



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CRISTIANE GOMES ALMEIDA

Avaliação do papel do óxido de grafeno (GO) e da influência do zinco na geração fotocatalítica de hidrogênio empregando fotocatalisadores híbridos binários (GO-CdS e GO-Cd_{1-x}Zn_xS) e ternários (Pt-GO-CdS e Pt-GO-Cd_{1-x}Zn_xS)

Salvador

2018

CRISTIANE GOMES ALMEIDA

Avaliação do papel do óxido de grafeno (GO) e da influência do zinco na geração fotocatalítica de hidrogênio empregando fotocatalisadores híbridos binários (GO-CdS e GO-Cd_{1-x}Zn_xS) e ternários (Pt-GO-CdS e Pt-GO-Cd_{1-x}Zn_xS)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

Orientadora: Prof. Dra. Luciana Almeida da Silva

Salvador

2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

GOMES ALMEIDA, CRISTIANE

Avaliação do papel do óxido de grafeno (GO) e da influência do zinco na geração fotocatalítica de hidrogênio empregando fotocatalisadores híbridos binários (GO-CdS e GO-Cd_{1-x}Zn_xS) e ternários (Pt-GO-CdS e Pt-GO-Cd_{1-x}Zn_xS) / CRISTIANE GOMES ALMEIDA. -- SALVADOR, 2018.

123 f. : il

Orientadora: Luciana Almeida da Silva.

Tese (Doutorado - QUÍMICA) -- Universidade Federal da Bahia, INSTITUTO DE QUÍMICA, 2018.

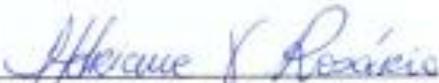
1. Hidrogênio. 2. fotocatalise. 3. sulfeto de cádmio. 4. grafeno. 5. zinco. I. Almeida da Silva, Luciana. II. Título.

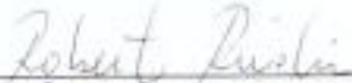
TERMO DE APROVAÇÃO
CRISTIANE GOMES ALMEIDA

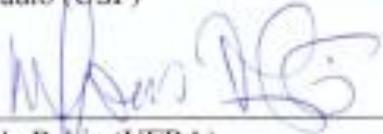
"Avaliação do papel do óxido de grafeno (GO) e da influência do zinco na geração fotocatalítica de hidrogênio empregando fotocatalisadores híbridos binários (GO-CdS e GO-Cd_{1-x}Zn_xS) e ternários (Pt-GO-CdS e Pt-GO-Cd_{1-x}Zn_xS)"

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Luciana Almeida Silva 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Adriane Viana do Rosário 
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno 
Doutorado em Física, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Marcus Vinícius Santos da Silva 
Doutorado em Física, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Silvia Maria Egues Dariva 
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
Universidade Tiradentes

Salvador, 30 de julho de 2018.

“Eu,
um universo de átomos,
um átomo no universo.”

Richard P. Feynman

Agradecimentos

Desejo exprimir os meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, permitiram que esta tese se concretizasse.

Agradeço a Deus todos os dias por toda a minha caminhada.

Agradeço a meus pais, Lena e Carlos, e à minha irmã Juliana, por acreditarem em mim, e a cada palavra de incentivo. A meu marido Williams, pela paciência e por me proporcionar viver o maior amor da vida, me presenteando com nossa filha Lívia. Obrigada por serem um pedacinho do céu aqui na Terra.

Agradeço a minha professora orientadora Luciana Almeida da Silva por todos esses anos de ensinamentos e orientações.

Agradeço aos professores e amigos do Laboratório e Pesquisa em Química (LPQ), em especial a Tuany e Paula por toda ajuda e amizade, a Leila Maria pela força e incentivo, a Dalila, Grazielle, Larissa e Milena pela torcida por mim.

Agradeço ao Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat) pela disponibilização dos equipamentos de DRX. Ao Laboratório Multi-Usuário de Microscopia Eletrônica da UFBA (LAMUME-IF) pelas imagens de MEV e disponibilidade do equipamento de RAMAN. Ao Grupo de Pesquisa em Química de Coordenação (GPQC) pelo uso do equipamento de DRS.

À CAPES, pela bolsa de estudo do doutorado.

"Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; se não fossem por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar". (Chico Xavier)

Resumo

Hidrogênio obtido a partir de água é um atrativo vetor energético visto que pode ser produzido por fontes renováveis e inesgotáveis, tais como energia solar, água e biomassa. Um novo processo baseado na fotólise da água com auxílio de semicondutores fotocatalíticos, agora aliado ao grafeno, que exhibe propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte de carga únicas, é considerado uma alternativa promissora. Nesse sentido, a atividade fotocatalítica de sistemas híbridos binários (GO-CdS e GO-Cd_{1-x}Zn_xS) e ternários (Pt-GO-CdS e Pt-GO-Cd_{1-x}Zn_xS) foi avaliada na geração de hidrogênio. Para tal, diferentes métodos de síntese, sonoquímico e térmico, foram empregados para preparar compósitos de CdS com óxido de grafeno (GO), bem como a inserção de zinco na estrutura de CdS em diferentes proporções também foi avaliada. Os resultados indicam que o óxido de grafeno (GO) é reduzido durante o tempo de indução da reação de geração de hidrogênio, formando RGO, que também atua como cocatalisador. Dos materiais avaliados, o melhor desempenho foi do compósito ternário obtido por via térmica, Pt(RGO/CdS_{TT}), em função de maior cristalinidade do CdS hexagonal, maior dispersão do GO quando introduzido durante a síntese e maior eficiência no processo de fotorredução de GO a RGO. A combinação desses fatores resultou em um efeito sinérgico da platina com o óxido de grafeno reduzido como cocatalisadores, rendendo uma taxa de produção de hidrogênio de 651,6 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$. A inserção de zinco na estrutura wurtzita de CdS melhorou a atividade fotocatalítica em relação ao CdS sonoquímico em mais de 20 vezes para o sistema binário, GO/SZ2, e cerca de 12 vezes para o sistema ternário, Pt(GO/SZ2). Neste caso, a melhor atividade fotocatalítica pode estar associada ao maior grau de oxidação do grafite (O/C = 1,72) na amostra GO/ZS2 (razão Cd:Zn:S 1:2:4), o que facilita o processo de esfoliação, resultando em menor número de lâminas empilhadas de óxido de grafeno. O tratamento térmico da amostra GO/SZ2 resultou em um aumento significativo da cristalinidade e elevação expressiva da atividade fotocatalítica, 386,65 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ para GO/SZ2_{TT} e 463,68 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ para Pt(GO/SZ2_{TT}), em relação à amostra GO/SZ2, 114,87 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Palavras-Chave: Hidrogênio, fotocatalise, sulfeto de cádmio, grafeno, zinco, luz visível.

Abstract

Hydrogen obtained from water is an attractive vector of energy since it can be produced by renewable and inexhaustible sources such as solar energy, water and biomass. A new process based on water splitting assisted by photocatalytic semiconductors, now allied to graphene which exhibits unique structural, electronic and charge carrier properties, is considered a promising alternative. In this sense, the photocatalytic activity of binary (GO-CdS and GO-Cd_{1-x}Zn_xS) and ternary (Pt-GO-CdS and Pt-GO-Cd_{1-x}Zn_xS) hybrid systems was evaluated in the generation of hydrogen. For this, different methods of synthesis, sonochemical and thermal, were used to prepare composites with CdS and graphene oxide (GO), as well the insertion of zinc in the CdS structure in different ratios was also evaluated. The results indicate that graphene oxide (GO) is reduced during the induction time of the hydrogen generation reaction, yielding RGO, which also acts as a cocatalyst. Among evaluated materials, the ternary composite, Pt(RGO/CdS_{TT}), obtained by thermal method, has exhibited the best performance, due to the higher crystallinity of hexagonal CdS, higher dispersion of GO when introduced during the synthesis and higher efficiency in the photoreduction process of GO to RGO. The combination of these factors resulted in a synergistic effect of platinum with reduced graphene oxide as cocatalysts, yielding a hydrogen production rate of 651.6 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$. The zinc insertion in the CdS wurtzite structure has improved the photocatalytic activity with respect to the sonochemical CdS by more than 20 times for the binary system, GO/SZ2, and about 12 times for the ternary system, Pt(GO/SZ2). In this case, the best photocatalytic activity may be associated to the higher degree of graphite oxidation ($O/C = 1.72$) in the GO/ZS2 sample (Cd:Zn:S ratio 1:2:4), which facilitates the exfoliation process, resulting in fewer stacked graphene oxide sheets. The heat treatment of the GO/SZ2 sample resulted in a significant increase of the crystallinity as well as expressive increase in the photocatalytic activity, 386.65 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ for GO/SZ2_{TT} and 463.68 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ for Pt(GO/SZ2_{TT}), in relation to the sample GO/SZ2, 114.87 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Keywords: Hydrogen, photocatalysis, cadmium sulfide, graphene, zinc, visible light.

SIGLAS e ABREVIATURAS

Agência Internacional de Pesquisa do Câncer	IARC
Banda de condução	BC
Banda de valência	BV
Comprimento de onda	λ
Condutividade térmica	K
Deposição química de vapor	CVD
Deteção de condutividade térmica	TCD
Diâmetro de médio de cristalitos	D
Difratometria de raios X	DRX
Distância interplanar	d
Eletrodo padrão de hidrogênio	EPH
Elétron	e^-
Elétron Volt	eV
Energia de <i>bandgap</i>	E_g
Energia de <i>hopping</i> entre segundos vizinhos	t'
Energia dos fótons	E
Energia livre de Gibbs	G
Espectroscopia de reflectância difusa	DRS
Intensidade de absorção	I
Lacuna	h^+
Largura a meia altura	B

Microscopia Eletrônica de Transmissão	MET
Microscopia Eletrônica de Varredura	MEV
Microscópio de força atômica	AFM
Nível de Fermi	ϵ_F
Oxidative debris	OD
Óxido de grafeno	GO
Óxido de grafeno reduzido	RGO
Óxido de grafite	GrO
Pascal	Pa
Pontos de Dirac	K e K'
Porcentagem em massa	$m m^{-1}$
Porcentagem em volume	$v v^{-1}$
Quantidade de matéria	n
Sonoquímico	Son
Tratamento térmico	TT
Ultravioleta-visível	UV-Vis
Watts	W
Zona de Brillouin	BZ

INDICE DE FIGURAS

Figura 1	Grafite em sua estrutura lamelar de folhas de grafeno empacotadas e unidas por forças de van der Waals com distância interplanar de 0,34 nm	21
Figura 2	Andre Geim e Konstantin Novoselov ganharam o Nobel de Física de 2010 por pesquisas com o grafeno	23
Figura 3	Método de obtenção de camadas finas de grafite utilizando uma fita adesiva, conhecido como método “Scotch-tape” (NOVOSELOV <i>et al.</i> , 2011). (a) 1 e 2: a fita adesiva é usada para remover algumas camadas de grafite do material macroscópico. 3: a fita com camadas de grafite é pressionada sobre um substrato de um material previamente escolhido. 4 e (b): algumas camadas de grafite permanecem aderidas ao substrato, após a retirada da fita de sobre o mesmo	23
Figura 4	(a) Estrutura do grafeno como uma rede triangular com dois átomos de carbono por célula unitária (em cinza), e seus vetores primitivos a_1 e a_2 . (b) Representação da rede recíproca da rede mostrada em (a). A_1 e A_2 são os vetores primitivos da rede recíproca. A área cinza é a primeira zona de Brillouin, os pontos K e K' são os pontos onde a banda de valência e condução se encontram	25
Figura 5	Processo de hibridização dos orbitais s e p no átomo de carbono.	27
Figura 6	(a) 1 orbital sp^2 ; (b) disposição espacial dos três orbitais sp^2 ; (c) disposição espacial do orbital "p" remanescente (LIMA, 2012).	28
Figura 7	(a) Representação da interpenetração de dois orbitais híbridos sp^2 no eixo da ligação formando a ligação sigma.(b) Representação da interpenetração de dois orbitais 2p de dois átomos de carbono perpendiculares ao plano formando uma ligação π_{p-p} (LIMA, 2012).	28
Figura 8	Representação das ligações entre os orbitais p_z não hibridizados perpendiculares ao plano do grafeno (LIMA, 2012).	29
Figura 9	Dispersão eletrônica da rede hexagonal favo de mel. Esquerda: Espectro de energia (em unidade de t) para valores finitos de t e t' , com $t=2,7$ eV e $t'=-0,2t$. Direita: Imagem ampliada das bandas de energia para os pontos de Dirac (K e K') (NETO <i>et al.</i> , 2009).	31
Figura 10	Comparação do transporte de elétrons entre os metais, grafeno, semicondutores e materiais isolantes, em que o nível de Fermi (ϵ_F) corresponde ao nível energético mais alto ocupado. A banda de condução está representada em lilás e a banda de valência em roxo. (CARMONA <i>et al.</i> , 2010).	32
Figura 11	Fotografia de uma zona com 1 e 2 camadas de grafeno usadas num ensaio de transmitância. Este cristal de espessura monoatômica pode ser visto a olho nu porque absorve apenas 2,3% de luz branca (NAIR <i>et al.</i> , 2008).	33

