



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Síntese e caracterização de filmes nanocompósitos de TiO₂/C para aplicações fotocatalíticas

RODRIGO TEIXEIRA BENTO

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientadora:
Profa. Dra. Marina Fuser Pillis**

São Paulo

2022

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Síntese e caracterização de filmes nanocompósitos de TiO₂/C para aplicações fotocatalíticas

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

RODRIGO TEIXEIRA BENTO

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:
Profa. Dra. Marina Fuser Pillis

São Paulo

2022

Fonte de Financiamento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.
Processo n. 168935/2018-0.

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

BENTO, R. T. ***Síntese e caracterização de filmes nanocompósitos de TiO₂/C para aplicações fotocatalíticas.*** 2022. 169 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa).

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bento, Rodrigo Teixeira

Síntese e caracterização de filmes nanocompósitos de TiO₂/C
para aplicações fotocatalíticas / Rodrigo Teixeira Bento;
orientadora Marina Fuser Pillis. -- São Paulo, 2022.
169 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, São Paulo, 2022.

1. Dióxido de titânio. 2. filmes finos. 3. fotocatalise
heterogênea. 4. heterojunção. 5. compósitos. I. Pillis, Marina
Fuser, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Rodrigo Teixeira Bento

Título: Síntese e caracterização de filmes nanocompósitos de TiO₂/C para aplicações fotocatalíticas.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Data: 21 / 10 / 2022

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a: Marina Fuser Pillis

Instituição: IPEN-CNEN/SP – USP Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Almir de Oliveira Neto

Instituição: IPEN-CNEN/SP – USP Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

Instituição: Escola Politécnica da USP Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Renato Altobelli Antunes

Instituição: Universidade Federal do ABC Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, a quem dedico esse trabalho, que me apoiou incondicionalmente, pelo carinho, esforço, dedicação e compreensão ao longo desta caminhada, desde minha primeira formação técnica, em 2010, até a defesa da presente tese.

Agradeço à minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Marina Fuser Pillis, pela contribuição científica, e, principalmente, pela confiança, paciência, amizade e apoio durante toda essa caminhada.

Aos meus colegas de laboratório, pela amizade, incentivo e divertidos momentos de discussão acadêmica, especialmente ao Olandir Vercino Correa, pela grande amizade, apoio e pelo conhecimento compartilhado durante todo o projeto.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo concedida.

Agradeço aos colaboradores do CCTM-IPEN Dr. Rene Ramos de Oliveira e Marcos Yovanovich, pela realização das análises de DRX; ao Dr. Glauson Aparecido Ferreira Machado pela realização das análises de MEV-FEG; e ao Prof. Dr. Almir Oliveira Neto, do CCCH-IPEN, pela realização das análises de FTIR. Agradeço a Prof.^a Dr.^a Denise Freitas Siqueira Petri, do Instituto de Química da USP, pelo auxílio na realização das medidas de ângulo de contato. Ao colaborador técnico da Faculdade de Engenharia Elétrica da Poli-USP, Igor Yamamoto Abe, pela realização das análises de espectroscopia Raman. Ao Dr. Renato Altobelli Antunes, da Universidade Federal do ABC (UFABC), e ao Dr. Pedro Lana Gastelois, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN), pela realização das análises de XPS.

Agradeço, por fim, aos professores, funcionários e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) da USP como um todo pela oportunidade proporcionada, estimulando o meu desenvolvimento intelectual, profissional e humano.

*“Existe apenas um bem: o saber; e apenas um mal:
a ignorância.”*

- Sócrates

*“Mais coisas nos conectam do que nos separam.
Mas em tempos de crise, os sábios constroem pontes,
enquanto os tolos constroem barreiras.”*

- T'Challa, rei de Wakanda, o Pantera Negra
(interpretado por Chadwick Boseman)

RESUMO

BENTO, Rodrigo. T. **Síntese e caracterização de filmes nanocompósitos de TiO₂/C para aplicações fotocatalíticas**. 2022. 170 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

O presente trabalho teve como objetivos a síntese, caracterização e avaliação do comportamento fotocatalítico de filmes de dióxido de titânio (TiO₂) e filmes nanocompósitos heteroestruturados de TiO₂/C. Os filmes foram obtidos pelo método sol-gel, depositados sobre substratos de vidro borossilicato, por meio da técnica de *spray coating*, e tratados termicamente em diferentes temperaturas. Grafite expandida, esfoliada em diferentes tempos pelo processo de esfoliação em fase líquida, foi utilizada como fonte de carbono. A descoloração do corante alaranjado de metila foi utilizada para investigar a atividade fotocatalítica dos filmes sob irradiação de luz ultravioleta e visível. A influência da temperatura de tratamento térmico, do teor de carbono e de agentes supressores na eficiência dos filmes também foi estudada. Todos os filmes exibiram a formação da fase anatase. A adição de carbono promoveu evidentes modificações morfológicas nos filmes híbridos que resultaram na melhora do seu desempenho. Os testes de remoção do corante indicaram que os filmes de TiO₂ apresentam atividade fotocatalítica apenas sob radiação UV, com eficiência de 76,4 %. O filme híbrido de TiO₂/10% de C, tratado termicamente a 450 °C, exibiu o melhor comportamento fotocatalítico, com 79,5 % de remoção do corante sob luz visível. O mecanismo fotocatalítico dos filmes nanocompósitos foi proposto a partir dos resultados obtidos. A heterojunção TiO₂/C formada apresenta um comportamento característico de heterojunções do tipo II. Tal efeito contribui para a ativação do fotocatalisador sob luz visível, o que favorece sua aplicação prática sob luz do Sol.

Palavras-chave: filmes de TiO₂; heterojunção; carbono esfoliado; TiO₂/C; atividade fotocatalítica.

ABSTRACT

BENTO, Rodrigo. T. **Synthesis and characterization of nanocomposite TiO₂/C films for photocatalytic applications**. 2022. 170 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The present study aims the synthesis, characterization, and photocatalytic evaluation of the titanium dioxide (TiO₂) films, and TiO₂/C heterostructured nanocomposite films. The films were obtained by the sol-gel method, deposited on borosilicate glass substrates, using the spray coating technique, and heat treated at different temperatures. Expanded graphite was exfoliated at different times by the liquid phase exfoliation process and used as a carbon source. Methyl orange dye decolorization was used to investigate the photocatalytic activity of the films under UV and visible light irradiation. The influence of heat treatment temperature, carbon content, and the scavengers on the catalyst efficiency was also studied. All films exhibited the formation of the anatase phase. The addition of carbon promoted evident morphological changes in the hybrid films that resulted in an improvement in their performance. Dye removal tests indicated that the TiO₂ films exhibited photocatalytic properties only under UV light with an efficiency of 76.4 %. The TiO₂/10%-C hybrid film, heat treated at 450 °C, exhibited the best photocatalytic behavior, with 79.5 % of dye removal under visible light. The photocatalytic mechanism of nanocomposite films was proposed based on the results obtained. The formed TiO₂/C heterojunction shows a typical behavior of staggered gap heterojunctions. Such effect contributes to the photocatalyst activation under visible light, which favors its practical application under sunlight.

Key words: TiO₂ films; heterojunction; exfoliated carbon; TiO₂/C; photocatalytic activity.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Fotocatalisadores compósitos de diferentes tipos de heterojunção utilizados em variadas aplicações fotocatalíticas.....	50
Tabela 2 – Comparação das principais técnicas de síntese de filmes de carbono e grafite esfoliada apresentando as vantagens e desvantagens de cada uma.....	60
Tabela 3 – Resumo das propriedades estruturais das nanofolhas de EG obtidas pelo método de esfoliação em fase líquida (LPE) assistida por luz UVC, em diferentes tempos de irradiação.....	92
Tabela 4 – Análise quantitativa elementar de superfície das nanofolhas de grafite expandida: concentrações atômicas relativas (at.%), espécies químicas encontradas via deconvolução das regiões C1s e O1s, razão C:O e razão total ORB. Resultados resumidos da análises de FTIR e XPS.....	96
Tabela 5 – Resumo das características morfológicas dos filmes de TiO ₂ obtidos por spray coating, tratados termicamente em diferentes temperaturas.....	110
Tabela 6 – Resumo dos principais resultados encontrados para as características morfológicas e comportamento fotocatalítico dos filmes de TiO ₂ e TiO ₂ /C obtidos pela técnica sol-gel, com diferentes concentrações de carbono e diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	121
Tabela 7 – Características estruturais observadas nos resultados de espectroscopia Raman para a grafite expandida e para os filmes de TiO ₂ /C obtidos pela técnica sol-gel, com diferentes teores de carbono e diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	126
Tabela 8 – Análise elementar superficial das concentrações atômicas relativas (at.%), estimadas a partir da técnica XPS, dos filmes de TiO ₂ e TiO ₂ /C (TGN10-450) obtidos pelo processo sol-gel.....	135
Tabela 9 – Energias de ligação para as diferentes espécies químicas obtidas a partir da deconvolução dos espectros XPS de alta resolução dos filmes de TiO ₂ e TiO ₂ /C (TGN10-450) obtidos pelo processo sol-gel.....	139

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Resumo das possíveis espécies reativas formadas nos diferentes processos oxidativos avançados.....	27
Figura 2 – Estrutura de banda eletrônica de materiais condutores, isolantes e semicondutores.....	30
Figura 3 – Representação esquemática dos diagramas de banda e energias de band gap de diferentes fotocatalisadores semicondutores, destacando suas potenciais aplicações.....	31
Figura 4 – – Ilustração esquemática do alinhamento de bandas das heterojunções (a) GaAs-Al _x Ga _{1-x} As; (b) In _{0,53} Ga _{0,47} As-InP; (c) In _{0,53} Ga _{0,47} As-In _{0,52} Al _{0,48} As; e (d) InP-In _{0,52} Al _{0,48} As.....	34
Figura 5 – Esquema demonstrativo dos diferentes tipos de configuração para a formação dos pares elétron/buraco em fotocatalisadores de heterojunção: (a) tipo I - straddling gap; (b) tipo II - staggered gap; (c) tipo III - broken gap, nas quais ΔEC representa a diferença de energia entre bandas de condução do Semicondutor A e do Semicondutor B, ΔEV é a variação de energia entre bandas de valência dos semicondutores, E_g é a energia de band gap e E_F representa a energia de Fermi. A junção entre os semicondutores se dá pelo alinhamento entre os níveis de Fermi de ambos.....	36
Figura 6 – Representação ilustrativa da heterojunção do tipo p-n.....	37
Figura 7 – Ilustração esquemática da estrutura de banda e do mecanismo de ativação de fotocatalisadores de heterojunção de isotipo p-p sob luz visível.....	39
Figura 8 – Esquema demonstrativo da separação de cargas foto geradas em uma heterojunção do tipo Schottky: excitação do elétron (e^-) da BV para a BC do semicondutor; transferência do elétron (e^-) da BC para a superfície do metal, orientado pelo campo elétrico interno, até o alinhamento do nível de Fermi (E_F) e formação da barreira de Schottky. As cargas foto geradas são conduzidas em direções opostas devido às favoráveis diferenças nas energias da banda e a formação de um campo elétrico; ϕ_m representa a posição do nível de Fermi do metal, e ϕ_s a posição do nível de Fermi do semicondutor.....	41

Figura 9 – Mecanismo de formação da heterojunção de esquema-Z direto, no qual é demonstrado (a) a configuração de estrutura de banda entre semicondutores oxidativos (D) e redutivos (A) antes da junção; (b) arquitetura eletrônica após a junção ao atingir o equilíbrio do nível de Fermi (EF) e formar um campo elétrico interno; (c) separação das cargas eletrônicas após irradiação de luz.....	43
Figura 10 – (a) Diagrama ilustrativa dos níveis energéticos de banda, transferência de carga e separação dos pares elétron (e ⁻)/buraco (h ⁺) fotogerados na heterojunção de superfície do anatase-TiO ₂ com uma razão ideal de facetas expostas {001} e {101}; (b) esquema representativo da respectiva heterojunção de superfície em um cristal de TiO ₂	45
Figura 11 – Representação ilustrativa de uma heterojunção do tipo semicondutor-carbono.....	47
Figura 12 – (a) Ilustração esquemática da função do carbono na captura de elétrons (e ⁻) fotoinduzidos pelo semicondutor durante a degradação fotocatalítica de moléculas de corante na água em uma heterojunção semicondutor-carbono; (b) arquitetura eletrônica de formação da heterojunção semicondutor-carbono, em um nanocompósito TiO ₂ /C, após a junção ao atingir o equilíbrio do nível de Fermi: os elétrons (e ⁻) fotoexcitados na BC do semicondutor tendem a migrar para as folhas de carbono, promovendo a separação espacial das cargas eletrônicas e reduzindo a probabilidade de recombinação.....	49
Figura 13 – Estruturas cristalinas das principais fases do TiO ₂ : (a) brookita (ortorrômbica, densidade de 4,12 g/cm ³ , E _g = 3,34 eV), (b) rutilo (tetragonal, densidade de 4,27 g/cm ³ , E _g = 3 eV) e (c) anatase (tetragonal, densidade de 3,89 g/cm ³ , E _g = 3,26 eV.....	52
Figura 14 – Diagrama esquemático mostrando a arquitetura de alinhamento de bandas possível entre as fases anatase-TiO ₂ e rutilo-TiO ₂	56
Figura 15 – Representação esquemática das estruturas cristalinas dos principais alótropos de carbono: (a) grafite; (b) diamante; (c) fulereno; (d-e) nanotubo de carbono; (f) grafeno.....	58
Figura 16 – Relação entre as propriedades do grafeno e suas principais aplicações.....	59

- Figura 17 – Representação esquemática do mecanismo fundamental do processo oxidativo de fotocatalise heterogênea do semicondutor TiO_2 . Durante o processo de fotoativação do catalisador, pares elétron (e^-)/buraco (h^+) são gerados no interior da estrutura eletrônica do semicondutor. Tais cargas são capazes de interagir com as moléculas de oxigênio e água presentes na solução, em contato com a superfície do catalisador. Esse efeito promove a formação de espécies altamente reativas que, através de reações oxirredutoras, mineralizam os poluentes orgânicos em compostos mais simples e não tóxicos, como água e CO_2 **64**
- Figura 18 – Ilustração esquemática do mecanismo de fotocatalise do catalisador nanocompósito heteroestruturado de TiO_2/C para degradação de poluentes orgânicos sob irradiação da luz solar..... **65**
- Figura 19 – Resumo das principais propriedades aprimoradas em um fotocatalisador híbrido baseado na heterojunção TiO_2/C . Além de tornar o fotocatalisador ativo sob luz visível, a funcionalização com carbono promove o aumento da mobilidade eletrônica e separação espacial dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) gerados durante o processo de fotoativação – o que conseqüentemente reduz a velocidade de recombinação das cargas, aumenta a formação de espécies reativas com maior tempo de vida e favorecer a atividade fotocatalítica do compósito..... **66**
- Figura 20 – Modelo da estrutura química da molécula do corante aniônico alaranjado de metila com suas respectivas cargas atômicas: as esferas vermelhas, amarelas, azuis, cinza e brancas representam, respectivamente, os átomos de oxigênio, enxofre, nitrogênio, carbono e hidrogênio..... **71**
- Figura 21 – Representação esquemática das seções transversais dos filmes de TiO_2 com diferentes espessuras, na qual é ilustrado o comportamento fotocatalítico na remoção do corante laranja de metila sob luz UV conforme a espessura do filme aumenta. O diagrama também demonstra a recombinação eletrônica dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) nestas condições, bem como o mecanismo de fotocatalise heterogênea de semicondutor..... **74**
- Figura 22 – Esquema ilustrativo das etapas de hidrólise, condensação e calcinação envolvidas ao longo do método sol-gel para a síntese de nanopartículas e filmes de TiO_2 **76**
- Figura 23 – Ilustração esquemática de um aerógrafo utilizado no processo de deposição de filmes a partir da técnica de spray coating, destacando os principais componentes presentes na pistola..... **78**

- Figura 24 – (a) Esquema demonstrativo da técnica de deposição spray coating, na qual o aerógrafo, contendo a solução precursora de TiO_2 em seu reservatório, fica constantemente posicionado a 45° em relação ao substrato, fixo à mesa. A base móvel, onde está fixado o aerógrafo, varre o substrato com uma velocidade média constante de 17 mm.s^{-1} , de ponta a ponta. O processo ocorre em temperatura ambiente, utilizando N_2 como gás de arraste, sob pressão constante. Cada camada do filme de TiO_2 , com espessura média de 300 nm, corresponde a 10 varreduras realizadas sobre o substrato, nas mesmas condições; (b) Foto do equipamento utilizado para deposição dos filmes de TiO_2 e TiO_2/C via spray coating..... **81**
- Figura 25 – Procedimento experimental para a síntese e deposição de filmes de TiO_2 e filmes híbridos de TiO_2/C pelo método de spray coating: (a) preparação do sol precursor de TiO_2 contendo isopropóxido de titânio e álcool isopropílico; (b) síntese do sol precursor da heterojunção TiO_2/C utilizando o sol anteriormente preparado e nanofolhas de grafite expandida (EG), em diferentes concentrações mássicas; e (c) deposição dos filmes em temperatura ambiente..... **82**
- Figura 26 – (a) Espectro eletromagnético da lâmpada de radiação UVA SankyoDenki – BLB; (b) Espectro eletromagnético da lâmpada LED de luz visível Philips..... **88**
- Figura 27 – Imagens MEV-FEG da morfologia da grafite (a) e das nanofolhas de grafite expandida (EG) sintetizadas pela técnica de esfoliação em fase líquida (LPE) assistida por luz UVC nos tempos de (b) 2 horas; (c) 8 horas; e (d) 24 horas..... **91**
- Figura 28 – (a) Perfis de difração de raios X e (b) espectros Raman das nanofolhas de grafite expandida (EG) obtidas pela técnica de esfoliação em fase líquida (LPE) assistida por luz UVC em diferentes tempos..... **92**
- Figura 29 – (a) Espectros FTIR da grafite e das nanofolhas de grafite expandida (EG) sintetizadas pelo método verde de esfoliação em fase líquida assistida por luz UVC; (b) Detalhes do tratamento realizado nos espectros FTIR das amostras de EG e respectiva deconvolução para obter as áreas da razão total ORB para quantificação dos grupos oxigenados..... **95**
- Figura 30 – Espectros survey XPS da grafite e das nanofolhas de grafite expandida (EG) obtidas pelo método verde de exfoliação em fase líquida assistida por luz UVC, em diferentes tempos de irradiação, à temperatura ambiente..... **97**

Figura 31 – Espectros XPS de alta resolução das regiões energéticas C1s e O1s da (a) grafite, e das nanofolhas de grafite expandida (EG) obtidas pelo método verde de esfoliação em fase líquida assistida por luz UVC nos tempos de (b) 2 h, (c) 8 h e (d) 24 h.....	98
Figura 32 – Ilustração esquemática demonstrando os mecanismos propostos para a técnica verde de esfoliação em fase líquida da grafite expandida (EG) via <i>Wedge effect</i> e <i>Shear effect</i> . A grafite, utilizado como material precursor, foi disperso em uma suspensão contendo água, álcool isopropílico e acetona (1:1:1), em temperatura ambiente. Após irradiação de luz UVC, em diferentes tempos de síntese, foram obtidas nanofolhas de EG com poucos defeitos, elevado rendimento e elevada cristalinidade.....	99
Figura 33 – Etapas do mecanismo de delaminação proposto (<i>Wedge effect</i>) para as nanofolhas de grafite expandida (EG) obtidas a partir do método de esfoliação em fase líquida assistida por luz UVC.....	100
Figura 34 – Curva de TGA do sol-gel precursor do TiO ₂ sintetizado. Para a realização da análise termogravimétrica, o sol-gel foi mantido no escuro por 30 dias para cura da amostra.....	101
Figura 35 – (a) Diagramas de difração de raios X e (b) espectros Raman dos filmes de TiO ₂ obtidos pela técnica de spray coating, tratados termicamente em diferentes temperaturas.....	103
Figura 36 – Imagens de AFM da topografia e 3D do filme de TiO ₂ obtido pelo método sol-gel, depositado via <i>spray coating</i> em substrato de vidro borossilicato, sem tratamento térmico.....	104
Figura 37 – Imagens de AFM da topografia e 3D do filme de TiO ₂ obtido pelo método sol-gel, depositado via <i>spray coating</i> em substrato de vidro borossilicato e tratado termicamente a 300 °C.....	104
Figura 38 – Imagens de AFM da topografia e 3D do filme de TiO ₂ obtido pelo método sol-gel, depositado via <i>spray coating</i> em substrato de vidro borossilicato e tratado termicamente a 450 °C.....	104
Figura 39 – Imagens de AFM da topografia e 3D do filme de TiO ₂ obtido pelo método sol-gel, depositado via <i>spray coating</i> em substrato de vidro borossilicato e tratado termicamente a 500 °C.....	105
Figura 40 – Imagens de AFM da topografia e 3D do filme de TiO ₂ obtido pelo método sol-gel, depositado via <i>spray coating</i> em substrato de vidro borossilicato e tratado termicamente a 550 °C.....	105
Figura 41 – Imagens de AFM da topografia e 3D do filme de TiO ₂ obtido pelo método sol-gel, depositado via <i>spray coating</i> em substrato de vidro borossilicato e tratado termicamente a 600 °C.....	105

- Figura 42 – Perfil da gota de água deionizada (5 μL) sobre a superfície dos filmes de TiO_2 obtidos por spray coating, tratados termicamente em diferentes temperaturas (a) 300 $^\circ\text{C}$; (b) 450 $^\circ\text{C}$; (c) 500 $^\circ\text{C}$; (d) 550 $^\circ\text{C}$; (e) 600 $^\circ\text{C}$**107**
- Figura 43 – Curva analítica do corante alaranjado de metila nas concentrações de 1, 2, 4, 8 e 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para calibração dos espectrofotômetro. Água deionizada foi utilizada como branco.....**108**
- Figura 44 – (a) Gráfico C/C_0 do corante alaranjado de metila em função do tempo de exposição à radiação UVA ($\lambda = 352 \text{ nm}$) e aos filmes de TiO_2 obtidos por spray coating em diferentes temperaturas. (b) Curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem dos filmes de TiO_2 para remoção do corante sob luz UV.....**109**
- Figura 45 – (a) Gráfico C/C_0 de remoção do corante alaranjado de metila da água em função do tempo de exposição à luz visível e aos filmes nanocompósitos de TiO_2/C . Após a síntese dos filmes de TiO_2 , tratado termicamente a 550 $^\circ\text{C}$, os mesmos foram recobertos via spray coating com as nanofolhas de grafite expandida (EG), esfoliadas nos tempos de 2, 8 e 24 h. (b) Curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem dos filmes de TiO_2/C para remoção do corante sob luz visível.....**113**
- Figura 46 – Imagens de AFM da topografia e 3D dos filmes de TiO_2/C revestidos com grafite expandida (EG) esfoliado pela técnica verde de esfoliação em fase líquida assistida por luz UVC em diferentes tempos: (a) 2 h, (b) 8 h e (c) 24 h. Os filmes de anatase- TiO_2 foram sintetizados pela técnica de sol-gel, depositados em substratos de vidro borossilicato pelo método spray coating à temperatura ambiente e então tratados termicamente a 550 $^\circ\text{C}$. Em seguida, os filmes foram revestidos com nanofolhas de EG por spray coating à temperatura ambiente e secos a 100 $^\circ\text{C}$**115**
- Figura 47 – (a) Espectros Raman e (b) espectros de DRX dos filmes de TiO_2 e TiO_2/C revestidos com nanofolhas de grafite expandida (EG) obtidas em diferentes tempos de esfoliação.....**116**
- Figura 48 – Banda G do espectro Raman da grafite expandida (EG): (a) antes e (b) após a formação da heterojunção TiO_2/C**117**
- Figura 49 – Gráfico C/C_0 de remoção do corante alaranjado de metila da água em função do tempo de exposição à luz visível e aos filmes nanocompósitos de TiO_2/C obtidos por spray coating, contendo diferentes concentrações de grafite expandida (EG) esfoliado no tempo de 2 h: (a) 1 %, (b) 2,5 %, (c) 5 %, (d) 7,5 %, (e) 10 %, e tratados termicamente a diferentes temperaturas. (f) Curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem dos filmes de TiO_2/C para remoção do corante.....**119**

- Figura 50 – Gráfico percentual de comparação entre o resultado de eficiência fotocatalítica do filme TGN10-450, contendo 10 % de grafite expandida (EG), e o filme de TiO₂/10% grafite natural na remoção do corante alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz visível..... **121**
- Figura 51 – Diagramas de difração de raios X dos filmes híbridos de TiO₂/C obtidos pela técnica de spray coating, com diferentes concentrações de carbono, tratados termicamente a diferentes temperaturas..... **122**
- Figura 52 – Espectros Raman dos filmes de TiO₂/C com diferentes concentrações de carbono, tratados termicamente a diferentes temperaturas: (a) região correspondente aos sinais vibracionais do TiO₂; (b) região correspondente aos sinais vibracionais do carbono..... **123**
- Figura 53 – (a) Banda G do espectro Raman da grafite expandida (EG); banda G do espectro Raman dos filmes de TiO₂/C contendo: (b) 1 % de carbono (TGN1-550), (c) 7,5 % de carbono (TGN7-450) e (d) 10 % de carbono (TGN10-450)..... **125**
- Figura 54 – (a) Banda 2D do espectro Raman da grafite expandida (EG); banda 2D do espectro Raman dos filmes de TiO₂/C contendo: (b) 1 % de carbono (TGN1-550), (c) 7,5 % de carbono (TGN7-450) e (d) 10 % de carbono (TGN10-450)..... **126**
- Figura 55 – Imagens de AFM da topografia e 3D dos filmes de TiO₂/1 % de C, sintetizados pela técnica de sol-gel, depositados em substratos de vidro borossilicato pelo método spray coating à temperatura ambiente e então tratados termicamente a diferentes temperaturas: (a) TGN1-350, (b) TGN1-450 e (c) TGN1-550..... **128**
- Figura 56 – Imagens de AFM da topografia e 3D dos filmes de TiO₂/7,5 % de C, sintetizados pela técnica de sol-gel, depositados em substratos de vidro borossilicato pelo método spray coating à temperatura ambiente e então tratados termicamente a diferentes temperaturas: (a) TGN7-350, (b) TGN7-450 e (c) TGN7-550..... **129**
- Figura 57 – Imagens de AFM da topografia e 3D dos filmes de TiO₂/10 % de C, sintetizados pela técnica de sol-gel, depositados em substratos de vidro borossilicato pelo método spray coating à temperatura ambiente e então tratados termicamente a diferentes temperaturas: (a) TGN10-350, (b) TGN10-450 e (c) TGN10-550..... **130**
- Figura 58 – Perfil da gota de água deionizada (5 µL) sobre a superfície dos filmes de TiO₂/C obtidos pelo método sol-gel, depositados via spray coating em substratos de vidro borossilicato e tratados termicamente a diferentes temperaturas: filmes de TiO₂/1 % C obtidos a (a) 350 °C, (b) 450 °C e (c) 550 °C; filmes de TiO₂/7,5 % C obtidos a (d) 350 °C, (e) 450 °C e (f) 550 °C; filmes de TiO₂/10 % C obtidos a (g) 350 °C, (h) 450 °C e (i) 550 °C..... **132**

Figura 59 – Medidas de energia de band gap dos filmes de TiO ₂ e TiO ₂ /C estimados a partir do método de Tauc: (a) filme de anatase-TiO ₂ puro; (b) filme de TiO ₂ /1% C (TGN1-550); (c) filme de TiO ₂ /7,5% C (TGN7-450) e (d) filme de TiO ₂ /10% C (TGN10-450).....	133
Figura 60 – Espectros survey de XPS dos filmes de TiO ₂ e de TiO ₂ /C (TGN10-450) obtidos pelo método sol-gel e depositados via spray coating em substratos de vidro borossilicato.....	135
Figura 61 – Espectros XPS de alta resolução do pico Ti 2p dos filmes de (a) TiO ₂ e (b) TiO ₂ /C.....	136
Figura 62 – Espectros XPS de alta resolução do pico O 1s dos filmes de (a) TiO ₂ e (b) TiO ₂ /C.....	137
Figura 63 – Espectros XPS de alta resolução do pico C 1s dos filmes de (a) TiO ₂ e (b) TiO ₂ /C.....	138
Figura 64 – Eficiência fotocatalítica do filme de TiO ₂ /C (TGN10-450) durante 10 ciclos sob luz visível, com um total de 50 horas de experimento. O filme foi obtido pelo método sol-gel e depositado via spray coating em substrato de vidro borossilicato. O comportamento fotocatalítico do filme foi observado na remoção do corante alaranjado de metila: concentração de 5 mg L ⁻¹ , pH = 2 e volume de 40 mL.....	141
Figura 65 – Efeito dos diferentes agentes sequestrantes na eficiência fotocatalítica dos filmes híbridos de TiO ₂ /C (TGN10-450) na remoção do corante alaranjado de metila sob luz visível. Os experimentos fotocatalíticos foram realizados nas seguintes condições: concentração do poluente modelo em 5 mg L ⁻¹ , concentração do agente sequestrante em 0,05 mmol.L ⁻¹ , pH da solução = 2 e volume da solução em 40 mL.....	144
Figura 66 – Mecanismo proposto para a síntese do catalisador híbrido de TiO ₂ /C pelo processo sol-gel. Isopropóxido de titânio foi utilizado como precursor do TiO ₂ ; grafite expandida foi empregado como fonte de carbono. A reação superior mostra a coordenação entre o precursor de TiO ₂ e o álcool isopropílico a partir da catálise pelo uso de ácido sulfúrico. A reação do meio esboça a mistura de precursores de carbono e TiO ₂ e o processo sol-gel assistido por agitação mecânica e aquecimento simultâneo, seguido pela cristalização do material nanocompósito via tratamento térmico.....	146
Figura 67 – Representação esquemática do mecanismo fotocatalítico proposto para o nanocompósito heteroestruturado de TiO ₂ /C sob irradiação de luz visível, na qual é demonstrado o diagrama dos níveis energéticos da estrutura eletrônica do fotocatalisador híbrido.....	147

LISTA DE SIGLAS

AFM – Microscopia de Força Atômica

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CVD – Deposição Química em Fase Vapor

DRX – Difração de Raios-X

E_{BC} – Potencial energético da banda de condução

E_{BV} – Potencial energético da banda de valência

E_g – Energia de *band gap*

EG – Grafite expandida

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LPE – Esfoliação em fase líquida

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo

POA – Processos Oxidativos Avançados

RMS – Root Mean Square

TGN1-350 – Filme híbrido de $TiO_2/1\%$ de C tratado termicamente a 350 °C

TGN1-450 – Filme híbrido de $TiO_2/1\%$ de C tratado termicamente a 450 °C

TGN1-550 – Filme híbrido de $TiO_2/1\%$ de C tratado termicamente a 550 °C

TGN2-350 – Filme híbrido de $TiO_2/2,5\%$ de C tratado termicamente a 350 °C

TGN2-450 – Filme híbrido de $TiO_2/2,5\%$ de C tratado termicamente a 450 °C

TGN2-550 – Filme híbrido de $TiO_2/2,5\%$ de C tratado termicamente a 550 °C

TGN5-350 – Filme híbrido de $TiO_2/5\%$ de C tratado termicamente a 350 °C

TGN5-450 – Filme híbrido de $TiO_2/5\%$ de C tratado termicamente a 450 °C

TGN5-550 – Filme híbrido de $TiO_2/5\%$ de C tratado termicamente a 550 °C

TGN7-350 – Filme híbrido de TiO_2 /7,5% de C tratado termicamente a 350 °C

TGN7-450 – Filme híbrido de TiO_2 /7,5% de C tratado termicamente a 450 °C

TGN7-550 – Filme híbrido de TiO_2 /7,5% de C tratado termicamente a 550 °C

TGN10-350 – Filme híbrido de TiO_2 /10% de C tratado termicamente a 350 °C

TGN10-450 – Filme híbrido de TiO_2 /10% de C tratado termicamente a 450 °C

TGN10-550 – Filme híbrido de TiO_2 /10% de C tratado termicamente a 550 °C

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	21
2.	OBJETIVOS	24
3.	ASPECTOS DE ORIGINALIDADE	25
4.	REVISÃO DA LITERATURA	26
4.1.	Processos oxidativos no tratamento de água.	26
4.2.	Semicondutores.	29
4.2.1.	Classificação dos materiais semicondutores.....	30
4.3.	Junção em semicondutores	32
4.3.1.	Heterojunções convencionais	34
4.3.2.	Heterojunção p-n.....	36
4.3.3.	Heterojunções de isotipos	38
4.3.4.	Heterojunção Schottky	40
4.3.5.	Heterojunção de esquema-Z direto	42
4.3.6.	Heterojunção de superfície	44
4.3.7.	Heterojunção semicondutor-carbono	46
4.4.	O dióxido de titânio	50
4.4.1.	Modificações estruturais e morfológicas do TiO ₂	54
4.5.	O carbono	57
4.5.1.	Métodos de síntese de grafite esfoliada.....	59
4.6.	Mecanismo fundamental de fotocatalise da heterojunção TiO₂/C	63
4.6.1.	Parâmetros que influenciam a atividade fotocatalítica	69
4.6.1.1.	Efeito do pH	69
4.6.1.2.	Influência da concentração inicial do corante.....	70
4.6.1.3.	Influência da espessura do filme	72
4.7.	Métodos de síntese de filmes heteroestruturados	74
4.7.1.	Técnicas de deposição dos filmes fotocatalíticos.....	77
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	80
5.1.	Síntese dos fotocatalisadores heteroestruturados	80
5.1.1.	Síntese da grafite expandida.....	80
5.1.2.	Substratos	80
5.1.3.	Filmes de TiO ₂	81
5.1.4.	Filmes híbridos de TiO ₂ /C	82
5.2.	Caracterização.	83

5.2.1.	Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG)	83
5.2.2.	Difratometria de raios X (DRX).....	83
5.2.3.	Espectroscopia Raman	83
5.2.4.	Análise termogravimétrica (TGA)	84
5.2.5.	Microscopia de força atômica (AFM).....	84
5.2.6.	Ensaio de molhabilidade dos filmes	84
5.2.7.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	85
5.2.8.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	86
5.2.9.	Espectrofotometria UV-Vis	86
5.3.	Ensaio fotocatalítico	87
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
6.1.	Caracterização da grafite expandida	90
6.1.1.	Morfologia e propriedades estruturais	90
6.1.2.	Estrutura química	94
6.1.3.	Mecanismo da técnica de esfoliação em fase líquida	99
6.2.	Influência da temperatura de tratamento térmico no comportamento fotocatalítico dos filmes de TiO₂.....	101
6.2.1.	Análise termogravimétrica do sol-gel precursor de TiO ₂	101
6.2.2.	Caracterização dos filmes de TiO ₂	102
6.2.3.	Comportamento fotocatalítico dos filmes de TiO ₂	108
6.3.	Filmes nanocompósitos de TiO₂/C.	112
6.3.1.	Influência do tempo de esfoliação do carbono na atividade fotocatalítica dos filmes híbridos	112
6.3.1.1.	Caracterização dos filmes	114
6.4.	Comportamento fotocatalítico dos filmes híbridos de TiO₂/C.....	118
6.4.1.	Influência do teor de carbono na atividade fotocatalítica dos filmes	118
6.4.1.1.	Caracterização estrutural dos filmes híbridos	122
6.4.1.2.	Caracterização morfológica dos filmes híbridos	127
6.4.1.3.	Propriedades ópticas dos filmes híbridos.....	132
6.4.1.4.	Caracterização química dos filmes.....	134
6.4.2.	Ensaio de durabilidade dos filmes híbridos de TiO ₂ /C	140
6.4.3.	Efeito do uso de agentes supressores na atividade fotocatalítica dos filmes híbridos de TiO ₂ /C	142
6.5.	Mecanismo fotocatalítico dos filmes heteroestruturados de TiO₂/C	145
7.	CONCLUSÕES.....	150

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	152
---------------------------------	-----

1 INTRODUÇÃO

Com o rápido desenvolvimento da indústria moderna, muitos poluentes orgânicos, como corantes, hormônios, produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal e pesticidas, são lançados no ambiente aquático de maneira inadequada^{1,2}. Esse elevado número de tóxicos orgânicos presentes em águas residuais industriais e domésticas pode causar sérios perigos ao ecossistema e à saúde dos organismos aquáticos, animais e humanos^{3,4}. A maioria dos poluentes orgânicos presentes no meio ambiente são persistentes e não podem ser eliminados pela natureza⁵. Esses contaminantes não podem também ser efetivamente degradados por tecnologias tradicionais de tratamento de água (por exemplo: métodos biológicos e químicos, adsorção e filtração por membrana)^{1,6}. No entanto, processos oxidativos avançados (POA) surgem como uma tecnologia de degradação segura, capazes de quebrar as moléculas nocivas em moléculas menores⁷. Dentre eles, a fotocatalise heterogênea é uma abordagem eficiente para degradar e mineralizar os contaminantes orgânicos persistentes na água⁸.

Dentre os materiais semicondutores mais empregados em processos fotocatalíticos, o dióxido de titânio (TiO_2) tem sido amplamente investigado como um fotocatalisador promissor na remoção de contaminantes orgânicos da água e do ar^{9,10}. A estrutura cristalina do TiO_2 tem grande influência nas suas propriedades fotocatalíticas. Tanto a fase anatase quanto a fase rutilo apresentam fotoatividade¹¹. No entanto, a fase anatase- TiO_2 é a mais eficiente devido, principalmente, à menor velocidade de recombinação dos pares eletrônicos¹². Por outro lado, a atividade fotocatalítica do TiO_2 é limitada à radiação ultravioleta UV, em virtude da elevada energia de *band gap* (E_g) necessária para ativar o semicondutor (3,2 eV para anatase- TiO_2)¹³. Dessa forma, sua modificação estrutural e morfológica apresenta-se como um método favorável para aumentar sua eficiência e permitir o seu emprego sob a luz do Sol – na qual, em torno de 45 % da radiação emitida correspondem a $400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$, ou seja, luz visível^{14,15}.

Nos últimos anos o carbono, em diferentes arranjos cristalinos, tais como nanotubo de carbono, nitreto de carbono (C_3N_4), grafeno e mais recentemente grafite expandida, tornou-se um material promissor para aplicações fotocatalíticas e no processo de descontaminação da água^{16,17}. Trabalhos direcionados ao desenvolvimento e estudo de células solares^{18,19}, produção de hidrogênio²⁰, redução fotocatalítica de CO_2 em combustível²¹, e degradação de poluentes por fotocatalise heterogênea^{22,23} visam explorar suas excelentes propriedades de adsorvidade, área de superfície específica, e condutividade. Em materiais carbonosos, a hibridização sp^2 dos átomos resulta em um orbital π vazio, permitindo a transferência eletrônica e retardando o processo de recombinação do par elétron (e^-)/buraco (h^+) o que, conseqüentemente, favorece a geração de espécies oxidantes em maior quantidade e aumenta a eficiência fotodegradativa do catalisador²⁴.

Recentemente, a grafite esfoliada em fase líquida, também denominada grafite expandida (EG), tem sido investigada como um importante material modificador de semicondutores empregados em processos fotocatalíticos devido, principalmente, à presença de grupos oxigenados entre suas nanofolhas²⁵⁻²⁷. Diversas técnicas para produção de materiais à base de carbono na forma esfoliada foram desenvolvidas e aperfeiçoadas²⁸⁻³⁰. Alguns métodos, contudo, apresentam limitações específicas e alto custo de síntese^{18,31}. No processo de redução química, por exemplo, são utilizados ácidos fortes e agentes oxidantes^{30,31}, o que pode resultar na formação de resíduos tóxicos perigosos. Como consequência, a técnica de esfoliação em fase líquida (LPE), assistida por irradiação ultravioleta (UV) surge como solução verde para superar as desvantagens associadas à síntese de materiais à base de carbono, com alta qualidade, poucos defeitos e alto rendimento³². O respectivo método dispensa o uso de ácidos e agentes oxidantes como nos métodos tradicionais, o que demonstra o seu caráter ambientalmente amigável.

Catalisadores híbridos de TiO_2/C são amplamente estudados devido a sua elevada eficiência fotocatalítica sob luz visível³³, alta estabilidade química¹⁶, na remoção de corantes e degradação de outros poluentes³⁴, além de apresentar boa propriedade bactericida sob irradiação de luz solar³⁵. A melhora no desempenho do TiO_2 ocorre em virtude de que o carbono pode aumentar a eficiência de mobilidade dos elétrons fotoinduzidos e reduzir a velocidade de

recombinação eletrônica. Além disso, estes compósitos possuem alta capacidade adsorptiva de moléculas que ampliam a faixa de absorção de luz^{16,25}.

Yang et al.³⁶ foram pioneiros ao incorporar óxido de grafeno (GO) na matriz de TiO₂ para aplicação como fotoanodo em células solares. Os autores observaram uma melhora no transporte de elétrons induzindo a redução dos processos de recombinação de cargas, bem como o aumento da eficiência de conversão das células solares. Chen et al.³⁷ prepararam um compósito híbrido de grafeno/TiO₂ com alta eficiência fotocatalítica utilizando TiCl₃ e GO como matéria-prima. Os resultados sugerem que o fotocatalisador apresentou alto desempenho devido à formação da heterojunção do tipo *p-n* entre o grafeno e o TiO₂.

Nesse sentido, o elevado potencial do desenvolvimento de heterojunções de TiO₂/C mostra-se como uma boa estratégia na otimização da eficiência fotocatalítica do semiconductor no processo de degradação de poluentes e tratamento da água. A presente pesquisa destinou-se à síntese e caracterização de filmes nanocompósitos heteroestruturados de TiO₂/C, obtidos pelo método de *spray coating* com o emprego de um aerógrafo, de modo a obter um material fotocatalisador ativo sob luz visível para degradação de compostos orgânicos.

O presente estudo está dividido em 7 capítulos. O capítulo 2 exhibe os objetivos do trabalho. O capítulo 3 apresenta os aspectos de originalidade da pesquisa. No capítulo 4 é apresentada a revisão bibliográfica referente ao TiO₂, ao carbono e suas aplicações, às principais heterojunções, à técnica de deposição dos filmes, e os parâmetros que influenciam sua atividade fotocatalítica. O capítulo 5 aborda o procedimento experimental utilizado para a síntese, deposição e caracterização dos filmes, bem como a descrição do método empregado para a realização dos ensaios fotocatalíticos. No capítulo 6 são apresentados e discutidos os resultados obtidos, encerrando-se, no capítulo 7, com as conclusões.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos a esfoliação e modificação da grafite e seu emprego na síntese de filmes nanocompósitos baseados na heterojunção TiO_2/C , a fim de avaliar a eficiência fotocatalítica dos filmes na remoção do corante alaranjado de metila, sob luz visível, bem como a proposição do mecanismo de fotocatalise, mais provável, da heterojunção TiO_2/C .

3 ASPECTOS DE ORIGINALIDADE

Diversos estudos discutem o emprego do TiO_2 no tratamento da água, porém ainda não foi encontrada uma solução satisfatória para que os catalisadores apresentem atividade fotocatalítica apropriada na região visível do espectro eletromagnético da luz solar. Alguns trabalhos sugerem que a difusão de carbono na matriz do TiO_2 proporciona uma grande melhora no desempenho fotocatalítico destes filmes. Embora haja um grande número de pesquisas voltadas ao estudo de fotocatalisadores híbridos, não há ainda um consenso na comunidade científica sobre a atuação de heterojunções TiO_2/C no processo de fotocatalise heterogênea, além de ser, conforme apresentado anteriormente, uma linha de pesquisa relativamente recente. Desta maneira, o presente trabalho propõe avaliar o comportamento fotocatalítico de sistemas híbridos TiO_2/C , de forma a se procurar estabelecer uma convergência entre o método de síntese do catalisador, suas propriedades estruturais e sua respectiva atividade fotocatalítica. Esta proposta é versátil e de caráter promissor, pois pode permitir a utilização de tais catalisadores sob a luz do Sol ou em ambientes fechados a partir do emprego de lâmpadas convencionais.

Em geral, os filmes heteroestruturados de TiO_2/C costumam ser obtidos por rotas de síntese paralelas, antes do processo de junção. A contribuição original do presente trabalho consiste na modificação da grafite e sua esfoliação, promovendo a formação de compostos oxigenados ligados à superfície. Neste estudo, os filmes foram obtidos a partir da técnica sol-gel utilizando um precursor de C pouco convencional: grafite expandida (EG) previamente esfoliada em fase líquida e modificada por luz UVC, adicionada a uma solução contendo isopropóxido de titânio – empregado como precursor do TiO_2 – e depositados pela técnica *spray coating*. A partir dos resultados obtidos, foi proposto um mecanismo para o comportamento fotocatalítico da heterojunção TiO_2/C sob luz visível.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Processos oxidativos no tratamento de água

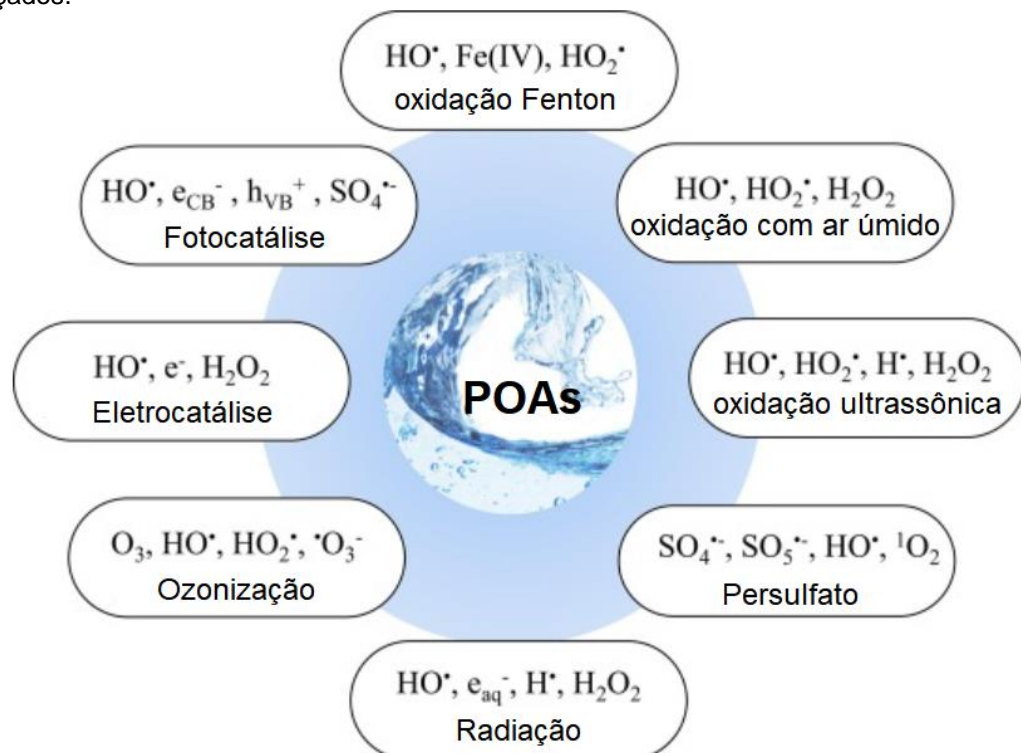
A disponibilidade de água potável biológica, física e quimicamente segura é, atualmente, uma das grandes preocupações de saúde pública. A qualidade da água depende da proteção adequada do manancial, do tratamento utilizado e da manutenção adequada do sistema de distribuição³⁸. A poluição da água devido a compostos orgânicos descartados de maneira inadequada nos lagos, rios e mares continua a ser um grave problema ambiental e público^{10,39}. O rápido crescimento industrial e o aumento global da população são fatores que contribuem para a escassez de água e sua poluição, o que tem provocado uma grande preocupação para a comunidade científica, bem como para a indústria e para os governos locais⁴⁰. Dentre os principais resíduos que provocam a poluição das reservas de água e mananciais, destacam-se os produtos farmacêuticos, pesticidas e herbicidas, hormônios, gorduras, corantes e produtos de cuidado pessoal^{41,42}. Muitas dessas substâncias são recalcitrantes, ou seja, são potencialmente perigosas e não são mineralizadas com facilidade, permanecendo nos rios e mares por um longo período de tempo⁴³.

Os tratamentos de água convencionais, além de utilizarem várias etapas de processamento, não são capazes de eliminar tais substâncias²⁰. Desta maneira, a fim de assegurar um desenvolvimento sustentável da sociedade, nota-se uma urgente necessidade pela busca de métodos avançados e ambientalmente amigáveis para a degradação de tais compostos. Diferentes tecnologias e processos têm sido empregados com esta finalidade: tratamentos biológicos, processos de separação por membrana – como ultrafiltração e osmose – e processos químicos e eletroquímicos^{44,45}. Contudo, nas últimas décadas, os tratamentos baseados nos processos oxidativos avançados (POA) vêm se destacando de maneira significativa na purificação da água devido à sua simplicidade, alta eficiência e boa reprodutibilidade^{15,41}.

Os POAs são processos físico-químicos caracterizados pela formação *in situ* de radicais livres altamente ativos capazes de degradar poluentes orgânicos como, por exemplo, os radicais superóxidos ($O_2^{\cdot-}$, $E^0 = 0,3\sim 1,2$ eV), os radicais sulfato ($SO_4^{\cdot-}$, $E^0 = 2,5\sim 3,1$ V) e, principalmente, os radicais hidroxila (HO^{\cdot} , $E^0 = 1,8\sim 2,8$ V)^{42,46}. Radicais livres são espécies (átomos ou moléculas) transitórias que apresentam elétrons instáveis e reativos na sua órbita externa¹⁰. Os radicais HO^{\cdot} podem reagir com diferentes contaminantes orgânicos e apresentam constantes de velocidade de reação de segunda ordem, em torno de $10^6\sim 10^9$ Lmol⁻¹s⁻¹⁴⁷. O resultado dessa reação pode eventualmente promover a mineralização dos contaminantes em dióxido de carbono, água, íons inorgânicos e outros produtos ambientalmente menos agressivos⁴⁸.

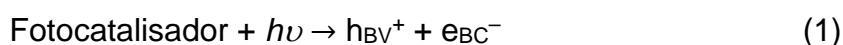
Conforme resumido na Fig. 1, os POAs incluem principalmente as técnicas de oxidação Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$), ozonização (O_3/H_2O_2 ; O_3/UV), fotólise, radiação de raios gama/feixe de elétrons, oxidação à base de persulfato, oxidação ultrassônica e fotocatalise^{47,49}, cada uma com características processuais e reativas particulares.

Figura 1 – Resumo das possíveis espécies reativas formadas nos diferentes processos oxidativos avançados.



Fonte: adaptado da referência 49.

O processo de fotocatalise é uma tecnologia verde promissora para a remoção de muitos poluentes orgânicos e inorgânicos da água e do ar. Ele é caracterizado pela ação da radiação – UV, visível ou infravermelha – na presença de um material catalisador, que absorve luz ($h\nu$) e resulta na transformação química dos produtos por reações de oxirredução contendo radicais HO[•] gerados a partir de água e/ou HO⁻ (Eq. 1-3) e possivelmente outras espécies reativas^{48,50}.



Em seu estudo pioneiro, Fujishima e Honda⁵¹ geraram H₂ e O₂ a partir da técnica de oxidação fotossensibilizada da água, utilizando uma suspensão de TiO₂ irradiado por luz UV ($E^0 = 2,35\text{V}$). Desde então, importantes pesquisas foram desenvolvidas empregando semicondutores em processos fotocatalíticos. Ugur et al.⁵² avaliaram a eficiência fotocatalítica de compósitos catalíticos de ZnO/MoS₂/rGO na descoloração de corantes azo sob luz UV. Os resultados sugerem um efeito sinérgico positivo, atingindo 100 % de eficiência após 180 min de ensaio. Falsetti et al.⁵³ sintetizaram filmes finos de Bi₂O₃ pela técnica *spin coating* e observaram o seu comportamento fotocatalítico na degradação do corante rodamina B sob luz UV. Os filmes apresentaram um elevado desempenho na remoção do corante da água e boa estabilidade durante cinco ciclos de reutilização, com uma eficiência de 77 %.

A fotocatalise heterogênea é um POA no qual um óxido metálico semicondutor é empregado como catalisador e o oxigênio adsorvido atua como agente oxidante⁴⁷. A fotocatalise homogênea constitui outra classe de POA amplamente estudada no campo da descontaminação de água⁵⁰. No entanto, um sistema heterogêneo apresenta como uma das principais vantagens a possibilidade de reutilização do catalisador, mantendo as reações oxirredutoras pelo tempo em que o material se mantiver ativo^{10,48}. Estudos recentes direcionados à fotocatalise heterogênea^{15,41,48} demonstraram o potencial do uso de semicondutores no processo de tratamento e purificação da água e do ar.

4.2 Semicondutores

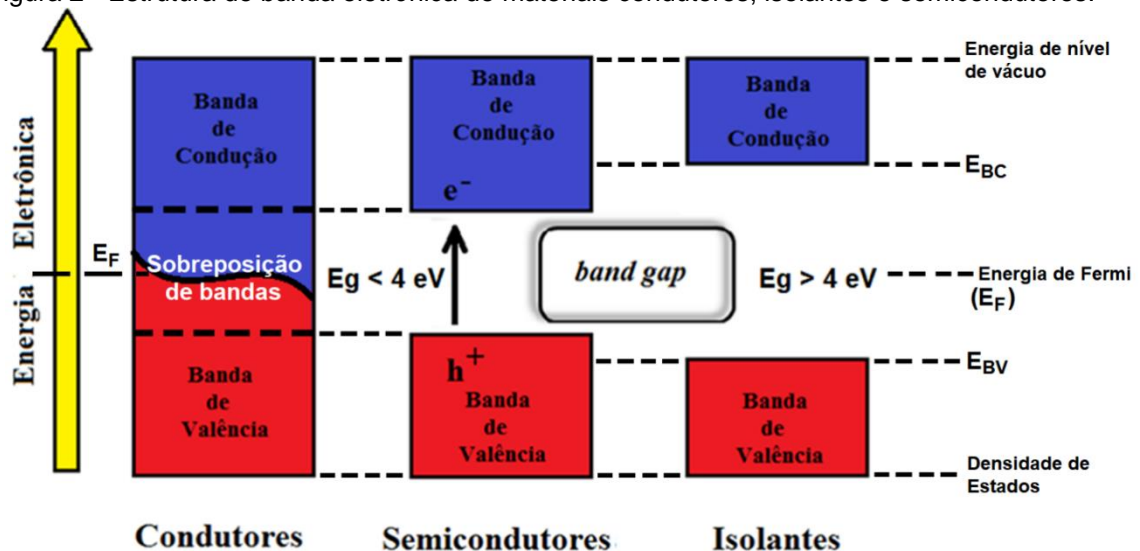
Os materiais podem ser classificados em condutores, isolantes e semicondutores⁵⁴. Um material condutor é aquele que conduz facilmente corrente elétrica⁵⁴. Podem ser metais ou semimetais⁵⁵. Os melhores condutores são materiais de elemento único, como cobre (Cu), prata (Ag), e ouro (Au), que são caracterizados por átomos com apenas um elétron de valência. Esses elétrons de valência podem se tornar elétrons livres com a adição de uma pequena quantidade de energia, ficando disponíveis para promover o transporte de corrente elétrica⁵⁴. Por outro lado, um isolante é um material que não conduz corrente elétrica em condições normais⁵⁴. Alguns exemplos são borracha, plástico, vidro, mica e quartzo.

Os materiais classificados como semicondutores são aqueles que apresentam características elétricas intermediárias entre os materiais condutores e isolantes^{10,55}, com resistividade elétrica na faixa de $10^{-2} \sim 10^{-9} \Omega \text{ cm}^{55}$. Tais propriedades de mobilidade eletrônica tornam os semicondutores materiais potencialmente aplicáveis na construção de dispositivos eletrônicos, bem como em processos fotocatalíticos. Materiais semicondutores ocorrem em muitas composições químicas diferentes, com uma grande variedade de estruturas cristalinas. Eles podem ser semicondutores elementares, como silício (Si), selênio (Se), carbono na forma de C_{60} ou nanotubos, por exemplo, ou compostos binários como arsenieto de gálio (GaAs), nitreto de boro (h-BN), e dissulfeto de molibdênio (MoS_2)^{55,56}.

Em um semicondutor, o processo de mobilidade eletrônica se dá pela promoção de um elétron que se encontra na banda de valência (BV) para a banda de condução (BC)^{15,22}. Materiais isolantes e semicondutores apresentam uma diferença energética entre essas bandas, denominada *band gap*^{51,55}. Esse intervalo energético determina a energia mínima de condução do semicondutor, isto é, sua energia de *band gap* (E_g) – a quantidade de energia que um elétron precisa para ser excitado e saltar da BV para a BC. Uma vez na BC, o elétron está livre para se mover por todo o material. O estado ocupado com maior energia constitui o denominado nível de Fermi, que se encontra próximo à região central de *band gap* do semicondutor. Materiais condutores apresentam com $E_g = \text{zero}^{55}$.

