRIEDADES ESTRUTURAIS OBTIDAS PARA MATERIAIS PREPARADOS UTILIZANDO IPA OU ETOH COMO SOLVENTE. DADOS OBTIDOS A PARTIR DE ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE N ₂	68
TABELA 5.3: <i>BAND GAP</i> DOS MATERIAIS SINTETIZADOS COM IPA E ETOH COMO SOLVENTES E TEOR DE OGR (% P/P).....	72
TABELA 5.4: K _{APP} DE MATERIAIS SINTETIZADOS UTILIZANDO IPA OU ETOH COMO SOLVENTE.....	79

LISTA DE SIGLAS

- $e_{\overline{BC}}$ – Elétron fotogerado da banda de condução
- $h_{\overline{BV}}^+$ – Lacuna fotogerada da banda de valência
- % p/p – Porcentagem em peso
- $\lambda_{\text{máx}}$ – Comprimento de onda máximo
- AM – Azul de metileno
- BET – Brunauer-Emmett-Teller
- CTNano – Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno
- DRX – Difração de raios X
- EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
- EtOH – Etanol absoluto
- FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
- FWHM – Largura máxima à meia altura (*full width half maximum*)
- IPA – Isopropanol absoluto
- IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
- JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MFA – Microscopia de força atômica
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MetOH – Metanol absoluto
- OG – Óxido de grafeno
- OGR – Óxido de grafeno reduzido
- OGr – Óxido de grafite
- PCZ – Ponto de Carga Zero
- pH – Potencial hidrogeniônico
- PIE – Ponto Isoelétrico
- POA – Processos oxidativos avançados
- TIPT – Tetraisopropóxido de titânio
- UV-Vis – Ultravioleta-visível

RESUMO

Corantes orgânicos são amplamente utilizados em vários segmentos industriais, sendo responsáveis pela produção de milhares de toneladas de rejeitos por ano. Esses resíduos orgânicos, quando descartados em rios e mares alteram a coloração da água e impedem a passagem de luz solar através dela, prejudicando assim a atividade fotossintética das plantas existentes naquele ecossistema. Vários estudos encontrados na literatura indicam que a titânia (TiO_2) possui expressiva atividade catalítica, sendo bastante utilizada na fotodegradação de contaminantes orgânicos. O grafeno, por apresentar propriedades como elevada área superficial específica e expressiva condutividade elétrica, tem sido bastante utilizado na produção de compósitos com materiais semicondutores. De fato, é reportado que compósitos TiO_2 -óxido de grafeno reduzido (OGR) demonstram uma significativa atividade fotocatalítica, associada em grande parte a uma eficiente transferência de portadores de carga entre o TiO_2 e o OGR. Nesse estudo foram sintetizados nanopartículas de TiO_2 e nanocompósitos TiO_2 -OGR utilizando etanol (EtOH) ou isopropanol (IPA) como solvente. A atividade fotocatalítica dos materiais preparados foi avaliada em termos da taxa de degradação do corante azul de metileno (AM) sob irradiação ultravioleta (UV). Notou-se que de forma geral, os materiais obtidos com IPA apresentaram maiores áreas superficiais específicas em relação aos materiais sintetizados com EtOH. É relatado na literatura que o uso de álcoois ramificados como o IPA pode promover a formação de partículas com uma maior densidade de defeitos superficiais do que álcoois lineares como o EtOH. Foram preparados nanocompósitos com concentrações de OGR variando entre 0,5 e 20 % p/p. Verificou-se que o material de maior atividade fotocatalítica foi aquele contendo teor de OGR de 1 % p/p. Acredita-se que quanto maior a carga de OGR nos materiais produzidos, maior será o grau de aglomeração das suas nanofolhas. Esse efeito pode impedir que a luz UV incidente atinja as nanopartículas de TiO_2 , comprometendo assim a atividade fotocatalítica dos materiais preparados.

Palavras-chave: TiO_2 , sol-gel, óxido de grafeno, nanocompósitos, síntese hidrotermal, corantes orgânicos, fotodegradação.

ABSTRACT

Organic dyes are widely used in many industrial fields and are responsible for the production of large volumes of residues every year. When present in rivers and seas, they change the water color and also inhibit the sunlight penetration. As a consequence, the photosynthetic activity of plants is impaired, compromising the survival of many living organism. Because of this scenario, the degradation of organic dyes shows a great scientific and environmental importance. Several works available in the literature report that titania (TiO_2) exhibits an expressive catalytic activity. Graphene has been used for preparing composites with TiO_2 due to its high specific surface area and electrical conductivity. In fact, it has been reported that TiO_2 -reduced graphene oxide (RGO) composites usually show a significant photocatalytic activity, which is largely associated with an efficient transference of charge carriers between TiO_2 and RGO. In this work it was prepared TiO_2 nanoparticles and TiO_2 -RGO nanocomposites using either ethanol (EtOH) or isopropyl alcohol (IPA) as solvent. The photocatalytic activity of the samples prepared in this study was evaluated by assessing the degradation rate of methylene blue (MB) under ultraviolet (UV) irradiation. It was observed that in a general way, samples prepared with IPA displayed larger specific surface areas than those obtained with EtOH. It is reported in the literature that the use of branched-chain alcohols like IPA gives rise to particles with a larger density of surface defects than straight-chain alcohols like EtOH. It was prepared composites showing RGO loadings ranging from 0.5 to 20 wt %. We observed that the samples with the highest photocatalytic activities were those ones obtained with a 1 wt % RGO concentration. It is believed that the higher the RGO loading in the prepared materials, the more pronounced is the agglomeration of RGO nanosheets, which may prevent the incident light to reach the TiO_2 nanoparticles. This behavior decreases the photocatalytic activity of the TiO_2 -RGO composite.

Keywords: TiO_2 , sol-gel, graphene, nanocomposites, hydrothermal synthesis, organic dyes, photodegradation.

1. INTRODUÇÃO

Corantes orgânicos são largamente utilizados em vários setores industriais, tais como na produção de papel, alimentos, tecidos, plásticos e tintas. Segundo Marçal *et al.*, (2011), aproximadamente 50.000 toneladas de rejeitos de corantes são produzidas no mundo a cada ano. Estima-se que cerca de 15 % dos corantes utilizados na indústria têxtil são perdidos durante o processo de tingimento de tecidos, gerando um grande volume de efluentes (PARSHETTI *et al.*, 2010). Uma das principais características desses resíduos é a presença de cor que, quando descartados em rios e mares, interfere na transmissão da luz solar para dentro da corrente de água, prejudicando assim a atividade fotossintética das plantas existentes naquele ecossistema. Além disso, a oxidação biológica desses materiais consome o oxigênio dissolvido na água, dificultando a atividade respiratória de organismos vivos (MATTAR *et al.*, 2015). Nesse contexto, a degradação dos corantes presentes em efluentes industriais possui grande apelo científico e ambiental.

Várias metodologias têm sido utilizadas no tratamento de efluentes que contêm corantes, valendo citar a oxidação (SANTIAGO *et al.*, 2016), clarificação primária (FANG *et al.*, 2016), filtração por membranas (SHARMA; PURKAIT, 2016), coagulação eletrocinética (AOUDJ *et al.*, 2010), troca iônica (KOAY *et al.*, 2014) e fotocatalise heterogênea (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Uma grande variedade de compostos orgânicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea, valendo citar alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, tensoativos e corantes (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). De forma geral, a fotodegradação acarreta na mineralização total de poluentes, gerando CO₂, H₂O e íons. Esse processo envolve a formação de pares elétron-buraco via incidência de fótons com energia suficiente para promover a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução em materiais semicondutores. Em meios aquosos, esses pares dão origem a radicais de elevada reatividade como os grupos hidroxila (GUPTA *et al.*, 2012). Quando em contato com esses radicais, os contaminantes orgânicos são degradados via remoção de elétrons ou átomos de hidrogênio, ou ainda através da ocorrência de reações químicas em ligações insaturadas. Dependendo das condições

operacionais (pH da solução, temperatura e tempo, por exemplo) e dos compostos a serem degradados, as reações de degradação oxidativa formam subprodutos que podem ser totalmente oxidados (MOURÃO *et al.*, 2009).

O presente estudo visa o desenvolvimento de materiais à base de dióxido de titânio (TiO_2), também conhecido como titânia, para fotodegradação de contaminantes orgânicos em meios aquosos. Grande parte dessas amostras foi obtida através da combinação do processamento sol-gel e tratamento hidrotermal. O processo sol-gel se baseia na mistura de um precursor organometálico com uma solução de um solvente, água e um agente catalisador ácido ou básico. O processo pode se iniciar com uma solução polimérica (sol), composta por partículas nanométricas dispersas em um meio líquido. Através da subsequente formação de ligações cruzadas, o sol fluido pode se transformar em um gel rígido (BRINKER; SCHERER, 1990). Utilizando esse processo, é possível obter materiais cerâmicos com um fino controle da composição e propriedades como transparência óptica, porosidade e resistências térmica, química e mecânica (BRINKER *et al.*, 1996).

O TiO_2 possui expressiva atividade fotocatalítica, o que o coloca em posição de destaque nos processos oxidativos avançados (POA) (HWANG *et al.*, 2012). É um óxido atóxico e quimicamente inerte, apresentando três formas polimórficas: anatase, rutilo (*rutile*) e bruquita (também denominada brookita ou *brookite*). Este último possui estrutura ortorrômbica e baixo interesse prático, além de possuir maior *band gap* quando comparado às outras fases (BELTRÁN *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2012). Sob condições ambientais, o rutilo macrocristalino é termodinamicamente mais estável em relação ao anatase macrocristalino e ao bruquita. No entanto, a estabilidade termodinâmica é dependente do tamanho das partículas, e em diâmetros de partículas abaixo de ~14 nm, o anatase é mais estável que o rutilo (ORENDORZ *et al.*, 2007). O anatase exibe simetria tetragonal e é a fase polimórfica geralmente obtida em condições ambientes. O rutilo (fase termodinamicamente mais estável à temperatura e pressão ambiente) também apresenta estrutura tetragonal e pode ser obtido a partir do aquecimento do anatase em temperaturas próximas a 600 °C (CASTAÑEDA *et al.*, 2002; HANAOR; SORRELL, 2011). Com *band gap* em torno de 3,0 eV, o TiO_2 pode

ser excitado de modo a apresentar atividade catalítica quando exposto a radiações com comprimentos de onda inferiores a 414 nm (NAKATA; FUJISHIMA, 2012). Vários estudos apontam que o controle do tamanho dos cristalitos formados e da proporção relativa entre as fases anatase e rutilo é fundamental para se obter materiais com expressivo desempenho catalítico (OHNO *et al.*, 2003; SCANLON *et al.*, 2013). Uma alternativa bastante promissora para aumentar a atividade fotocatalítica do TiO₂ é a sua combinação com nanoestruturas de carbono, como óxido de grafeno. A síntese de nanopartículas de TiO₂ em folhas de óxido de grafeno reduzido (OGR) favorece a sua dispersão, aumentando o contato do poluente com a superfície do catalisador (TiO₂) e facilitando sua degradação (ZHOU *et al.*, 2011). Além disso, tem sido reportado na literatura que compósitos TiO₂-OGR podem ser estimulados via radiação visível, diferentemente do TiO₂ puro que é excitado apenas pela radiação ultravioleta (CHEN *et al.*, 2009; CONG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013).

Esse trabalho tem como foco principal a obtenção de nanomateriais compósitos de TiO₂-OGR para fotodegradação de corantes orgânicos em soluções aquosas. O corante azul de metileno (AM) foi utilizado como contaminante de referência nesse estudo. O AM é bastante utilizado em vários trabalhos disponíveis na literatura por apresentar uma forte adsorção (LIU *et al.*, 2012). Os materiais preparados foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), adsorção de nitrogênio, espectroscopia Raman, dentre outras. Para avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais preparados, foi utilizado um fotoreator equipado com lâmpada ultravioleta (UV). A concentração de azul de metileno nas soluções aquosas obtidas foi avaliada por meio da espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem como objetivo principal a preparação de compósitos de TiO₂-OGR com potencial para promover a fotodegradação de contaminantes orgânicos em soluções aquosas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste estudo podem ser divididos da seguinte forma:

- (1) Desenvolver rotas de síntese via processamento sol-gel e tratamento hidrotermal de nanocompósitos TiO₂-OGR.
- (2) Caracterizar os materiais obtidos quanto às suas propriedades químicas e estruturais.
- (3) Avaliar o desempenho dos materiais preparados quanto à capacidade de fotodegradação do AM utilizando fotoreator equipado com lâmpada ultravioleta.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CORANTES E A INDÚSTRIA TÊXTIL

Segundo Veloso (2012), corantes podem ser definidos como compostos químicos de origem natural ou sintética, destinados a conferir cor. Vários segmentos industriais utilizam esses materiais em suas linhas de produção, tais como a indústria farmacêutica, de bebidas, tintas, alimentos, papel e celulose, cosméticos, têxtil, dentre outras. Eles podem ser classificados considerando aspectos como classe química, aplicação e origem (VELOSO, 2012). A Tabela 3.1 apresenta exemplos de classificação de corantes e pigmentos.

De acordo com Rodrigues (2007), o setor têxtil é um dos principais geradores de efluentes devido ao expressivo consumo de água em suas diferentes operações (RODRIGUES, 2007). Águas residuais advindas dessa indústria tipicamente possuem elevados teores de corantes não-fixados. Esses resíduos são originados em processos como os de tingimento e enxágue (PARSHETTI *et al.*, 2010). Atualmente, órgãos competentes têm agido com maior rigor sobre a indústria têxtil para diminuir o volume de resíduos gerado, pois águas residuais oriundas desse segmento são consideradas as mais poluidoras dentre todos os setores industriais (LAING, 1991; TEHRANI-BAGHA *et al.*, 2010; HOLKAR *et al.*, 2016). Segundo Mattar *et al.*, (2015), uma das principais características desses resíduos é a presença de cor que, quando descartados em rios e mares, interfere na transmissão da luz solar para dentro da corrente de água e prejudica a atividade fotossintética das plantas existentes naquele ecossistema. Além disso, a oxidação biológica desses materiais consome o oxigênio dissolvido na água, dificultando a atividade respiratória de organismos vivos (MATTAR *et al.*, 2015). A Tabela 3.2 descreve os principais grupos de corantes têxteis e suas classificações segundo a fibra têxtil a ser pigmentada e colorida.

Tabela 3.1: Classificação de corantes segundo sua classe química.

Classe	Classificação por aplicação
Aminocetona	À tina, mordentes.
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos.
Azóicos	Básicos, naftóis.
Bases de oxidação	Corantes especiais para tingimento de pelo, pelegos, cabelos.
Estilbeno	Diretos, reativo, branqueadores ópticos.
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes.
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes.
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos.
Quinolina	Ácidos, básicos.
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos.

Adaptado de (VELOSO, 2012).

Tabela 3.2: Relação de corantes têxteis com suas principais utilizações.

Tipo de Corante	Principal destino
Ácidos	Couros, fibras sintéticas (<i>nylon</i> e elastoméricas) e fibras naturais de lã e papel.
Azóicos	Fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster.
Básicos	Papel e fibras sintéticas acrílicas.
Diretos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.
Dispersos	Fibras sintéticas (poliéster, <i>nylon</i>) e fibras artificiais de acetato e viscose.
Reativos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.
Sulfurosos	Fibras naturais de algodão.
Pré-metalizados	Tintas, plásticos, couro e papel.

Adaptado de (VELOSO, 2012).

De acordo com Bertazzoli e Pelegrini (2002), o tratamento de efluentes envolve uma ampla gama de processos que abrangem a biodegradação total ou parcial e várias formas de bioeliminação de contaminantes. Esses processos visam a adsorção ou conversão dos poluentes em produtos com um menor impacto ambiental (BERTAZZOLI; PELEGRINI, (2002). O tratamento de efluentes pode ser realizado por meio de operações físicas, químicas e/ou biológicas, dependendo da natureza do resíduo. Embora sejam descritas na literatura várias metodologias para o tratamento desses resíduos, grande parte delas apresentam baixa eficiência na remoção de poluentes recalcitrantes, como os corantes (BERTAZZOLI; PELEGRINI, 2002; KUNZ *et al.*, 2002). Dentre os métodos de tratamento abordados na literatura, vale citar os processos oxidativos avançados (POA). Tratam-se de poderosas tecnologias que geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos, capazes de mineralizar uma extensa gama de compostos não-biodegradáveis (VASCONCELOS *et al.*, 2016). A Figura 3.1 ilustra um esquema das principais classes de tratamento de efluentes e suas especificações.



Figura 3.1: Classes de tratamento de efluentes industriais. Adaptado de (NASCIMENTO, 2017).

3.2. AZUL DE METILENO (AM)

O AM é um composto aromático que se dissocia em ânions cloreto (Cl^-) e cátions ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$) quando disperso em soluções aquosas. Apresenta elevada solubilidade na água à temperatura ambiente (43.600 mg/L - (BAUGHMAN *et al.*, 1993)), sendo bastante empregado no processo de tingimento de algodão, lã e papel. É um dos corantes mais utilizados como referência em trabalhos de adsorção e fotocatalise, o que permite a comparação dos resultados obtidos nessa pesquisa com aqueles reportados por outros autores como Yogi *et al.*, (2008). A escolha desse corante é devido à sua estabilidade sob condições ambientes e quando irradiado com luz UV (YOGI *et al.*, 2008). De acordo com Lei *et al.*, (2006), a molécula do AM possui dimensões próximas a 1,43 nm \times 0,61 nm \times 0,4 nm. A Figura 3.2 apresenta a estrutura molecular do AM (LEI *et al.*, 2008).

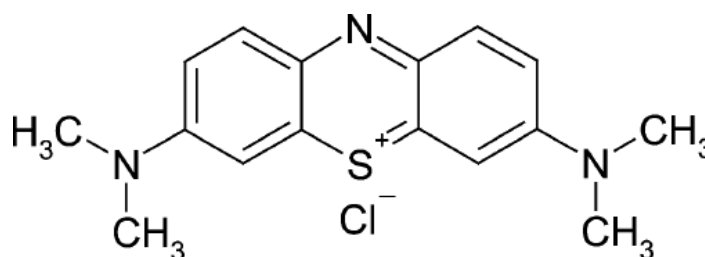


Figura 3.2: Estrutura molecular do azul de metileno

3.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Existe uma série de tecnologias de tratamento disponíveis no mercado. Entretanto, deve-se considerar que as matrizes de interesse são muitas vezes compostas por substâncias com alta toxicidade e que degradar o poluente é muito mais interessante do que simplesmente transferi-lo de fase. Os POA se caracterizam por transformar uma grande fração dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila. Esses radicais possuem potencial de oxidação em torno de 2,80 V, inferior apenas ao do flúor (3,03 V) como destacado na

Tabela 3.3 e podem ser utilizados no tratamento de compostos orgânicos tanto em fase aquosa, quanto em fase líquida ou adsorvidos numa matriz sólida (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Tabela 3.3: Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.

Espécie	Potencial padrão de redução E° (V)
Flúor (F)	+ 3,03
Radical Hidroxila (OH•)	+ 2,80
Oxigênio Atômico	+ 2,42
Ozônio (O ₃)	+ 2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	+ 1,77
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	+ 1,57
Hipoclorito (ClO ⁻)	+ 1,43
Radical Peridroxil (H ₂ OH•)	+ 1,42
Cloro (Cl ₂)	+ 1,36
Oxigênio (O ₂)	+ 1,23
Iodo (I ₂)	+ 0,54

Adaptado de (HUANG *et al.*, 1993; ARAÚJO *et al.*, 2016)

De acordo com Teixeira e Jardim (2004), os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes como ozônio (O₃) ou peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e semicondutores como TiO₂ ou óxido de zinco (ZnO) e radiação UV. Os processos que envolvem catalisadores sólidos são denominados heterogêneos, enquanto os demais são designados homogêneos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). A Tabela 3.4 apresenta exemplos de sistemas utilizados no tratamento de efluentes por POA.

Tabela 3.4: Exemplos utilizados no tratamento de efluentes por POA.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O ₃ /(UV)	O ₃ /H ₂ O ₂	Fenton	
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ /O ₂ /UV	
Feixe de Elétrons	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ ou Fe ³⁺ (Fenton)	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	Elétron-Fenton (Fe ²⁺)
H ₂ O ₂ /O ₃ /UV		Outros semicondutores	
UV/Vis			

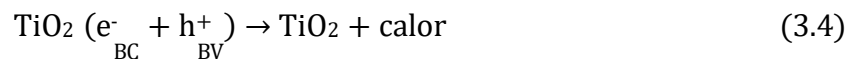
Adaptado de (HUANG *et al.*, 1993)

Em sistemas homogêneos (sem a presença de catalisadores sólidos), a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos distintos. O primeiro deles se refere à fotólise direta via radiação ultravioleta (UV), onde a luz é a única fonte capaz de promover a destruição do poluente. O segundo mecanismo envolve a geração de radicais hidroxila que possuem alto poder oxidante e curto tempo de vida, sendo eles os responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos. Os sistemas heterogêneos se diferem dos homogêneos devido à presença de catalisadores semicondutores (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

3.4. APLICAÇÃO DA TITÂNIA COMO CATALISADOR EM PROCESSOS DE FOTODEGRADAÇÃO

A titânia (TiO₂) possui expressiva atividade fotocatalítica, razão pela qual é bastante utilizada nos POA. O TiO₂ é um semicondutor, possuindo um *band gap* em torno de 3,2 eV. Quando irradiado com comprimentos de onda inferiores a 414 nm, um elétron pode ser promovido da banda de valência (BV) para a de condução (BC), originando assim um par elétron-buraco (éxciton). O éxciton gerado pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Quando presente na superfície, este pode participar de reações de oxidação e redução através da absorção de espécies químicas como H₂O, OH⁻, O₂ e compostos orgânicos. Os buracos fotogerados exibem

expressivos potenciais elétricos, tipicamente entre +2,0 e +3,5 V. Esses potenciais são suficientes para gerar radicais hidroxila (OH^\bullet) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. Esses radicais são capazes de oxidar contaminantes orgânicos. A eficiência da fotocatalise é função da relação entre processos que envolvem a retirada de elétrons a partir da superfície do catalisador e a recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; SCHNEIDER *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2014). Esse mecanismo é descrito nas Equações 3.1 a 3.4.