Figura 12	Imagem da membrana de grafeno. (A) Micrografia eletrônica de um floco de grafeno sobre os diversos furos no substrato de SiO ₂ . A área I mostra um buraco parcialmente coberto por grafeno, a área II mostra um buraco totalmente coberto por grafeno e a área III é uma fratura devido a indentação. (B) Imagem do modo sem contato da AFM sobre o floco de grafeno. A linha azul escura é um perfil de altura da linha tracejada. A altura do degrau a bordo da membrana é de cerca de 2,5nm. (C) Visão esquemática da membrana de grafeno. (D) Imagem de AFM da fratura da monocamada de grafeno (LEE <i>et al.</i> , 2008).	35
Figura 13	Etapas da produção do grafeno por esfoliação mecânica do grafite:a) floco de grafite sobre a fita adesiva; b)óxido de silício sendo posicionado sob fita adesiva contendo grafite; c) fita adesiva após vários movimentos de “cola e descola”; d) imagem obtida através de um microscópio óptico (GEIM & KIM, 2008).	38
Figura 14	Etapas de fabricação de grafeno por CVD (ZHANG& FENG, 2010)	39
Figura 15	Método de produção de grafeno por crescimento epitaxial sobre substrato de SiC(EMTSEV <i>et al.</i> , 2008).	41
Figura 16	Representação esquemática do processo de oxidação do grafite, seguido da esfoliação e redução para formação de grafeno (ou óxido de grafeno reduzido) (BAI <i>et al.</i> ,2011).	43
Figura 17	Modelos de estruturas de óxido de grafite propostos na literatura por:a) Hofmann e Holst, b) Ruess, c) Scholz-Boehm e d) Nakajima-Matsuo. (DREYER <i>et al</i> , 2010).	45
Figura 18	Modelo da estrutura do GrO de Lerf- Klinowski. (LERF <i>et al.</i> , (1998).	46
Figura 19	Modelo da estrutura do GrO de Rourke <i>et al.</i> (ROURKE <i>et al.</i> , 2011).	47
Figura 20	Diferença estrutural entre o óxido de grafite e o oxido de grafeno após a esfoliação (POTTS, 2011).	48
Figura 21	Imagens de óxido de grafeno termicamente reduzidas. A) Micrografia eletrônica de varredura de um aglomerado de óxido de grafeno. B) Micrografia eletrônica de transmissão (MCALLISTER <i>et al.</i> , 2007).	51
Figura 22	Ilustração esquemática do compósito de grafeno com metais e óxidos de metal (KAMAT, 2009).	53
Figura 23	Etapas principais no mecanismo fotoeletroquímico: (I) a formação de portadores de carga (e ⁻) e (h ⁺) após a absorção de fótons, (II) recombinação de portadores, com liberação de calor, (III) espécies adsorvidas são reduzidas pelos elétrons fotogerados; (IV) espécies adsorvidas são oxidadas pelas lacunas fotogeradas; (V) possíveis reações térmicas e fotocatalíticas para produzir produtos de mineralização.	54
Figura 24	Representação esquemática da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semicondutor associada à nanopartícula de metal.	55
Figura 25	Ilustração esquemática do grafeno empregado como um suporte condutor ideal em materiais híbridos contendo nanopartículas de	57

semicondutores (LV *et al.*, 2012).

Figura 26	Estruturas cristalinas do CdS (SILVA <i>et al.</i> , 2008)	58
Figura 27	Procedimento da síntese do óxido de grafite	65
Figura 28	Óxido de grafite obtido pelo método de Hummers modificado	66
Figura 29	Fluxograma das etapas da síntese empregada no preparo das amostras de $Cd_xZn_{1-x}S$. *Reagente $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ não deve ser utilizado na síntese do sulfeto de cádmio hexagonal.	69
Figura 30	(a) Esquema do sistema utilizado nas reações fotocatalíticas. (b) Mistura confinada no fotorreator sob irradiação visível.	73
Figura 31	Imagens de MEV das amostras de grafite e óxido de grafite.	76
Figura 32	Difratogramas de raios X das amostras de grafite (a), óxido de grafite, GrO, (b), GrO sonicado em água (c), GrO sonicado em solução aquosa contendo o par redox S^{2-}/SO_3^{2-} em meio básico (d), GrO esfoliado (em sol. S^{2-}/SO_3^{2-}) e irradiado sem platina (e), GrO esfoliado (em sol. S^{2-}/SO_3^{2-}) e irradiado em presença de platina (f).	77
Figura 33	Difratograma de raios X de CdS puro obtido pelos métodos sonoquímico (CdS _{son}) e térmico (CdS _{TT}) e na forma de compósitos com GO (GO/CdS _{son} e GO/CdS _{TT}) e padrão de difração de CdS em fase hexagonal (pdf # 01-075-1545-41-1049).	79
Figura 34	Produção fotocatalítica de hidrogênio ($\lambda > 400$ nm) empregando CdS puro e compósitos com GO e/ou Pt em diferentes configurações obtidos pelo método sonoquímico.	82
Figura 35	Produção fotocatalítica de hidrogênio ($\lambda > 400$ nm) empregando CdS puro e compósitos com GO e/ou Pt em diferentes configurações obtidos pelo método térmico.	83
Figura 36	Difratogramas de raios X de CdS e compósitos, antes e depois da irradiação, obtidos pelos dois métodos de síntese: (a) sonoquímico e (b) térmico.	86
Figura 37	Espectros Raman dos compósitos GO/CdS, antes e após a irradiação, obtidos pelas vias sonoquímica (a) e térmica (b).	89
Figura 38	Espectros Raman do óxido de grafite esfoliado e dos compósitos de CdS pós irradiados obtidos por vias sonoquímica (a) e térmica (b).	90
Figura 39	Ilustração dos processos primários de geração e transferência de carga no sistema ternário Pt(RGO/CdS _{TT}) para a produção fotocatalítica de hidrogênio.	92
Figura 40	Difratograma de raios X para as ligas (a) (SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8) e para os sistemas binários (b) (GO/SZ1, GO/SZ2, GO/SZ4 e GO/SZ8)	94
Figura 41	Difratogramas de raios X das amostras de soluções sólidas obtidas por LOPES <i>et al.</i>	95
Figura 42	Imagens de MEV das soluções sólidas puras $Cd_{1-x}Zn_xS$ (amostras SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8).	98

Figura 43	Imagens de MEV das soluções sólidas $Cd_{1-x}Zn_xS$ obtidas por LOPES <i>et al.</i> : A) SZ1, B) SZ2, C) SZ4 e D) SZ8).	99
Figura 44	Imagens de MEV dos compósitos GO/ $Cd_{1-x}Zn_xS$ (amostras GO/SZ1, GO/SZ2, GO/SZ4 e GO/SZ8).	100
Figura 45	Espectros UV-Vis das soluções sólidas (a) e dos compósitos com GO (b).	101
Figura 46	Gráfico $\tilde{f} \times E$ (eV) para determinação da energia de <i>bandgap</i> pelo método geométrico da amostra SZ4.	102
Figura 47	Perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo para as soluções sólidas (SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8) e CdSson (S2).	104
Figura 48	Perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo para os compósitos (GO/SZ1, GO/SZ2, GO/SZ4 e GO/SZ8) e compara com o compósito GO/CdSson (GO/S2).	105
Figura 49	Perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo para os sistemas binários (GO0,25%/SZ2, GO0,5%/SZ2, GO1%/SZ2, GO2%/SZ2, e GO3%/SZ2)	108
Figura 50	Perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo para os sistemas binários GO/SZ2, Pt/SZ2 e ternário Pt(GO/SZ2).	110
Figura 51	Micrografias obtidas por TEM de (a) GO/SZ2 como sintetizada, (b) após irradiação, RGO/SZ2 e (c) após irradiação em presença de ácido hexacloroplatínico, Pt(RGO/SZ2).	110
Figura 52	Difratogramas de raios X das amostras obtidas pelo método sonoquímico (GO/SZ2) e após tratamento térmico (GO/SZ2 _{TT}) e padrão de difração de CdS em fase hexagonal (pdf # 01-075- 1545-41-1049) e ZnO (pdf 00-036-1451).	111
Figura 53	Perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo para os sistemas binários (GO/SZ2 e GO/SZ2 _{TT}) e sistemas ternários (Pt(GO/SZ2) e Pt(GO/SZ2 _{TT})).	112

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores.	63
Tabela 2	Reagentes utilizados nas reações fotocatalíticas.	63
Tabela 3	Composições das soluções de partida e códigos das amostras	68
Tabela 4	Condições de operação do DRX	71
Tabela 5	Condições do método cromatográfico para análise de hidrogênio	74
Tabela 6	Diâmetro de médio de cristalitos (D) de CdS puro e na forma de compósitos com GO, obtidos pelos métodos sonoquímico e térmico.	81
Tabela 7	Comparação entre as taxas de evolução de hidrogênio para amostras obtidas pelos métodos sonoquímico e térmico	84
Tabela 8	Deslocamento de pico	96
Tabela 9	Diâmetro médio de cristalitos (D) das soluções sólidas puras e na forma de compósitos com GO.	97
Tabela 10	Composição estimada dos elementos Cd, Zn, S, C e O pela análise superficial por EDX (%m m ⁻¹).	97
Tabela 11	Energias de <i>bandgap</i> (E _g) para as soluções sólidas (SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8) e para os sistemas binários (GO/SZ1, GO/SZ2, GO/SZ4 e GO/SZ8)	100
Tabela 12	Taxa de produção de hidrogênio empregando as soluções sólidas (SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8) e compósitos com GO (GO/SZ1, GO/SZ2, GO/SZ4 e GO/SZ8) como fotocatalisadores e comparação com amostras sem zinco (S2 e S2/GO).	106
Tabela 13	Razão O/C obtido por EDX de superfície nos compósitos GO/soluções sólidas e taxa de produção de hidrogênio.	106
Tabela 14	Comparação entre as taxas de evolução de hidrogênio para amostras obtidas pelos métodos sonoquímico e após tratamento térmico.	113

ÍNDICE

1 Introdução	16
2 Objetivos	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	20
3 Revisão Bibliográfica	21
3.1 Grafeno	21
3.1.1 Histórico	21
3.1.2 Estrutura do grafeno	25
3.1.3 Propriedades do grafeno	29
3.1.3.1 Propriedades Eletrônicas	29
3.1.3.2 Propriedades Ópticas	33
3.1.3.3 Propriedades Mecânicas	34
3.1.3.4 Propriedades Térmicas	36
3.1.4 Métodos de preparação	36
3.1.4.1 Esfoliação mecânica do grafite	37
3.1.4.2 Deposição química de vapor (CVD)	39
3.1.4.3 Crescimento epitaxial em substrato isolante	40
3.1.4.4 Redução do óxido de grafite	42
3.1.4.4.1. Oxidação do grafite	43
3.1.4.4.2. Esfoliação do óxido de grafite	47
3.1.4.4.3. Redução do óxido de grafeno	50
3.1.5 Potenciais Aplicações	52
3.1.5.1 Aplicações em Fotocatálise	52

3.2 Sulfeto de cádmio e soluções sólidas Cd_{1-x}Zn_xS	57
4. Materiais e Métodos	62
4.1 Reagentes	62
4.2 Síntese dos Materiais	64
4.2.1 Síntese de óxido de grafite (GrO)	64
4.2.2 Síntese de CdS	66
4.2.3 Sínteses das soluções sólidas Cd_(1-x)Zn_xS	68
4.2.4 Fotodeposição de platina	70
4.3 Caracterização dos materiais	70
4.3.1 Difractometria de raios X (DRX)	70
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	71
4.3.3 Espectroscopia Raman	71
4.3.4 Espectroscopia de reflectância difusa	71
4.4 Teste fotocatalítico	72
4.5 Análise da fase gasosa	73
5 Resultados e Discussão	75
5.1 Óxido de grafeno reduzido	75
5.2 GO/CdS e Pt/GO/CdS	78
5.3 GO/Cd_(1-x)Zn_xS e Pt/GO/ Cd_(1-x)Zn_xS	93
6 Considerações Finais	114
7 Referências Bibliográficas	116

Capítulo 1

1.0 Introdução

O crescimento da população, juntamente com a expansão industrial, leva ao aumento das necessidades energéticas na atualidade, uma vez que a energia cumpre um papel importante nas atividades diárias dos países industrializados e em vias de desenvolvimento. As principais fontes energéticas provêm de recursos naturais não renováveis como o petróleo, gás natural e carvão, responsáveis por 80% da oferta global de energia (BALAT & BALAT, 2009; BALL & WIETSCHEL, 2009). Nesse sentido, torna-se imprescindível contar com novas fontes energéticas que, diferentemente do petróleo, não produzam danos irreversíveis ao meio ambiente. Assim, o hidrogênio desponta como uma opção aos combustíveis fósseis, pois é um combustível limpo e pode ser obtido de fontes primárias renováveis e inesgotáveis, tais como energia solar, água e biomassa.