Já os materiais isolantes apresentam energia de *band gap* maior que 4 eV⁵⁵. Os semicondutores têm energia de *band gap* entre zero e 4 eV ($T = \text{zero K}$)⁵⁵. O diagrama de banda ilustrado na Fig. 2 exibe as diferentes estruturas de banda eletrônica apresentadas pelos materiais isolantes, semicondutores e condutores. Conforme observado, a principal diferença entre um material isolante e um semicondutor é dada pela largura da região de *band gap*^{22,54,57}.

Figura 2 - Estrutura de banda eletrônica de materiais condutores, isolantes e semicondutores.



Fonte: adaptado da referência 10.

4.2.1 Classificação dos materiais semicondutores

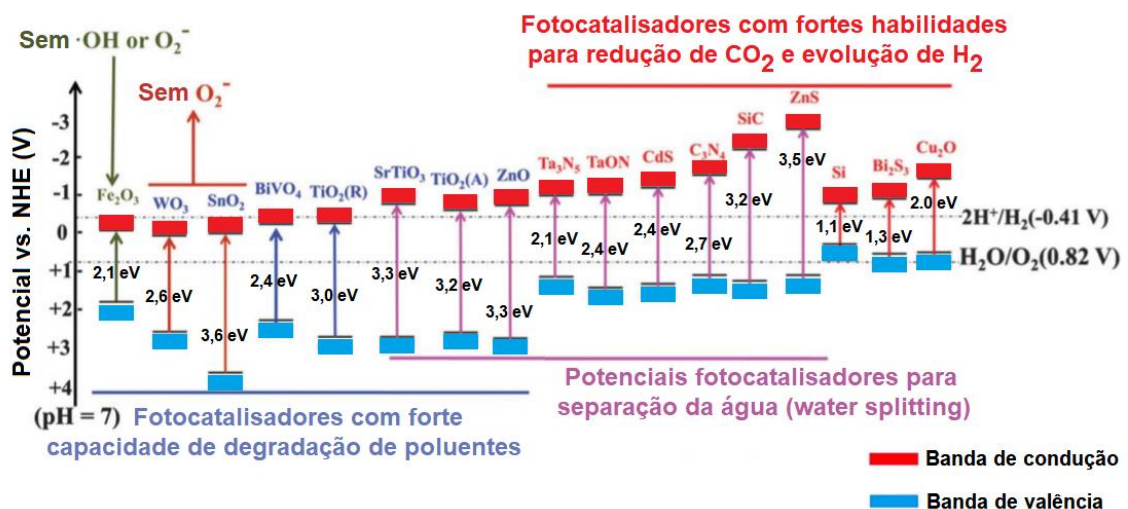
Semicondutores podem ser classificados principalmente em duas categorias: intrínsecos e extrínsecos. Um semicondutor intrínseco é quimicamente puro e apresenta baixa condutividade⁵⁷. Possui números iguais de portadores negativos (elétrons – e^-) e portadores positivos (buracos – h^+). Considera-se que um buraco (h^+) contém carga com a mesma intensidade apresentada por um elétron ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$), porém com sinal oposto⁵⁴. Um semicondutor intrínseco, como silício ou germânio, por exemplo, pode ser modificado aumentando-se o número de elétrons livres (e^-) ou buracos (h^+) para melhorar sua condutividade e, conseqüentemente, ampliar sua gama de aplicações. Esse efeito é promovido adicionando-se impurezas ao material intrínseco⁵⁴.

Semicondutores extrínsecos, por outro lado, são caracterizados por apresentar propriedades elétricas definidas pelos átomos de impurezas – ou

aditivos – introduzidos na estrutura do material semiconductor^{10,55}. Esse processo de modificação estrutural de um semiconductor é denominado dopagem^{15,22}. Dependendo do tipo de impureza adicionada, os semicondutores extrínsecos podem ser divididos em duas classes: tipo *n*, quando dopados de forma a ganhar elétrons, apresentando um elevado número de cargas negativas; e tipo *p* – em que os buracos eletrônicos estão presentes em um número maior do que os elétrons^{54,57}.

Embora a maioria dos óxidos sejam bons isolantes, alguns compostos como óxido de cobre (CuO), óxido de zinco (ZnO), sulfeto de cádmio (CdS), trióxido de tungstênio (WO₃), óxido de ferro (Fe₂O₃) e dióxido de titânio (TiO₂) são semicondutores conhecidos e bastante difundidos em aplicações ambientais^{9,20,52}, com propriedades estruturais, potenciais energéticos e energias de *band gap* característicos, conforme esquematizado na Fig. 3.

Figura 3 - Representação esquemática dos diagramas de banda e energias de *band gap* de diferentes fotocatalisadores semicondutores, destacando suas potenciais aplicações.



Fonte: adaptado da referência 22.

Dentre as diferentes tecnologias propostas para o emprego eficiente de materiais semicondutores, o processo de fotocatalise tem grande potencial, uma vez que utiliza diretamente a energia solar – tanto para a produção de combustíveis químicos, como hidrogênio e hidrocarbonetos, quanto para a degradação de poluentes prejudiciais às reservas de água^{9,21,33}.

De maneira resumida, uma reação fotocatalítica em semicondutores inclui pelo menos cinco etapas principais^{13,25,48}:

- (1) absorção de luz pelo material semiconductor;
- (2) formação de pares elétron (e^-)/buraco (h^+) fotogerados;
- (3) migração e recombinação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+);
- (4) adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos;
- (5) ocorrência de reações oxirredutoras na superfície do semiconductor.

Dentre as etapas destacadas, a recombinação de pares elétron (e^-)/buraco (h^+) pode prejudicar a eficiência dos processos fotocatalíticos^{41,58,59}. Durante o processo fotocatalítico, os pares elétron (e^-)/buraco (h^+) fotogerados podem ser transferidos para a superfície do fotocatalisador e iniciar reações de oxirredução^{16,20,33}, ou recombinar e gerar calor – promovendo a perda de eficiência do processo^{48,58}. Além disso, as propriedades de superfície, cristalinidade, e estrutura eletrônica de um fotocatalisador devem ser cuidadosamente consideradas para um sistema fotocatalítico eficiente e estável^{13,37,59}.

Várias estratégias vêm sendo propostas para separar de maneira eficiente os pares elétron (e^-)/buraco (h^+) e, conseqüentemente, melhorar o comportamento do semiconductor, destacando-se os métodos de dopagem^{15,57,60}, modificação superficial^{14,59} e, mais recentemente, através da formação de heterojunções^{17,23,25,33,52}.

4.3 Junção em semicondutores

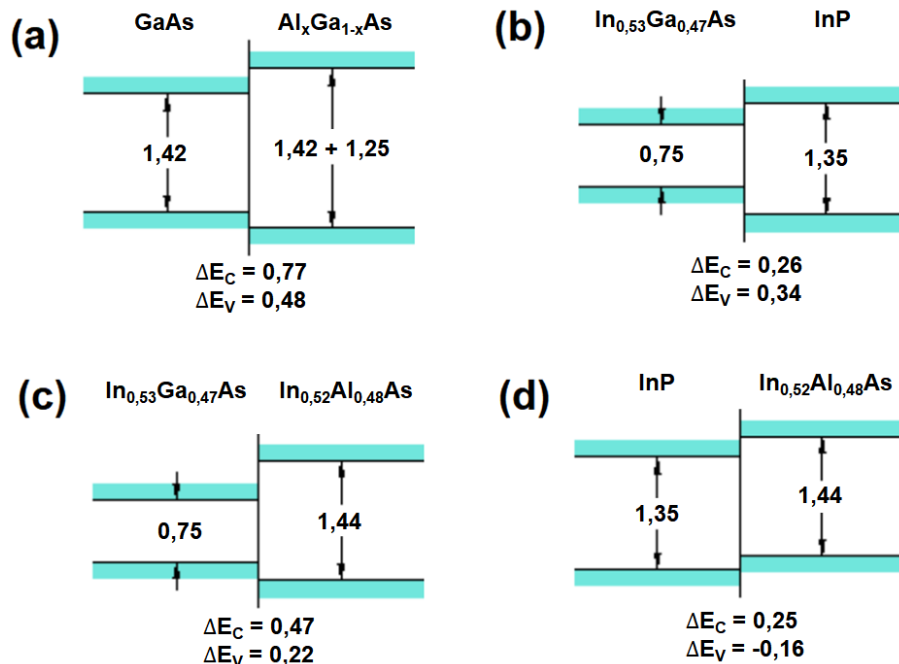
Em 1984, Serpone et al.⁶¹ demonstraram que a heterojunção entre TiO_2 e CdS promoveu uma notável separação de cargas fotogeradas e redução da velocidade de recombinação entre elas. Esse estudo pioneiro impulsionou o desenvolvimento de diferentes pesquisas inovadoras acerca da junção de semicondutores na melhora do desempenho fotocatalítico, a partir do fenômeno de transferência de cargas.

Uma heterojunção, em geral, é definida como a interface entre dois materiais quaisquer, incluindo estruturas cristalinas e amorfas de materiais metálicos, isolantes, condutores e, principalmente, semicondutores – com características e estrutura de bandas desiguais, o que pode resultar em alinhamentos de bandas^{62,63}.

A característica central de uma heterojunção é que os *band gaps* dos semicondutores são geralmente diferentes. Assim, a energia dos portadores de carga em pelo menos uma das bordas das bandas deve mudar à medida que esses portadores passam pela heterojunção. Na maioria das vezes, haverá descontinuidades tanto na BC quanto na BV. Essas descontinuidades são a origem da maioria das propriedades úteis das heterojunções^{22,62}.

Para ilustrar a diversidade de alinhamentos de banda disponíveis, a Fig. 4 ilustra a melhor estimativa do alinhamento de banda para sete heterojunções combinadas entre semicondutores do grupo III-V^{64,65}. As energias são indicadas em eV. A topologia dos alinhamentos de banda das heterojunções GaAs-Al_xGa_{1-x}As (Fig. 4a), In_{0,53}Ga_{0,47}As-InP (Fig. 4b), In_{0,53}Ga_{0,47}As-In_{0,52}Al_{0,48}As (Fig. 4c) e InP-In_{0,52}Al_{0,48}As (Fig. 4d) é classificada de acordo com a ordem relativa das energias de borda de banda. O alinhamento mais comum é a configuração *straddling gap* (Fig. 4a-c). Observa-se, no entanto, que as regiões de *band gap* não precisam se sobrepor totalmente. A BC de um dos semicondutores pode estar acima da BC do outro, ou sua BV pode estar abaixo daquela do outro material. Esse alinhamento de bandas é denominado *staggered gap* (em português, escalonado), e é conhecido por ocorrer no sistema InGaAs-GaAsSb⁶⁵. O escalonamento pode se tornar tão extremo que as regiões de *band gap* deixam de se sobrepor. Esta situação é conhecida como *broken gap*, e tal alinhamento de bandas é observado no sistema GaSb-InAs.

Figura 4 – Ilustração esquemática do alinhamento de bandas das heterojunções (a) GaAs-Al_xGa_{1-x}As; (b) In_{0,53}Ga_{0,47}As-InP; (c) In_{0,53}Ga_{0,47}As-In_{0,52}Al_{0,48}As; e (d) InP-In_{0,52}Al_{0,48}As.



Fonte: adaptado das referências 64 e 65.

Dentre os diferentes tipos de heterojunções conhecidas, o desenvolvimento de junções do tipo semiconductor-semiconductor (S-S, incluindo junções dos tipos *straddling gap*, *staggered gap* e *broken gap*), heteroestruturas do tipo p-n, isotipo n-n, junção Schottky, esquema-Z direto e, principalmente, semiconductor-carbono (S-C) podem ser adotadas visando o aumento da eficiência fotocatalítica de semicondutores^{22,67}.

4.3.1 Heterojunções convencionais

De maneira geral, existem três tipos principais de heterojunções convencionais: *straddling gap* (tipo I), *staggered gap* (tipo II), e *broken gap* (tipo III), conforme esquematizado na Fig. 5. Em uma heterojunção do tipo *straddling gap* (tipo I) (Fig. 5a), a BC e a BV do semiconductor A são, respectivamente, mais alta e mais baixa do que as bandas correspondentes do semiconductor B⁶³. Desta forma, os elétrons e buracos se acumularão nos níveis energéticos do semiconductor B.

Como os elétrons e os buracos se acumulam no mesmo semiconductor, os pares elétron (e⁻)/buraco (h⁺) não podem ser efetivamente separados neste tipo de heterojunção. As heterojunções do tipo I são bastante comuns. Elas são

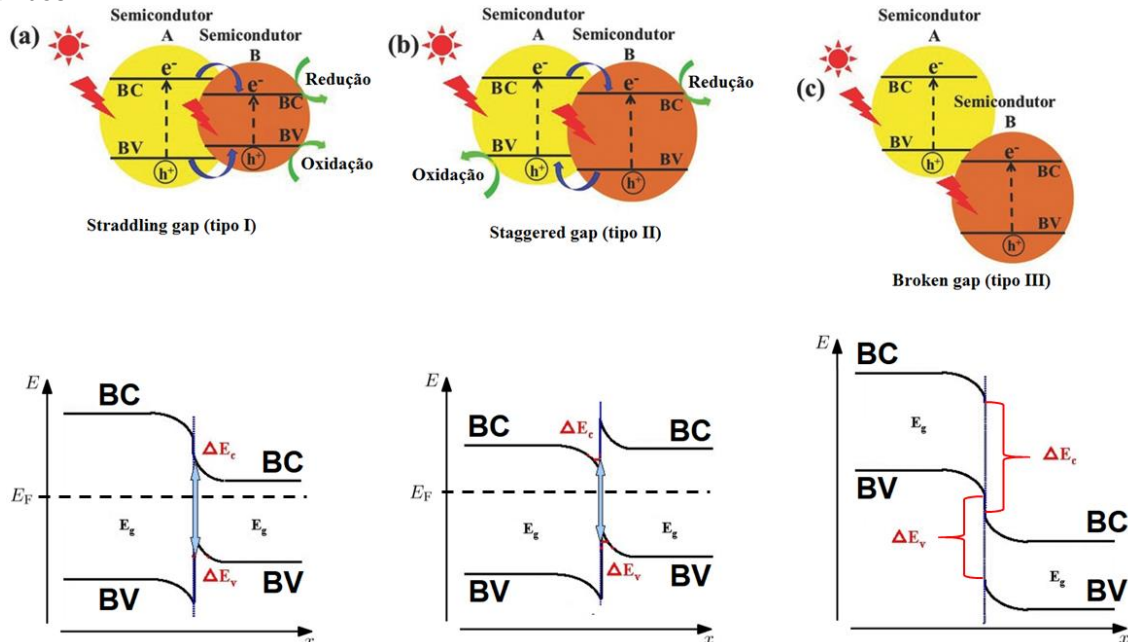
empregadas em dispositivos fotoeletrônicos, tais como lasers, nos quais elétrons e buracos estão envolvidos na operação do dispositivo. São exemplos de heterojunções do tipo *straddling gap*: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{pCN}$ e $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ ⁶⁷.

Já em uma heterojunção do tipo *staggered gap* (tipo II) (Fig. 5b), os níveis energéticos do semicondutor A são maiores que os níveis correspondentes do semicondutor B. Assim, os elétrons (e^-) foto gerados serão transferidos para o semicondutor B, enquanto os buracos (h^+) migrarão ao semicondutor A sob irradiação de luz, resultando em uma separação espacial dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+)^{66,68}. Semelhante à heterojunção do tipo I, a capacidade degradativa do catalisador de heterojunção do tipo II também será reduzida, porque a reação de redução e a reação de oxidação ocorrem, respectivamente, no semicondutor B – com menor potencial de redução, e no semicondutor A – com menor potencial de oxidação⁶⁸. Esse mecanismo é observado para heterojunções anatase- TiO_2 /rutilo- TiO_2 , CdS/ZnO , $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ e $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ ⁶⁷.

Na configuração da heterojunção do tipo *broken gap* (tipo III) (Fig. 5c) não há sobreposição dos *band gaps*, sendo, portanto, inadequada para melhorar a separação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+)⁶³. Nesse caso particular, a BV do semicondutor A está sobreposta à BC do semicondutor B, ou seja, os níveis energéticos dos semicondutores estão muito distantes. Desta forma, os elétrons (e^-) foto gerados no semicondutor A recombinam-se rapidamente com os buracos (h^+) presentes no semicondutor B^{62,68}. São exemplos de heterojunções do tipo *broken gap*: fosforeno (BP)/ SnSe_2 , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{In}_2\text{O}_3$, $\text{BiVO}_4/\text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{GaInAsSb}/\text{p-InAs}$ e $\text{FeS}_2/\text{Sb}_2\text{Se}_3$.

Dentre as heterojunções convencionais mencionadas, a heterojunção do tipo II é a mais eficiente para melhorar a atividade fotocatalítica devido à sua estrutura, o que favorece a separação espacial dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+), conseqüentemente reduzindo a probabilidade de recombinação eletrônica, e permite uma ampla faixa de absorção de luz^{68,69}.

Figura 5 – Esquema demonstrativo dos diferentes tipos de configuração para a formação dos pares elétron/buraco em fotocatalisadores de heterojunção: (a) tipo I - *straddling gap*; (b) tipo II - *staggered gap*; (c) tipo III - *broken gap*, nas quais ΔE_c representa a diferença de energia entre bandas de condução do Semicondutor A e do Semicondutor B, ΔE_v é a variação de energia entre bandas de valência dos semicondutores, E_g é a energia de *band gap* e E_F representa a energia de Fermi. A junção entre os semicondutores se dá pelo alinhamento entre os níveis de Fermi de ambos.



Fonte: adaptado das referências 62, 63 e 70.

4.3.2 Heterojunção p-n

Apesar de sua eficiência, fotocatalisadores de heterojunção do tipo II apresentam uma rápida velocidade de recombinação eletrônica^{62,66}. Desta maneira, pesquisas abordando um conceito de heterojunção *p-n* foram propostas a fim de melhorar o desempenho degradativo dos fotocatalisadores, fornecendo um campo elétrico adicional^{22,68}.

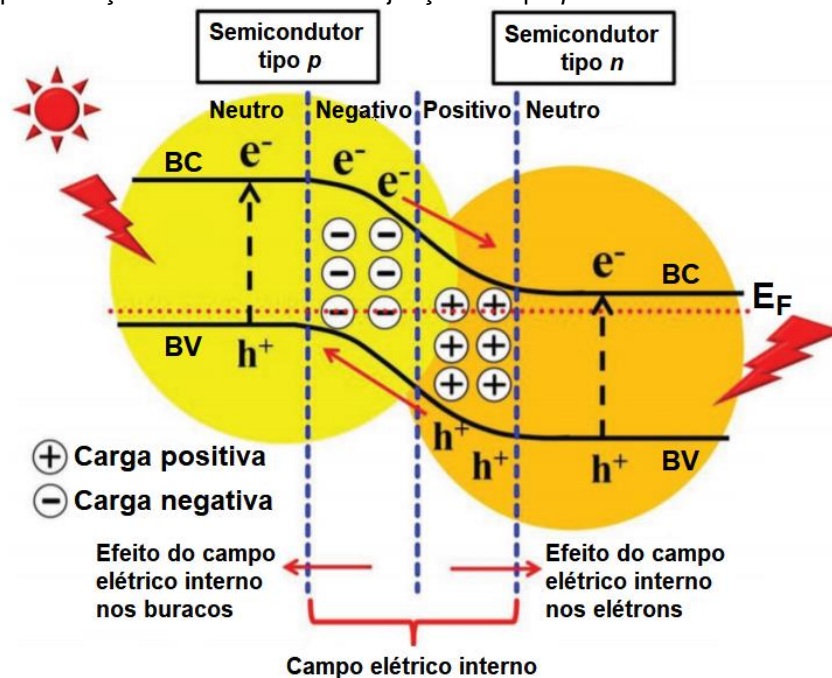
Uma heterojunção *p-n* (Fig. 6) pode ser obtida pela combinação de um semicondutor do tipo *p* e um semicondutor do tipo *n*⁷⁰. Antes da irradiação de luz, os elétrons do semicondutor do tipo *n* próximos da interface *p-n* tendem a se difundir no semicondutor do tipo *p*, carregando as espécies positivamente. Enquanto isso, os buracos no semicondutor do tipo *p* próximos da interface *p-n* tendem a se difundir no semicondutor do tipo *n*, carregando as espécies negativamente⁶². A difusão dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) continuará até que o nível de equilíbrio de Fermi do sistema seja alcançado. Como resultado, a região

próxima à interface $p-n$ é carregada, criando uma região denominada campo elétrico interno^{66,70}.

Quando os semicondutores são irradiados por luz incidente com uma energia de fóton igual ou maior à sua E_g , elétrons podem ser excitados, conseqüentemente gerando pares (e^-)/buraco (h^+). Os elétrons (e^-) e os buracos (h^+) foto gerados nos semicondutores migrarão, sob a influência do campo elétrico interno, para a BC do semicondutor do tipo n , e para a BV do semicondutor do tipo p , respectivamente⁶².

Esse processo de transferência eletrônica é termodinamicamente viável, uma vez que os níveis energéticos do semicondutor do tipo p são normalmente localizados mais altos que os do semicondutor do tipo n ⁶⁸. Como resultado, a eficiência de formação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) em fotocatalisadores de heterojunção $p-n$ é maior do que a obtida em heterojunções do tipo II devido, principalmente, à sinergia entre o campo elétrico interno e o alinhamento de bandas^{62,70}.

Figura 6 – Representação ilustrativa da heterojunção do tipo $p-n$.



Fonte: adaptado da referência 62.

Na heteroestrutura do tipo *p-n*, inúmeras vantagens podem ser observadas, como a eficiente separação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+); rápida transferência de carga para o catalisador; vida útil mais longa dos portadores de carga, por exemplo⁶⁶. Todos esses recursos conferem às heterojunções do tipo *p-n* um desempenho melhorado para aplicações fotocatalíticas.

Liang et al.⁷¹ prepararam heterojunções do tipo *p-n* de $Ag_2O/g-C_3N_4$ pelo método de precipitação química em temperatura ambiente. $g-C_3N_4$ é um material semiconductor do tipo *n*, uma vez que possui grupos NH/NH_2 em sua estrutura^{66,71}. Ag_2O é um atrativo semiconductor do tipo *p*, com *band gap* compatível com o espectro de luz UV-Vis-NIR (1,2 eV). Segundo os autores, a formação de tal heteroestrutura promoveu a melhora na atividade fotocatalítica do catalisador na degradação de poluentes orgânicos devido, principalmente, à elevada eficiência na separação de cargas e ampla faixa de absorção de luz.

Chen et al.⁶⁹ sintetizaram heterojunções $C,N-TiO_2/g-C_3N_4$ por uma rota solvotérmica. A eficiência das amostras foi avaliada pela separação fotocatalítica de água para a obtenção de hidrogênio. Os resultados indicaram que os compósitos heteroestruturados exibiram um comportamento superior, sob luz visível, em relação aos catalisadores puros ou dopados. Os autores atribuíram os resultados à melhora na absorção ótica e redução da velocidade de recombinação eletrônica dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+).

4.3.3 Heterojunções de isotipos

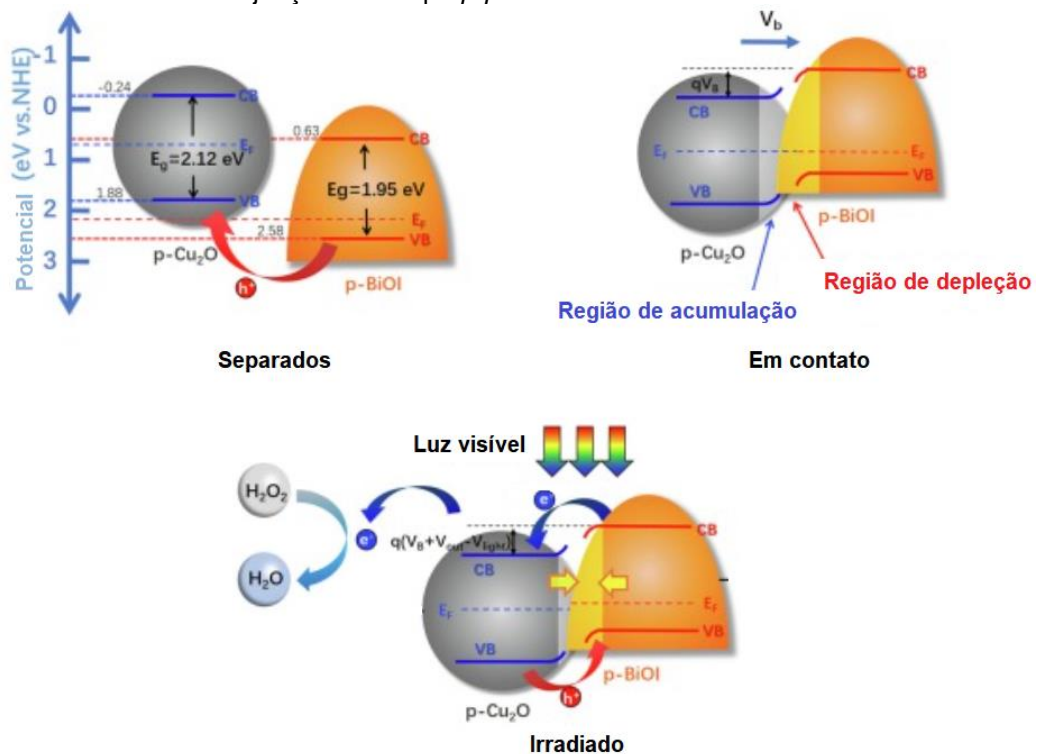
Análogo às heteroestruturas do tipo *p-n*, a junção de dois semicondutores do tipo *p*, ou dois semicondutores do tipo *n*, isto é, junções com propriedades específicas entre materiais do mesmo tipo de dopagem, permite ampliar as estratégias para aumentar a eficiência fotocatalítica de sistemas utilizando semicondutores. Este tipo de heterojunção pode ser denominada junção de isotipo⁵⁵.

As heterojunções de isotipo podem injetar portadores de carga majoritários de um semiconductor para outro, resultando em cargas espacialmente separadas e sem a redução no número total de portadores de carga⁷². Dessa forma, o efeito promove um melhor desempenho fotocatalítico. No entanto, a

mobilidade eletrônica intrínseca dos materiais torna as heterojunções do tipo $p-p$ menos atraentes do que as do tipo $n-n$.

Zhang et al.⁷² obtiveram heterojunções de isotipo $p-p$ de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiOI}$ por eletrodeposição em temperatura ambiente e pressão atmosférica sobre substratos de vidro (Fig. 7). O compósito demonstrou uma maior eficiência de conversão fotoelétrica do peróxido de hidrogênio em água do que as amostras puras. Os autores sugeriram que, devido ao BiOI ter um nível de energia de Fermi inferior ao do Cu_2O , os portadores majoritários (h^+) foram transferidos do BiOI para o Cu_2O até que o nível de Fermi dos dois semicondutores atingisse o equilíbrio, formando uma região de depleção de buracos (h^+) em BiOI e uma região de acumulação de buracos (h^+) em Cu_2O . Quando expostos à luz, ambos os semicondutores podem absorver fótons e excitar os elétrons (e^-) da BV para BC. Os elétrons (e^-) excitados na BC seriam transferidos de BiOI para Cu_2O , enquanto os buracos (h^+) excitados na BV se moveriam na direção oposta, promovendo um fenômeno denominado efeito fotovoltaico.

Figura 7 – Ilustração esquemática da estrutura de banda e do mecanismo de ativação de fotocatalisadores de heterojunção de isotipo $p-p$ sob luz visível.



Fonte: adaptado da referência 72.

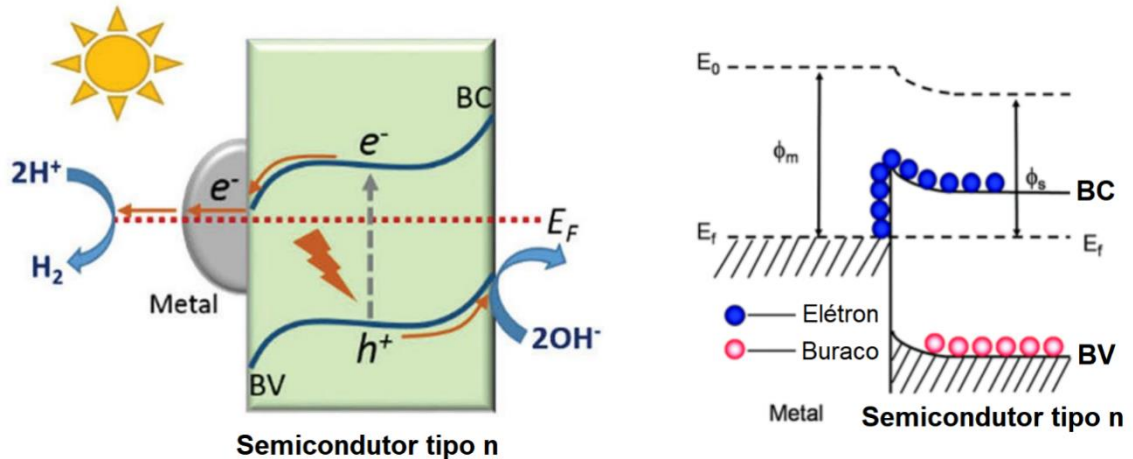
Zhang et al.⁷³, por outro lado, estudaram o comportamento fotocatalítico de heterojunções de isotipo $n-n$ de $\text{MASnI}_3/\text{TiO}_2$. Os autores observaram que a junção $n-n$ evita estados de defeito do tipo p , o que aumenta a fotoestabilidade dos compósitos a longo prazo, permitindo sua reutilização após diversos ciclos fotocatalíticos. A formação da interface $n-n$ promoveu a melhora da fotoluminescência e recombinação de portadores foto gerados na interface. Segundo os autores, essas características aumentam a possibilidade de usar a energia solar para aplicações ambientais práticas.

Li et al.²² afirmam que o grafeno dopado com N exibe as características de um semicondutor do tipo n . Dessa forma, muitos estudos têm sido direcionados ao seu uso em aplicações promissoras, tais como supercapacitores, células a combustível e fotocatalisadores, por exemplo, devido às suas excepcionais propriedades de transporte de carga^{22,74}. No entanto, ainda há poucos estudos voltados às aplicações fotocatalíticas de heterojunções $n-n$ utilizando grafeno, o que permite notar a vasta gama de possibilidades para o desenvolvimento de heterojunções mais eficientes, baseadas em grafeno e TiO_2 , por exemplo, além da investigação quanto aos mecanismos subjacentes sob irradiação de luz visível. Por outro lado, heterojunções do tipo Schottky baseadas em grafeno dopado com N têm sido construídas para melhorar o desempenho fotocatalítico de materiais semicondutores⁷⁴.

4.3.4 Heterojunção Schottky

Também conhecida como heterojunção semicondutor-metal (S-M)⁶⁶, a heterojunção do tipo Schottky é formada quando um metal está disperso ou em contato com um semicondutor, comumente do tipo n , resultando no alinhamento do nível de Fermi induzido pelo fluxo de elétrons (e^-): do material com a E_F mais alta (semicondutor) para o material com a E_F mais baixa (metal)^{22,68}, conforme mostrado na Fig. 8. Esse mecanismo é denominado efeito Schottky ou barreira Schottky.

Figura 8 – Esquema demonstrativo da separação de cargas fotogeradas em uma heterojunção do tipo Schottky: excitação do elétron (e^-) da BV para a BC do semiconductor; transferência do elétron (e^-) da BC para a superfície do metal, orientado pelo campo elétrico interno, até o alinhamento do nível de Fermi (E_F) e formação da barreira de Schottky. As cargas fotogeradas são conduzidas em direções opostas devido às favoráveis diferenças nas energias da banda e a formação de um campo elétrico; ϕ_m representa a posição do nível de Fermi do metal, e ϕ_s a posição do nível de Fermi do semiconductor.



Fonte: adaptado das referências 68 e 75.

O efeito Schottky é evidente na interface S-M devido às diferenças nos níveis de Fermi, e isso promove a formação de um campo elétrico que favorece a separação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) fotogerados, como ocorre na heterojunção do tipo $p-n$ ^{70,75}. Como resultado, a superfície do metal fica com excesso de carga negativa, enquanto o fluxo de elétrons (e^-) deixa o semiconductor com excesso de cargas positivas, até que o sistema atinja um estado de equilíbrio, conseqüentemente formando uma pequena barreira na região de depleção^{22,66}. A altura da barreira Schottky (ϕ_b) é dada pela Eq. 4, onde ϕ_m representa a posição do nível de Fermi do metal; e X_s é a afinidade eletrônica, estimada a partir da BC do semiconductor até o nível de vácuo²²:

$$\phi_b = \phi_m - X_s \quad (4)$$

Nesse sentido, a barreira Schottky pode atuar como uma eficiente armadilha de elétrons⁶⁶. Ao receber os elétrons (e^-) do semiconductor após excitação, o metal aprisiona tais cargas de modo a melhorar a separação dos portadores e evitar a recombinação eletrônica dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) – já que a carga não pode fluir na direção oposta – o que, muitas vezes, resulta na otimização do desempenho fotocatalítico da heterojunção^{22,66,68}. Além disso, a

seleção de um co-catalisador metálico adequado para aumentar o efeito Schottky, com elevada mobilidade de carga, também pode ser vantajoso para aumentar o comportamento fotocatalítico da heteroestrutura⁷⁰.

Nos últimos anos, diferentes fotocatalisadores de heterojunção S-M têm sido empregados em aplicações fotocatalíticas com sucesso, destacando-se as junções Pt/TiO₂, CdS/Au/TiO₂, Ag/Ag₃PO₄, grafeno/TiO₂, CoP/g-C₃N₄ e rGO/CuO^{22,66,70}.

4.3.5 Heterojunção de esquema-Z direto

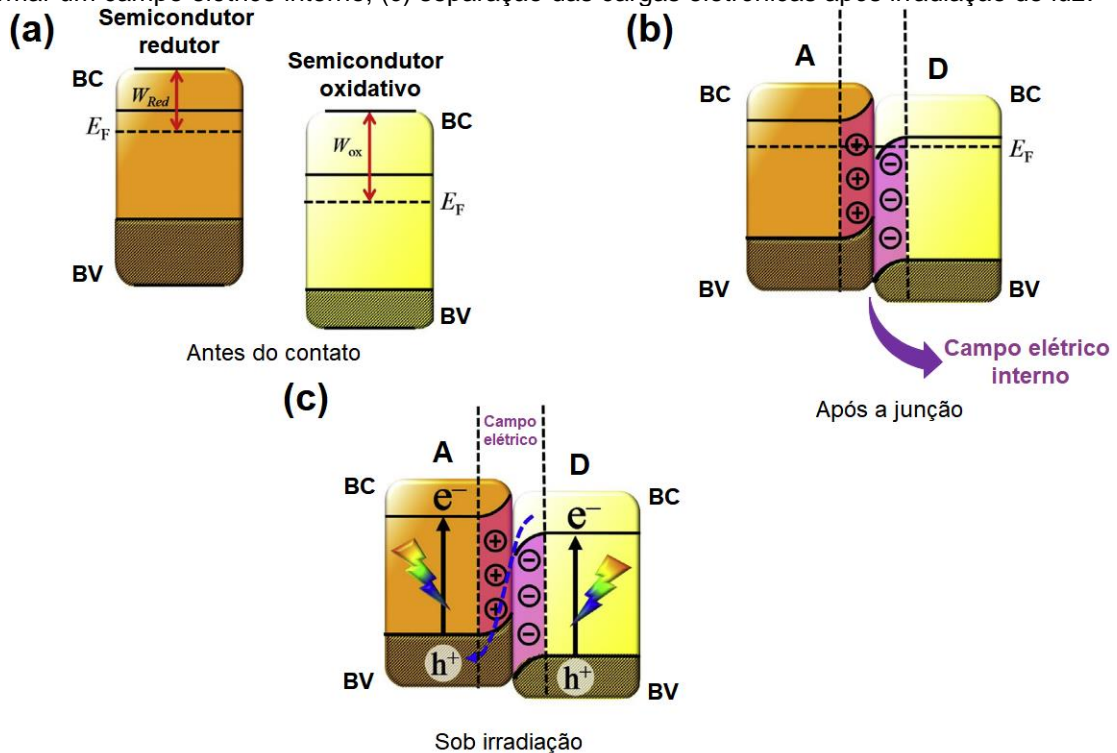
Embora todas as heterojunções mencionadas anteriormente sejam eficientes para aumentar a separação dos pares elétron (e⁻)/buraco (h⁺), a capacidade de redução do fotocatalisador é restringida, uma vez que os processos de redução e oxidação ocorrem, respectivamente, no semicondutor com os menores potenciais de redução e oxidação⁶². Nesse sentido, o conceito de heterojunção do tipo esquema-Z foi proposto para maximizar o potencial redutor dos semicondutores fotocatalíticos⁷⁵.

Semelhante à heterojunção do tipo II (*staggered gap*), o heterojunção de esquema-Z direto pode ser formada combinando dois semicondutores com diferentes estruturas de banda e níveis de Fermi. No esquema-Z, o semicondutor doador (D) – semicondutor oxidativo – é aquele com menor nível energético de BV, enquanto o semicondutor aceitador (A) – semicondutor redutor – é aquele com maior nível de BC⁷⁶. O nível de Fermi do semicondutor oxidativo deve ser menor do que o do semicondutor redutor, conforme exibido na Fig. 9a. Quando os semicondutores se unem (Fig. 9b), as cargas negativas do semicondutor redutor tendem a migrar para o semicondutor oxidativo, até atingir o equilíbrio do nível de Fermi entre eles e criar um campo elétrico interno^{22,75}.

Durante as reações fotocatalíticas, tanto o semicondutor D quanto o semicondutor A são excitados, gerando elétrons (e⁻) e buracos (h⁺)^{62,76}. Após a irradiação de luz (Fig. 9c), os elétrons (e⁻) fotogerados no semicondutor D migram para a BV do semicondutor A, e recombina-se com seus buracos (h⁺), produzindo um doador de elétrons (Eq. 5 e 6). Como consequência, os elétrons (e⁻) altamente reativos e os buracos (h⁺) podem ser retidos, respectivamente, nos

semicondutores redutores e oxidativos, otimizando seu potencial redutor e, conseqüentemente, minimizando sua recombinação eletrônica^{22,62,75}.

Figura 9 – Mecanismo de formação da heterojunção de esquema-Z direto, no qual é demonstrado (a) a configuração de estrutura de banda entre semicondutores oxidativos (D) e redutivos (A) antes da junção; (b) arquitetura eletrônica após a junção ao atingir o equilíbrio do nível de Fermi (E_F) e formar um campo elétrico interno; (c) separação das cargas eletrônicas após irradiação de luz.



Fonte: adaptado da referência 76.



Uma vez que os elétrons (e^-) e buracos (h^+) inativos são consumidos, as cargas altamente reativas podem ser preservadas e utilizadas de forma eficaz durante as reações fotocatalíticas⁷⁶.

É importante ressaltar que uma heterojunção de esquema-Z direto deve ser formada, principalmente, entre semicondutores de isotipo $n-n$ ou $p-p$, uma vez que a junção de semicondutores tipo p e tipo n pode formar heterojunção do tipo $p-n$, o que irá gerar um campo elétrico intenso, capaz de inibir o fluxo do portador de carga com mecanismo de esquema-Z direto^{62,76}.

4.3.6 Heterojunção de superfície

Os diferentes planos cristalinos em um único material semiconductor podem apresentar diferentes estruturas de banda eletrônica⁶². Uma vez que uma heterojunção é formada pela combinação de dois semicondutores com diferentes estruturas de banda, é possível criar uma heterojunção entre dois planos de um único semiconductor, ou seja, uma heterojunção de superfície^{62,77}.

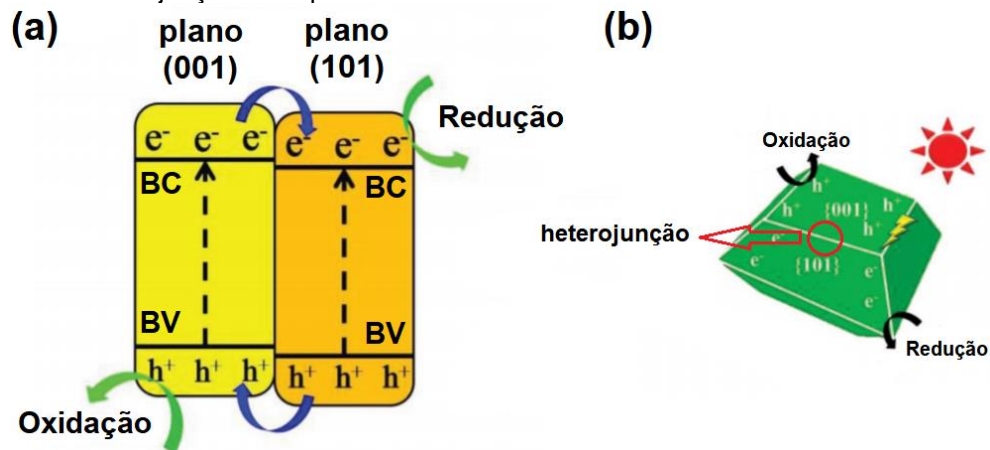
Em 2008, Yang et al.⁷⁸ sintetizaram microfolhas de TiO₂ em fase anatase, com alta porcentagem (47%) de planos (001) expostos. Inspirados por este trabalho pioneiro, várias outras pesquisas sobre o estudo sobre planos orientados do TiO₂ surgiram devido às suas atraentes propriedades físico-químicas. Até o momento, a síntese controlável de TiO₂ com diferentes planos expostos, tais como (101), (001), (010) e (110), foi alcançada⁷⁷. Os cristais de anatase-TiO₂ com planos (001) exibem excelente atividade fotocatalítica em relação à oxidação de poluentes orgânicos. No entanto, estudos subsequentes mostraram que com proporções ideais de (001)/(101) é possível promover fotoatividades superiores⁶².

Yu et al.⁷⁹ foram os primeiros a propor o conceito de heterojunção de superfície com base em cálculos de Teoria Funcional da Densidade (DFT) para explicar o efeito da proporção de planos (001) para planos (101) no desempenho fotocatalítico de nanofolhas de anatase-TiO₂ na redução de CO₂. Os autores verificaram que houve uma ligeira diferença de *band gap* entre os planos (001) e (101), o que permitiu que os elétrons (e⁻) fotoexcitados se transferissem dos planos (001) para os planos (101), e os buracos (h⁺) migrassem de (101) para (001) sob irradiação, promovendo a separação espacial dos pares eletrônicos.

A Fig. 10a demonstra esquematicamente a estrutura de bandas e separação espacial das cargas fotoexcitadas em uma heterojunção de superfície. Os dois planos cristalográficos (planos (001) e (101), por exemplo) que formam a heterojunção de superfície no cristal (Fig. 10b) exibem diferentes arranjos atômicos de superfície, que levam a diferentes estruturas de banda eletrônica e níveis de energia⁷⁷. A BC e a BV do plano (001) são maiores do que as bandas do plano (101)⁶². Sob irradiação, os elétrons (e⁻) podem ser excitados para as BC de ambas as facetas, deixando buracos (h⁺) nas BV⁷⁹. Devido à variação do nível de energia das duas facetas, os elétrons (e⁻) tendem a se transferir do plano (001)

para o plano (101), enquanto os buracos (h^+) fotogerados fazem o caminho inverso, transferindo-se de (101) para (001)^{62,79}. Por fim, os pares eletrônicos são separados espacialmente, melhorando a eficiência de separação de carga do fotocatalisador e, conseqüentemente, melhorando o seu comportamento fotocatalítico⁷⁰. Neste caso, o plano (101) com elétrons (e^-) acumulados pode ser considerado um plano redutor para reações de redução, enquanto o plano (001) com os buracos (h^+) pode ser considerado um plano oxidativo.

Figura 10 – (a) Diagrama ilustrativo dos níveis energéticos de banda, transferência de carga e separação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) fotogerados na heterojunção de superfície do anatase-TiO₂ com uma razão ideal de planos expostos (001) e (101); (b) esquema representativo da respectiva heterojunção de superfície em um cristal de TiO₂.



Fonte: adaptado da referência 62.

Meng e Yu⁷⁷ afirmam que a heterojunção de superfície desempenha importantes funções na melhoria da atividade fotocatalítica dos semicondutores, como a promoção da separação espacial das cargas fotogeradas em diferentes planos de um cristal; separação do catalisador de redução e do catalisador de oxidação em diferentes planos; construção de uma junção esquema-Z dependente do plano, ou uma heterojunção do tipo II com separação de carga mais eficiente; e adsorção seletiva de moléculas reagentes.

Low et al.⁶² acrescentam que a perda de potencial redutor de um fotocatalisador de heterojunção do tipo II também pode ser minimizado pela formação de uma heterojunção de superfície, uma vez que a diferença nas estruturas de banda entre os planos (001) e (101) do TiO₂ é pequena. Por outro lado, devido à formação de heterojunção de superfície, elétrons (e^-) e buracos (h^+) podem se acumular nos planos redutor e oxidativo, respectivamente. Dessa maneira, os planos redutores são carregados negativamente, o que é favorável

para a adsorção de reagentes com cargas positivas como, por exemplo, os corantes catiônicos azul de metileno e rodamina B. Os planos oxidativos são carregados positivamente, o que é favorável para a adsorção de moléculas reagentes com cargas negativas, como os corantes aniônicos alaranjado de metila e vermelho do Congo⁷⁷.

Além do TiO_2 , outros semicondutores frequentemente aplicados na formação de heterojunções de superfície são Cu_2O , BiOCl , MnO_x , BiVO_4 , CeO_2 , Cu_2WS_4 e semicondutores à base de Ag.

4.3.7 Heterojunção semicondutor-carbono

O carbono (C) é um dos elementos químicos mais abundantes e versáteis presente na natureza, sendo considerado um dos elementos mais básicos da nossa vida. Os alótropos de carbono têm despertado nos últimos anos grande interesse da comunidade científica devido às suas notáveis propriedades físico-químicas⁸⁰, entre elas a capacidade de formar ligações simples, duplas e triplas com outros elementos e compostos químicos, principalmente com materiais semicondutores.

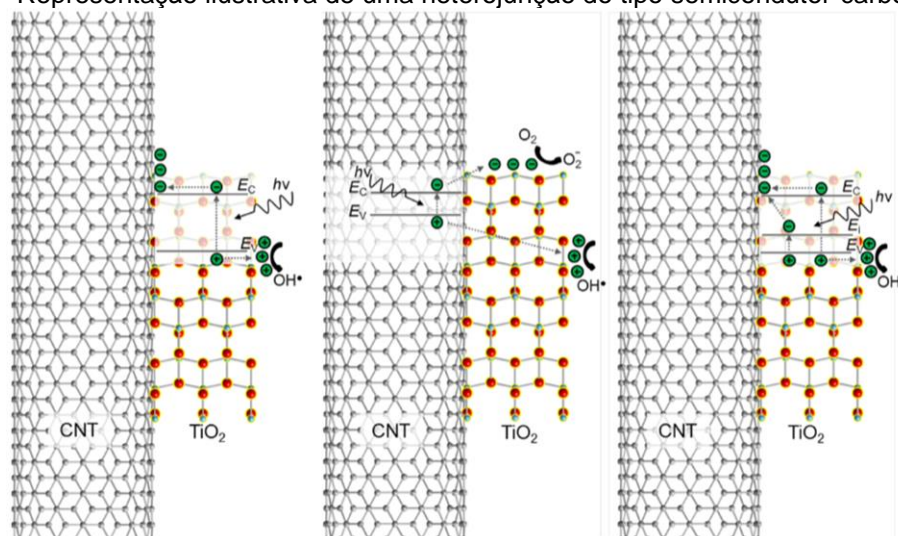
O carvão ativado foi inicialmente empregado como suporte para o TiO_2 em estudos de fotodegradação⁸¹, devido principalmente à sua grande área de superfície específica, maior que a do semicondutor puro o que, em consequência, leva à melhoria da atividade fotodegradativa do catalisador. A combinação de semicondutores com materiais carbonosos pode promover um aumento no volume de poluente adsorvido e, assim, aumentar sua eficiência⁶⁶.

A junção de semicondutores com nanotubos de carbono também favorece o aumento da área de superfície específica do catalisador. Semelhante aos metais, os nanotubos de carbono também exibem alta condutividade, e podem formar uma junção de barreira Schottky, que é um mecanismo eficaz para reduzir a velocidade de recombinação^{66,70}. Além disso, os nanotubos de carbono têm uma grande capacidade de armazenar elétrons (e^-). Dessa forma, podem aceitar elétrons (e^-) fotoexcitados em junções ou nanocompósitos com semicondutores, retardando ou dificultando a recombinação⁶⁶.

Dentre os sistemas S-C, a junção TiO_2/C representa um bom exemplo que ilustra o aprimoramento das propriedades fotocatalíticas dos semicondutores.

A combinação de carbono com outros fotocatalisadores pode aumentar a condutividade e facilitar o processo de transferência de carga durante a reação fotocatalítica⁷⁰. Nesse modelo de heterojunção, os materiais carbonosos atuam como fotossensibilizadores do semicondutor. Conforme mostrado na Fig. 11, ao ser irradiado com energia de fótons maior que sua E_g , os elétrons (e^-) presentes na BV do semicondutor migram para a BC. Em seguida, os elétrons (e^-) fotoexcitados são transferidos para o alótropo de carbono até que os níveis de Fermi entrem em equilíbrio⁶⁶. A partir da formação de ligações Ti-O-C proveniente da junção, o alótropo de carbono doa elétrons (e^-) e buracos (h^+), respectivamente, para a BC e BV do semicondutor, após a absorção de fótons⁷⁵. Esse mecanismo promove a introdução de novos estados de energia intermediários no *band gap* do semicondutor, o que reduz a E_g necessária para ativá-lo e, conseqüentemente, permite que o mesmo absorva fótons correspondentes a comprimentos de onda maiores^{66,82}.

Figura 11 – Representação ilustrativa de uma heterojunção do tipo semicondutor-carbono.



Fonte: adaptado da referência 82.

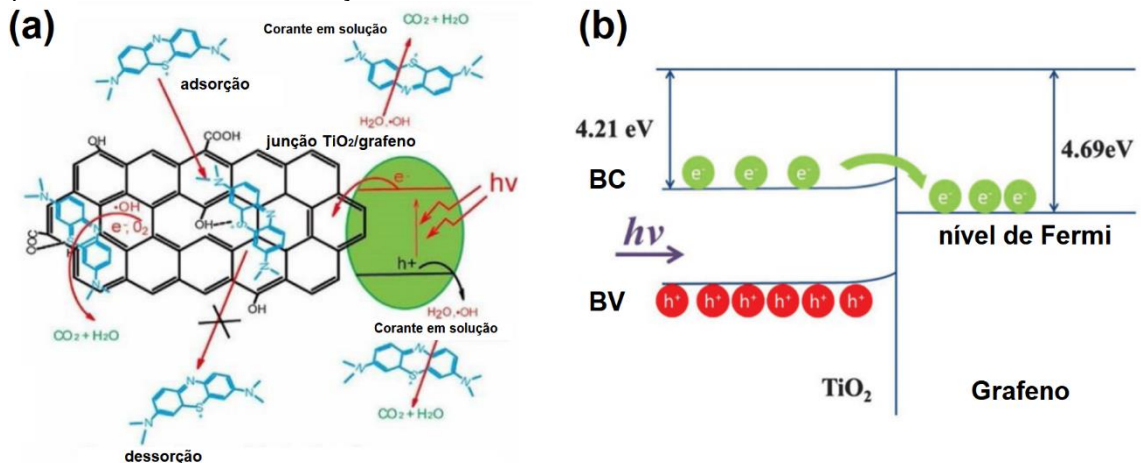
Atualmente, as heterojunções S-C têm atraído muita atenção para uma vasta gama de aplicações ambientais. Em particular, os nanocompósitos heteroestruturados TiO₂-C mostraram aumento da eficiência fotocatalítica em comparação ao TiO₂ puro. Tal comportamento deu-se em virtude da redução da velocidade de recombinação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) foto gerados, da redução da E_g e do aumento da propriedade de adsorção superficial do catalisador^{66,80,82}.

Estudos recentes demonstram que as heterojunções TiO₂/grafite expandida (EG) vêm se destacando por proporcionar uma melhoria significativa da eficiência fotocatalítica em comparação com os catalisadores puros^{26,27}. O carbono pode promover a separação das cargas foto geradas, restringir a recombinação dos pares eletrônicos e aumentar a área de superfície específica, o que resulta no aumento da atividade fotocatalítica^{20,25}.

Liu et al.⁸³ propuseram a formação de heterojunções S-C de TiO₂ envolto em rGO. Os resultados mostraram que a atividade fotocatalítica na descoloração do corante azul de metileno melhorou significativamente, em comparação ao TiO₂ puro e à amostra comercial P25. A adsorção e dessorção do corante na heterojunção TiO₂/rGO confirma o papel do óxido de grafeno na melhoria de degradação fotocatalítica de corantes da água. Os autores sugerem que a formação da heterojunção em compósitos TiO₂/rGO, com o consequente aumento do nível de Fermi do TiO₂, sob irradiação, pode favorecer a transferência de elétrons (e⁻) presentes na BC do TiO₂ para o rGO (Fig. 12a), promovendo a separação espacial das cargas fotoinduzidas e redução da velocidade de recombinação eletrônica.

Liu et al.⁸⁴ prepararam filmes multicamada de TiO₂/C pelos métodos de deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD) e *magnetron sputtering*. Os filmes de carbono foram sintetizados por PECVD a 750 °C, em radiofrequência de 13,56 MHz, enquanto os filmes de TiO₂ foram depositados por *magnetron sputtering* à temperatura ambiente e calcinados a 350 °C por 3 horas. Os resultados sugerem que a junção TiO₂/C provocou uma alteração morfológica nos filmes, levando a um aumento da sua área de superfície específica. A atividade fotocatalítica dos catalisadores sob radiação UV foi investigada por meio da degradação do corante alaranjado de metila. Em 4 horas de ensaio, o filme de TiO₂/C apresentou uma eficiência de, aproximadamente, 80 % de degradação do corante, enquanto o filme de TiO₂ puro degradou em torno de 60 % do corante no mesmo período. Os autores propõem que a combinação do TiO₂ com C promoveu a separação das cargas e melhorou a eficiência fotocatalítica dos filmes. Essa arquitetura de alinhamento das bandas eletrônicas em uma heterojunção do tipo S-C para compósitos de TiO₂/C é apresentada na Fig. 12b.

Figura 12 – (a) Ilustração esquemática da função do carbono na captura de elétrons (e^-) fotoinduzidos pelo semiconductor durante a degradação fotocatalítica de moléculas de corante na água em uma heterojunção semiconductor-carbono; (b) arquitetura eletrônica de formação da heterojunção semiconductor-carbono, em um nanocompósito TiO_2/C , após a junção ao atingir o equilíbrio do nível de Fermi: os elétrons (e^-) fotoexcitados na BC do semiconductor tendem a migrar para as folhas de carbono, promovendo a separação espacial das cargas eletrônicas e reduzindo a probabilidade de recombinação.



Fonte: adaptado das referências 22, 83 e 84.

Anandan et al.⁸⁵ obtiveram filmes finos híbridos de TiO_2/C , em substratos de vidro, pela técnica de *spin coating*, os quais apresentaram elevada condutividade elétrica, transparência, superhidrofilicidade e alta atividade fotocatalítica, comparados ao TiO_2 puro. Os autores também atribuíram tais características à eficiente separação das cargas eletrônicas, devido à migração dos elétrons (e^-) da BC do TiO_2 para o carbono.

O sinergismo do carbono na captura de moléculas de corantes, além da sua atuação como armadilha eletrônica, leva ao aumento da atividade de fotodegradação de corantes em água^{83,84}. No TiO_2 puro, os pares elétron (e^-)/buraco (h^+) foto gerados têm uma alta velocidade de recombinação devido à instabilidade do estado de excitação. No entanto, a formação de uma heterojunção TiO_2/C pode promover a separação espacial dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) e, conseqüentemente melhorar a eficiência fotocatalítica dos semicondutores, conforme evidenciado pela literatura.

O fulereno (C_{60}) e o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ são outros alótropos de carbono de características químicas e físicas únicas. Ambos são excelentes aceitadores e doadores de elétrons, o que facilita sua funcionalidade em aplicações fotocatalíticas^{66,70,86}. A Tab. 1 resume os principais tipos de heterojunções recentemente estudadas em aplicações fotocatalíticas.

Tabela 1 – Fotocatalisadores compósitos de diferentes tipos de heterojunção utilizados em variadas aplicações fotocatalíticas.

Catalisador	Heterojunção	Método de síntese	Aplicação	Eficiência	Ref.
TiO ₂ -20% rGO	Schottky	spray coating	degradação de rodamina B	53 %	87
TiO ₂ -grafeno	Schottky	solvotérmico	degradação de rodamina B	95 %	88
g-C ₃ N ₄ /grafeno	S-C	redução química	geração de H ₂	3x maior que o g-C ₃ N ₄ puro	89
Ag ₂ CrO ₄ -GO	esquema Z	precipitação química	degradação de azul de metileno	70 %	90
g-C ₃ N ₄ /GO/MoS ₂	tipo II	sonoquímico	degradação de rodamina B	89 %	91
N-TiO ₂ com facetas expostas {001} e {101}	heterojunção de superfície	hidrotérmico	redução de CO ₂	14x maior que o P25	92

Visando aplicação em processos fotocatalíticos, entre os diversos materiais semicondutores empregados em heterojunções, como V₂O₅, WO₃, ZnS, Fe₂O₃, ZnO, CdS, ZrO₂, o TiO₂ se destaca, principalmente, em virtude de suas propriedades físicas e químicas, tais como: ausência de toxicidade, resistência à corrosão, boa estabilidade química, insolubilidade em água, fotoestabilidade e propriedades bactericidas^{23,48,59}.