Onde $h\nu$, e^-_{BC} e h^+_{BV} são a energia de um fóton, elétron da banda de condução e buraco da banda de valência, respectivamente. A Figura 3.3 ilustra a fotoativação de um catalisador semicondutor pela incidência de fótons no material (NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

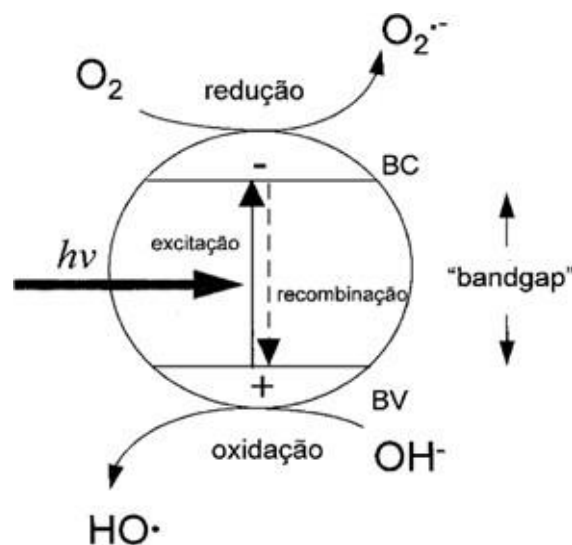


Figura 3.3: Mecanismo de fotoativação de semicondutor
(NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

Dentre as formas polimórficas do TiO_2 , o anatase é a que possui maior atividade catalítica (ALMEIDA, 2011). Na literatura existem trabalhos que relatam o efeito sinérgico entre as fases anatase e rutilo. É reportado que há uma transferência de elétrons e buracos entre essas duas fases, o que prolonga o tempo de vida dos éxcitons produzidos pela radiação UV (SCANLON *et al.*, 2013). Como resultado final, há um aumento da atividade fotocatalítica do material (OHNO *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2015). Os parâmetros de densidade de empacotamento e *band gap* observados para as três principais formas polimórficas do TiO_2 estão resumidos na Tabela 3.5. Existe no mercado um composto denominado Degussa P25 e produzido pela EvonikTM, que apresenta em sua constituição cerca de 75 % p/p de anatase e 25 % p/p de rutilo. Esse material é largamente utilizado como referência em vários estudos por apresentar expressiva atividade fotocatalítica. A titânia apresenta ainda uma terceira forma polimórfica designada bruquita. Entretanto, essa fase é instável em condições ambientes e não possui grande aplicação prática. A Figura 3.4 apresenta a estrutura cristalina dos alótropos da titânia.

Tabela 3.5: Parâmetros de densidade de empacotamento e *band gap* das principais fases cristalinas do TiO_2 .

Fase	Sistema cristalino	Densidade de empacotamento (g.cm⁻³)	Band Gap (E_g)
Anatase	Tetragonal	3.8 – 3.9	3.20
Rutilo	Tetragonal	4.2 – 4.3	3.02
Bruquita	Ortorrômico	4.1 – 4.2	3.78

Adaptado de (ZHANG, R. *et al.*, 2012)

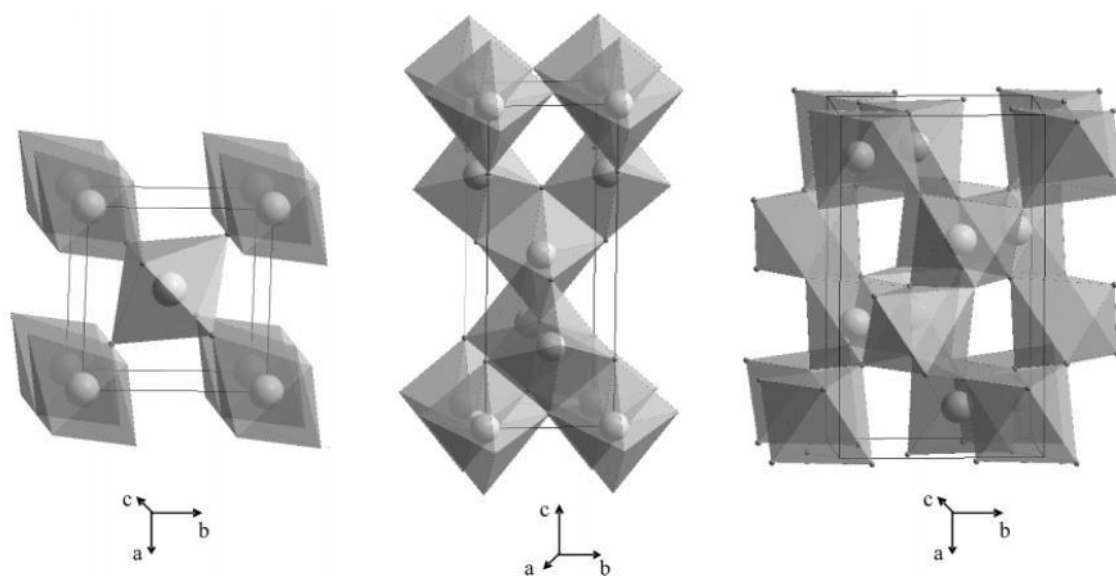


Figura 3.4: Estruturas alotrópicas do TiO_2 .

À esquerda: rutilo (tetragonal), ao centro: anatase (tetragonal), à direita: broquita (ortorrômbico) (BELTRÁN *et al.*, 2006).

O pH afeta a adsorção de modo que a intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (PCZ). O TiO_2 é um modelo ideal de adsorvente para estudos da relação entre a carga superficial e a adsorção. Seu PCZ é em torno de 6,8 (meio da escala de pH), o que o torna possível estudar a adsorção na superfície do TiO_2 carregada positivamente e negativamente sobre uma ampla faixa de pH (KOSMULSKI, 2002).

O PCZ é geralmente confundido com o ponto isoelétrico (PIE). O PIE é representativo das cargas superficiais externas das partículas, enquanto o PCZ varia em função da carga líquida total (externa e interna) da superfície das partículas. Assim, a diferença entre PCZ e PIE pode ser interpretada como uma medida da distribuição de cargas superficiais (MENÉNDEZ *et al.*, 1995). O PIE pode ser determinado por meio de medições de mobilidade eletroforética (das quais o potencial zeta pode ser estimado) em uma faixa de valores de pH e forças iônicas. O potencial zeta é geralmente menor do

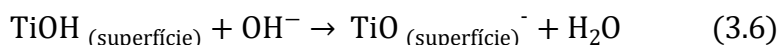
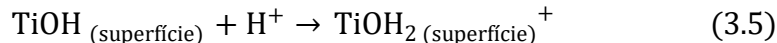
que o potencial de superfície (PIE < PCZ) que reflete a diferença de potencial entre o plano de cisalhamento de uma partícula em movimento e o eletrólito (MENÉNDEZ *et al.*, 1995). Estudos conduzidos por McNamee *et al.*, (2005), demonstraram um valor para o PIE de 5,8 para o TiO₂ (MACNAMEE *et al.*, 2015). Segundo Ajmal *et al.*, (2014), o valor do PCZ para o mesmo material é 6,8. Assim, o PIE é o valor do pH no qual a partícula coloidal permanece estacionária em um campo elétrico (AJMAL *et al.*, 2014). Espera-se que o PIE seja um pouco diferente do PCZ na superfície da partícula, mas esta diferença é frequentemente ignorada na prática para as denominadas superfícies pristinas, isto é, superfícies sem cargas positivas ou negativas especificamente adsorvidas (HANAOR *et al.*, 2012).

Etacheri *et al.*, (2015), relataram que existem desvantagens em utilizar o TiO₂ como fotocatalisador, associadas à baixa estabilidade térmica do anatase. É sabido que essa fase se transforma em rutilo quando aquecida a temperaturas próximas a 600 °C. Entretanto, a temperatura de transformação do anatase em rutilo depende de vários fatores como teor de impurezas, atmosfera da reação, tamanho e morfologia de partícula, grau de aglomeração e método de síntese (ETACHERI *et al.*, 2015). Wang *et al.*, (2016), também reportaram desvantagens em utilizar o TiO₂ como fotocatalisador pois a titânia absorve apenas uma pequena porção do espectro solar, localizada na região do ultravioleta. Para contornar esse inconveniente, formas imobilizadas do TiO₂ têm sido propostas utilizando suportes de diversas naturezas (WANG *et al.*, 2016). Dentre os suportes testados, aqueles à base de carbono como nanotubos e óxido de grafeno, têm mostrado resultados promissores. Além de facilitarem a separação e reuso dos catalisadores, esses materiais favorecem o processo de degradação, especialmente devido à sua elevada capacidade de adsorção e à aproximação de radicais hidroxila e moléculas de poluente (NOSSOL *et al.*, 2016).

3.5. FATORES QUE AFETAM A FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO CORANTE

3.5.1. pH

O pH é um dos parâmetros significativos para a degradação do corante fotocatalítico, uma vez que pode influenciar as taxas de reação do corante. Ele pode influenciar a adsorção de corante na superfície do semicondutor, já que a carga superficial do catalisador depende do pH de uma dada solução (AJMAL *et al.*, 2014). O efeito do pH está relacionado com as propriedades de carga de superfície dos fotocatalisadores e pode ser explicado com base no PCZ. O PCZ para partículas de TiO₂ é de 6,8 e isso significa que em valores de pH inferiores ao PCZ (pH < 6,8), a superfície do TiO₂ fica carregada positivamente. O contrário é observado para pH superiores a 6,8. As Equações 3.5 e 3.6 mostram o comportamento da superfície do adsorvente de acordo com a acidez e basicidade do meio reacional.



Quando o pH é menor do que o valor de PCZ, a superfície adsorvente é carregada positivamente tornando-se atrativa por ânions e repulsiva a cátions. Por outro lado, acima do PCZ, a superfície é carregada negativamente tornando-se atrativa por cátions e repulsiva a ânions. O pH também pode afetar todo o mecanismo de degradação do corante fotocatalítico e, portanto, a taxa de degradação. Por exemplo, buracos (h⁺) gerados em pH mais baixo atuam como espécies principais de oxidação. Entretanto, em faixa de pH mais alta ou neutra, os radicais hidroxila (OH⁻) são amplamente responsáveis pelo processo de oxidação. Por outro lado, esses radicais podem ser gerados em uma solução alcalina. Entretanto, a superfície semicondutora pode não adsorver ânions de corante devido à repulsão eletrostática, diminuindo assim sua degradação (AJMAL *et al.*, 2014). Acredita-se que os radicais hidroxila tenham um papel essencial na fissão do sistema conjugado -N=N- em corantes azóicos em

fotodegradação assistida por TiO_2 . A ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$) é principalmente vulnerável ao ataque eletrofílico pelo radical hidroxila. Estudos demonstraram que a descoloração do corante e a taxa de degradação aumentam com a elevação do pH da solução. Todavia, a um pH mais baixo a concentração de H^+ é elevada e estes íons interagem com a ligação azo, reduzindo as densidades elétricas desse grupo e resultando na diminuição da reatividade dos radicais hidroxila pelo mecanismo eletrolítico (AJMAL *et al.*, 2014).

3.5.2. Efeito do teor de fotocatalisador

Para evitar o uso excessivo do catalisador, é necessário calcular a dose ideal ou o carregamento do catalisador para remoção eficiente do corante. A quantidade de catalisador requerida dependerá da configuração do reator, da intensidade da fonte de radiação e do corante a ser degradado, bem como da morfologia das partículas do catalisador. De acordo com Ajmal *et al.*, (2014), a fração de corante adsorvido na superfície do catalisador geralmente aumenta quando é elevada a carga de catalisador utilizado. Todavia, inicialmente, a taxa de fotodegradação aumenta com um aumento na quantidade de fotocatalisador e depois se mantém constante com o aumento da concentração de catalisador, de acordo com a Figura 3.5 (AJMAL *et al.*, 2014). Essa tendência pode estar relacionada aos fatores:

- Quando todas as moléculas de corante são adsorvidas na superfície do fotocatalisador, a adição de frações adicionais de fotocatalisador não teria mais efeito de melhoria na eficiência de degradação;
- A interação partícula-partícula torna-se significativa à medida que a quantidade de partículas na solução aumenta. Isso pode resultar em uma taxa aumentada de desativação de moléculas ativadas por colisão com partículas de TiO_2 no estado fundamental e, conseqüentemente, em uma diminuição na concentração de corante (AJMAL *et al.*, 2014).

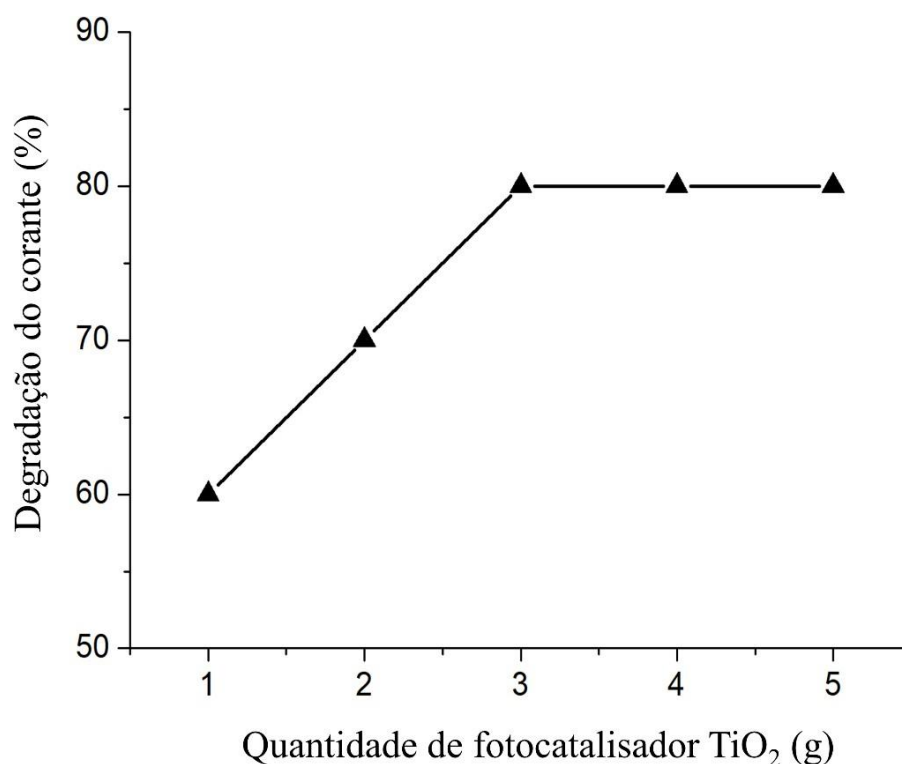


Figura 3.5: Efeito do aumento do teor de catalisador sobre a taxa de degradação de corante Alaranjado 4. Adaptado de (AJMAL *et al.*, 2014).

3.5.3. Efeito da concentração inicial do corante

A concentração inicial do corante pode afetar a taxa de fotodegradação com base em dois aspectos principais:

- Em altas concentrações de corantes, locais mais ativos podem ser cobertos com íons corantes. Isto pode levar à diminuição da produção de radicais OH⁻ na superfície do catalisador (AJMAL *et al.*, 2014).

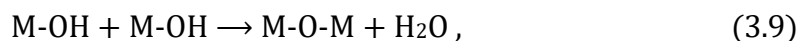
- Zhu *et al.*, (2012), durante estudos da degradação fotocatalítica de corantes comerciais utilizando ZnO, relataram que o comprimento do caminho dos fótons que entram na solução diminui à medida que a concentração inicial de corante aumenta. O efeito inverso ocorreu para a menor concentração de corante, aumentando assim o número de fótons absorvidos pelo catalisador (ZHU *et al.*, 2012).

3.6. PROCESSO SOL-GEL

O interesse pelo processamento sol-gel de materiais inorgânicos teve início em meados do século XIX com os estudos de Ebelman e Graham sobre o gel de sílica (HENCH; WEST, 1990). Esses pesquisadores observaram que a hidrólise do ortossilicato de tetraetila (TEOS / $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) sob condições ácidas produziu um material amorfo à base de sílica (SiO_2). O método sol-gel tem sido utilizado desde as décadas de 1950 e 1960 para sintetizar um grande número de novas composições de óxidos cerâmicos, que não podem ser obtidos a partir de métodos de fabricação tradicionais (HENCH; WEST, 1990). Três abordagens são empregadas na produção de materiais sol-gel: (I) gelificação de uma solução de pós coloidais; (II) hidrólise e policondensação de precursores de alcóxido ou nitrato seguidos de secagem hiper-crítica de géis; (III) hidrólise e policondensação de precursores de alcóxido, seguido de envelhecimento e secagem em atmosfera ambiente (HENCH; WEST, 1990).

Sóis são dispersões de partículas coloidais em um líquido. Os colóides são partículas sólidas com diâmetros entre 1 e 100 nm. Um gel é uma rede rígida interconectada com poros de dimensões submicrométricas e cadeias poliméricas cujo comprimento médio é maior que um micrômetro. O termo “gel” abrange uma diversidade de combinações de substâncias que podem ser classificadas em quatro categorias: (1) estruturas lamelares bem ordenadas; (2) redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas; (3) redes poliméricas formadas por agregação física, predominantemente desordenada; (4) estruturas desordenadas particulares (BRINKER; SCHERER, 1990; HENCH; WEST, 1990) de acordo com a Figura 3.6.

O processamento sol-gel dá origem a materiais com grande homogeneidade química e possibilita derivar estruturas metaestáveis únicas em baixas temperaturas de reação. Esse método envolve a formação de uma rede de metal-oxo-polímero a partir de precursores moleculares como alcóxidos metálicos ou sais metálicos. Por exemplo, os alcóxidos metálicos podem ser hidrolisados e policondensados de acordo com as Equações 3.7 a 3.9.



onde M representa um elemento metálico como Si, Ti, Zr ou Al, e R simboliza um grupo alquila. As taxas relativas de hidrólise e policondensação influenciam fortemente a estrutura e as propriedades dos óxidos metálicos resultantes. Os fatores que afetam o processo sol-gel incluem a reatividade de alcóxidos metálicos, o pH do meio reacional e a natureza do solvente e aditivo. Variando estes parâmetros de processamento, materiais com diferentes microestruturas e química de superfície podem ser obtidos (WANG; YING, 1999; DANKS *et al.*, 2016).

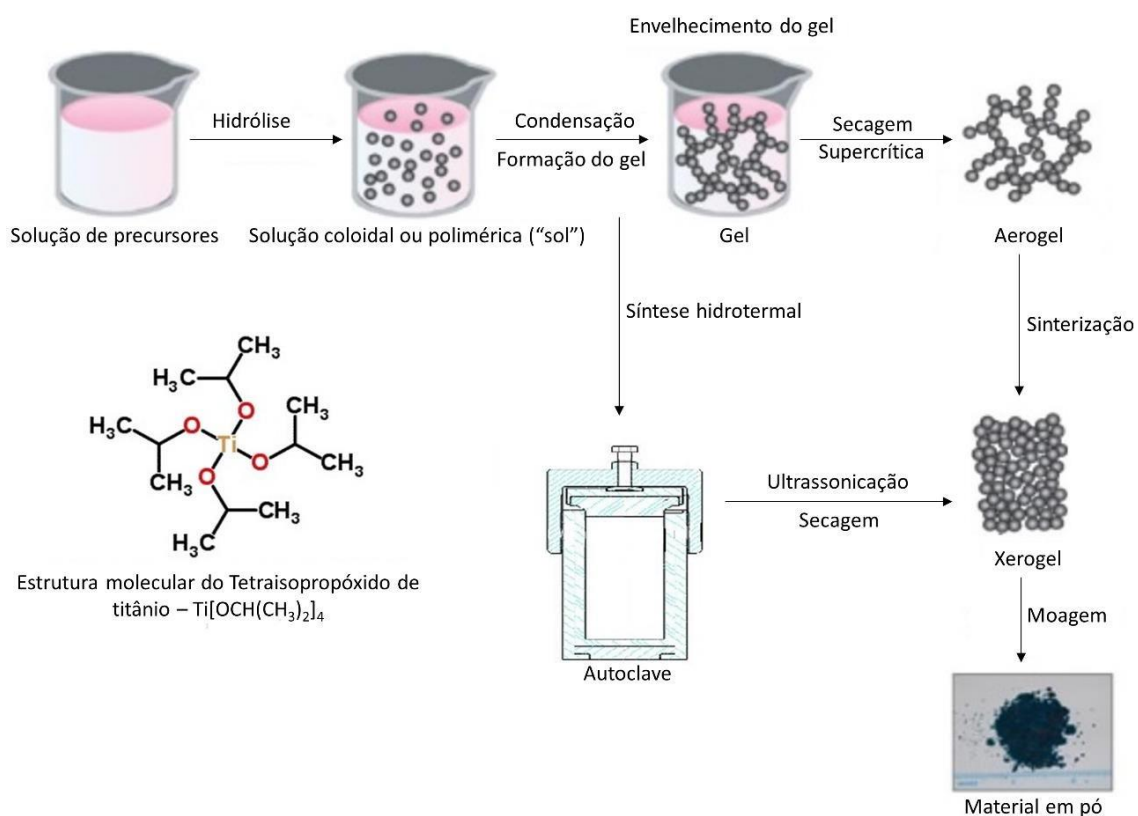


Figura 3.6: Etapas do processamento sol-gel e síntese hidrotermal.

Adaptado de (RATH; SATCHER, 2005).

O envelhecimento de um gel envolve a manutenção do objeto fundido por um período de tempo (horas ou dias), completamente imerso em líquido. Durante o envelhecimento, a policondensação continua juntamente com a solução localizada e a reprecipitação da rede de gel, o que aumenta a distância interpartículas e diminui a porosidade. A resistência mecânica do gel aumenta com o envelhecimento. Um gel envelhecido deve desenvolver força suficiente para resistir a rachaduras durante a secagem (HENCH; WEST, 1990).

Supothina *et al.*, (2007), relataram o efeito do envelhecimento da solução de sol-gel de TiO_2 envelhecida num frasco de vidro fechado a temperatura ambiente durante 10, 20, 30, 40 e 50 dias. Verificou-se que o envelhecimento do “sol” de TiO_2 em temperatura ambiente num sistema fechado tem efeito significativo na transformação da fase anatase-rutilo após o envelhecimento. A total transformação da fase anatase em rutilo foi observada após 40 dias de envelhecimento. Não houve evidência explícita da presença do óxido de titânio amorfo (hidratado). No entanto, o pó preparado apresentava cerca de 7 % p/p de resíduos de alquilo. Como isso, os autores propuseram que a transformação da fase anatase em rutilo foi submetida à dissolução e recristalização da fase anatase menos termodinamicamente estável (SUPHOTINA *et al.*, 2007).