No momento, a principal forma de produção de hidrogênio é através do gás natural de origem fóssil e uma pequena parte, cerca de 5%, pela eletrólise da água, processo caro que demanda grande quantidade de energia. No entanto, um novo processo baseado na fotólise da água com auxílio de um semicondutor vem sendo considerado uma alternativa promissora (SHAFIEE, 2009). A decomposição direta da água em hidrogênio e oxigênio e/ou a reforma foto-induzida de solução aquosa de biomassa utilizando luz solar com auxílio de um semicondutor se assemelham à fotossíntese das plantas e se caracterizam como processos promissores com elevada capacidade de aplicação em larga escala. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda descreveu a fotoeletrólise da água em uma célula fotoeletroquímica, gerando

hidrogênio e oxigênio, tendo TiO_2 como fotoanodo e platina como fotocátodo (FUSHIMA & HONDA, 1972).

A grande maioria dos estudos nessa área utiliza o TiO_2 como fotocatalisador. No entanto, a maior desvantagem do TiO_2 é sua inabilidade para absorver luz visível. Sabe-se que a luz solar é constituída por aproximadamente 4% de luz UV, enquanto que cerca de 43% é de luz visível. Deste modo, o maior desafio nesta área é projetar fotocatalisadores que apresentem maior absorção na região do visível, para o desenvolvimento da fotocatalise utilizando luz solar.

O sulfeto de cádmio (CdS) é uma opção para este fim, já que apresenta propriedades optoeletrônicas adequadas para atuar nas reações anódica e catódica de decomposição da água com radiação visível, especialmente quando associado à platina que atua como aprisionador de elétrons e cocatalisador na reação de redução de H^+ a H_2 . Devido à condutividade especial do sistema conjugado derivado da única estrutura de esqueleto do carbono híbrido sp^2 , associada à elevada área superficial do grafeno, o óxido de grafeno (GO) ou óxido de grafeno reduzido (RGO) podem desempenhar papel similar ao da platina em compósitos com semicondutores. Ao serem excitados, os elétrons na interface são transferidos para o grafeno e estabilizados pela rede de conjugação, retardando a recombinação de cargas. Sendo assim, o grafeno desempenha papel semelhante ao dos metais nobres nos sistemas fotocatalíticos, com a vantagem de seu baixo custo.

A atividade fotocatalítica do compósito CdS/RGO já foi avaliada em alguns sistemas, como na degradação de corantes (JANG *et al.*, 2006) e na geração de hidrogênio a partir de soluções aquosas contendo a mistura de íons sulfeto e sulfito (LEO *et al.*, 2017). No entanto, a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) classificou o cádmio como agente cancerígeno para os humanos (Grupo 1) e um potente cancerígeno para os animais. Por esta razão, busca-se estratégias de aproveitar as propriedades fotocatalíticas do CdS , utilizando apenas pequenas quantidades de cádmio. Além disso, há problemas associados à fotocorrosão de CdS em processos fotocatalíticos. Uma maneira de melhorar a estabilidade à fotocorrosão deste fotocatalisador e

diminuir a quantidade de cádmio é a introdução de zinco na rede de CdS, formando soluções sólidas $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 1$) (LOPES *et al.*, 2015).

No presente trabalho, a atividade fotocatalítica na geração de hidrogênio empregando sistemas binários (GO-CdS e GO- $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$) e ternários (Pt-GO-CdS e Pt-GO- $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$) foi avaliada em presença do par de agentes redutores $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ sob irradiação de luz visível.

Capítulo 2

2.0 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O objetivo central do presente trabalho foi avaliar o papel do óxido de grafeno (GO) e a influência da presença do zinco em sistemas binários (GO-CdS e GO-Cd_(1-x)Zn_xS) e ternários (Pt-GO-CdS e Pt-GO-Cd_(1-x)Zn_xS) na geração fotocatalítica de hidrogênio assistida por luz visível a partir de soluções aquosas contendo o par de reagentes de sacrifício S²⁻/SO₃²⁻.

Os compósitos foram preparados seguindo dois métodos de síntese, sonoquímico e térmico, assim como foram feitas misturas mecânicas, para avaliar a influência do método de preparo dos compósitos e da forma de introdução do GO na atividade fotocatalítica.

Foi foco também desse trabalho identificar a forma do material carbonáceo nos sistemas fotocatalíticos. Para tal, foi feito um acompanhamento das sucessivas transformações do grafite, desde a obtenção do óxido de grafite (GrO) pelo método de Hummers modificado, passando pelo processo de esfoliação para obter o óxido de grafeno (GO), até resultar no óxido de grafeno reduzido (RGO), empregando técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia Raman.

2.2 Objetivos Específicos

1. Produzir o óxido de grafeno (GO) usando o método de Hummers modificado.
2. Promover a redução do óxido de grafeno *in situ* durante a geração fotocatalítica de hidrogênio.
3. Acompanhar as transformações sofridas pelo grafite até a formação do óxido de grafeno reduzido.
4. Obter nanocompósitos do tipo GO/CdS pelo método sonoquímico e pelo método térmico.
5. Obter nanocompósitos do tipo GO/Cd_(1-x)Zn_xS pelo método sonoquímico e seguido de tratamento térmico.
6. Avaliar a atividade fotocatalítica dos nanocompósitos obtidos pelos métodos térmicos e sonoquímico empregando um simulador de luz solar e o par S²⁻/SO₃²⁻ como reagentes de sacrifício.
7. Comparar a atividade fotocatalítica dos nanocompósitos com as misturas mecânicas dos componentes individuais nas mesmas condições de reação.
8. Avaliar o efeito sinérgico da presença de dois cocatalisadores, platina e óxido de grafeno reduzido, na geração fotocatalítica de hidrogênio.

Capítulo 3

3.0 Revisão Bibliográfica

3.1 Grafeno

3.1.1 Histórico

O grafeno é um dos materiais mais representativos dentre os recentes materiais procedentes da Nanociência e Nanotecnologia. A existência do grafeno foi proposta a partir do grafite, que possui estrutura lamelar de folhas de grafeno empacotadas e unidas por forças de van der Waals, com distâncias interplanares de 0,34 nm (Figura 1) (ALLEN *et al.*, 2010).

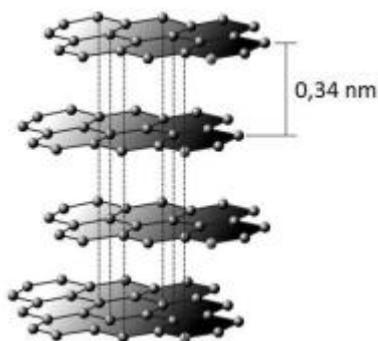


Figura 1. Grafite em sua estrutura lamelar de folhas de grafeno (ALLEN *et al.*, 2010).

O grafeno se tornou uma alternativa promissora na comunidade científica mundial nos últimos anos por inúmeras razões. Primeiro, é uma forma alotrópica do carbono, sendo base dos derivados do grafite e nanotubos de

carbono. Adicionalmente, apresenta propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte únicos na natureza, podendo ser considerado como o único sistema bidimensional realmente genuíno (JIN *et al.*, 2018). Assim, o grafeno desponta como opção de materiais de grande porte para o desenvolvimento de novas aplicações.

O grafeno é estudado desde 1859, quando D.C. Brodie descobriu a estrutura do óxido de grafite obtido através do tratamento do grafite com uma mistura de clorato de potássio e ácido nítrico (BRODIE, 1859). Porém, seu nome de batismo foi dado em 1962 e nasceu da junção da palavra grafite com o sufixo eno, proposto pelos químicos alemães Ulrich Hofmann e Hans-Peter Boehm que o descreveram como folhas atômicas de grafite (BOEHM *et al.*, 1994). Em 1994, a IUPAC definiu oficialmente o grafeno na literatura química: “uma única camada da estrutura gráfitica pode ser considerada como o último membro da série de naftalenos, antracenos, coronenos, etc., e o termo grafeno deve, portanto, ser utilizado para designar a camada individual de carbono em compostos de intercalação de grafite. O uso do termo "camada de grafeno" é também considerado para a terminologia geral dos carbonos” (BOEHM *et al.*, 1994). No entanto, as propriedades do grafeno ficaram desconhecidas por décadas, até ele reaparecer em grande estilo em 2004, na Universidade de Manchester.

Dois cientistas nascidos na Rússia, Andre Geim e Konstantin Novoselov (Figura 2) começaram a testar, em Manchester, o potencial do grafeno como transistor em opção ao silício usado em semicondutores. Decidiram fazer experiências com o grafite e em uma das etapas do trabalho, fizeram sua esfoliação mecânica com uma espécie de fita adesiva para remover camadas de grafeno de cristais de grafite (Figura 3). Então, buscaram obter a mais fina fatia possível desse metal para ver como funcionaria. Mesmo sendo submetido a esse processo, o material manteve sua estrutura e não teve sua condutividade danificada e ao ser testado, já na primeira tentativa, funcionou bem como transistor (NOVOSELOV, 2011).



Photo: U. Montan

Andre Geim



Photo: U. Montan

Konstantin Novoselov

Figura 2. Andre Geim e Konstantin Novoselov ganharam o Nobel de Física de 2010 por pesquisas com o grafeno (NOBELPRIZE.ORG, 2014).

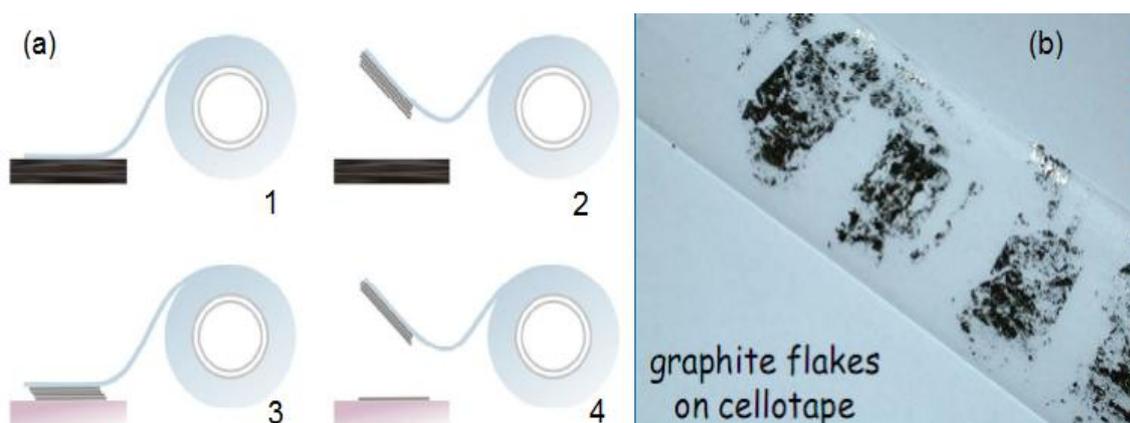


Figura 3. Método de obtenção de camadas finas de grafite utilizando uma fita adesiva, conhecido como método “Scotch-tape” (NOVOSELOV *et al.*, 2011). (a) 1 e 2: a fita adesiva é usada para remover algumas camadas de grafite do material macroscópico. 3: a fita com camadas de grafite é pressionada sobre um substrato de um material previamente escolhido. 4 e (b): algumas camadas de grafite permanecem aderidas ao substrato, após a retirada da fita de sobre o mesmo (NOBELPRIZE.ORG, 2010).

A equipe de Geim e Novoselov foi melhorando a condutividade do fragmento, tornando-o cada vez mais fino, até chegar à espessura de um átomo. Percebeu-se, então, que o material ultrafino além de manter uma

estrutura de ligação hexagonal, também apresentava um peculiar arranjo simétrico de elétrons que aumentava sua condutividade.

O sucesso pelo descobrimento dessas e de outras propriedades do grafeno rendeu aos cientistas, seis anos depois, o Nobel de Física. Posteriormente, estes investigadores e outros grupos científicos conseguiram suspendê-lo e dessa forma testar as suas propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas (NOVOSELOV *et al.*, 2005; BALANDIN *et al.*, 2008).

O grafeno apresenta uma grande condutividade térmica, superior à do diamante (BALANDIN *et al.*, 2008), e resistência mecânica maior que outros materiais (LEE *et al.*, 2008). O diferencial das folhas de grafeno é que pode ser considerado tanto semicondutor como condutor e isso acontece devido ao fato de que na estrutura de bandas eletrônicas, nos pontos de Dirac (K e K'), o grafeno apresenta *gap* nulo, ou seja, a banda de condução e a banda de valência se tocam e em outros pontos o *gap* varia linearmente dependendo do k do elétron. Os termos K, K' e k serão melhor definidos nos itens 3.1.2 e 3.1.3.

Além de todas as propriedades eletrônicas especiais, Geim e Novoselov da Universidade de Manchester em 2005 (NOVOSELOV *et al.*, 2005), através do Efeito Hall, e Philip e Yambo Zhang da Universidade da Colômbia (ZHANG *et al.*, 2005) demonstraram que os elétrons se comportavam como partículas com massa praticamente nula ao longo do grafeno, isto é, como neutrinos com carga elétrica, sendo por este motivo chamado de férmions de Dirac sem massa. A partir deste momento o grafeno assumiu papel de destaque no cenário científico, tecnológico e financeiro, despertando grande interesse de diversos grupos de pesquisa em todo o mundo até os dias atuais.

No Brasil, destaca-se a Universidade Mackenzie, que investiu 20 milhões de dólares na construção de um centro de pesquisas de grafeno, inaugurado em 2016. A Folha de S. Paulo do dia 27 de outubro de 2013 noticiou a construção do Mackgraph - Centro de Pesquisas Avançadas em Grafeno, Nanomateriais e Nanotecnologias - como o maior investimento que uma instituição de ensino superior privada fez com recursos próprios (LEITE, 2013).