4.4 O dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO₂) é um material cerâmico de natureza atóxica, caracterizado por apresentar propriedades físicas e químicas que o tornam um semicondutor excelente para diversas aplicações, tais como fotocatalise, células fotovoltaicas, sensores de gás e aplicações eletroquímicas, além de despertar interesse em várias áreas de pesquisa ligadas à indústria farmacêutica, de pigmentos, alimentos^{9,11,93}. Dentre os diferentes catalisadores semicondutores, o TiO₂ recebe grande atenção devido às suas características superiores, como estabilidade química, alta atividade fotocatalítica, capacidade de ser utilizado como um filme suportado em substratos, alto índice de refração, alta capacidade de absorver luz ultravioleta (UV)^{15,41,48}.

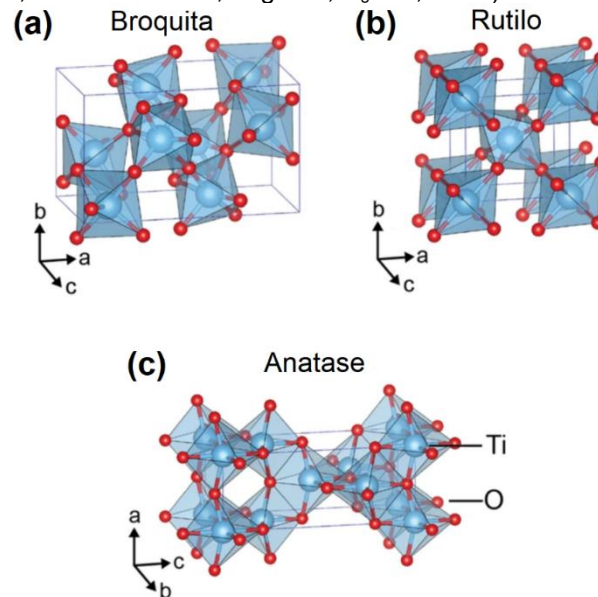
O TiO₂ apresenta três principais fases cristalinas: anatase, rutilo e broquita (Fig. 13). Anatase (tetragonal) e broquita (ortorrômbica) são fases

metaestáveis que podem ser convertidas a rutilo (tetragonal) quando aquecidas a altas temperaturas ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)^{10,48}. As aplicações do TiO_2 podem variar de acordo com sua estrutura cristalina, uma vez que suas propriedades conseqüentemente sofrem variações conforme a fase obtida^{12,13}.

A fase broquita (Fig. 13a) é a menos investigada devido, principalmente, à dificuldade de sintetizá-la isoladamente⁹⁵. Geralmente, ela coexiste juntamente com os demais polimorfos do TiO_2 . Além disso, é considerada a fase menos ativa fotocataliticamente, em virtude da sua alta energia de *band gap* ($E_g = 3,34\text{ eV}$). A fase rutilo (Fig. 13b) é a mais estável termodinamicamente, com uma interessante energia de *band gap* ($E_g = 3,00\text{ eV}$)^{12,48}. No entanto, devido à rápida recombinação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+), sua atividade fotocatalítica também é baixa^{11,13}. Embora a fase anatase tenha energia *band gap* maior ($E_g = 3,26\text{ eV}$) do que a fase rutilo, o polimorfo anatase- TiO_2 (Fig. 13c) tem um *band gap* indireto, enquanto o rutilo tem um *band gap* direto^{95,96}. Tal propriedade resulta em uma atividade fotocatalítica mais forte, inibindo a recombinação eletrônica. Existem também TiO_2 comerciais que contêm anatase pura (1077) ou uma mistura composta de rutilo/anatase na razão de 25:75 (P25), e que apresentam intervalo de *band gap* de 3,15~3,21 eV.

Por ser a fase mais fotoativa, a anatase é largamente estudada e utilizada em processos fotocatalíticos. Trabalhos recentes sustentam o uso de filmes de TiO_2 como fotocatalisador em POA, proporcionando maior compreensão do seu emprego como uma tecnologia verde promissora para purificação e tratamento da água e do ar^{15,46,85}.

Figura 13 – Estruturas cristalinas das principais fases do TiO_2 : (a) broquita (ortorrômbica, densidade de $4,12 \text{ g/cm}^3$, $E_g = 3,34 \text{ eV}$), (b) rutilo (tetragonal, densidade de $4,27 \text{ g/cm}^3$, $E_g = 3 \text{ eV}$) e (c) anatase (tetragonal, densidade de $3,89 \text{ g/cm}^3$, $E_g = 3,26 \text{ eV}$).



Fonte: adaptado da referência 97.

Zhang et al.⁹⁸ prepararam filmes de TiO_2 em substratos condutores em baixa temperatura pelo método de deposição eletroforética (EPD), sem tratamento térmico. A atividade fotocatalítica dos filmes foi avaliada pela taxa de degradação do corante alaranjado de metila, concentração de 5 mg.L^{-1} , utilizando uma lâmpada de luz UV (potência de 28 W , com comprimento de onda $\lambda = 254 \text{ nm}$). Foi observada a formação das fases anatase e rutilo. O filme de TiO_2 não calcinado teve a mesma atividade fotocatalítica que o filme calcinado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos: o primeiro apresentou uma eficiência de $38,7 \%$, enquanto o segundo degradou cerca de 40% do corante sob a mesma condição.

Marcello et al.⁴⁸ avaliaram os principais fatores que influenciam a atividade fotocatalítica de filmes de TiO_2 crescidos pelo método de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD) a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $500 \text{ }^\circ\text{C}$, em diferentes tempos de crescimento, sobre substratos de vidro borossilicato. O comportamento fotocatalítico dos filmes foi observado na remoção do corante alaranjado de metila da água (5 mg.L^{-1}). Todos os filmes exibiram a formação da fase anatase. Os resultados atestam que a espessura do filme é um parâmetro importante sua eficiência fotocatalítica. O melhor resultado ocorreu para o filme de TiO_2 com 395 nm de espessura, crescido a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, que apresentou $65,3 \%$ de degradação do corante sob luz UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

Šegota et al.⁹⁹ prepararam filmes de TiO₂ pelo método sol-gel, depositados pela técnica *dip coating* sobre substratos de vidro borossilicato, a fim de avaliar sua atividade fotocatalítica na degradação do corante vermelho Congo. Os autores observaram que os filmes com maiores valores de rugosidade, menor presença da fase rutilo e maior fração da fase anatase apresentam melhor eficiência fotocatalítica sob luz UV ($\lambda = 365$ nm).

Fischer et al.⁹⁵ sintetizaram nanopartículas de TiO₂ não aglomeradas com diferentes proporções das fases anatase, rutilo e broquita. O catalisador foi obtido por hidrólise em baixa temperatura, utilizando isopropóxido de titânio (IV) como precursor do TiO₂ e água Milli-Q (razão 1:10), e depositado em uma membrana de microfiltração porosa. A atividade fotocatalítica foi determinada pela degradação do corante azul de metileno. Os autores observaram que a eficiência do catalisador depende da temperatura na qual o TiO₂ foi calcinado. As nanopartículas sintetizadas pelo método proposto apresentaram uma eficiência de 39 %. O filme composto pelas fases anatase/broquita exibiu a maior atividade fotocatalítica na remoção do corante. Além disso, os autores observaram que a atividade fotocatalítica permanece alta e inalterada por até nove ciclos repetidos, ou seja, é possível reutilizar o catalisador. Comportamento semelhante foi observado em outros estudos^{48,93,100} sendo uma característica importante para sua aplicação prática.

No entanto, apesar dos estudos voltados à síntese e investigação das suas propriedades fotocatalíticas, as aplicações reais do TiO₂ em processos fotocatalíticos práticos ainda são amplamente dificultadas em razão da sua energia de *band gap* com absorção na região do ultravioleta ($\lambda < 380$ nm)^{48,95}, correspondente a menos de 5% do espectro eletromagnético da luz solar^{13,94}, o que limita sua eficiência fotocatalítica.

Nesse sentido, novas estratégias vêm sendo adotadas a fim de tornar o TiO₂ ativo sob luz visível ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$) e reduzir a velocidade de recombinação dos pares (e⁻)/buraco (h⁺), dentre as quais destacam-se o processo de dopagem do catalisador, modificações superficiais e a formação de heterojunções.

4.4.1 Modificações estruturais e morfológicas do TiO₂

As características morfológicas e propriedades estruturais do TiO₂, tais como a fase cristalina, grau de cristalinidade, área de superfície específica, porosidade e energia de *band gap*, por exemplo, são determinantes do seu comportamento fotocatalítico. Diante disso, novas modificações estruturais, morfológicas e arquiteturas estruturais vêm sendo desenvolvidas para permitir maior aproveitamento e otimização de tais propriedades.

Nos trabalhos anteriormente desenvolvidos pelo grupo de pesquisas do Laboratório de Filmes Finos e Nanoestruturas do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM) do IPEN-CNEN/SP^{15,101}, filmes de anatase-TiO₂ crescidos sobre substratos de vidro borossilicato pela técnica MOCVD, a 400 °C, foram dopados com enxofre (S) a baixa temperatura (50, 100 e 150 °C), a partir de um tratamento termoquímico utilizando uma mistura de H₂-2%v. H₂S. Após o processo de dopagem, foi observada a formação de grupos sulfato (SO₄²⁻) na superfície dos filmes, revelando a substituição de íons Ti⁴⁺ por S⁶⁺. Esse efeito promoveu a modificação superficial do fotocatalisador, melhorando suas propriedades hidrofílicas e fotocatalíticas. O comportamento fotocatalítico dos filmes foi verificado na descoloração do corante alaranjado de metila (5 mg.L⁻¹) sob exposição a luz visível durante 300 minutos. Conforme esperado, o filme de anatase-TiO₂ puro não apresentou atividade fotocatalítica sob luz visível. Por outro lado, os resultados indicaram que o filme contendo 8 at.% S exibiu o melhor desempenho na remoção do corante da água, com uma eficiência de, aproximadamente, 72 % em 300 minutos de ensaio, o que demonstra a elevada fotoatividade sob luz visível do catalisador dopado.

Em outra pesquisa, de Oliveira e colaboradores¹⁰⁰ cresceram filmes de TiO₂ dopados com nitrogênio (N) sobre lâminas de vidro borossilicato, a 400 °C, por meio da técnica MOCVD. Amônia (NH₃) foi utilizada como precursor do dopante. Experimentos fotocatalíticos de remoção do corante alaranjado de metila (5 mg.L⁻¹) mostraram que os filmes dopados apresentaram fotoatividade sob luz visível. Semelhante aos filmes dopados com S, para os filmes de N-TiO₂ quanto maior a concentração de N, maior a eficiência fotocatalítica, com o melhor desempenho em torno de 55 %.

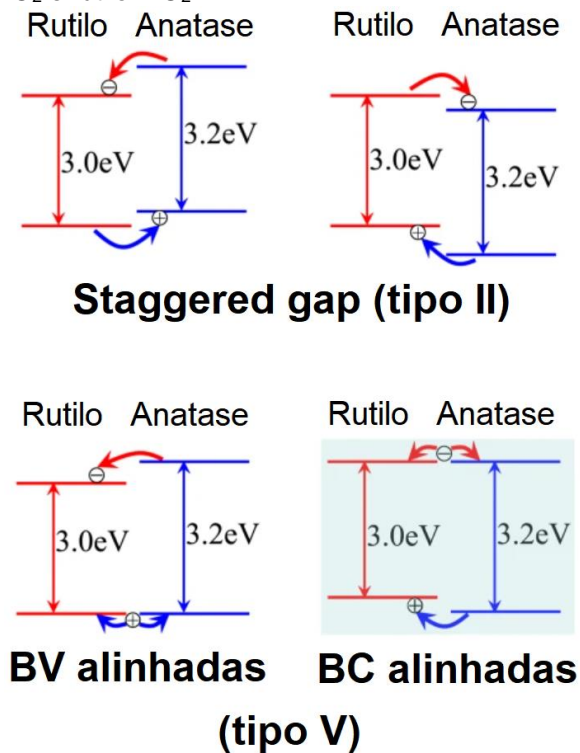
Samsudin et al.⁴³ sintetizaram nanopartículas de TiO₂ pelo método sol-gel, co-dopadas com N e flúor (F) para avaliar o seu comportamento fotocatalítico na decomposição dos herbicidas 1,3,5-triazinas (2 mg.L⁻¹). Os autores observaram que o processo de co-dopagem promoveu a mudança na morfologia do fotocatalisador que, conseqüentemente, pode ter levado ao aumento da presença de planos (001) coexistindo com planos (101), favorecendo a separação das cargas fotogeradas de maneira estável. Dessa forma, a dopagem pode não apenas ativar o fotocatalisador na região de luz visível, mas permitir a melhora no desempenho do próprio TiO₂.

Durante os últimos anos, muitos grupos relataram diferentes tipos de fotocatalisadores de TiO₂ baseados na arquitetura de heterojunções. Esses estudos visam a melhora significativa da eficiência dos filmes de TiO₂ e promovem suas aplicações na produção de energia e proteção ambiental, uma vez que a maioria desses sistemas heteroestruturados possuem alta capacidade de adsorção de corantes, ampla faixa de absorção de luz, separação de cargas fotogeradas aprimorada e, portanto, elevada eficiência fotocatalítica^{37,62,63,66}.

Yu et al.¹⁰² sintetizaram nanocompósitos de CdS/TiO₂ altamente ativos, que mostraram atividades fotocatalíticas significativamente melhoradas para a degradação do azul de metileno em 60 min sob irradiação de luz UV-Vis, com um comportamento em torno de 8 vezes maior do que o CdS. Os autores sugerem que esse efeito se deu em virtude da eficiente separação de cargas fotogeradas, devido à estrutura da junção proposta, desfavorecendo a recombinação eletrônica.

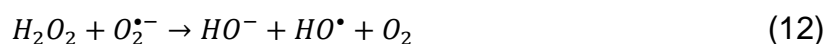
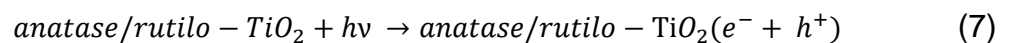
Mi et al.⁹⁶ sugeriram que a heterojunção resultante das fases anatase/rutilo do TiO₂ exibiu maior atividade fotocatalítica do que o catalisador puro devido, principalmente, ao aumento da separação espacial dos pares elétron (e⁻)/buraco (h⁺) entre as duas fases. Os autores observaram que os níveis de energia relativos do Ti³⁺, para os estados excitados de ambas as fases, podem ser usados como referência de energia para o alinhamento das bandas até atingir o equilíbrio de Fermi (Fig. 14).

Figura 14 – Diagrama esquemático mostrando a arquitetura de alinhamento de bandas possível entre as fases anatase-TiO₂ e rutilo-TiO₂.



Fonte: adaptado da referência 96.

Xu et al.¹⁰³ prepararam catalisadores heteroestruturados de anatase/rutilo-TiO₂ pelo método hidrotérmico e avaliaram sua atividade fotocatalítica na degradação do corante azul de metilo utilizando um simulador solar. Os resultados demonstraram que a eficiência das heterojunções na remoção do corante se manteve em 81 % após 7 ciclos fotocatalíticos, e reduziu ligeiramente para 75 % após 9 ciclos, sugerindo a durabilidade e fotoestabilidade do catalisador. As principais etapas de reação fotocatalítica em heterojunções anatase/rutilo-TiO₂ podem ser expressas por meio das seguintes equações¹⁰³:



Pesquisas recentes nas quais os filmes de TiO₂ foram submetidos a experimentos de durabilidade, também demonstraram que tais catalisadores exibem boa fotoatividade sob luz visível após diversos ciclos fotocatalíticos^{48,93,100}, o que sugere a possibilidade de reutilização dos catalisadores após várias horas de uso. Tal comportamento sugere que fotocatalisadores suportados de TiO₂ têm potencial para serem utilizados em aplicações ambientais e, portanto, são uma alternativa promissora às tecnologias verdes voltadas às aplicações práticas ambientais para tratamento e purificação da água sob luz solar.

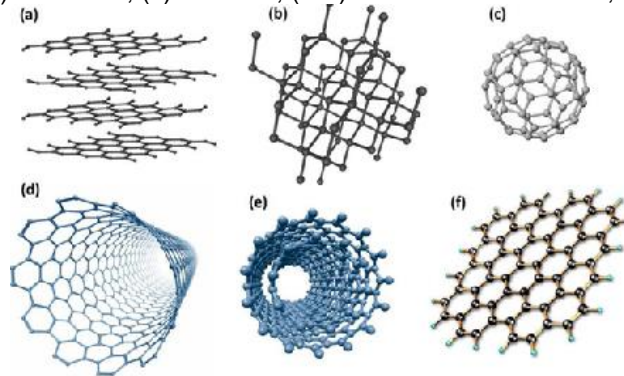
Estudos abordando a incorporação de carbono e seus derivados no TiO₂, formando fotocatalisadores compósitos, também vêm ganhando destaque nos últimos anos. Desde o pioneiro relato acerca das elevadas propriedades eletromagnética, óptica e estrutural do grafeno por Novoselov et al.²⁸, em 2004, filmes de carbono esfoliado têm atraído atenção para aplicações fotocatalíticas, devido, principalmente, a sua elevada área superficial, favorável absorção de radiação solar, e alta mobilidade de cargas fotogeradas^{17,22,25,26}. Em particular, sistemas fotocatalíticos de heterojunção envolvendo TiO₂/C vêm sendo desenvolvidos de maneira eficiente, melhorando o desempenho do óxido semicondutor na degradação de poluentes, e conseqüente purificação da água.

4.5 O carbono

O carbono (C) é um material não metálico, não magnético, e o elemento mais abundante encontrado na natureza. Em seu estado de menor energia, o C possui quatro elétrons de valência: dois situados na subcamada 2s e dois na 2p, com uma distribuição eletrônica no estado fundamental da forma $1s^2 2s^2 2p^2$ ⁸⁰. Ligações C-C podem ser formadas de maneiras distintas: em coordenação planar, denominada fase grafite; ou em coordenação tetraédrica, denominada fase diamante⁸⁰. Em condições normais de temperatura e pressão, o C apresenta a estrutura da grafite¹⁰⁴; no entanto, dependendo do tipo de hibridização que ocorra entre os orbitais dos átomos de C (sp , sp^2 e sp^3), pode apresentar diferentes formas alotrópicas – diamante, grafite, fulereno, nanotubos de carbono (CNT), grafeno e óxido de grafeno (GO), carbono amorfo (a-C), que apresenta estrutura tridimensional (sp , sp^2 e sp^3), além do carbono amorfo do tipo

diamante (DLC, do inglês *Diamond Like Carbon*) – cada qual com propriedades particulares e arranjos distintos²², conforme apresentado na Fig. 15.

Figura 15 – Representação esquemática das estruturas cristalinas dos principais alótropos de carbono: (a) grafite; (b) diamante; (c) fulereno; (d-e) nanotubo de carbono; (f) grafeno.

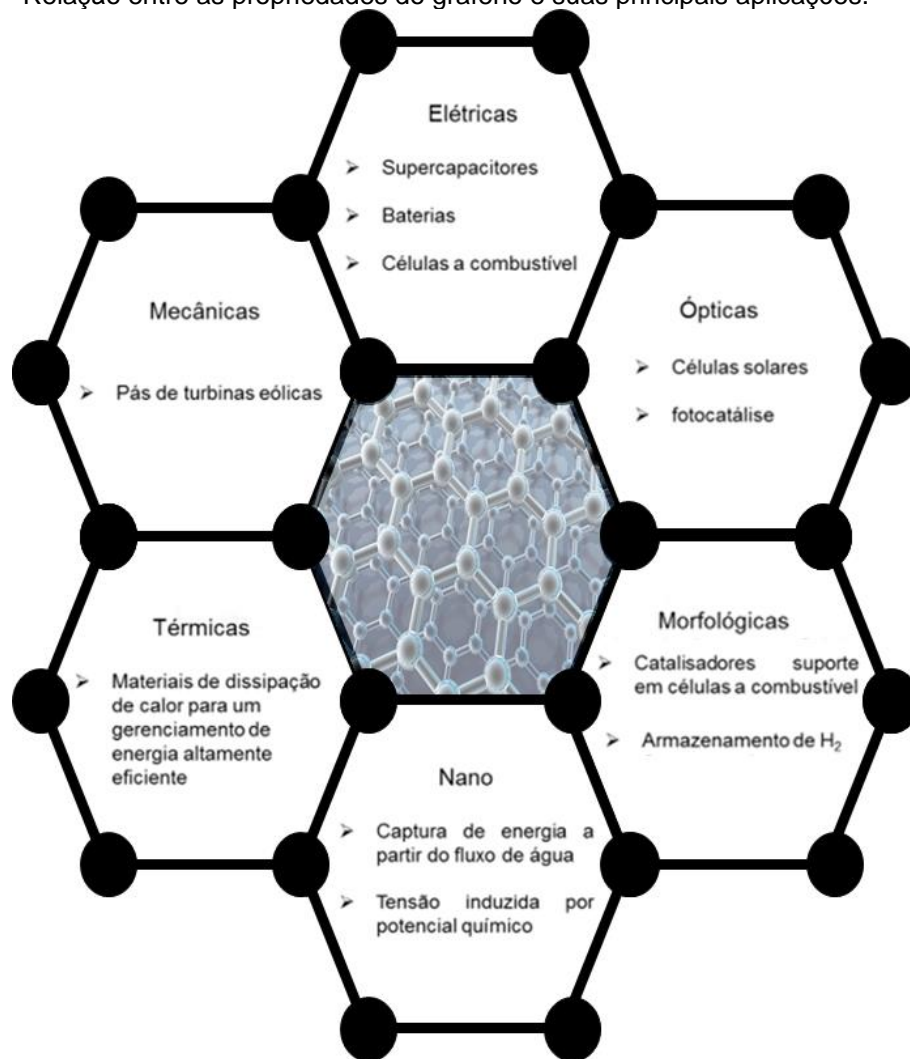


Fonte: referência 104.

O grafeno é um nanomaterial constituído por uma monocamada plana bidimensional de carbono com hibridização sp^2 organizada em anéis ordenados, formando uma estrutura hexagonal também conhecida como “favo de mel”^{22,29} (Fig. 15f). O grafeno de poucas camadas (do inglês, *few layers graphene*), é descrito como nanofolhas com um número de camadas de grafeno entre 3 e 10, cuja espessura é menor que 5 nm¹⁰⁵. Devido às suas propriedades físicas, químicas e mecânicas únicas, vêm despertando grande interesse da comunidade científica internacional. O grafeno é um excelente condutor elétrico, apresentando valores de mobilidade eletrônica que podem exceder $200.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, elevada área superficial ($2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), alta condutividade térmica, boa resistência mecânica com valores de tensão de ruptura da ordem de 130 GPa, alta pureza, material inerte, flexível, e transparente à luz visível com uma transmitância óptica de, aproximadamente, 97,7 %^{18,22,85}.

Em virtude das propriedades citadas, o grafeno tem sido amplamente investigado a fim de empregá-lo como substituto de alguns materiais em diversos campos de aplicação, como células solares, sensores químicos e sondas, supercapacitores, material integrante dos eletrodos de uma bateria, e catalisadores^{19,56,84,86}. A Fig. 16 relaciona as principais propriedades do grafeno e suas diversas aplicações.

Figura 16 – Relação entre as propriedades do grafeno e suas principais aplicações.



Fonte: Do próprio autor.

4.5.1 Métodos de síntese de grafite esfoliada

Recentemente, diferentes técnicas para a síntese de grafite esfoliada vêm sendo desenvolvidas e aperfeiçoadas. Na Tab. 2 são apresentados alguns dos principais métodos de síntese de materiais à base de carbono na forma esfoliada, bem como suas vantagens e desvantagens. Dentre os processos apresentados, os mais empregados atualmente são exfoliação mecânica da grafite (do inglês: *peeling-off* ou *Scotch tape*) e a redução química^{25,30,32,105}.

Tabela 2 – Comparação das principais técnicas de síntese de filmes de carbono e grafite esfoliada apresentando as vantagens e desvantagens de cada uma.

Método	Precursor	Técnica de operação	Vantagens	Desvantagens
Esfoliação mecânica	HOPG (grafite pirolítico altamente orientado)	<i>Scotch-tape</i>	Excelente qualidade estrutural e eletrônica; superfície plana	Não reproduzível; demorado; delicado
Redução química	Grafite	Exfoliação e oxidação da grafite, subsequente redução do óxido de grafeno esfoliado	Alto rendimento; baixo custo; excelente processabilidade	Defeitos estruturais; perturbações da estrutura eletrônica do grafeno
Esfoliação em fase líquida (LPE)	Grafite	Dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos	Baixo custo; pode ser escalonado para produção de grandes volumes; prático	Pequenos fragmentos sobrepostos; baixa qualidade eletrônica; demorado
Desenrolamento de nanotubos de carbono	Nanotubos de carbono	Solução baseada na ação oxidativa de permanganato de potássio e ácido sulfúrico, ou ataque por plasma	Direto, simples; produção em larga escala e baixo custo; alta qualidade (ataque por plasma)	Processo complicado e lento

Fonte: referências 22,25,28,30,104.

Os processos para a obtenção de materiais à base de carbono apresentam modificações nas etapas, nos procedimentos e nos materiais utilizados, principalmente considerando os métodos realizados em baixas temperaturas (entre 25 °C e 70 °C). Algumas técnicas têm limitações específicas, como dificuldade em controlar a espessura (número de camadas), alto custo de síntese e grande número de geração de defeitos estruturais – por exemplo, estruturas pentagonais, octogonais e defeitos de borda (zigue-zague)¹⁰⁶. Tais técnicas podem ser classificadas em *bottom-up*, na qual o objetivo principal é sintetizar grafeno monocamada a partir de métodos de deposição, como o CVD, por exemplo, e em *top-down* – técnicas que empregam a grafite como precursor, sintetizando materiais à base de grafeno, como o GO e o rGO, pela esfoliação da grafite a partir de meios físicos ou químicos, bem como a EG.

Comparado com o grafeno, o GO e o EG têm grupos contendo oxigênio, como carbonila (C=O), carboxila (–COOH), ambos presentes nas bordas, hidroxila (C–HO) e epóxido (C–O–C), estes dois últimos presentes, principalmente, no plano basal. Esses grupos oxigenados podem não apenas

reduzir as forças de van der Waals intercamadas de carbono e melhorar a hidrofiliabilidade, mas também fornecer muitos locais ativos para conectar outros grupos funcionais e moléculas orgânicas¹⁰⁷. A EG desempenha um papel significativo na modificação de fotocatalisadores por causa de sua estrutura peculiar e propriedades de superfície²⁶.

A técnica de redução química do GO para obtenção de rGO foi o método utilizado nas primeiras tentativas de sintetizar o grafeno a partir da grafite. Este processo, popularmente denominado método de Hummers¹⁰⁸, tem três etapas principais: oxidação da grafite, esfoliação do óxido de grafite e redução do óxido de grafeno. As principais vantagens desse método são o baixo custo de síntese, o elevado rendimento e a possibilidade de obter grafeno multicamadas. Por outro lado, algumas desvantagens observadas são a presença de muitos defeitos estruturais e consequente perda das propriedades eletrônicas. Ademais, ácidos fortes e agentes oxidantes (H_2SO_4 , $NaNO_3$, $KClO_3$, $KMnO_4$) costumam ser empregados ao longo das etapas descritas^{30,35,83}, o que pode promover a formação de resíduos tóxicos perigosos. Serrano-Luján et al.¹⁰⁹ avaliaram o impacto ambiental da produção de rGO pelos métodos Hummers e Marcano. Entre os diferentes potenciais emissões químicas durante o processo, NO_x , N_2H_4 , K_2SO_4 , Mn_2O_7 e HNO_3 são os principais exemplos tóxicos.

Além disso, a síntese de folhas de carbono, na forma de grafeno ou EG, em larga escala e elevada reprodutibilidade ainda é o maior desafio para sua aplicação em ambiente industrial. Como consequência, técnicas *top-down* verdes voltadas ao uso de irradiação UV e esfoliação em fase líquida (LPE), em temperatura ambiente e sem o emprego dos referidos reagentes, surgem como uma solução para superar as desvantagens associadas à síntese da grafite esfoliada, com alta qualidade, poucos defeitos e alto rendimento.

Xue et al.¹¹⁰ propuseram um método fotoquímico rápido e eficiente para a preparação de rGO por irradiação UV utilizando óxido de grafite como precursor em uma suspensão contendo monoetanolamina (MEA) e etanol. Após a irradiação UV, os grupos oxigenados presentes no plano e nas bordas do material foram amplamente removidos devido à redução do GO. Os autores demonstraram que o rGO obtido pela técnica proposta apresenta elevada condutividade elétrica e potencial para sintetizar grafeno em larga escala.

Güler et al.¹¹¹ avaliaram a influência do tempo de sonicação e do tipo de solvente utilizado para a síntese de grafite esfoliado pela técnica LPE. Segundo os autores, os solventes devem ter energia de superfície para superar as forças de van der Waals e a tensão superficial ($\gamma = 40 \text{ mJ.m}^{-2}$) necessária para promover a esfoliação da grafite. Nesse trabalho, grafite hexagonal foi submetido à esfoliação direta em diferentes meios líquidos: acetona ($\gamma = 23,7 \text{ mJ.m}^{-2}$), etanol ($\gamma = 22,3 \text{ mJ.m}^{-2}$), propanol ($\gamma = 21,7 \text{ mJ.m}^{-2}$), dimetilformamida (DMF) ($\gamma = 37,1 \text{ mJ.m}^{-2}$), e N-metil-2-pirrolidona (NMP) ($\gamma = 40 \text{ mJ.m}^{-2}$). Os resultados mostraram que o meio líquido com a maior eficiência foi o NMP. No entanto, os autores avaliaram tal comportamento adicionando-se outro meio líquido às suspensões, obtendo-se um solvente híbrido. Nesse cenário, o solvente híbrido de etanol + propanol, considerado de baixo custo e ecologicamente correto, apresentou eficiência maior do que o NMP. O tempo de sedimentação do material disperso nos respectivos solventes foi, em média, de 120 dias. A síntese com a menor eficiência foi observada no uso de acetona.

Yi et al.¹¹² também consideraram o uso de dois solventes de baixo custo combinados para esfoliar a grafite via esfoliação em fase líquida. Os autores utilizaram uma mistura de água e dois diferentes tipos de álcool: etanol e isopropanol. Os resultados sugerem que o respectivo método pode promover a formação de nanofolhas de grafite esfoliada altamente estáveis. O rendimento foi estimado em 10 %, em massa. Segundo os autores, 86 % das nanofolhas obtidas tinham menos de 10 camadas, com uma fração de grafeno monocamada de, aproximadamente, 8 %.

A natureza ambientalmente amigável da água, a menor toxicidade de solventes como o álcool, o baixo custo e acessibilidade de precursores como a grafite natural, e a facilidade de operação tornam a técnica LPE ecologicamente correta, de baixo custo, simples e com potencial para a obtenção de grafite esfoliado em grande escala. Contudo, apesar das suas vantagens, a técnica de esfoliação em fase líquida pelo cisalhamento das partículas de grafite depende fortemente do meio líquido utilizado como solvente, bem como do tempo de exposição, que pode ser fundamental nas etapas de esfoliação e estabilização das folhas de carbono. Além disso, os mecanismos de síntese nesse processo ainda são pouco compreendidos.

4.6 Mecanismo fundamental de fotocatalise da heterojunção TiO₂/C

A Fig. 17 ilustra esquematicamente o mecanismo fundamental do processo de fotocatalise heterogênea do TiO₂. Esse processo oxidativo envolve, principalmente, as seguintes etapas^{10,48}:

a) Quando os fótons com energia igual ou superior à energia de *band gap* (E_g) do material semiconductor irradiam a superfície do mesmo, promovem a excitação dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC);

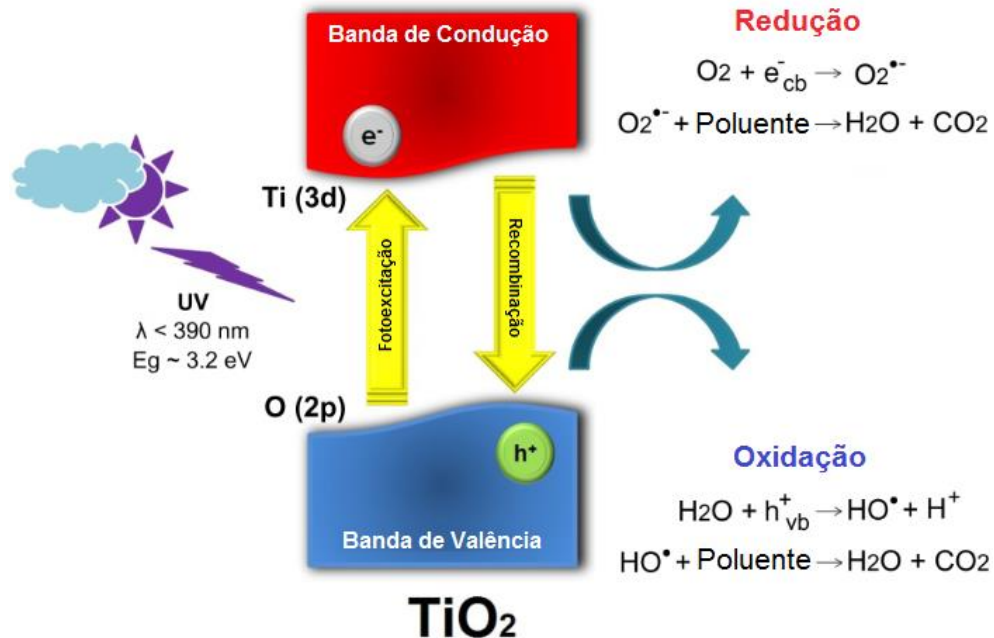
b) Nessa transição eletrônica, buracos (h^+) são formados na BV do semiconductor, que podem oxidar moléculas doadoras, e reagir com moléculas de água presentes na superfície do material, o que favorece a geração dos radicais hidroxila (HO^\bullet);

c) Os elétrons (e^-) presentes na BC podem reagir com o oxigênio dissolvido para formar radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e induzir as reações redox.

Os buracos eletrônicos (h^+) produzidos durante o processo fotocatalítico podem oxidar íons HO^- para formar radicais HO^\bullet ^{48,104}. Se o sistema contiver simultaneamente um fotocatalisador e um oxidante, o processo pode formar radicais HO^\bullet , radicais $SO_4^{\bullet-}$, elétrons fotoinduzidos (e_{aq}^-) e lacunas (h^+), simultaneamente^{15,49}.

Além disso, os pares elétron (e^-)/buraco (h^+) excitados podem se recombinar, liberando a energia obtida pela excitação do elétron (e^-) na forma de calor^{41,99}. A recombinação dos pares eletrônicos é indesejável para a aplicação prática de um fotocatalisador eficiente. Diversas pesquisas realizadas acerca da atividade fotocatalítica do TiO₂ têm como principal objetivo aumentar a sua eficiência degradativa, por meio da redução da velocidade de recombinação das cargas fotogeradas, e torná-lo ativo sob luz visível. Estender a faixa de atividade do TiO₂ para radiação visível, que corresponde a 45 % da energia total da radiação solar¹⁴, permite o seu emprego em ambientes fechados a partir do uso de lâmpadas com o comprimento de onda adequado, ampliando as possibilidades de utilização do fotocatalisador em aplicações ambientais. Por esse motivo, esforços para desenvolver fotocatalisadores funcionais geralmente enfatizam o prolongamento da vida útil dos pares eletrônicos a partir do emprego de heterojunções e dopagem iônica do semiconductor^{11,59,85,100}.

Figura 17 – Representação esquemática do mecanismo fundamental do processo oxidativo de fotocatalise heterogênea do semicondutor TiO_2 . Durante o processo de fotoativação do catalisador, pares elétron (e^-)/buraco (h^+) são gerados no interior da estrutura eletrônica do semicondutor. Tais cargas são capazes de interagir com as moléculas de oxigênio e água presentes na solução, em contato com a superfície do catalisador. Esse efeito promove a formação de espécies altamente reativas que, através de reações oxirredutoras, mineralizam os poluentes orgânicos em compostos mais simples e não tóxicos, como água e CO_2 .



Fonte: adaptado da referência 15.

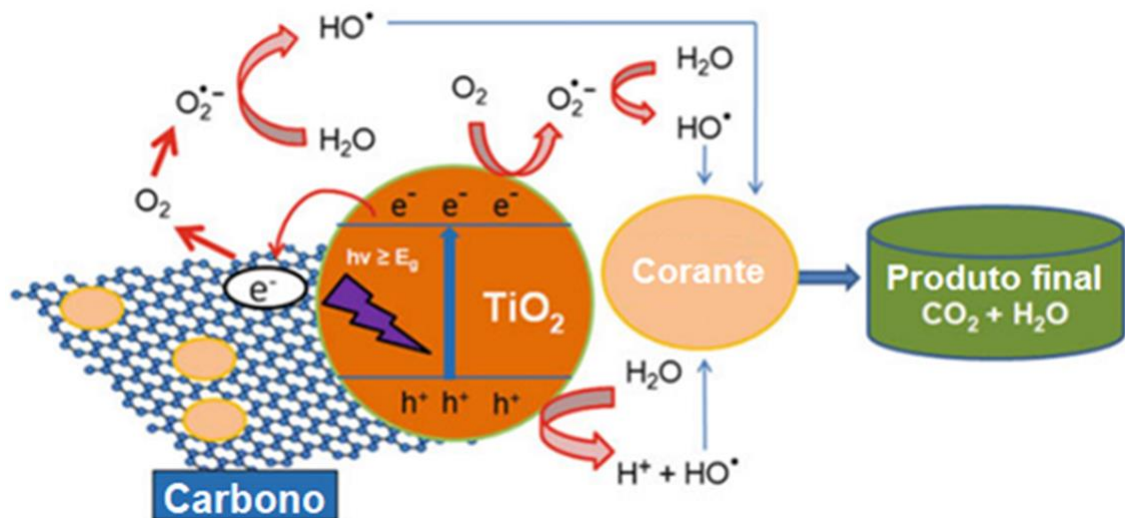
Nesse sentido, é notável a viabilidade e elevado potencial do desenvolvimento de heterojunções nanoestruturadas de TiO_2/C como uma boa estratégia na otimização da eficiência fotocatalítica do semicondutor no processo de degradação de poluentes e tratamento da água.

O uso de fotocatalisadores baseados na heterojunção TiO_2/C em aplicações fotocatalíticas foi reportado primeiramente por Zhang et al.¹¹³, ao demonstrarem que a atividade fotocatalítica da titânia P25 na degradação do corante azul de metileno, sob luz visível, aumentou em torno de 50 % com a adição de grafeno. Os autores sugerem que a elevada área de superfície específica do grafeno fornece um número maior de sítios para a ocorrência de reações fotocatalíticas.

Conforme mostrado na Fig. 18, em uma heterojunção TiO_2/C , os pares eletrônicos são gerados dentro do semicondutor por excitação da luz. Em seguida, os elétrons (e^-) tendem a ser transferidos para as folhas de carbono e depois eliminados pelo oxigênio dissolvido, o que facilita a separação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+)¹¹⁴. Enquanto isso, os buracos (h^+) presentes na BV do semicondutor podem reagir com água adsorvida (ou HO^- da superfície) para

formar radicais hidroxila (HO^\bullet), ou oxidar diretamente vários compostos orgânicos^{22,25}. Em alguns casos, as interações eletrônicas e o equilíbrio de carga entre o carbono e o TiO_2 podem levar a uma mudança no nível de Fermi e diminuir o potencial da BC do semiconductor. Desta forma, a alta eficiência de mobilidade dos elétrons pode suprimir a velocidade de recombinação de maneira eficaz, resultando no aumento da atividade fotocatalítica^{113,114}.

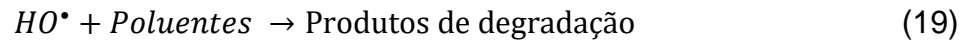
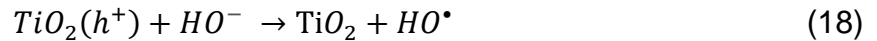
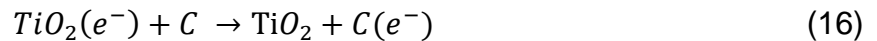
Figura 18 – Ilustração esquemática do mecanismo de fotocatalise do catalisador nanocompósito heteroestruturado de TiO_2/C para degradação de poluentes orgânicos sob irradiação da luz solar.



Fonte: adaptado da referência 114.

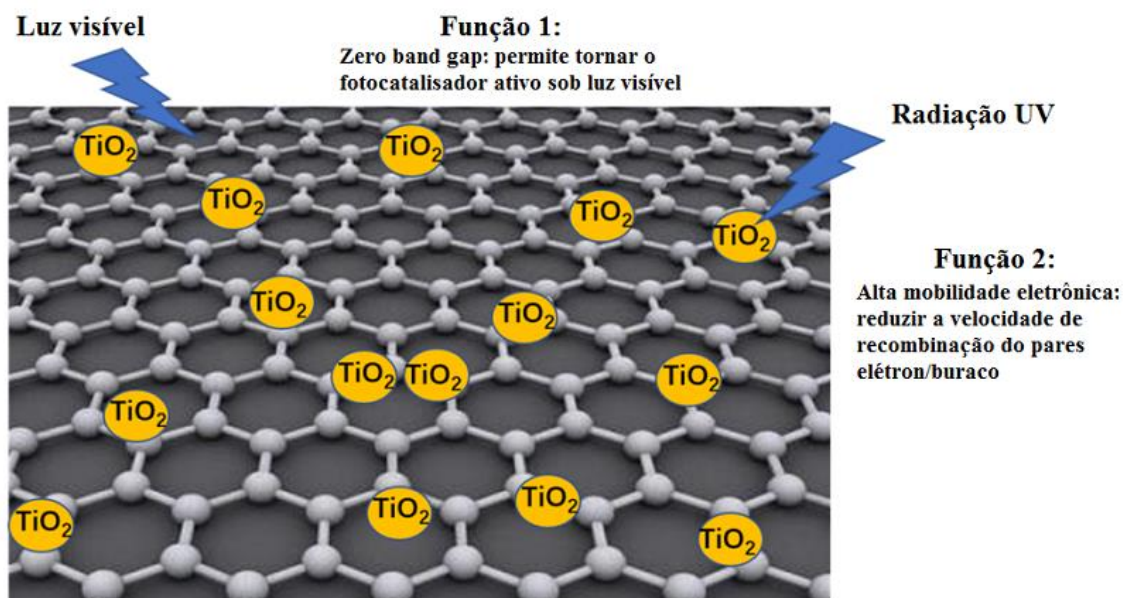
Elevada adsorção dos contaminantes, ampla faixa de absorção de luz e boas condições para o transporte e separação de cargas fotogeradas são importantes parâmetros para se definir alta atividade fotocatalítica^{22,28,85}. Desta forma, como observado, o carbono pode ter papel importante para assegurar as respectivas condições.

A absorção no comprimento de luz visível relacionada à presença do carbono no TiO_2 modificado é atribuída, principalmente, à formação de ligações Ti-C ou Ti-O-C ^{25,60,88}. Vacâncias de oxigênio são formadas no catalisador, formando novos níveis de energia, o que leva ao estreitamento na região do *band gap*, e, conseqüentemente, deslocamento da faixa absorção para comprimentos de onda maiores¹⁰⁹. As principais etapas de reação fotocatalítica em um mecanismo de heterojunção TiO_2/C podem ser expressas por meio das seguintes equações^{33,115}:



Conforme destacado na Fig. 19, as partículas de TiO_2 ficam dispersas na superfície das nanofolhas carbono, permitindo o contato direto e interação dos materiais. Devido a $E_g =$ zero eV apresentado pela grafite esfoliada, bem como a excelente propriedade de mobilidade eletrônica, o catalisador heteroestruturado exibe uma ampla absorção na região visível do espectro eletromagnético da luz solar, produzindo calor e um efeito fotoquímico na superfície do catalisador, favorável para acelerar o transporte de cargas^{22,25,62}.

Figura 19 – Resumo das principais propriedades aprimoradas em um fotocatalisador híbrido baseado na heterojunção TiO_2/C . Além de tornar o fotocatalisador ativo sob luz visível, a funcionalização com carbono promove o aumento da mobilidade eletrônica e separação espacial dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) gerados durante o processo de fotoativação – o que consequentemente reduz a velocidade de recombinação das cargas, aumenta a formação de espécies reativas com maior tempo de vida e favorece a atividade fotocatalítica do composto.



Fonte: adaptado da referência 25.

De acordo com a literatura disponível, compósitos híbridos de TiO_2/C são os fotocatalisadores heteroestruturados mais eficientes na remoção de corantes das reservas de água^{16,114,115}.

Estudos mostram que a introdução do carbono pode levar a aumentos significativos na atividade fotocatalítica. Zhang et al.¹¹⁶ sintetizaram filmes multicamada de TiO₂/C pelo processo *spin coating*, e avaliaram a influência da concentração de carbono (10 a 50 % em massa) na eficiência fotocatalítica dos catalisadores na degradação do corante azul de metileno. Os resultados indicaram que, com a introdução do carbono à estrutura do TiO₂, houve um estreitamento da região de *band gap* de 3,1 eV para 2,9 eV. Os autores atribuíram esse fenômeno à formação de estruturas Ti-O-C na superfície do catalisador. Os ensaios fotocatalíticos sob radiação UV-Vis revelaram que o filme híbrido contendo 10 % de C exibiu o melhor resultado, com remoção de 55 % do corante após 3 horas de teste; enquanto para o filme de TiO₂ puro houve apenas 30 % de eficiência sob as mesmas condições, sugerindo uma melhora na atividade fotocatalítica dos filmes.

Diamantopoulou et al.²³ sintetizaram filmes de TiO₂ funcionalizados com nanofolhas de carbono, a partir da técnica sol-gel, e avaliaram sua eficiência fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno sob luz UV e visível. Os resultados sugerem um aumento significativo de adsorção e degradação do corante com a combinação ideal dos materiais. Segundo os autores, os grupos oxigenados, tais como HO⁻ e -COOH presentes entre as folhas de carbono podem interagir favoravelmente com grupos amino de corantes catiônicos, enquanto as interações eletrostáticas podem ser assistidas pelas ligações π - π dos elétrons da hibridização sp² com os elétrons dos anéis aromáticos do corante.

Gao et al.³⁴ obtiveram materiais híbridos de anatase-TiO₂/C pelo método de combustão em uma etapa, sob temperaturas entre 300 °C e 450 °C. O comportamento fotocatalítico do compósito foi observado na remoção do corante alaranjado de metila sob luz UV. Em comparação com o TiO₂ puro, o fotocatalisador híbrido obtido a 350 °C apresentou o melhor desempenho na descoloração do corante, atribuído à melhora na mobilidade eletrônica de elétrons (e⁻) fotogerados do TiO₂ para o carbono – efeito confirmado pela ausência de fotoluminescência após a junção.

Sun et al.⁸⁸ avaliaram a atividade fotocatalítica de heterojunções 2D-2D baseadas em nanofolhas de TiO₂/C, obtidas pelo método solvotérmico, na degradação do corante rodamina B e do 2,4-diclorofenol. Os resultados observados na técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

(XPS) sugerem a formação de ligações Ti-C e Ti-O-C, respectivamente, em 283,7 eV e 288,7 eV, o que pode indicar a interação química entre as nanofolhas de TiO₂ e o carbono. O híbrido de nanofolhas de TiO₂/C apresentou melhor eficiência fotocatalítica quando comparado com compósitos utilizando Degussa P25/C e nanotubo/grafeno. Os autores sugerem que esse efeito ocorreu devido a separação espacial de cargas foto geradas e geração de espécies reativas HO[•] e O₂^{•-} com maior tempo de vida.

Ismail et al.¹¹⁷ e Zhao et al.¹¹⁸ avaliaram a degradação do corante azul de metileno por meio de fotocatalise heterogênea empregando-se compósitos de TiO₂/C. Os estudos desenvolvidos comprovaram que a adição de carbono à matriz do TiO₂ promoveu uma melhora significativa da atividade fotocatalítica do semicondutor, tanto sob radiação UV, quanto no espectro de luz visível, demonstrando boa estabilidade após repetidos ciclos fotocatalíticos – o que indica a possibilidade de reutilização do catalisador.

Liu et al.⁸⁷ obtiveram filmes de TiO₂/C pela técnica *spray coating*, contendo frações de carbono entre 10 e 50 %, com elevadas propriedades condutores, fotocatalíticas e transparentes. O comportamento fotocatalítico dos compósitos foi observado a partir da remoção do corante alaranjado de metila. Os resultados sugerem que o filme contendo 20 % de C exibiu a melhor atividade fotocatalítica, com uma eficiência de, aproximadamente, 53 %. Os autores sugerem que o carbono favorece o aumento da área de superfície específica do filme, pode melhorar a capacidade de adsorção de partículas poluentes e reduzir a velocidade de recombinação eletrônica, permitindo que mais radicais altamente ativos se formem e promovam a degradação do corante.

Jiang et al.¹¹⁹ observaram que o comportamento fotocatalítico de híbridos TiO₂/C foi otimizado pelo crescimento *in situ* de partículas de TiO₂ entre as camadas intermediárias do EG, alcançando uma eficiência de, aproximadamente, 81% na degradação de fenol. Zhang et al.¹²⁰ obtiveram catalisadores de TiO₂ dopado com Bi/N, carregados entre as folhas de EG a partir do método sol-gel, a fim de degradar o diesel sob luz visível, com uma eficiência de 88%.

No entanto, apesar dos esforços, ainda há poucos estudos voltados ao mecanismo de fotocatalise das heterojunções TiO₂/C, o que permite observar a vasta gama de possibilidades para o desenvolvimento de filmes híbridos mais

eficientes sob irradiação de luz visível, utilizando rotas de síntese mais simples, de baixo custo e ambientalmente amigáveis.

4.6.1 Parâmetros que influenciam a atividade fotocatalítica

O comportamento fotocatalítico dos materiais semicondutores pode ser influenciado por suas características estruturais, morfológicas e físico-químicas, conforme já observado. No entanto, parâmetros operacionais como, por exemplo, pH do meio reacional, concentração inicial e tipo de poluente presente no meio, concentração e tipo de catalisador utilizado no processo, projeto do reator, fonte de radiação, temperatura e tempo de reação também podem interferir na atividade fotocatalítica dos semicondutores^{10,41,48}. É essencial ter conhecimento desses parâmetros a fim de definir as melhores condições operacionais para o uso do TiO₂ e suas heterojunções em aplicações ambientais.

4.6.1.1 Efeito do pH

O pH é um parâmetro importante nas reações fotocatalíticas, pois afeta a carga ativa na superfície do catalisador durante as reações e as espécies presentes nos compostos a serem oxidados. Estudos recentes sugerem que o meio ácido é mais favorável para aplicações fotocatalíticas do que meios neutros ou alcalinos^{48,121}. Ahmadpour et al.¹²² avaliaram a descoloração do corante alaranjado de metila utilizando heterojunções TiO₂/Fe₃O₄. O estudo considerou pH da solução variando entre 2 e 10. Os resultados indicaram que a melhor degradação do corante ocorreu em pH ácido (2 e 4) após 60 min de irradiação, com mineralização quase completa do corante.

No entanto, Kurniawan et al.¹²³ observaram que para catalisadores heteroestruturados de TiO₂/C o melhor comportamento fotocatalítico na degradação do corante azul de metileno (5 mg.L⁻¹) ocorreu sob pH = 10 após 4 horas de ensaio. Marcello et al.⁴⁸ também estudaram o efeito do pH (2, 7 e 10) na atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂ na descoloração do corante alaranjado de metila. Sob pH = 2, os filmes exibiram o melhor comportamento após 5 horas de ensaio, com 65,3 % de eficiência – levemente melhor do que os testes realizados em pH = 7 (59,2 %).

Para esclarecer o efeito do pH na eficiência fotocatalítica de degradação de corantes, como o alaranjado de metila, Zhang et al.⁹⁸ mediram os potenciais zeta dos catalisadores em diferentes valores de pH. Quando o pH era inferior a 7, o catalisador tinha uma superfície carregada positivamente, enquanto um pH mais alto (> 7) tornava a superfície carregada negativamente. O pH mais baixo produz mais H⁺ que pode ser adsorvido na superfície do TiO₂, tornando sua superfície carregada positivamente. Partículas fotocatalíticas carregadas positivamente auxiliam na migração de elétrons fotoinduzidos, que podem reagir com oxigênio adsorvido para produzir o radical O₂^{•-}⁹⁸.

Por outro lado, partículas fotocatalíticas carregadas positivamente também podem inibir a recombinação eletrônica dos pares elétron (e⁻)/buraco (h⁺), gerando mais radicais HO[•] através da reação entre os buracos (h⁺) e a água presente no meio^{48,98,101}. Ambos os radicais O₂^{•-} e HO[•] são espécies fortemente oxidantes e podem ser responsáveis pela melhora na degradação dos corantes. Em pH neutro, a superfície de TiO₂ não é carregada, e dessa maneira nenhum dos radicais acima citados podem ser produzidos a partir das vias descritas⁹⁸.

O pH influencia a adsorção do corante na superfície do TiO₂ e depende da força eletrostática entre o corante e o catalisador⁴⁸. O estado de ionização da superfície do TiO₂ pode ser protonado ou desprotonado, respectivamente, sob pH ácido ou alcalino de acordo com as seguintes reações:



4.6.1.2 Influência da concentração inicial do corante

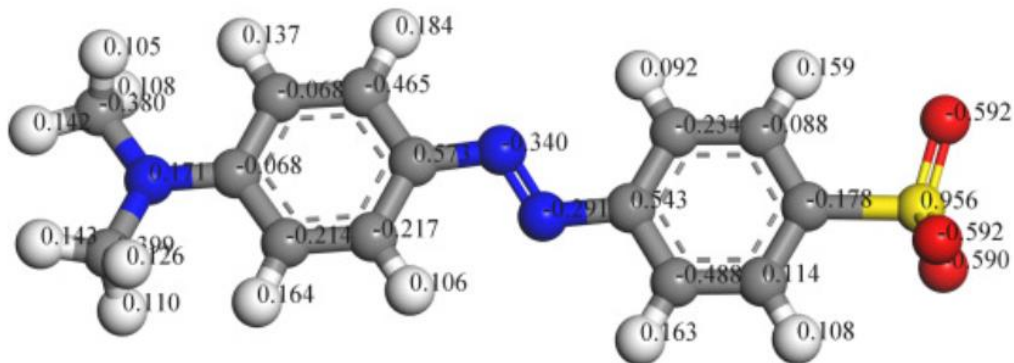
Outro parâmetro importante é a concentração inicial do corante. Corantes são compostos empregados para conceder coloração aos produtos. Estima-se que, aproximadamente, 20 % dos corantes utilizados na indústria têxtil sejam eliminados diretamente nos mananciais após o seu processamento, o que demonstra tal perigo ambiental¹⁰. Dentre os diferentes tipos de corantes conhecidos, destaca-se o corante azo alaranjado de metila (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S), muito utilizado como indicador ácido-base, tendo como principais características

massa molar de $327,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densidade de $1,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, intervalo de transição visual entre pH 3,1 e 4,4, e absorção máxima de fótons em $\lambda = 464 \text{ nm}$ ^{48,124}.

Estudos apontam a existência de uma faixa de concentração ideal, na qual a taxa de degradação do corante será mais eficiente^{98,123}. Kiriakidou et al.¹²⁵ avaliaram o efeito da concentração inicial do corante alaranjado II (AO7) na atividade fotocatalítica do TiO_2 (P25) em diferentes valores de pH. A concentração inicial do corante variou entre 25 e 600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para os experimentos conduzidos em pH = 6, e concentrações entre 25 e 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para os ensaios realizados em pH = 12. Os autores observaram que o tempo necessário para a eficiente descoloração das soluções, em ambos os meios, depende significativamente da concentração inicial do corante. Para concentrações abaixo de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que são tipicamente observadas em águas residuais da indústria de tinturaria, a degradação completa de AO7 ocorre na ordem de minutos.

Em concentrações de corante muito elevadas, o corante adsorve no fotocatalisador até saturar, o que pode inibir a reação das moléculas adsorvidas com os buracos (h^+) fotogerados ou com os radicais HO^\bullet , uma vez que não há um contato direto do material semiconductor com eles^{10,125}. Além disso, deve-se levar em consideração que os fótons incidentes podem ser absorvidos tanto pelo TiO_2 quanto pelos anéis benzênicos do corante (Fig. 20) presentes na solução⁹⁸.

Figura 20 – Modelo da estrutura química da molécula do corante aniônico alaranjado de metila com suas respectivas cargas atômicas: as esferas vermelhas, amarelas, azuis, cinza e brancas representam, respectivamente, os átomos de oxigênio, enxofre, nitrogênio, carbono e hidrogênio.