3.7. PROCESSO HIDROTHERMAL

A técnica hidrotermal é uma ferramenta importante para o processamento de materiais nanoestruturados. A síntese hidrotérmica abrange o processo de crescimento de cristais, transformação cristalina e equilíbrio de fases, dando origem a cristais finos e ultrafinos (WANG, Y. *et al.*, 2014). É um processo normalmente conduzido em meios aquosos, utilizando vasos de pressão (autoclave) mantidos em temperaturas e pressões controladas. A temperatura pode ser elevada acima do ponto de ebulição da água, atingindo a pressão de saturação de vapor. A temperatura e a quantidade de solução adicionada à autoclave determinam em parte a pressão interna produzida. É um método amplamente utilizado para a produção de pequenas partículas na indústria cerâmica (CHEN; MAO, 2007; WANG, Y. *et al.*, 2014). A principal diferença entre o método

sol-gel hidrotermal e o método sol-gel tradicional é que a etapa de calcinação observada no último é realizada após a secagem do gel (SHANDILYA *et al.*, 2016). A Tabela 3.6 faz um comparativo entre o processo hidrotermal e outros processos de síntese. A autoclave utilizada nesse trabalho é exibida na Figura 3.7.

Tabela 3.6: Diferenças entre processamento hidrotermal e sol-gel.

Processo Hidrotermal	Outros métodos
<ul style="list-style-type: none"> • O processo utiliza produtos químicos precursores relativamente baratos. • Não há necessidade de calcinação, somente o tratamento hidrotérmico é necessário em temperaturas baixas. • O processo pode ser facilmente escalado para a demanda industrial. • Na cristalização hidrotérmica os tempos de reação são mais curtos com um bom controle da cristalização, tamanho do cristal, pureza e até morfologia dos produtos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Produtos químicos de alta pureza são alcóxidos caros, necessários para o estado sólido sol-gel e outros métodos de processamento. • No método sol-gel convencional, o pó seco é calcinado a alta temperatura por algumas horas. • As técnicas de sol-gel não podem ser facilmente escaladas para a demanda industrial, devido aos pós cerâmicos de baixa qualidade. • Por outro lado, técnicas de sol-gel e co-precipitação têm menos controle da cristalização e até mesmo da morfologia dos produtos.

Adaptado de (SHANDILYA *et al.*, 2016).



Figura 3.7: Vaso de pressão (autoclave) utilizado nesse estudo.

Tipicamente, os precipitados derivados do processo sol-gel são de natureza amorfa, requerendo tratamento térmico adicional para induzir a cristalinidade. O processo de calcinação frequentemente dá origem à aglomeração de partículas e crescimento de grãos, podendo também induzir a transformação de fases. O tratamento hidrotérmico representa uma alternativa à calcinação para promover a cristalização sob temperaturas mais amenas. O processamento hidrotérmico tem sido amplamente aplicado na síntese de zeólitas e na produção de particulados cerâmicos avançados (WANG; YING, 1999).

Nesse estudo, o processamento hidrotermal foi adotado para produzir óxidos nanocristalinos e nanocompósitos à base de grafeno. No tratamento hidrotérmico, o tamanho dos cristalitos, a morfologia das partículas, a fase cristalina e a química da superfície podem ser controladas por meio de variáveis de processamento como composição e pH da solução, temperatura e pressão da reação, tempo de envelhecimento e natureza do solvente. No tratamento hidrotermal a conversão do óxido de grafeno em óxido de grafeno reduzido é absolutamente possível (PERERA *et al.*, 2012).

3.8. GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO

Conhecido como a unidade básica estrutural cujo empilhamento origina a estrutura do grafite, o grafeno isolado corresponde a um material bidimensional com espessura monoatômica, que vinha sendo estudado por grupos de cientistas teóricos há mais de 50 anos. Tido como impossível de ser obtido em sua forma livre, o grafeno foi isolado e caracterizado pela primeira vez em 2004, através de sucessivas etapas de *peeling* de um pedaço de grafite (NOVOSELOV *et al.*, 2004) com o auxílio de uma fita adesiva. Esse trabalho rendeu o prêmio Nobel de física em 2010 a seus autores, A. Geim e K. Novoselov. De acordo com Stankovich *et al.*, (2006), o grafeno foi o primeiro cristal bidimensional estável isolado, e seu longo sistema π conjugado onde os elétrons estão confinados em duas dimensões, lhe confere propriedades excepcionais; os elétrons no grafeno se comportam como partículas relativísticas de massa zero, o que acarreta em um efeito de *Quantum Hall* bastante anômalo, alta mobilidade eletrônica, e condutividade térmica e resistência mecânica similares às dos nanotubos de carbono (STANKOVICH *et al.*, 2006; ZARBINI e OLIVEIRA, 2014).

O grafeno é composto por uma monocamada de carbono bidimensional, onde os átomos se organizam em arranjos hexagonais com hibridizações sp^2 . Assim, sua estrutura pode ser entendida como uma única folha de grafite separada de sua estrutura tridimensional. Apesar do grafeno ser definido pela IUPAC como uma camada gráfitica individual, diversos trabalhos bem aceitos pela comunidade científica englobam poucas camadas de carbono nessa terminologia (CASTRO *et al.*, 2017). Sua condutividade térmica e rigidez mecânica podem rivalizar com os notáveis valores em plano para grafite ($\sim 3000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ e 1060 GPa, respectivamente). Sua resistência mecânica deve ser comparável à dos nanotubos de carbono para graus equivalentes de funcionalização, e estudos recentes mostraram que as folhas individuais de grafeno têm notável capacidade de transporte eletrônico (STANKOVICH *et al.*, 2006).

O óxido de grafite tem uma estrutura semelhante em camadas ao grafite, mas o plano dos átomos de carbono no óxido de grafite é fortemente decorado por grupos contendo

oxigênio, que não apenas expandem a distância entre camadas como também tornam as camadas atômicas espessas hidrofílicas. Como resultado, essas camadas oxidadas podem ser esfoliadas em água sob ultrassonicação moderada. Se as folhas esfoliadas contiverem apenas uma ou poucas camadas de átomos de carbono como grafeno, essas folhas são denominadas óxido de grafeno (OG). Entretanto, o OG é eletricamente isolante, podendo ser parcialmente reduzido a folhas semelhantes ao grafeno, removendo grupos contendo oxigênio com a recuperação de uma estrutura conjugada. Assim, as folhas de óxido de grafeno reduzidas (OGR) conduzem eletricidade devido à restauração das redes das ligações sp^2 . O OGR é geralmente considerado como um tipo de grafeno derivado quimicamente. Outros nomes também são dados ao OGR como grafeno funcionalizado, grafeno quimicamente modificado, grafeno quimicamente convertido ou grafeno reduzido (DIKIN *et al.*, 2007; ZHU *et al.*, 2010; PEI; CHENG, 2012; MOLINA *et al.*, 2013).

3.9. COMPÓSITO TiO_2 -OGR

Uma alternativa bastante promissora para aumentar a atividade fotocatalítica de materiais baseados em TiO_2 é a utilização de nanoestruturas de carbono, tais como nanotubos e óxido de grafeno reduzido. Esses materiais carbonosos possuem elevada capacidade de adsorção (FU; WANG, 2011), o que facilita o contato do poluente com a superfície do TiO_2 (ETACHERI *et al.*, 2015). Tem sido também reportado na literatura que compósitos desse tipo podem ser estimulados por radiação visível, diferentemente da titânia que é excitada apenas pela radiação ultravioleta (CHEN *et al.*, 2009; CONG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013). Trata-se de importante vantagem, visto que apenas 5 % do espectro solar se encontra na região do ultravioleta. A expressiva condutividade elétrica do óxido de grafeno reduzido é também responsável pelo prolongamento do tempo de vida dos pares elétron-buraco fotogerados, culminando em um material com significativa atividade fotocatalítica (NOSSOL *et al.*, 2016).

Atualmente existem dois modelos utilizados para descrever a atividade fotocatalítica de compósitos TiO_2 -OGR. O primeiro deles, proposto por Hoffmann *et al.*, (1995), afirma que ao incidirem sobre a superfície da titânia, fótons com energia igual ou superior

àquela do *band gap* da titânia provocam a transferência de elétrons da sua banda de valência para a de condução. Os elétrons fotogerados são então transferidos para o carbono, enquanto os buracos produzidos permanecem na superfície do TiO₂ participando das reações de oxidação e redução. Nesse caso, o carbono pode atuar como “armadilha” para os elétrons fotogerados, o que reduz a velocidade de recombinação dos pares elétron-buraco (HOFFMANN *et al.*, 1995). O segundo mecanismo foi proposto por Wang *et al.*, (2005). De acordo com esse modelo, o par elétron-buraco é gerado no material carbonoso. O elétron fotogerado é então transferido para a banda de condução do TiO₂, permitindo a formação de radicais superóxidos via adsorção de oxigênio molecular. Uma vez que isso tenha ocorrido, o material à base de carbono remove um elétron da banda de valência do TiO₂, dando origem a um buraco. A titânia, agora carregada positivamente, pode então reagir com a água adsorvida para formar radicais hidroxila (OH•) (WANG *et al.*, 2005). A Figura 3.8 possui uma imagem esquemática do processo de fotodegradação do AM por compósito TiO₂-OGR e seu mecanismo é mostrado pelas Equações 3.10 a 3.15.



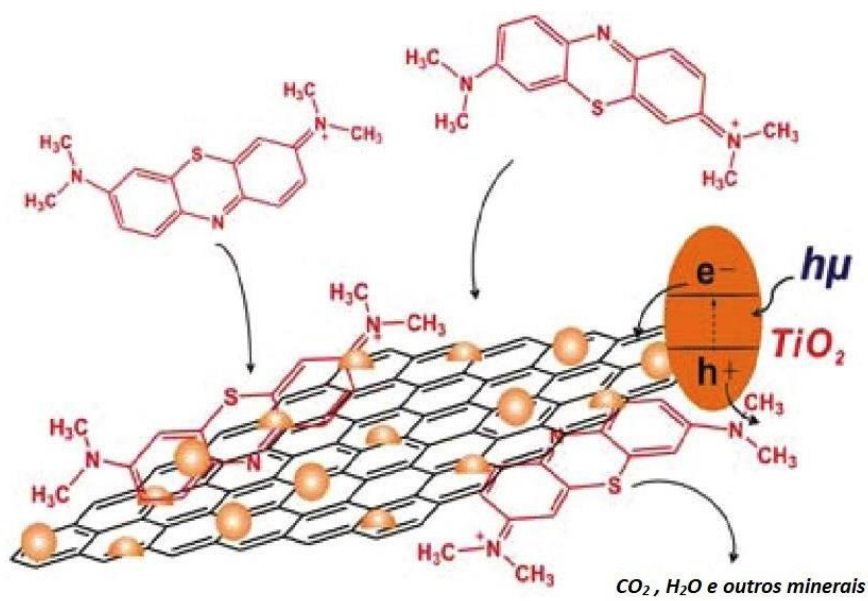


Figure 3.8: Processo de fotodegradação do AM por composto TiO_2 -OGR (ZHANG *et al.*, 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂

As nanopartículas de TiO₂ e os compósitos TiO₂-OGR foram obtidos utilizando processamento sol-gel e tratamento hidrotermal. Inicialmente foi preparada solução a partir da mistura de etanol absoluto (EtOH/Aldrich) ou isopropanol absoluto (IPA/Aldrich/98 %) (246,5 mL) e ácido clorídrico (Synth/37 % – 2,3 mL). Em outro recipiente foi misturado o precursor de titânio (tetrakisopropóxido de titânio/TIPT – Aldrich/98 % – 59,5 mL), EtOH (190,5 mL) e água deionizada MilliQ® (1,2 mL). Após homogeneização das duas soluções, estas foram misturadas e armazenadas à temperatura ambiente por 72 horas formando uma “solução mãe”. A concentração de TIPT na “solução mãe” era próxima a 0,4 mol/L. Após esse período, cerca de 109 mL dessa solução foram misturados com 71 mL de água deionizada, sendo em seguida vertidos em autoclave de aço inoxidável revestida com teflon. O sistema foi mantido sem agitação a 180 °C por um período de até 6 h. O obtido foi então retirado da autoclave, agitado à temperatura ambiente por 10 min, ultrassonicado por 1 h e seco a 80 °C. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam, respectivamente, uma imagem do material obtido e um esquema do procedimento experimental adotado.

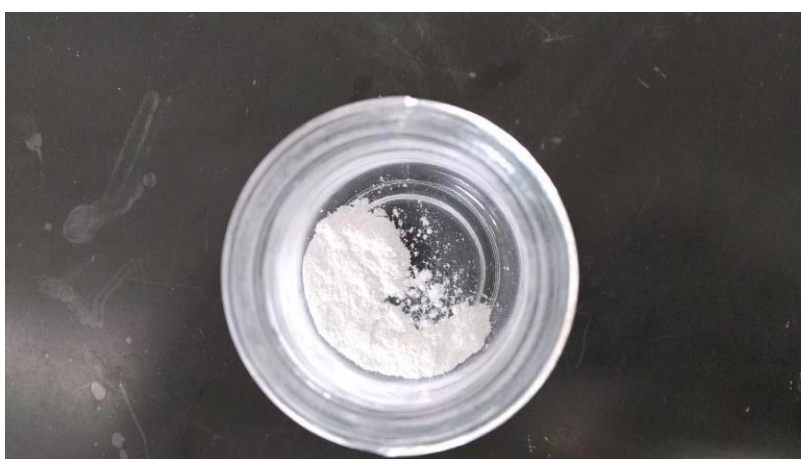


Figura 4.1: TiO₂ obtido por síntese hidrotermal.

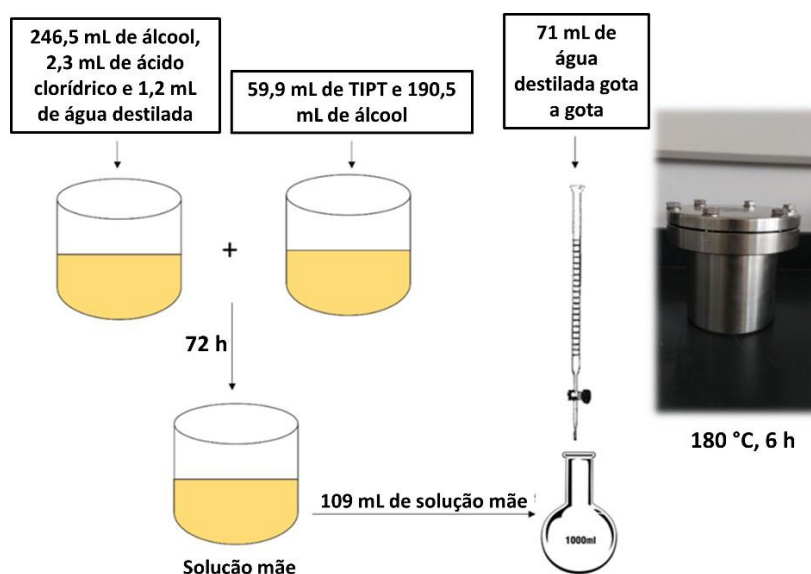


Figura 4.2: Esquema da metodologia utilizada na produção de nanopartículas de TiO_2 .

4.2. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG)

A síntese de OG foi baseada no procedimento descrito na patente BR 102016005632-2 A2 (CASTRO *et al.*, 2017). Uma solução de 360 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 / Synth / 98 %) e 15 g de permanganato de potássio (KMNO_4 / Neon / 99 %) foram inicialmente preparados sob agitação em banho de gelo, 7,5 g de grafite em pó (CBG Mining) foi então adicionado à solução. O material preparado foi mantido sob agitação em um sistema de microondas (Milestone Star D) em 250 W e 70 °C por 10 min. Em seguida, a suspensão foi dispersa em água deionizada, seguido por adição de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio (35 % v/v) para remover impurezas como manganês. A suspensão foi filtrada e o restante sólido (óxido de grafite – OGr) foi continuamente lavado por filtração com água deionizada até atingir pH 7. OG foi, posteriormente, obtido por esfoliação ultrassônica do OGr em água por 30 min. A suspensão foi centrifugada a 4000 rpm por 20 min e GO foi coletado como sobrenadante. Vale mencionar que essa suspensão foi preparada e fornecida pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano)/UFMG.

4.3. SÍNTESE DOS COMPÓSITOS TiO₂-OGR

Para o preparo dos compósitos TiO₂-OGR, foram misturados primeiramente 180 mL da “solução mãe” diluída em água e vertidos na autoclave e 6,3 mL (para obter compósitos TiO₂-OGR 1 % p/p) de solução aquosa de óxido de grafeno (OG – 5,2 g/L). O volume de solução de óxido de grafeno utilizado pode conter variações de acordo com a proporção mássica de TiO₂-OGR desejada, podendo ser 0,5 %, 1,0 %, 2,5 %, 5 %, 10 %, 15 % e 20 % p/p. O sistema foi então agitado à temperatura ambiente até sua completa homogeneização, vertido novamente na autoclave e tratado como descrito na Figura 4.3. Esse processo promove simultaneamente a redução do OG e o ancoramento das nanopartículas de TiO₂ (ZHANG *et al.*, 2009).

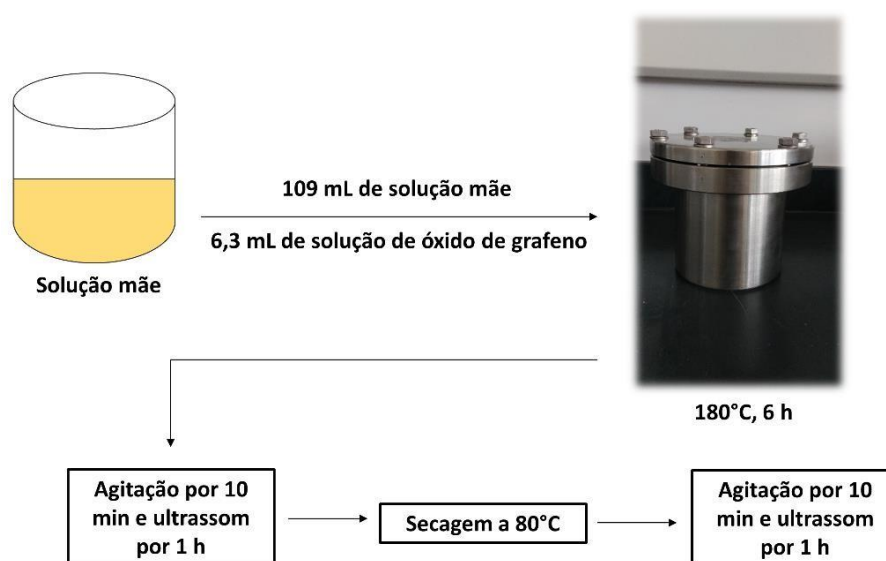


Figura 4.3: Esquema da produção dos nanocompósitos de TiO₂-OGR.

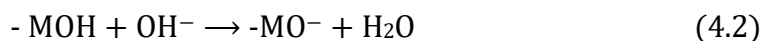
4.4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS MATERIAIS OBTIDOS

4.4.1. Análise de Potencial Zeta (ξ)

Os óxidos metálicos insolúveis como titânia, zircônia, alumina e sílica têm uma ampla variedade de usos em cerâmica, catálise, agricultura e muitas outras áreas da indústria e tecnologia. Uma das propriedades mais significativas de um óxido insolúvel é o PIE. No PIE do sólido, seu potencial Zeta é zero. Esse valor é obtido ajustando o pH da solução para o valor apropriado. A superfície do óxido responde tornando-se mais positiva à medida que o pH é reduzido, passando pela seguinte reação, descrita na Equação 4.1.



Se o pH é aumentado, a superfície do óxido torna-se mais negativa, como descrito na Equação 4.2.



A superfície, portanto, tende a ser mais negativa quanto maior o pH e mais positivo quanto menor o pH. Em algum pH intermediário, o potencial Zeta será zero, sendo esse valor de pH o PIE do material. Os íons H^+ e OH^- são os íons determinadores de potenciais para óxidos e minerais de argila. Os experimentos foram conduzidos em um equipamento *Zeta-Meter* utilizando soluções aquosas de NaOH e HCl de concentrações de 1 % v/v para ajuste do pH da solução.

4.4.2. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é uma técnica de caracterização de materiais que consiste na utilização de fenômenos de difração em materiais cristalinos, fornece a estrutura de um material cristalino e seus planos cristalinos correspondentes, análise qualitativa, quantitativa e tamanho de partícula (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Essa técnica foi utilizada para determinação das fases cristalinas presentes nos materiais

preparados nesse estudo. Utilizando o método de Rietveld, foi possível estimar a fração em peso das fases observadas nessas amostras. Os tamanhos dos cristalitos foram estimados por meio da Equação de Scherrer (WILLIAMSON; HALL, 1953) (Equação 4.3).

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} , \quad (4.3)$$

onde D representa o diâmetro do cristalito (nm), K uma constante que possui valor em torno de 0,9 para partículas esféricas, λ o comprimento de onda utilizado nos ensaios (nm), β a largura à meia altura do pico de difração considerado ($^{\circ}$) e θ seu ângulo de Bragg ($^{\circ}$). Os ensaios foram conduzidos em equipamento *Philips-PANalytical PW 1710* presente no Laboratório de Difração de Raios X do DEMET-UFMG. Com a utilização de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e um passo de $0,06^{\circ} \cdot \text{s}^{-1}$. Tanto o refinamento pelo método de Rietveld quanto o cálculo do tamanho de cristalito pela Equação de Scherrer foram realizados através do software *X'Pert High Score™*. Essa ferramenta utiliza as bases de dados do *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* para realizar suas análises.

4.4.3. Espectroscopia Raman

Os ensaios foram realizados em equipamento *Jobin Yvon Horiba HR 800* disponível no Laboratório de Espectroscopia Raman do DEMET-UFMG. Esse equipamento conta com uma fonte de laser de He-Ne, com emissão em 633 nm e área iluminada entre 1 e $2 \mu\text{m}^2$. A partir desses ensaios foi possível avaliar a formação dos compósitos TiO_2 -OGR, bem como observar sua homogeneidade e grau de cristalinidade.

4.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica MEV é uma técnica de caracterização que, em um microscópio óptico convencional, utiliza um feixe de elétrons de fótons. Os microscópios eletrônicos de varredura mais modernos são capazes de promoverem aumentos de 300.000 vezes ou

mais, para a grande maioria dos materiais sólidos, podem fornecer informações sobre a composição, textura, características da superfície de uma amostra sólida e topografia em uma imagem tridimensional. As amostras devem ser condutoras em seu estado natural ou para as que não possuem essa característica, ou seja, amostras não condutoras, há a possibilidade de torná-las condutoras por meio de alguns processos de deposição de material condutor. Os materiais mais utilizados para este fim são o ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd), platina (Pt) ou carbono (C) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Foi utilizado equipamento da marca *Quanta 200* FEI, equipado com canhão de emissão de campo (*field emission gun – FEG*). Ensaios de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) também foram realizados utilizando esse microscópio. Os materiais particulados foram depositados diretamente sobre os substratos e examinados sem necessidade de deposição de camada condutora, sob tensão de aceleração de 5,0 kV, *spot size* 4,5 nm e distância de trabalho de 10,2 mm.