Fonte: referência 126.

O aumento da concentração do corante leva a um aumento da quantidade de fótons que são absorvidos pelas moléculas do corante e nunca alcançam a superfície do fotocatalisador – resultando na queda da taxa de degradação. Por outro lado, as chances de reação do corante com elétrons (e^-),

buracos (h^+) e radicais são menores com a diminuição da concentração do corante^{98,123}.

Diante disso, observa-se que quando a concentração de poluente for muito alta pode ser necessário mais tempo e catalisador para uma maior eficiência fotocatalítica. No entanto, se a concentração do poluente for muito baixa, também é difícil de ser totalmente removido. Esse fenômeno também foi encontrado no tratamento fotocatalítico de outros poluentes¹²⁷.

4.6.1.3 Influência da espessura do filme

Um dos grandes desafios do uso de partículas de TiO_2 como fotocatalisador em tratamentos de água está na dificuldade e elevado custo de separação do catalisador das suspensões^{12,48,100}. As partículas fotocatalíticas suspensas tendem a se agregar, principalmente em altas concentrações. Nesse sentido, grandes esforços têm sido feitos para desenvolver um fotocatalisador suportado, a fim de facilitar e melhorar a recuperação do fotocatalisador, promover sua reutilização e obter um alto desempenho fotocatalítico.

Mozia et al.¹²⁸ sugerem que o uso de filmes de TiO_2 suportado promove a redução da opacidade das soluções, o que favorece a penetração da luz e, conseqüentemente, a taxa de degradação fotocatalítica. Dessa maneira, as propriedades estruturais e morfológicas dos filmes fotocatalíticos, tais como o valor médio de sua espessura, por exemplo, surgem como importantes parâmetros que podem influenciar o comportamento do material nos ensaios de degradação.

Estudos anteriormente desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisas avaliaram a influência da espessura na eficiência fotocatalítica de filmes de TiO_2 na remoção do corante alaranjado de metila da água sob irradiação UV e luz visível. Os resultados evidenciaram a existência de uma espessura ideal em que o fotocatalisador apresenta melhor eficiência.

Marcello et al.⁴⁸ cresceram filmes de TiO_2 pela técnica MOCVD com diferentes espessuras: 184 nm, 260 nm, 395 nm, 520 nm e 762 nm – a fim de observar sua influência na atividade fotocatalítica dos filmes. O melhor resultado apresentado foi para o filme com espessura média de 395 nm, que exibiu 65,3 % de eficiência fotocatalítica na remoção do corante alaranjado de metila da água.

Os demais filmes exibiram, respectivamente, 34,4 %, 44,3 %, 31,1 % e 27,3 % de fotoatividade.

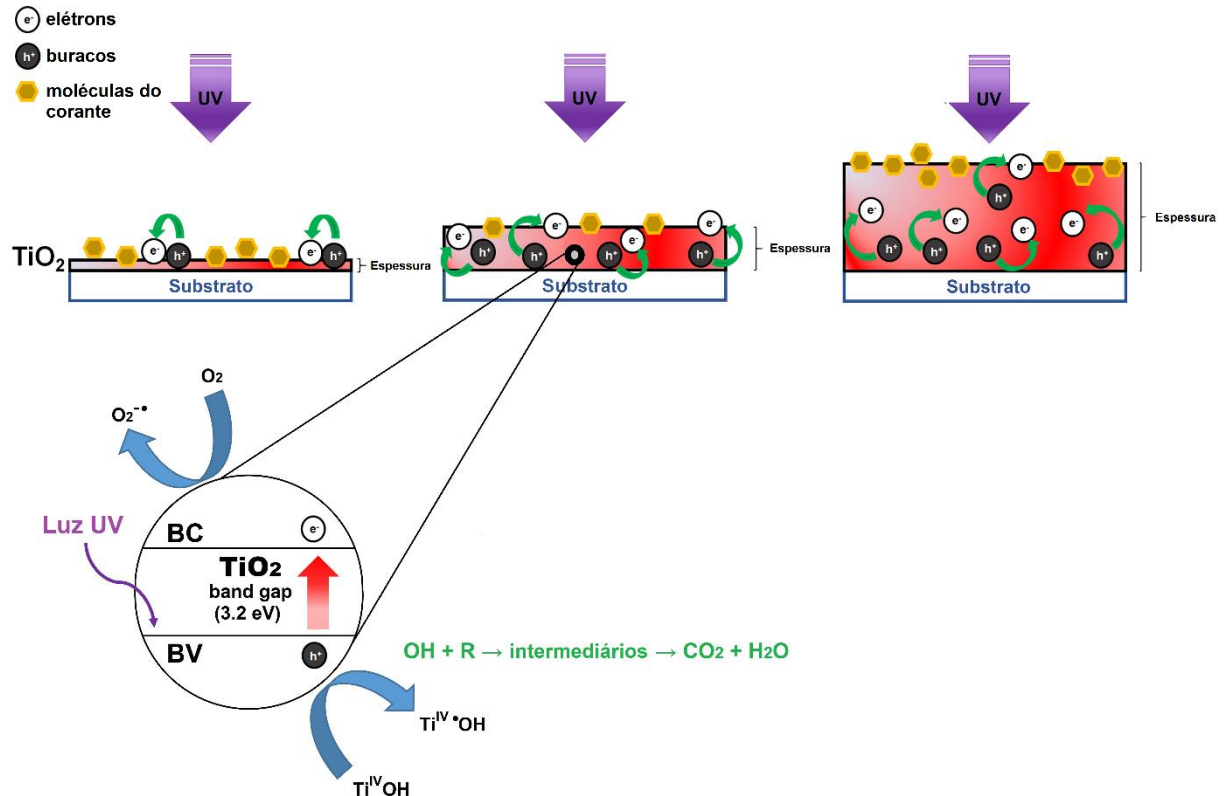
Bento et al.^{15,101} investigaram o comportamento fotocatalítico dos filmes de TiO₂ dopados com enxofre na descoloração do corante alaranjado de metila sob luz visível. Para os ensaios, filmes com espessuras de 350 nm e 470 nm foram obtidos pela técnica MOCVD a 400 °C. Os autores avaliaram também a influência da intensidade luminosa da fonte de luz visível na atividade fotocatalítica dos filmes: 30 W e 240 W. Os resultados mostraram que a melhor eficiência foi encontrada para o filme com 470 nm de espessura, sob 240 W, apresentando em torno de 72 % de fotoatividade.

Os estudos desenvolvidos por Duminica et al.¹²⁹ e Wu et al.¹³⁰ exibiram resultados semelhantes com filmes de, aproximadamente, 300 nm de espessura. Carp et al.¹³¹ também sugerem que existe uma espessura ótima para a atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂.

Conforme observado, a atividade fotocatalítica dos filmes de TiO₂ melhora com o aumento da espessura do filme até um valor limite, a partir do qual as reações oxirredutoras permanecem quase constantes ou diminuem. Este valor limite de espessura corresponde ao aumento da opacidade do filme, limitando a difração da luz através do catalisador e a consequente difusão dos portadores de carga^{12,48,130}.

Quando o filme é muito fino, apenas uma pequena porção da luz incidente é absorvida pelo catalisador. Além disso, filmes mais finos apresentam maior velocidade de recombinação das cargas fotogeradas, devido à dificuldade de transferência do par elétron (e⁻)/buraco (h⁺), conforme esquematizado na Fig. 21 – o que reduz seu desempenho fotocatalítico^{12,48,131}. O aumento da espessura favorece a eficiência dos filmes, uma vez que otimiza a taxa de recombinação eletrônica e consequente geração de espécies altamente ativadas. No entanto, o aumento demasiado da espessura do filme interfere na mobilidade do elétron (e⁻), devido ao aumento da profundidade de penetração da luz necessária para que os fótons ativem o semicondutor e, conseqüentemente, formem os radicais HO•^{12,130}. Em filmes muito espessos e densos, a maioria dos pares eletrônicos são gerados no interior do catalisador, não atingindo a superfície (Fig. 21)^{129,131}. Em ambos os casos os filmes apresentam baixa atividade fotocatalítica, o que sugere uma espessura limite mínima e máxima onde a atividade fotocatalítica é maior.

Figura 21 – Representação esquemática das seções transversais dos filmes de TiO_2 com diferentes espessuras, na qual é ilustrado o comportamento fotocatalítico na remoção do corante alaranjado de metila sob luz UV conforme a espessura do filme aumenta. O diagrama também demonstra a recombinação eletrônica dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) nestas condições, bem como o mecanismo de fotocatalise heterogênea de semiconductor.



Fonte: adaptado da referência 48.

Além disso, grande parte das pesquisas envolvendo filmes de TiO_2 suportados^{48,93,100} discutem e apresentam bons resultados com relação à possibilidade de reutilização dos catalisadores após diversos ciclos fotocatalíticos, mantendo-se a eficiência de degradação com elevada fotoestabilidade – importantes atributos para a aplicação prática de tais materiais em processos de tratamento de água.

4.7 Métodos de síntese de filmes heteroestruturados

O TiO_2 e seus compostos heteroestruturados podem ser preparados na forma particulada ou de filmes. Ambos podem ser constituídos de cristalitos que variam de alguns nanômetros a vários micrômetros^{10,12,41}. O desempenho fotocatalítico dos filmes de TiO_2 pode ser influenciado por vários fatores morfológicos e estruturais, tais como tamanho de grão, área de superfície específica e espessura do filme^{13,48}.

Esses fatores são muito sensíveis aos métodos de síntese e condições de deposição dos filmes. Os métodos convencionais podem ser classificados em três principais categorias: síntese em fase gasosa^{15,93,129}, síntese em fase líquida^{99,130} e preparação eletroquímica⁹⁸. Dentre eles, destacam-se as técnicas de deposição química em fase vapor (CVD), deposição física em fase vapor (PVD), métodos hidro e solvotérmico, eletrodeposição e o método sol-gel^{101,129-131}.

A técnica sol-gel é o processo mais utilizado para a síntese de TiO_2 uma vez que apresenta uma série de vantagens como baixo custo, pureza, homogeneidade, flexibilidade de dopagem e modificações superficiais, relativa simplicidade de trabalho e controle da estequiometria e da composição dos filmes depositados^{99,130}. É considerada uma das técnicas mais promissoras para a preparação de filmes de TiO_2 com elevada atividade fotocatalítica.

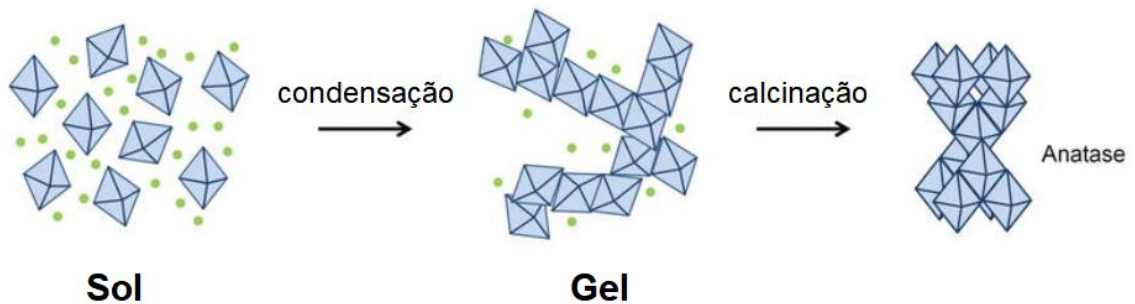
Esse método pode ser empregado para a síntese de filmes, pós e membranas catalíticas. Duas rotas de síntese utilizando a técnica sol-gel são mais conhecidas: a rota não-alcóxida e a rota alcóxida¹³¹. Dependendo da abordagem sintética utilizada, óxidos com diferentes propriedades físicas e químicas podem ser obtidos. A rota não-alcóxida utiliza sais inorgânicos, tais como nitratos, cloretos, acetatos, carbonatos – o que requer uma remoção adicional do ânion inorgânico, enquanto a rota alcóxida, a mais empregada, usa alcóxidos metálicos como material de partida¹³²⁻¹³⁴.

Para sintetizar catalisadores de TiO_2 via sol-gel, os precursores comumente utilizados são $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$, TiCl_3 , TiCl_4 , e, principalmente, isopropóxido de titânio $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (TTP)¹³³. O método sol-gel envolve o processo de transformação de um sol de TiO_2 , isto é, partículas sólidas suspensas em meio líquido, em um gel ou precipitado (redes de partículas de sólidos)^{131,133}. Esse mecanismo compreende duas principais reações: hidrólise e condensação, antes da obtenção de nanopartículas ou filmes de TiO_2 cristalino por calcinação, conforme mostrado na Fig. 22.

Figura 22 – Esquema ilustrativo das etapas de hidrólise, condensação e calcinação envolvidas ao longo do método sol-gel para a síntese de nanopartículas e filmes de TiO₂.

◆ **Octaedro primário**

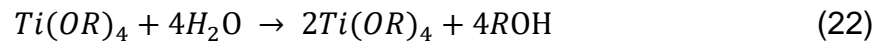
● **Solvente residual**



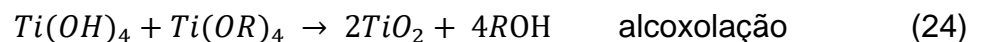
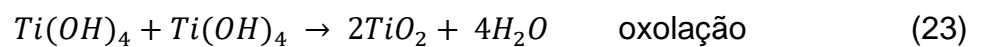
Fonte: adaptado da referência 133.

Os precursores utilizados no processo são inicialmente hidrolisados pela adição de água, resultando na formação de uma rede tridimensional complexa (condensação), conforme mostrado nas Eq. 22-24¹³³, nas quais *R* representa um radical orgânico:

- para o processo de hidrólise:



- para o processo de condensação:



Após a ocorrência das reações segue-se um tratamento térmico, geralmente realizado entre 400 e 600 °C, a fim de remover os solventes orgânicos e cristalizar o TiO₂, obtendo-se assim as fases anatase, rutilo ou broquita, conforme a temperatura de calcinação^{12,13,41,99}. Contudo, o processo de calcinação inevitavelmente promove uma redução na área de superfície específica, devido à sinterização e crescimento dos cristais, perda de grupos hidroxila presentes na superfície do filme e até mesmo induzirá a transformação de fase¹³¹.

4.7.1 Técnicas de deposição dos filmes fotocatalíticos

Diferentes técnicas de deposição têm sido investigadas para a síntese de filmes fotocatalíticos de TiO_2 , dentre as quais destacam-se os métodos de *dip coating* e *spin coating*, já bastante difundidos na comunidade científica, e a técnica de *spray coating*^{131,135}. No entanto, apesar dos esforços, ainda não está claro quais métodos e substratos são mais convenientes para aplicações práticas em processos fotocatalíticos.

O método de deposição por *spray coating* a partir do sol-gel de TiO_2 é um método de baixo custo, rápido e de simples uso e manutenção, permite a utilização de diferentes tipos de substratos, capaz de revestir grandes áreas, e pode ser realizado em temperatura ambiente¹³⁴. Além disso, a técnica de revestimento por *spray coating* apresenta maior velocidade de processo e menor desperdício de solução utilizada. No entanto, a técnica ainda não é empregada comercialmente na produção de filmes em virtude da dificuldade do controle da espessura e uniformidade do filme.

Conforme destacado na Fig. 23, na técnica de *spray coating* utiliza-se uma pistola ou aerógrafo, e um gás de arraste, utilizado para a alimentação do aerógrafo e transporte da solução. O aerógrafo é formado por um reservatório, no qual é inserido a solução contendo o precursor que será empregado para deposição do filme; o corpo cilíndrico de material metálico, no qual está montado o gatilho duplo para acionamento da pistola e controle do jato de ar, a agulha, que projeta o jato, e o regulador, que controla o fluxo do jato que sairá a partir da abertura da ponteira do aerógrafo, onde está posicionada a agulha.

Trabalhos recentes abordando filmes fotocatalíticos de semicondutores vêm demonstrando o sucesso da técnica na síntese de tais materiais. Kim et al.¹³⁴ prepararam nanopartículas de TiO_2 via sol-gel e depositaram sobre membranas poliaramáticas de película fina (TFC) a partir da técnica *spray coating*, obtendo assim filmes de TiO_2 de elevado desempenho. Os resultados sugerem que a superfície da membrana foi revestida com sucesso com nanopartículas de TiO_2 de, aproximadamente, 30~40 nm de tamanho médio. Os revestimentos exibiram alta hidrofobicidade, elevada resistência à incrustação orgânica e boa durabilidade.

Figura 23 – Ilustração esquemática de um aerógrafo utilizado no processo de deposição de filmes a partir da técnica de *spray coating*, destacando os principais componentes presentes na pistola.



Fonte: Do próprio autor.

Zahibi et al.¹³⁵ obtiveram filmes compósitos fotocatalíticos de TiO_2 /grafeno pela rota química sol-gel, depositados pelos métodos de *spin* e *spray coating*, tratados termicamente a 150 °C. Segundo os autores, os filmes contêm as fases anatase e rutilo. Os experimentos fotocatalíticos demonstraram boa eficiência na remoção do corante azul de metileno, com degradação do corante acima dos 80 %.

Kim et al.¹³⁶ sintetizaram eletrodos de carbono com TiO_2 a partir do método de *spray coating*, derivado do sol-gel, para sua aplicação no processo de dessalinização e deionização capacitiva. Os resultados mostraram que o eletrodo contendo TiO_2 apresentou uma eficiência de dessalinização aproximadamente duas vezes maior do que o eletrodo de carbono. Tal comportamento foi atribuído ao fácil acesso de água e íons da solução para a superfície do eletrodo devido à elevada molhabilidade do eletrodo compósito.

Diversos estudos discutem o emprego de filmes de TiO_2 no tratamento da água, porém ainda não foi encontrada uma solução satisfatória para que os respectivos catalisadores apresentem atividade fotocatalítica apropriada na região visível do espectro eletromagnético da luz solar. Alguns trabalhos sugerem que a difusão de carbono na matriz do TiO_2 proporciona uma grande melhora no desempenho fotocatalítico destes filmes. Embora haja um grande número de pesquisas voltadas ao estudo de fotocatalisadores híbridos, não há ainda um consenso na comunidade científica sobre a atuação de heterojunções TiO_2/C no

processo de fotocatalise heterogênea, além de ser, conforme apresentado anteriormente, uma linha de pesquisa bastante recente.

Desta maneira, o presente trabalho aborda a síntese de filmes nanocompósitos baseados na heterojunção TiO_2/C , a partir da técnica *spray coating* – método pouco abordado pela literatura. – e sua caracterização a fim de avaliar a eficiência fotocatalítica dos filmes na remoção do corante alaranjado de metila e outros contaminantes emergentes da água, sob irradiação de luz visível. Esta proposta é versátil e de caráter promissor, pois permitirá a utilização de tais catalisadores em ambientes fechados a partir do emprego de lâmpadas convencionais. A presente pesquisa pretendeu obter mais dados experimentais e informações que pudessem contribuir para uma melhor compreensão do mecanismo de heterojunção de semicondutores e seus efeitos no processo de remoção de poluentes da água.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Síntese dos fotocatalisadores heteroestruturados

5.1.1 Síntese da grafite expandida

As nanofolhas de grafite expandida (EG) foram sintetizadas a partir da técnica de esfoliação em fase líquida (LPE) da grafite, otimizada pela irradiação a luz UVC em diferentes tempos, utilizando uma dispersão à base de água, isopropanol e acetona. Como precursor de carbono foi utilizada grafite natural (Quimisul Indústria Química). O respectivo processo compreende as etapas de moagem mecânica e peneiramento da grafite até obter uma granulometria menor que 38 μm ; dispersão da grafite em uma solução orgânica de água deionizada, álcool isopropílico e acetona (1:1:1), sob constante agitação com ar sintético ($\text{N}_2 / 20 \% \text{O}_2$); e irradiação da mistura com luz UVC (OSRAM, $100 < \lambda < 290 \text{ nm}$) em temperatura ambiente durante 2 h, 8 h e 24 h, visando a esfoliação da grafite. Em seguida, o material é seco em estufa a 50 °C por 24 h. A correta combinação dos componentes é crucial para alterar a energia de superfície da grafite e, conseqüentemente, permitir sua esfoliação. O método proposto permite a síntese de EG em temperatura ambiente, de maneira simples, a baixo custo, e sem a necessidade do uso de ácidos e agentes estabilizadores, o que o caracteriza como uma tecnologia verde e de interesse comercial.

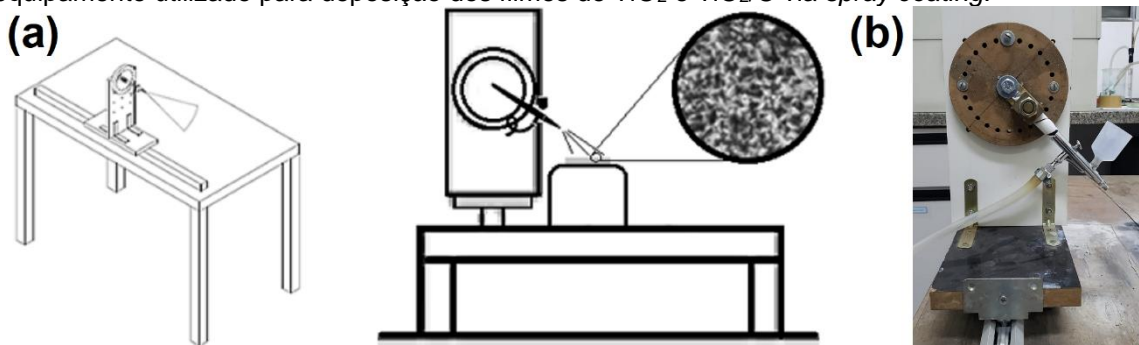
5.1.2 Substratos

Foram utilizados como substratos lâminas de vidro borossilicato (25x76x1 mm) previamente lavadas em uma solução aquosa a 5%v H_2SO_4 em água deionizada. Em seguida, os substratos foram enxaguados abundantemente em água deionizada e secados com nitrogênio.

5.1.3 Filmes de TiO₂

Os filmes de TiO₂ foram obtidos a partir do método sol-gel, utilizando uma solução contendo isopropóxido de titânio (IV) Ti(OCH(CH₃)₂)₄ (TTiP, 97%, Sigma-Aldrich Co.) e isopropanol na proporção de 1:10 (v:v). A solução foi mantida sob agitação constante a 75 °C por 60 min. O pH foi ajustado para 3 gotejando-se ácido sulfúrico (H₂SO₄). Os filmes foram depositados com sucesso em substratos de vidro borossilicato através da técnica versátil de *spray coating*. O processo foi realizado à temperatura ambiente, utilizando-se um aerógrafo fixo a 45° em relação ao substrato, com velocidade média de deposição de 17 mm.s⁻¹. Esse procedimento foi repetido por 10 vezes para promover a deposição de 1 camada de TiO₂, com espessura média de 300 nm. A medida de espessura dos filmes foi obtida a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da sua seção transversal. As amostras foram secadas em estufa a 100 °C por 60 min e, subsequentemente, tratadas termicamente a 300, 450, 500, 550 e 600 °C por 30 min para avaliar a influência da temperatura de tratamento térmico no comportamento fotocatalítico dos filmes sob luz UVA ($\lambda = 352$ nm). Na Fig. 24 está ilustrado detalhadamente o equipamento empregado no processo de deposição dos filmes de TiO₂ pela técnica de *spray coating*.

Figura 24 – (a) Esquema demonstrativo da técnica de deposição *spray coating*, na qual o aerógrafo, contendo a solução precursora de TiO₂ em seu reservatório, fica constantemente posicionado a 45° em relação ao substrato, fixo à mesa. A base móvel, onde está fixado o aerógrafo, varre o substrato com uma velocidade média constante de 17 mm.s⁻¹, de ponta a ponta. O processo ocorre em temperatura ambiente, utilizando N₂ como gás de arraste, sob pressão constante. Cada camada do filme de TiO₂, com espessura média de 300 nm, corresponde a 10 varreduras realizadas sobre o substrato, nas mesmas condições; (b) Foto do equipamento utilizado para deposição dos filmes de TiO₂ e TiO₂/C via *spray coating*.



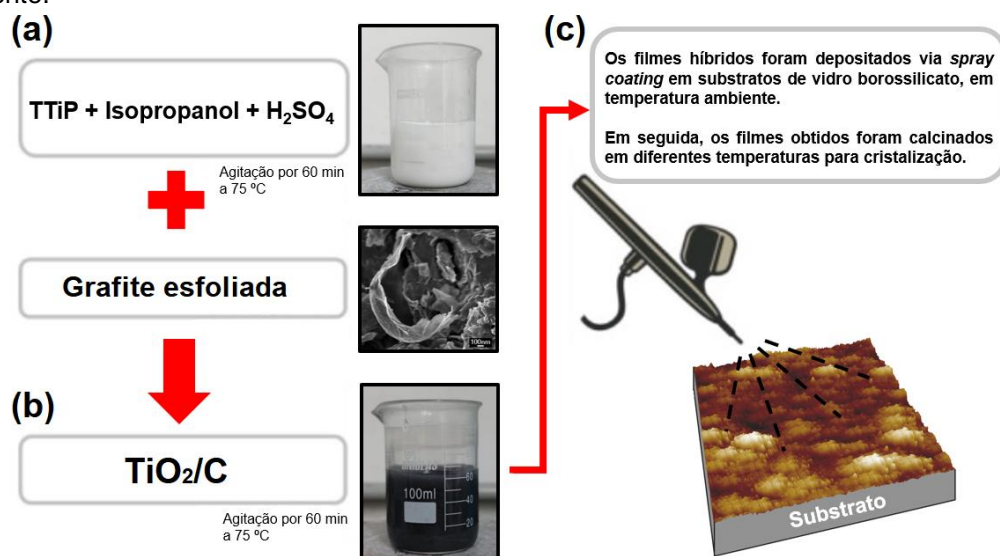
Fonte: Do próprio autor.

5.1.4 Filmes híbridos de TiO₂/C

Os filmes nanocompósitos baseados na heterojunção TiO₂/C foram preparados por duas vias distintas. No primeiro método, utilizado nos estudos preliminares, os filmes de TiO₂ obtidos conforme descrito na etapa 5.1.3 (Fig. 25a) foram revestidos com as nanofolhas de EG por *spray coating*, a partir de uma suspensão contendo 0,6 g do material, sintetizado nas condições descritas na etapa 5.1.1, em 60 mL de isopropanol. Após a aspersão do EG na superfície dos filmes de TiO₂, as amostras foram secadas em estufa a 100 °C por 1 h.

Na segunda rota de síntese, foi utilizada uma solução de isopropanol e isopropóxido de titânio, preparada conforme descrito na etapa 5.1.3. Após o ajuste do pH, carbono nas concentrações de 1 %, 2,5 %, 5 %, 7,5 % e 10 % (m/v) foi adicionado à respectiva solução. A mistura foi mantida sob agitação constante a 75 °C por 60 min (Fig. 25b). A suspensão foi depositada com sucesso em substratos de vidro borossilicato a partir da técnica de *spray coating* (Fig. 25c). Em seguida, os filmes foram secados em estufa a 100 °C por 1 h, e então tratados termicamente, em um forno do tipo mufla, a 350 °C, 450 °C e 550 °C por 30 min, obtendo-se, assim, os filmes híbridos de TiO₂/C.

Figura 25 – Procedimento experimental para a síntese e deposição de filmes de TiO₂ e filmes híbridos de TiO₂/C pelo método de *spray coating*: (a) preparação do sol precursor de TiO₂ contendo isopropóxido de titânio e álcool isopropílico; (b) síntese do sol precursor da heterojunção TiO₂/C utilizando o sol anteriormente preparado e nanofolhas de grafite expandida (EG), em diferentes concentrações mássicas; e (c) deposição dos filmes em temperatura ambiente.



Fonte: Do próprio autor.

5.2 Caracterização

Diferentes técnicas analíticas foram empregadas para caracterização estrutural, morfológica e química das nanofolhas de EG, dos filmes de TiO₂ e dos filmes híbridos de TiO₂/C, com o objetivo de confirmar a formação da heterojunção proposta e avaliar a influência de tais propriedades na atividade fotocatalítica dos filmes.

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG)

As medidas de espessura média da seção transversal dos filmes de TiO₂ depositados sobre substratos de vidro borossilicato e a caracterização morfológica das nanofolhas de EG foram realizadas a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG), utilizando um microscópio Jeol modelo *JSM6701F*.

5.2.2 Difractometria de raios X (DRX)

Para caracterização das fases cristalinas dos filmes de TiO₂ depositados pela técnica *spray coating*, tratados termicamente em diferentes temperaturas, e avaliação da estrutura cristalina dos filmes híbridos de TiO₂/C foi empregada a técnica de difratometria de raios X (DRX), a partir do uso de um equipamento modelo *Rigaku Multiflex*, utilizando uma fonte de radiação monocromática CuK α ($\lambda = 0,154148$ nm), configuração de varredura no modo $\theta-2\theta$, passo de 0,02° e intervalo angular 2θ variando de 5 a 80°. A identificação das fases formadas foi realizada com o auxílio do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

5.2.3 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar as propriedades estruturais dos filmes de TiO₂, das nanofolhas de EG e dos filmes híbridos de TiO₂/C, utilizando um espectrômetro WITEC Raman *Microscope*

Alpha300 R, com tempo de exposição de 30 segundos e acumulação de 10 espectros, a partir de uma fonte laser de 532 nm, na faixa de 100 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} para as amostras de TiO_2 , e até a 3500 cm^{-1} para as amostras de EG e TiO_2/C .

5.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica de análise termogravimétrica (TGA) foi empregada para determinar a estabilidade e decomposição térmica dos produtos voláteis presentes na solução precursora do sol-gel de TiO_2 e TiO_2/C , nas diferentes concentrações propostas na etapa 5.1.4, após 30 dias de cura. Foi utilizado um equipamento Shimadzu, modelo TGA-51. Durante os ensaios, N_2 (99,99 %) foi usado como gás de proteção e como gás de arraste, a uma vazão de 50 sccm, e as amostras (8 – 10 mg) foram colocadas em um cadinho de alumina. A temperatura dos ensaios variou da temperatura ambiente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.2.5 Microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) no modo de contato intermitente, a partir de um microscópio *SPM Bruker*, modelo *NanoScope IIIA*, com frequência de varredura de 0,601 Hz e uma ponta de silício com raio de 15 nm, foi empregada para caracterização morfológica das amostras, e avaliação da rugosidade RMS (*Root Mean Square*) e tamanho médio de grãos. Os valores de tamanho médio dos grãos foram estimados pelo diâmetro de Feret das partículas, determinado pelo comprimento máximo da distância entre tangentes dos grãos, por meio do software de processamento de imagens *ImageJ*[®].

5.2.6 Ensaio de molhabilidade dos filmes

A molhabilidade de filmes fotocatalisadores é um importante parâmetro para aplicações fotocatalíticas, associada à afinidade ou não que um líquido tem com a superfície do filme^{100,101}. Dessa maneira, a fim de avaliar a propriedade hidrofílica dos filmes de TiO_2 e TiO_2/C , foram realizados ensaios de molhabilidade

a partir das medidas de ângulo de contato pelo método da gota séssil¹⁰. Para os testes, em temperatura ambiente, foi empregado o equipamento medidor de ângulo de contato portátil *SEO*, modelo *Phoenix-i*. Inicialmente, antes dos ensaios, os filmes ficaram por 120 horas em uma câmara escura para minimizar a interferência da luz. Em seguida, sob irradiação de luz branca, uma gota de água deionizada, volume de 5 μL , foi depositada na superfície do filme com o auxílio de uma pipeta. A imagem da gota em contato com a superfície é registrada pela câmera digital do equipamento e o ângulo é obtido pela medida entre a linha que tangencia a gota e a linha horizontal da superfície, através do software *Surfaceware*. Esse procedimento foi realizado em três em regiões diferentes dos filmes, e a média dos valores é obtida pela medida de ambos os lados das gotas.

5.2.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura molecular dos filmes de TiO_2 , das nanofolhas de EG e dos filmes híbridos de TiO_2/C foi investigada a partir da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na presença de ar e em temperatura ambiente, com o uso de um espectrômetro *Thermo Nicolet*, na região de 600 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} .

A análise quantitativa das nanofolhas de EG, a partir dos espectros de FTIR, a fim de estimar a proporção das bandas relacionadas ao oxigênio (razão total ORB), foi realizada conforme Eq. 25¹³⁷. Primeiramente, foram subtraídas as linhas base dos dados FTIR originais de todos os espectros. Os perfis resultantes foram multiplicados por -1 e, em seguida, todas as bandas relacionadas ao oxigênio foram deconvoluídas em picos gaussianos para obter suas áreas (A_{total}). O pico em 1557 cm^{-1} , atribuído às ligações aromáticas C=C, também foi deconvoluído ($A_{\text{C=C}}$).

$$ORB: \text{razão total} = \frac{A_{\text{total}} - A_{\text{C=C}}}{A_{\text{total}}} \quad (25)$$

5.2.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi utilizada para determinar o estado químico das espécies formadas próximas à superfície dos filmes de TiO₂ e dos filmes nanocompósitos TiO₂/C, e avaliar as ligações químicas dos grupos presentes nas nanofolhas de EG. Para as nanofolhas de EG, foi empregado um sistema SPECS (SPECS, Berlim, Alemanha) equipado com um analisador PHOIBOS 150 MCD e uma fonte de radiação de raios X AlK α monocromática de 1486,6 eV. Os espectros *Survey* foram adquiridos usando uma energia de 100 eV, com um passo energético de 1 eV. Os espectros de alta resolução foram adquiridos utilizando energia de 20 eV, e um passo energético de 0,1 eV. Para os filmes de TiO₂ e TiO₂/C, foi utilizado um espectrômetro Thermo Scientific, modelo K-Alpha, fonte de radiação de raios X AlK α monocromática, área do feixe de 400 μ m e pressão na câmara de 10⁻⁷ Pa. Os dados experimentais foram ajustados com o software *CasaXPS* a partir da combinação de curvas Gaussianas/Lorentzianas. Os espectros foram calibrados em relação ao pico C1s a 284,6 eV, atribuído à energia de ligação do carbono adventício.

5.2.9 Espectrofotometria UV-Vis

É possível obter o espectro de absorção de um material semicondutor, e assim estimar sua energia de *band gap*, a partir da incidência de um feixe de radiação correspondente ao espectro eletromagnético da luz nos comprimentos de onda ultravioleta e visível (UV-Vis) sobre o mesmo. Os espectros de absorção UV-Vis dos filmes de TiO₂ e das heterojunções TiO₂/C foram obtidos utilizando um equipamento espectrofotômetro UV-Vis *Shimadzu*, modelo UV-1650PC, na faixa de 300 nm $\leq \lambda \leq$ 1100 nm, com passo de 1 nm.

A energia de *band gap* (E_g) indica a região de máxima absorção de luz do semicondutor, sendo ela inversamente proporcional ao comprimento de onda absorvido (λ), conforme Eq. 26:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda} \quad (26)$$

Os valores de energia de *band gap* das amostras foram estimados a partir do método de Tauc¹³⁸. Em 1966, Tauc propôs um método para estimar a energia de *band gap* de materiais semicondutores usando espectros de absorção óptica. O método de Tauc é baseado na suposição de que o coeficiente de absorção α pode ser expresso pela Eq. 27:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{n}} = B(h\nu - E_g) \quad (27)$$

em que h é a constante de Planck; ν é a frequência do fóton; B é uma constante; e E_g é a energia de *band gap*. O fator $1/n$ depende da natureza da transição do elétron e é igual a $1/2$ ou 2 para os *band gaps* de transição direta, como no caso do TiO_2 , e indireta, respectivamente¹³⁸. O coeficiente de absorção α equivale ao fator de resposta $F(R)$, das medidas de reflectância difusa ($R\%$), a qual é equivalente a absorbância. Ao plotar a curva de Tauc, $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$, o ponto de intersecção do eixo x, a partir do ajuste linear do gráfico, fornece uma estimativa da energia de *band gap* (E_g) do semicondutor.

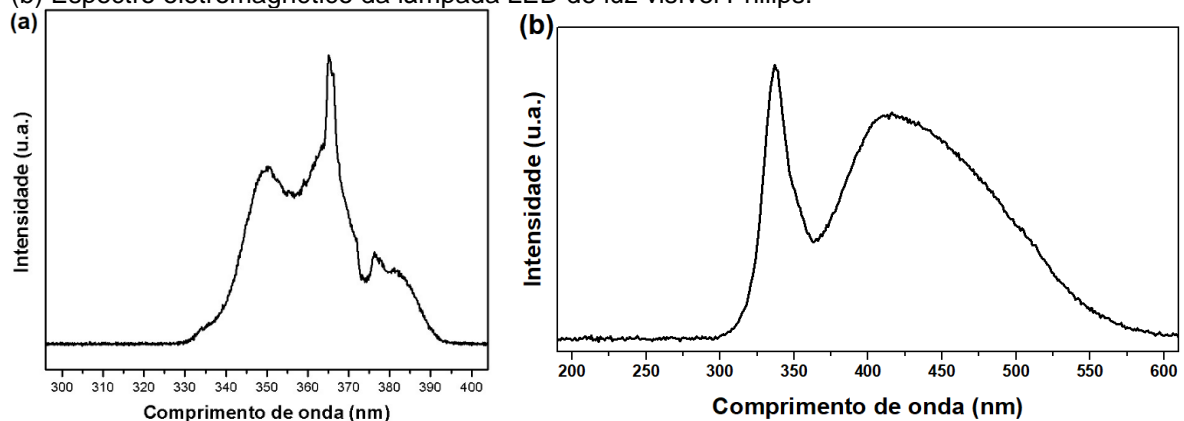
5.3 Ensaios fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 , sob irradiação de luz UVA, e dos filmes híbridos de TiO_2/C , sob irradiação de luz visível, foi avaliada pela análise da remoção do corante alaranjado de metila em uma solução aquosa ($\text{pH} = 2$) de concentração $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, volume de 40 mL, durante 5 horas. Os valores de concentração do poluente-modelo e pH da solução foram definidos a partir dos estudos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa^{15,48,100}.

Para a realização dos testes foram desenvolvidos dois reatores fotocatalíticos – luz UVA e luz visível, respectivamente, conforme descrito por Bento¹⁰. Como fonte de radiação UVA, foram utilizadas duas lâmpadas tubulares de luz negra, marca *SankyoDenki CO. LTD.*, potência nominal de 15 W e $\lambda = 352 \text{ nm}$. Como fonte de luz visível, foram empregadas quatro lâmpadas tubulares LED de luz branca, marca Royal Philips Electronics, potência nominal de 9 W e faixa de radiação de $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$. Os espectros

eletromagnéticos das lâmpadas utilizadas para os ensaios efetuados sob luz UVA e luz visível estão representados, respectivamente, nas Fig. 26a e 26b. Os comprimentos de onda emitidos por ambas as fontes de radiação foram verificados por meio de um espectrorradiômetro Luzchem, modelo SPR-4002. A irradiância espectral das lâmpadas foi estimada a partir da integração da área do pico principal, em cada faixa do espectro eletromagnético ($\lambda = 330\text{--}370\text{ nm}$ para a radiação UVA; e $\lambda = 380\text{--}550\text{ nm}$ para luz visível). Para a lâmpada de luz UVA (Fig. 26a), a irradiância espectral foi de $2,74\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, enquanto para a lâmpada de luz visível (Fig. 26b), a irradiância espectral foi de $4,19\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Figura 26 – (a) Espectro eletromagnético da lâmpada de radiação UVA SankyoDenki – BLB; (b) Espectro eletromagnético da lâmpada LED de luz visível Philips.



Fonte: Do próprio autor.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados sob temperatura controlada na faixa de $19\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$. O sistema foi mantido sob borbulhamento por uma hora no escuro para a ocorrência do equilíbrio de adsorção-dessorção da solução sobre o catalisador⁴⁸. As alíquotas foram retiradas com o auxílio de uma pipeta a cada 30 minutos. Após a leitura, as mesmas foram recolocadas no reator a fim de manter o volume constante. As mudanças na concentração do corante foram monitoradas usando um espectrofotômetro UV-Vis, marca *Global Trade Technology*, utilizando cubetas de vidro de 10 mm de caminho óptico, medindo-se os valores de absorvância em 460 nm, comprimento de onda na qual ocorre a absorção máxima do corante alaranjado de metila.

A curva de calibração analítica do equipamento foi elaborada de acordo com a lei de Lambert-Beer^{10,48}, expressa na Eq. 28, em que A representa a medida de absorvância; ε a absorvância molar do composto; l o caminho óptico; e C a concentração.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (28)$$

Foram preparadas soluções de alaranjado de metila nas concentrações de 1, 2, 4, 8 e 10 mg.L⁻¹. Água deionizada foi utilizada como branco, isto é, a referência de calibração do equipamento. A curva de calibração é um referencial para determinar a concentração do corante alaranjado de metila durante a realização dos ensaios fotocatalíticos, por meio da leitura de absorvância da solução.

A remoção do corante alaranjado de metila pode ser obtida a partir de um gráfico C/C_0 em função tempo de radiação, em que C representa a concentração do corante em cada instante de tempo; e C_0 a concentração inicial. A fim de verificar a possibilidade de remoção do corante apenas com a exposição à fonte de irradiação, foi realizado o ensaio de fotólise do corante sob radiação UVA e luz visível, nas mesmas condições mencionadas anteriormente. A eficiência fotocatalítica dos filmes foi avaliada por meio dos valores percentuais de remoção do corante, obtidos diretamente nos testes fotocatalíticos, bem como pela constante de velocidade aparente (k_{ap}), obtidos graficamente assumindo uma reação de pseudo primeira ordem de acordo com o modelo proposto por Langmuir Hinshelwood^{10,48} (Eq. 29), em que t representa o tempo de irradiação.

$$\ln (C_0/C) = k_{ap}t \quad (29)$$

A fim de avaliar a influência das espécies reativas na atividade fotocatalítica dos filmes híbridos de TiO₂/C sob luz visível, os ensaios de descoloração do corante alaranjado de metila foram realizados na presença de BuOH como agente supressor dos radicais HO[•], hidroquinona como supressor dos radicais O₂^{•-}, ácido fórmico como supressor dos buracos (h⁺) e azida de sódio como supressor dos elétrons (e⁻), utilizando-se 0,05 mmol.L⁻¹ do supressor em cada ensaio.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

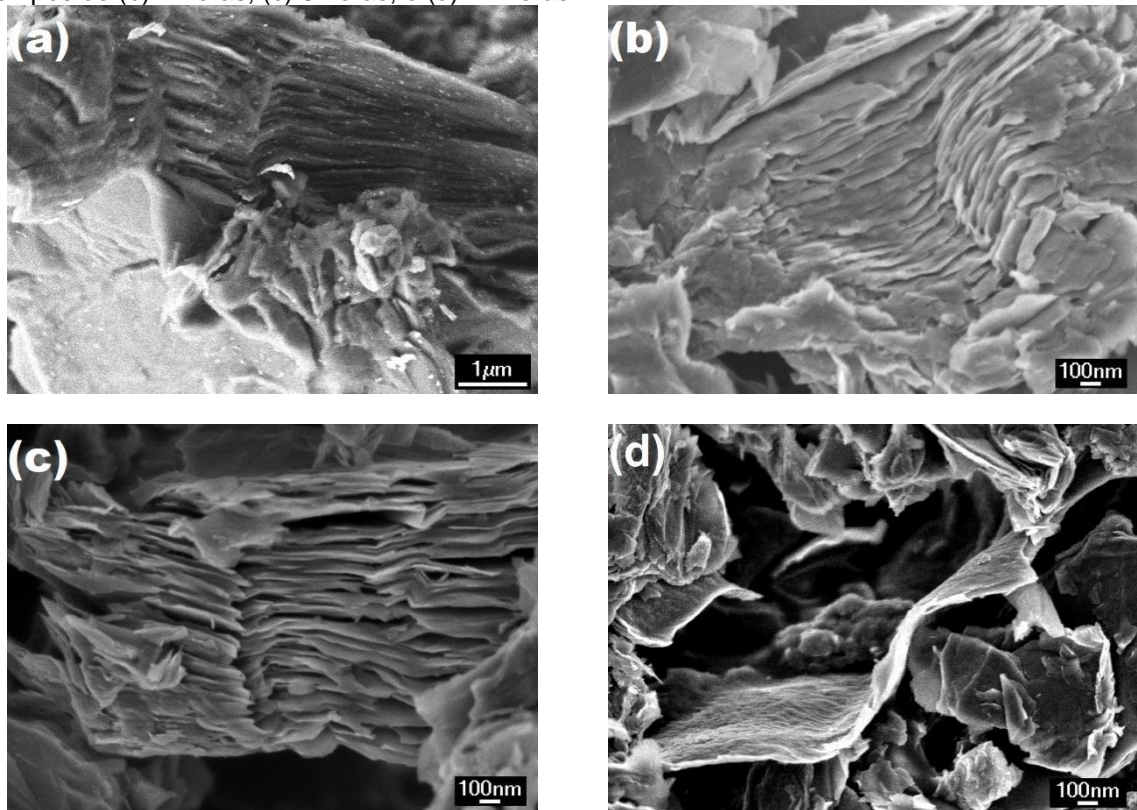
6.1 Caracterização da grafite expandida

6.1.1 Morfologia e propriedades estruturais

O carbono utilizado no presente estudo foi esfoliado a partir do método de esfoliação em fase líquida (LPE) da grafite, otimizada pela irradiação de luz UVC, nos tempos de 2, 8 e 24 h. Utilizou-se uma dispersão de grafite em uma solução aquosa com álcool isopropílico e acetona, conforme descrito no item 5.1.1. Na Fig. 27 está mostrada a morfologia da grafite com grau nuclear (Fig. 27a) e das nanofolhas de EG (Fig. 27b-d), em imagens geradas por MEV-FEG. Observa-se que o material de partida é formado por espessos flocos de grafite, com tamanho médio do floco de 6,5 μm e espessura média de 2,7 μm . Estes flocos são subdivididos em lâminas compactadas na direção longitudinal do floco, e de superfície rugosa.

Os resultados sugerem que o processo de LPE promoveu modificações morfológicas, bem como a esfoliação da grafite. Após o tratamento, o material apresentou nanofolhas de EG bem espaçadas. Nota-se que o nível de esfoliação das camadas de carbono foi elevado, uma vez que as nanofolhas obtidas são mais finas e espaçadas umas das outras do que na grafite. Tal comportamento pode estar associado à presença de grupamentos oxigenados entre as camadas de EG, o que contribui para uma menor atuação das fracas interações de van der Waals entre as mesmas¹¹⁰. No processo de síntese, as camadas de grafite foram esfoliadas pela quebra das forças de van der Waals^{110,111}. Os mecanismos envolvidos nesta técnica ainda são pouco discutidos. No entanto, com base no comportamento das amostras obtidas e dados presentes na literatura, possivelmente ocorre uma reação de hidrólise durante a irradiação com luz UVC, formando íons H^+ e HO^- , elétrons hidratados (e_{aq}^-) e novos compostos oxidantes¹³⁹.

Figura 27 – Imagens MEV-FEG da morfologia da grafite (a) e das nanofolhas de grafite expandida (EG) sintetizadas pela técnica de esfoliação em fase líquida (LPE) assistida por luz UVC nos tempos de (b) 2 horas; (c) 8 horas; e (d) 24 horas.



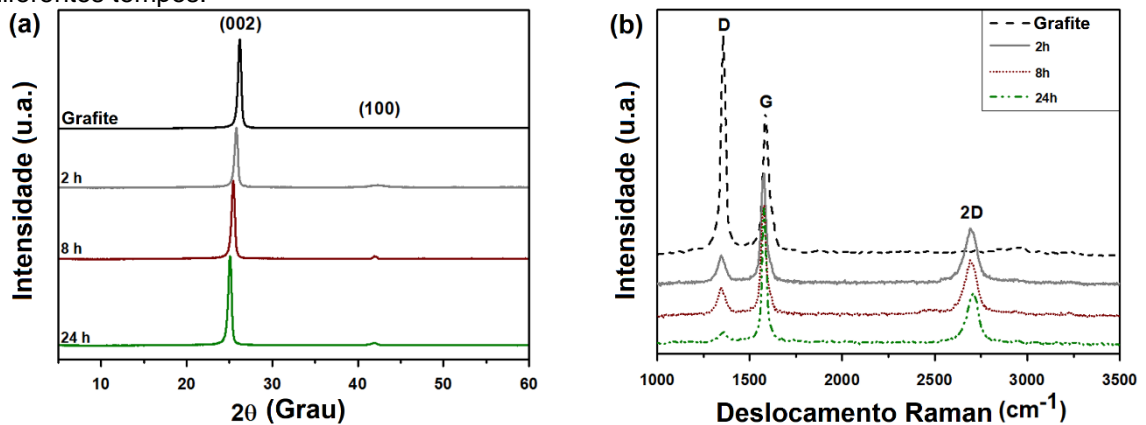
Fonte: Do próprio autor.

Xue et al.¹¹⁰ e Ji et al.¹³⁹ discutiram os efeitos dos radicais livres na síntese de grafite esfoliada a partir de técnicas em fase líquida. Segundo os autores, os respectivos compostos são os responsáveis por mineralizar os grupos funcionais oxigenados que possam estar presentes entre as camadas da grafite após sua oxidação, favorecendo sua esfoliação e consequente formação das nanofolhas de EG. Os elétrons hidratados (e_{aq}^-) são as espécies dominantes na etapa de redução, com elevado potencial redutor ($E^0 = 2,67 \text{ V}$)¹⁴⁰. O aumento da entropia no sistema induz uma reação exotérmica que libera grande quantidade de energia, capaz de fragmentar a estrutura do material, e consequentemente promover sua esfoliação por cisalhamento. As nanofolhas de EG obtidas pelo método proposto nesta pesquisa apresentaram espessuras médias de 5,95 nm, 5,24 nm e 1,68 nm, respectivamente, para as amostras obtidas nos tempos de 2, 8 e 24 h.

As características estruturais das nanofolhas de EG obtidas pelo método LPE assistido por luz UVC em diferentes tempos foram analisadas pelas técnicas de DRX e espectroscopia Raman. Na Fig. 28a está mostrado o espectro de DRX

da grafite antes e depois do processo de esfoliação em diferentes tempos. A grafite apresenta um pico intenso em $2\theta = 26^\circ$ (JCPDS 75-2078), correspondente ao plano cristalográfico (002), estrutura hexagonal, com distância interplanar de 0,33 nm, em virtude das ligações de van der Waals entre as camadas¹⁴¹. Após a esfoliação da grafite, os espectros das nanofolhas de EG exibiram picos mais alargados e menos intensos deslocados para $2\theta = 25^\circ$, decorrente do processo de separação das camadas na etapa de oxidação, e posterior redução via luz UVC dos grupamentos oxigenados introduzidos na estrutura do precursor durante a síntese^{110,140}. Os resultados são corroborados pelas imagens MEV-FEG, e sugerem a eficiência no processo de separação das camadas de carbono a partir da técnica de esfoliação em fase líquida, e consequente redução dos possíveis grupos funcionais¹⁰⁹⁻¹¹². Os espectros apresentam um segundo pico de menor intensidade em torno de $2\theta = 42^\circ$, correspondente ao plano cristalográfico (100)¹¹⁴. Os valores correspondentes ao deslocamento dos picos e afastamento das camadas de carbono estão mostrados na Tab. 3.

Figura 28 – (a) Perfis de difração de raios X e (b) espectros Raman das nanofolhas de grafite expandida (EG) obtidas pela técnica de esfoliação em fase líquida (LPE) assistida por luz UVC em diferentes tempos.



Fonte: Do próprio autor.

Tabela 3 – Resumo das propriedades estruturais das nanofolhas de EG obtidas pelo método de esfoliação em fase líquida (LPE) assistida por luz UVC, em diferentes tempos de irradiação.

	2θ		d_{002} (Å)	D (cm^{-1})	Bandas		I_D/I_G
	(002)	(100)			G (cm^{-1})	2D (cm^{-1})	
Grafite	$26,52^\circ$	-	3,36	1357	1586	-	1,14
2h	$25,87^\circ$	$42,27^\circ$	3,44	1353	1578	2705	0,83
8h	$25,33^\circ$	$41,98^\circ$	3,52	1353	1578	2705	0,81
24h	$24,95^\circ$	$41,98^\circ$	3,57	1353	1578	2707	0,72

A distância interplanar $d_{(002)}$ foi estimada a partir da equação de Bragg (Eq. 30), na qual λ representa o comprimento de onda de raio X da fonte de radiação monocromática utilizada (λ CuK α = 0,154148 nm); d é a distância interplanar; e θ é o ângulo de Bragg¹¹⁰.

$$n\lambda = 2d.\text{sen}\theta \quad (30)$$

O deslocamento dos picos de raios X do EG para ângulos 2θ menores promove o conseqüente aumento do espaçamento $d_{(002)}$ camada a camada. Os resultados indicam que as camadas de carbono estão bem dispersas nas nanofolhas, o que sugere que o método proposto permite a síntese de grafite esfoliada, sem a necessidade do uso de agentes oxidantes agressivos, como os empregados nas técnicas convencionais.

Na Fig. 28b estão mostrados os espectros de espalhamento Raman das nanofolhas de EG. O espectro da grafite exibe dois picos intensos com deslocamento Raman de 1357 e 1586 cm^{-1} , respectivamente, característicos das bandas D e G de estruturas de carbono¹⁴². O resultado está de acordo com o encontrado na literatura¹⁴³. A formação da banda D sugere a presença de defeitos sp^3 na estrutura gráfica^{30,110,142}. Já a banda G é comum a todas as formas de carbono, e fornece informações sobre a vibração dos átomos de carbono ligados com hibridização sp^2 ¹³⁹. Após o processo de esfoliação em fase líquida, houve um deslocamento das bandas D e G no EG localizadas em 1353 cm^{-1} , em 1578 cm^{-1} , respectivamente, e que podem corresponder aos espalhamentos de primeira ordem dos modos vibracionais A_{1g} e E_{2g} ^{36,144}.

No entanto, nestas condições houve também a formação da banda 2D (ou G') bem definida em torno de 2700 cm^{-1} , característica de materiais carbonosos esfoliados¹⁴⁰. O surgimento da banda 2D sugere a eficiência do método proposto para a síntese bem-sucedida de nanofolhas de EG por uma técnica verde. Além disso, picos nítidos e simétricos indicam a forma homogênea, em nanoescala e de poucas camadas das nanofolhas de EG¹⁴².

A relação entre a intensidade Raman da banda D e a da banda G (I_D/I_G) é uma assinatura típica de materiais carbonosos (Tab. 3)^{33,140}. A razão $I_D/I_G > 1$, apresentada pela grafite e maior intensidade da banda D comparada

com o pico dos espectros de EG sugerem uma maior quantidade de ligações sp^3 do que domínios sp^2 , o que favorece a formação de defeitos pontuais, tais como lacunas, estruturas do tipo pentagonais e heptagonais ou outros defeitos de bordas^{106,139}. A redução da razão I_D/I_G de 1,14 para 0,72 e a formação da banda 2D podem indicar que as amostras obtidas possuem maior grau de cristalinidade e contêm grande número de átomos de carbono em configurações sp^2 . Tal comportamento corrobora os estudos desenvolvidos por outros autores^{84,86}.

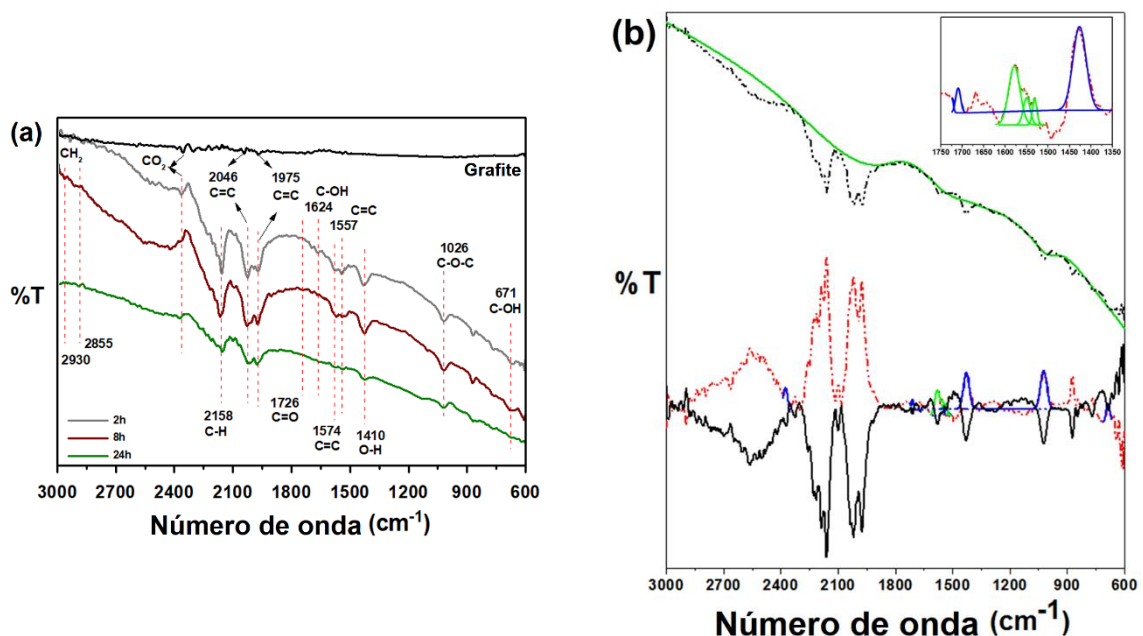
6.1.2 Estrutura química

A análise de FTIR foi realizada para caracterizar os grupos funcionais presentes na estrutura química da grafite antes e após o processo de esfoliação (Fig. 29a). Foram observados os picos de absorção característicos das nanofolhas de EG em todos os tempos de esfoliação. O espectro de grafite não apresentou nenhum pico significativo, porém apresentou três bandas de baixa intensidade em 2372 cm^{-1} , 2046 cm^{-1} e 1975 cm^{-1} . Os poucos sinais de absorção observados podem estar associados à inércia química da grafite e aos diferentes estados de carga das ligações $C=C$ ^{145,146}. Após o processo LPE assistido por luz UVC, surgiram picos de grupos oxigenados, o que sugere a formação parcial de grupos funcionais. Milenov et al.¹⁴⁷ estudaram a influência da irradiação UVC na esfoliação de materiais carbonosos. Eles observaram que a irradiação UVC de curta duração, realizada entre 15 e 30 min, pode promover o aumento do percentual de grupos $C=O$ e $-COOH$ presentes entre as camadas de carbono, enquanto os agrupamentos $-COH$ e $-C-O-C$ são praticamente eliminados após 90 min – reduzindo de duas a três vezes, aproximadamente, o teor de C total.

As nanofolhas de EG exibiram uma longa banda de absorção na faixa de $600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, atribuída à assinatura do plano basal do carbono¹⁴⁸. As bandas em 2158 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} correspondem, respectivamente, à vibração de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H na rede de carbono sp^3 ^{146,148}. A banda menos intensa em 2372 cm^{-1} está relacionada às moléculas residuais de CO_2 formadas durante o processo de síntese¹⁴⁹. No método proposto, o CO_2 se expande nos interstícios entre as camadas de carbono, o que contribui para o mecanismo de esfoliação em fase líquida. Um pico de absorção em 1726 cm^{-1} está relacionado à transição $n-\pi^*$ do grupo carbonila (vibração de

estiramento C=O) nas bordas do EG^{146,147}. As bandas observadas em 1624 cm⁻¹, 1574 cm⁻¹ e 1557 cm⁻¹ correspondem às ligações aromáticas C=C, associadas ao modo de estiramento da hibridização sp² característica do carbono esfoliado, e podem ser atribuídas à transição $\pi-\pi^*$ ^{145,146}. A flexão de deformação O-H foi identificada em 1410 cm⁻¹. Os dois picos em torno de 1026 cm⁻¹ e 671 cm⁻¹ referem-se às vibrações de estiramento C-O e C-OH de grupos funcionais de oxigênio¹⁴⁵⁻¹⁴⁸.

Figura 29 – (a) Espectros FTIR da grafite e das nanofolhas de grafite expandida (EG) sintetizadas pelo método verde de esfoliação em fase líquida assistida por luz UVC; (b) Detalhes do tratamento realizado nos espectros FTIR das amostras de EG e respectiva deconvolução para obter as áreas da razão total ORB para quantificação dos grupos oxigenados.



Fonte: Do próprio autor.

Os resultados de FTIR mostram que a intensidade das bandas de absorção da grafite aumenta significativamente conforme o tempo de exposição no processo de esfoliação em fase líquida assistida por luz UVC, o que sugere que as amostras foram altamente reduzidas, promovendo com sucesso sua esfoliação para EG pelo presente método. Outros trabalhos apresentaram resultados semelhantes^{110,147,150}. A irradiação de luz UVC pode causar um aumento das ligações C-O/C-OH, que são atribuídas ao carbono hibridizado sp³, e uma diminuição ou o desaparecimento completo das ligações de carbono do tipo -C=O, relacionadas à hibridização sp²¹⁴⁷, comportamento similar ao observado no presente estudo. O teor de carbono total também diminuiu após a

irradiação UVC. A influência da luz UVC na modificação e esfoliação da grafite, conforme mencionado acima, pode estar relacionada à excitação de diferentes ligações do C¹⁴⁷. A irradiação paralela excita as ligações σ e π , que são perpendiculares à superfície das folhas de carbono, enquanto a irradiação perpendicular deve excitar as ligações químicas no plano hexagonal do carbono com hibridização sp².

A Fig. 29b exibe o estudo quantitativo dos espectros de FTIR das nanofolhas de EG, a fim de estimar a proporção das bandas relacionadas ao oxigênio (razão total ORB), determinada conforme Eq. 25. Foram encontrados valores de razão total ORB entre 0,3 e 0,7 (Tab. 4). Pesquisas anteriores demonstraram um comportamento similar^{137,151}. Os resultados sugerem o efeito das condições de síntese na presença de grupos funcionais em nanofolhas de EG obtidas por técnicas em fase líquida. O tempo de síntese pode influenciar a estrutura molecular das nanofolhas de carbono esfoliado. Aumentando o tempo de exposição à luz UVC, houve redução da relação O/C presente nas amostras.

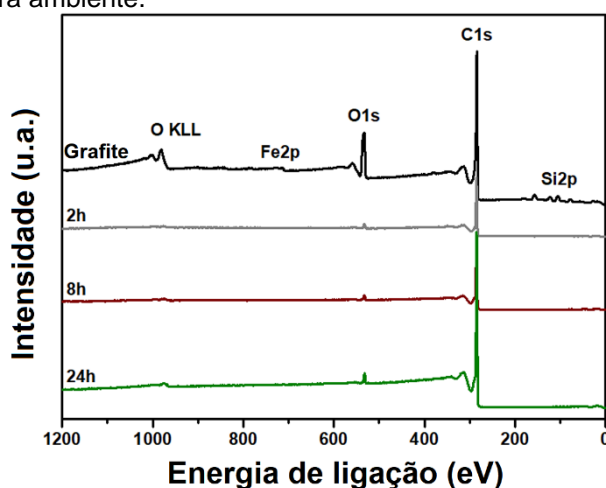
Tabela 4 – Análise quantitativa elementar de superfície das nanofolhas de grafite expandida: concentrações atômicas relativas (at.%), espécies químicas encontradas via deconvolução das regiões C1s e O1s, razão C:O e razão total ORB. Resultados resumidos das análises de FTIR e XPS.

	Composição elementar (at%)		Deconvolução dos picos									Razão C:O	ORB: razão total
			C1s (%)					O1s (%)					
	O	C	C-C	C-O	O-C=O	C=O	π - π	O-C=O	C-O	C=O			
Grafite	17,3	72,0	85,5	2,3	2,5	7,6	2,1	44,4	28,4	27,2	4,16	-	
2h	3,7	96,3	97,9	0,9	0,7	-	0,5	92,7	5,6	1,7	26,03	0,75	
8h	3,0	97,0	94,4	1,6	1,1	-	2,9	100,0	-	-	32,33	0,57	
24h	2,4	97,6	95,2	1,3	0,9	-	2,6	95,5	4,5		40,67	0,31	

O estado químico de superfície das nanofolhas de EG, seus grupos funcionais e a razão atômica C:O (carbono:oxigênio) foram investigados a partir da técnica XPS, conforme mostrado na Fig. 30. Picos de C e O foram encontrados em todas as amostras. A grafite também apresentou picos de Si (5,6 at.%), Al (4,9 at.%) e Fe (0,2 at.%) – possivelmente devido à contaminação do processo de moagem mecânica, antes da etapa de peneiramento. Após o processo de esfoliação em fase líquida, observa-se o aumento dos valores da relação C:O e, conseqüentemente, menor quantidade de grupos oxigenados

presentes entre as camadas das nanofolhas (Tab. 4). Após 2 h de síntese, o teor de O diminuiu de 17,3 % para 3,7 %, e após 24 h de processo foi encontrada a máxima relação C:O, em torno de 40,7. Este comportamento é corroborado pelos resultados de FTIR para a razão total ORB, sugerindo uma remoção eficiente dos grupos funcionais. Os valores da razão C:O aqui obtidos são superiores aos de outros estudos semelhantes^{110,139,150}, o que sugere maior eficiência do método proposto.

Figura 30 – Espectros *survey* XPS da grafite e das nanofolhas de grafite expandida (EG) obtidas pelo método verde de exfoliação em fase líquida assistida por luz UVC, em diferentes tempos de irradiação, à temperatura ambiente.



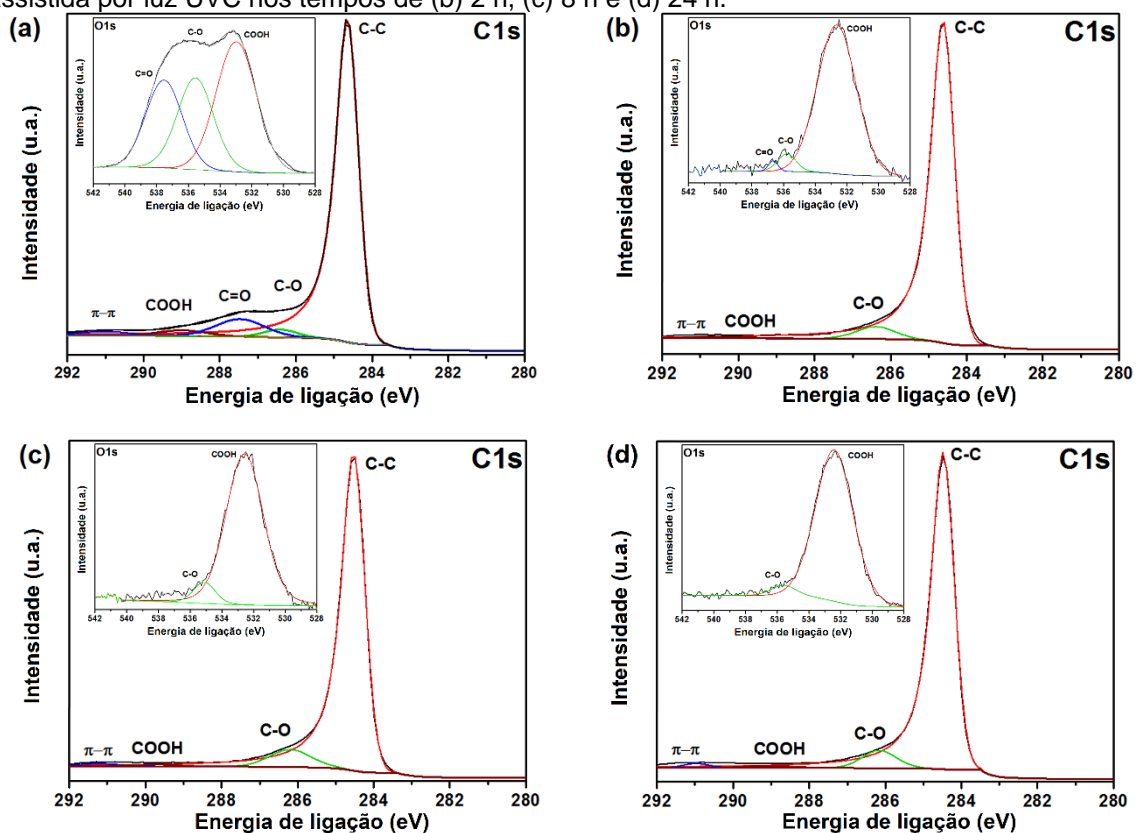
Fonte: Do próprio autor.

Os espectros XPS de alta resolução das regiões C1s e O1s também foram avaliados (Fig. 31). Na região C1s, os picos atribuídos aos grupos C–C/C=C (284,6 eV), C–O (286,4 eV), COOH (289,1 eV) e ligação π - π (290,9 eV) foram encontrados em todas as amostras^{137,139,150}, também identificados pela técnica de FTIR. A deconvolução dos espectros de grafite (Fig. 31a) revelou nível energético adicional em 287,5 eV, correspondendo à configuração C=O. A contribuição da ligação C-C (carbono com hibridização sp^2)¹⁵², para o sinal total do pico C1s foi de cerca de 85 % para a a grafite, aumentando consideravelmente para, aproximadamente, 98 % após 2 h de esfoliação (Fig. 31b). A concentração das espécies C-C estabiliza em torno de 95 % com o aumento do tempo de processo (Fig. 31c-d). Esse comportamento sugere que os domínios sp^2 na rede estrutural do EG foram parcialmente restaurados após o processo de esfoliação em fase líquida¹¹⁰, o que está de acordo com os resultados encontrados a partir das técnicas de DRX e espectroscopia Raman.

Após o processo de síntese, nota-se que a ligação C=O desaparece para as nanofolhas de EG, e a intensidade do pico COOH aumenta. Xue et al.¹¹⁰, Milenov et al.¹⁴⁷ e Tang et al.¹⁵³ apresentaram resultados semelhantes. A redução das espécies C=O, também observada nos resultados de FTIR, pode ser atribuída principalmente à reação entre as ligações C=O com as moléculas de hidrogênio para produzir grupos hidroxila^{83,154} – efeito que justifica o aumento da quantidade de COOH, conforme mostrado na deconvolução do pico O1s (Tab. 4).

Os espectros da região O1s consistem em três principais níveis energéticos ajustados: COOH (532,8 eV), C–O (535,5 eV) e C=O (537,5 eV). A diminuição da concentração dos grupos oxigenados sugere a ação e influência do mecanismo de redução de tais compostos proporcionado pela exposição à luz UVC. Os resultados sugerem que a presente técnica é um meio eficiente para a síntese facilitada de nanofolhas de EG, sem defeitos aparentes.

Figura 31 – Espectros XPS de alta resolução das regiões energéticas C1s e O1s da (a) grafite, e das nanofolhas de grafite expandida (EG) obtidas pelo método verde de esfoliação em fase líquida assistida por luz UVC nos tempos de (b) 2 h, (c) 8 h e (d) 24 h.

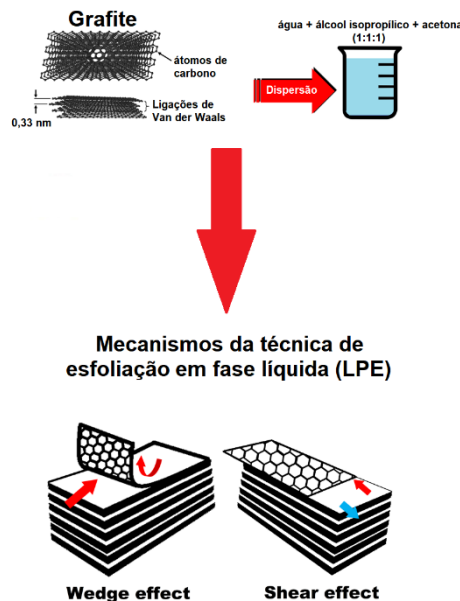


Fonte: Do próprio autor.

6.1.3 Mecanismo da técnica de esfoliação em fase líquida

A fim de promover a esfoliação da grafite e consequente síntese das nanofolhas de EG a partir da técnica de esfoliação em fase líquida assistida por luz UVC, dois mecanismos de esfoliação foram propostos (Fig. 32): deslizamento de camadas por efeito de cisalhamento (do inglês, *Shear effect*) e/ou delaminação de camadas de carbono por efeito de cunha (do inglês, *Wedge effect*).

Figura 32 – Ilustração esquemática demonstrando os mecanismos propostos para a técnica verde de esfoliação em fase líquida da grafite expandida (EG) via *Wedge effect* e *Shear effect*. A grafite, utilizado como material precursor, foi dispersado em uma suspensão contendo água, álcool isopropílico e acetona (1:1:1), em temperatura ambiente. Após irradiação de luz UVC, em diferentes tempos de síntese, foram obtidas nanofolhas de EG com poucos defeitos, e elevada cristalinidade.

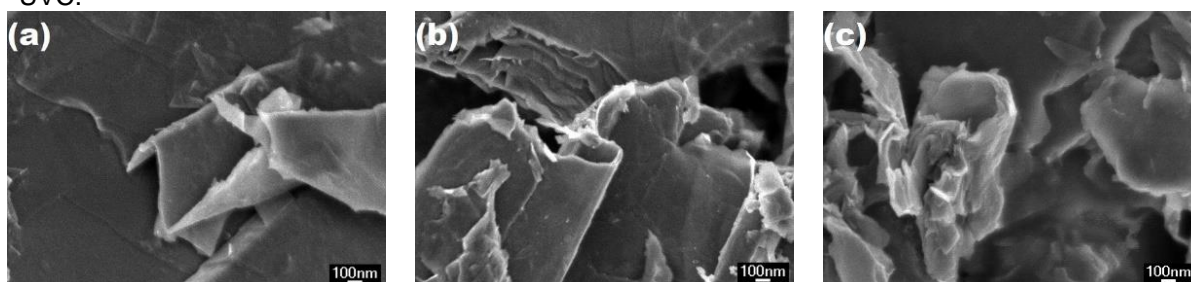


Fonte: Do próprio autor.

No efeito de cisalhamento (*Shear effect*), há um movimento de deslizamento linear ou radial de separação das nanofolhas de EG umas sobre as outras, favorecido pelo cisalhamento entre o solvente e as camadas de grafite. O mecanismo de esfoliação em fase líquida do *Shear effect* apresenta uma tendência semelhante à esfoliação por sonicação¹⁵⁵. Durante a redução dos grupos oxigenados, a energia liberada promove ondas de choque com elevada pressão, induzidas pela cavitação^{155,156}. Este efeito resulta em altas forças de cisalhamento intercamadas no material, obtendo-se nanofolhas de EG sem defeitos significativos.

Na rota de delaminação (*Wedge effect*), as nanofolhas de camada única ou multicamada são separadas verticalmente pelas forças de cisalhamento nas bordas das folhas de grafite. Esse movimento pode favorecer o enrolamento das nanofolhas de EG sobre si mesmas, e consequente formação de nanotubos de carbono, conforme mostrado na Fig. 33.

Figura 33 – Etapas do mecanismo de delaminação proposto (*Wedge effect*) para as nanofolhas de grafite expandida (EG) obtidas a partir do método de esfoliação em fase líquida assistida por luz UVC.



Fonte: Do próprio autor.

A grafite disperso na solução contendo água deionizada, acetona e álcool isopropílico é irradiado por radiação UVC, o que promove a geração de pares elétron (e_{bc}^-)/buraco (h_{bv}^+). O álcool isopropílico foi fotodegradado por UVC a CO_2 , conforme observado nos resultados de FTIR. Tais moléculas de CO_2 podem se difundir nas camadas intermediárias da grafite, consequentemente favorecendo sua esfoliação em fase líquida como um efeito de “cunha molecular”¹⁵⁶. As moléculas de H_2O reagem com as lacunas (h_{bv}^+), formando íons H^+ , radicais hidroxila (HO^\bullet) e elétrons hidratados (e_{aq}^-). Por fim, os radicais HO^\bullet e os elétrons hidratados (e_{aq}^-) reduzem os grupos funcionais oxigenados, conforme observado nos resultados de FTIR e XPS.

Os resultados obtidos sugerem que a técnica verde proposta é eficiente para sintetizar nanofolhas de EG por meio de um método simples, de baixo custo, escalável e ecologicamente correto, sem adição de ácidos ou agentes tóxicos.

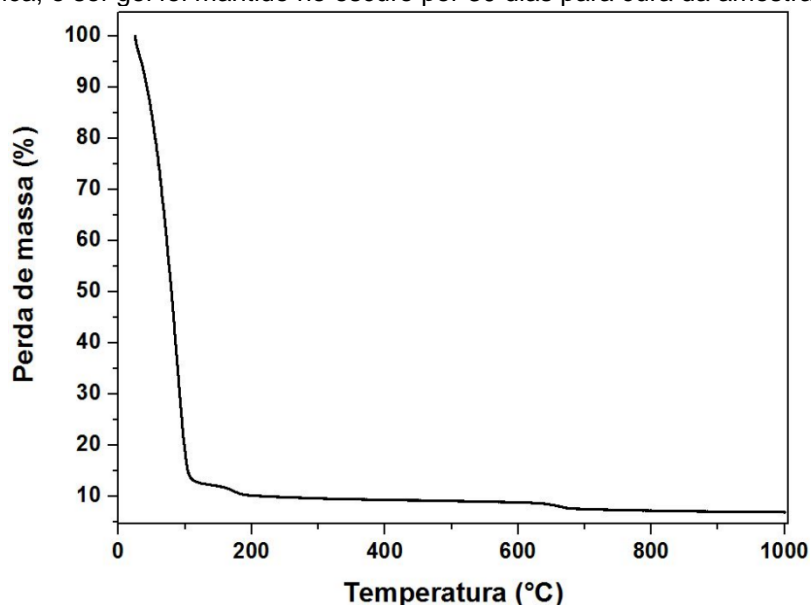
6.2 Influência da temperatura de tratamento térmico no comportamento fotocatalítico dos filmes de TiO₂

As características estruturais e morfológicas dos filmes de TiO₂ são fortemente dependentes dos métodos de síntese e de deposição empregados, bem como da temperatura de tratamento térmico. A fim de garantir uma atividade fotocatalítica eficiente, inicialmente foi desenvolvido o estudo da influência da temperatura de tratamento térmico nas propriedades fotocatalíticas dos filmes de TiO₂ obtidos por *spray coating*.

6.2.1 Análise termogravimétrica do sol-gel precursor de TiO₂

A análise termogravimétrica (TGA) do sol-gel preparado na etapa 5.1.3 para síntese dos filmes de TiO₂ indicou três regiões de perda de massa devido, principalmente, à remoção de resíduos orgânicos (Fig. 34). A curva de TGA revelou a perda de massa total em torno de 91 %. A primeira etapa, com uma perda de massa de 86 %, ocorreu a 113 °C e pode corresponder à perda de água e decomposição de alguns grupos orgânicos do isopropanol¹⁵⁷.

Figura 34 – Curva de TGA do sol-gel precursor do TiO₂ sintetizado. Para a realização da análise termogravimétrica, o sol-gel foi mantido no escuro por 30 dias para cura da amostra.



Fonte: Do próprio autor.

A segunda perda de massa, de aproximadamente 3 %, ocorreu a 235 °C e pode estar associado à desidrogenação de $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ na síntese do TiO_2 e dessorção de água¹⁵⁸. A terceira etapa ocorreu a 739 °C e pode ser correspondente à decomposição térmica de grupos orgânicos residuais no TiO_2 sintetizado. O pico endotérmico em cerca de 650 °C pode ser atribuído à transformação da fase anatase para fase rutilo^{157,158}.

6.2.2 Caracterização dos filmes de TiO_2

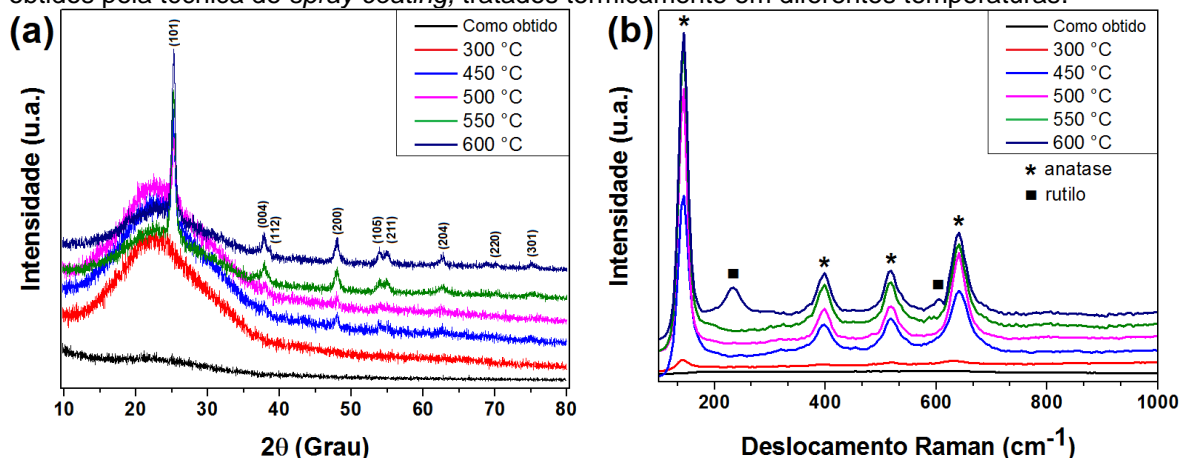
Na Fig. 35a estão exibidos os espectros de DRX dos filmes de TiO_2 sobre vidro borossilicato apenas secado em estufa, e secados em estufa e posteriormente tratados termicamente em diferentes temperaturas. Nota-se que o filme sem o tratamento térmico e o filme tratado termicamente a 300 °C apresentam-se amorfos, conforme sugere o padrão difuso de difração de raios X. Os espectros de difração dos outros filmes revelaram a presença de picos em ângulos 2θ em torno de 25,3°, 37,8°, 40°, 48,1°, 53,9°, 55,1°, 62,7°, 70,3° e 75,3°, respectivamente equivalentes aos planos cristalográficos (101), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (220) e (301)⁷⁻⁹. Tais picos são característicos da fase cristalina anatase- TiO_2 (JCPDS 21-1272), aquela com maior eficiência fotocatalítica^{13,41}.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, houve o aumento das intensidades dos picos, possivelmente devido ao aumento da cristalinidade dos catalisadores – comportamento similar ao observado na literatura^{48,160}. Shen et al.¹⁶¹ destacam que tal elevado grau de cristalinidade da anatase favorece a adsorção de contaminantes, promove uma melhora na absorção de fótons e, conseqüentemente, na geração dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) com uma menor velocidade de recombinação. Não foram observados picos correspondentes às fases broquita ou rutilo em nenhuma das amostras.

Na Fig. 35b estão mostrados os espectros Raman dos filmes de TiO_2 após tratamento térmico em diferentes temperaturas, variando de 300 a 600 °C. A espectroscopia Raman pode ser usada para demonstrar os efeitos da temperatura na estrutura cristalina do material. Os filmes amorfos não possuem picos bem definidos. Os espectros Raman dos filmes tratados termicamente entre

450 e 550 °C indicam picos em 144, 397, 515 e 639 cm^{-1} , os quais são atribuídos aos modos E_g , B_{1g} , A_{1g} , e E_g da fase cristalina anatase, respectivamente^{162,163}. Não foram observados picos relacionados à fase rutilo ou a outros polimorfos de TiO_2 nas respectivas amostras. Tal resultado é consistente com os perfis de DRX apresentados anteriormente.

Figura 35 – (a) Diagramas de difração de raios X e (b) espectros Raman dos filmes de TiO_2 obtidos pela técnica de *spray coating*, tratados termicamente em diferentes temperaturas.



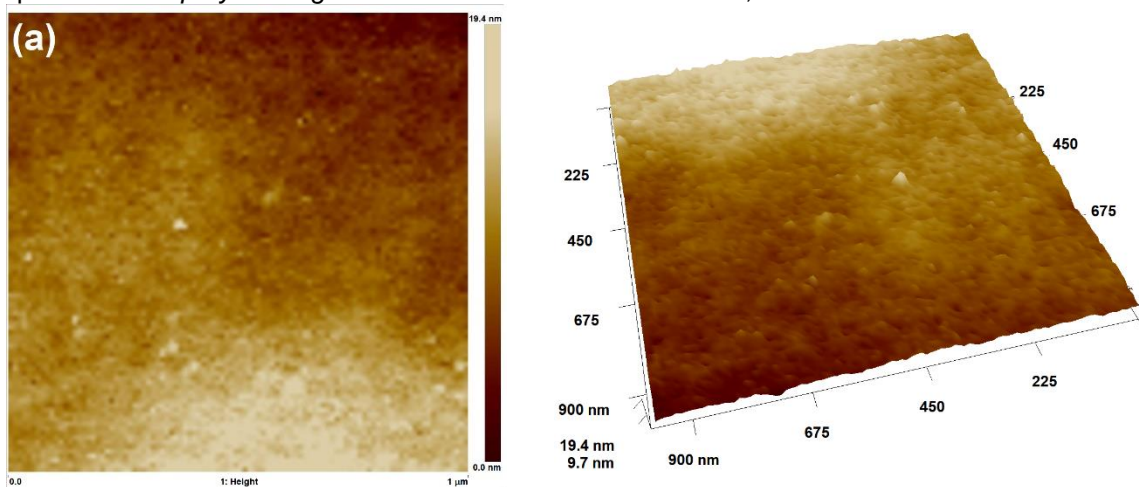
Fonte: Do próprio autor.

Quando o filme é tratado termicamente a 600 °C, por outro lado, além das bandas referentes à anatase- TiO_2 , picos de rutilo em 235 cm^{-1} (E_g) e 612 cm^{-1} (A_{1g}) também foram identificados¹⁶⁴. Autores têm reportado que a transformação da fase anatase-rutilo ocorre entre 500 e 700 °C^{10,13,162}. A técnica de DRX possivelmente não identificou picos referentes à fase rutilo devido à pequena fração do respectivo polimorfo presente no catalisador.

A presença da fase rutilo – estrutura menos fotoativa que a fase anatase – pode ter favorecido a estruturação de uma heterojunção anatase/rutilo, que pode interferir no comportamento fotocatalítico do filme. A formação de uma nova fase promove uma mudança no balanço das energias interfaciais¹⁶⁵, o que pode influenciar as características de superfície do filme de TiO_2 e, conseqüentemente, suas propriedades fotocatalíticas.

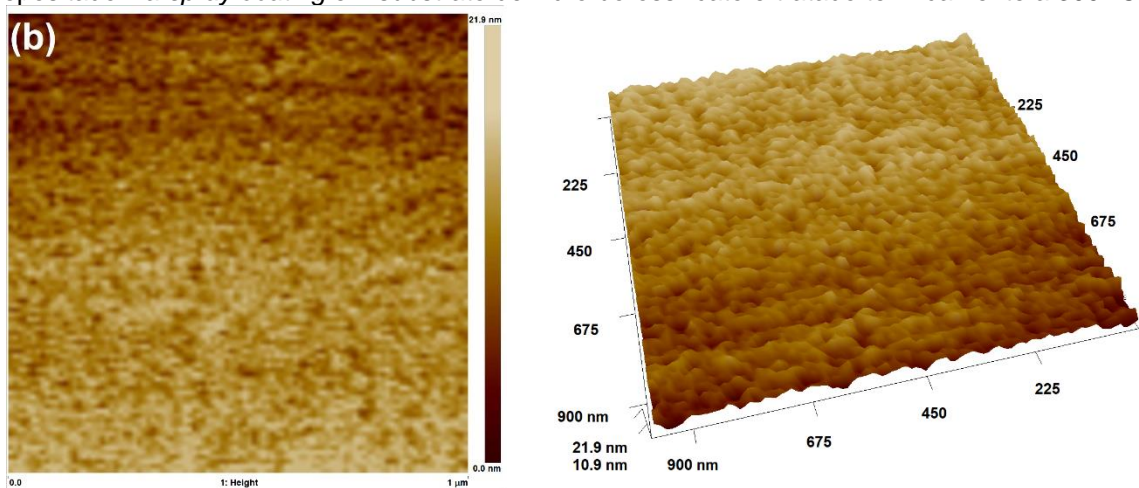
As características morfológicas dos filmes de TiO_2 , tais como tamanho médio de grãos e rugosidade, exercem grande influência sobre suas propriedades fotocatalíticas. Nas Fig. 36-41 estão apresentadas as imagens micrográficas de AFM da superfície dos filmes de TiO_2 obtidos pelo método sol-gel.

Figura 36 – Imagens de AFM da topografia e 3D do filme de TiO_2 obtido pelo método sol-gel, depositado via *spray coating* em substrato de vidro borossilicato, sem tratamento térmico.



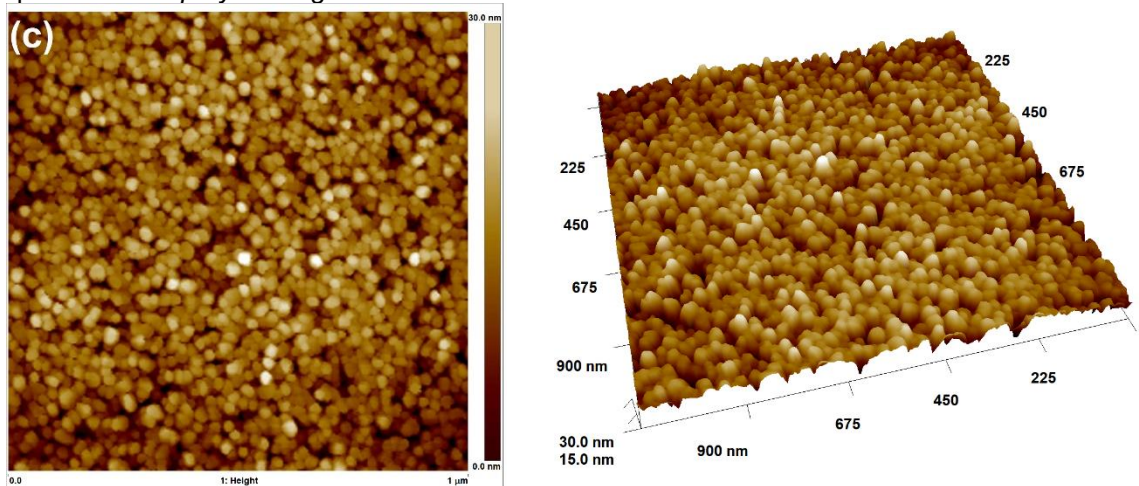
Fonte: Do próprio autor.

Figura 37 – Imagens de AFM da topografia e 3D do filme de TiO_2 obtido pelo método sol-gel, depositado via *spray coating* em substrato de vidro borossilicato e tratado termicamente a 300 °C.



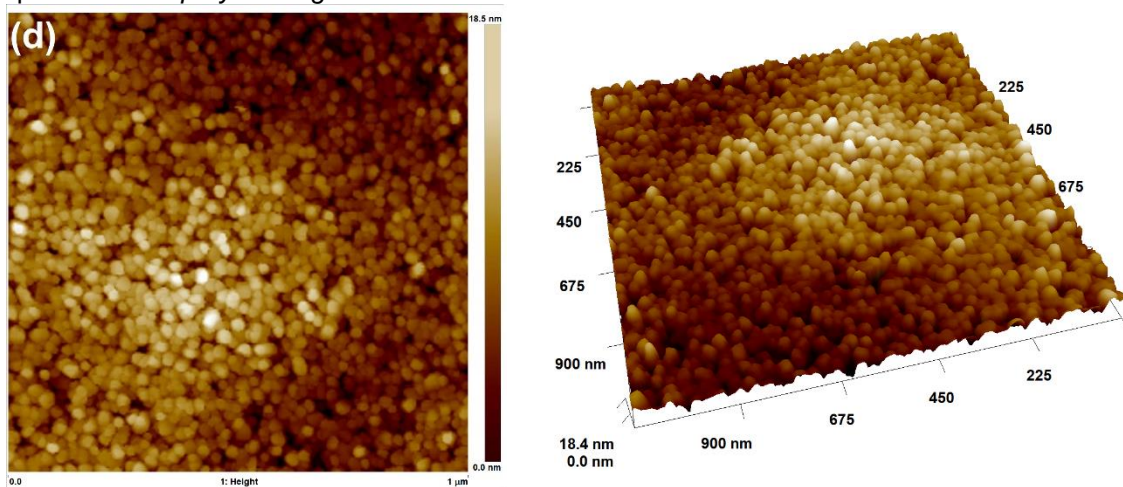
Fonte: Do próprio autor.

Figura 38 – Imagens de AFM da topografia e 3D do filme de TiO_2 obtido pelo método sol-gel, depositado via *spray coating* em substrato de vidro borossilicato e tratado termicamente a 450 °C.



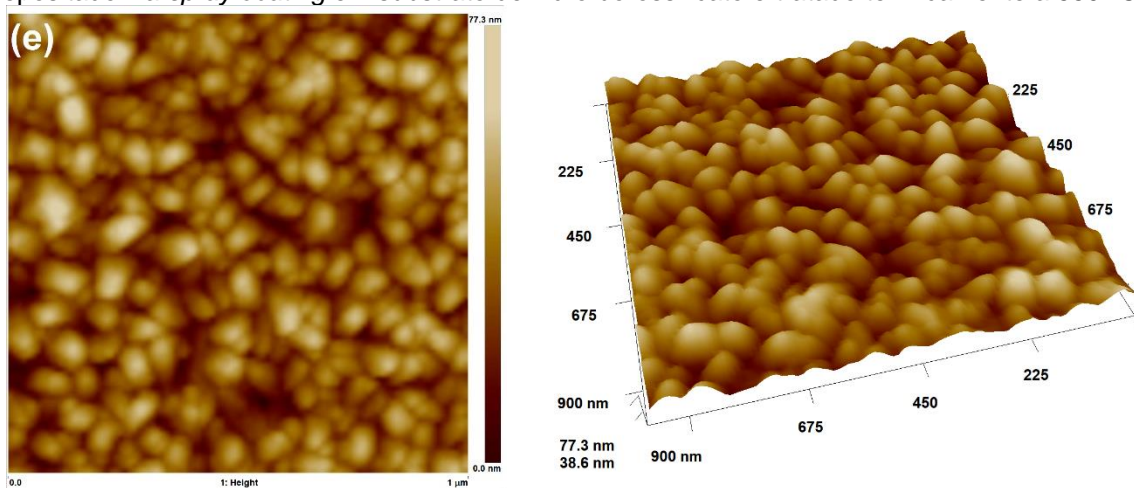
Fonte: Do próprio autor.

Figura 39 – Imagens de AFM da topografia e 3D do filme de TiO₂ obtido pelo método sol-gel, depositado via *spray coating* em substrato de vidro borossilicato e tratado termicamente a 500 °C.



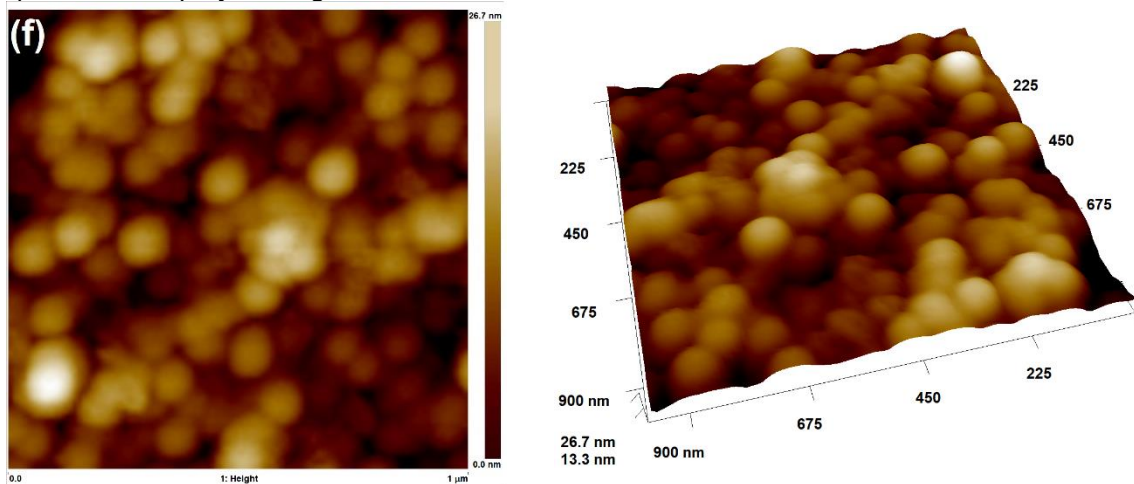
Fonte: Do próprio autor.

Figura 40 – Imagens de AFM da topografia e 3D do filme de TiO₂ obtido pelo método sol-gel, depositado via *spray coating* em substrato de vidro borossilicato e tratado termicamente a 550 °C.



Fonte: Do próprio autor.

Figura 41 – Imagens de AFM da topografia e 3D do filme de TiO₂ obtido pelo método sol-gel, depositado via *spray coating* em substrato de vidro borossilicato e tratado termicamente a 600 °C.



Fonte: Do próprio autor.

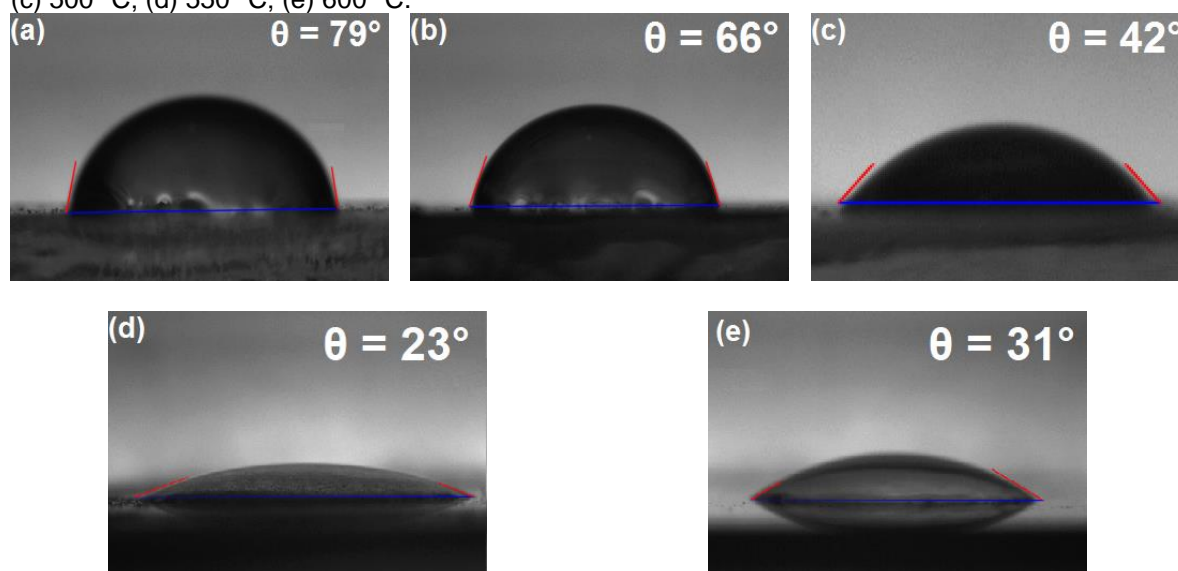
Todos os filmes exibiram superfícies de aspecto uniforme, sem a presença de poros visíveis, trincas ou falhas de revestimento por delaminação do filme. Os filmes sem tratamento térmico (Fig. 36) e os tratados a 300 °C (Fig. 37) exibiram morfologia típica de filmes de TiO₂ amorfo¹⁶², o que está de acordo com os resultados encontrados nos espectros de DRX e espectroscopia Raman. A partir de 450 °C (Fig. 38), as imagens de AFM revelam a formação de grãos orientados aleatoriamente, bem definidos e de morfologia arredondada – comportamento característico do TiO₂ cristalino^{100,101}. Os valores de tamanho médio de grão variaram de 16 nm a 105 nm, em função do aumento de temperatura. Comportamento semelhante foi encontrado nos estudos realizados por Šegota et al.⁹⁹ e Wu et al.¹³⁰.

Observa-se também que, com o aumento da temperatura para 600 °C (Fig. 41), houve modificações na superfície do filme de TiO₂, o qual apresentou morfologia de superfície porosa, formada por grãos densamente aglomerados. Tal tendência pode estar associada à presença da fase rutilo no filme de anatase-TiO₂, a partir do aumento de temperatura, conforme evidenciado pelos dados de espectroscopia Raman.

Em contrapartida, a análise de rugosidade RMS da superfície dos filmes de TiO₂ revelam uma variação dos valores de rugosidade proporcional ao aumento da temperatura de tratamento térmico. Sem tratamento térmico, o filme apresentou rugosidade superficial de, aproximadamente, 1,8 nm. A partir do processo de cristalização dos filmes, os valores de rugosidade RMS variaram entre 4-12 nm, respectivamente para os filmes aquecidos entre 300 °C e 600 °C (Tab. 5). Os resultados sugerem que com o aumento da temperatura os grãos se tornaram mais cristalinos, isto é, facetados e de contornos bem definidos. Essa observação é apoiada pelos resultados de DRX e espectroscopia Raman, onde se nota que o aumento da temperatura de tratamento térmico promoveu o aumento da cristalinidade dos filmes. Tal comportamento pode ser favorável para a aplicação dos filmes em processos fotocatalíticos, uma vez que menores valores de rugosidade representam uma boa homogeneidade na distribuição do tamanho dos grãos de TiO₂ na superfície do filme⁹⁹, o que conseqüentemente facilita o contato do fotocatalisador com as partículas poluentes adsorvidas, bem como com os fótons emitidos pela fonte de luz^{10,15,131}. Na Tab. 5 estão apresentados os resultados da caracterização morfológica dos filmes de TiO₂.

A partir das medidas de ângulo de contato (Fig. 42) é possível observar que todos os filmes são hidrofílicos. A baixa hidrofilicidade encontrada no filme tratado a 300 °C pode ser atribuída ao fato de que a superfície de filmes de TiO₂ amorfos está contaminada por solventes orgânicos residuais¹³⁰. Contudo, com o aumento da temperatura de tratamento térmico houve o aumento da molhabilidade dos filmes e o ângulo de contato entre a gota e a superfície passou de 79° para 23° (Tab. 5). O efeito observado é favorável para a aplicação fotocatalítica dos filmes, uma vez que os grupos HO⁻ adsorvidos e dessorvidos na superfície do TiO₂ favorecem a formação dos compostos altamente oxidantes^{10,87} – tendência similar à de outros estudos^{100,101}.

Figura 42 – Perfil da gota de água deionizada (5 µL) sobre a superfície dos filmes de TiO₂ obtidos por *spray coating*, tratados termicamente em diferentes temperaturas (a) 300 °C; (b) 450 °C; (c) 500 °C; (d) 550 °C; (e) 600 °C.



Fonte: Do próprio autor.

No entanto, a 600 °C houve uma tênue perda de hidrofilicidade do filme. Esse comportamento pode ser resultado da formação da heterojunção anatase/rutilo observada nos resultados de espectroscopia Raman, o que promoveu modificações superficiais no filme, conforme imagens de AFM. A influência da temperatura de tratamento térmico na hidrofilicidade dos filmes de TiO₂ obtidos via sol-gel, e conseqüentemente na sua eficiência fotocatalítica, também foi relatada em outros trabalhos¹⁶⁶⁻¹⁶⁸.

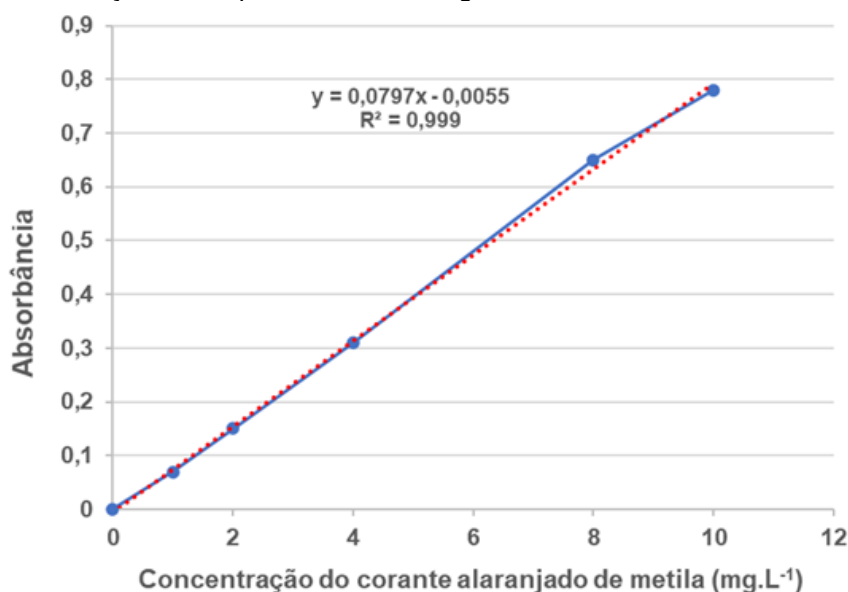
Wu et al.¹³⁰ sugerem que o tratamento térmico pode melhorar não apenas a aderência do filme de TiO₂ sobre o substrato de vidro borossilicato, mas

também a qualidade morfológica e cristalinidade do filme, a partir da redução de defeitos, contribuindo para o aumento da atividade fotocatalítica.

6.2.3 Comportamento fotocatalítico dos filmes de TiO₂

O espectro de absorção máxima do corante alaranjado de metila ocorre no comprimento de onda de, aproximadamente, 460 nm^{10,48}, utilizado para monitorar sua degradação fotocatalítica. Inicialmente, foi realizada a calibração do espectrofotômetro a fim de se determinar a curva de absorbância em função da concentração das soluções de alaranjado de metila, nas concentrações de 1 a 10 mg.L⁻¹, conforme apresentado na Fig. 43.

Figura 43 – Curva analítica do corante alaranjado de metila nas concentrações de 1, 2, 4, 8 e 10 mg.L⁻¹ para calibração dos espectrofotômetro. Água deionizada foi utilizada como branco.

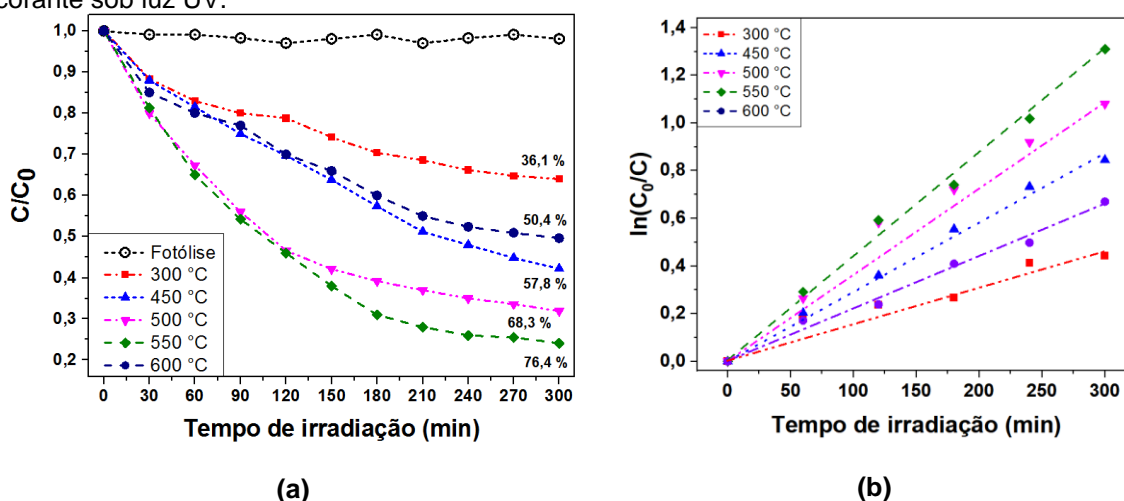


Fonte: Do próprio autor.

O coeficiente de fidelidade encontrado a partir dos valores experimentais ($R^2 = 0,999$) sugere que a curva de calibração apresenta um ótimo ajuste linear. Quanto mais próximo de 1 estiver o R^2 , maior a confiabilidade dos resultados obtidos¹⁰.

A Fig. 44a exibe o gráfico C/C_0 do corante alaranjado de metila em função do tempo de exposição à radiação UVA ($\lambda = 352$ nm), com tempo total de ensaio de 300 minutos, no qual C representa a concentração do corante em cada intervalo de tempo t , e C_0 a concentração inicial. Não foi observada remoção do corante sem a presença do fotocatalisador, sob a exposição apenas à radiação UVA, durante todo o período de ensaio, estando de acordo com os resultados apresentados na literatura^{15,48,100}. O filme tratado termicamente a 300 °C demonstrou baixa remoção do corante, enquanto o filme obtido a 550 °C revelou significativa atividade fotocatalítica sob luz UVA. Após 5 horas de ensaio, o respectivo fotocatalisador apresentou uma eficiência de, aproximadamente, 77 %. Os filmes tratados a 450, 500 e 600 °C exibiram, respectivamente, 57,8 %, 68,3 % e 50,4 % de remoção do corante nas mesmas condições.

Figura 44 – (a) Gráfico C/C_0 do corante alaranjado de metila em função do tempo de exposição à radiação UVA ($\lambda = 352$ nm) e aos filmes de TiO_2 obtidos por *spray coating* em diferentes temperaturas. (b) Curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem dos filmes de TiO_2 para remoção do corante sob luz UV.



Fonte: Do próprio autor.

A constante de velocidade aparente (k_{ap}) foi estimada a partir do gráfico $\ln(C_0/C)$, a fim de avaliar a taxa de remoção do corante alaranjado de metila a partir da exposição aos fotocatalisadores em função do tempo, assumindo-se uma reação de pseudo-primeira ordem, conforme o modelo proposto por Langmuir Hinshelwood^{10,93} (Eq. 31), na qual k_{ap} é a constante de velocidade aparente, t é o tempo, C_0 é a concentração inicial do corante e C é a concentração em cada instante de tempo:

$$\ln(C_0/C) = k_{ap}t \quad (31)$$

Na Fig. 44b estão apresentadas as curvas cinéticas a partir das quais os valores das constantes de velocidade (k_{ap}) para os filmes de TiO_2 foram estimados. O aumento do valor de k_{ap} de $4,44 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, correspondente ao filme tratado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, para $1,31 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, referente ao filme tratado a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ indica o aumento da velocidade de remoção do corante sob luz UV com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até as condições ideais observadas.

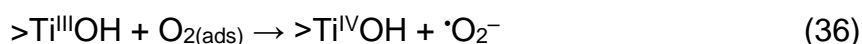
Na Tab. 5 estão sintetizados os resultados encontrados para os filmes de TiO_2 . Os resultados sugerem a existência de uma temperatura ideal de tratamento térmico dos filmes de TiO_2 obtidos pelo método de *spray coating*, na qual o catalisador apresenta características morfológicas favoráveis para sua aplicação fotocatalítica.

Tabela 5 – Resumo das características morfológicas dos filmes de TiO_2 obtidos por *spray coating*, tratados termicamente em diferentes temperaturas.

Temperatura	Tamanho médio de grão (nm)	Rugosidade RMS (nm)	Molhabilidade	Eficiência Fotocatalítica (%)	k_{ap} (min^{-1})
300 °C	16 ±4,8	4,2	79°	36,1	$4,44 \times 10^{-4}$
450 °C	33 ±3,6	8,9	66°	57,8	$8,03 \times 10^{-4}$
500 °C	41 ±5,7	9,1	42°	68,3	$1,08 \times 10^{-3}$
550 °C	76 ±8,6	8,4	23°	76,4	$1,31 \times 10^{-3}$
600 °C	105 ±6,3	11,7	31°	50,4	$6,71 \times 10^{-4}$

O aumento da atividade fotocatalítica dos filmes obtidos a temperaturas mais altas pode estar relacionado com a morfologia dos catalisadores e com a sua estrutura cristalina. As reações oxirredutoras de fotocatalise são muito sensíveis às características de superfície do catalisador. A reação é iniciada pela produção dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) na superfície do TiO_2 , que resulta da formação dos radicais HO^\bullet e superóxidos^{93,101}. O corante reage com tais compostos, resultando em sua degradação. Os resultados mostram que o aumento da temperatura de tratamento térmico dos filmes de TiO_2 provocou o aumento da remoção do corante sob luz UV, exceto para o filme de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, que exibiu a presença da fase rutilo. Um catalisador com elevado grau de cristalinidade e alto caráter hidrofílico exibe maior atividade fotocatalítica^{41,48,164}.

As Eq. 32-39 sintetizam o mecanismo de fotocatalise do TiO₂ na remoção do corante alaranjado de metila sob luz UVA, nas quais $>Ti^{IV}OH$ representa um átomo de TiO₂ hidroxilado, tornando-se um sítio ativo ao receber energia ($h\nu$) maior ou igual à de seu *band gap*.



Observa-se que o filme de TiO₂ tratado a 550 °C apresentou o melhor resultado de atividade fotocatalítica na remoção do corante sob radiação UV, sugerindo a existência de valores mínimo e máximo no qual o catalisador exibe o melhor comportamento – tendência similar ao encontrado na literatura^{130,161}.

Lin e colaboradores¹⁶⁰ avaliaram a influência da temperatura de tratamento térmico na eficiência fotodegradativa do TiO₂ na forma particulada. Os catalisadores foram obtidos a 450, 550, 650 e 750 °C. Após os experimentos fotocatalíticos, foi observado que para as amostras sintetizadas a 550 e 650 °C houve a quase completa descoloração do corante azul de metileno. Os autores associaram tal comportamento à cristalinidade e às características morfológicas do catalisador, principalmente devido à elevada área de superfície específica e baixa densidade de defeitos. Com o aumento da temperatura, houve a formação de uma nova fase, o crescimento e agregação das partículas, o que comprometeu a eficiência do catalisador.

Kabir et al.¹⁶³ compararam o comportamento fotocatalítico de filmes de anatase-TiO₂ tratados termicamente a 450 e 550 °C, com filme de anatase/rutilo obtidos a 450 e 550 °C. O estudo demonstrou que a fotoatividade do filme de anatase-TiO₂ tratado a 550 °C foi superior tanto à dos filmes sintetizados a 450 °C, quanto à dos filmes contendo rutilo. Os autores sugerem que com o aumento da temperatura de tratamento térmico houve o aumento da cristalinidade

dos filmes, bem como a promoção das propriedades ópticas apresentadas pela fase anatase em relação à fase rutilo, o que induziu uma pequena redução do *band gap*.