4.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os testes foram conduzidos em microscópio eletrônico *FEI Tecnai G2-20 SuperTwin*, utilizando tensão de aceleração de 200 kV. Os materiais analisados foram previamente dispersos em acetona e mantido em ultrassom por pelo menos 5 min. Em seguida as soluções obtidas foram gotejadas sobre substratos de cobre recobertos com fina película de carbono (*Holey carbon films*). Após a evaporação da acetona à temperatura ambiente, os substratos foram utilizados nos ensaios de MET. Ensaios complementares como difração de elétrons e EDS também foram realizados.

4.4.6. Microscopia de Força Atômica (MFA)

As análises por MFA foram conduzidas no Microscópio de Força Atômica modelo MFP3D fabricado pela *Asylum Research* e equipado com uma sonda *Olympus AC160TS-R3*. Foi utilizada ponta (*cantilever*) de silício com frequência de ressonância e constante de mola de aproximadamente 300 kHz e 26 N.m⁻¹, respectivamente. Os

ensaios foram realizados no modo dinâmico (*tapping*), utilizando suspensão de OG depositada sobre substrato de mica.

4.4.7. Adsorção e dessorção de N₂

Por meio da análise de adsorção de gases é possível determinar a distribuição de tamanho de poros e a área superficial dos materiais analisados. Os ensaios foram conduzidos em equipamento *Quantachrome Nova 1200e*. As amostras analisadas foram previamente aquecidas sob vácuo a 150 °C por até 12 h para remoção de toda a umidade presente nesses materiais. A área superficial específica foi estimada pelo método BET (Brunauer–Emmett–Teller), enquanto que a distribuição de tamanho de poros foi inferida pelo modelo BJH (Barrett–Joyner–Halenda). Os ensaios foram realizados dentro de um erro experimental de 5 %.

4.4.8. Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-visível

A aquisição dos dados espectrais das amostras particuladas foi realizada em espectrômetro UV-Visível *2600 Plus* da marca *Shimadzu*. Os dados foram coletados entre 200 e 800 nm, utilizando uma esfera integradora. O padrão utilizado foi o sulfato de bário (BaSO₄). O *band gap* (E_g) dos materiais obtidos foi estimado admitindo-se uma transição eletrônica direta e plotando-se $[F(R)hv]^{1/2}$ em função da energia do fóton incidente (hv , onde h é a constante de Planck). $F(R)$ é proporcional ao coeficiente de extinção e pode ser obtido a partir da Equação 4.4

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (4.4)$$

onde R é a refletância mensurada nos ensaios. Dessa maneira, E_g pode ser obtido extrapolando-se a linha tangente ao ponto de inflexão da curva $[F(R)hv]^{1/2}$ vs. hv (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012).

4.5. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS MATERIAIS OBTIDOS

4.5.1. Fotodegradação

Para avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais preparados, inicialmente foram obtidas soluções-padrão de AM e água destilada. Variando-se a concentração desse composto nas soluções, foi obtida uma correlação entre o seu teor e a absorbância detectada em 664 nm utilizando espectrômetro UV-Visível (*Gold Spectrum 53* – Laboratório de Biocombustíveis do DEMEC-UFMG). A seguir, os materiais preparados foram adicionados a uma solução cuja concentração de AM era conhecida (10 mg.L^{-1}). O teor de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-OGR}$ adicionado foi mantido constante em 100 mg.L^{-1} . O pH inicial dessa solução era de 4,2. O sistema foi então mantido sob agitação em 900 rpm em temperatura ambiente, sendo coletadas alíquotas da solução em diferentes tempos (0, 30, 60, 70, 80, 90, 110, 130, 160, 190, 220, 260, 300 e 360 minutos) e analisadas no espectrômetro UV-Visível. Por fim, foi obtida uma curva da concentração de azul de metileno em função do tempo que foi utilizada na determinação da capacidade dos materiais examinados em adsorver ou fotodegradar esse composto.

A titânia necessita ser excitada via exposição à radiação ultravioleta para realizar a fotodegradação de compostos orgânicos. Nesse contexto, foi utilizado um foto-reator similar àquele exibido na Figura 4.4. Esse sistema possui uma lâmpada ultravioleta cuja emissão de radiação predominante é em torno de 354 nm, compreendida na região do UV próximo. Essa lâmpada é posicionada no interior de um tubo de quartzo que possui alta transmissão no ultravioleta, de modo que ela não entra em contato direto com a solução. Para evitar que a temperatura da solução fosse superior a ambiente, uma corrente de água fria trocava calor com a solução. A Figura 4.5 apresenta uma imagem do sistema utilizado nesse estudo.

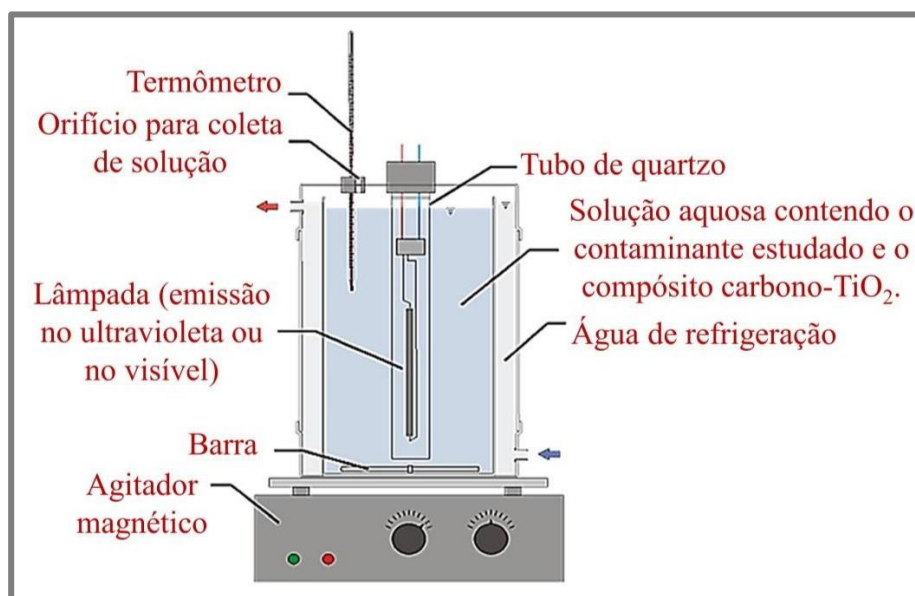


Figura 4.4: Sistema para avaliação da fotodegradação do AM (STARLING *et al.*, 2017).



Figura 4.5: Fotoreator utilizado nos ensaios fotocatalíticos.

Para avaliação da decomposição do AM após os ensaios fotocatalíticos, foi utilizada a técnica de Análise de Carbono Orgânico Total (COT).

4.5.2. Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

A técnica de análise de carbono orgânico total (COT) combina reações de acidificação e oxidação química do carbono para análise de carbono inorgânico (CI) e carbono total (CT). Ela foi empregada para identificação da quantidade de carbono que foi degradada durante os ensaios fotocatalíticos. Para isso, foram colhidas alíquotas da solução de AM durante esses ensaios, sendo então determinado o percentual de degradação dessa molécula. A quantidade de COT foi avaliada pela diferença entre CT e CI de acordo com a Equação 4.4.

$$CT - CI = COT . \quad (4.4)$$

As análises de COT foram realizadas em equipamento *Shimadzu TOC-V CSN* com pressão de ar sintético no sistema de 150 kPa, fluxo de 130 L.min⁻¹ e desumidificados a 1,0 %. O valor de COT foi inferido a partir dos teores estimados de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ E TiO₂-OGR

Como descrito no item 4.1, os materiais obtidos nesse trabalho foram sintetizados utilizando dois solventes distintos: EtOH e IPA. As amostras preparadas foram caracterizadas pelas técnicas descritas no item 4.4, cujos resultados serão abordados nesse capítulo.

5.1.1. Análise de Potencial Zeta (ξ)

O ponto isoelétrico (PIE) pode ser determinado medindo-se o valor de pH no qual o potencial Zeta é zero. Segundo Cheng *et al.*, (2017), em um pH inferior ao PIE, um adsorvente possui carga superficial positiva e pode atuar como um trocador aniônico (CHENG *et al.*, 2017). Em contrapartida, em um pH superior ao PIE, a carga superficial de um adsorvente é negativa, o que é benéfico para a adsorção do AM por se tratar de um corante catiônico. As Figuras 5.1 e 5.2 mostram a dependência entre o pH e o potencial Zeta. Os valores de PIE obtidos para nanopartículas de TiO₂ preparadas utilizando IPA e EtOH foram 5,5 e 8,7, respectivamente. A adição de OGR em teor de 15 % p/p nesses materiais alterou consideravelmente seus valores de PIE, sendo obtidos valores de 3,2 e 3,8 para amostras preparadas com IPA e EtOH, respectivamente. Isso indica que a presença das folhas de OGR aumentou a concentração de cargas negativas sobre as superfícies dos materiais obtidos, sendo necessários menores valores de pH para atingir o equilíbrio entre as cargas positivas e negativas. Como o pH inicial das soluções de AM utilizadas nesse estudo era 4,2, os valores de PIE obtidos para compósitos preparados com IPA ou EtOH indicam que a adsorção do corante será mais efetiva para compósitos derivados do IPA, pois o AM é um contaminante catiônico. Dessa forma, sua adsorção é mais pronunciada quanto maior a concentração de cargas negativas presentes sobre o material adsorvente. Comportamentos similares foram descritos por Szabó *et al.*, (2013), e Liu *et al.*, (2018). De fato, como será demonstrado adiante, a adsorção do AM foi mais efetiva em compósitos obtidos com IPA.

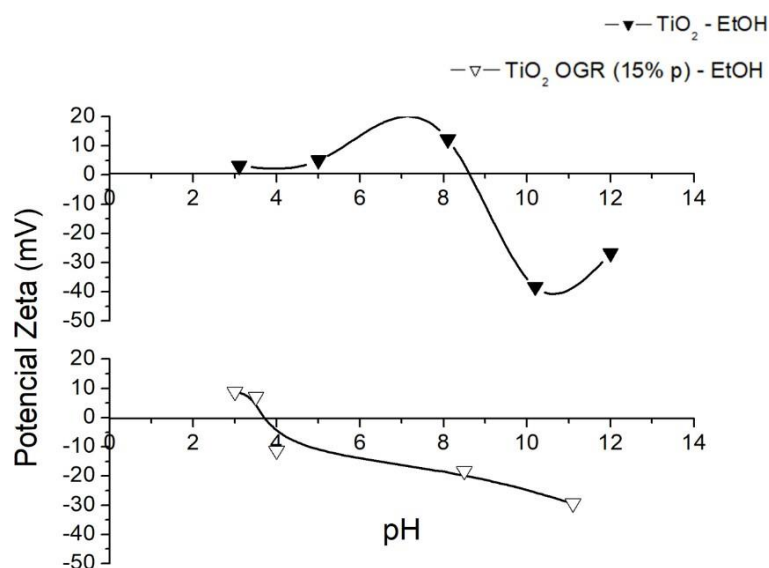


Figura 5.1: Relação entre pH e potencial zeta para materiais obtidos utilizando EtOH.

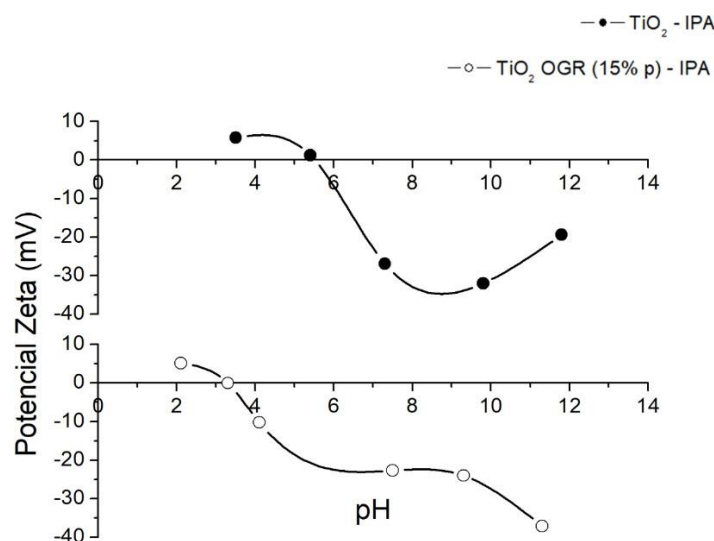


Figura 5.2: Relação entre pH e potencial zeta para materiais obtidos utilizando IPA.

5.1.2. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas do OG e OGR são mostrados na Figura 5.3. Os picos de difração em 24° e 43° (2θ) foram atribuídos ao OGR de acordo com Stobinski *et al.*, (2014), revelando que o OG foi reduzido parcialmente durante a síntese hidrotermal conduzida em estufa a 180°C (STOBINSKI *et al.*, 2014; MEI *et al.*, 2015; SALEEM *et al.*, 2018). Como o OG é um material isolante, a etapa de redução é fundamental para a preparação

de compósitos OGR com potencial aplicação em processos fotocatalíticos (GHORBANI *et al.*, 2015; POSA *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2017; PAIVA *et al.*, 2018). Como discutido anteriormente, durante a irradiação com luz UV elétrons e buracos produzidos no TiO₂ são transferidos ao OGR, aumentando o tempo de vida do éxciton gerado e melhorando a fotoatividade do material produzido (ZHANG *et al.*, 2009).

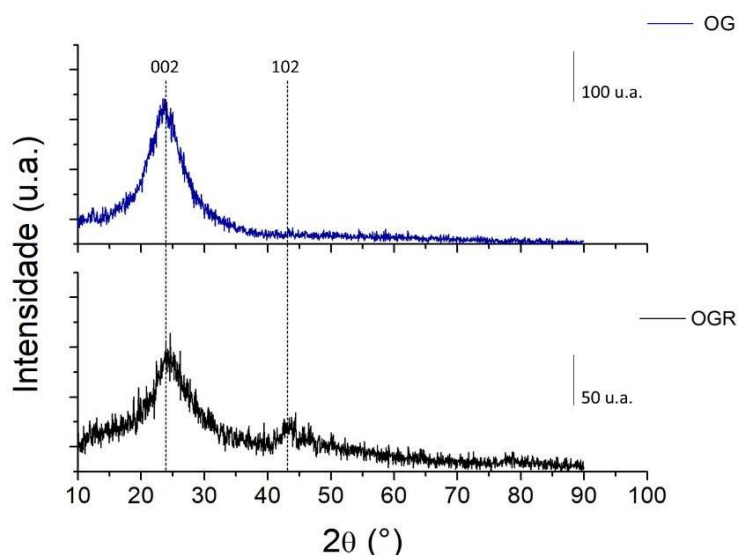


Figura 5.3: Difratograma do OG e OGR.

As Figuras 5.4 e 5.5 apresentam os difratogramas obtidos para as nanopartículas de TiO₂ e TiO₂-OGR sintetizadas utilizando EtOH e IPA. O pico de difração em torno de 25° foi utilizado como referência nesses cálculos. Os picos de difração destacados nas Figuras 5.4 e 5.5 são atribuídos a fase anatase e comparados com a ficha cristalográfica JCPDS 21-1272. Em ambos os casos, o anatase foi a fase cristalina observada. Como esses materiais foram preparados a 180 °C, era de se esperar que o anatase fosse a fase cristalina formada. Segundo Castañeda *et al.*, (2002), e Hanaor e Sorrell, (2011), maiores temperaturas de síntese seriam necessárias para que houvesse a formação de rutilo (CASTAÑEDA *et al.*, 2002; HANAOR; SORRELL, 2011). Todavia, o emprego de EtOH ou IPA durante a etapa de síntese apresentou grande efeito sobre o tamanho das nanopartículas obtidas. A Tabela 5.1 exibe os tamanhos de cristalitos obtidos a partir dos difratogramas apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5 e da Equação de Scherrer (Equação 4.1). Nota-se claramente que os materiais preparados utilizando EtOH como solvente apresentaram maiores tamanhos de cristalito comparados aqueles obtidos com

IPA. Resultados similares foram também relatados por Mahyar e Amani-Ghadim (2011).

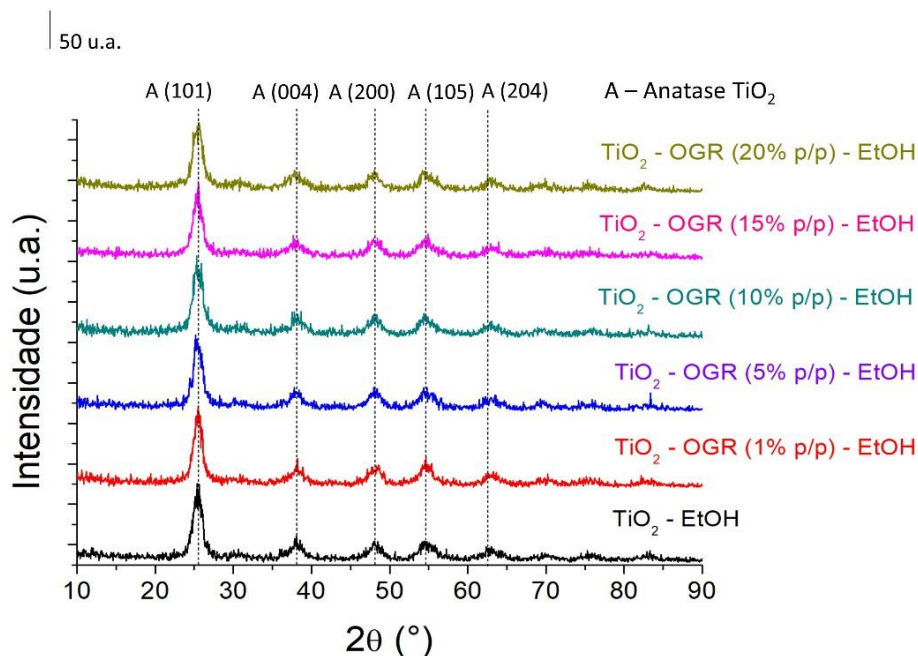


Figura 5.4: Difratoograma das nanopartículas de TiO_2 e do composto TiO_2 -OGR preparadas utilizando EtOH como solvente.

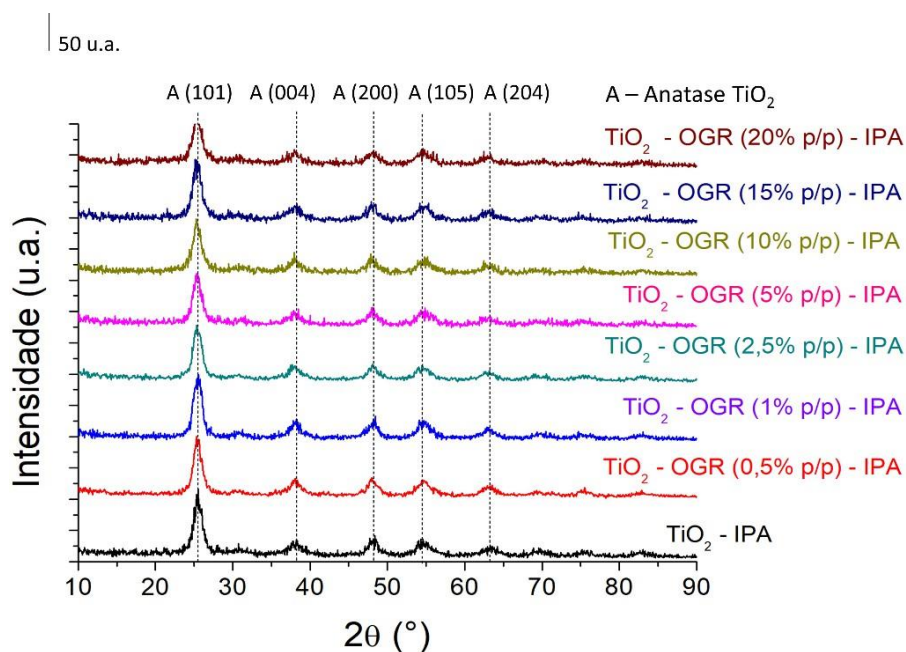


Figura 5.5: Difratoograma das nanopartículas de TiO_2 e do composto TiO_2 -OGR preparadas utilizando IPA como solvente.

Tabela 5.1: Tamanho de cristalito estimado para nanopartículas de TiO₂ e TiO₂-OGR preparadas utilizando EtOH ou IPA como solvente.

Solvente	Teor de OGR (% p/p)	Tamanho de cristalito (nm)
IPA	0	5,5
	0,5	5,6
	1	5,4
	2,5	5,3
	5	4,9
	10	5,4
	15	4,5
	20	4,8
EtOH	0	7,6
	1	7,2
	5	7,3
	10	6,7
	15	7,2
	20	6,9

5.1.3. Espectroscopia Raman

A Figura 5.6 apresenta os espectros Raman dos materiais sintetizados. Os picos observados em 143, 400, 515 e 649 cm⁻¹ são atribuídos, respectivamente, aos modos de vibração E_g, B_{1g}, B_{1g} + A_{1g} e E_g do anatase. Os picos E_g são atribuídos às vibrações de estiramento simétrico das ligações O – Ti – O e os picos B_{1g} e A_{1g} são atribuídos às vibrações de reflexão simétricas e assimétricas do O – Ti – O (SONG *et al.*, 2012; PRABHU *et al.*, 2017). As bandas largas observadas próximas a 1330 e 1590 cm⁻¹ para o OG estão associadas às bandas D e G do grafeno. A banda D é atribuída a defeitos sp³ de borda ou em plano, enquanto que a banda G é associada a vibrações no plano ordenado de átomos de carbono com ligação sp² (ZHANG *et al.*, 2012). Dois sinais característicos adicionais relacionados às bandas 2D e S3 do grafeno foram observados em aproximadamente 2645 e 2920 cm⁻¹, respectivamente. Segundo Jiang *et al.*, (2011),

a forma e a posição da banda 2D estão relacionadas à formação e ao número da camada de folhas de grafeno. A banda S3 se refere a desordens de arranjos estruturais associadas à combinação dos picos D e G (JIANG *et al.*, 2011).