Com base nos resultados de caracterização dos filmes e de acordo com os valores percentuais de remoção do corante alaranjado de metila, apresentados na Fig. 44a, ficou determinado, após o estudo preliminar do comportamento fotocatalítico dos filmes heteroestruturados de TiO₂/C sob luz visível, que o tratamento térmico dos filmes foi realizado na temperatura de 550 °C nas etapas subsequentes.

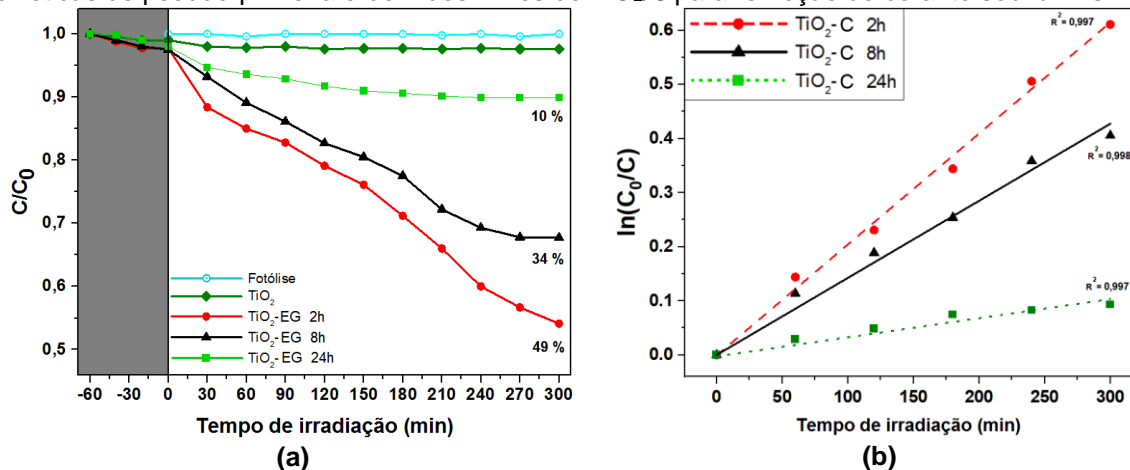
6.3 Filmes nanocompósitos de TiO₂/C

6.3.1 Influência do tempo de esfoliação do carbono na atividade fotocatalítica dos filmes híbridos

O grau de esfoliação das nanofolhas de EG pode influenciar a eficiência fotocatalítica dos filmes híbridos. Diante disso, inicialmente filmes de TiO₂ tratados termicamente a 550 °C, obtidos conforme procedimento descrito no item 5.1.3, foram revestidos com nanofolhas de EG esfoliadas nos tempos de 2, 8 e 24 h, conforme procedimento descrito no item 5.1.1, a fim de avaliar o efeito do tempo de esfoliação no desempenho fotocatalítico dos filmes.

O comportamento dos filmes compósitos de TiO₂/C obtidos por *spray coating* na remoção fotocatalítica do corante alaranjado de metila sob irradiação de luz visível está mostrado na Fig. 45a. Antes de induzir as reações fotocatalíticas com a luz, é essencial que o poluente-modelo seja adsorvido na superfície do catalisador⁴⁸. Nesse sentido, o fotocatalisador, imerso na solução, foi deixado no escuro por 60 min para alcançar o equilíbrio entre a dessorção de moléculas do corante e a adsorção iônica nos filmes. O aumento da capacidade de adsorção das heterojunções após 20 min, seguido pela sua saturação, pode ser atribuído ao aumento da área de superfície específica dos filmes a partir da adição do carbono^{84,118}.

Figura 45 – (a) Gráfico C/C_0 de remoção do corante alaranjado de metila da água em função do tempo de exposição à luz visível e aos filmes nanocompósitos de TiO_2/C . Após a síntese dos filmes de TiO_2 , tratado termicamente a $550\text{ }^\circ\text{C}$, os mesmos foram recobertos via *spray coating* com as nanofolhas de grafite expandida (EG), esfoliadas nos tempos de 2, 8 e 24 h. (b) Curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem dos filmes de TiO_2/C para remoção do corante sob luz visível.



Fonte: Do próprio autor.

A curva de fotólise do alaranjado de metila mostra que, sem a presença do catalisador, não houve remoção do corante sob luz visível. O filme de TiO_2 puro não apresentou fotoatividade nas respectivas condições, o que está de acordo com resultados presentes na literatura^{10,101}. As medições também sugerem que o corante não promoveu a fotossensibilização da superfície do filme – importante condição para o seu uso prático em aplicações fotocatalíticas.

Os resultados mostraram que, sob luz visível, a atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 melhorou consideravelmente com a adição de C. Após 300 min de irradiação, aproximadamente, 49 % do corante foram removidos da água pelo emprego do filme nanocompósito de TiO_2/C . A eficiência fotocatalítica pode ser influenciada por diversos fatores. Zhang et al.¹¹⁶ sugerem que a formação de ligações Ti-O-C favorece a transferência de elétrons fotoexcitados do carbono para o TiO_2 , ativando a superfície do catalisador para produzir os radicais superóxidos. Liu et al.⁸⁴ reforça que a adição de carbono promove o aumento da área de superfície específica e reduz a velocidade de recombinação dos pares eletrônicos, favorecendo a atividade fotocatalítica dos filmes.

Na Fig. 45b estão apresentadas as curvas cinéticas a partir das quais os valores das constantes de velocidade (k_{ap}) para os filmes híbridos de TiO_2/C foram estimados. O aumento do valor de k_{ap} de $6,35 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, correspondente ao filme revestido com EG esfoliado em 24 h, para $6,18 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, referente ao filme recoberto com EG esfoliado em 2 h indica o aumento da velocidade de remoção do corante sob luz visível com a redução do tempo de esfoliação do C.

Nota-se que a grafite que melhor ativou as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 foi aquele esfoliado em 2 h. As heterojunções contendo nanofolhas de EG obtidas nos tempos de 8 e 24 h, respectivamente, exibiram eficiência de 34 % e 10 %, aproximadamente. Tal comportamento mostra que a atividade fotocatalítica dos filmes é fortemente dependente do tempo de síntese. Quanto maior o tempo de esfoliação assistida por luz UVC, menor a concentração de grupos oxigenados presentes entre as camadas de EG, conforme resultados observados em FTIR (Fig. 29a) e XPS (Fig. 31). O desempenho dos fotocatalisadores pode indicar que a presença desses grupos funcionais contendo oxigênio, tais como hidroxilas, carboxilas, carbonilas e epoxilas, promova a formação eficiente dos compostos oxidantes, contribuindo para a melhora da atividade fotocatalítica do TiO_2 .

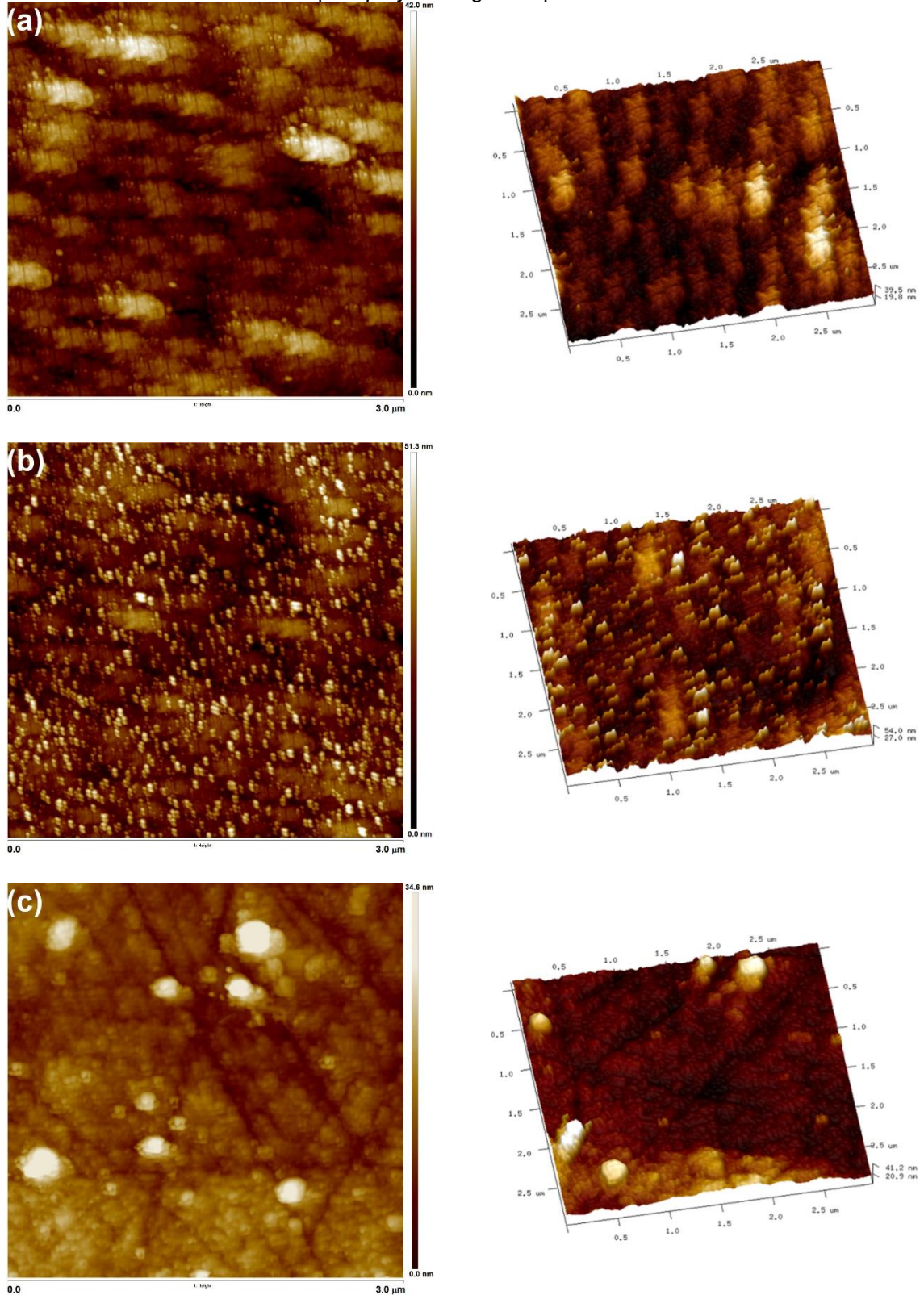
Os resultados indicam o efeito do tempo de esfoliação na presença de grupos funcionais nas camadas do EG obtidos por técnicas de síntese em fase líquida. Aumentando o tempo de exposição à luz UVC, houve aumento da relação C/O – indicando a redução dos grupos oxigenados presentes nas amostras. Tal redução sugere a ação e influência do mecanismo de redução de tais compostos proporcionado pela exposição à luz UVC, conseqüentemente modificando a morfologia da grafite¹⁴⁷.

Além disso, a técnica de *spray coating* apresentou-se como um método eficiente para a síntese dos filmes, que exibiram valores de remoção do corante sob luz visível favoráveis para o seu emprego prático no tratamento e purificação de água sob irradiação de luz solar, ou ambientes fechados utilizando lâmpadas com o comprimento de onda adequado.

6.3.1.1 Caracterização dos filmes

A Fig. 46 exhibe as imagens de AFM da morfologia superficial dos filmes híbridos de TiO_2/C obtidos pela primeira rota de síntese, conforme descrito no item 5.1.4. Comparado ao filme de TiO_2 puro (Fig. 40), quando o EG é depositado sobre o filme, observa-se a ocorrência de importantes modificações superficiais. A presença de EG disperso na superfície dos filmes é evidente.

Figura 46 – Imagens de AFM da topografia e 3D dos filmes de TiO_2/C revestidos com grafite expandida (EG) esfoliado pela técnica verde de esfoliação em fase líquida assistida por luz UVC em diferentes tempos: (a) 2 h, (b) 8 h e (c) 24 h. Os filmes de anatase- TiO_2 foram sintetizados pela técnica de sol-gel, depositados em substratos de vidro borossilicato pelo método *spray coating* à temperatura ambiente e então tratados termicamente a $550\text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, os filmes foram revestidos com nanofolhas de EG por *spray coating* à temperatura ambiente e secos a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

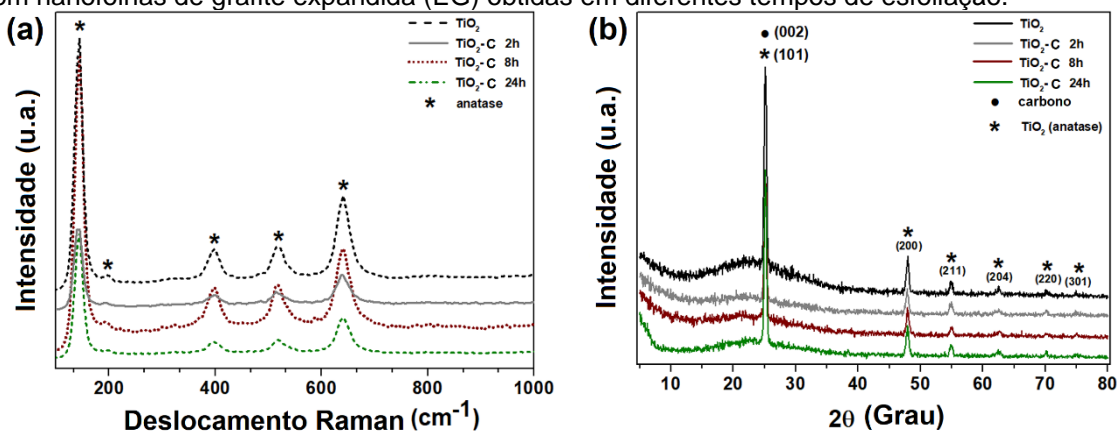


Fonte: Do próprio autor.

O filme de TiO₂/C decorado com nanofolhas de EG esfoliadas em 24 h (Fig. 46c) exibiu a formação de poros e uma morfologia rugosa – provavelmente resultante da aglomeração do carbono na superfície do filme. A variação da rugosidade RMS dos filmes, a partir dos diferentes tempos de esfoliação do EG, não foi linear devido à heterogeneidade dos compósitos. A rugosidade superficial dos filmes aumentou de, aproximadamente, 12 nm para 14 nm e 23 nm, respectivamente, para os filmes contendo EG sintetizado em 8 h (Fig. 46b) e 24 h (Fig. 46c). O filme híbrido revestido com EG esfoliado em 2 h (Fig. 46a) não apresentou alterações morfológicas significativas.

A Fig. 47a exibe os espectros Raman de filmes de TiO₂ e TiO₂/C. Os espectros Raman dos filmes nanocompósitos indicam picos em 144, 197, 397, 515 e 639 cm⁻¹, que podem ser atribuídos, respectivamente, aos sinais E_g, E_g, B_{1g}, A_{1g} ou B_{2g}, e E_g correspondentes ao modo vibracional da fase anatase-TiO₂^{84,135}. Não foram observados picos relacionados à fase rutilo ou outros polimorfos de TiO₂.

Figura 47 – (a) Espectros Raman e (b) espectros de DRX dos filmes de TiO₂ e TiO₂/C revestidos com nanofolhas de grafite expandida (EG) obtidas em diferentes tempos de esfoliação.



Fonte: Do próprio autor.

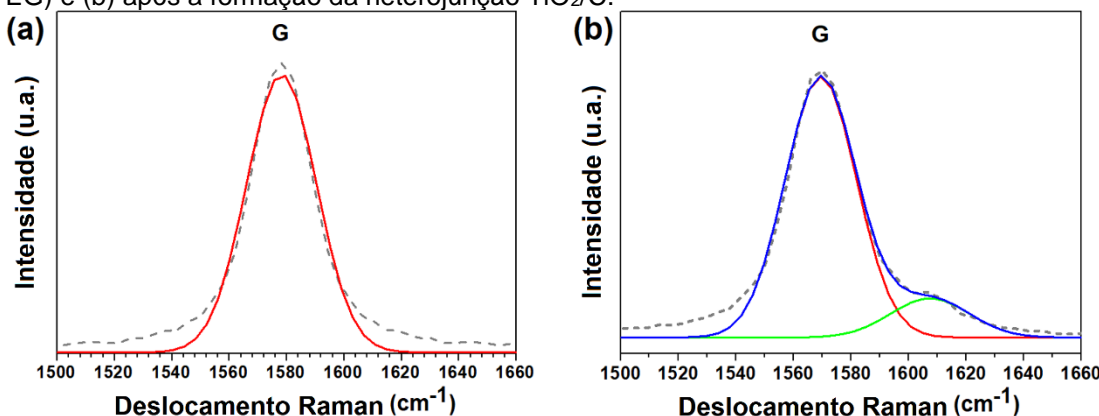
A Fig. 47b apresenta os espectros de DRX dos filmes de TiO₂ e TiO₂/C. Todos os filmes apresentaram boa cristalinidade, e os espectros sugerem a presença de picos característicos da fase cristalina anatase-TiO₂ (JCPDS 21-1272)^{48,114}, estando de acordo com os resultados de Raman. Picos de grafite entre 23°~26° correspondentes ao plano cristalográfico (002) também foram identificados nos filmes decorados com EG^{119,142}. Não foram observados picos para outras espécies de carbono, como grafeno, GO ou óxido de grafite.

Os resultados também sugerem que os perfis dos principais picos de difração dos filmes de anatase-TiO₂ e TiO₂/C são semelhantes, indicando que não houve alterações na estrutura dos filmes.

A comparação dos espectros Raman da banda G das nanofolhas de EG antes (Fig. 48a) e após a deposição na superfície dos filmes de TiO₂ (Fig. 48b) mostrou que, para o carbono esfoliado, o pico da banda G é simétrico e pode ser ajustado com uma curva gaussiana única em 1578 cm⁻¹. Contudo, após sua deposição sobre o TiO₂, podem ser observados dois picos deslocados em 1569 cm⁻¹ e 1607 cm⁻¹.

Os resultados sugerem que as duas energias de fônon da interação entre o TiO₂ e as nanofolhas de carbono promoveram mudanças na distribuição de densidade eletrônica da grafite¹⁶⁹: dopagem do tipo p observada na separação da banda G – o que pode ter induzido a formação da heterojunção TiO₂/C e, conseqüentemente, estendido a faixa de absorção de luz do fotocatalisador para a luz visível^{84,170}.

Figura 48 – Banda G do espectro Raman da grafite expandida (EG): (a) antes (apenas a presença de EG) e (b) após a formação da heterojunção TiO₂/C.



Fonte: Do próprio autor.

O TiO₂ tem um valor de energia de *band gap* (E_g) de 3,2 eV^{13,41}. A E_g do carbono esfoliado a 4,5 eV pode promover a máxima captação de luz solar e favorecer sua atuação no transporte de elétrons^{84,135} – reduzindo a taxa de recombinação de carga e, conseqüentemente, melhorando o comportamento fotocatalítico do compósito, conforme observado nos testes fotocatalíticos para remoção do corante alaranjado de metila sob luz visível (Fig. 45a).

Alta adsorção de contaminantes, ampla faixa de absorção de luz e separação espacial das cargas fotogeradas são parâmetros importantes para uma elevada atividade fotocatalítica^{13,22,48}. As nanofolhas de EG podem promover a separação de carga eficiente e restringir a recombinação de pares elétron (e^-)/buraco (h^+)^{119,120}, o que resulta em aumento da atividade fotocatalítica e ativação do TiO_2 sob luz visível.

6.4 Comportamento fotocatalítico dos filmes híbridos de TiO_2/C

6.4.1 Influência do teor de carbono na atividade fotocatalítica dos filmes

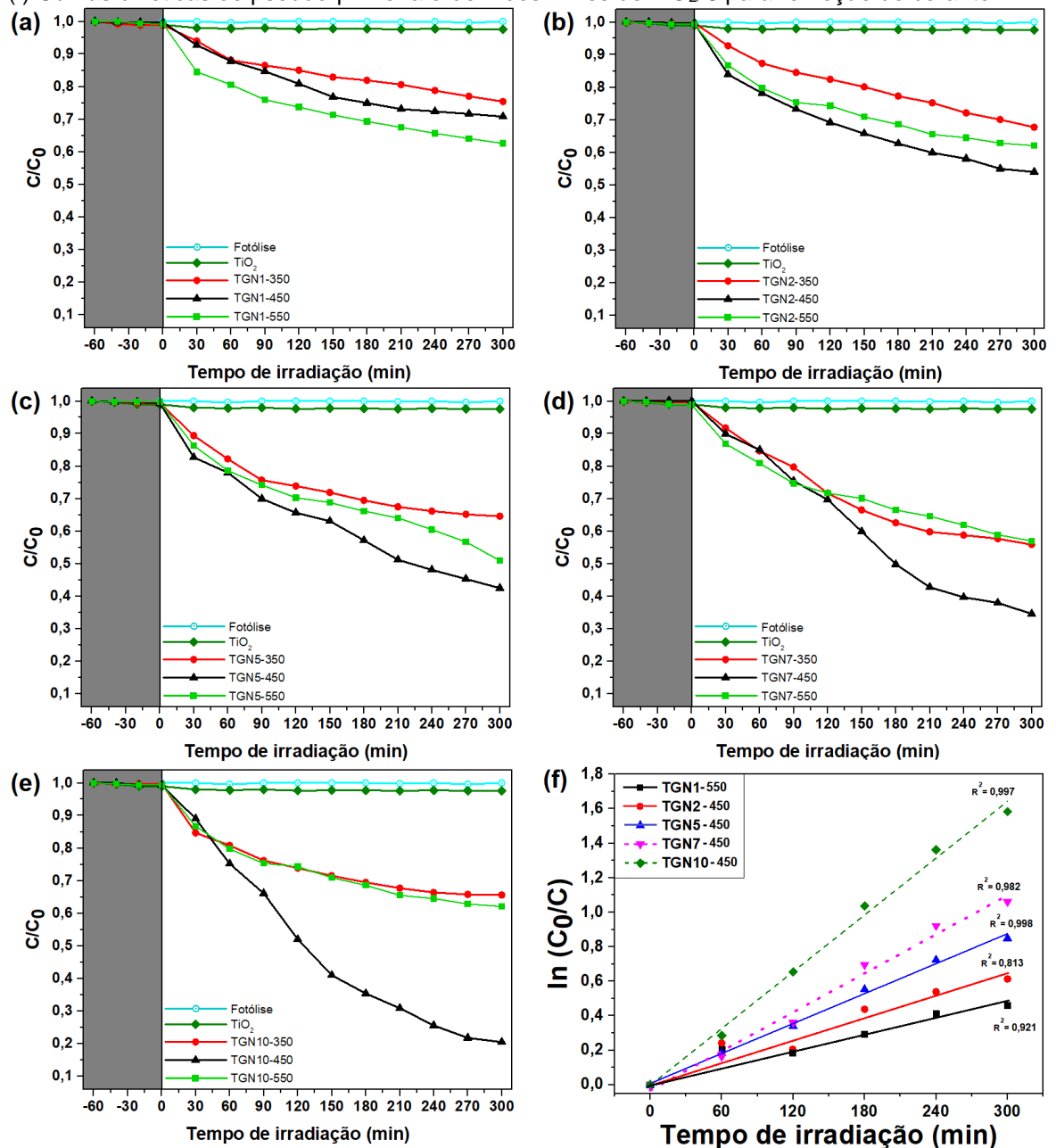
A partir dos resultados anteriormente apresentados, os filmes de TiO_2/C foram sintetizados pela segunda rota, conforme descrito no item 5.1.4, utilizando grafite esfoliada (EG) no tempo de 2 h. Esse método foi adotado para a realização do estudo do teor de C e sua influência na atividade fotocatalítica dos filmes. As concentrações utilizadas na etapa de síntese do sol-gel precursor foram 1 % (TGN1), 2,5 % (TGN2), 5 % (TGN5), 7,5 % (TGN7) e 10 % (TGN10), tratados termicamente a 350, 450 e 550 °C por 30 min.

A Fig. 49 exibe os gráficos C/C_0 do corante alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz visível e aos filmes híbridos, com tempo total de cada ensaio de 300 minutos. Todos os filmes tratados a 350 °C demonstraram baixa remoção do corante, enquanto os filmes tratados a 450 °C revelaram significativa atividade fotocatalítica sob luz visível. Após 5 horas de ensaio, o filme contendo 10 % de C apresentou o melhor desempenho fotocatalítico, com uma eficiência de, aproximadamente, 80%. Os melhores resultados de remoção do corante para os filmes compósitos contendo 1 %, 2,5 %, 5 % e 7,5 % de C foram, respectivamente, 36,8 %, 45,8 %, 57,2 % e 65,4 % nas mesmas condições. Os resultados sugerem a influência da concentração de C na eficiência dos filmes, tendência similar também observada em outros estudos^{116,171}.

Liu et al.⁸⁷ obtiveram filmes de TiO_2/C pela técnica *spray coating*, contendo frações de C entre 10 e 50 %. O comportamento fotocatalítico dos compósitos foi observado a partir da remoção do corante alaranjado de metila. Os resultados mostraram que o filme contendo 20 % de carbono exibiu a melhor atividade fotocatalítica, com uma eficiência de, aproximadamente, 53 %.

O filme de anatase-TiO₂ puro apresentou fotoatividade apenas sob radiação UVA ($\lambda = 352 \text{ nm}$), com valores, aproximadamente, 77 % e constante de velocidade aparente k_{ap} de $1,31 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ – inferior ao melhor resultado obtido com os filmes compósitos, o que sugere a eficiência do processo de adição de C à composição dos fotocatalisadores e sua ativação em comprimentos de onda maiores.

Figura 49 – Gráfico C/C_0 de remoção do corante alaranjado de metila da água em função do tempo de exposição à luz visível e aos filmes nanocompósitos de TiO₂/C obtidos por *spray coating*, contendo diferentes concentrações de grafite expandida (EG) esfoliado no tempo de 2 h: (a) 1 %, (b) 2,5 %, (c) 5 %, (d) 7,5 %, (e) 10 %, e tratados termicamente a diferentes temperaturas. (f) Curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem dos filmes de TiO₂/C para remoção do corante.



Fonte: Do próprio autor.

Os filmes híbridos contendo 1 % de C (Fig. 49a) tratados termicamente a 350, 450 e 550 °C exibiram, respectivamente, 23,7 %, 28,9 % e 36,8 % de remoção do corante alaranjado de metila sob luz visível. Os filmes contendo 2,5 % de C (Fig. 49b) tratados termicamente a 350, 450 e 550 °C apresentaram, respectivamente, 32,4 %, 45,8 % e 37,8 % de remoção do corante alaranjado de metila sob luz visível. Os filmes híbridos contendo 5 % de C (Fig. 49c) tratados termicamente a 350, 450 e 550 °C exibiram, respectivamente, 34,9 %, 57,2 % e 48,6 % de remoção do corante alaranjado de metila sob luz visível. Os filmes contendo 7,5 % de C (Fig. 49d) tratados termicamente a 350, 450 e 550 °C apresentaram, respectivamente, 44,1 %, 65,4 % e 42,9 % de remoção do corante alaranjado de metila sob luz visível.

Contudo, os melhores resultados encontrados foram observados para os filmes nanocompósitos contendo 10 % de C (Fig. 49e) tratados termicamente a 350, 450 e 550 °C, que apresentaram eficiência fotocatalítica de 34,3 %, 79,5 % e 37,7 %, respectivamente. Os resultados indicam que o aumento do teor de carbono presente no filme promoveu melhoras significativas no seu comportamento fotocatalítico sob luz visível, bem como possíveis modificações morfológicas e estruturais – uma vez que, a partir do aumento de concentração, os melhores resultados de remoção do corante passaram a ser apresentados pelos filmes tratados a 450 °C, em contraparte aos filmes de TiO₂ puros ou com até 1 % de C, cuja temperatura de tratamentodo térmico ideal era de 550 °C.

Na Fig. 49f estão apresentadas as curvas cinéticas a partir das quais os valores das constantes de velocidade (k_{ap}) para os filmes de TiO₂/C foram estimados. Observa-se que, com o aumento do teor de C adicionado houve o consequente aumento do valor de k_{ap} de $4,62 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, correspondente ao filme TGN1-550, contendo 1 % de C, para $1,58 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, referente ao filme TGN10-450, contendo 10 % de C – o que indica o aumento da velocidade de remoção do corante sob luz visível, conforme as condições ideais de síntese observadas para os filmes nanocompósitos.

Na Tab. 6 estão resumidos os principais resultados encontrados para os filmes de TiO₂/C. Os resultados sugerem a existência de uma morfologia ideal para os filmes híbridos obtidos pelo método sol-gel e depositados pela técnica de *spray coating*, na qual o catalisador apresenta propriedades de superfície, tais

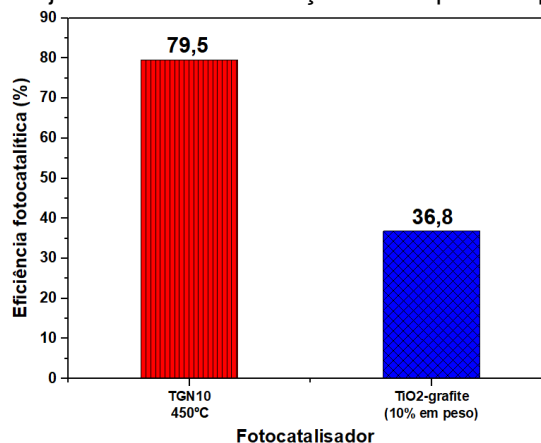
como rugosidade e molhabilidade, favoráveis para sua aplicação fotocatalítica sob luz visível.

Tabela 6 – Resumo dos principais resultados encontrados para as características morfológicas e comportamento fotocatalítico dos filmes de TiO₂ e TiO₂/C obtidos pela técnica sol-gel, com diferentes concentrações de carbono e diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Identificação	Rugosidade RMS (nm)	Tamanho médio de grão (nm)	Molhabilidade	Eficiência Fotocatalítica (%)	k _{ap} (min ⁻¹)
anatase-TiO ₂	8,4	76 ±8,4	23°	76,4 (UV)	1,31 x10 ⁻³
TGN1-350	36,8	17 ±3,9	94°	23,7	2,72 x10 ⁻⁴
TGN1-450	7,4	40 ±7,6	79°	28,9	3,46 x10 ⁻⁴
TGN1-550	6,5	48 ±5,3	52°	36,8	4,62 x10 ⁻⁴
TGN7-350	27,1	21 ±8,2	43°	44,1	5,77 x10 ⁻⁴
TGN7-450	8,6	55 ±6,8	9°	65,4	1,06 x10 ⁻³
TGN7-550	7,2	49 ±9,8	12°	42,9	5,61 x10 ⁻⁴
TGN10-350	31,9	19 ±6,3	24°	34,3	4,29 x10 ⁻⁴
TGN10-450	9,2	32 ±7,5	4°	79,5	1,58 x10 ⁻³
TGN10-550	6,8	44 ±6,9	27°	37,7	4,75 x10 ⁻⁴

A Fig. 50 compara o filme de TiO₂/C contendo 10 % de EG com o filme híbrido contendo 10 % de grafite natural não esfoliado, ambos obtidos nas mesmas condições e tratados termicamente a 450 °C. O resultado evidencia que, sem o processo de modificação superficial e esfoliação da grafite, o comportamento fotocatalítico do filme é comprometido, uma vez que sua eficiência é reduzida a quase 50 %. Esse efeito pode estar associado à presença dos grupos carboxila presentes entre as nanofolhas do EG, após o processo de esfoliação, conforme observado nos resultados de FTIR (Fig. 29) e XPS (Fig. 31), favorecendo a formação de radicais altamente oxidantes durante as reações fotocatalíticas^{62,119,120}.

Figura 50 – Gráfico percentual de comparação entre o resultado de eficiência fotocatalítica do filme TGN10-450, contendo 10 % de grafite expandida (EG), e o filme de TiO₂/10% grafite natural na remoção do corante alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz visível.

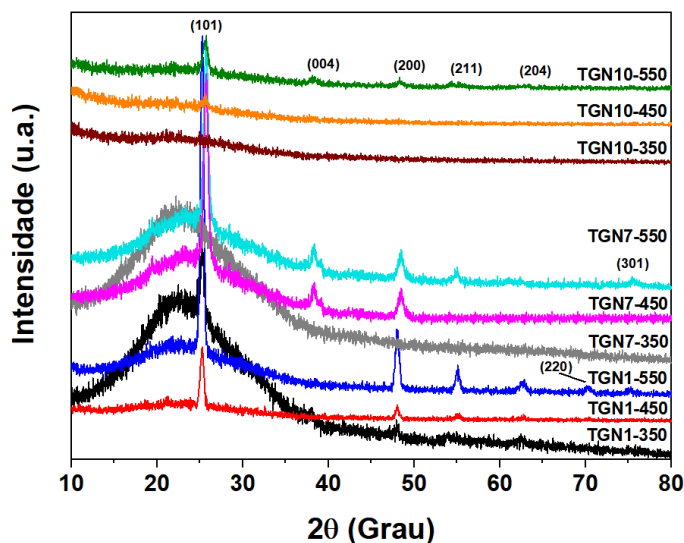


Fonte: Do próprio autor.

6.4.1.1 Caracterização estrutural dos filmes híbridos

Na Fig. 51 estão exibidos os espectros de DRX dos filmes nanocompósitos com diferentes teores de C (TGN1 para 1 % de C; TGN7 para 7,5 % de C; TGN10 para 10 % de C), tratados termicamente a diferentes temperaturas. Nota-se que os filmes obtidos a 350 °C apresentam uma tendência a amorfização. Os espectros de difração dos outros filmes revelaram a presença de picos correspondentes a ângulos 2θ em torno de 25,3°, 37,8°, 48,1°, 55,1°, 62,7°, 70,3° e 75,3°, respectivamente equivalentes aos planos cristalográficos (101), (004), (200), (211), (204), (220) e (301)^{9,101}. Tais picos são característicos da fase cristalina anatase-TiO₂ (JCPDS 21-1272)^{13,41}.

Figura 51 – Diagramas de difração de raios X dos filmes híbridos de TiO₂/C obtidos pela técnica de *spray coating*, com diferentes concentrações de carbono, tratados termicamente a diferentes temperaturas.



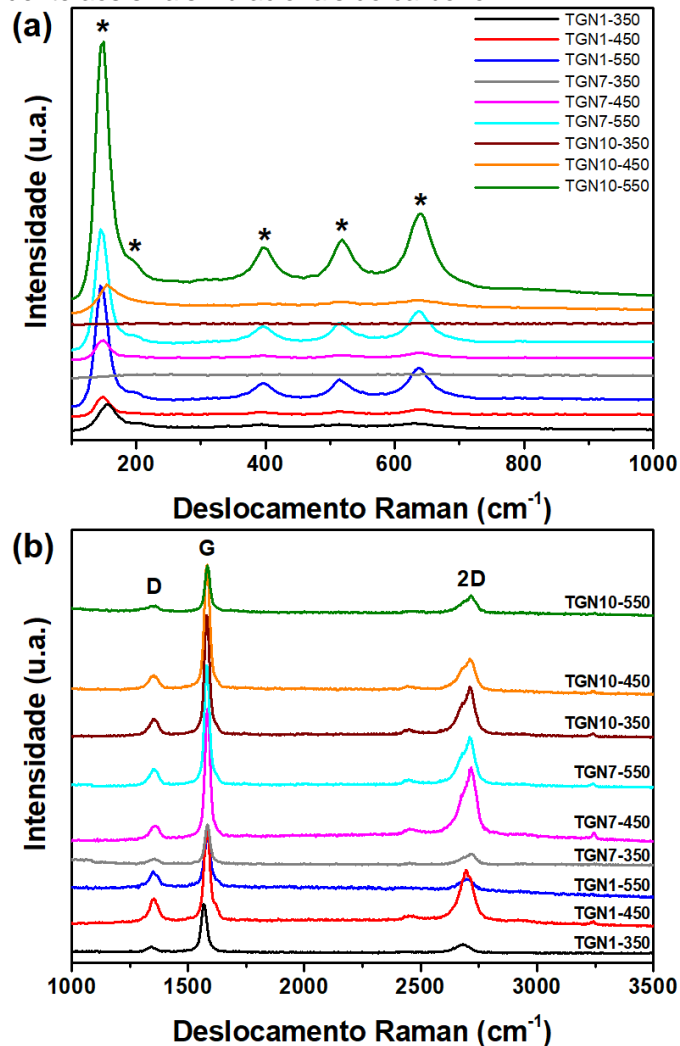
Fonte: Do próprio autor.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, houve o aumento das intensidades dos picos, possivelmente devido ao aumento da cristalinidade dos catalisadores – comportamento similar ao observado na literatura^{48,62}. Shen et al.¹⁶¹ destacam que tal elevado grau de cristalinidade da anatase favorece a adsorção de contaminantes, promove uma melhora na absorção de fótons e, conseqüentemente, na geração dos pares eletrônicos com uma menor velocidade de recombinação. Não foram observados picos correspondentes às fases broquita ou rutilo em nenhuma das presentes amostras.

A presença dos picos de difração de maior intensidade para a fase anatase-TiO₂ ($2\theta = 25,3^\circ$) estão próximos à referência do pico de grafite do plano (002) ($2\theta = 26,5^\circ$, JCPDS 75-2078)^{60,141}. Não foram observados picos de difração para outras formas alotrópicas de carbono. Os resultados sugerem que a presença de C não altera as orientações preferenciais cristalinas e a estrutura do filme. Tendências semelhantes foram relatadas por outros autores^{33,84,114}.

Na Fig. 52 estão mostrados os espectros Raman dos filmes de TiO₂/C após tratamento térmico nas temperaturas de 350, 450 e 550 °C, com diferentes concentrações de C. A espectroscopia Raman pode ser usada para demonstrar os efeitos do teor de C e da temperatura de síntese na estrutura cristalina do material.

Figura 52 – Espectros Raman dos filmes de TiO₂/C com diferentes concentrações de carbono, tratados termicamente a diferentes temperaturas: (a) região correspondente aos sinais vibracionais do TiO₂: os picos identificados com asterisco (*) correspondem a fase anatase; (b) região correspondente aos sinais vibracionais do carbono.



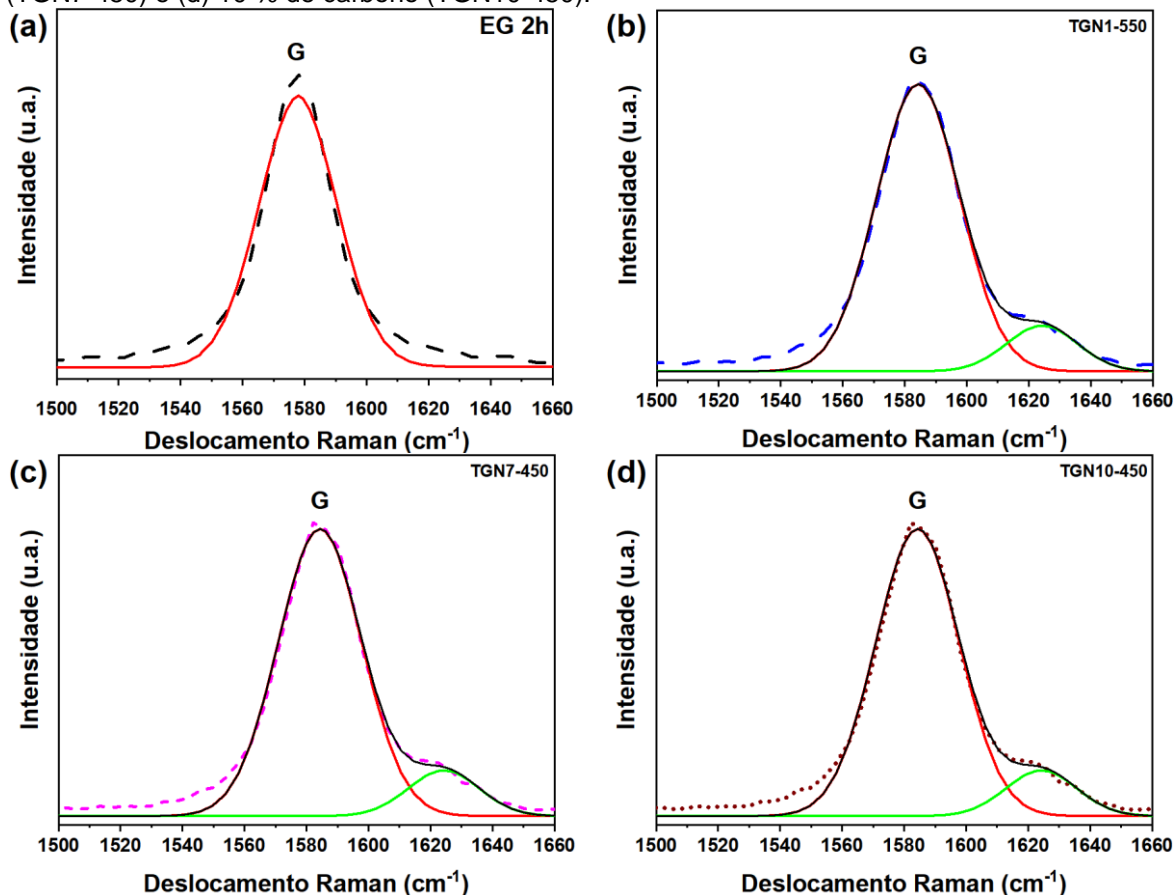
Fonte: Do próprio autor.

Na região correspondente aos sinais vibracionais do TiO₂ (Fig. 52a), observa-se que os filmes obtidos a 350 °C não possuem picos bem definidos, comportamento característico de materiais amorfos, conforme também observado nos resultados de DRX. Esse comportamento vai ao encontro dos resultados obtidos nos ensaios fotocatalíticos (Tab. 6). Os espectros Raman dos filmes recozidos entre 450 e 550 °C indicam picos em 144, 197, 397, 515 e 639 cm⁻¹, os quais podem ser atribuídos, respectivamente, aos modos vibracionais E_g, E_g, B_{1g}, A_{1g} ou B_{2g}, e E_g da fase cristalina anatase^{162,163}. Não foram observados picos relacionados à fase rutilo ou a outros polimorfos de TiO₂ nas respectivas amostras. Tal resultado é consistente com os espectros de DRX (Fig. 47).

Na região correspondente aos sinais vibracionais do C (Fig. 52b), foram encontrados picos correspondentes às bandas D, G e 2D características de materiais carbonosos esfoliados, respectivamente localizadas aproximadamente em 1353, 1578 e 2700 cm⁻¹, que podem corresponder, respectivamente, aos fônons de ponto κ de simetria A_{1g}, ao espalhamento de primeira ordem do modo vibracional E_{2g}, e aos fônons da zona de *Brillouin*^{36,143,144}. Observa-se que os picos G e 2D apresentam um leve deslocamento, bem como assimetria entre eles, conforme o aumento do teor de C e da temperatura de tratamento térmico – comportamento que pode estar associado à formação da heterojunção semicondutor-C³⁷.

A comparação dos espectros Raman da banda G das nanofolhas de EG antes (Fig. 53a) e após a adição no sol para síntese dos filmes de TiO₂/C nas diferentes concentrações (Fig. 53b-d) mostrou que, para o carbono esfoliado, o pico da banda G é simétrico e pode ser ajustado com uma curva gaussiana única em 1578 cm⁻¹. Contudo, após sua adição ao TiO₂, podem ser observados dois picos: um primeiro deslocado em 1585 cm⁻¹, além de um segundo pico de menor intensidade, encontrado em 1624 cm⁻¹, aproximadamente (Tab. 7). Os resultados sugerem a interação entre o TiO₂ e o EG, o que pode ter promovido importantes mudanças na estrutura eletrônica do composto e, conseqüentemente, induzido a formação da heterojunção TiO₂/C e sua ativação sob luz visível^{84,170}.

Figura 53 – (a) Banda G do espectro Raman da grafite expandida (EG); banda G do espectro Raman dos filmes de TiO_2/C contendo: (b) 1 % de carbono (TGN1-550), (c) 7,5 % de carbono (TGN7-450) e (d) 10 % de carbono (TGN10-450).

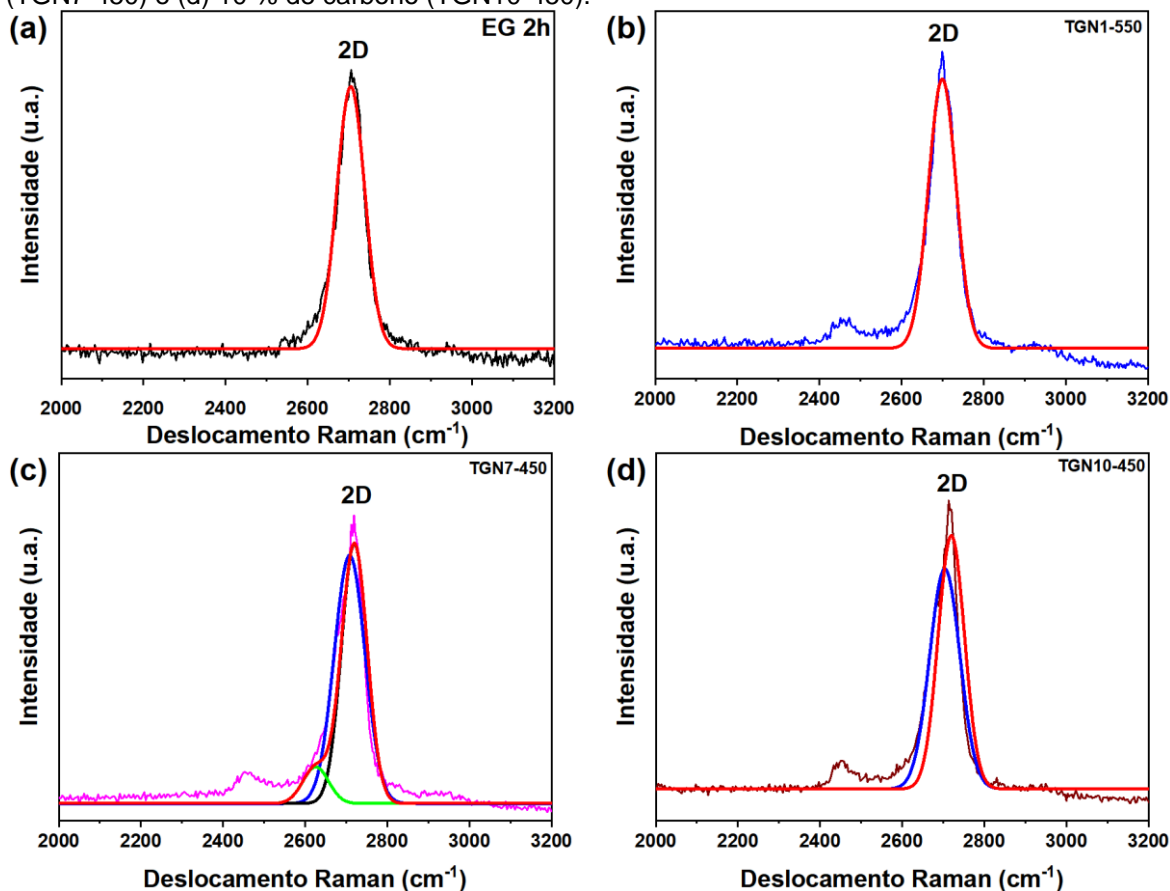


Fonte: Do próprio autor.

A banda 2D exibe um comportamento similar (Fig. 54), no qual é possível observar a assimetria e deslocamento dos picos após a formação da heterojunção TiO_2/C . O filme contendo 1 % de carbono (Fig. 54b) não apresentou alterações significativas. Para as amostras TGN7-450 (Fig. 54c) e TGN10-450 (Fig. 54d) foi identificado um deslocamento de, aproximadamente, 20 cm^{-1} em relação ao pico de referência da grafite expandida (Fig. 54a). Além disso, a deconvolução dos picos demonstrou a presença de um segundo sinal em torno de 2703 cm^{-1} em ambos os filmes, e um terceiro sinal em 2639 cm^{-1} para a amostra TGN7-450. O pico próximo a 2400 cm^{-1} corresponde à radiação das lâmpadas.

Chen et al.³⁷ atestam que o perfil da banda 2D é extremamente sensível a processos de dopagem ou reação com outros íons, tais como cátions Ti^{4+} . A Tab. 7 resume as principais características estruturais da grafite expandida (EG 2h) e dos filmes híbridos de TiO_2/C . Foram destacadas as amostras que exibiram os melhores resultados fotocatalíticos anteriormente apresentados.

Figura 54 – (a) Banda 2D do espectro Raman da grafite expandida (EG); banda 2D do espectro Raman dos filmes de TiO₂/C contendo: (b) 1 % de carbono (TGN1-550), (c) 7,5 % de carbono (TGN7-450) e (d) 10 % de carbono (TGN10-450).



Fonte: Do próprio autor.

Tabela 7 – Características estruturais observadas nos resultados de espectroscopia Raman para a grafite expandida e para os filmes de TiO₂/C obtidos pela técnica sol-gel, com diferentes teores de carbono e diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Identificação	banda D (cm ⁻¹)	banda G (cm ⁻¹)	banda 2D (cm ⁻¹)	I _{2D} /I _G
Grafite expandida (EG)	1353	1578	2705	0,94
TGN1-550	1353	1584	2700	1,26
TGN7-450	1353	1585	2719	1,37
TGN10-450	1353	1585	2719	1,32

Jiang et al.¹⁴⁴ acrescentam que tais alterações estruturais, bem como o aumento da razão I_{2D}/I_G também observada conforme o aumento do teor de C adicionado, podem indicar uma redução dos domínios sp² após a formação da heterojunção semiconductor-C devido, principalmente, à remoção dos grupos contendo oxigênio durante o tratamento térmico e consequente formação das ligações Ti-C / Ti-O-C. Guidetti et al.²⁶ e Liu et al.⁸⁴ encontraram resultados semelhantes.

O comportamento observado nos resultados de espectroscopia Raman pode indicar o sucesso na formação da heterojunção TiO₂/C durante a síntese dos fotocatalisadores pelo método proposto. Diversos estudos sugerem que alterações na rede de C, em virtude da sua interação com as moléculas de TiO₂, possivelmente formando ligações Ti-C e Ti-O-C, pode causar maior deslocamento do pico da banda 2D em comparação com o da banda G^{37,119,170} – tendência similar à encontrada no presente estudo.

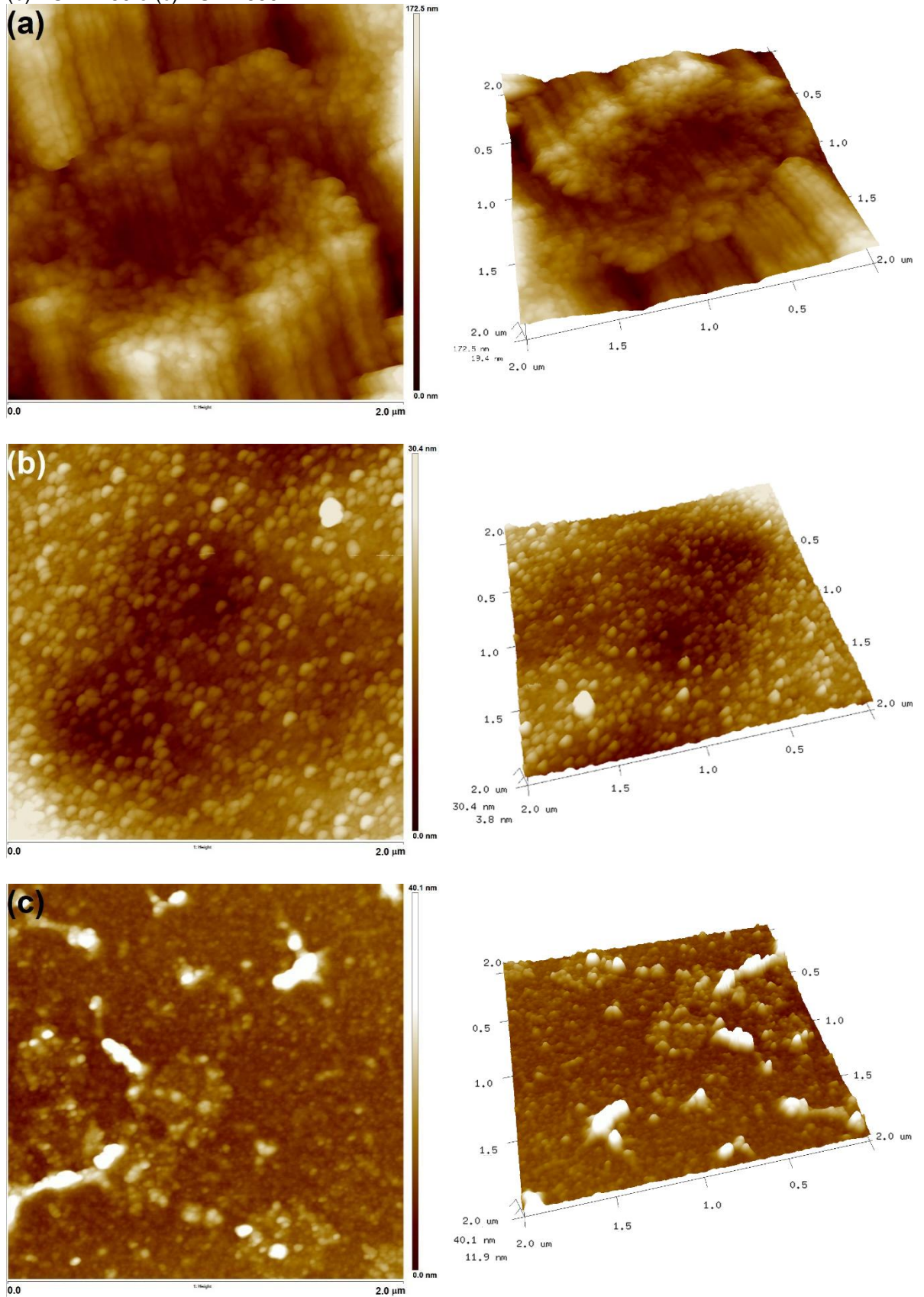
6.4.1.2 Caracterização morfológica dos filmes híbridos

A morfologia, o tamanho de grão e a rugosidade têm influência sobre a eficiência fotocatalítica dos filmes de TiO₂^{101,171}. A seguir são apresentadas as imagens de AFM das superfícies dos filmes nanocompósitos heteroestruturados de TiO₂/C, depositados sobre vidro borossilicato e tratados termicamente a 350, 450 e 550 °C.

Conforme observado anteriormente, o filme de TiO₂ puro (Fig. 40), obtido a 550 °C, exibiu uma superfície de aspecto uniforme, sem a presença de poros visíveis, trincas ou falhas de revestimento por delaminação do filme – o que evidencia a eficiência da técnica de deposição. Os filmes híbridos (Fig. 55-57) também se mostraram homogêneos e aderentes; no entanto, nota-se que a adição de C promoveu evidentes modificações morfológicas na superfície. Os filmes recozidos a 350 °C, contendo 1 % (Fig. 55a), 7,5 % (Fig. 56a) e 10 % de carbono (Fig. 57a) apresentaram uma morfologia típica de filmes amorfos¹⁶⁶, o que está de acordo com os resultados encontrados nos espectros de DRX, espectroscopia Raman e nos ensaios fotocatalíticos, nos quais os filmes exibiram os valores mais baixos de eficiência.

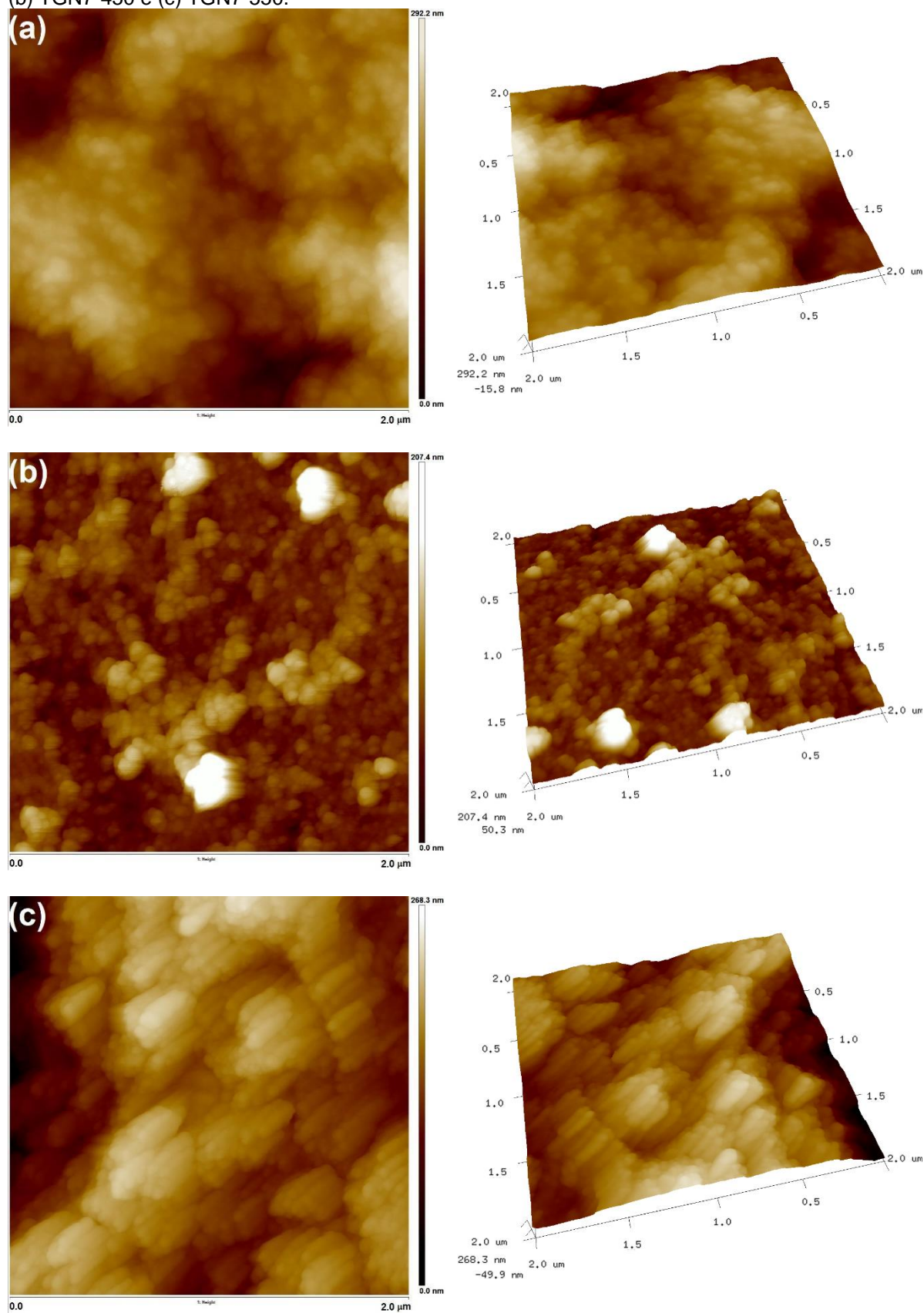
Os valores de rugosidade quadrática média (RMS) dos filmes variaram entre 6-10 nm, rugosidade considerada favorável para aplicações fotocatalíticas, uma vez que facilita o contato das substâncias adsorvidas com o filme^{15,99,131}. No entanto, os filmes obtidos a 350 °C apresentaram maiores valores de rugosidade, conforme exibido na Tab. 6. A diferença de rugosidade a partir das diferentes temperaturas de tratamento térmico mostra que a adição de carbono influenciou o grau de cristalinidade dos filmes – comportamento também observado nos resultados de DRX e Raman.

Figura 55 – Imagens de AFM da topografia e 3D dos filmes de $\text{TiO}_2/1\%$ de C, sintetizados pela técnica de sol-gel, depositados em substratos de vidro borossilicato pelo método *spray coating* à temperatura ambiente e então tratados termicamente a diferentes temperaturas: (a) TGN1-350, (b) TGN1-450 e (c) TGN1-550.



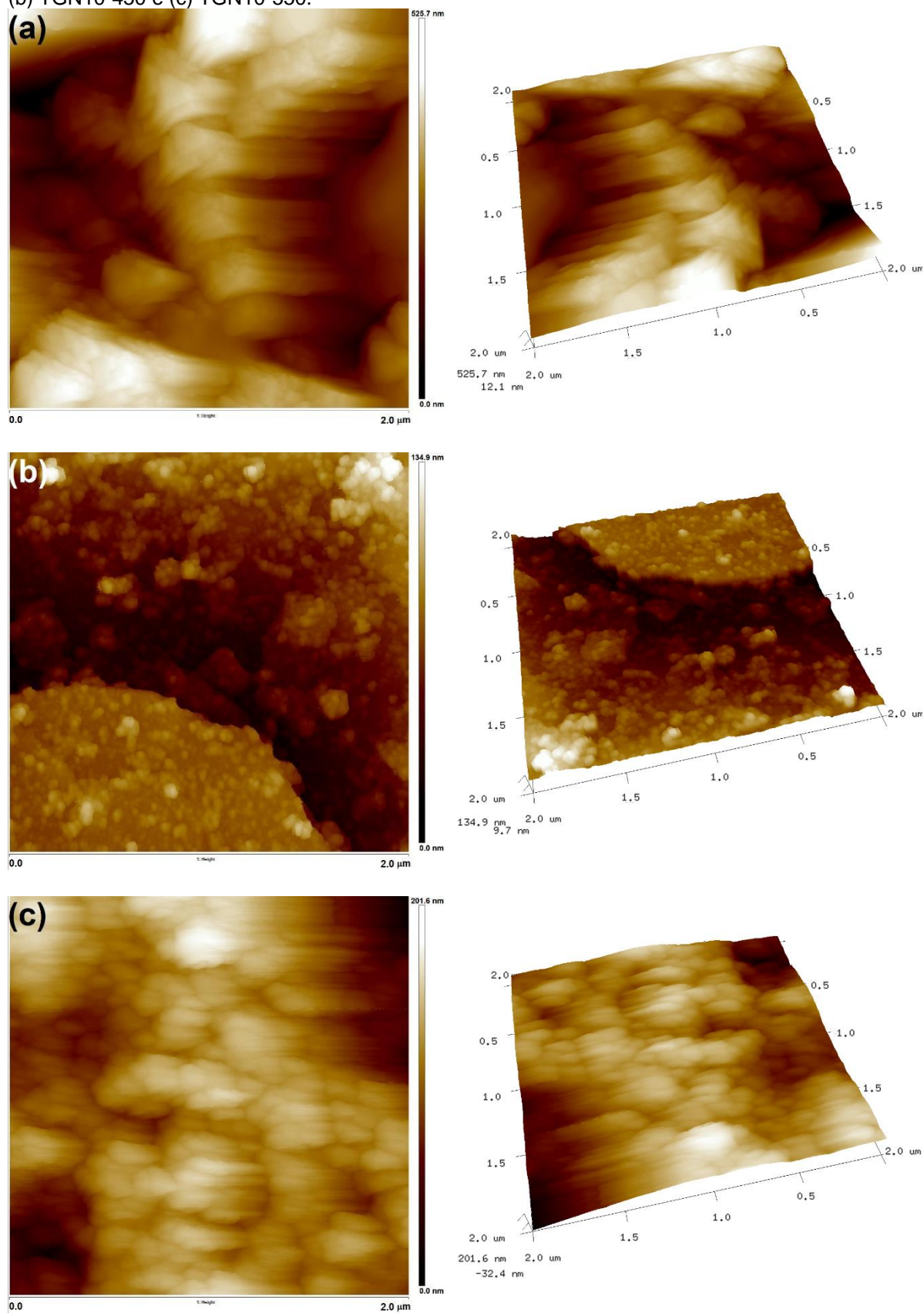
Fonte: Do próprio autor.

Figura 56 – Imagens de AFM da topografia e 3D dos filmes de $\text{TiO}_2/7,5\%$ de C, sintetizados pela técnica de sol-gel, depositados em substratos de vidro borossilicato pelo método *spray coating* à temperatura ambiente e então tratados termicamente a diferentes temperaturas: (a) TGN7-350, (b) TGN7-450 e (c) TGN7-550.



Fonte: Do próprio autor.

Figura 57 – Imagens de AFM da topografia e 3D dos filmes de $\text{TiO}_2/10\%$ de C, sintetizados pela técnica de sol-gel, depositados em substratos de vidro borossilicato pelo método *spray coating* à temperatura ambiente e então tratados termicamente a diferentes temperaturas: (a) TGN10-350, (b) TGN10-450 e (c) TGN10-550.



Fonte: Do próprio autor.

Os valores de tamanho médio de grão (Tab. 6) foram determinados pelo diâmetro de Feret das partículas – isto é, o máximo comprimento de uma partícula medida em uma direção fixa (distância entre tangentes)¹⁰. Observa-se que a variação nos valores de tamanho médio de grão não foi linear devido à heterogeneidade de superfície dos compósitos, principalmente promovida pelos diferentes teores de C e grau de cristalinidade dos filmes – o que promoveu alterações morfológicas significativas.

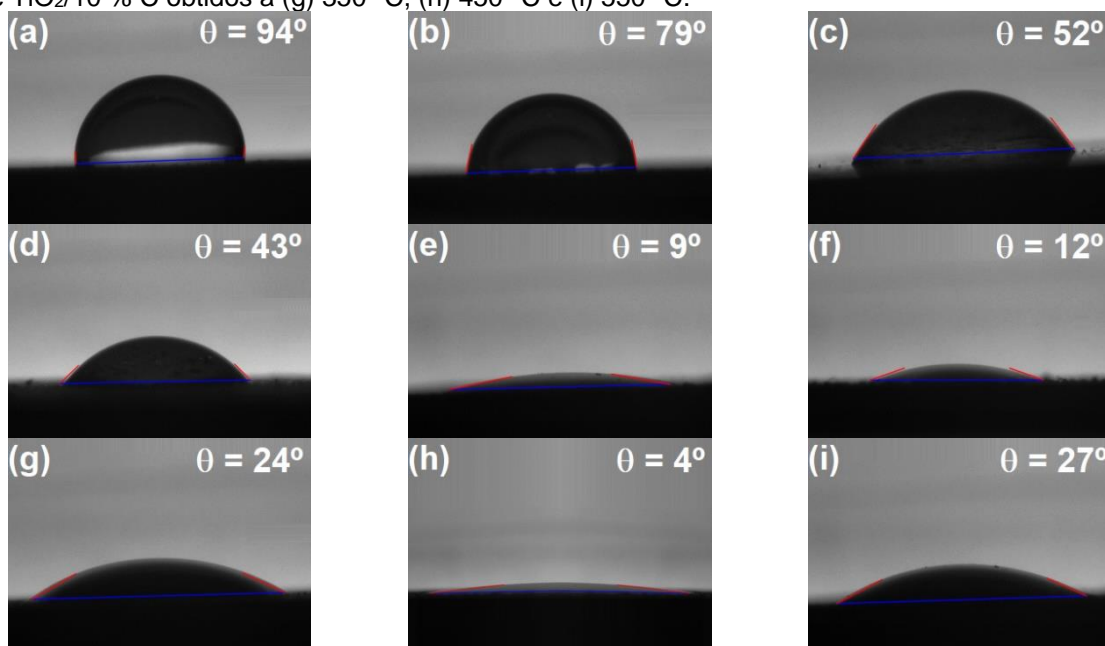
A adição de uma pequena quantidade de EG a um filme de TiO₂, via sol-gel, altera a morfologia da superfície, bem como os parâmetros de rugosidade. Com a adição de EG, nota-se que os filmes se tornaram mais rugosos. Os parâmetros de rugosidade (R_q) são maiores em comparação aos valores encontrados nos filmes de anatase-TiO₂ sem adição de carbono, o que está de acordo com os resultados relatados por Tismanar et al.¹⁷² e Tayel et al.¹⁷³. Além disso, os contornos de grão tornam-se menos nítidos e a matriz mostra uma aparência mais suave, semelhante a outros estudos¹³⁵. Esses resultados podem ser explicados assumindo que o EG interage com as nanopartículas de TiO₂ de maneira estável e leva à formação de agregados mais compactos e mais altos.

Karthik et al.¹⁷⁴ também relataram a formação de filmes híbridos com superfícies de rugosidade semelhante. Os autores propõem que a não linearidade da variação dos valores de rugosidade com a variação do teor de C – tendência também observada no presente trabalho – pode ocorrer em virtude da heterogeneidade morfológica entre o carbono e o TiO₂. Os autores assumem ainda que as protuberâncias são uma parcela das nanofolhas aglomeradas na superfície.

Kumar et al.¹⁷⁵ sugerem que, no processo de síntese do compósito, as nanofolhas de C são completamente revestidas com partículas de TiO₂. Tal interação pode ocorrer por meio de adsorção, ligação eletrostática ou por meio de interações de transferência de carga.

A Fig. 58 exibe os perfis de gota obtidos nos ensaios de molhabilidade dos filmes híbridos. A partir das medidas de ângulo de contato é possível observar que todos os filmes tratados termicamente a 450 e 550 °C são hidrofílicos. A baixa hidrofilicidade encontrada nos filmes obtidos a 350 °C pode ser atribuída à amorfização dos compósitos – evidenciado pelos resultados anteriormente apresentados.

Figura 58 – Perfil da gota de água deionizada (5 μL) sobre a superfície dos filmes de TiO_2/C obtidos pelo método sol-gel, depositados via *spray coating* em substratos de vidro borossilicato e tratados termicamente a diferentes temperaturas: filmes de $\text{TiO}_2/1\% \text{C}$ obtidos a (a) 350 $^\circ\text{C}$, (b) 450 $^\circ\text{C}$ e (c) 550 $^\circ\text{C}$; filmes de $\text{TiO}_2/7,5\% \text{C}$ obtidos a (d) 350 $^\circ\text{C}$, (e) 450 $^\circ\text{C}$ e (f) 550 $^\circ\text{C}$; filmes de $\text{TiO}_2/10\% \text{C}$ obtidos a (g) 350 $^\circ\text{C}$, (h) 450 $^\circ\text{C}$ e (i) 550 $^\circ\text{C}$.



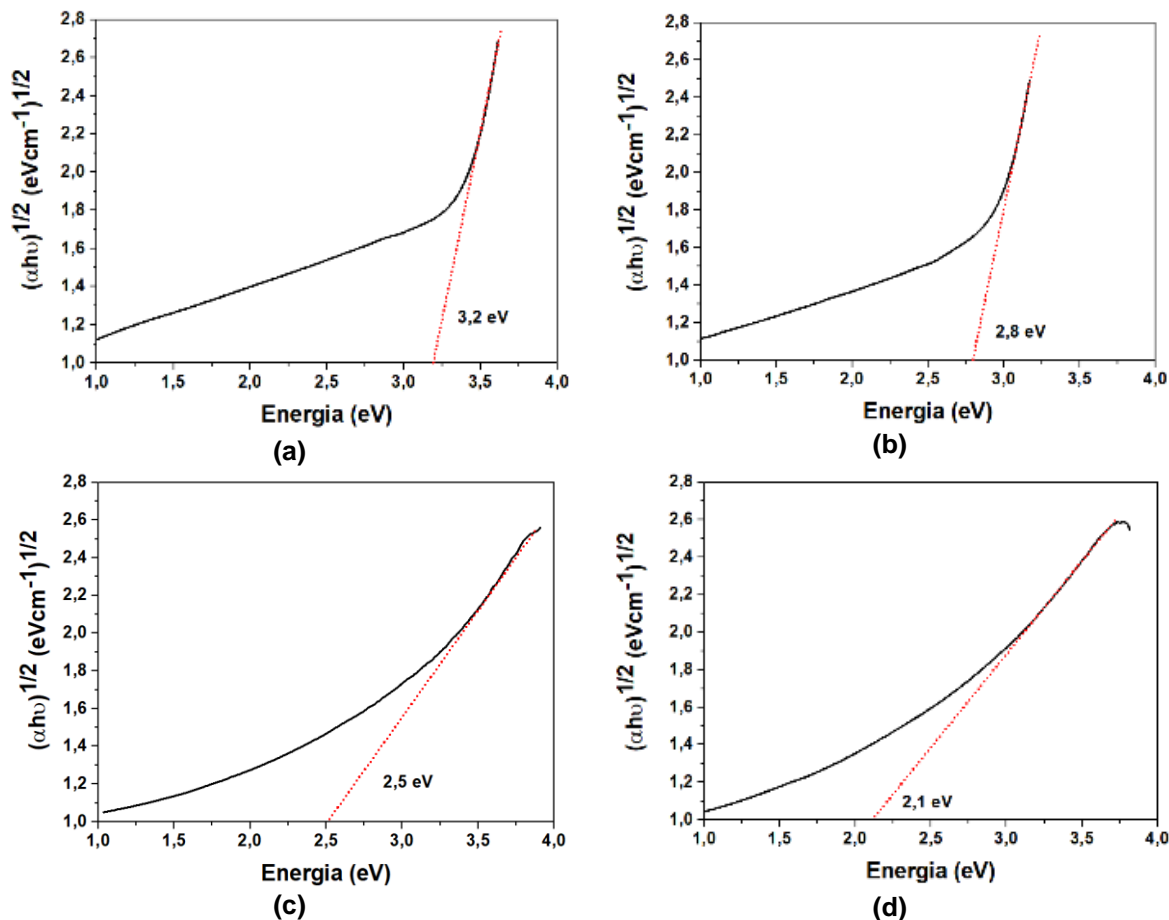
Fonte: Do próprio autor.

Wu et al.¹³⁰ sugeriram que as superfícies de filmes amorfos podem estar contaminadas por solventes orgânicos residuais, o que influencia sua afinidade com as moléculas de água. Com o aumento da concentração de C houve o aumento da molhabilidade dos filmes, e o ângulo de contato entre a gota e a superfície passou de 94° para 4°. O efeito observado é favorável para a aplicação fotocatalítica dos filmes, uma vez que os grupos HO^- adsorvidos e dessorvidos na superfície do catalisador favorecem a formação dos compostos oxidantes^{93,101} – tendência similar à de outros estudos^{87,100}.

6.4.1.3 Propriedades ópticas dos filmes híbridos

A Fig. 59 descreve a variação entre $(\alpha h\nu)^2$ e a energia de fóton, em eV, utilizada para estimar as energias de *band gap* (E_g) do filme de anatase- TiO_2 e dos filmes nanocompósitos heteroestruturados de TiO_2/C pelo presente método proposto. O valor de 3,2 eV encontrado para o filme de TiO_2 puro (Fig. 59a) é relatado na literatura para a fase anatase^{26,27,176}.

Figura 59 – Medidas de energia de *band gap* dos filmes de TiO₂ e TiO₂/C estimados a partir do método de Tauc: (a) filme de anatase-TiO₂ puro; (b) filme de TiO₂/1% C (TGN1-550); (c) filme de TiO₂/7,5% C (TGN7-450) e (d) filme de TiO₂/10% C (TGN10-450).



Fonte: Do próprio autor.

Na presença de carbono, foi observado que os valores de E_g reduziram proporcionalmente ao aumento da concentração de C nos filmes. A diferença de energia variou ligeiramente de, aproximadamente, 2,8 eV para TiO₂/1% C (Fig. 59b), 2,5 eV para o filme híbrido de TiO₂/7,5% C (Fig. 59c) e 2,1 eV para o filme TiO₂/10% C (Fig. 59d). Os resultados sugerem que a adição de carbono efetivamente promoveu a formação da heterojunção semiconductor-C, conforme observado nos resultados de espectroscopia Raman, propiciando alterações estruturais que favoreceram a redução da energia de *band gap* e consequente absorção de fótons de menor energia para ativar o fotocatalisador sob luz visível.

Jia et al.⁶⁰ e Timouni et al.^{177,178} sugerem que grupos hidroxila (C-OH), carboxila (C-OH) e epóxi (C-O-C) ligados covalentemente às superfícies das folhas de grafite expandida (EG) reagem com os grupos funcionais OH⁻ presentes no TiO₂. Alguns elétrons π desemparelhados, ligados aos elétrons livres na

superfície do TiO_2 , formam ligações Ti-O-C e Ti-C. Esse efeito promove o deslocamento da borda BV e conseqüente redução da E_g .

Štengl et al.¹⁷⁶ acrescentam que a grafite esfoliada tem dupla função no compósito: além de manter os íons Ti^{3+} na matriz do TiO_2 , promove a formação da heterojunção semiconductor-carbono. O carbono atua como um sensibilizador, enquanto o TiO_2 é o substrato do sistema. Sob irradiação de luz visível, os elétrons (e^-) fotoinduzidos na superfície do TiO_2 são transferidos para as nanofolhas de carbono. Analogamente, os buracos (h^+) presentes na superfície da grafite migram para o TiO_2 . Nesse sentido, os pares eletrônicos gerados são efetivamente separados espacialmente, o que pode reduzir a probabilidade de recombinação dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+) e, conseqüentemente, melhorar a atividade fotocatalítica do compósito.

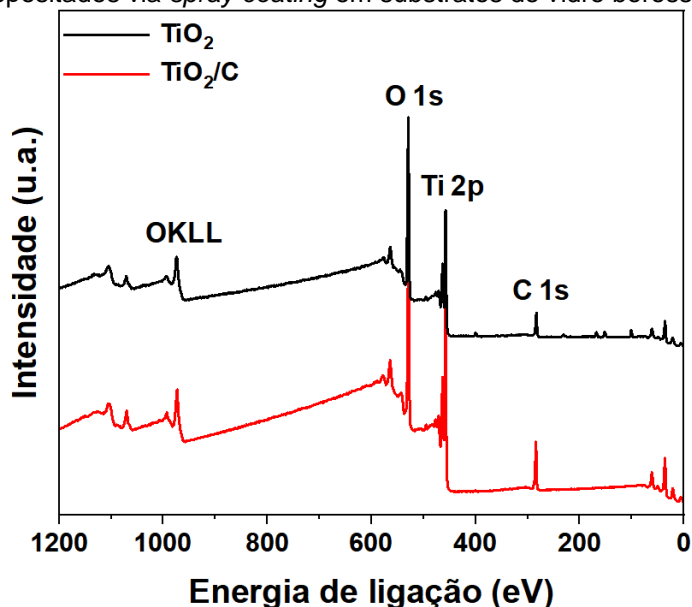
6.4.1.4 Caracterização química dos filmes

Para os filmes de TiO_2 e de TiO_2/C , os espectros de XPS podem ser utilizados para determinação da composição elementar superficial dos filmes, o estado químico das espécies Ti, O e C, bem como as características de ligação entre o TiO_2 e as nanofolhas de grafite expandida, a partir da formação de ligações Ti-C e T-O-C.

A Fig. 60 compara os espectros *survey* de XPS do filme de anatase- TiO_2 e o filme híbrido de TiO_2/C (amostra TGN10-450, contendo 10 % de C). A composição química dos filmes é apresentada na Tab. 8. Os espectros foram calibrados em função do pico C 1s presente em 284,6 eV, atribuído ao carbono residual do precursor organometálico, bem como à contaminação (C-C ou C-H) dada pela exposição da superfície dos filmes antes do experimento^{10,101}. Observa-se a elevada concentração dos elementos Ti e O, característico dos filmes de TiO_2 ^{93,100}. O espectro *survey* do filme híbrido de TiO_2/C revelou a presença de C em maior concentração – aproximadamente 20 at.% – o que denota o sucesso da inserção de carbono no filme de TiO_2 .

Tayel et al.¹⁷³ sugerem que o aumento do teor de C pode estar associado às ligações C-C e C-O, promovendo a presença de um pico adicional no espectro C 1s, em 281,2 eV, o deslocamento dos principais picos Ti 2p e O 1s, e conseqüente formação da heterojunção semiconductor-C.

Figura 60 – Espectros *survey* de XPS dos filmes de TiO₂ e de TiO₂/C (TGN10-450) obtidos pelo método sol-gel e depositados via *spray coating* em substratos de vidro borossilicato.



Fonte: Do próprio autor.

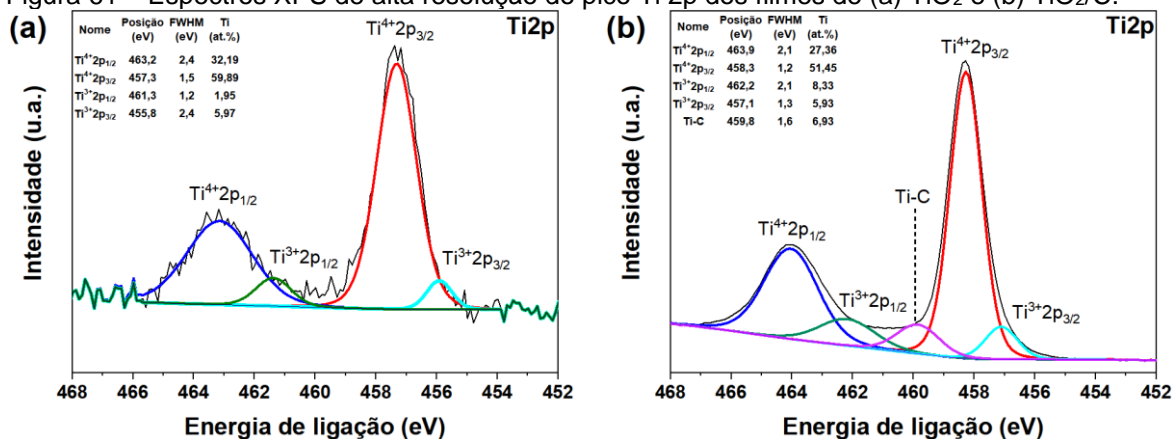
Tabela 8 – Análise elemental superficial das concentrações atômicas relativas (at.%), estimadas a partir da técnica XPS, dos filmes de TiO₂ e TiO₂/C (TGN10-450) obtidos pelo processo sol-gel.

	Ti (at.%)	O (at.%)	C (at.%)	O/Ti
TiO ₂	38,83	50,99	10,18	1,31
TiO ₂ /C	24,97	55,54	19,49	2,22

O percentual atômico de Ti, O e C presente na superfície dos filmes variou, respectivamente, de 38,83, 50,99 e 10,18 at.% – correspondentes ao filme de TiO₂ puro – para 24,97, 55,54 e 19,49 at.% com a formação da heterojunção TiO₂/C. Wu et al.¹³⁰ sugerem que para a formação estequiométrica de TiO₂ preparado via sol-gel, a razão O/Ti deve estar em torno de 2,5 – valor próximo ao encontrado no presente estudo (Tab. 8).

Para uma melhor compreensão e comparação entre os filmes, foi realizada a deconvolução dos espectros de alta resolução dos picos Ti 2p (458,5 eV), O 1s (530,6 eV) e C 1s (284,6 eV) com as respectivas energias de ligação para os compostos encontrados. A Fig. 61 apresenta os espectros de alta resolução do titânio Ti 2p dos filmes de TiO₂ e TiO₂/C. Observa-se que há um leve deslocamento energético dos picos analisados para o filme híbrido em relação ao filme de TiO₂ puro, que pode estar associado ao processo de inserção de C e formação da heterojunção^{59,173}.

Figura 61 – Espectros XPS de alta resolução do pico Ti 2p dos filmes de (a) TiO₂ e (b) TiO₂/C.



Fonte: Do próprio autor.

O espectro de alta resolução da região Ti 2p para o filme de TiO₂ puro (Fig. 61a) revela a presença de dois principais picos localizados em 463,2 eV e 457,3 eV, respectivamente atribuídos aos níveis energéticos 2p_{1/2} e 2p_{3/2} do estado químico Ti⁴⁺ da fase anatase-TiO₂^{27,34,173}. A deconvolução também indicou duas energias de ligação em 461,3 eV (Ti³⁺2p_{1/2}) e 455,8 eV (Ti³⁺2p_{3/2}) relacionados à presença de um pequeno teor de titânio no estado químico Ti³⁺ (Ti³⁺/Ti⁴⁺ = 0,08)¹⁰¹. O processo de redução do titânio pode ser atribuído à presença de carbono residual, o que faz com que o Ti⁴⁺ seja reduzido a Ti³⁺ durante a etapa de tratamento térmico¹³⁰.

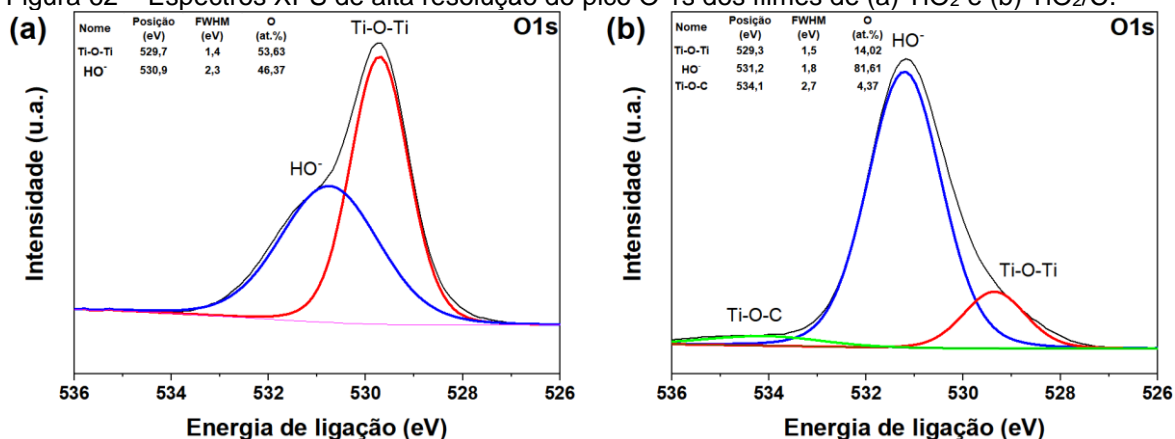
Para o filme híbrido de TiO₂/C (Fig. 61b), foram identificados picos em 463,9 eV (2p_{1/2}), 458,3 eV (2p_{3/2}) – correspondentes ao Ti⁴⁺ – 462,2 eV (2p_{1/2}) e 457,1 eV (2p_{3/2}) – correspondentes ao Ti³⁺. A distância do duplete (2p_{1/2} – 2p_{3/2}) é de, aproximadamente, 5,6 eV, o que sugere a presença do elemento titânio na fase anatase-TiO₂^{10,130}. O resultado obtido vai ao encontro dos resultados encontrados a partir das técnicas de DRX e Raman. O leve deslocamento positivo da energia de ligação do nível Ti 2p para o filme híbrido de TiO₂/C (0,7 - 1,3 eV) em comparação ao filme de TiO₂ puro também foi reportado em estudos anteriores^{59,173,179}. Tal comportamento pode ser atribuído aos defeitos formados na estrutura do TiO₂ pela substituição do oxigênio pelo carbono⁶⁰.

Um pico energético de menor intensidade centrado em 459,8 eV é observado apenas para o filme híbrido e pode ser atribuído à formação da ligação Ti-C^{180,181}. A formação da ligação Ti-C, bem como ligações Ti-O-C, também foram confirmadas a partir da deconvolução dos picos O 1s e C 1s.

Como destacado na Fig. 62a, os espectros XPS de alta resolução da região O 1s para o filme de TiO₂ são amplos e assimétricos, o que sugere a presença de pelo menos dois estados químicos: 529,7 eV e 530,9 eV, respectivamente atribuídos ao oxigênio da rede cristalina (ligação Ti-O) e ao oxigênio quimicamente adsorvido na superfície do filme (grupos hidroxila)^{27,130,179}. O espectro encontrado está em concordância com o observado em outros estudos^{15,100}.

Nota-se que, após a adição de C, o teor de oxigênio hidroxilado presente no filme híbrido (Fig. 62b) aumentou em torno de 76 %. Tal efeito implica que a modificação estrutural promovida pela formação da heterojunção TiO₂/C favorece a presença de maior concentração de grupos HO⁻ na superfície do filme, o que contribui para a captura de buracos (h⁺) e consequente separação dos pares eletrônicos – reduzindo a velocidade de recombinação, promovendo a formação de radicais livres e melhorando a eficiência fotocatalítica⁶⁰. Os resultados observados corroboram o comportamento fotocatalítico dos filmes híbridos de TiO₂/C obtidos no presente estudo (Fig. 49), em comparação ao filme de anatase-TiO₂ puro (Fig. 44).

Figura 62 – Espectros XPS de alta resolução do pico O 1s dos filmes de (a) TiO₂ e (b) TiO₂/C.

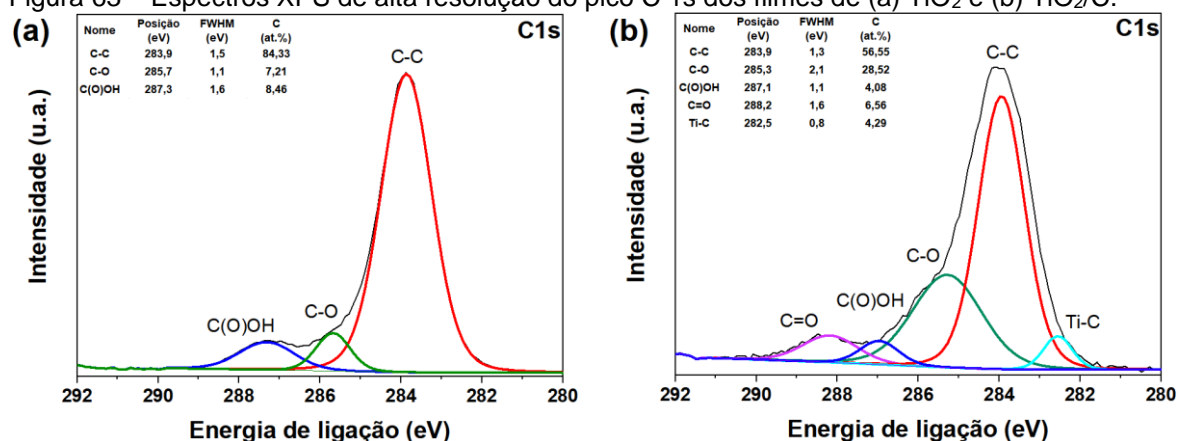


Fonte: Do próprio autor.

Além dos picos em 529,3 eV (Ti-O-Ti) e 531,2 eV (HO⁻), a deconvolução do espectro de alta resolução da região O 1s do filme híbrido (Fig. 62b) revelou a presença de uma banda energética em 534,1 eV, atribuído à ligação Ti-O-C^{27,182}, característica da heterojunção TiO₂/C.

A Fig. 63 exibe os espectros XPS de alta resolução da região C 1s dos filmes de TiO₂ puro e TiO₂/C. O espectro padrão do carbono apresenta apenas um pico simétrico característico em 284,6 eV¹⁰. No entanto, a partir da deconvolução é possível notar a existência de mais de uma banda energética, o que sugere a presença de carbono na superfície dos filmes em diferentes estados químicos^{60,179}.

Figura 63 – Espectros XPS de alta resolução do pico C 1s dos filmes de (a) TiO₂ e (b) TiO₂/C.



Fonte: Do próprio autor.

Para os espectros XPS do pico C 1s de ambos os filmes foram identificados picos energéticos localizados em torno de 283,9 eV, 285,5 eV (± 2 eV) e 287,2 eV (± 2 eV), respectivamente atribuídos às ligações C-C, C-O e C(O)OH^{10,34,173}. O filme híbrido de TiO₂/C exibiu ainda a presença de uma banda correspondente a grupos carbonila (C=O) em 288, 2 eV¹⁷⁹.

Chen et al.³⁷ e Jia et al.⁶⁰ sugerem que os dois principais picos em 284 eV e 285 eV, aproximadamente, podem ser atribuídos à presença do carbono com hibridização sp², enquanto o pico em 287 eV corresponde aos defeitos sp³ da estrutura gráfica. Além disso, a presença da espécie C=O em 288 eV evidencia que uma parcela do carbono foi incorporada ao TiO₂ possivelmente substituindo os íons Ti, formando CO₃²⁻ e promovendo a dopagem dos filmes com C^{60,179}.

A banda energética encontrada em, aproximadamente, 283 eV (Fig. 63b) confirma a formação de ligações Ti-C no filme híbrido^{88,179-181}. Tal comportamento corrobora para a formação da heterojunção semiconductor-C e sugere a presença de ligações carbônicas Ti-O-C na superfície dos filmes¹⁸⁰, favorecendo a atividade fotocatalítica dos filmes sob luz visível.

Tang et al.²⁵, Sun et al.⁸⁸ e Wu et al.¹¹⁵ afirmam que a capacidade de absorção de fótons pelo fotocatalisador no comprimento de onda correspondente à luz visível está relacionada, principalmente, à formação das ligações Ti-C e/ou Ti-O-C. Zhang et al.¹¹⁶ acrescentam ainda que tais ligações podem promover a formação de estados energéticos intermediários, favorecendo a redução da energia de *band gap* necessária para ativar o fotocatalisador sob luz visível – tendência similar à observada na presente pesquisa (Fig. 59).

A Tab. 9 apresenta os resultados das energias de ligação e espécies químicas encontradas a partir da deconvolução dos espectros de alta resolução dos principais elementos presentes nos filmes de TiO₂ e TiO₂/C.

Tabela 9 – Energias de ligação para as diferentes espécies químicas obtidas a partir da deconvolução dos espectros XPS de alta resolução dos filmes de TiO₂ e TiO₂/C (TGN10-450) obtidos pelo processo sol-gel.

	Espécies químicas	TiO ₂	TiO ₂ /C
Ti 2p (eV)	Ti ⁴⁺ 2p _{1/2}	463,2	463,9
	Ti ⁴⁺ 2p _{3/2}	457,3	458,3
	Ti ³⁺ 2p _{1/2}	461,3	462,2
	Ti ³⁺ 2p _{3/2}	455,8	457,1
	Ti-C	-	459,8
O 1s (eV)	Ti-O-Ti	529,7	529,3
	HO ⁻	530,9	531,2
	Ti-O-C	-	534,1
C 1s (eV)	Ti-C	-	282,5
	C-C	283,9	283,9
	C-O	285,7	285,3
	C(O)OH	287,3	287,1
	C=O	-	288,2

Os resultados de XPS sugerem que a grafite expandida (EG) foi combinado com sucesso à estrutura cristalina do TiO₂ a partir do processo sol-gel proposto, formando a heterojunção TiO₂/C e promovendo evidentes modificações estruturais e morfológicas ao fotocatalisador – o que está de acordo com os resultados de DRX, Raman, AFM, molhabilidade, bem como com os testes fotocatalíticos realizados sob luz visível.

6.4.2 Ensaio de durabilidade dos filmes híbridos de TiO₂/C

Embora diversos trabalhos voltados ao uso de semicondutores como catalisadores já tenham sido reportados, ainda há poucos dados quanto à reutilização de fotocatalisadores heteroestruturados na forma de filmes – o que facilitaria a manipulação, a reativação e, subsequentemente, o reuso do material. A possibilidade de reutilização dos filmes fotocatalíticos é um importante diferencial, necessário para sua aplicação prática no tratamento de água de maneira eficiente^{93,100}. Diversos problemas decorrem do uso prático de fotocatalisadores durante o processo fotocatalítico, especialmente quando se utiliza uma suspensão⁴⁸. A separação do material fotocatalítico do meio aquoso é um processo difícil e de custo elevado, visto que as partículas suspensas tendem a se agregar, principalmente em altas concentrações⁹³.

Desta maneira, estudos abordando a durabilidade e reutilização de filmes de TiO₂ vêm sendo desenvolvidos a fim de melhorar a recuperação do fotocatalisador e obter uma elevada eficiência por um maior intervalo de tempo. Bento¹⁰ avaliou diferentes métodos de limpeza para reutilização de filmes de TiO₂ crescidos por MOCVD, aplicados na remoção do corante alaranjado de metila sob luz UVA. Após o primeiro ciclo fotocatalítico de 5 horas, os filmes foram lavados individualmente com água deionizada, álcool etílico ou acetona, seguido pelo enxágue abundante com água deionizada. Depois de 5 ciclos fotocatalíticos de 5 horas cada, nos quais ao término de cada ciclo o processo de limpeza foi repetido, o filme lavado com álcool etílico exibiu o comportamento fotocatalítico mais estável, sem perda significativa de eficiência.

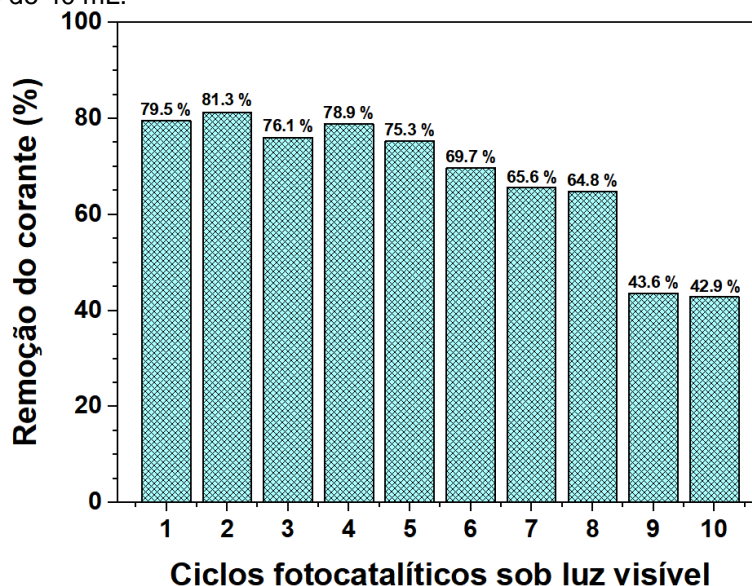
Marcello et al.⁴⁸ também utilizou etanol na limpeza dos filmes de TiO₂ para a realização dos testes de durabilidade. Os autores observaram que, após 10 ciclos fotocatalíticos de 300 minutos cada, os filmes mantiveram uma eficiência fotocatalítica média de, aproximadamente, 65 %. Lin et al.¹⁸³ e Xu et al.¹⁸⁴ obtiveram resultados semelhantes, o que evidencia a possibilidade de reutilização dos filmes.

Por outro lado, Bento et al.⁹³ e De Oliveira et al.¹⁰⁰ notaram que, após 3 ciclos fotocatalíticos sob luz visível, a eficiência dos filmes de TiO₂ dopados com enxofre (S-TiO₂) e com nitrogênio (N-TiO₂), respectivamente, apresentaram uma

queda no rendimento de, aproximadamente, 16 % e 29 % - o que demonstra a necessidade de mais estudos para otimização.

A Fig. 64 exhibe os resultados dos experimentos de reutilização do filme híbrido heteroestruturado de TiO_2/C (TGN10-450) na remoção do corante alaranjado de metila sob luz visível. Após cada ciclo fotocatalítico de 300 minutos, a superfície do filme foi lavada com álcool etílico em ultrassom, por 5 minutos, em seguida enxaguado abundantemente com água deionizada e então seco em estufa a 100 °C por 10 minutos. É possível observar que o filme nanocompósito apresentou um comportamento fotocatalítico estável, mantendo sua elevada eficiência após as primeiras 25 horas de ensaio.

Figura 64 – Eficiência fotocatalítica do filme de TiO_2/C (TGN10-450) durante 10 ciclos sob luz visível, com um total de 50 horas de experimento. O filme foi obtido pelo método sol-gel e depositado via *spray coating* em substrato de vidro borossilicato. O comportamento fotocatalítico do filme foi observado na remoção do corante alaranjado de metila: concentração de 5 mg L⁻¹, pH = 2 e volume de 40 mL.



Fonte: Do próprio autor.

Os resultados demonstram que nos primeiros cinco ciclos, o filme de TiO_2/C manteve uma eficiência média de, aproximadamente, 78 % \pm 2,5. Entre o sexto e o oitavo ciclo fotocatalítico, os valores encontrados indicam uma redução de 11,5 % da atividade fotocatalítica do filme, com uma eficiência média de 66,7 % \pm 2,6. A partir do nono ciclo fotocatalítico, a fotoatividade diminuiu para em torno de 43 % \pm 0,5, representando uma perda total de, aproximadamente, 20 %.

Ismail et al.¹¹⁷ também avaliaram a reutilização fotocatalítica de filmes híbridos $\text{TiO}_2/10\% \text{C}$ na remoção de corantes. Os autores observaram que a

fotoatividade do nanocompósito não reduziu significativamente durante 4 ciclos repetidos. Em seguida, a eficiência diminuiu ligeiramente em torno de 5 %.

A fotoestabilidade observada no presente estudo indica que a atividade fotocatalítica dos filmes híbridos de TiO_2/C tem repetibilidade. A redução da eficiência de remoção do corante, principalmente após o nono ciclo fotocatalítico, pode ser explicada pela saturação da superfície do filme dada em função da impregnação do corante alaranjado de metila na mesma, conseqüentemente promovendo a redução da área de superfície disponível tanto para absorção de fótons quanto para adsorção de moléculas do corante¹⁸⁵, limitando assim o reuso do filme. Tal comportamento também foi observado em outros estudos^{100,117,186}. A impregnação de corante na superfície do filme pode reduzir a formação de buracos (h^+) e radicais HO^\bullet na superfície, uma vez que os sítios fotoativos são bloqueados pelos íons do corante^{93,187}.

Estudos recentes têm discutido a influência das moléculas de corantes no comportamento fotocatalítico dos catalisadores^{188,189}. Os principais problemas com o uso de corantes na avaliação da fotoatividade e reutilização de filmes fotocatalíticos são a sensibilização do corante na superfície do fotocatalisador e/ou a impregnação do corante na superfície do mesmo^{93,185,188} – tendência similar a observada no presente estudo. No entanto, com o método correto de limpeza e reativação da superfície, os filmes podem ser reutilizados por mais tempo.

Os resultados obtidos suportam a possibilidade de reutilização dos filmes híbridos. Os testes de durabilidade demonstraram que o filme de TiO_2/C é um fotocatalisador bastante estável sob luz visível nas primeiras 25 horas de utilização, uma vez que foi observada uma leve redução na atividade fotocatalítica neste período, demonstrando um elevado potencial para aplicações práticas por fotocatalise heterogênea no tratamento e purificação de água.

6.4.3 Efeito do uso de agentes supressores na atividade fotocatalítica dos filmes híbridos de TiO_2/C

O emprego de luz solar em POAs para tratamento de água é de grande interesse ambiental, social e científico por razões econômicas. O mecanismo de remoção dos poluentes orgânicos, muitas vezes, é via reação oxidante com o radical hidroxila (HO^\bullet)^{5,8,41}. Em alguns casos, entretanto, o mecanismo de

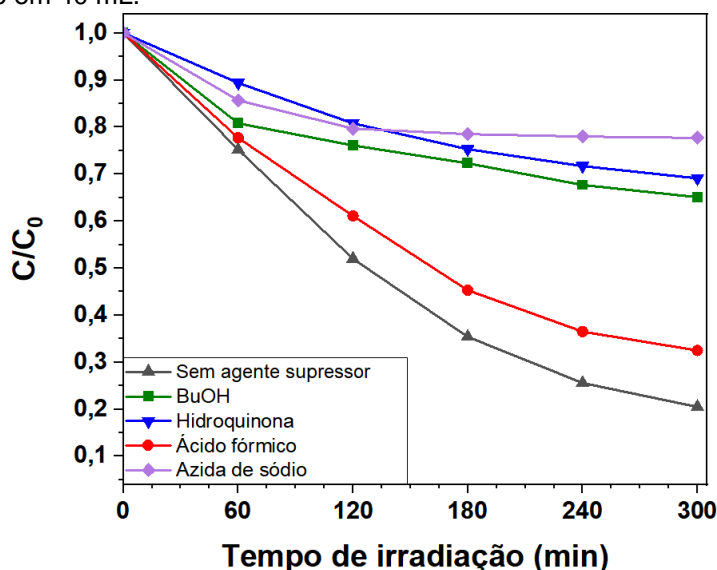
remoção do contaminante ainda não é claro e outras espécies oxirredutoras – tais como fotossensibilizantes, ação do radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), oxidação direta por buracos (h^+) presentes na BV do semiconductor, por exemplo – podem também ser responsáveis pela eliminação dos poluentes^{7,60,99}. Diante disso, é importante conhecer as principais vias de remoção a fim de potencializar as condições experimentais e assim aumentar a velocidade de reação fotocatalítica.

A formação de espécies reativas e seu mecanismo durante a remoção fotocatalítica de poluentes orgânicos têm sido estudados indiretamente pelo uso de agentes supressores (do inglês, *scavengers*)^{190,191}. Diferentes tipos de agentes supressores são utilizados para a identificação das possíveis espécies reativas geradas a partir da interação de moléculas poluentes adsorvidas com os pares eletrônicos formados na superfície do filme, dentre os quais destacam-se isopropanol, etanol, hidroquinona (benzeno-1,4-diol), butanol (BuOH), iodeto de potássio (KI), azida de sódio, persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$), metanol, ácido fórmico e nitrato de prata ($AgNO_3$)¹⁹⁰.

Nesse sentido, visando investigar a influência das principais espécies reativas na atividade fotocatalítica dos filmes híbridos de TiO_2/C sob luz visível, diferentes ensaios foram realizados na presença de BuOH, hidroquinona, ácido fórmico e azida de sódio como agentes supressores dos radicais HO^{\cdot} , radicais $O_2^{\cdot-}$, buracos (h^+) e elétrons (e^-), respectivamente. Todos os experimentos foram realizados na remoção do corante alaranjado de metila, conforme as condições experimentais descritas no item utilizando 5.3, empregando-se $0,05\text{ mmol.L}^{-1}$ do supressor.

Conforme observado na Fig. 65, em comparação com o ensaio fotocatalítico sem agente supressor, a eficiência na remoção do corante sob luz visível diminuiu consideravelmente na presença de todos os compostos utilizados. A redução observada pode ser atribuída à supressão da atividade das espécies reativas participantes das reações redox¹⁹⁰⁻¹⁹².

Figura 65 – Efeito dos diferentes agentes supressores na eficiência fotocatalítica dos filmes híbridos de TiO_2/C (TGN10-450) na remoção do corante alaranjado de metila sob luz visível. Os experimentos fotocatalíticos foram realizados nas seguintes condições: concentração do poluente modelo em 5 mg L^{-1} , concentração do agente supressor em $0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$, pH da solução = 2 e volume da solução em 40 mL.



Fonte: Do próprio autor.

A atividade fotocatalítica do filme de TiO_2/C cai quase pela metade quando o agente supressor BuOH, utilizado para inibição dos radicais HO^\bullet , é adicionado ao sistema. A eficiência do fotocatalisador foi de 79,5 % para 34,9 %, sugerindo a importante participação da respectiva espécie no mecanismo fotocatalítico dos nanocompósitos heteroestruturados – comportamento similar ao também encontrado nos estudos de Sheydaei et al.¹⁹² e Lettieri et al.¹⁹³.

Os resultados sugerem, no entanto, que o processo fotocatalítico de remoção do corante pelo uso dos filmes de TiO_2/C é dado principalmente pela ação dos elétrons (e^-) fotogerados e os radicais aniônicos $\text{O}_2^{\bullet-}$. Quando a azida de sódio e a hidroquinona foram adicionadas ao sistema de reação, a eficiência fotocatalítica sofreu uma evidente supressão, com a remoção do corante após 300 min diminuindo para 22,3 % e 30,9 %, respectivamente. O uso de ácido fórmico para supressão dos buracos (h^+) não apresentou alterações significativas de fotoatividade, reduzindo menos de 12 % da eficiência inicial do filme.

Os valores obtidos indicam que os elétrons (e^-) transferidos para a BC do semicondutor desempenham um papel importante na atividade fotocatalítica da heterojunção, sendo esses as principais espécies reativas envolvidas no processo de fotodegradação. Yang et al.¹⁹⁴ obtiveram resultados semelhantes. Os autores sugerem que o O_2 adsorvido presente na solução pode atuar como

receptor dos elétrons (e^-) fotogerados, pelos quais o oxigênio é ativado, conseqüentemente inibindo a recombinação dos pares eletrônicos. Tal efeito pode ser expresso na Eq. 40¹⁹¹:



Das e colaboradores¹⁹⁰ acrescentam que essa separação das cargas fotogeradas, bem como a transação dos elétrons (e^-) do semicondutor para materiais funcionalizados, como a grafite expandida (EG), podem promover uma vida útil mais longa aos pares eletrônicos e aumentar a taxa de produção de espécies reativas. Elétrons (e^-), buracos (h^+), radicais HO^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet -}$ são suscetíveis às moléculas poluentes e as mineralizam em substâncias menos tóxicas. A captura de elétrons (e^-) causada por um defeito estrutural e/ou o meio de reação pode favorecer a separação espacial dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+). Esse efeito pode ser otimizado pela introdução de C durante a síntese e modificação do catalisador, conseqüentemente melhorando sua eficiência – comportamento este que vai ao encontro dos resultados também observados no presente estudo.

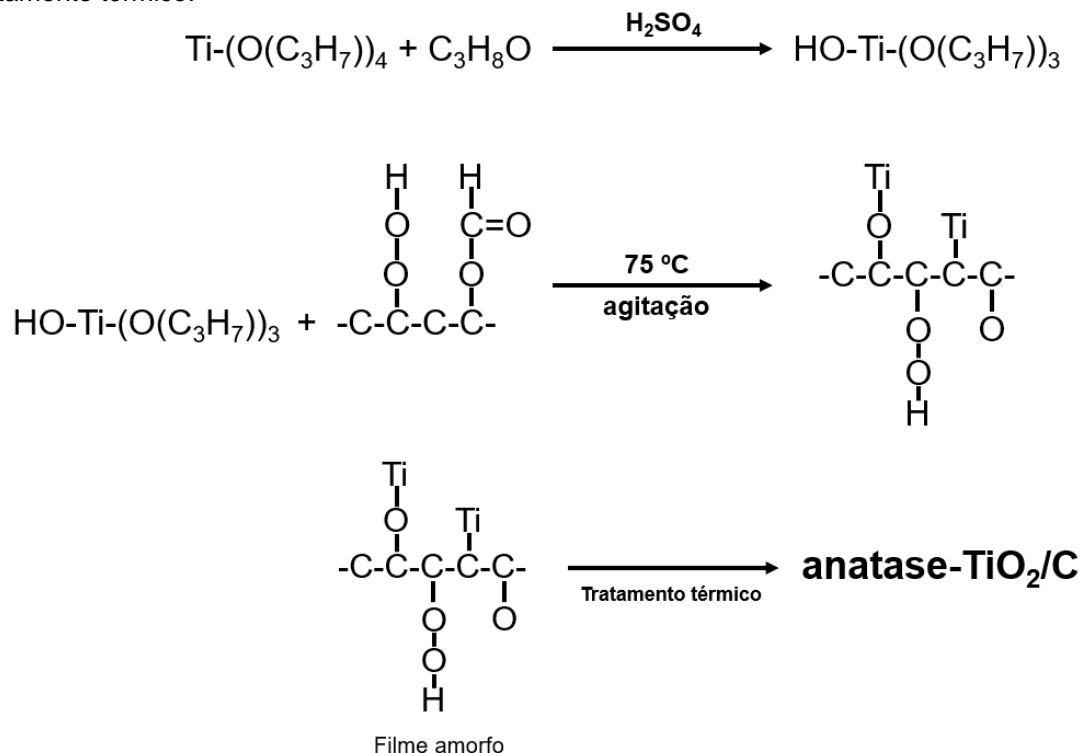
Mohammadi et al.¹⁹⁵ obtiveram resultados similares, nos quais as principais espécies reativas na atividade de fotocatalisadores TiO_2/C são os elétrons (e^-) fotogerados. Os autores ainda sugerem que os radicais aniônicos $\text{O}_2^{\bullet -}$ desempenham um papel suplementar durante as reações fotocatalíticas sob luz visível.

6.5 Mecanismo fotocatalítico dos filmes heteroestruturados de TiO_2/C

A partir dos resultados apresentados e discutidos, os mecanismos para a rota de síntese empregada no presente estudo e para a atividade fotocatalítica dos filmes nanocompósitos heteroestruturados de TiO_2/C foram propostos.

A Fig. 66 exibe a rota sugerida para o processo de conversão sol-gel e transformação do filme amorfo em anatase- TiO_2/C , a partir da coordenação da grafite expandida (EG) e reação do precursor de titânio com isopropanol e H_2SO_4 . Nesse processo, especula-se que os grupos HO^- para a formação da fase gel na etapa de hidrólise sejam fornecidos pelo álcool¹³⁵. Em seguida, o tratamento térmico promove a remoção de resíduos e converte o gel em TiO_2/C cristalino.

Figura 66 – Mecanismo proposto para a síntese do catalisador híbrido de TiO₂/C pelo processo sol-gel. Isopropóxido de titânio foi utilizado como precursor do TiO₂; grafite expandida foi empregado como fonte de carbono. A reação superior mostra a coordenação entre o precursor de TiO₂ e o álcool isopropílico a partir da catálise pelo uso de ácido sulfúrico. A reação do meio esboça a mistura de precursores de carbono e TiO₂ e o processo sol-gel assistido por agitação mecânica e aquecimento simultâneo, seguido pela cristalização do material nanocompósito via tratamento térmico.



Fonte: Adaptado da referência 135.