Nota-se que o compósito exibiu bandas associadas tanto ao TiO_2 quanto ao OGR. A razão média entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os compósitos aqui preparados foi de $1,32 \pm 0,03$. Liang *et al.*, (2014), relataram que esta razão de intensidade está fortemente relacionada com a presença de defeitos estruturais no carbono. Segundo os autores, a observação de uma razão de intensidade acima de 1,0 pode indicar a ocorrência de uma fragmentação nos domínios sp^2 durante o tratamento hidrotérmico (LIANG *et al.*, 2014). Todos os compósitos apresentaram espectros Raman similares e à medida que a concentração de OGR aumentou a intensidade das bandas D e G também cresceu. Resultados similares foram também relatados por Štengl *et al.*, (2013).

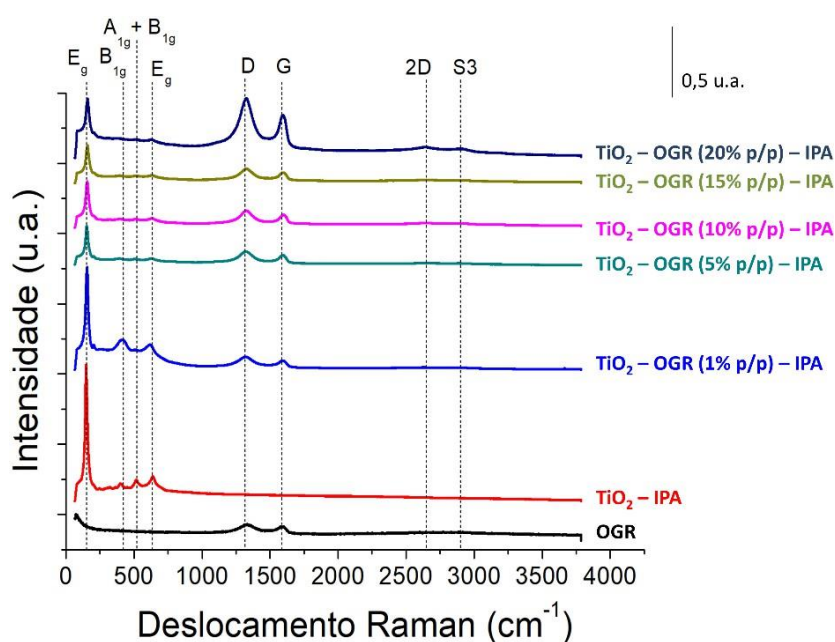


Figura 5.6: Espectros Raman obtidos para materiais preparados nesse estudo com IPA como solvente.

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 5.7 mostra micrografias de MEV obtidas para nanopartículas de TiO_2 e TiO_2 -OGR preparadas utilizando IPA como solvente. Observa-se que as partículas de TiO_2 exibem morfologia irregular e uma variação de tamanhos. Vale salientar que um dos principais problemas associados à síntese de nanopartículas é sua agregação durante a etapa de secagem. Como a superfície é uma região de alta energia, é de se esperar que ela seja minimizada mediante aglomeração das nanopartículas. Assim, acredita-se que as partículas maiores observadas nessas micrografias são resultado da aglomeração de nanopartículas de TiO_2 . Suave *et al.* (2017), obtiveram resultados similares.

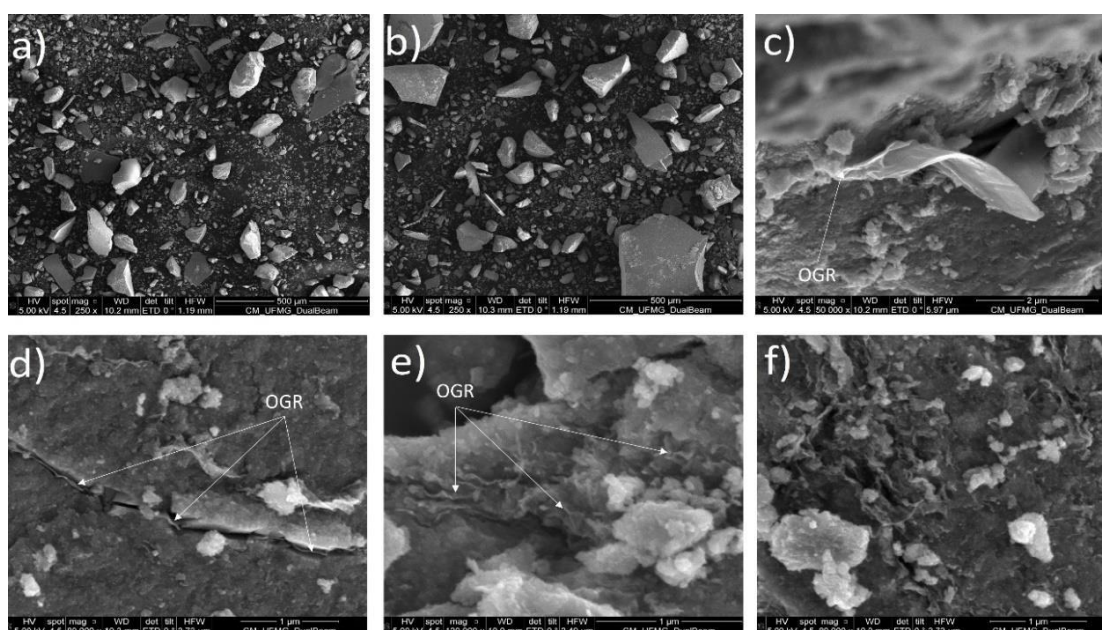


Figura 5.7: Imagens de MEV obtidas para nanopartículas de TiO_2 e TiO_2 -OGR preparadas utilizando IPA como solvente. (a) TiO_2 , (b) TiO_2 -OGR (1 % p/p), (c) TiO_2 -OGR (5 % p/p), (d) TiO_2 -OGR (10 % p/p), (e) TiO_2 -OGR (15 % p/p), e (f) TiO_2 -OGR (20 % p/p).

Outra característica que se pode notar na Figura 5.7 é a existência de estruturas onduladas nos compósitos TiO_2 -OGR, indicando a presença de folhas de OGR nesses materiais. Nota-se que à medida que a carga de OGR é aumentada, maior é a presença dessas estruturas. Essa característica estrutural também foi relatada por Park e Ruoff

(2009), e Ucar *et al.*, (2018). A presença dos elementos titânio, oxigênio e carbono presentes na amostra do compósito TiO₂-OGR (1 % p/p) foram observadas por ensaios de EDS, como mostrado na Figura 5.8. Os elementos cloro e enxofre podem estar relacionados a resíduos dos processos de esfoliação e funcionalização do OG e da síntese das nanopartículas de TiO₂ em que se utiliza ácidos sulfúrico (H₂SO₄) e clorídrico (HCl) respectivamente.

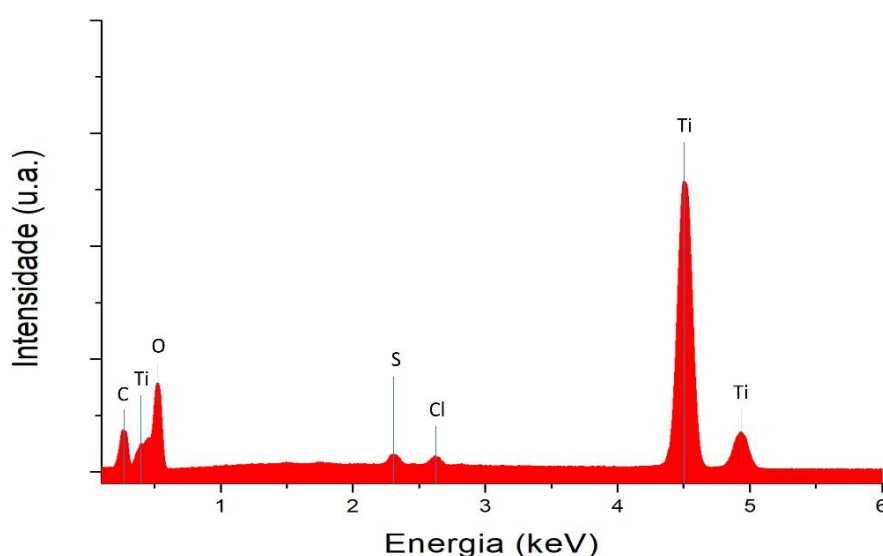


Figura 5.8: Espectro de EDS obtido para o compósito TiO₂-OGR (1 % p/p)-IPA.

5.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 5.9 exibe as imagens de MET obtidas para nanopartículas de TiO₂ preparadas utilizando IPA como solvente. Observa-se que grande parte dessas nanopartículas possuem tamanhos próximos a 5 nm, o que está de acordo com os valores de cristalito apresentados na Tabela 5.1. Planos cristalinos do anatase são também observados nessas imagens. Essa correlação também foi confirmada por meio de ensaios de difração de elétrons. A Figura 5.10 apresenta imagens de MET obtidas para o OGR onde se observa a presença de nanofolhas desse material.

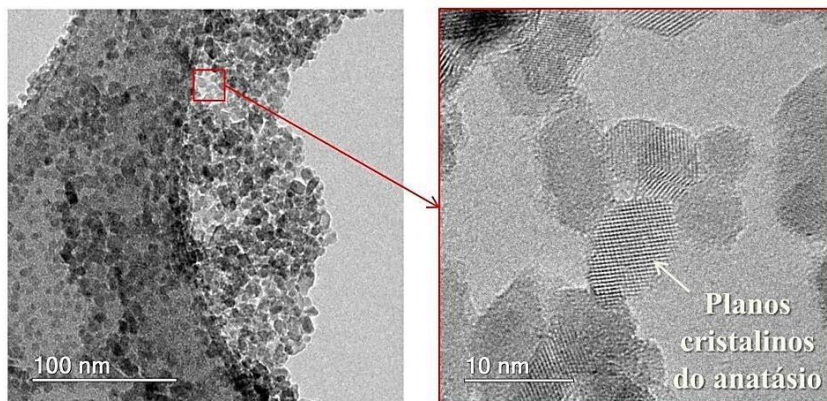


Figura 5.9: Imagens de MET obtidas para nanopartículas de TiO_2 preparadas utilizando IPA como solvente.

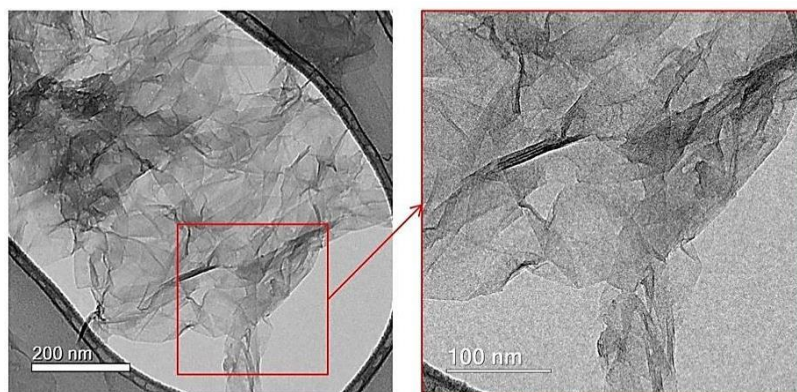


Figura 5.10: Imagens de MET obtidas para o OGR.

Na Figura 5.11 é exibido o padrão de difração de elétrons obtido para nanopartículas de TiO_2 . A Figura 5.11b é uma imagem de difração de elétrons por área selecionada (DEAS), típica de um material policristalino, e consiste em anéis concêntricos, centrados de um ponto brilhante que representa os elétrons não difratados. Cada anel corresponde a planos atômicos de orientação e espaçamento interplanar diferentes evidenciando assim a cristalinidade do material de acordo com os planos cristalinos. Contando a partir do centro, os 1º, 2º, 3º, 4º e 5º anéis correspondem aos planos (101), (004), (200), (105) e (204) do anatase respectivamente. Esses resultados estão de acordo com aqueles descritos no item 5.1.2. Observações similares foram feitas por Haldorai *et al.*, (2014), e Rong *et al.*, (2015).

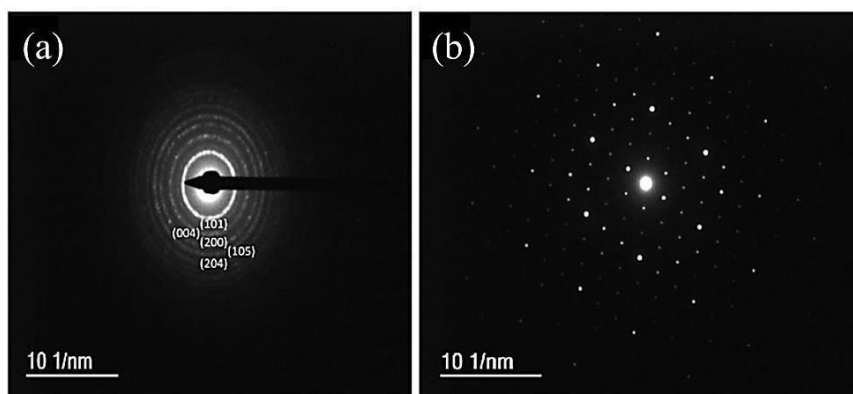


Figura 5.11: Padrão de difração de elétrons obtido para nanopartículas de TiO_2 obtidas utilizando IPA como solvente. (a) Padrão de difração obtido a partir de vários cristalitos e (b) padrão gerado a partir de um único cristalito.

A Figura 5.12 exibe as imagens de MET obtidas para o compósito TiO_2 -OGR (1 % p/p). Observa-se a presença de nanopartículas de TiO_2 ancoradas sobre as folhas de OGR. Nota-se também que essas partículas estão dispersas de forma homogênea sobre as folhas de OGR, o que favorece a interação do TiO_2 com o AM durante os ensaios fotocatalíticos.

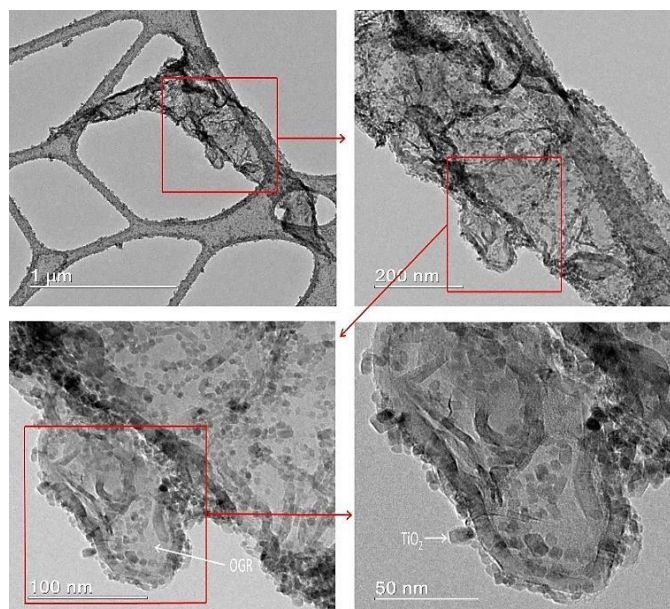


Figura 5.12: Imagens de MET obtidas para compósito TiO_2 -OGR (1 % p/p) preparado utilizando IPA como solvente.

A Figura 5.13 apresenta imagens de MET obtidas para compósitos TiO_2 -OGR contendo teores de OGR de 5 % p/p. Assim como em outros compósitos, observa-se a distribuição das nanopartículas de TiO_2 ao longo das folhas de OGR.

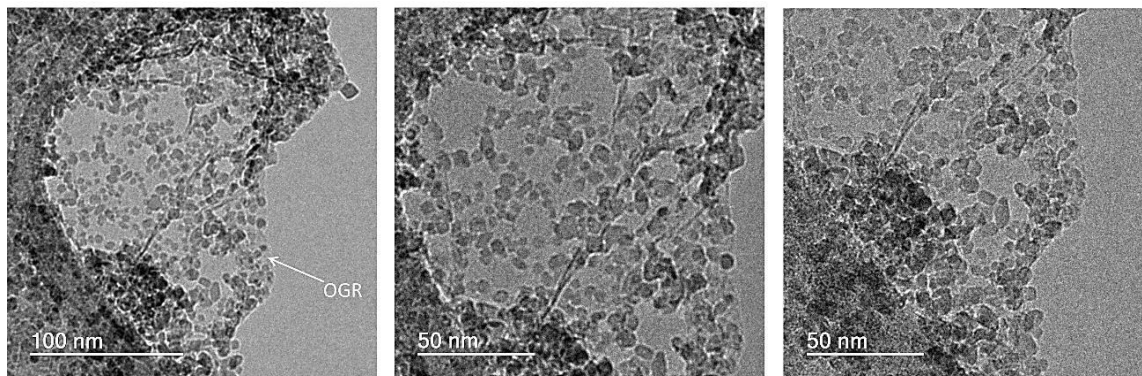


Figura 5.13: Imagens de MET obtidas para compósito TiO_2 -OGR (5 % p/p) preparado utilizando IPA como solvente.

A Figura 5.14 mostra imagens de MET para o compósito TiO_2 -OGR (20 % p/p). Nota-se que com o aumento da carga de OGR as folhas de grafeno se encontram sobrepostas, o que pode inibir o contato das nanopartículas de TiO_2 com as moléculas de AM nos ensaios fotocatalíticos. Além disso, esses aglomerados de folhas de OGR podem ainda bloquear parcialmente a radiação UV, impedindo que a titânia seja ativada durante os testes de desempenho catalítico.

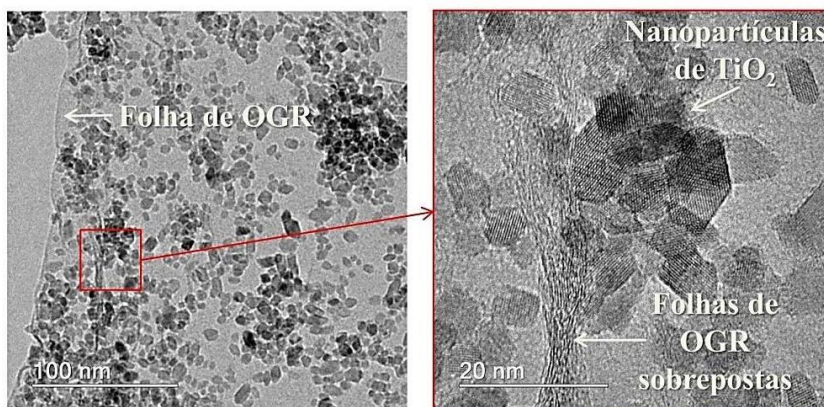


Figura 5.14: Imagens de MET obtidas para compósito TiO_2 -OGR (10 % p/p) preparado utilizando IPA como solvente.

A Figura 5.15 mostra imagens de MET para o compósito TiO₂-OGR (1 % p/p) sintetizado à base de EtOH. É possível observar que a morfologia dos nanomateriais à base de IPA e EtOH não sofreu variação quanto ao tipo de solvente utilizado. Por outro lado, o tamanho de cristalito de 7 nm para os materiais à base de EtOH foram superiores ao tamanho dos cristalitos dos materiais à base de IPA, como observado na Tabela 5.1.

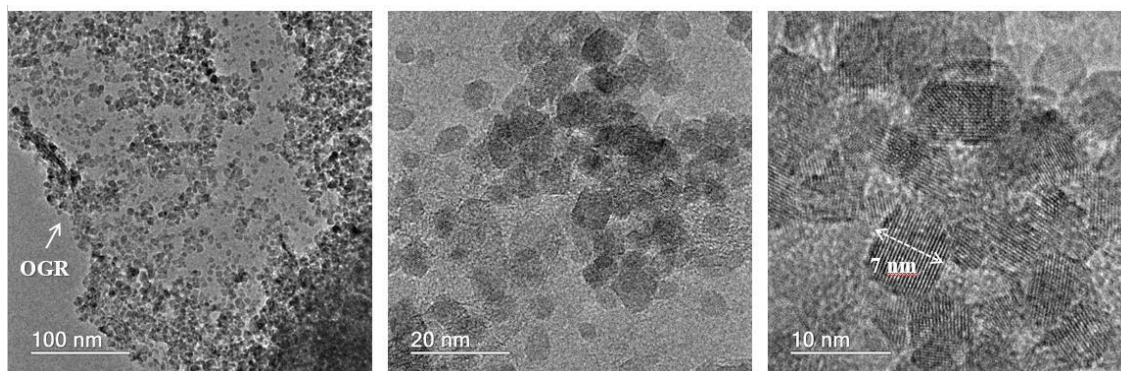


Figura 5.15: Imagens de MET obtidas para compósito TiO₂-OGR (1 % p/p) preparado utilizando EtOH como solvente.

5.1.6. Microscopia de força atômica (MFA)

A Figura 5.16 exibe imagem de MFA obtida após o exame de uma dispersão aquosa de OG gotejada sobre substrato de mica. O perfil de altura mostrado foi obtido ao longo da linha tracejada presente na imagem de MFA. Está bem estabelecido que as propriedades do OG estão fortemente relacionadas ao número de camadas de grafeno (N) observadas em uma amostra. Portanto, a determinação precisa de N é de grande importância para investigar a relação estrutura-propriedade em amostras de grafeno (SHEARER *et al.*, 2016). N pode ser avaliado a partir da Equação 5.1 (FERRARI *et al.*, 2015).

$$N = \frac{t_{\text{med}} - 0,4}{0,335} , \quad (5.1)$$

onde t_{med} representa a espessura da camada de óxido de grafeno estimada por MFA. O valor nominal de 0,4 deve ser subtraído levando-se em consideração aumentos na

espessura medida relacionados às interações substrato/folha de grafeno e folha de grafeno/ponta (*cantilever*) do microscópio. O valor de 0,4 é arbitrário e pode ser impreciso em 1 nm (equivalente a três camadas de OGR assumindo um espaçamento de 0,335 nm) (SHEARER *et al.*, 2016). A partir da Figura 5.16, observa-se que t_{med} foi de cerca de 0,85 nm, o que dá origem a $N = 1,3$. Este resultado sugere que as folhas de OG preparadas neste trabalho apresentam espessuras abaixo de 1 nm, suportando sua classificação como “nanofolhas”. Valores semelhantes de t_{med} foram obtidos a partir de outras imagens de MFA obtidas neste estudo.