O mecanismo de síntese proposto vai ao encontro dos resultados encontrados na etapa de caracterização dos filmes de TiO₂ e dos filmes híbridos de TiO₂/C, obtendo-se um fotocatalisador altamente ativo sob luz visível, com elevada eficiência e boa estabilidade. Os valores da energia de *band gap* revelaram uma significativa redução após a adição de carbono, o que permite a absorção de radiação eletromagnética com maiores comprimentos de onda. Tal efeito pode promover modificações nas posições da BV e BC do semicondutor, consequentemente influenciando o seu comportamento fotocatalítico. Visando avaliar a respectiva influência, o potencial energético da BV (E_{BV}) e da BC (E_{BC}) do fotocatalisador híbrido foi estimado a partir das equações abaixo^{191,196}:

$$E_{BV} = X - E^e + 0,5E_g \quad (41)$$

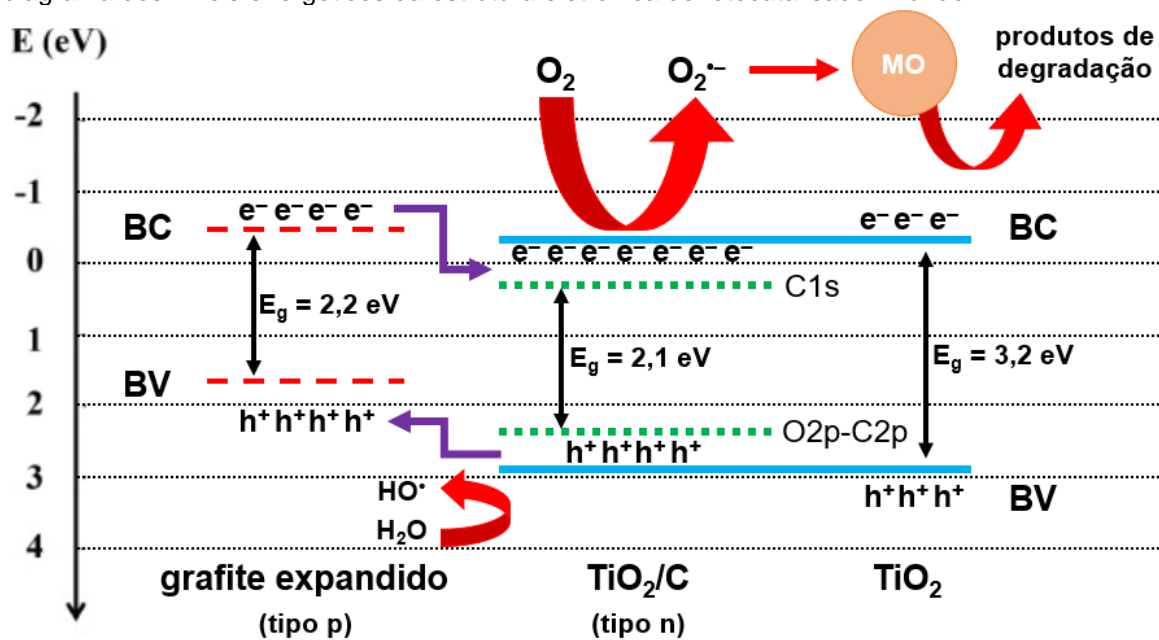
$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (42)$$

nas quais X representa a eletronegatividade absoluta do semiconductor (5,82 eV para o TiO_2)¹⁹⁶; E^e é a energia dos elétrons livres, na escala NHE (do inglês, *Normal Hydrogen Electrode*), correspondente a 4,5 eV; e E_g é a energia de band gap, estimada a partir das curvas exibidas na Fig. 55.

Para o TiO_2 puro, os valores de E_{BV} e E_{BC} calculados foram de 2,9 eV e -0,3 eV, respectivamente. As medidas estão próximas aos valores encontrados na literatura para o TiO_2 na fase cristalina anatase^{22,60,197}. Já para o catalisador híbrido de TiO_2/C (TGN10-450), os potenciais energéticos estimados para a BV e para a BC foram, respectivamente, 2,37 eV e 0,27 eV.

Assim, baseado nas posições das bandas eletrônicas, os espectros de absorção UV-Vis e os resultados do comportamento dos filmes híbridos na remoção do corante alaranjado de metila sob luz visível, com e sem o uso de agentes supressores, um possível mecanismo de reação fotocatalítica para a heterojunção TiO_2/C foi proposto na Fig. 67. O carbono na forma esfoliada pode atuar como um semiconductor do tipo p , com $E_g = 2,2$ eV e potencial energético da BC em -0,5 eV^{172,197}.

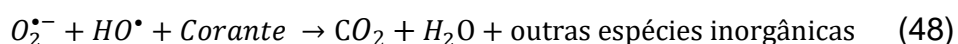
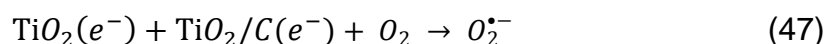
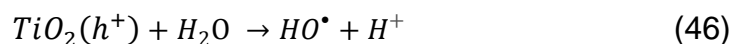
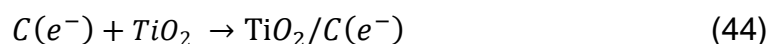
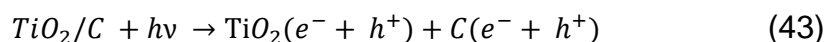
Figura 67 – Representação esquemática do mecanismo fotocatalítico proposto para o nanocompósito heteroestruturado de TiO_2/C sob irradiação de luz visível, na qual é demonstrado o diagrama dos níveis energéticos da estrutura eletrônica do fotocatalisador híbrido.



Fonte: Do próprio autor.

Sob irradiação de luz visível, os elétrons (e^-) são excitados da BV para a BC do semiconductor. A partir desse efeito, os elétrons (e^-) foto-gerados nas nanofolhas de EG se transferem livremente para a BC do TiO_2 , reagindo com as moléculas do corante e de oxigênio dissolvido¹⁷². Os elétrons (e^-) reduzem o O_2 , resultando na formação de íons radicais superóxido $O_2^{\bullet-}$. Simultaneamente, os buracos (h^+) presentes na BV do TiO_2 migram para a BV do carbono esfoliado. Tal comportamento é típico de uma heterojunção do tipo II e promove a separação espacial dos pares elétron (e^-)/buraco (h^+), retardando a recombinação eletrônica e, conseqüentemente, favorecendo a formação de mais espécies reativas^{62,66,68}. Os elétrons (e^-) e os radicais $O_2^{\bullet-}$, suplementados pela ação dos radicais HO^\bullet , promovem a descoloração do corante alaranjado de metila, que é adsorvido na superfície do nanocompósito até sua saturação.

Conforme os resultados de XPS dos filmes híbridos, o C adicionado pode também promover a dopagem do TiO_2 , concomitantemente à formação da heterojunção, a partir da substituição dos átomos de Ti por C. Esse comportamento viabiliza a hibridização dos orbitais C2p e O2p, formando-se níveis intermediários de energia entre a BV e a BC do TiO_2 (C1s e O2p-C2p)⁶⁰ – o que promove o estreitamento da região de *band gap*¹⁰⁹, como observado no presente estudo. Os elétrons (e^-) podem ser excitados da BV para o nível de energia de dopagem C1s, bem como podem ser promovidos da hibridização dos orbitais O2p-C2p para a BC. Além destes, também pode ocorrer a transição eletrônica do nível de energia O2p-C2p para C1s. Como resultado, mais elétrons (e^-) podem participar efetivamente das reações fotocatalíticas, resultando no aumento do desempenho fotocatalítico. As principais etapas e reações envolvidas no processo fotocatalítico das heterojunções TiO_2/C podem ser expressas por meio das seguintes equações^{33,62,115,172}:



Os resultados do presente estudo destacam que a formação da heterojunção semicondutor-C, a partir da adição da grafite expandida (EG) à matriz do TiO_2 na etapa de síntese do composto, pelo processo sol-gel, é favorável para a aplicação prática de filmes nanocompósitos heteroestruturados de TiO_2/C em fotocatalise heterogênea. Os filmes híbridos exibiram evidentes modificações morfológicas, estruturais, ópticas e eletrônicas que tornaram o fotocatalisador ativo sob luz visível e promoveram uma significativa melhora da atividade fotocatalítica na remoção de corantes da água, visando sua purificação e tratamento com boa estabilidade e elevada eficiência.

7 CONCLUSÕES

A presente pesquisa apresentou o estudo da atividade fotocatalítica e das características estruturais e morfológicas dos filmes de TiO_2 e TiO_2/C obtidos pelo método sol-gel, em diferentes concentrações de carbono, depositados pela técnica *spray coating* e tratados termicamente a diferentes temperaturas. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- 1) A síntese de nanofolhas de grafite expandida (EG) pelo método LPE assistido por luz UVC é uma técnica promissora para a esfoliação e modificação da grafite, o qual exhibe camadas bem dispersas, presença de agrupamentos oxigenados favoráveis para aplicações fotocatalíticas, baixo custo de síntese e ambientalmente amigável;
- 2) A análise sistemática da influência do tempo de esfoliação da grafite sobre a atividade fotocatalítica dos filmes indicou a existência de um tempo ideal no qual o catalisador híbrido exhibe melhor desempenho fotocatalítico (2 horas de esfoliação da grafite);
- 3) Foi observada somente a formação da fase anatase tanto no filme puro quanto nos filmes híbridos, e uma tendência de amorfização dos filmes conforme o aumento do teor de C;
- 4) Os testes de descoloração do corante alaranjado de metila indicaram que os filmes de TiO_2/C apresentam elevada atividade fotocatalítica sob luz visível. O filme de TiO_2 puro não exibiu fotoatividade sob luz visível;
- 5) A concentração de C e a temperatura de tratamento térmico têm importante efeito nas características de superfície (rugosidade e molhabilidade) e, conseqüentemente, na eficiência dos filmes;

- 6) O filme híbrido contendo 10% de C, tratado termicamente a 450°C, apresentou o melhor desempenho fotocatalítico, com eficiência de 79,5 %;
- 7) Os ensaios de durabilidade dos filmes de TiO₂/C revelaram a possibilidade de reutilização dos fotocatalisadores híbridos com boa estabilidade;
- 8) O efeito das espécies reativas no desempenho fotocatalítico dos filmes híbridos foi avaliada a partir do emprego de agentes supressores. Foi verificado que os elétrons (e⁻) e os radicais O₂^{•-} são as principais espécies participantes nas reações;
- 9) O mecanismo fotocatalítico dos filmes heteroestruturados foi proposto, identificando-se um estreitamento da E_g do semiconductor, bem como alterações nos potenciais energéticos. A heterojunção TiO₂/C apresenta um comportamento de mobilidade eletrônica característico de heterojunções do tipo II. Tal efeito contribuiu para a ativação do filme sob luz visível, para a separação espacial das cargas fotogeradas e consequente melhora na atividade fotocatalítica;
- 10) Os resultados sugerem que a formação da heterojunção semiconductor-carbono promoveu aumento significativo da fotoatividade dos filmes, bem como o deslocamento da borda de absorção para a região visível, o que permite a sua aplicação prática em processos de tratamento de água sob luz solar ou em ambientes internos sob o emprego de lâmpadas de luz visível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 YANG, Q.; MA, Y. H.; CHEN, F.; YAO, F. B.; SUN, J.; WANG, S. N.; YI, K. X.; HOU, L. H.; LI, X. M.; WANG, D. B. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, p. 122149, 2019.
- 2 MATAFONOVA, G.; BATOEV, V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: a review. **Water Research**, v. 132, p. 177-189, 2018.
- 3 KUMAR, R.; LASKAR, M. A.; HEWAIDY, I. F.; BARAKAT, M. A. Modified adsorbents for removal of heavy metals from aqueous environment: a review. **Earth Systems and Environment**, v. 3, p. 83-93, 2019.
- 4 TRAN, N. H.; REINHARD, M.; GIN, K. Y. H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. **Water Research**, v. 133, p. 182-207, 2018.
- 5 GE, M.; HU, Z.; WEI, J.; HE, Q.; HE, Z. Recent advances in persulfate-assisted TiO₂-based photocatalysis for wastewater treatment: Performances, mechanism and perspectives. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 888, p. 161625, 2021.
- 6 MA, D.; YI, H.; LAI, C.; LIU, X. G.; HUO, X. Q.; AN, Z. W.; LI, L.; FU, Y. K.; LI, B.; ZHANG, M. M.; QIN, L.; LIU, S. Y.; YANG, L. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, 2021.
- 7 PASINI, S. M.; VALÉRIO, A.; YIN, G.; WANG, J.; SOUZA, S. M. A. G. U.; HOTZA, D.; SOUZA, A. A. U. An overview on nanostructured TiO₂-containing fibers for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101827, 2021.
- 8 CHEN, D. J.; CHENG, Y. L.; ZHOU, N.; CHEN, P.; WANG, Y. P.; LI, K.; HUO, S. H.; CHENG, P. F.; PENG, P.; ZHANG, R. C.; WANG, L.; LIU, H.; LIU, Y. H.; RUAN, R. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 121725, 2020.
- 9 ÂNGELO, J.; MAGALHÃES, P.; ANDRADE, L.; MENDES, A. Characterization of TiO₂-based semiconductors for photocatalysis by electrochemical impedance spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 183-189, 2016.

- 10 BENTO, R. T. **Estudo da atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂ dopados com enxofre**. 2018. 113 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 11 JIA, C.; ZHANG, X.; YANG, P. Construction of anatase/rutile TiO₂ hollow boxes for highly efficient photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 457-465, 2018.
- 12 FELTRIN, J.; SARTOR, M.; NONI, A.; BERNARDIN, A.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates. Part I: Synthesis, structure and photoactivity. **Ceramica**, v. 59, n. 352, p.620-632, 2013.
- 13 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.
- 14 DUC LA, D.; RANANAWARE, A.; NGUYEN THI, H. P.; JONES, L.; BHOSALE, S. V. Fabrication of a TiO₂@porphyrin nanofiber hybrid material: a highly efficient photocatalyst under simulated sunlight irradiation. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 1, p. 015009 (8pp), 2017.
- 15 BENTO, R. T.; CORREA, O. V.; PILLIS, M. F. Photocatalytic activity of undoped and sulfur-doped TiO₂ films grown by MOCVD for water treatment under visible light. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 12, p. 3498-3504, 2019.
- 16 WANG, H.; YUAN, X.; HUANG, H.; PENG, X.; ZENG, G.; ZHONG, H.; LIANG, J.; REN, M. Graphene-based materials: Fabrication, characterization and application for the decontamination of wastewater and wastegas and hydrogen storage/generation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 195-196, p. 19-40. 2013.
- 17 WU, W.; SHI, Y.; LIU, G.; FAN, X.; YU, Y. Recent development of graphene oxide based forward osmosis membrane for water treatment: A critical review. **Desalination**, v. 491, p. 114452, 2020.
- 18 NOVOSELOV, K. S.; FAL'KO, V. I.; COLOMBO, L.; GELLERT, P. R.; SCHWAB, M. G.; KIM, K. A roadmap for graphene. **Nature**, v. 490, p. 192–200, 2012.
- 19 REHMAN, M. A.; ROY, S. B.; GWAK, D.; AKHTAR, I.; NASIR, N.; KUMAR, S.; KHAN, M. F.; HEO, K.; CHUN, S.-H.; SEO, Y. Solar cell based on vertical graphene nano hills directly grown on silicon. **Carbon**, v. 164, p. 235-243, 2020.
- 20 XIANG, Q. J.; YU, J. G.; JARONIEC, M. Graphene-based semiconductor photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 782-796, 2012.

- 21 TU, W. G.; ZHOU, Y.; LIU, Q.; TIAN, Z. P.; GAO, J.; CHEN, X. Y.; ZHANG, H. T.; LIU, J. G.; ZOU, Z. G. Robust hollow spheres consisting of alternating titania nanosheets and graphene nanosheets with high photocatalytic activity for CO₂ conversion into renewable fuels. **Advanced Functional Materials**, v. 22, p. 1215-1221, 2012.
- 22 LI, X.; SHEN, R.; MA, S.; CHEN, X.; XIE, J. Graphene-based heterojunction photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 53-107, 2018.
- 23 DIAMANTOPOULOU, A.; SAKELLIS, E.; ROMANOS, G. E.; GARDELIS, S.; IOANNIDIS, N.; BOUKOS, N.; FALARAS, P.; LIKODIMOS, V. Titania photonic crystal photocatalysts functionalized by graphene oxide nanocolloids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 240, p. 277-290, 2019.
- 24 ZHAO, G.; ZHU, H. Cation- π interactions in graphene-containing systems for water treatment and beyond. **Advanced Materials**, v. 32, p. 1905756, 2020.
- 25 TANG, B.; CHEN, H.; PENG, H.; WANG, Z.; HUANG, W. Graphene modified TiO₂ composite photocatalysts: Mechanism, progress and perspective. **Nanomaterials**, v. 8, n. 2, p. 105, 2018.
- 26 GUIDETTI, G.; POGNA, E. A. A.; LOMBARDI, L.; TOMARCHIO, F.; POLISHCHUK, I.; JOOSTEN, R. R. M.; IANIRO, A.; SOAVI, G.; SOMMERDIJK, N. A. J. M.; FRIEDRICH, H.; POKROY, B.; OTT, A. K.; GOISIS, M.; ZERBETTO, F.; FALINI, G.; CALVARESI, M.; FERRARI, A. C.; CERULLO, G.; MONTALTI, M. Photocatalytic activity of exfoliated graphite-TiO₂ nanoparticle composites. **Nanoscale**, v. 11, p. 19301-19314, 2019.
- 27 ALI, T.; MOHYUDDIN, S.; ALI, G.; IBRAR, M.; SUMMER, F.; IQBAL, S.; XIE, Y.; MAQBOOL, M. Synthesis of graphite doped TiO₂ nanotubes, and their structural, electronic, and photocatalytic characterization. **Electronic Materials Letters**, v. 18, p. 69-78, 2022.
- 28 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, p. 666-669, 2004.
- 29 ZOU, Z.; CARNEVALI, V.; PATERA, L.L.; JUGOVAC, M.; CEPEK, C.; PERESSI, M.; COMELLI, G.; AFRICH, C. Operando atomic-scale study of graphene CVD growth at steps of polycrystalline nickel. **Carbon**, v. 161, p. 528-534, 2020.
- 30 CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v. 64, p. 225-229, 2013.
- 31 TIAN, Z.; YU, P.; LOWE, S. E.; PANDOLFO, A. G.; GENGENBACH, T. R.; NAIRN, K. M.; SONG, J.; WANG, X.; ZHONG, Y. L.; LI, D. Facile electrochemical approach for the production of graphite oxide with tunable chemistry. **Carbon**, v. 112, p. 185-191, 2017.

32 PILLIS, M. F.; CORREA, O. V.; BENTO, R.; COTINHO, S. P.; DOS SANTOS, T. F. **Processo de síntese de grafeno a partir do método de foto-oxidação assistida por radiação ultravioleta**, n. BR 102020009121-2, Data da publicação: 07 nov. 2021.

33 KUSIAK-NEJMAN, E.; MORAWSKI, A. W. TiO₂/graphene-based nanocomposites for water treatment: A brief overview of charge carrier transfer, antimicrobial and photocatalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 253, p. 179-186, 2019.

34 GAO, Y.; PU, X.; ZHANG, D.; DING, G.; SHAO, X.; MA, J. Combustion synthesis of graphene oxide-TiO₂ hybrid materials for photodegradation of methyl orange. **Carbon**, v. 50, n. 11, p. 4093-4101, 2012.

35 SENGUPTA, I.; BHATTACHARYA, P.; TALUKDAR, M.; NEOGI, S.; PAL, S. K.; CHAKRABORTY, S. Bactericidal effect of graphene oxide and reduced graphene oxide: Influence of shape of bacteria. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 28, 60-68, 2019.

36 YANG, N. L.; ZHAI, J.; WANG, D.; CHEN, Y. S.; JIANG, L. Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells. **ACS Nano**, v. 4, p. 887-894, 2010.

37 CHEN, C.; CAI, W. M.; LONG, M. C.; ZHOU, B. X.; WU, Y. H.; WU, D. Y.; FENG, Y. J. Synthesis of visible-light responsive graphene oxide/TiO₂ composites with p/n heterojunction. **ACS Nano**, v. 4, p. 6425-6432, 2010.

38 HAN, Z.; AN, W.; YANG, M.; ZHANG, Y. Assessing the impact of source water on tap water bacterial communities in 46 drinking water supply systems in China. **Water Research**, v. 172, p. 115469, 2020.

39 KHAOULANI, S.; CHAKER, H.; CADET, C.; BYCHKOV, E.; CHERIF, L.; BENGUEDDACH, A.; FOURMENTIN, S. Wastewater treatment by cyclodextrin polymers and noble metal/mesoporous TiO₂ photocatalysts. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 1, p. 23-31, 2015.

40 TSOUMACHIDOU, S.; LAMBROPOULOU, D.; POULIOS, I. Homogeneous photocatalytic oxidation of UV filter para-aminobenzoic acid in aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1113-1121, 2017.

41 REZA, K. M.; KURNY, A. S. W.; GULSHAN, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. **Applied Water Science**, v. 7, n. 4, p. 1569-1578, 2017.

42 DU, X.; ZHOU, M. Strategies to enhance catalytic performance of metal-organic frameworks in sulfate radical-based advanced oxidation processes for organic pollutants removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 126346, 2021.

- 43 SAMSUDIN, E. M.; ABD HAMID, S. B.; JUAN, J. C.; BASIRUN, W. J.; CENTI, G. Enhancement of the intrinsic photocatalytic activity of TiO₂ in the degradation of 1,3,5-triazine herbicides by doping with N,F. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 330-343, 2015.
- 44 KATO, R.; ASAMI, T.; UTAGAWA, E.; FURUMAI, H.; KATAYAMA, H. Pepper mild mottle virus as a process indicator at drinking water treatment plants employing coagulation-sedimentation, rapid sand filtration, ozonation, and biological activated carbon treatments in Japan. **Water Research**, v. 132, p. 61-70, 2018.
- 45 MARTINEZ-HUITLE, C.; RODRIGO, M. A.; SIRES, I.; SCIALDONE, O. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362-13407, 2015.
- 46 REZAEI, S. S.; KAKAVANDI, B.; NOORISEPEHR, M.; ISARI, A. A.; ZABIH, S.; BASHARDOUST, P. Photocatalytic oxidation of tetracycline by magnetic carbon-supported TiO₂ nanoparticles catalyzed peroxydisulfate: Performance, synergy and reaction mechanism studies. **Separation and Purification Technology**, v. 258, p. 117936, 2021.
- 47 ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.
- 48 MARCELLO, B. A.; CORREA, O. V.; BENTO, R. T.; PILLIS, M. F. Effect of growth parameters on the photocatalytic performance of TiO₂ films prepared by MOCVD. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 1270-1283, 2020.
- 49 WANG, J.; WANG, S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, p. 126158, 2020.
- 50 KHAN, S.; SAYED, M.; SOHAIL, M.; SHAH, L. A.; RAJA, M. A. Advanced oxidation and reduction processes. *In: AHUJA, S. Advances in water purification techniques*. Nova York: Elsevier Inc, 2019, p. 135-164.
- 51 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.
- 52 UGUR, N.; BILICI, Z.; OCAKOGLU, K.; DIZGE, N. Synthesis and characterization of composite catalysts comprised of ZnO/MoS₂/rGO for photocatalytic decolorization of BR 18 dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 625, p. 126945, 2021.
- 53 FALSETTI, P. H. E.; SOARES, F. C.; RODRIGUES, G. N.; DEL DUQUE, D. M. S.; DE OLIVEIRA, R.; GIANELLI, B. F.; DE MENDONÇA, V. R. Synthesis and photocatalytic performance of Bi₂O₃ thin films obtained in a homemade spin coater. **Materials Today Communications**, v. 27, p. 102214, 2021.

- 54 CALLISTER JR. W.D.; RETHWISH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2016.
- 55 YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**. 4 ed. Berlin: Springer, 2010.
- 56 LIU, B.; ABBAS, A.; ZHOU, C. Two-dimensional semiconductors: from materials preparation to electronic applications. **Advanced Electronic Materials**, v. 3, p. 1700045, 2017.
- 57 JAIN, P. K.; SALIM, M.; KAUR, D. Structural and optical properties of pulsed laser deposited ZnO/TiO₂ and TiO₂/ZnO thin films. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 126, n. 21, p. 3260-3262, 2015.
- 58 QU, Y.; DUAN, X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 2568-2580, 2013.
- 59 PIATKOWSKA, A.; JANUS, M.; SZYMANSKI, K.; MOZIA, S. C-, N- and S-doped TiO₂ photocatalysts: a review. **Catalysts**, v. 11, p. 144, 2021.
- 60 JIA, J.; LI, D.; WAN, J.; YU, X. Characterization and mechanism analysis of graphite/C-doped TiO₂ composite for enhanced photocatalytic performance. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 33, p. 162-169, 2016.
- 61 SERPONE, N.; BORGARELLO, E.; GRATZEL, M. Visible light induced generation of hydrogen from H₂S in mixed semiconductor dispersions; improved efficiency through inter-particle electron transfer. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 6, p. 342-344, 1984.
- 62 LOW, J.; YU, J.; JARONIEC, M.; WAGEH, S.; AL-GHAMDI, A. A. Heterojunction photocatalysts. **Advanced Materials**, v. 29, n. 20, p. 1601694, 2017.
- 63 ZHOU, H.; QU, Y.; ZEID, T.; DUAN, X. Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 6732-6743, 2012.
- 64 YU, E. T.; MCCALDIN, J. O.; MCGILL, T. C. In: Solid-State Physics, **Advances in Research and Applications**, eds H Ehrenreich and D Turnbull, 1 ed. Boston: Academic Press, v. 46, p. 1-146, 1992.
- 65 WALDROP, J. R.; KRAUT, E. A.; FARLEY, C. W.; GRANT, R. W. Measurement of InP/In_{0.53}Ga_{0.47}As and In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.52}Al_{0.48}As heterojunction band offsets by x-ray photoemission spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 69, p. 372-378, 1991.
- 66 WANG, H.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; HU, J.; LI, S.; WANG, Z.; LIU, J.; WANG, X. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, v.43, p. 5234-5244, 2014.

67 NASIR, S. N. F. M.; ULLAH, H.; EBADI, M.; TAHIR, A. A.; SAGU, J. S.; TERIDI, M. A. M. New insights into Se/BiVO₄ heterostructure for photoelectrochemical water splitting: a combined experimental and DFT study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 6218-6228, 2017.

68 MONIZ, S. J.; SHEVLIN, S. A.; MARTIN, D. J.; GUO, Z.-X.; TANG, J. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review, **Energy & Environmental Science**, v. 8, p. 731-759, 2015.

69 CHEN, W.; LIU, T.-Y.; HUANG, T.; LIU, X.-H.; DUAN, G.-R.; YANG, X.-J.; CHEN, S.-M. A novel yet simple strategy to fabricate visible light responsive C, N-TiO₂/gC₃N₄ heterostructures with significantly enhanced photocatalytic hydrogen generation. **RSC Advances**, v. 5, p. 101214-101220, 2015.

70 MURUGESAN, P.; MOSES, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Photocatalytic disinfection efficiency of 2D structure graphitic carbon nitride-based nanocomposites: a review. **Journal of Materials Science**, v. 54, p. 12206–12235, 2019.

71 LIANG, S.; ZHANG, D.; PU, X.; YAO, X.; HAN, R.; YIN, J.; REN, X. A novel Ag₂O/g-C₃N₄ p–n heterojunction photocatalysts with enhanced visible and near-infrared light activity. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 786-797, 2019.

72 ZHANG, Y.; WANG, Q.; LIU, D.; WANG, Q.; LI, T.; WANG, Z. Cu₂O-BiOI isotype (p-p) heterojunction: Boosted visible-light-driven photoelectrochemical activity for non-enzymatic H₂O₂ sensing. **Applied Surface Science**, v. 521, p. 146434, 2020.

73 ZHANG, W.; CHEN, Y.; WANG, X.; YAN, X.; XU, J.; ZENG, Z. Formation of n–n type heterojunction-based tin organic–inorganic hybrid perovskite composites and their functions in the photocatalytic field. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 6980-6989, 2018.

74 WU, Y.; CHU, D.; YANG, P.; DU, Y.; LU, C. Ternary mesoporous WO₃/Mn₃O₄/N-doped graphene nanocomposite for enhanced photocatalysis under visible light irradiation. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, p. 3375-3382, 2015.

75 BUENO, R. T.; LOPES, O. F.; CARVALHO, K. T. G.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. J. L. Heterostructured semiconductors: an approach about the main challenges for obtaining and application on environmental and energy photochemical processes. **Química Nova**, v. 42, n. 6, p. 661-675, 2019.

76 LOW, J.; YU, J.; JIANG, C. Design and fabrication of direct Z-scheme photocatalysts. *In*: YU, J.; JARONIEC, M.; JIANG, C. **Surface science of photocatalysis**. 1. ed. Nova York: Elsevier Inc, 2020, p. 193-229.

77 MENG, A.; YU, J. Surface heterojunction of photocatalysts. *In*: YU, J.; JARONIEC, M.; JIANG, C. **Surface science of photocatalysis**. 1. ed. Nova York: Elsevier Inc, 2020, p. 161-191.

78 YANG, H. G.; SUN, C. H.; QIAO, S. Z.; ZOU, J.; LIU, G.; SMITH, S. C.; CHENG, H. M.; LU, G. Q. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. **Nature**, v. 453, p. 638-641, 2008.

79 YU, J.; LOW, J.; XIAO, W.; ZHOU, P.; JARONIEC, M. Enhanced photocatalytic CO₂-reduction activity of anatase TiO₂ by coexposed {001} and {101} facets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 8839-8842, 2014.

80 WU, Y. H.; YU, T.; SHEN, Z. X. Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 071301, 2010.

81 TANGUAY, J. F.; SUIB, S. L.; COUGHLIN, R. W. Dichloromethane photodegradation using titanium catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 117, p. 335-347, 1989.

82 ZHANG, Y.; UTKE, I.; MICHLER, J.; ILARI, G.; ROSSELL, M. D.; ERNI, R. Growth and characterization of CNT-TiO₂ heterostructures. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, n. 1, p. 946-955, 2014.

83 LIU, J.; WANG, Z.; LIU, L.; CHEN, W. Reduced graphene oxide as capturer of dyes and electrons during photocatalysis: surface wrapping and capture promoted efficiency. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 13216-13221, 2011.

84 LIU, X.; CONG, R.; CAO, L.; LIU, S.; CUI, H. The structure, morphology and photocatalytic activity of graphene-TiO₂ multilayer films and charge transfer at the interface. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 6, p. 2362-2367, 2014.

85 ANANDAN, S.; RAO, TN.; SATHISH, M.; RANGAPPA, D.; HONMA, I.; MIYAUCHI, M. Superhydrophilic graphene-loaded TiO₂ thin film for self-cleaning applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 1, p. 207-212, 2013.

86 LIU, B.; ZHOU, K. Recent progress on graphene-analogous 2D nanomaterials: Properties, modeling and applications. **Progress in Materials Science**, v. 100, p. 99-169, 2019.

87 LIU, Y.; ZHANG, D. Synergetic effect in the multifunctional composite film of graphene-TiO₂ with transparent conductive, photocatalytic and strain sensing properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 698, p. 60-67, 2017.

88 SUN, J.; ZHANG, H.; GUO, L. H.; ZHAO, L. X. Two-dimensional interface engineering of a titania-graphene nanosheet composite for improved photocatalytic activity. **ACS Applied Materials Interfaces**, v. 5, p. 13035-13041, 2013.

89 XIANG, Q. J.; YU, J. G.; JARONIEC, M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity of graphene/C₃N₄ composites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 15, p. 7355-7363, 2011.

90 XU, D.; CHENG, B.; CAO, S.; YU, J. Enhanced photocatalytic activity and stability of Z-scheme Ag₂CrO₄-GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 380-388, 2015.

91 HU, S. W.; YANG, L. W.; TIAN, Y.; WEI, X. L.; DING, J. W.; ZHONG, J. X.; CHU, P. K. Non-covalent doping of graphitic carbon nitride with ultrathin graphene oxide and molybdenum disulfide nanosheets: an effective binary heterojunction photocatalyst under visible light irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 431, p. 42-49, 2014.

92 AKPLE, M. S.; LOW, J. X.; QIN, Z. Y.; WAGEH, S.; AL-GHAMDI, A. A.; YU, J. G.; LIU, S. W. Nitrogen-doped TiO₂ microsheets with enhanced visible light photocatalytic activity for CO₂ reduction. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 12, p. 2127-2134, 2015.

93 BENTO, R. T.; CORREA, O. V.; PILLIS, M. F. On the surface chemistry and the reuse of sulfur-doped TiO₂ films as photocatalysts. **Materials Chemistry and Physics**, v. 261, p. 124231, 2021.

94 CAROBOLANTE, J. P. A. **Modificação da superfície da liga experimental Ti10Mo8Nb empregando oxidação anódica – estudos in vitro**. 2017. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá.

95 FISCHER, K.; GAWEL, A.; ROSEN, D.; KRAUSE, M.; LATIF, A. A.; GRIEBEL, J.; PRAGER, A.; SCHULZE, A. Low-temperature synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanoparticles on a polymer membrane for photocatalysis. **Catalysts**, v. 7, p. 209, 2017.

96 MI, Y.; WENG, Y. Band alignment and controllable electron migration between rutile and anatase TiO₂. **Scientific Reports**, v. 5, p. 11482, 2015.

97 HAGGERTY, J. E. S.; SCHELHAS, L. T.; KITCHAEV, D. A.; MANGUM, J. S.; GARTEN, L. M.; SUN, W.; STONE, K. H.; PERKINS, J. D.; TONEY, M. F.; CEDER, G.; GINLEY, D. S.; GORMAN, B. P.; TATE, J. High-fraction brookite films from amorphous precursors. **Scientific Reports**, v. 7, p. 15232, 2017.

98 ZHANG, Y.; WAN, J.; KE, Y. A novel approach of preparing TiO₂ films at low temperature and its application in photocatalytic degradation of methyl orange. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 750-754, 2010.

99 ŠEGOTA, S.; ČURKOVIĆ, L.; LJUBAS, D.; SVETLIČIĆ, V.; HOURA, I. F.; TOMAŠIĆ, N. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films, **Ceramics International**, v. 37, p. 1153-1160, 2011.

100 DE OLIVEIRA, E. C.; BENTO, R. T.; CORREA, O. V.; PILLIS, M. F. Visible-light photocatalytic activity and recyclability of N-doped TiO₂ films grown by MOCVD. **Cerâmica**, v. 66, p. 451-459, 2020.

101 BENTO, R. T.; CORREA, O. V.; ANTUNES, R. A.; PILLIS, M. P.; Surface properties enhancement by sulfur-doping TiO₂ films. **Materials Research Bulletin**, v. 143, p. 111460, 2021.

102 YU, J. C.; WU, L.; LIN, J.; LI, P.; LI, Q. Microemulsion-mediated solvothermal synthesis of nanosized CdS-sensitized TiO₂ crystalline photocatalyst. **Chemical Communications**, v. 13, p. 1552-1553, 2003.

103 XU, H.; LI, G.; ZHU, G.; ZHU, K.; JIN, S. Enhanced photocatalytic degradation of rutile/anatase TiO₂ heterojunction nanoflowers. **Catalysis Communications**, v. 62, p. 52-56, 2015.

104 GARNICA, D. J. F. **Síntese e caracterização de grafeno por CVD catalítico em filme finos**. 2017. 109 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

105 CARRASCO, P. M.; MONTES, S.; GARCÍA, I.; BORGHEI, M.; JIANG, H.; ODRIÓZOLA, I.; CABAÑERO, G.; RUIZ, V. High-concentration aqueous dispersions of graphene produced by exfoliation of graphite using cellulose nanocrystals, **Carbon**, v. 70, p. 157-163, 2014.

106 JANOWSKA, I.; LAFJAH, M.; PAPAETHYMIIOU, V.; PRONKIN, S.; ULHAQ-BOUILLET, C. Edges fractal approach in graphene – Defects density gain. **Carbon**, v. 123, p. 395-401, 2017.

107 LIU, C.; HUANG, X.; WU, Y.-Y.; DENG, X.; ZHENG, Z.; XU, Z.; HUI, D. Advance on the dispersion treatment of graphene oxide and the graphene oxide modified cement-based materials. **Nanotechnology Reviews**, v. 10, p. 34-49, 2021.

108 HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 1339-1339, 1958.

109 SERRANO-LUJÁN, L.; VÍCTOR-ROMÁN, S.; TOLEDO, C.; SANAHUJA-PAREJO, O.; MANSOUR, A. E.; ABAD, J.; AMASSIAN, A.; BENITO, A. M.; MASER, W. K.; URBINA, A. Environmental impact of the production of graphene oxide and reduced graphene oxide. **SN Applied Science**, v. 1, p. 179, 2019.

110 XUE, B.; ZOU, Y.; YANG, Y. A UV-light induced photochemical method for graphene oxide reduction. **Journal of Materials Science**, v. 52, p. 12742-12750, 2017.

111 GÜLER, Ö.; TEKELI, M.; TAŞKIN, M.; GÜLER, S. H.; YAHIA, I. S. The production of graphene by direct liquid phase exfoliation of graphite at moderate sonication power by using low boiling liquid media: The effect of liquid media on yield and optimization. **Ceramics International**, v. 47, p. 521-533, 2021.

112 YI, M.; SHEN, Z.; MA, S.; ZHANG, X. A mixed-solvent strategy for facile and green preparation of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, p. 1003, 2012.

113 ZHANG, H.; LV, X. J.; LI, Y. M.; WANG, Y.; LI, J. H. P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst. **ACS Nano**, v. 4, n. 1, p. 380-386, 2010.

114 KHALID, N. R.; BILAL TAHIR, M.; MAJID, A.; AHMED, E.; AHMAD, M.; KHALID, S.; AHMED, W. TiO₂-graphene-based composites: synthesis, characterization, and application in photocatalysis of organic pollutants. **Micro and Nanomanufacturing**, v. 2, p. 95-122, 2017.

115 WU, F.; LIU, W.; QIU, J.; LI, J.; ZHOU, W.; FANG, Y.; ZHANG, S.; LI, X. Enhanced photocatalytic degradation and adsorption of methylene blue via TiO₂ nanocrystals supported on graphene-like bamboo charcoal. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 425-435, 2015.

116 ZHANG, Y.-P.; XU, J.-J.; SUN, Z.-H.; LI, C.-Z.; PAN, C.-X. Preparation of graphene and TiO₂ layer by layer composite with highly photocatalytic efficiency. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 21, n. 6, p. 467-471, 2011.

117 ISMAIL, A. A.; GEIOUSHY, R. A.; BOUZID, H.; AL-SAYARI, S. A.; AL-HAJRY, A.; BAHNEMANN, D. W. TiO₂ decoration of graphene layers for highly efficient photocatalyst: Impact of calcination at different gas atmosphere on photocatalytic efficiency. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 62-70, 2013.

118 ZHAO, H.; SU, F.; FAN, X.; YU, H.; WU, D.; QUAN, X. Graphene-TiO₂ composite photocatalyst with enhanced photocatalytic performance. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 4-6, p. 777-782, 2012.

119 JIANG, B.; TIAN, C.; ZHOU, W.; WANG, J.; XIE, Y.; PAN, Q.; REN, Z.; DONG, Y.; FU, D.; HAN, J.; FU, H. In situ growth of TiO₂ in interlayers of expanded graphite for the fabrication of TiO₂-graphene with enhanced photocatalytic activity. **Chemistry European Journal**, v. 17, p. 8379-8387, 2011.

120 ZHANG, J.; WANG, X.; WANG, X.; SONG, J.; HUANG, J.; LOUANGSOUPHOMA, B.; ZHAO, J. Floating photocatalysts based on loading Bi/N-doped TiO₂ on expanded graphite C/C (EGC) composites for the visible light degradation of diesel. **RSC Advances**, v. 5, p. 71922-71931, 2015.

121 SHAO, C.; ZHOU, G.; LI, Z.; WU, Y.; XU, D.; SUN, B. Fabrication of large-diameter tube-like mesoporous TiO₂ via heterogeneous precipitation and photocatalytic decomposition of papermaking wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 277-235, 2013.

- 122 AHMADPOUR, A.; ZARE, M.; BEHJOMANESH, M.; AVAZPOUR, M. Photocatalytic decolorization of methyl orange dye using nano-photocatalysts. **Advances in Environmental Technology**, v. 3, p. 121-127, 2015.
- 123 KURNIAWAN, T. A.; MENGTING, Z.; FU, D.; YEAP, S. K.; OTHMAN, M. H. D.; AVTAR, R.; OUYANG, T. Functionalizing TiO₂ with graphene oxide for enhancing photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in contaminated wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110871, 2020.
- 124 SENAPATI, K. K.; BORGOHAIN, C.; PHUKAN, P. CoFe₂O₄-ZnS nanocomposite: a magnetically recyclable photocatalyst. **Catalysis Science and Technology**, v. 2, p. 2361-2366, 2012.
- 125 KIRIAKIDOU, F.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. **Catalysis Today**, v. 54, p. 119-130, 1999.
- 126 CHEN, R.; LAI, D.; WANG, D.; NIU, J.; HE, J.; FENG, P.; GARCIA, H. Enhanced photocatalytic activity of kaolinite-TiO₂-graphene oxide composite with a porous stacking structure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 889, p. 161682, 2021.
- 127 ZAINUDIN, N. F.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Characteristics of supported nano-TiO₂/ZSM-5/silica gel (SNTZS): photocatalytic degradation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 299-306, 2010.
- 128 MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. **Desalination**, v. 185, p. 449-456, 2005.
- 129 DUMINICA, F. D.; MAURY, F.; HAUSBRAND, R. Growth of TiO₂ thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications. **Surface and Coating Technology**, v. 201, p. 9304-9308, 2007.
- 130 WU, C. Y.; LEE, Y. L.; LO, Y. S.; LIN, C. J.; WU, C. H. Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel spin coating. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 737-744, 2013.
- 131 CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.
- 132 WATSON, S. S.; BEYDOUN, D.; SCOTT, J. A.; AMAL, R. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 95, p. 213-220, 2003.
- 133 YAHAYA, M. Z.; AZAM, M. A.; TERIDI, M. A. M.; SINGH, P. K.; MOHAMAD, A. A. Recent characterisation of sol-gel synthesised TiO₂ nanoparticles. *In: Recent applications in sol-gel synthesis*, Londres, IntechOpen, 2017, p. 109-129.

- 134 KIM, J.; SUH, D.; KIM, C.; BAEK, Y.; LEE, B.; KIM, H. J.; LEE, J.-C.; YOON, J. A high-performance and fouling resistant thin-film composite membrane prepared via coating TiO₂ nanoparticles by sol-gel-derived spray method for PRO applications. **Desalination**, v. 397, p. 157-164, 2016.
- 135 ZABIHI, F.; AHMADIAN-YAZDI, M-R.; ESLAMIAN, M. Photocatalytic graphene-TiO₂ thin films fabricated by low-temperature ultrasonic vibration-assisted spin and spray coating in a sol-gel process. **Catalysts**, v. 7, p. 136, 2017.
- 136 KIM, C.; LEE, J.; KIM, S.; YOON, J. TiO₂ sol-gel spray method for carbon electrode fabrication to enhance desalination efficiency of capacitive deionization. **Desalination**, v. 342, p. 70-74, 2014.
- 137 GUERRERO-CONTRERAS, J. & CABALLERO-BRIONES, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, 209-220, 2015.
- 138 MURUGAN, C.; RANJITHKUMAR, K.; PANDIKUMAR, A. Interfacial charge dynamics in type-II heterostructured sulfur doped-graphitic carbon nitride/bismuth tungstate as competent photoelectrocatalytic water splitting photoanode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 602, p. 437-451, 2021.
- 139 JI, T.; HUA, Y.; SUN, M.; MA, N. The mechanism of the reaction of graphite oxide to reduced graphene oxide under ultraviolet irradiation. **Carbon**, v. 54, p. 412-418, 2013.
- 140 YIN, R.; SHEN, P.; LU, Z. A green approach for the reduction of graphene oxide by ultraviolet/sulfite process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 550, p. 110-116, 2019.
- 141 LI, Z. Q.; LU, C. J.; XIA, Z. P.; ZHOU, Y.; LUO, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, v. 45, p. 1686-1695, 2007.
- 142 SILVA, D. L. C. **Filmes finos de carbono depositados por meio da técnica de magnetron sputtering usando cobalto, cobre e níquel como buffer-layers**. 2015. 71 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 143 NIKIEL, L.; JAGODZINSKI, P. W. Raman spectroscopy characterization of graphites: a re-evaluation of spectra/structure correlation. **Carbon**, v. 31, n. 8, p. 1313-1317, 1993.
- 144 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.

- 145 BERA, M.; PRAGYA GUPTA, C.; MAJI, P. K. Facile one-pot synthesis of graphene oxide by sonication assisted mechanochemical approach and its surface chemistry. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, p. 902-912, 2018.
- 146 RUIZ, S.; TAMAYO, J. A.; OSPINA, J. D.; NAVIA PORRAS, D. P.; VALENCIA ZAPATA, M. E.; HERNANDEZ, J. H. M.; VALENCIA, C. H.; ZULUAGA, F.; GRANDE TOVAR, C. D. Antimicrobial films based on nanocomposites of chitosan/poly(vinyl alcohol)/graphene oxide for biomedical applications. **Biomolecules**, v. 9, p. 109, 2019.
- 147 MILENOV, T.; DIKOVSKA, A.; AVRAMOVA, I.; KARAIVANOVA, D.; AVDEEV, G.; TERZIYSKA, P.; DIMOV, D.; KARASHANOVA, D.; GEORGIEVA, B.; KOLEV, S.; VALCHEVA, E. Modification of thin carbon films by UVC light. **Journal of Physics**, v. 1859, p. 012008, 2021.
- 148 VERMA, S.; DUTTA, R. K. A facile method of synthesizing ammonia modified graphene oxide for efficient removal of uranyl ions from aqueous medium. **RSC Advances**, v. 5, p. 77192-77203, 2015.
- 149 EIGLER, S.; DOTZER, C.; HIRSCH, A.; ENZELBERGER, M.; Müller, P. Formation and decomposition of CO₂ intercalated graphene oxide, **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 1276-1282, 2012.
- 150 XUE, B.; ZOU, Y.; YANG, Y. UV-assisted reduction of graphite oxide to graphene by using a photoinitiator. **Journal of Materials Science**, v. 52, p. 4866-4877, 2017.
- 151 WEI, L.; CHEN, F.; WANG, H.; ZENG, T. H.; WANG, Q.; CHEN, Y. Acetone-induced graphene oxide film formation at the water-air interface. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 8, p. 437-443, 2013.
- 152 RUI, B.; YANG, M.; ZHANG, L.; JIA, Y.; HISTED, R.; LIAO, Y.; XIE, J.; LEI, F.; FAN, L. Reduced graphene oxide-modified biochar electrodes via electrophoretic deposition with high rate capability for supercapacitors. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 50, p. 407-420, 2020.
- 153 TANG, H.; GAO, P.; BAO, Z.; ZHOU, B.; SHEN, J.; MEI, Y.; WU, G. Conductive resilient graphene aerogel via magnesio-thermic reduction of graphene oxide assemblies. **Nano Research**, v. 8, p. 1710-1717, 2015,
- 154 LIU, P.; LIU, J.; ZHANG, B.; ZONG, W.; XU, S.; LIU, Y.; CAO, S. Enhanced electroluminescent performance by doping organic conjugated ionic compound into graphene oxide hole-injecting layer. **Journal of Material Science**, v. 54, p. 12688-12696, 2019.

155 PATON, K. R.; VARRLA, E.; BACKES, C.; SMITH, R. J.; KHAN, U.; O'NEILL, A.; BOLAND, C.; LOTYA, M.; ISTRATE, O. M.; KING, P.; HIGGINS, T.; BARWICH, S.; MAY, P.; PUCZKARSKI, P.; AHMED, I.; MOEBIUS, M.; PETTERSSON, H.; LONG, E.; COELHO, J.; O'BRIEN, S. E.; MCGUIRE, E. K.; SANCHEZ, B. M.; DUESBERG, G. S.; MCEVOY, N.; PENNYCOOK, T. J.; DOWNING, C.; CROSSLEY, A.; NICOLOSI, V.; COLEMAN, J. N. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. **Nature Materials**, v. 13, p. 624-630, 2014.

156 SHANG, T.; FENG, G.; LI, Q.; ZHENG, Y. Production of graphene nanosheets by supercritical CO₂ process coupled with micro-jet exfoliation. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 25, p. 691-698, 2017.

157 LEE, A.-C.; LIN, R.-H.; YANG, C.-Y.; LIN, M.-H.; WANG, W.-Y. Preparations and characterization of novel photocatalysts with mesoporous titanium dioxide (TiO₂) via a sol-gel method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, p. 275-280, 2008.

158 SHARMA, A.; KARN, R. K.; PANDIYAN, S. K. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by sol-gel method and their characterization. **Journal of Basic and Applied Engineering Research**, v. 1, p. 1-5, 2014.

159 MEHER, S. R.; BALAKRISHNAN, L. Sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ thin films: A promising candidate for self-cleaning smart window applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 26, p. 251-258, 2014.

160 LIN, J.; ZHU, S.; LIU, Y.; CHEN, X. Anatase TiO₂ nanotube powder film with high crystallinity for enhanced photocatalytic performance. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, p. 110, 2015.

161 SHEN, H. L.; HU, H. H.; LIANG, D. Y.; MENG, H. L.; LI, P. G.; TANG, W. H.; CUI, C. Effect of calcination temperature on the microstructure, crystallinity and photocatalytic activity of TiO₂ hollow spheres. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 542, p. 32-36, 2012.

162 MALEVU, T. D.; MWANKEMWA, B. S.; MOTLOUNG, S. V.; TSHABALALA, K. G.; OCAYA, R. O. Effect of annealing temperature on nano-crystalline TiO₂ for solar cell applications. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 106, p. 127-132, 2019.

163 KABIR, I. I.; SHEPPARD, L. R.; SHAMIRI, R.; KOSHY, P.; LIU, R.; JOE, W.; LE, A.; LU, X.; CHEN, W. F.; SORRELL, C. C. Contamination of TiO₂ thin films spin coated on borosilicate and rutile substrates. **Journal of Materials Science**, v. 55, p. 3774-3794, 2020.

164 SANSIVIERO, M. T. C.; DE FARIA, D. L. A. Influence of thermal treatment on the photocatalyst nanocomposite ZnO/TiO₂. **Química Nova**, v. 38, n.1, p. 55-59, 2015.

165 LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Review article: Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials. **Cerâmica**, v. 54, p. 174-183, 2008.

166 MOSQUERA, A. A.; ALBELLA, J. M.; NAVARRO, V.; BHATTACHARYYA, D.; ENDRINO, J. L. Effect of silver on the phase transition and wettability of titanium oxide films. **Scientific Reports**, v. 6, p. 32171, 2016.

167 YU, J.; YU, J. C.; HO, W.; JIANG, Z. Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and photo-induced super-hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films. **New Journal of Chemistry**, v. 26, p. 607-613, 2002.

168 NAM, S. H.; CHO, S. J.; JUNG, C. K.; BOO, J. H.; SICHA, J.; HERMAN, D.; MUSIL, J.; VLCEK, J. Comparison of hydrophilic properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method and reactive magnetron sputtering system. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 6944-6950, 2011.

169 DONG, X.; SHI, Y.; ZHAO, Y.; CHEN, D.; YE, J.; YAO, Y.; GAO, F.; NI, Z.; YU, T.; SHEN, Z.; HUANG, Y.; CHEN, P.; LI, L. J. Symmetry breaking of graphene monolayers by molecular decoration. **Physical Review Letters**, v. 102, p. 135501, 2009.

170 LEE, J.; NOVOSELOV, K. S.; SHIN, H. S. Interaction between metal and graphene: dependence on the layer number of graphene. **ACS Nano**, v. 5, p. 608-612, 2011.

171 GUAN, S.; HAO, L.; YOSHIDA, H.; ITOI, T.; ASANUMA, H.; PAN, F.; LU, Y. Fabrication and characterization of photocatalyst composite coatings of TiO₂/TiC-Ti using Ti and TiC powders. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 627-632, 2016.

172 TISMANAR, I.; OBREJA, A. C.; BUIU, O.; DUTA, A. VIS-active TiO₂-graphene oxide composite thin films for photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 538, p. 147833, 2021.

173 TAYEL, A.; RAMADAN, A. R.; SEOUD, O. A. Titanium dioxide/graphene and titanium dioxide/graphene oxide nanocomposites: synthesis, characterization and photocatalytic applications for water decontamination. **Catalysts**, v. 8, p. 491, 2018.

174 KARTHIK, P.; GOWTHAMAN, P.; VENKATACHALAM, M.; RAJAMANICKAM, A. T. Propose of high performance resistive type H₂S and CO₂ gas sensing response of reduced graphene oxide/titanium oxide (rGO/TiO₂) hybrid sensors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, p. 3695-3705, 2020.

175 KUMAR, K. Y.; SAINI, H.; PANDIARAJAN, D.; PRASHANTH, M. K.; PARASHURAM, L.; RAGHU, M. S. Controllable synthesis of TiO₂ chemically bonded graphene for photocatalytic hydrogen evolution and dye degradation. **Catalysis Today**, v. 340, p. 170-177, 2020.

- 176 ŠTENGL, V.; POPELKOVÁ, D.; VLÁČIL, P. TiO₂-graphene nanocomposite as high performance photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 25209-25218, 2011.
- 177 TIMOUMI, A. Reduction band gap energy of TiO₂ assembled with graphene oxide nanosheets. **Graphene**, v. 7, p. 31-38, 2018.
- 178 TIMOUMI, A.; ALAMRI, S. N.; ALAMRI, H. The development of TiO₂-graphene oxide nano composite thin films for solar cells. **Results in Physics**, v. 11, p. 46-51, 2018.
- 179 NEVILLE, E. M.; MATTLE, M. J.; LOUGHREY, D.; RAJESH, B.; RAHMAN, M.; MACELROY, J. M. D.; SULLIVAN, J. A.; THAMPI, K. R. Carbon-doped TiO₂ and carbon, tungsten-codoped TiO₂ through sol-gel processes in the presence of melamine borate: reflections through photocatalysis. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 116, p. 16511-16521, 2012.
- 180 AKHAVAN, O.; GHADERI, E. Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO₂ thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 20214-20220, 2009.
- 181 AKHAVAN, O.; AZIMIRAD, R.; SAFA, S.; LARIJANI, M. M. Visible light photo-induced antibacterial activity of CNT-doped TiO₂ thin films with various CNT contents. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 7386-7392, 2010.
- 182 VALLEJO, W.; RUEDA, A.; DÍAZ-URIBE, C.; GRANDE, C.; QUINTANA, P. Photocatalytic activity of graphene oxide-TiO₂ thin films sensitized by natural dyes extracted from *Bactris guineensis*. **Royal Society Open Science**, v. 6, p. 181824, 2019.
- 183 LIN, L.; WANG, H.; LUO, H.; XU, P. Enhanced photocatalysis using side-glowing optical fibers coated with Fe-doped TiO₂ nanocomposite thin films. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 307-308, p. 88-98, 2015.
- 184 XU, J.; AO, Y.; FU, D.; YUAN, C. Synthesis of Bi₂O₃-TiO₂ composite film with high photocatalytic activity under sunlight irradiation. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2365-2369, 2008.
- 185 BAE, S.; KIM, S.; LEE, S.; CHOI, W. Dye decolorization test for the activity assessment of visible light photocatalysts: Realities and limitations, **Catalysis Today**, v. 224, p. 21-28, 2014.
- 186 WANG, F.; ZHANG, K. Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 345, p. 101-107, 2011.
- 187 GUETTAL, N.; AMAR, H. A. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. **Desalination**, v. 185, p. 427-437, 2005.

- 188 SHAHAM-WALDMANN, N.; PAZ, Y. Away from TiO₂: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 72–80, 2016.
- 189 ROCHKIND, M.; PASTERNAK, S.; PAZ, Y. Using dyes for evaluating photocatalytic properties: a critical review. **Molecules**, v. 20, p. 88-110, 2014.
- 190 DAS, A.; ADAK, M. K.; MAHATA, N.; BISWAS, B. Wastewater treatment with the advent of TiO₂ endowed photocatalysts and their reaction kinetics with scavenger effect. **Journal of Molecular Liquids**, v. 338, p. 116479, 2021.
- 191 PALHARIM, P. H.; FUSARI, B. L. D.; RAMOS, B.; OTUBO, L.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Effect of HCl and HNO₃ on the synthesis of pure and silver-based WO₃ for improved photocatalytic activity under sunlight. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 422, p. 113550, 2022.
- 192 SHEYDAEI, M.; SHIADEH, H. R. K.; AYOUBI-FEIZ, B.; EZZATI, R. Preparation of nano N-TiO₂/graphene oxide/titan grid sheets for visible light assisted photocatalytic ozonation of cefixime. **Chemical Engineering Journal**, v. 353, p. 138-146, 2018.
- 193 LETTIERI, S.; GARGIULO, V.; PALLOTTI, D. K.; VITIELLO, G.; MADDALENA, P.; ALFÈ, M.; MAROTTA, R. Evidencing opposite charge-transfer processes at TiO₂/graphene-related materials interface through a combined EPR, photoluminescence and photocatalysis assessment. **Catalysis Today**, v. 315, p. 19-30, 2018.
- 194 YANG, M.-Q.; ZHANG, N.; XU, Y.-J. Synthesis of fullerene-, carbon nanotube, and graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalysts for selective oxidation: a comparative study. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, p. 1156-1164, 2013.
- 195 MOHAMMADI, M.; ROKNABADI, M. R.; BEHDANI, M.; KOMPANY, A. Enhancement of visible and UV light photocatalytic activity of rGO-TiO₂ nanocomposites: the effect of TiO₂/graphene oxide weight ratio. **Ceramics International**, v. 45, p. 12625-12634, 2019.
- 196 BAI, N.; LIU, X.; LI, Z.; KE, X.; ZHANG, K.; WU, Q. High-efficiency TiO₂/ZnO nanocomposites photocatalysts by sol–gel and hydrothermal methods. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 99, p. 92-100, 2021.
- 197 COVEI, M.; PERNIU, D.; BOGATU, C.; DUTA, A.; VISA, I. Photocatalytic composite thin films with controlled optical properties based on TiO₂, WO₃ and rGO. **Surfaces and Interfaces**, v. 31, p. 102075, 2022.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – SP - Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia associada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações