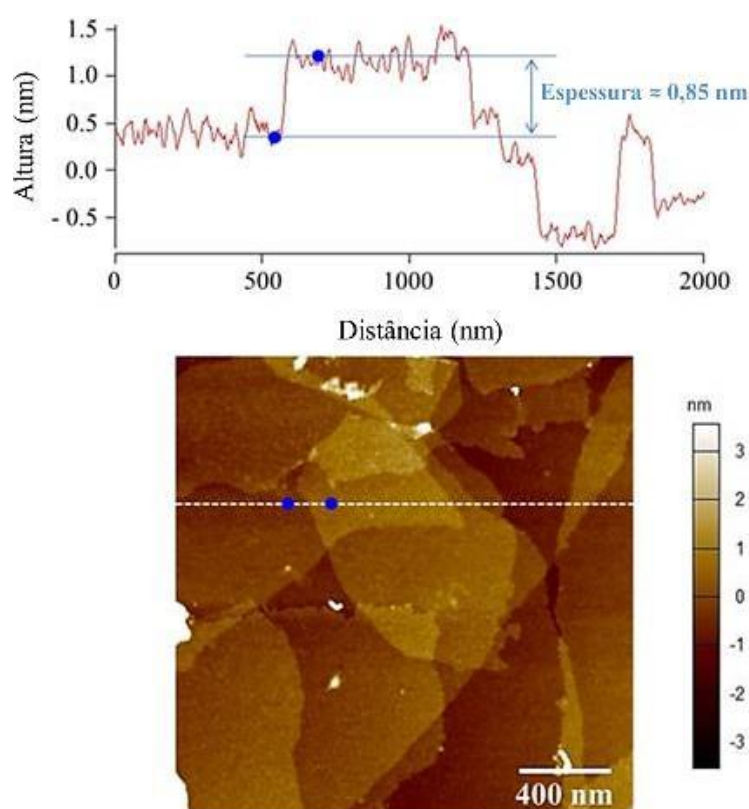


Figura 5.16: Imagem de MFA e espessura medida para folha de OG.

5.1.7. Adsorção e dessorção de N₂

A Figura 5.17a e 5.17b apresenta isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para os materiais à base de IPA e EtOH respectivamente. Tanto o TiO₂ quanto os compósitos TiO₂-OGR exibiram isotermas do tipo IV, o que revela que esses materiais apresentam estruturas mesoporosas (SING, 1982). Uma histerese associada à condensação capilar de N₂ em mesoporos é claramente observada nessas isotermas. A Figura 5.17c exibe a isoterma de adsorção-dessorção do OGR. Não foi notada histerese para o OGR devido a ausência de poros.

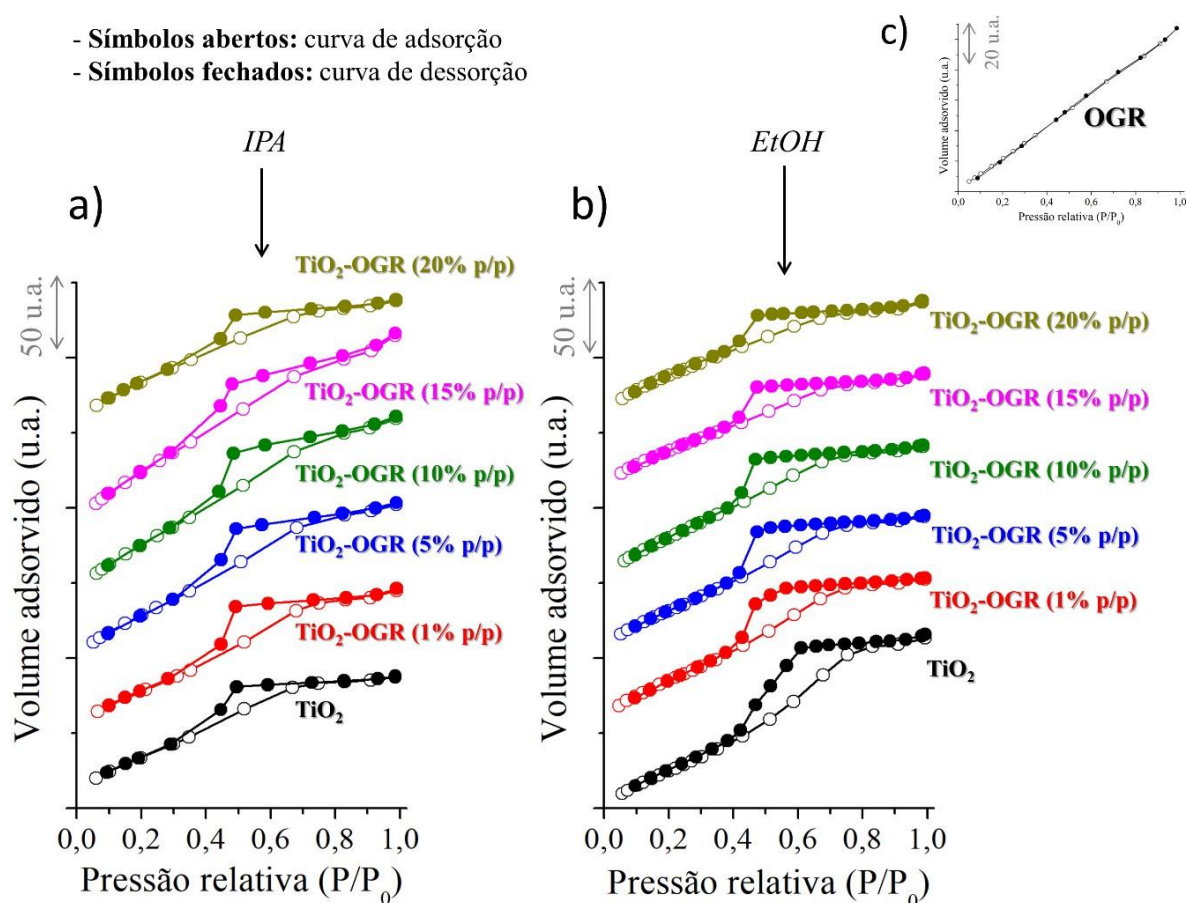


Figura 5.17: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ obtidas pela técnica BET para (a) materiais à base de IPA, (b) materiais à base de EtOH e (c) OGR.

A Figura 5.18 exibe a área superficial específica e volume específico de poros para os materiais sintetizados utilizando IPA e EtOH como solventes. Nota-se que, de maneira

geral, os materiais obtidos utilizando IPA apresentaram maiores valores de área superficial específica quando comparados àqueles preparados com EtOH. Um aumento quase linear da área superficial específica foi notado quando o teor de OGR foi alterado de 0 ($166 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) para 0,5 ($187 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 1 ($189 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 2,5 ($198 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 5 ($219 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 10 ($257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ou 15 % p/p ($273 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). No entanto, uma posterior adição de OGR decresceu o valor da área específica de 273 para $231 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (TiO_2 -OGR 20 % p/p) para os materiais à base de IPA. Por outro lado, o OGR exibiu uma área em torno de $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

López *et al.*, (2011), verificaram a influência dos álcoois metanol (MetOH), EtOH e IPA sobre a área superficial de amostras de titânia obtidas por processamento sol-gel. Segundo eles, o uso de álcoois com cadeias ramificadas como o IPA pode promover a formação de defeitos superficiais nas partículas produzidas, acarretando na obtenção de materiais com maiores valores de área superficial específica. De fato, os autores relataram que materiais sintetizados com MetOH, EtOH e IPA exibiram valores de área de 84, 95 e $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente (LÓPEZ *et al.*, 2011). Resultados similares também foram descritos por Montoya *et al.*, (1992). Aparentemente, a combinação de TiO_2 e OGR reduz o empilhamento de nanopartículas e nanofolhas de OGR. Isso pode justificar porque os compósitos apresentaram valores maiores de área superficial específica que o TiO_2 e o OGR. No entanto, a adição de óxido de grafeno reduzido em teores da ordem de 20 % p/p parece favorecer o empilhamento das folhas de OGR, levando a um decréscimo no valor da área superficial do compósito. O empilhamento de nanofolhas de OGR foi claramente observado na Figura 5.15. A Tabela 5.2 apresenta os valores de área superficial específica, tamanho médio de poro e volume específico de poros. O volume específico de poros inicialmente foi maior para os materiais à base de EtOH (0 %, 1 % e 5 % de OGR) do que os materiais à base de IPA com mesma composição mássica de OGR. Já para a composição mássica de OGR de 10 % e 15 %, os materiais à base de IPA obtiveram um volume específico de poros superior aos materiais à base de EtOH, mostrando que com a utilização de IPA ou EtOH não houve uma consistência no aumento ou redução do volume específico de poros.

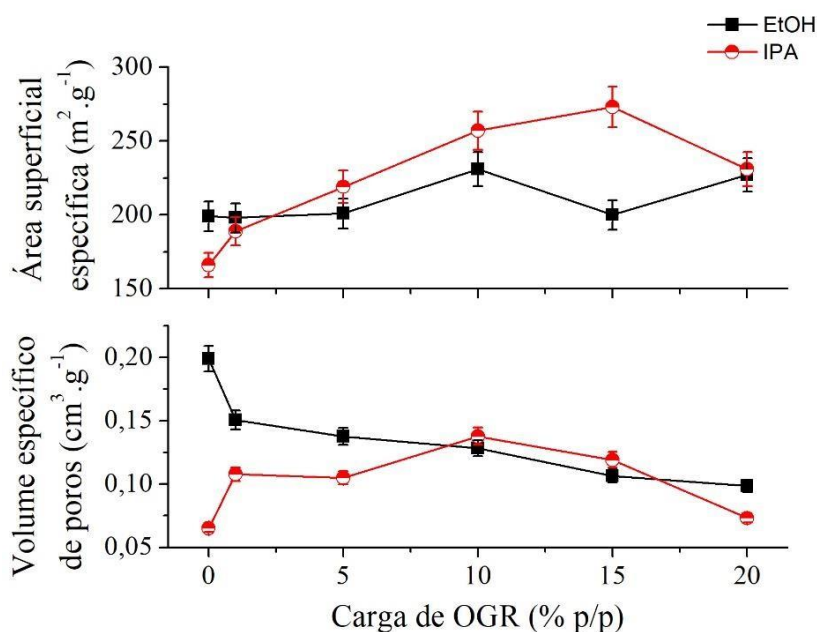


Figura 5.18: Área superficial específica e volume específico de poros para os materiais sintetizados utilizando IPA e EtOH como solvente.

Tabela 5.2: Propriedades estruturais obtidas para materiais preparados utilizando IPA ou EtOH como solvente. Dados obtidos a partir de ensaios de adsorção de N₂.

Solvente	Teor de OGR (% p/p)	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (nm)	Volume de poros específico (cm ³ .g ⁻¹)
IPA	0	166	3,8	0,06
	0,5	187	3,8	0,07
	1	189	3,8	0,11
	2,5	198	3,8	0,09
	5	219	3,8	0,10
	10	257	3,7	0,14
	15	273	3,7	0,12
	20	231	3,8	0,07
EtOH	0	199	3,8	0,18
	1	198	3,8	0,11
	5	201	3,2	0,12
	10	231	3,2	0,12
	15	200	3,2	0,10
	20	227	3,8	0,07

5.1.8. Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Visível

As Figuras 5.19 e 5.20 mostram os espectros de refletância difusa no UV-Vis de materiais sintetizados utilizando EtOH e IPA como solvente. A partir dos espectros é possível plotar $[F(R)hv]^{1/2}$ em função da energia do fóton incidente para o cálculo do *band gap* dos materiais analisados. O valor de $n = 1/2$ foi utilizado considerando uma transição eletrônica direta permitida. Esses gráficos são exibidos nas Figuras 5.21 e 5.22. A Figura 5.23 apresenta os valores de *band gap* em função do teor de OGR para materiais obtidos com EtOH e IPA. Nota-se que as amostras obtidas a partir do IPA exibiram menores valores de *band gap* do que aquelas preparadas com EtOH para valores de OGR acima de 5 % p/p. Esse comportamento ainda não foi relatado na literatura. Além disso, observa-se que o aumento do teor de OGR resultou na diminuição do *band gap*. É bem estabelecido que a condutividade eletrônica do OGR está fortemente relacionada ao seu nível de oxidação. Segundo Dimitrijevic (2006), quanto menor o valor do *band gap* para materiais semicondutores, maior será sua condução eletrônica (DIMITRIJEVIC *et al.*, 2006). O OG altamente reduzido não apresenta *band gap*, dando origem a uma elevada mobilidade eletrônica (LIAN *et al.*, 2013). Com base nesse comportamento, é plausível esperar que o valor de *band gap* diminua com o aumento da concentração de OGR nos compósitos. Os compósitos obtidos neste estudo apresentaram E_g abaixo de 3,1 eV (400 nm), sugerindo que eles também podem ser fotoativos na faixa visível conforme Figuras 5.21, 5.22 e Tabela 5.3.

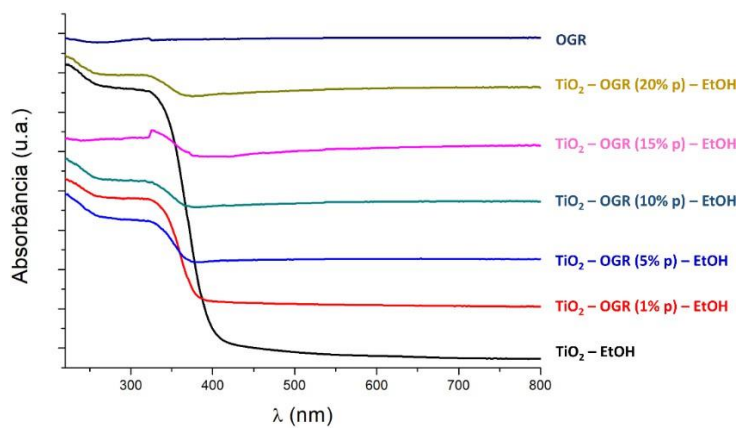


Figura 5.19: Espectros de refletância difusa no UV-Vis obtidos para materiais obtidos utilizando EtOH como solvente.

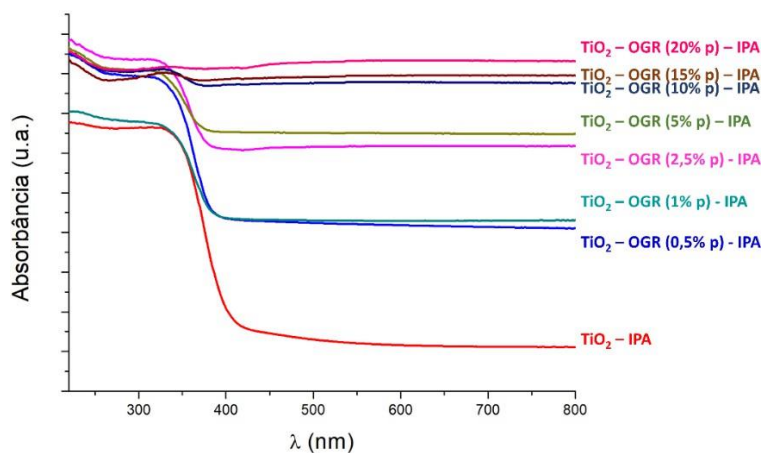


Figura 5.20: Espectros de refletância difusa no UV-Vis obtidos para materiais obtidos utilizando IPA como solvente.

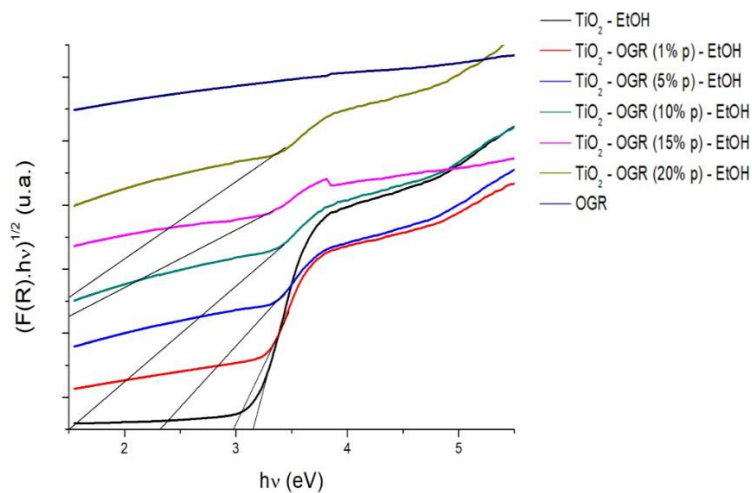


Figura 5.21: Cálculo do *band gap* para materiais obtidos utilizando EtOH como solvente.

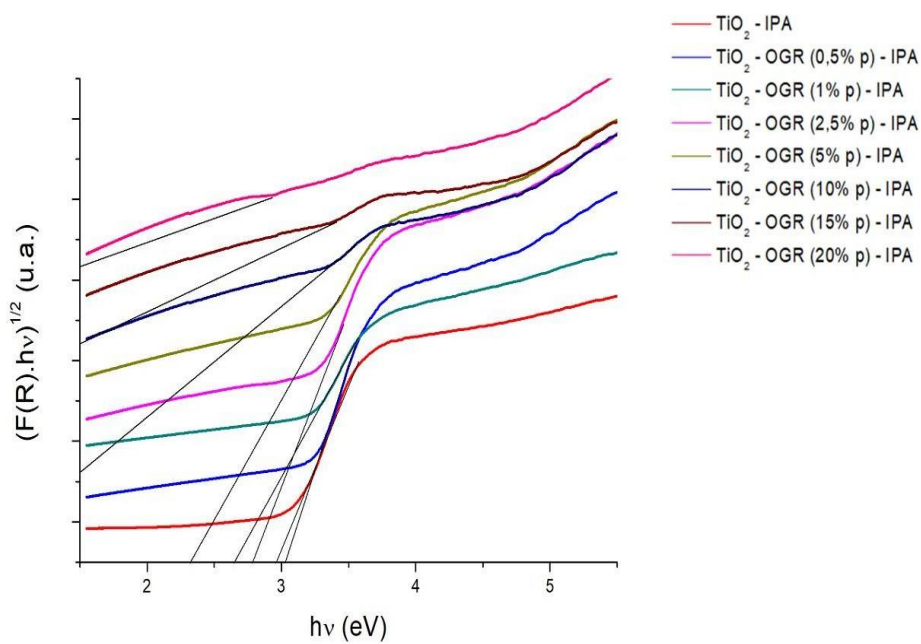


Figura 5.22: Cálculo do *band gap* para materiais obtidos utilizando IPA como solvente.

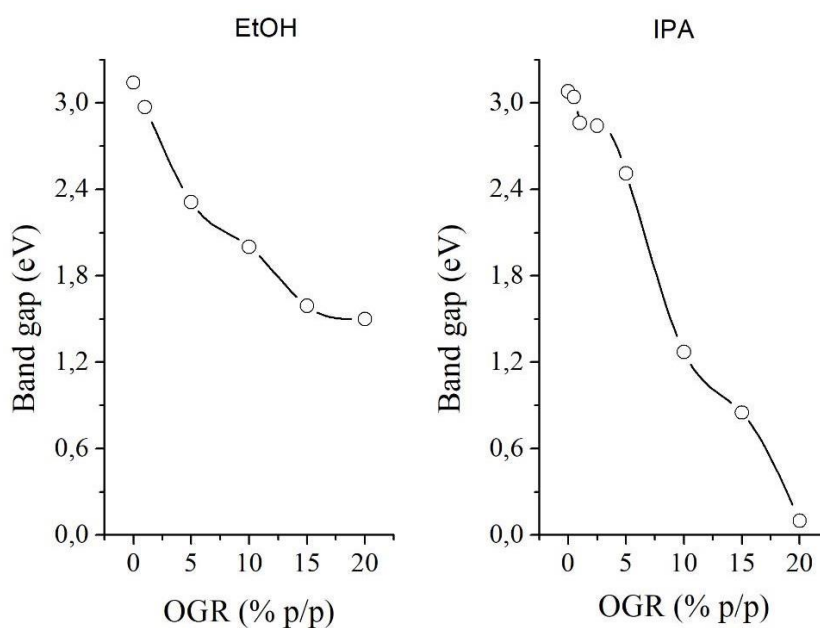


Figura 5.23: *Band gap* dos materiais obtidos utilizando IPA e EtOH como solvente em função do carregamento de OGR.

Tabela 5.3: *Band gap* dos materiais sintetizados com IPA e ETOH como solventes e teor de OGR (% p/p).

Solvente	Teor de OGR (% p/p)	<i>Band gap</i> (eV)
IPA	0	3,1
	0,5	3,0
	1	2,9
	2,5	2,8
	5	2,5
	10	1,3
	15	0,9
	20	0,1
EtOH	0	3,1
	1	3,0
	5	2,3
	10	2,0
	15	1,6
	20	1,5

5.2. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS MATERIAIS OBTIDOS

5.2.1. Fotodegradação

A Figura 5.24 exibe o espectro de absorção nas regiões do UV-Visível do AM em função do tempo durante um ensaio típico de atividade fotocatalítica. Nota-se que o AM possui absorbância máxima próxima a 664 nm, valor de comprimento de onda também relatado por Yogi *et al.*, (2008). Observa-se que a intensidade dessa banda diminui em função do tempo, indicando que o AM é degradado durante o ensaio fotocatalítico. A Figura 5.25 foi obtida após experimento conduzido com materiais sintetizados utilizando EtOH e a Figura 5.26 com materiais sintetizados utilizando IPA como solventes. Ambas exibem a adsorção e o comportamento fotocatalítico de amostras à base de TiO₂ produzidas nesse trabalho.

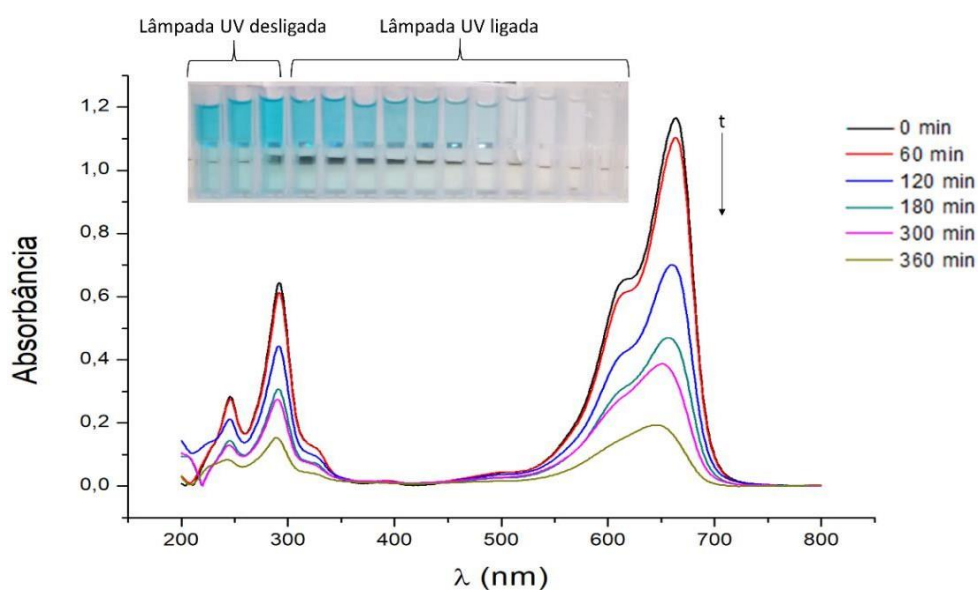


Figura 5.24: Espectro de absorção do AM em função do tempo durante ensaio fotocatalítico.

As amostras examinadas foram mantidas em condições escuras por 60 minutos antes do início dos testes fotocatalíticos. Esta abordagem foi utilizada para avaliar o comportamento da adsorção dos materiais testados. É importante mencionar que testes

preliminares revelaram que nenhuma adsorção expressiva foi observada por períodos superiores a 60 minutos. O TiO_2 apresentou uma pequena capacidade de adsorção quando comparado aos compósitos TiO_2 -OGR. Além disso, observa-se que quanto maior a carga de OGR maior é a capacidade de adsorção dos compósitos preparados. Foi também observado que materiais obtidos com IPA exibiram maiores capacidades de adsorção do que aqueles preparados com EtOH. Isso pode estar relacionado às maiores áreas superficiais específicas e menores valores de PIE observados para as amostras preparadas com IPA. A degradação de AM sob irradiação UV (fotólise) foi insignificante quando comparada com o nível de degradação atingido quando as amostras aqui preparadas foram utilizadas nos testes. Conseqüentemente, a fotólise do AM não será levada em consideração nas discussões posteriores.

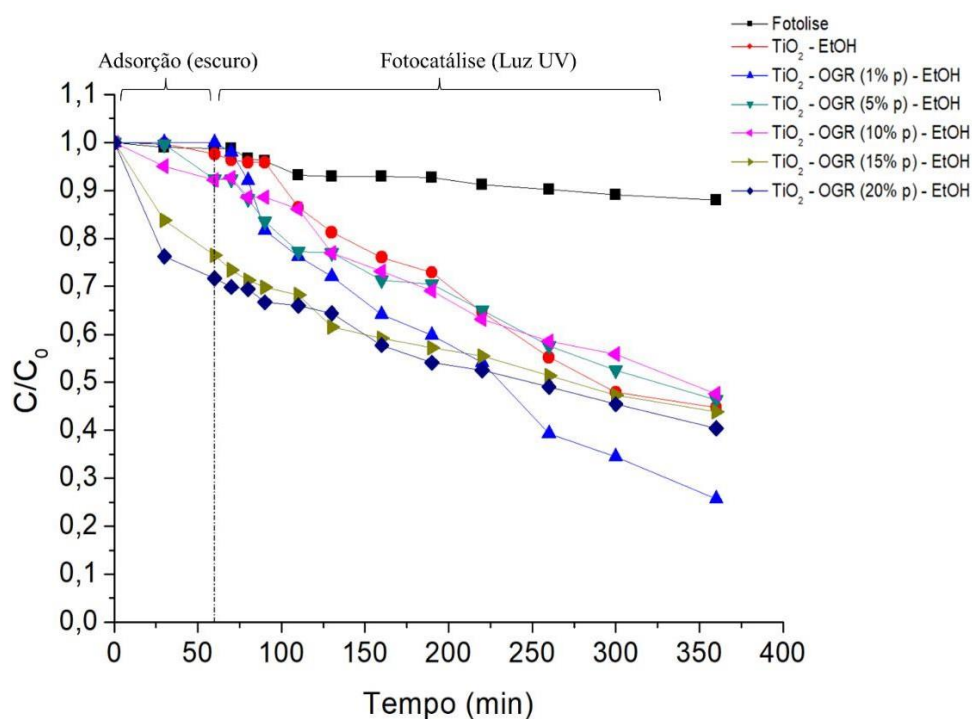


Figura 5.25: Testes fotocatalíticos dos materiais sintetizados utilizando EtOH como solvente.

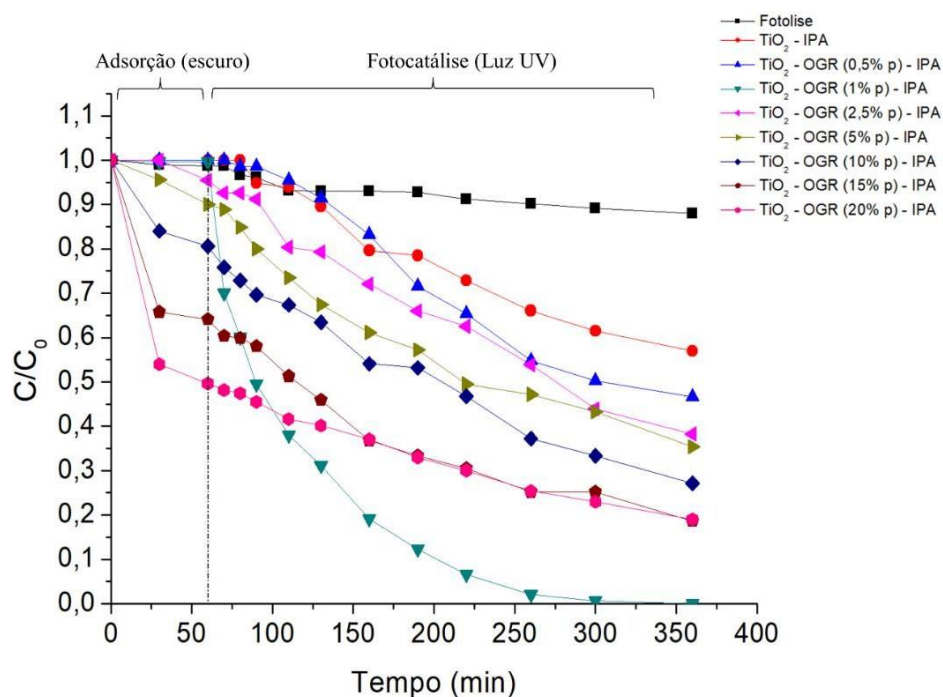


Figura 5.26: Testes fotocatalíticos dos materiais sintetizados utilizando IPA como solvente.

As amostras que tiveram resultados apresentados na Figura 5.25 foram menos eficientes em relação às apresentadas na Figura 5.26. Este fato permite afirmar que a atividade fotocatalítica dos materiais foi diretamente influenciada pelo uso dos solventes EtOH e IPA. Vale mencionar que não foram encontrados na literatura trabalhos a respeito desse efeito em compósitos TiO₂-OGR. Todavia, a influência do solvente no desempenho fotocatalítico do TiO₂ puro foi discutida por vários autores. Alonso *et al.*, (2009), estudaram a relação entre a atividade fotocatalítica e o solvente empregado na síntese de particulados de TiO₂ e perceberam que a atividade fotocatalítica do TiO₂ formado pelo uso de IPA foi maior do que quando o EtOH era empregado. Sugeriram que este fato pode estar relacionado à presença de grupos hidroxila na superfície das partículas produzidas, pois observando a densidade de grupos OH na superfície desses materiais, os valores medidos foram inferiores para amostras obtidas com EtOH. De acordo com os pesquisadores, este fato está relacionado com a maior tendência do EtOH em formar ligações de hidrogênio com os grupos de superfície, reduzindo a concentração de grupos OH disponíveis para a foto-oxidação do alaranjado de metila. López *et al.*, (2011), fizeram afirmações semelhantes. Em contrapartida, Mahyar e Amani-Ghadim (2011),

verificaram uma maior atividade fotocatalítica das amostras de TiO₂ preparadas com EtOH do que dos materiais preparados com MetOH e IPA. Embora a amostra de TiO₂ preparada em IPA apresente uma fase cristalina de anatase com menor tamanho de cristalito e maior área superficial específica, a amostra de TiO₂ preparada com EtOH apresentou uma maior atividade fotocatalítica na degradação do corante utilizado. A diferença no volume de poros e tamanho dos poros também é responsável por essa discrepância (MAHYAR; AMANI-GHADIM, 2011). No presente trabalho foi observado que os compósitos preparados utilizando IPA como solvente demonstraram, de modo geral, uma maior eficiência fotocatalítica em relação aos compósitos obtidos com EtOH. Porém, como discutido acima, observa-se que não há um consenso na literatura em relação a qual solvente contribui para uma melhor atividade fotocatalítica do TiO₂.

A cinética de reação dos materiais fotocatalíticos testados nesse trabalho foi verificada pelo modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood (L-H). Este modelo tem sido amplamente utilizado para investigar a fotocatalise de muitos corantes pelo TiO₂. Ele se baseia na Equação 5.2 (HOUAS *et al.*, 2001; KONSTANTINOUS; ALBANIS, 2004):

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC}, \quad (5.2)$$

onde r representa a taxa de oxidação do corante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), C a concentração do corante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), t o tempo de irradiação (min), k a taxa de reação ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e K o coeficiente de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$). Para soluções altamente diluídas, onde C é medido em milimolar, a Equação 5.2 pode ser simplificada para uma expressão aparente de primeira ordem (HOUAS *et al.*, 2001; KONSTANTINOUS; ALBANIS, 2004):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kKt = -k_{app}t, \quad (5.3)$$

onde k_{app} (min^{-1}) é a constante aparente de taxa de primeira ordem. O k_{app} pode ser avaliado plotando-se $\ln(C/C_0)$ em função do tempo. Como as amostras aqui testadas

foram previamente mantidas em condições escuras por 60 minutos e nenhuma adsorção expressiva foi observada após esse tempo, o valor avaliado para k_{app} está fortemente associado com as propriedades fotocatalíticas destes materiais.

As Figuras 5.27a e 5.27b representam, respectivamente, a curva de $\ln(C/C_0)$ versus tempo para os materiais à base de EtOH e IPA. Todos os arranjos lineares apresentaram coeficientes de correlação (R^2) acima de 0,99, revelando que o modelo cinético L-H pode ser usado para investigar a degradação fotocatalítica do AM. Para materiais preparados com IPA (Figura 5.27b), o TiO_2 exibiu um k_{app} em torno de $2,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, enquanto o uso de 1 % p/p de carga de OGR deu origem a um composto exibindo uma taxa de degradação de $1,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. No entanto, novas adições de OGR levaram a materiais mostrando valores menores de k_{app} . Esse comportamento pode estar associado a grande quantidade de nanofolhas de OGR quando sua carga é aumentada, o que poderia bloquear parcialmente a radiação UV e limitar o contato entre as nanopartículas de TiO_2 e o feixe de luz (PERERA *et al.*, 2012). Apesar da menor fotoatividade quando comparada ao TiO_2 -OGR (1 % p/p), compósitos com cargas de OGR variando de 0,5 a 20 % p/p apresentaram maiores valores de k_{app} que o TiO_2 puro ($1,9 \times 10^{-2}$ a $4,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) para as amostras constituídas de IPA como solvente, os valores estão listados na Tabela 5.4. Um comportamento similar também foi observado para materiais preparados com EtOH (Figura 5.27a). A Figura 5.28 mostra a comparação da relação de k_{app} versus a carga de OGR % p/p e pode-se observar que os compósitos com carga de 1 % p/p de OGR foram os que obtiveram um valor máximo para a taxa de reação tanto para EtOH quanto para IPA. Esta constatação demonstra que o uso de OGR aumentou a fotoatividade do TiO_2 , o que está de acordo com outros trabalhos (FAN *et al.*, 2011; LIANG *et al.*, 2014; TRAPALIS *et al.*, 2016).

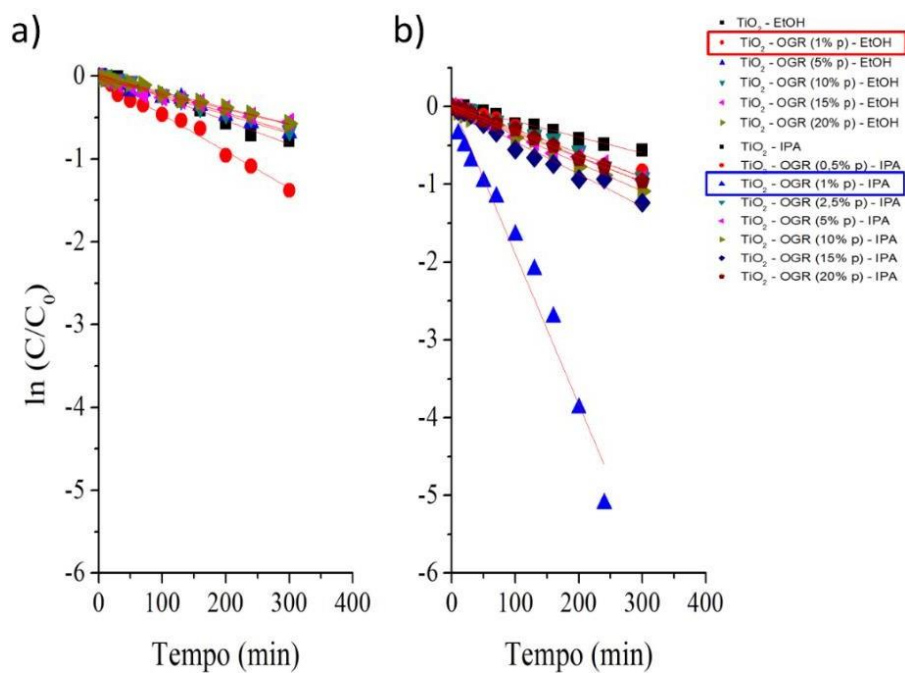


Figura 5.27: $\ln(C/C_0)$ em função do tempo para materiais à base de (a) EtOH e (b) IPA como solvente.

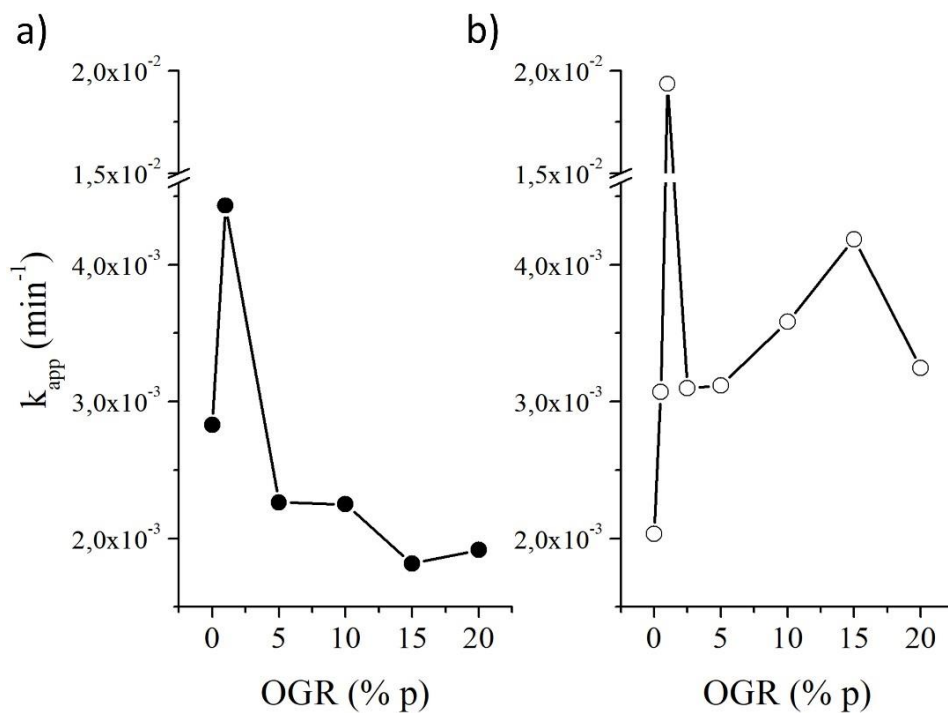


Figura 5.28: k_{app} (min^{-1}) para diferentes amostras que utilizaram (a) EtOH e (b) IPA como solvente.

Tabela 5.4: k_{app} de materiais sintetizados utilizando IPA ou ETOH como solvente.

Solvente	Teor de OGR (% p/p)	k_{app} (min^{-1})
IPA	0	0,002
	0,5	0,003
	1	0,019
	2,5	0,003
	5	0,003
	10	0,004
	15	0,004
	20	0,003
EtOH	0	0,003
	1	0,004
	5	0,002
	10	0,002
	15	0,002
	20	0,002

Nota-se a partir da Tabela 5.4 que as amostras à base de IPA exibiram valores de k_{app} superiores aos das amostras com EtOH. Acredita-se que este comportamento pode estar associado à maior área superficial específica dos materiais obtidos com IPA, o que torna mais efetiva a degradação fotocatalítica do corante, como também relatado por López *et al.*, (2011). Além disso, deve-se considerar a adsorção favorecida do AM sobre as amostras obtidas com IPA (PIE menor), o que promove um maior contato entre as moléculas do corante e a superfície das nanopartículas de TiO_2 durante os testes fotocatalíticos.

5.2.2. Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

A Figura 5.29 exibe a relação entre a remoção do AM (%) e o tempo de reação (min). Após 60 min observa-se um aumento da concentração da solução devido à presença das nanopartículas do compósito TiO₂-OGR (1 % p/p). Vale ressaltar que esta dificuldade em remover totalmente o material particulado das amostras das soluções de AM esteve presente em quase todos os ensaios devido ao fato de que cada alíquota retirada do fotoreator se limitava a um pequeno volume de 2,0 mL. Como as nanopartículas encontravam-se dispersas na solução, possivelmente uma parte do material particulado também foi retirada juntamente com esta alíquota e levados à centrífuga para separar as nanopartículas da solução. A partir de 120 min de experimento houve um aumento da porcentagem de AM mineralizada (formação de CO₂ e H₂O) em relação ao ponto anterior de 60 min. O último ponto retirado após 360 min obteve uma taxa de remoção de AM de cerca de 23 %.

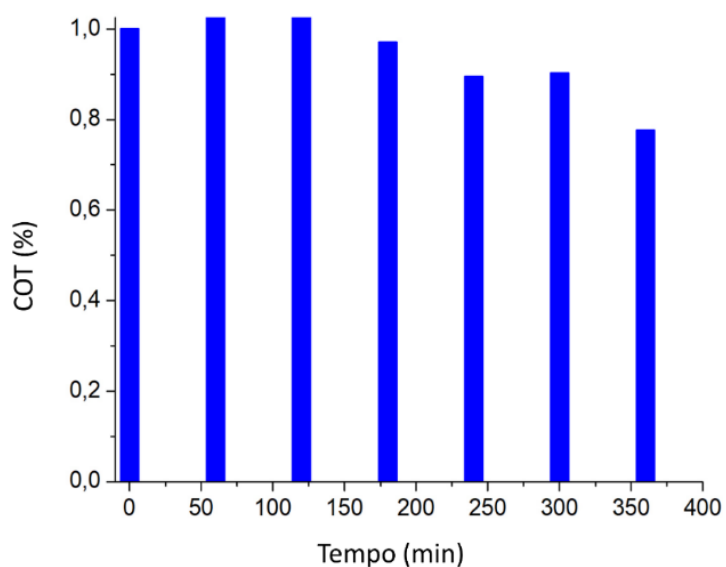


Figura 5.29: Remoção do AM pela técnica COT.

6. CONCLUSÕES

Nanopartículas de TiO_2 com diâmetros inferiores a 10 nm foram inicialmente obtidas por processamento sol-gel utilizando EtOH ou IPA como solvente. A seguir, nanocompósitos TiO_2 -OGR foram preparados a partir da síntese hidrotermal da solução aquosa de OG e sol de TiO_2 . Foi observado que essa síntese foi eficiente para promover a redução do OG e o ancoramento das nanopartículas de TiO_2 sobre as folhas de OGR. A variação do solvente utilizado na síntese sol-gel do TiO_2 teve grande efeito sobre a estrutura e o comportamento fotocatalítico dos materiais preparados. Notou-se que materiais obtidos com IPA exibiram de maneira geral maiores áreas superficiais específicas e menores tamanhos de cristais. Além disso, esses materiais apresentaram menores valores de PIE quando comparados a amostras preparadas com EtOH. A combinação dessas propriedades deu origem a materiais com maiores atividades fotocatalíticas quando o IPA foi utilizado nos processos de degradação. Paralelamente, foi observado que o aumento da concentração de OGR apresentou um efeito considerável tanto nas propriedades estruturais quanto no comportamento fotocatalítico de nanocompósitos TiO_2 -OGR. A energia do *band gap* foi fortemente influenciada pela presença de OGR, tendendo a diminuir quanto maior é o teor desse material nos compósitos obtidos. No entanto, os compósitos com maiores fotoatividades foram aqueles preparados com carga de 1 % p/p de OGR e *band gap* em torno de 2,9 eV. Este comportamento é provavelmente devido a uma grande quantidade de nanofolhas de OGR quando sua concentração é superior a 1 % p/p, o que poderia bloquear parcialmente a radiação UV e a ativação da nanopartículas de TiO_2 pela luz incidente. Ainda, a elevada densidade de cargas negativas presentes sobre as folhas de OGR pode acarretar na diminuição do tempo de vida dos pares elétron-buraco fotogerados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sintetizar materiais de TiO₂-OGR e realizar tratamentos hidrotérmicos em outras temperaturas para verificar a influência do tratamento na formação das fases rutilo e bruquita.
- Sintetizar materiais com outros precursores de titânio e outros solventes para estudar mais profundamente o efeito desses reagentes na atividade fotocatalítica dos semicondutores obtidos.
- Realizar experimentos sob radiação de luz visível e verificar a eficiência da fotocatalise nessas condições.
- Submeter as soluções de corantes a ensaios de espectroscopia de massas e verificar os subprodutos gerados nos ensaios fotocatalíticos.

8. PRODUÇÃO ACADÊMICA

- Apresentação oral – Palestra no Workshop sobre Tecnologias Limpas (DESA/DEQ - UFMG).
- Bruno S. Gonçalves, Hugo G. Palhares, Tarcizo C.C. de Souza, Vinícius G. de Castro, Glaura G. Silva, Manuel Houmard, Eduardo H.M. Nunes. Preparation by a one-step hydrothermal route of TiO₂-RGO nanocomposite with improved photocatalytic activity. Artigo submetido para o *Journal of Materials Research and Technology*.
- Bruno S. Gonçalves, Tarcizo C.C. de Souza, Vinícius G. de Castro, Glaura G. Silva, Manuel Houmard, Eduardo H.M. Nunes. Structural and photocatalytic comparison of TiO₂-RGO nanocomposites obtained by hydrothermal synthesis using isopropyl or ethyl alcohol as solvent. Artigo submetido para o *Journal of Materials Research*.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJMAL, A.; MAJEED, I.; MALIK, R. N.; IDRIS, H.; NADEEM, M. A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. **RSC Adv.**, v. 4, n. 70, p. 37003–37026, 2014.

AKBAR, A.; PAYAN, A.; FATTAHI, M.; JOR, S.; KAKAVANDI, B. Photocatalytic degradation of Rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO₂ anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO₂/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies. **Applied Surface Science**, v. 462, p. 549–564, 2018.

ALMEIDA, M. F. DE. Avaliação do processo de adsorção-fotodegradação com esferas de TiO₂-quitosana para o tratamento de efluentes de indústria têxtil. **Dissertação de mestrado (Agroquímica) - UFV**, 2011.

ALONSO, E.; MONTEQUI, I.; COCERO, M. J. Effect of synthesis conditions on photocatalytic activity of TiO₂ powders synthesized in supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 49, n. 2, p. 233–238, 2009.

AOUDJ, S.; KHELIFA, A.; DROUCHE, N.; HECINI, M.; HAMITOUCHE, H. Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 11, p. 1176–1182, 2010.

ARAÚJO, K. S. DE; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B. Processos oxidativos avançados : uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, p. 387 - 401, 2016.

BAUGHMAN, G. .; BANERJEE, S.; PERENICH, T. Dye Solubilities. **Advances in Color Chemistry**, 1993.

BELTRÁN, A.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J. Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 46, p. 23417–23423, 2006.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477–482, 2002.

BRINKER, C. J.; ASHLEY, C. S.; CAIRNCROSS, R. A.; CHEN, K. S.; HURD, A. J.; REED, S. T.; SAMUEL, J.; SHUNK, P. R.; SCHWARTZ, R. W.; SCOTTO, C. S. Sol-gel derived ceramics films - Fundamentals and applications. In: K. H. Stern (Ed.); **Metallurgical and ceramics protective coatings**. p.112–151, 1996.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-gel Processing. **Sol gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**. p.2–11, 1990.

CASTAÑEDA, L.; ALONSO, J. C.; ORTIZ, A.; ANDRADE, E.; SANIGER, J. M.; BAÑUELOS, J. G. Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 938–944, 2002.

CASTRO, V. G.; NEVES, J. C.; PEREIRA, N. M.; ASSIS, A. L. S.; MONTORO, L. A.; SILVA, G. G. Processo de Obtenção de Óxido de Grafite e de Óxido de Grafeno, Produtos e Usos. , 2017.

CHEN, L.-C.; HO, Y.-C.; GUO, W.-S.; HUANG, C.-M.; PAN, T.-C. Enhanced visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of phenol by carbon nanotube-doped TiO₂ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 15, p. 3884–3891, 2009.

CHEN, L.; LI, Y.; DU, Q.; WANG, Z.; XIA, Y.; YEDINAK, E.; LOU, J.; CI, L. High performance agar/graphene oxide composite aerogel for methylene blue removal. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p. 345–353, 2017.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials : Synthesis , Properties , Modifications , and Applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2891–2959, 2007.

CHENG, S.; ZHANG, L.; XIA, H.; PENG, J.; SHU, J.; LI, C.; JIANG, X.; ZHANG, Q. Adsorption behavior of methylene blue onto waste-derived adsorbent and exhaust gases recycling. **RSC Advances**, v. 7, p. 27331–27341, 2017.

CONG, Y.; LI, X.; QIN, Y.; DONG, Z.; YUNG, G.; CUI, Z.; LAI, X. Carbon-doped TiO₂ coating on multiwalled carbon nanotubes with higher visible light photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 1, p. 128–134, 2011.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.

DIKIN, D. A.; STANKOVICH, S.; ZIMNEY, E. J.; PINER, R. D.; DOMMET, G. H. B.; EVMENENKO, G.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Preparation and characterization of graphene oxide paper. **Nature**, v. 448, n. 7152, p. 457–460, 2007.

DIMITRIJEV, S. **Principles of semiconductor devices**. Second Edition. Oxford - USA: Oxford University Press, 2006.

ETACHERI, V.; VALENTIN, C. DI; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D.; PILLAI, S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, p. 1–29, 2015.

FAN, W.; LAI, Q.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Nanocomposites of TiO₂ and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 21, p. 10694–10701, 2011.

FANG, S.; WANG, C.; CHAO, B. Operating conditions on the optimization and water

quality analysis on the advanced treatment of papermaking wastewater by coagulation/Fenton process. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 27, p. 12755–12762, 2016.

FERRARI, A. C.; BONACCORSO, F.; FAL'KO, V.; NOVOSELOV, K. S.; ROCHE, S.; BOGGILD, P.; BORINI, S.; KOPPENS, F. H. L.; PALERMO, V.; PUGNO, N.; GARRIDO, J. A.; SORDAN, R.; BIANCO, A.; BALLERINI, L.; PRATO, M.; LIDORIKS, E.; KIVIOJA, J.; MARINELLI, C.; RYHANEN, T.; MORPURGO, A.; COLEMAN, J. N.; NICOLOSI, V.; COLOMBO, L.; FERT, A.; GARCIA-HERNANDEZ, M.; BACHTOLD, A.; SCHNEIDER, G. F.; GUINEA, F.; DEKKER, C.; BARBONE, M.; SUN, Z.; GALIOTIS, C.; GRIGORENKO, A. N.; KONSTANTATOS, G.; KIS, A.; KATSNELSON, M.; VANDERSYPEN, L.; LOISEAU, A.; MORANDI, V.; NEUMAIER, D.; TROSSI, E.; PELLEGRINI, V.; POLINI, M.; TREDICUCCI, A.; WILLIAMS, G. M.; HEE HONG, B.; AHN, J. H.; MIN KIM, J.; ZIRATH, H.; VAN WEES, B. J.; VAN DER ZANT, H.; OCCHIPINTI, L.; DI MATTEO, A.; KINLOCK, I. A.; SEYLLER, T.; QUESNEL, E.; FENG, X.; TEO, K.; RUPESINGHE, N.; HAKONEN, P.; NEIL, S. R. T.; TANNOCK, Q.; LOFWANDER, T.; KINARET, J. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. **Nanoscale**, v. 7, n. 11, p. 4598–4810, 2015.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, 2011.

GHORBANI, M.; ABDIZADEH, H.; GOLOBOSTANFARD, M. R. Reduction of Graphene Oxide via Modified Hydrothermal Method. **Procedia Materials Science**, v. 11, n. 2009, p. 326–330, 2015.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; MITTAL, A.; SALEH, T. A.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SIKARWAR, S. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, n. 1, p. 12–17, 2012.

HALDORAI, Y.; RENGARAJ, A.; KWAK, C. H.; HUH, Y. S.; HAN, Y. K. Fabrication of nano TiO₂@graphene composite: Reusable photocatalyst for hydrogen production, degradation of organic and inorganic pollutants. **Synthetic Metals**, v. 198, p. 10–18, 2014.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011.

HANAOR, D.; MICHELAZZI, M.; LEONELLI, C.; SORRELL, C. C. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO₂. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 1, p. 235–244, 2012.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5–7, p. 361–377, 1993.

HWANG, K.-J.; LEE, J.-W.; SHIM, W.-G.; JANG, H. D.; LEE, S.-I.; YOO, S.-J. Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO₂ particles prepared by sol-gel method for methylene blue degradation. **Advanced Powder Technology**, v. 23, n. 3, p. 414–418, 2012.

JIANG, G.; LIN, Z.; CHEN, C.; ZHU, L.; CHANG, Q.; WANG, N.; WEI, W.; TANG, H. TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants. **Carbon**, v. 49, n. 8, p. 2693–2701, 2011.

KOAY, Y. S.; AHAMAD, I. S.; NOUROUZI, M. M.; CHUAH, T. G. Ion-exchange Adsorption of Reactive Dye Solution onto Quaternized Palm Kernel Shell. **Journal of Applied Sciences**, v. 14, n. 12, p. 1314–1318, 2014.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1–14, 2004.

KOSMULSKI, M. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 99, n. 3, p. 255–264, 2002.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. DE; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LAING, I. G. The impact of effluent regulations on the dyeing industry. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, v. 21, n. 1, p. 56–71, 1991.

LEI, S.; MIYAMOTO, J. ICHI; KANO, H.; NAKAHIGASHI, Y.; KANEKO, K. Enhancement of the methylene blue adsorption rate for ultramicroporous carbon fiber by addition of mesopores. **Carbon**, v. 44, n. 10, p. 1884–1890, 2006.

LI, H.; SHEN, X.; LIU, Y.; WANG, L.; LEI, J.; ZHANG, J. Facile phase control for hydrothermal synthesis of anatase-rutile TiO₂ with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 646, p. 380–386, 2015.

LIAN, K. Y.; JI, Y. F.; LI, X. F.; JIN, M. X.; DING, D. J.; LUO, Y. Big bandgap in highly reduced graphene oxides. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 12, p. 6049–6054, 2013.

LIANG, D.; CUI, C.; HUB, H.; WANG, Y.; XU, S.; YING, B.; LI, P.; LU, B.; SHEN, H.. One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 582, p. 236–240, 2014.

LIU, L.; LI, Y.; TAO, E.; JIANG, Z.; YANG, S.; XU, J.; QUIAN, J. Surfactant-assisted titanium dioxide / graphene composite for enhanced conductivity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 217, p. 365–370, 2018.

LIU, L.; ZHAO, H.; ANDINO, J. M.; LI, Y. Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 8, p. 1817–1828, 2012.

LIU, T.; LI, Y.; DU, Q.; SUN, J.; JIAO, Y.; YANG, G.; WANG, Z.; XIA, Y.; ZHANG, W.; WANG, K.; ZHU, H.; WU, D. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, n. 1, p. 197–203, 2012.

LÓPEZ, C.; GOMÉZ, S.; HURTADO, A.; DUARTE, S. Effect of the synthesis variables of TiO₂ on the photocatalytic activity towards the degradation of water pollutants Evaluación del efecto de las variables de síntesis de TiO₂ sobre su fotoactividad en la degradación de contaminantes del agua. , p. 49–56, 2011.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. **Journal of Sol-**

Gel Science and Technology, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.

LUAN, X.; GUTIERREZ, M. T.; WANG, Y. Enhanced photocatalytic activity of graphene oxide / titania nanosheets composites for methylene blue degradation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, p. 592–598, 2015.

MAHYAR, A.; AMANI-GHADIM, A. R. Influence of solvent type on the characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles prepared by the sol–gel method. **Micro & Nano Letters**, v. 6, n. 4, p. 244, 2011.

MARÇAL, L.; FARIA, E. H. DE; SALTARELLI, M.; CALEFI, P. S.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; TRUJILLANO, R.; VICENTE, M. A.; KORILI, S. A.; GIL, A. Amine-functionalized titanosilicates prepared by the sol-gel process as adsorbents of the Azo-Dye orange II. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 1, p. 239–246, 2011.

MATTAR, M. S.; COSTA, H. B.; BELISÁRIO, M. Bioadsorbents utilization in dyes removal from textile industry effluents. n. April 2013, 2015.

MCNAMEE, C. E.; TSUJII, Y.; MATSUMOTO, M.; LANGMUIR, G. H. Physicochemical Characterization of an Anatase TiO₂ Surface and the Adsorption of a Nonionic Surfactant : An Atomic Force Microscopy Study. n. 20, p. 11283–11288, 2005.

MEI, X.; MENG, X.; WU, F. Hydrothermal method for the production of reduced graphene oxide. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 68, p. 81–86, 2015.

MENÉNDEZ, J. A.; ILLÁN-GÓMEZ, M. J.; LEÓN Y LEÓN, C. A.; RADOVIC, R. L. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. **Carbon**, v. 33, n. 11, p. 1655–1657, 1995.

MOLINA, J.; FERNÁNDEZ, J.; RÍO, A. I. DEL; BONASTRE, J.; CASES, F. Chemical and electrochemical study of fabrics coated with reduced graphene oxide. **Applied Surface Science**, v. 279, p. 46–54, 2013.

MONTOYA, I. A.; VIVEROS, T.; DOMÍNGUEZ, J. M.; CANALES, L. A.; SCHIFTER, I. On the effects of the sol-gel synthesis parameters on textural and structural characteristics of TiO₂. **Catalysis Letters**, v. 15, n. 1–2, p. 207–217, 1992.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. DE; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.

NASCIMENTO, R. F. DO; LIMA, A. C. A. DE; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014.

NASCIMENTO, T. G. V. Aplicação da metodologia de Planejamento de Experimentos no tratamento de efluente de laticínios na reação do tipo-Fenton heterogênea. **Dissertação de mestrado (Engenharia Química) - UFSJ**, 2017.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1997.

NOSSOL, A. B. S.; ROSA, S. M. C.; NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação fotocatalítica de corante utilizando-se nanocompósito TiO₂/Óxido de grafeno. **Química Nova**, v. 39, n. 6, p. 686–690, 2016.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.;

DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. October, p. 666–670, 2004.

OHNO, T.; TOKIEDA, K.; HIGASHIDA, S.; MATSUMURA, S. Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene. **Applied Catalysis A: General**, v. 244, p. 9, 2003.

ORENDORZ, A.; BRODYANSKI, A.; LO, J.; BAI, L. M.; CHEN, Z. H.; LE, Y. K.; ZIEGLER, C.; GNASER, H. Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Surface Science**, v. 601, p. 4390–4394, 2007.

PAIVA, C.; SOARES, P.; BAPTISTA, R. D. L.; CESAR, D. V. Solvothermal Reduction of Graphite Oxide Using Alcohols. , v. 21, n. 1, p. 1–7, 2018.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217–224, 2009.

PARSHETTI, G. K.; TELKE, A. A.; KALYANI, D. C.; GOVINDWAR, S. P. Decolorization and detoxification of sulfonated azo dye methyl orange by *Kocuria rosea* MTCC 1532. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1–3, p. 503–509, 2010.

PEI, S.; CHENG, H. M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.

PERERA, S. D.; MARIANO, R. G.; VU, K.; NOUR, N.; SEITZ, O.; CHABAL, Y.; BALKUS, K. J. Hydrothermal Synthesis of Graphene-TiO₂ Nanotube Composites with Enhanced Photocatalytic Activity. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 949–956, 2012.

POSA, V. R.; ANNAVARAM, V.; SOMALA, A. R. Fabrication of graphene – TiO₂ nanocomposite with improved photocatalytic degradation for acid orange 7 dye under solar light. , v. 39, n. 3, p. 759–767, 2016.

PRABHU, S.; CINDRELLA, L.; JOONG, O.; MOHANRAJU, K. Superhydrophilic and self-cleaning rGO-TiO₂ composite coatings for indoor and outdoor photovoltaic applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 169, n. April, p. 304–312, 2017.

RATH, K.; SATCHER, J. Science and Technology: Novel Materials from Solgel Chemistry. Disponível em: <<https://str.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>>. Acesso em: 20/6/2018.

RODRIGUES, C. S. DE D. Tratamento de Efluentes Têxteis por Processos Combinados de Oxidação Química e Biológica, 2007.

RONG, X.; QIU, F.; ZHANG, C.; FU, L.; WANG, Y.; YANG, D. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂-graphene photocatalyst under visible light irradiation. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2502–2511, 2015.

SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 204, p. 1–7, 2018.

SANTIAGO, G.; SALAS, F. DE; LUCAS, M. F.; MONZA, E.; ACEBES, S.; MARTINEZ, A. T.; CAMARERO, S.; GUALLAR, V. Computer-Aided Laccase Engineering: Toward Biological Oxidation of Arylamines. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 8, p. 5415–5423, 2016.

SCANLON, D. O.; DUNNILL, C. W.; BUCKERIDGE, J.; SHEVLIN, S. A.; LOGSDAIL, A. J.; WOODLEY, S. M.; CATLOW, C. R. A.; POWELL, M. J.; PALGRAVE, R. G.; PARKIN, I. P.; WATSON, G. W.; KEAL, T. W.; SHERWOOD, P.; WALSH, A.; SOKOL, A. A. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**, v. 12, n. 9, p. 798–801, 2013.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, S.; BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014.

SHANDILYA, M.; RAI, R.; SINGH, J. Review: Hydrothermal technology for smart materials. **Advances in Applied Ceramics**, v. 115, n. 6, p. 354–376, 2016.

SHARMA, N.; PURKAIT, M. K. Enantiomeric and racemic effect of tartaric acid on polysulfone membrane during crystal violet dye removal by MEUF process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 10, p. 104–112, 2016.

SHEARER, C. J.; SLATTERY, A. D.; STAPLETON, A. J.; SHAPTER, J. G.; GIBSON, C. T. Accurate thickness measurement of graphene. **Nanotechnology**, v. 27, n. 12, p. 125704–125714, 2016.

SILVA, K. K. H. DE; HUANG, H.; JOSHI, R. K.; YOSHIMURA, M. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. , v. 119, p. 190–199, 2017.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.

SONG, P.; ZHANG, X. Y.; SUN, M. X.; CUI, X. L.; LIN, Y. H. Graphene oxide modified TiO₂ nanotube arrays: enhanced visible light photoelectrochemical properties. **Nanoscale**, v. 4, n. 5, p. 1800–1804, 2012.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; DOMMETT, G. H. B.; KOHLHAAS, K. M.; ZIMNEY, E. J.; STACH, E. A.; PINER, R. D.; NGUYEN, S. B. T.; RUOFF, R. S. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, n. 7100, p. 282–286, 2006.

STARLING, M. C. V. M.; CASTRO, L. A. S.; MARCELINO, R. B. P.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Optimized treatment conditions for textile wastewater reuse using

photocatalytic processes under UV and visible light sources. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6222–6232, 2017.

ŠTENGL, V.; BAKARDJIEVA, S.; GRYGAR, T. M.; BLUDSKÁ, J.; KORMUNDA, M. TiO₂-graphene oxide nanocomposite as advanced photocatalytic materials. **Chemistry Central Journal**, v. 7, n. 1, p. 1–12, 2013.

STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145–154, 2014.

SUAVE, J.; AMORIM, S. M.; ÂNGELO, J.; ANDRADE, L.; MENDES, A.; MOREIRA, R. F. P. M. TiO₂/reduced graphene oxide composites for photocatalytic degradation in aqueous and gaseous medium. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 348, p. 326–336, 2017.

SUPOTHINA, S.; JUENGSUWATTANANON, K.; PANYATHANMAPORN, T.; JAROENWORALUCK, A.; JINAWATH, S.; SOOKNOI, T.; TAWKAEW, S. Effect of Aging Time on Crystalline Structure Evolution of TiO₂ Nanoparticles. **Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering**, v. 1, n. 9, p. 1105–1111, 2007.

SZABÓ, T.; VERES, Á.; CHO, E.; KHIM, J.; VARGA, N.; DÉKÁNY, I. Photocatalyst separation from aqueous dispersion using graphene oxide / TiO₂ nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 433, p. 230–239, 2013.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; MAHMOODI, N. M.; MENGER, F. M. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. **Desalination**, v. 260, n. 1–3, p. 34–38, 2010.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004, v. 3, 83 p. **Caderno Temático**, v. 03, p. 83, 2004.

TRAPALIS, A.; TODOROVA, N.; GIANNAKOPOULOU, T.; BOUKOS, N.; SPELIOTIS, T.; DIMOTIKALI, D.; YU, J. TiO₂/graphene composite photocatalysts for NO_x removal: A comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 637–647, 2016.

UCAR, N.; GOKCELI, G.; YUKSEK, I. O.; ONEN, A.; KARATEPE YAVUZ, N. Graphene oxide and graphene fiber produced by different nozzle size, feed rate and reduction time with vitamin C. **Journal of Industrial Textiles**, v. 48, n. 1, p. 292–303, 2018.

VASCONCELOS, V. M.; SOUZA, F. L. DE; GUARALDO, T. T.; MIGLIORINI, F. L.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. V. Oxidação eletroquímica dos corantes reativos Preto 5 e Azul 19 utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não comercial. **Química Nova**, v. 39, n. 9, p. 1051–1058, 2016.

VELOSO, L. DE A. Corantes e Pigmentos. **CRQ-IV - Química Viva**, p. 38, 2012.

WANG, C. C.; YING, J. Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 11, p. 3113–3120, 1999.

WANG, P.; CAO, M.; WANG, C.; AO, Y.; HOU, J. QIAN, J. Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 116–124, 2014.

WANG, Q.; WANG, Y.; DUAN, B.; ZHANG, M. Modified Sol-Gel Synthesis of Carbon Nanotubes Supported Titania Composites with Enhanced Visible Light Induced Photocatalytic Activity. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2016.

WANG, W.; SERP, P.; KALCK, P.; FARIA, J. L. Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 235, n. 1–2, p. 194–199, 2005.

WANG, Y.; HE, Y.; LAI, Q.; FAN, M. Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 26, n. 11, p. 2139–2177, 2014.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-Ray Line Broadening from fided Aluminium and Wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 22–31, 1953.

WU, Y. C.; TAI, Y. C. Effects of alcohol solvents on anatase TiO₂ nanocrystals prepared by microwave-assisted solvothermal method. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 6, 2013.

YAN, H.; TAO, X.; YANG, Z.; LI, K.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R. Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 268, p. 191–198, 2014.

YOGI, C.; KOJIMA, K.; WADA, N.; TOKUMOTO, H.; TAKAI, T.; MIZOGUCHI, T.; TAMIKI, H. Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂ film and Au particles-TiO₂ composite film. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 17, p. 5881–5884, 2008.

ZARBINI, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1236–1243, 2014.

ZHANG, H.; LV, X.; LI, Y.; WANG, Y.; LI, J. P25- graphene composite as a high performance photocatalyst. **ACS Nano**, v. 4, n. 1, p. 380–386, 2009.

ZHANG, J.; ZHOU, P.; LIU, J.; YU, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Physical Chemistry**

Chemical Physics, v. 16, n. 38, p. 20382–20386, 2014.

ZHANG, N.; ZHANG, Y.; YANG, M.-Q.; TANG, Z.-R.; XU, Y.-J. A critical and benchmark comparison on graphene-, carbon nanotube-, and fullerene-semiconductor nanocomposites as visible light photocatalysts for selective oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 299, p. 210–221, 2013.

ZHANG, R.; ELZATAHRY, A. A.; AL-DEYAB, S. S.; ZHAO, D. Mesoporous titania : From synthesis to application. , p. 344–366, 2012.

ZHANG, Y.; ZHANG, N.; TANG, Z. R.; XU, Y. J. Improving the photocatalytic performance of graphene-TiO₂ nanocomposites via a combined strategy of decreasing defects of graphene and increasing interfacial contact. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 25, p. 9167–9175, 2012.

ZHOU, K.; ZHU, Y.; YANG, X.; JIANG, X.; LI, C. Preparation of graphene–TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity. **New J. Chem.**, v. 35, n. 2, p. 353–359, 2011.

ZHU, H.; JIANG, R.; FU, Y.; GUAN, Y.; YAO, J.; XIAO, L.; ZENG, G. Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂ / ZnO / chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. **Desalination**, v. 286, p. 41–48, 2012.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. H.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010.