3.1.2 Estrutura do grafeno

O grafeno é uma simples estrutura bidimensional de átomos de carbono agrupados em redes hexagonais ou tipo “favos de mel”, muito citada na literatura como estrutura *honeycomb*. No entanto, essa rede não forma uma Rede de Bravais, mas representa uma estrutura cristalina hexagonal formada de duas sub-redes triangulares intercaladas, sub-rede A e sub-rede B (NETO *et al.*, 2009), como ilustrado na Figura 4.

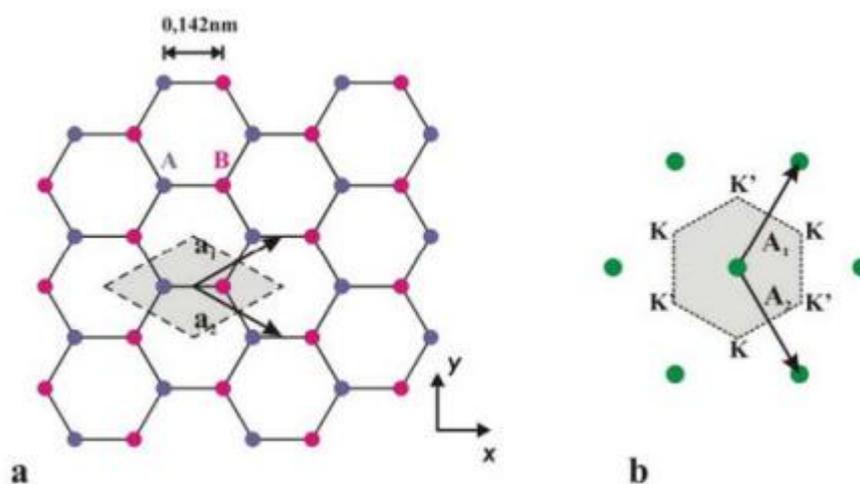


Figura 4. (a) Estrutura do grafeno como uma rede cristalina hexagonal formada de duas sub-redes triangulares intercaladas. A sub-rede A é identificada pelos sítios de cor lilás e a sub-rede B, pelos de cor rosa e seus vetores primitivos a_1 e a_2 . (b) Representação da rede recíproca da rede mostrada em (a). A_1 e A_2 são os vetores primitivos da rede recíproca. A área cinza é a primeira zona de Brillouin, os pontos K e K' são os pontos onde a banda de valência e condução se encontram (BRANT, 2011).

Observa-se também que cada átomo de carbono faz uma ligação σ com seus vizinhos mais próximos, com distância de ligação de aproximadamente 142 pm. Os vetores dos átomos da base, ou vetores a_1 e a_2 , podem ser escritos em coordenadas cartesianas como:

$$\begin{aligned}\bar{a}_1 &= \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \\ \bar{a}_2 &= \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})\end{aligned}\quad (1)$$

Assim sendo, podem dividir-se em duas sub-redes, A e B, nas quais os átomos da sub-rede A estão ligados a átomos da sub-rede B nas direções indicadas pelos vetores:

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}); \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}); \quad \delta_3 = -a(1, 0) \quad (2)$$

A zona de Brillouin é definida pelos vetores da rede recíproca b_1 e b_2 , dados por:

$$\begin{aligned}\bar{b}_1 &= \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \\ \bar{b}_2 &= \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})\end{aligned}\quad (3)$$

A primeira zona de Brillouin (BZ) está ilustrada na Figura 4 (b) e possui vários pontos específico de grande relevância, relacionados a certas simetrias intrínsecas do sistema. Nos vértices da zona de Brillouin, há dois pontos não equivalentes, K e K' (dados pela Equação 4), chamados de “*pontos de Dirac*”.

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (4)$$

Os pontos K e K' representam pontos não equivalentes da zona de Brillouin e estão associados a propriedades eletrônicas bastante interessantes que serão discutidas no próximo tópico.

Nas ligações dos átomos da sub-rede A aos da sub-rede B, nota-se a hibridização do tipo sp^2 , na qual ocorre a combinação de um orbital s e dois orbitais p formando três orbitais equivalentes (Figura 5). Cada orbital híbrido sp^2 é representado por um lobo largo apontando para uma direção e outro

menor apontando para direção oposta, como mostrado na Figura 6(a). Sobre o mesmo plano e apontados em direção aos vértices de um triângulo equilátero estão os eixos dos três orbitais híbridos sp^2 , de acordo com a Figura 6(b). O orbital atômico $2p_z$ não participa da hibridização (Figura 5) e consiste de dois lobos localizados no plano perpendicular ao plano dos orbitais híbridos sp^2 (Figura 6(c)).

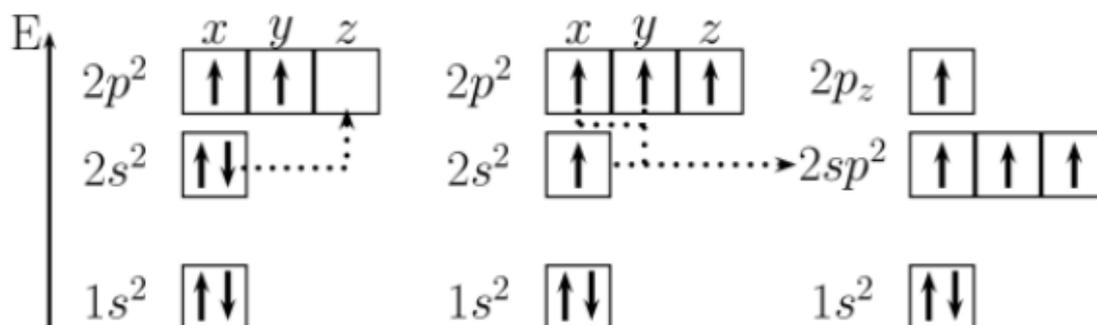


Figura 5. Processo de hibridização de orbitais puros s e p do átomo de carbono na formação dos orbitais híbridos sp^2 .

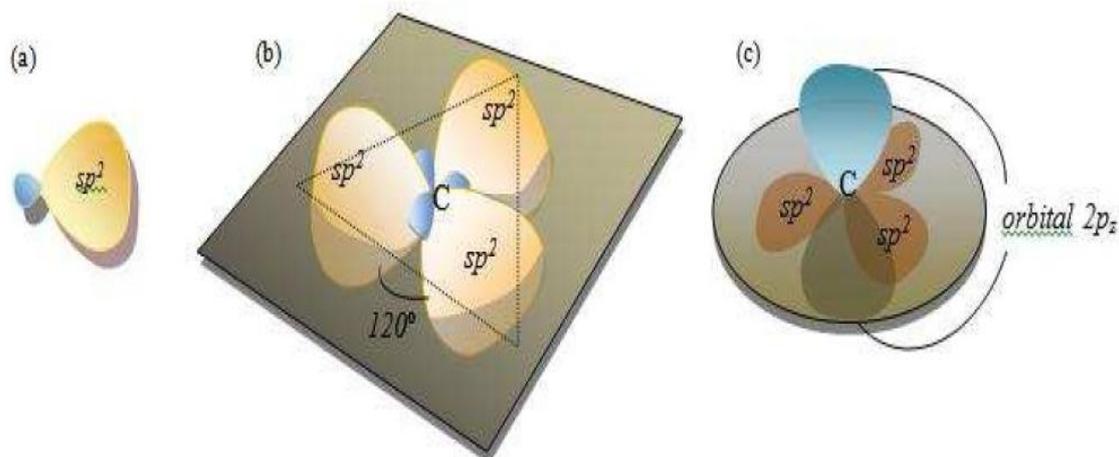


Figura 6. (a) Um orbital sp^2 ; (b) disposição espacial dos três orbitais sp^2 ; (c) disposição espacial do orbital p remanescente (LIMA, 2012).

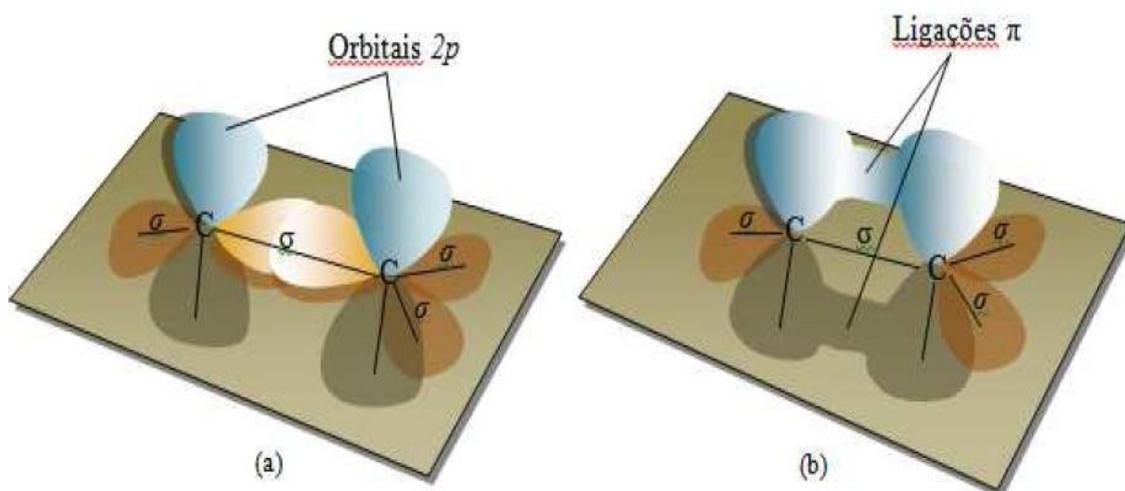


Figura 7. (a) Representação da interpenetração de dois orbitais híbridos sp^2 no eixo da ligação formando a ligação sigma. (b) Representação da interpenetração de dois orbitais $2p$ de dois átomos de carbono perpendiculares ao plano formando uma ligação π_{p-p} (LIMA, 2012).

A ligação tipo sigma, responsável pelas propriedades estruturais do grafeno, resulta da interpenetração de dois orbitais híbridos sp^2 no eixo da ligação (Figura 7(a)). Assim, a estrutura hexagonal (Figura 4) formada pelos átomos de carbono implica que a ligação química entre eles é aquela formada pela interpenetração de orbitais híbridos sp^2 . Três elétrons de valência do átomo de carbono participam das três ligações do tipo sigma e o elétron restante, que ocupa o orbital p_z forma ligações chamadas π_{p-p} , que são deslocalizadas e mais fracas do que as sigma (Figura 7(b)). Sendo assim, a superfície plana do grafeno apresenta uma espécie de “mar” de orbitais π , que interagem entre si, ilustrados na Figura 8. Elétrons que ocupam os orbitais π perpendiculares ao plano do grafeno são os responsáveis pela maior parte de suas propriedades eletrônicas.

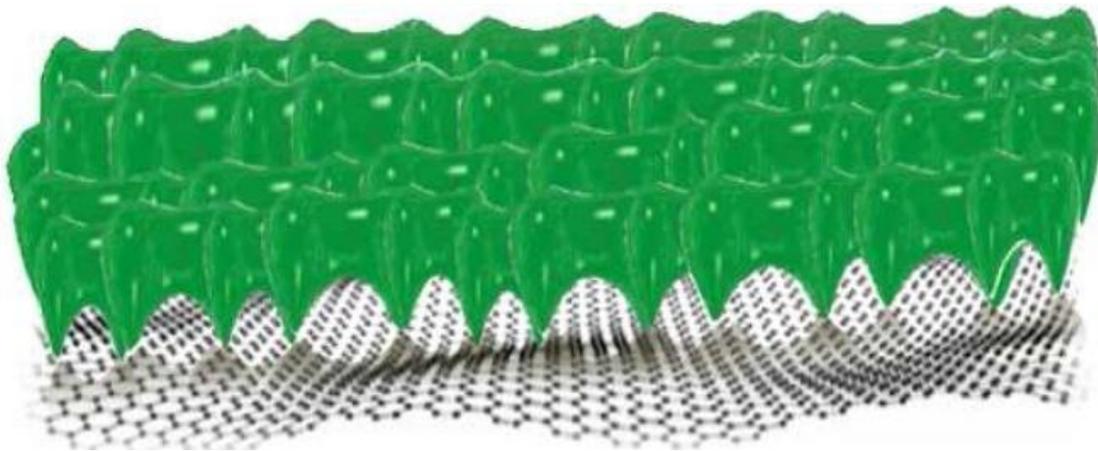


Figura 8. Representação das ligações formadas pela superposição dos orbitais p_z não hibridizados perpendiculares ao plano do grafeno (LIMA, 2012).

3.1.3 Propriedades do grafeno

3.1.3.1 Propriedades Eletrônicas

O modelo de ligações fortes (modelo *Tight-Binding*) é o mais utilizado para estudar o grafeno por se tratar de uma forma simplificada e eficiente de estudar as suas propriedades eletrônicas, considerando apenas os elétrons do tipo π , e também produz bons resultados para descrição dos estados energéticos da banda de valência (BV) e banda de condução (BC) do grafeno.

O Hamiltoniano *Tight-Binding* que descreve a dinâmica de elétrons livres para o grafeno é dado por:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger, b_{\sigma,i} + a_{\sigma,i}, b_{\sigma,i}^\dagger) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger, a_{\sigma,j}, b_{\sigma,i}^\dagger, b_{\sigma,j} + a_{\sigma,i}, a_{\sigma,j}^\dagger, b_{\sigma,i}, b_{\sigma,j}^\dagger), \quad (5)$$

onde a_i^\dagger (ou a_i) cria (ou aniquila) um elétron em um sítio da sub-rede A, e b_j^\dagger (ou b_j) faz o mesmo para um sítio da sub-rede B, enquanto t_{ij} é a energia de *hopping* de vizinhos próximos ou primeiros vizinhos, ou seja, descreve a energia associada ao salto (do elétron no estado considerado) entre diferentes

sub-redes e vale aproximadamente 2,8 eV e t' é a energia de *hopping* entre segundos vizinhos (energia de *hopping* na mesma sub-rede).

As bandas de energia, decorrentes deste hamiltoniano dado na equação anterior, são representadas pela relação de dispersão obtida pelo método de ligações fortes: (NETO *et al.*, 2009).

$$E_{\pm}(k) = \pm t \sqrt{3 + f(k)} - t' f(k), \quad (6)$$

onde o sinal positivo é relacionado a banda superior (π^*) ou BC, e o sinal negativo, a banda inferior (π) ou BV do grafeno. Assim, $f(k)$ é dado por uma soma de exponenciais sobre os vetores de grafeno:

$$f(k) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right), \quad (7)$$

A partir da equação obtida pelo método de ligações fortes, pode-se notar que o espectro eletrônico é simétrico em torno da energia $E(k)$ igual a zero, se $t'=0$. Analogamente, para valores finitos de t' , a simetria elétron-lacuna é quebrada e as bandas π e π^* tornam-se assimétricas. A Figura 9 mostra a estrutura de bandas completa do grafeno para valores finitos de t' e os seis pontos de Dirac K e K' na zona de Brillouin que estão localizados no centro de cada uma das seis regiões em azul e equivalem aos pontos onde as bandas de condução e de valência entram em contato.

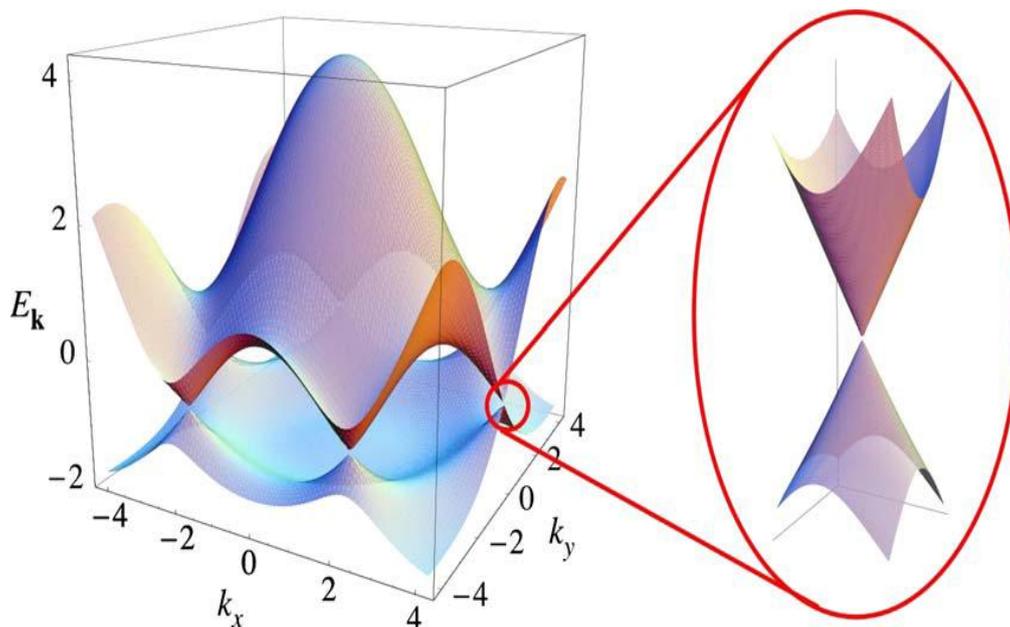


Figura 9. Dispersão eletrônica da rede hexagonal favo de mel. Esquerda: Espectro de energia (em unidade de t) para valores finitos de t e t' , com $t = 2,7$ eV e $t' = -0,2t$. Direita: Imagem ampliada das bandas de energia para os pontos de Dirac (K e K') (NETO *et al.*, 2009).

As notáveis propriedades elétricas do grafeno são determinadas pela posição do nível de Fermi (ϵ_F) e sua estrutura de bandas eletrônicas, como demonstra a Figura 10. O nível de Fermi corresponde ao nível energético mais alto ocupado, sendo que os níveis energéticos desocupados mais baixos formam a banda de condução e os níveis ocupados de maior energia, a banda de valência. Nos metais, a banda de condução e de valência se sobrepõem. Já nos não-metais, existe uma brecha energética (*gap*) que dificulta a passagem dos elétrons de uma banda para outra. O grafeno possui propriedades eletrônicas que o situam entre os metais e os semicondutores (CARMONA *et al.*, 2010).

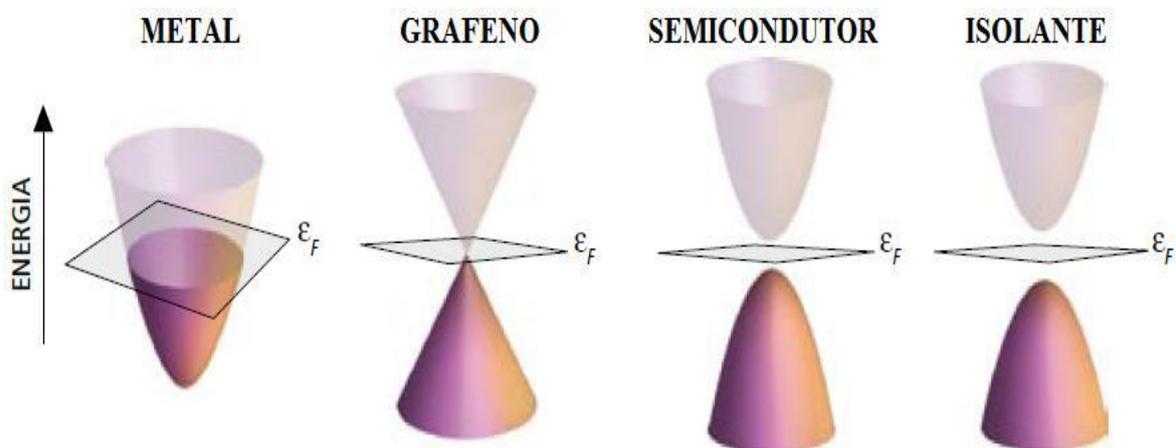


Figura 10. Comparação do transporte de elétrons entre os metais, grafeno, semicondutores e materiais isolantes, em que o nível de Fermi (ϵ_F) corresponde ao nível energético mais alto ocupado. A banda de condução está representada em lilás e a banda de valência em roxo. (CARMONA *et al*, 2010).

Assim, a literatura o descreve como sendo um semicondutor de *gap* zero, ou seja, com duas bandas lineares que se tocam nos extremos da primeira zona de Brillouin (Figura 9). Isto é, nos pontos K e K' da zona de Brillouin o grafeno possui energia de *bandgap* nula entre a banda de valência e a banda de condução (Figura 10). A não existência da energia de *bandgap* nestes pontos, explica a origem de fenômenos quânticos nesta estrutura tais como a condução balística em escala micrométrica. O termo movimento balístico refere-se à locomoção que não apresenta desvio em consequência de choques com outros elétrons.

No grafeno, os portadores de carga, chamados de férmions de Dirac sem massa, exibem movimentos balísticos entre distâncias submicrométricas, alcançando velocidades relativísticas que podem chegar a $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à temperatura ambiente e se encontram em uma concentração muito elevada (10^{12} cm^{-2}). Experimentos de efeito Hall quântico, apresentados na literatura em 2005, confirmaram essas propriedades (ZHANG *et al.*, 2005; RAO *et al.*, 2009).

3.1.3.2 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas da estrutura do grafeno, formada apenas por uma única camada atômica, já foram estudadas empregando ensaios de reflectância e transmitância (NAIR *et al.*, 2008).

Pode-se observar na Figura 11 que o grafeno absorve apenas 2,3% da luz que incide sobre ele, na faixa do visível, e este valor aumenta proporcionalmente com o número de camadas. A baixa absorção de luz por parte desta estrutura é um indício que o material pode ser utilizado em aplicações optoeletrônicas. Sendo assim, apresenta uma transparência quase total, parte da translucidez provém do fato de estarmos perante um material que tem apenas um átomo de espessura.

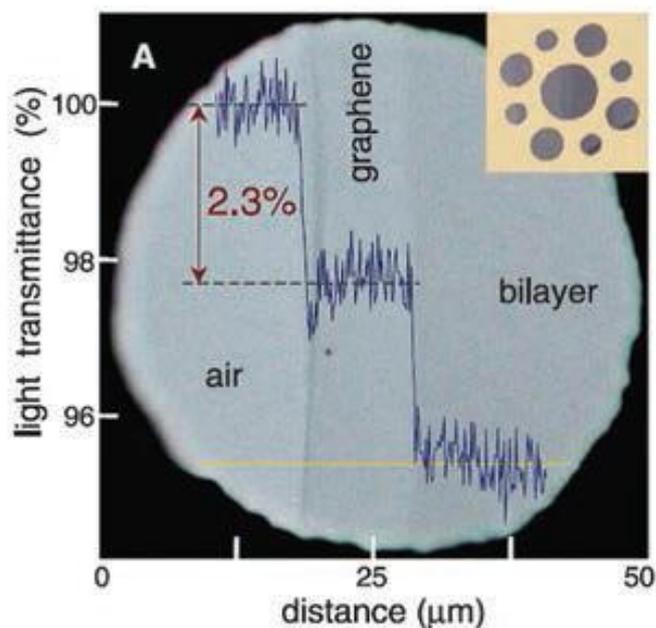


Figura 11. Fotografia de uma zona com 1 e 2 camadas de grafeno usadas num ensaio de transmitância. Este cristal de espessura monoatômica pode ser visto a olho nu porque absorve apenas 2,3% de luz branca (NAIR *et al.*,2008).

3.1.3.3 Propriedades Mecânicas

Dentre os materiais conhecidos, tanto na natureza quanto os artificiais, o grafeno está entre os mais fortes, resistentes e flexíveis. As propriedades mecânicas de uma única camada de grafeno, tais como rigidez (módulo de Young) e resistência (tensão de ruptura), foram estimadas através da medida das propriedades elásticas de uma monocamada de grafeno pela técnica de nanoindentação, que permite aplicar e medir forças menores resultando em deformações do material em escala nanométrica, através de um microscópio de força atômica (AFM).

Para este estudo, realizaram-se as determinações das propriedades mecânicas do grafeno, especificadamente o módulo de Young e a tensão de ruptura, onde uma fita de grafeno foi suspensa entre apoios de SiO₂. A Figura 12A ilustra os flocos de grafeno depositados sobre o substrato de SiO₂. O modo de não contato entre a ponta de AFM e a monocamada de grafeno é mostrado na Figura 12B. Isso revela que o grafeno adere verticalmente à parede do orifício devido à interação de van der Waals entre o grafeno e o substrato. A Figura 12C mostra uma visão esquemática da nanoindentação da membrana de grafeno. A imagem de AFM da Figura 12D mostra a fratura devido à nanoindentação (LEE *et al.*, 2008).

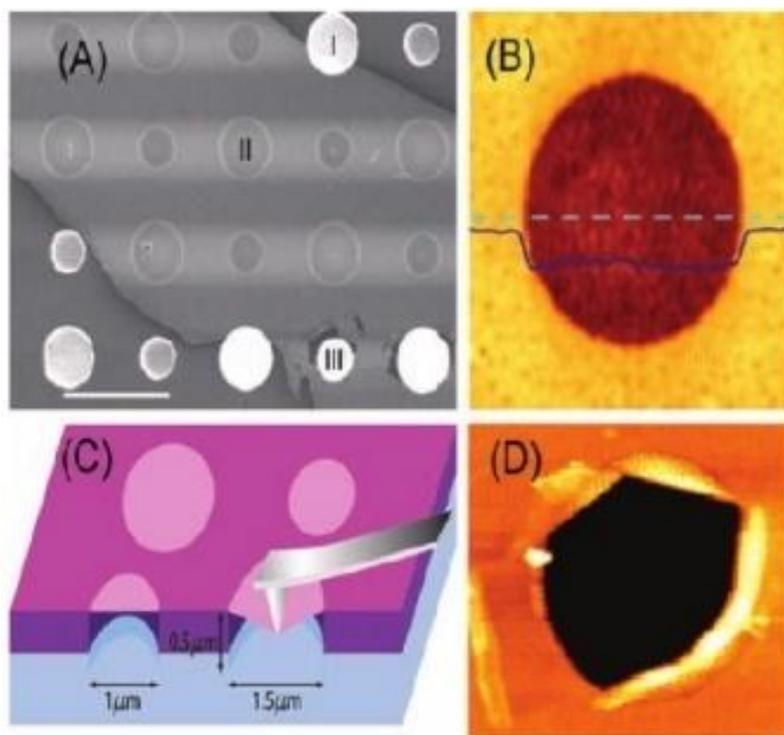


Figura 12. Imagem da membrana de grafeno. (A) Micrografia eletrônica de um floco de grafeno sobre os diversos furos no substrato de SiO_2 . A área I mostra um buraco parcialmente coberto por grafeno, a área II mostra um buraco totalmente coberto por grafeno e a área III é uma fratura devido a indentação. (B) Imagem do modo sem contato da AFM sobre o floco de grafeno. A linha azul escura é um perfil de altura da linha tracejada. A altura do degrau a bordo da membrana é de cerca de 2,5nm. (C) Visão esquemática da membrana de grafeno. (D) Imagem de AFM da fratura da monocamada de grafeno (LEE *et al.*, 2008).

O experimento foi realizado até o limite de ruptura da membrana de grafeno. Os valores de módulo de Young são da ordem de 1 TPa ($1 \text{ TPa} = 10^{12} \text{ Pa}$). Sabe-se que o módulo de Young do aço é 210 GPa ($1 \text{ GPa} = 10^9 \text{ Pa}$) e do Kevlar (fibra sintética da DuPont usada em coletes a prova de balas), é da ordem de 112 GPa, demonstrando dessa forma que a sua possível utilização em compósitos tem uma enorme viabilidade, devido à combinação destas notáveis propriedades mecânicas com a sua baixa densidade.

Deve-se destacar, também, a chamada tensão de resistência máxima, valor máximo de tensão que o material resiste antes de se deformar ou romper.

A tensão de resistência máxima do grafeno já medida é da ordem de 130 GPa (WEI *et al.*, 2013). Logo, o grafeno é uma estrutura muito forte e resistente.

3.1.3.4 Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas de um material dependem das propriedades eletrônicas quando o material é bom condutor e das vibrações da rede cristalina quando o material é semicondutor ou isolante. A condutividade térmica, k , é uma propriedade dos materiais relacionada à condução de calor. No grafeno é dominada pelas vibrações na rede, em que a condução térmica é efetuada por fônons (quase partícula que designa um quantum de vibração em um retículo cristalino rígido, originadas por oscilações térmicas) (BALANDIN *et al.*, 2008).

Em 2008, a equipe dirigida pelo americano Alexander Balandin, da Universidade da Califórnia, conseguiu medir a condutividade térmica do grafeno (BALANDIN *et al.*, 2008). Com variação entre 4840 e 5300 $\text{W m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, à temperatura ambiente, este material bate todos os recordes nesta área. Em temperatura equivalente, ele ultrapassa em mais de dez vezes o cobre, que é um bom condutor térmico e em mais de duas vezes o diamante, considerado um excelente condutor térmico.

3.1.4 Métodos de preparação

A produção em larga escala do grafeno para sua plena utilização em aplicações industriais a fim de explorar suas propriedades físicas é um desafio para a comunidade científica, desde que o isolamento e identificação do grafeno tornaram-se evidentes. Portanto, após a sua descoberta, cientistas do mundo inteiro investigam metodologias de síntese capazes de obter grafeno livre de defeitos, com propriedades excepcionais (POTTS, 2011).

Atualmente, as rotas de produção do grafeno incluem os processos *bottom-up* e *top-down*. Os processos *bottom-up* são feitos para realizar a síntese do material, enquanto os processos *top-down* estão relacionados com a fragmentação do material até alcançar a escala almejada.

O grafeno pode ser produzido por diferentes métodos, dentre os *bottom-up* incluem-se deposição química de vapor, esfoliação mecânica do grafite e crescimento epitaxial em substrato isolante. Porém, não é possível produzir quantidades significativamente grandes para viabilizar sua utilização como, por exemplo, reforço em nanocompósitos (POTTS, 2011). Dentre os processos *top-down*, o método mais utilizado para a produção de grafeno em larga escala se dá através da redução do óxido de grafite (HAMILTON & BARRON, 2010; ALLEN *et al.*, 2010).

3.1.4.1 Esfoliação mecânica do grafite

O grafite possui uma estrutura de lamelas, onde folhas de grafeno estão empacotadas e ligadas através das forças de van der Waals (ALLEN *et al.*, 2010). A maior dificuldade na produção de grafeno pelo método de esfoliação mecânica do grafite é isolar as folhas (HAMILTON & BARRON, 2010). No entanto, em 2004, pesquisadores desenvolveram um método para isolar as folhas de grafeno a partir do grafite pelo denominado método da fita adesiva (Figura 13).

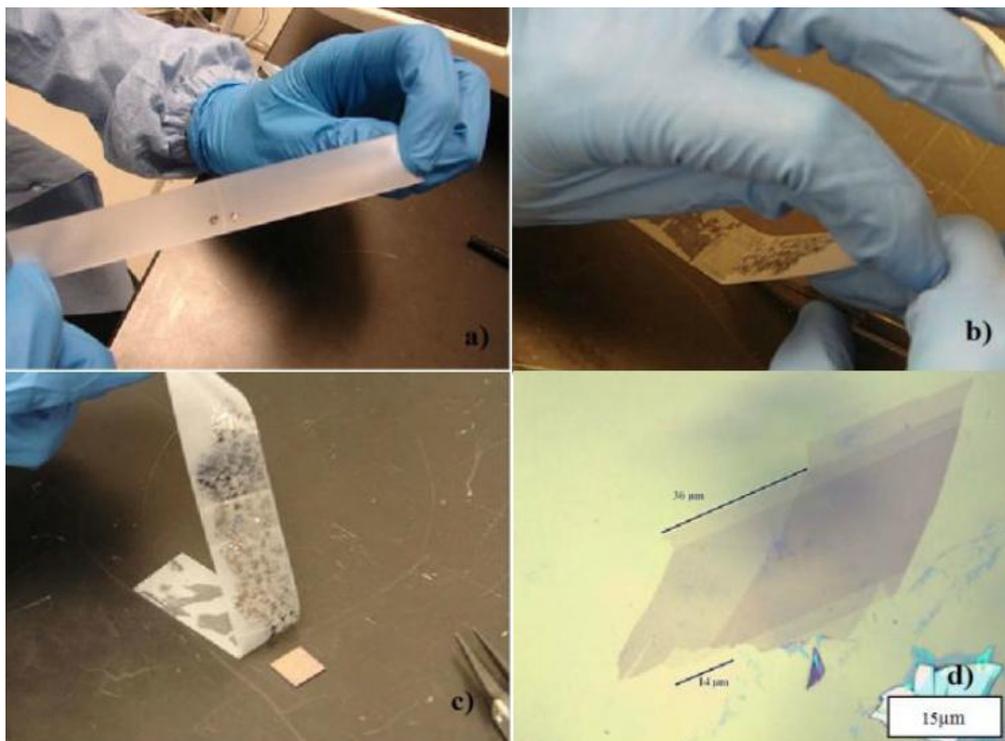


Figura 13. Etapas da produção do grafeno por esfoliação mecânica do grafite: a) floco de grafite sobre a fita adesiva; b) óxido de silício sendo posicionado sob fita adesiva contendo grafite; c) fita adesiva após vários movimentos de “cola e descola”; d) imagem obtida através de um microscópio óptico (GEIM & KIM, 2008).

Este método consiste em “descamar” as lâminas do grafeno de um floco de grafite (Figura 13a) utilizando uma fita adesiva como agente de esfoliação mecânica, após várias repetições de movimentos de “cola e descola” com a fita (Figura 13c). Para a transferência, pressiona-se a fita com uma pinça de material polimérico por alguns segundos, para que assim o grafeno fique fortemente aderido à superfície do SiO_2 (Figura 13b), no intuito que as camadas sejam transferidas para este suporte (NOVOSELOV *et al.*, 2012). Embora os fragmentos presentes na fita possam ter mais do que uma camada de espessura, as forças de van der Waals, que também atuam entre o fragmento e o suporte, podem promover o isolamento de apenas uma única camada quando a fita é removida (NOVOSELOV *et al.*, 2012; ALLEN *et al.*, 2010). Para tornar o material opticamente visível, é necessário iluminar a superfície desse óxido com luz e que o mesmo tenha 300 nm de óxido, pois o SiO_2 altera os padrões de difração da luz de modo a gerar uma imagem sob luz

branca em tons de violeta-azul. Utilizando-se diferentes espessuras, com aumento, por exemplo, de apenas 5% (315 nm) já modifica o padrão de contraste da imagem e prejudica a sua visualização (Figura 13d) (BLAKE *et al.*, 2007). Apesar da aparente simplicidade de obtenção de grafeno por esse método, ele não é satisfatório do ponto de vista de produção, pois resulta em baixas quantidades de grafeno e ainda pode ocorrer contaminação da amostra em virtude da cola presente na fita adesiva, prejudicando sua posterior utilização.

3.1.4.2 Deposição química de vapor (CVD)

O método de produção de grafeno por deposição química de vapor (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) em substratos metálicos ou um substrato de silício com espessura de aproximadamente 300 nm de SiO_2 é bastante conhecido e empregado na produção de filmes finos para aplicações na indústria de semicondutores, componentes eletrônicos, ópticos, fotossensíveis e de revestimentos. Este método foi, recentemente, adaptado para a produção de filmes policristalinos de monocamada de grafeno com boa qualidade (KIM *et al.*, 2010; REINA *et al.*, 2009). A Figura 14 ilustra um esquema do método em que um suporte com um filme fino metálico atua como uma superfície catalisadora sobre a qual o grafeno será produzido. O cobre e o níquel são os metais mais utilizados para esse fim (SOLDANO *et al.*, 2010).

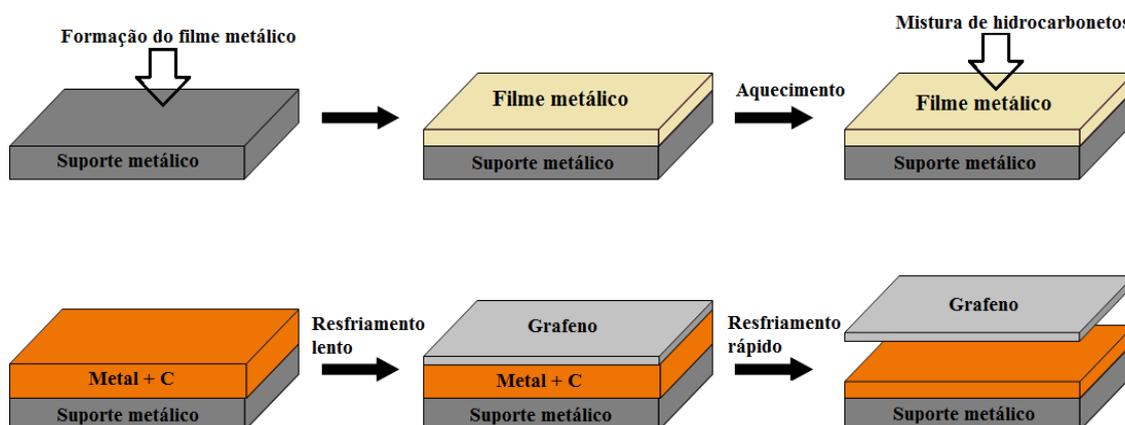


Figura 14. Etapas de fabricação de grafeno por CVD (ZHANG & FENG, 2010).

Esse suporte metálico é, então, aquecido em um forno acoplado a um sistema de suprimento de gás, o qual fornece uma mistura gasosa de hidrocarbonetos. Em temperaturas tipicamente da ordem de 1000 °C, o hidrocarboneto é inserido na câmara de aquecimento e ao entrar em contato com o metal, as moléculas do gás são quebradas e os átomos de carbono se dissolverão no metal até o limite de solubilidade característico, gerando uma solução sólida. Sabe-se que a solubilidade do carbono no metal é diretamente proporcional a temperatura, logo o resfriamento causa sua precipitação na superfície, formando camadas de grafeno. Primeiro, resfria-se o suporte metálico de maneira lenta até 800°C a taxa de 1 °C min⁻¹ para que a solubilidade do carbono diminua, direcionando-o, assim, para a superfície. Posteriormente, submete-se a um resfriamento rápido até à temperatura ambiente a taxa de 30 °C min⁻¹, a fim de que o grafeno formado se desprenda do suporte (REINA *et al.*, 2009; ZHANG & FENG, 2010; O'BRIEN & NICHOLS, 2010). A espessura da camada do filme de metal determina a quantidade de carbono que poderá ser dissolvida em solução sólida e, portanto, a quantidade de carbono que poderá precipitar. Esse processo de crescimento é reproduzível em maior escala, pois produz filmes de grafeno com grandes áreas (da ordem de centímetros) e de alta qualidade (possui poucos defeitos na sua estrutura), apresenta boa flexibilidade, contudo possui a desvantagem de ser um método ainda caro. (PARK & RUOFF, 2009; KIM *et al.*, 2009).

3.1.4.3 Crescimento epitaxial em substrato isolante

O método por crescimento epitaxial tem sido muito estudado e é considerado promissor para a síntese de grafeno com fins tecnológicos, principalmente na área da eletrônica, uma vez que normalmente produz grafeno livre de defeitos e com elevada mobilidade de portadores de cargas.

Este método baseia-se na deposição de uma fina camada monocristalina sobre um substrato também monocristalino, a qual irá se formar de acordo com

a estrutura e a orientação cristalina do substrato utilizado, conforme mostra a Figura 15 (GEIM & NOVOSELOV, 2007). Este substrato utilizado pode ser quimicamente igual ao material que se queira produzir, ou não.

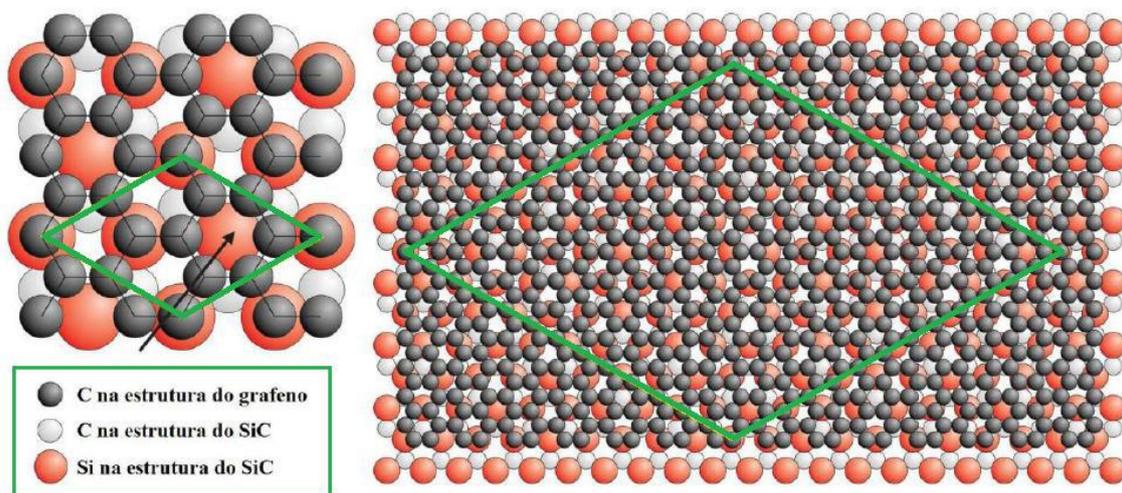


Figura 15. Método de produção de grafeno por crescimento epitaxial sobre substrato de SiC (EMTSEV *et al.*, 2008).

O substrato mais utilizado é o carbeto do silício (SiC), porém, pesquisas envolvendo decomposição do gás etileno em superfícies de carbeto de titânio (TiC) e tântalo (TaC) tem obtido sucesso com produção de grafeno de ótima qualidade (ARISTOV *et al.*, 2010; SOLDANO *et al.*, 2010).

No crescimento epitaxial, uma amostra de carbeto de silício (SiC) é aquecida a uma temperatura de 1300°C sob vácuo. Os átomos de silício, presentes no substrato, sublimam e a superfície do substrato é enriquecida de carbono. Com isso, os átomos de carbono começam a se rearranjar de acordo com a estrutura cristalina do substrato, dessa forma, o cristal é reduzido a grafeno (SUTTER, 2009). É necessário um controle rigoroso das condições de sublimação, pois assim, é possível um maior controle na espessura das camadas de grafeno obtidas, formando monocamadas no tamanho do substrato de SiC utilizado (SOLDANO *et al.*, 2010), já que ambos influenciam na qualidade da amostra.

O crescimento epitaxial também pode ser feito sobre substratos metálicos. Os melhores resultados dessa técnica são obtidos com o uso de folhas de cobre como substrato. Nesta situação é mais fácil obter folhas de grafeno, pois logo após a formação de uma única camada, o crescimento do grafeno é interrompido automaticamente (LI *et al.*, 2009).

Este método apresenta como desvantagens a dificuldade encontrada na transferência do filme formado para outros substratos, o alto custo e o tamanho das amostras obtidas, que são relativamente pequenas (O'BRIEN & NICHOLS, 2010).

3.1.4.4 Redução do óxido de grafite

Os métodos de produção de grafeno citados anteriormente obtêm folhas de elevada qualidade, com pouco ou nenhum defeito, porém possuem limitações com relação à quantidade de material produzido e/ou com relação ao alto custo de produção. O processo de preparação do óxido de grafeno reduzido a partir do grafite tem despertado interesse e envolve as etapas de oxidação, esfoliação e redução, ilustradas de forma resumida na Figura 16.

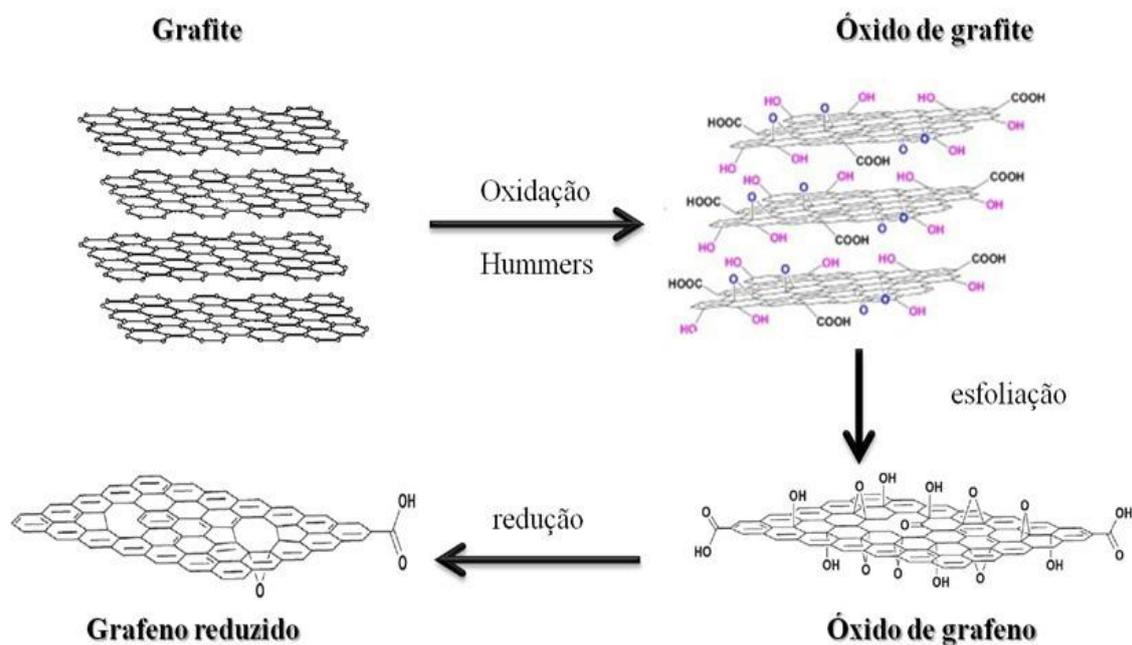


Figura 16. Representação esquemática do processo de oxidação do grafite, seguido da esfoliação e redução para formação de grafeno (ou óxido de grafeno reduzido) (BAI *et al.*, 2011).

3.1.4.4.1. Oxidação do grafite

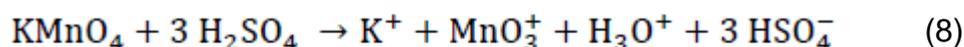
O óxido de grafite (GrO), geralmente, é preparado por tratamento do grafite com ácidos e oxidantes fortes, como por exemplo, ácido sulfúrico e permanganato de potássio. Estes atuam como iniciadores do processo de oxidação em defeitos pontuais da estrutura do grafite, gerando uma estrutura de folhas de grafeno oxidadas e empacotadas (ALLEN *et al.*, 2010; PARK & RUOFF, 2009).

O primeiro método publicado na literatura para a produção de GrO foi desenvolvido por Brodie há aproximadamente 150 anos, quando este estudava a reatividade de flocos de grafite (BRODIE, 1859). Brodie adicionou os reagentes clorato de potássio (KClO_3) e ácido nítrico concentrado (HNO_3) e determinou que o material resultante era formado por carbono, hidrogênio e oxigênio, o que proporcionou um aumento da massa inicial do grafite. Além disso, ele verificou que sucessivos processos oxidantes aumentavam a

porcentagem de oxigênio, até um limite de quatro reações consecutivas (SENGUPTA *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2010; DREYER, 2010). Brodie também notou que o material podia ser disperso em água, mas não em meio ácido, o que o levou a chamar o material de “ácido gráfico”. Para que essa nova forma de carbono fosse distinguida de outros materiais, ele sugeriu chamá-la pelo termo *graphon* (DREYER *et al.*, 2010).

A segunda publicação sobre a produção de GrO ocorreu em 1898, quando Staudenmaier publicou um novo método de produção de óxido de grafite baseado no método de Brodie, no qual foi acrescentado ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) para aumentar a acidez da mistura (STAUDENMAIER, 1898). Esta mudança feita por Staudenmaier resultou no material altamente oxidado em uma única etapa, não sendo mais necessário fazer reações consecutivas para alcançar um alto teor de oxigênio, o que tornou o procedimento mais prático (MARCANO *et al.*, 2010).

Em 1958, Hummers e Offeman publicaram um trabalho que descreve o método mais usado nos dias de hoje para a oxidação de grafite (HUMMERS & OFFEMAN, 1958). Neste, utilizam-se os reagentes ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄), nitrato de sódio (NaNO₃) e permanganato de potássio (KMnO₄) em ausência de água. O método de Hummers é o método mais rápido, seguro e o mais citado na literatura (COMPTON & NGUYEN, 2010) por apresentar níveis de oxidação bastante similares aos dois métodos anteriores (DREYER *et al.*, 2010). A proposta de mecanismo para esta reação (equações 8 e 9) sugere que a espécie ativa é o heptaóxido de dimanganês (Mn₂O₇), pois possui poder de oxidação maior que o MnO₄⁻ e é formado a partir da reação do KMnO₄ com H₂SO₄.



A determinação da estrutura precisa do GrO tem sido tema de várias pesquisas e, até o momento, é objeto de extenso debate. Como o GrO é um material amorfo e sem composição atômica exata, a complexidade de compreensão desta estrutura se torna um obstáculo (LERF *et al.*, 1998;

DREYER *et al.*, 2010). Alguns modelos da estrutura do GrO foram propostos por vários anos, conforme pode ser visto na Figura 17.

Hofmann e Holst (1939) sugeriram uma estrutura formada por grupos epóxi espalhados pelos planos basais do grafite, com fórmula molecular C_2O (Figura 17A). Ruess (1946) propôs uma mudança desse modelo adicionando grupos hidroxila na estrutura, de acordo com a quantidade de hidrogênio encontrada no GrO e também alterou o plano basal para carbonos com hibridização sp^3 (Figura 17B). Scholz e Boehm (1969) propuseram um modelo onde não havia grupos epóxi e éteres, formando uma estrutura em cadeia (Figura 17C). Outro importante modelo foi proposto por Nakajima e Matsuo, que tomou como base a estrutura proposta por Ruess e sugeriu uma estrutura na qual é passível de intercalação (Figura 17D) (NAKAJIMA & MATSUO, 1994). Estes modelos foram de grande importância para o entendimento da natureza química do GrO por proporem os passos do mecanismo da sua formação (DREYER *et al.*, 2010).

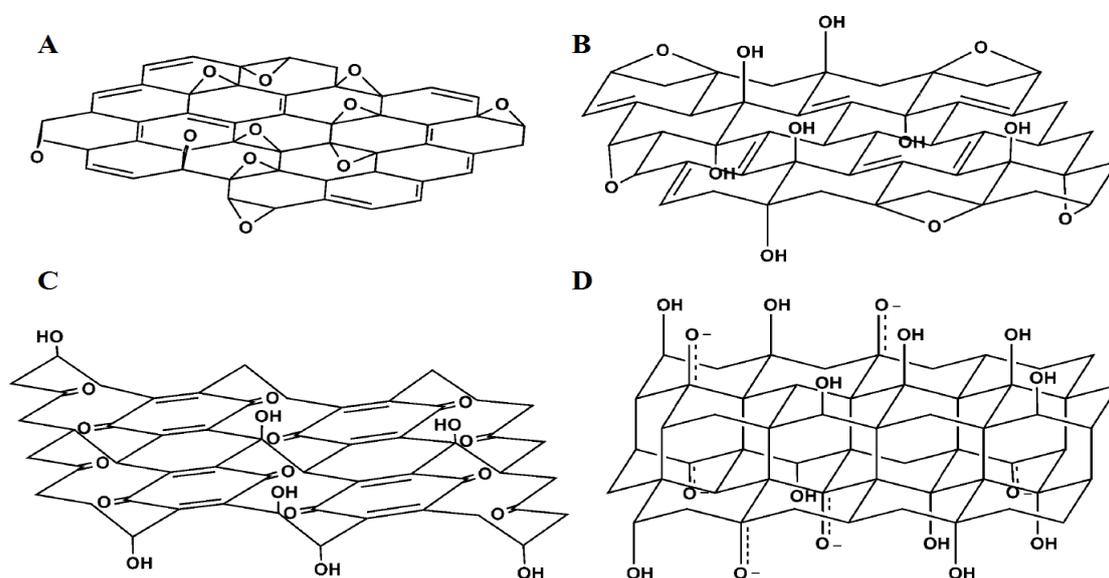


Figura 17. Modelos de estruturas de óxido de grafite propostos na literatura por A) Hofmann e Holst, B) Ruess, C) Scholz-Boehm e D) Nakajima-Matsuo. (DREYER *et al.*, 2010).

Nota-se que quase todos os modelos levam em consideração a existência de grupos hidroxila e/ou epóxi no plano basal. Atualmente, o modelo mais citado na literatura é o de Lef e Klinowski, desenvolvido no ano de 1998

(Figura 18). Este modelo descreve que os óxidos de grafite são compostos por folhas formadas por átomos de C em hibridização sp^2 , as quais possuem grupos epóxidos e hidroxilas ligados em seu plano basal e, em sua periferia, ácidos carboxílicos. Após diversas revisões, do próprio grupo de Lerf e também de outros pesquisadores, sabe-se que, além de hidroxilas, epóxidos e ácidos carboxílicos, o GrO apresenta ainda, em menor proporção, cetonas e lactóis com anéis de 5 e 6 membros, como mostra a Figura 18 (HE *et al.*, 1998; LERF, *et al.*, 1998; GAO *et al.*, 2009).

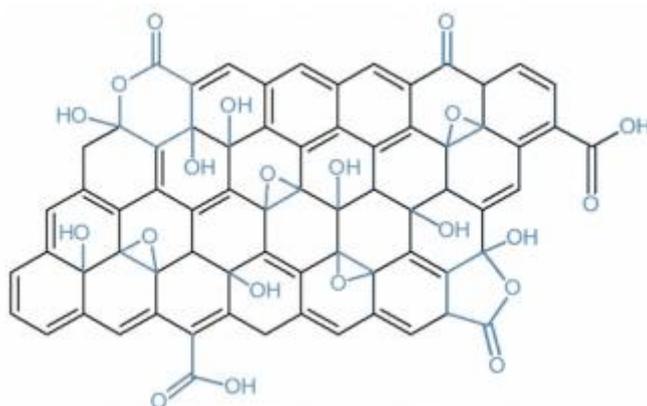


Figura 18. Modelo da estrutura do GrO de Lerf- Klinowski. (LERF *et al.*, (1998).

Rourke *et al.* em 2011 sugeriram que a estrutura de GrO era formada de folhas de grafeno pouco oxidadas, contudo, com fragmentos de grafeno altamente oxidados, chamados “oxidative debris” (OD), aderidos a elas, de forma que os ODs têm desempenho análogo à de surfactantes, elevando a solubilidade do composto como um todo (ROURKE *et al.*, 2011). Em seguida, Dimiev *et al.* propuseram que os ODs são constituídos de estruturas similares a ácidos húmicos e fúlvicos, que diferem entre si através da massa molar, número de grupos funcionais e solubilidade (DIMIEV *et al.*, 2013). Assim, utilizando como base os trabalhos de Rourke e Dimiev, recentes estudos propuseram que 1/3 da composição de óxido de grafite é de folhas de grafeno oxidadas contendo grupos hidroxila e epóxidos no interior do plano basal e carboxilas e lactóis nas extremidades do plano. Enquanto, os 2/3 restantes são referentes a ODs envolvidos por moléculas de água e aderidos às folhas de óxido de grafeno, como ilustrado na Figura 19 (RODRIGUEZ *et al.*, 2015).

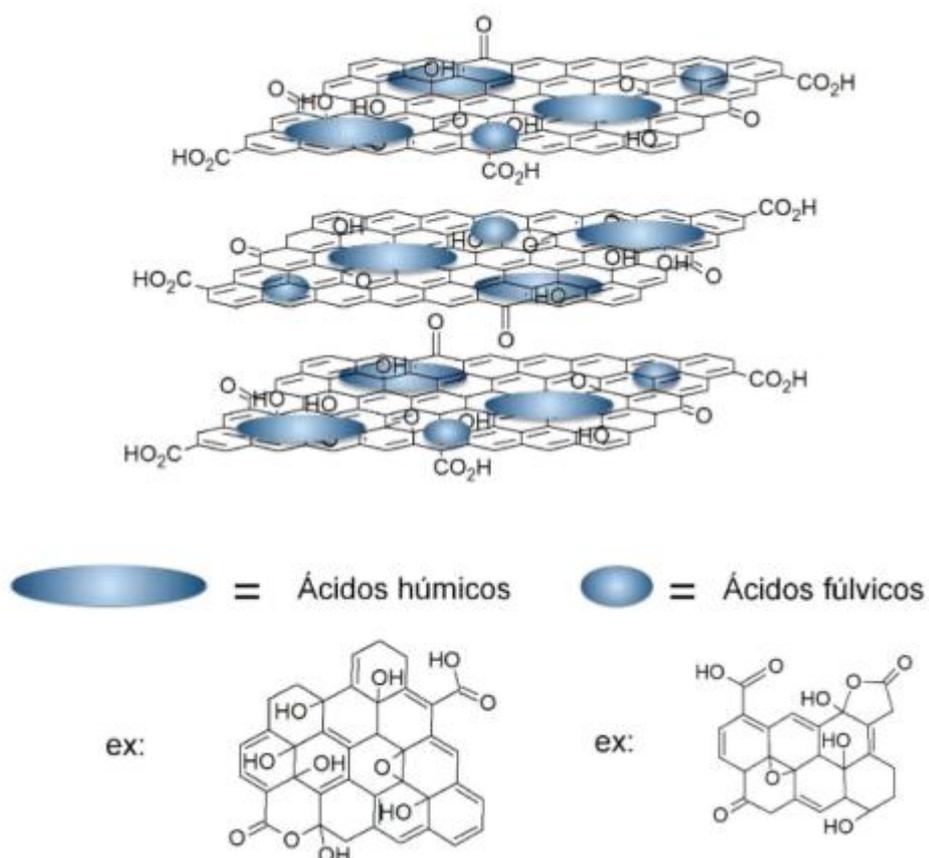


Figura 19. Modelo da estrutura do GrO de Rourke *et al.* (ROURKE *et al.*, 2011).

3.1.4.4.2. Esfoliação do óxido de grafite

O óxido de grafite (GrO) pode ser esfoliado utilizando uma vasta quantidade de métodos. As duas rotas mais utilizadas para esta etapa são a esfoliação à base de solventes e o tratamento térmico. Na primeira rota, a natureza hidrofílica e o maior espaçamento interlamelar do óxido de grafite (chegando até 1nm), facilitam a esfoliação por métodos mecânicos, como ultrassom e/ou agitação mecânica. Na segunda rota, o método utilizado é o tratamento térmico em temperaturas muito elevadas. Leva-se em consideração que o rápido aquecimento provoca a liberação de pequenas moléculas como CO, CO₂ e água, forçando as lâminas a se distanciarem, produzindo um material com alta área superficial e com baixa densidade (POTTS, 2011).

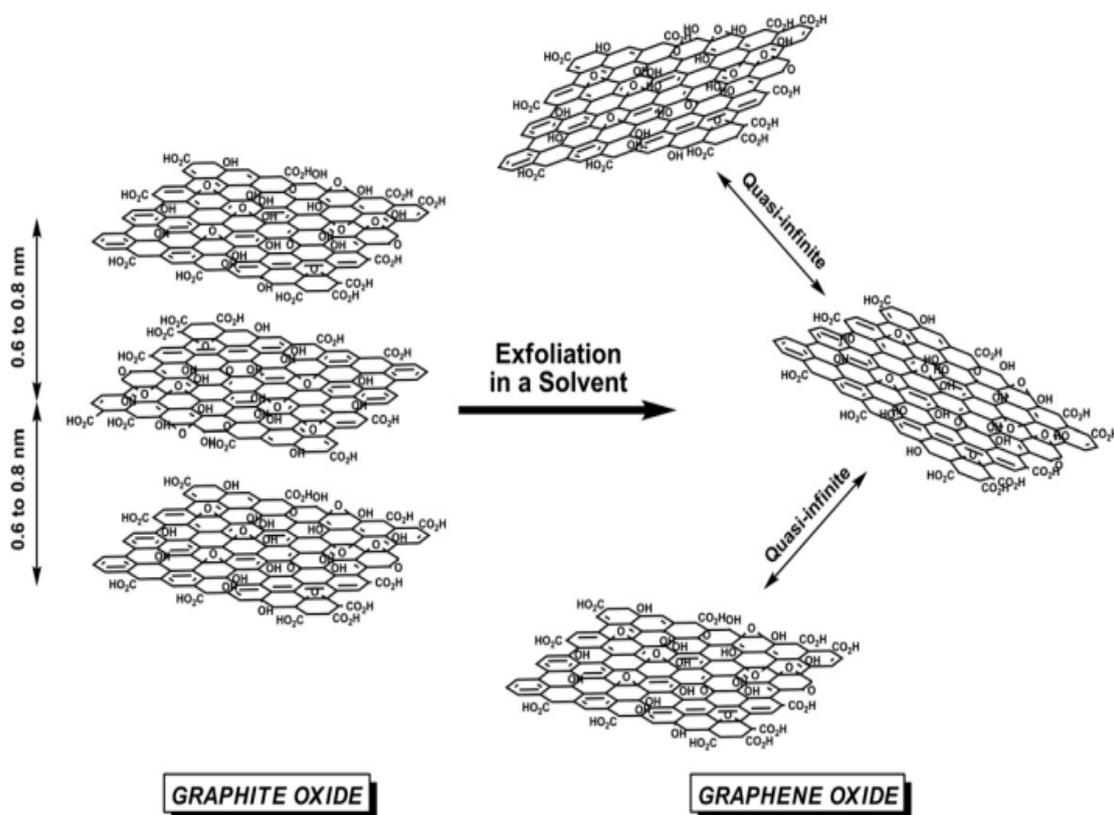


Figura 20. Diferença estrutural entre o óxido de grafite (GrO) e o óxido de grafeno (GO) após a esfoliação (POTTS, 2011).

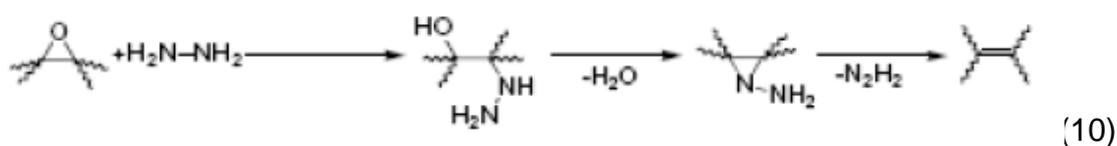
O esquema da Figura 20 mostra a obtenção de monolâminas de grafeno funcionalizadas ou quimicamente modificadas após a esfoliação, este termo é utilizado já que a esfoliação completa de óxido de grafeno para grafeno ainda não foi observada (KIM *et al.*, 2010). Quimicamente o óxido de grafeno é similar, se não idêntico, ao óxido de grafite, mas estruturalmente são muito diferentes. Após o processo oxidativo, a rede sp^2 é parcialmente distorcida, ocorre alteração de hibridização dos átomos de carbono oxidado de sp^2 para sp^3 . Por meio do processo de redução, pode-se restaurar a rede π e restabelecer a condutividade elétrica do material, tornando o óxido de grafeno reduzido semelhante ao grafeno puro. Desta forma, a reação de redução está entre as mais importantes etapas de reações do óxido de grafeno (DREYER *et al.*, 2010).

3.1.4.4.3. Redução do óxido de grafeno

As rotas de redução do óxido de grafeno mais utilizadas são por redução química ou por redução térmica. Porém, muitos estudos estão voltados para a investigação de novas rotas de redução que possam restaurar completamente a estrutura sp^2 do grafeno.

O método de redução química do óxido de grafeno baseia-se na elaboração de uma dispersão coloidal estável, seguida da redução, por uma variedade de meios químicos, das lâminas de óxido de grafeno esfoliadas. Vários agentes redutores são citados na literatura, como hidrato de hidrazina (STANKOVICH *et al.*, 2007), tetrahidroborato de sódio (SI & SAMULSKI, 2008), hidroquinona (WANG *et al.*, 2008), entre outros.

Como desvantagens do uso de métodos químicos de redução, em particular a hidrazina, é a introdução de impurezas heteroatômicas. Uma proposta de mecanismo de reação de hidrazina como agente redutor pode ser vista na equação 10. Nota-se que a estrutura inicial produzida pela abertura do anel epóxido pela ação da hidrazina sofre desidratação formando uma molécula de aminoaziridina, que então sofre a eliminação térmica de diimida para formar uma ligação dupla (STANKOVICH, 2007).



A hidrazina é eficaz na remoção de átomos de oxigênio, no entanto, o nitrogênio tende a ficar ligado covalentemente à superfície do óxido de grafeno. Sendo assim, o tetrahidroborato de sódio tem mostrado maior eficiência como agente redutor do óxido de grafeno.

Outra desvantagem destes agentes redutores é a alta toxicidade, assim, existem propostas da utilização de pó de alumínio em meio ácido para reduzir o

GO que tem obtido resultados satisfatórios, com uma rota mais “verde” na produção do grafeno. (STANKOVICH *et al.*, 2006b).

A redução por tratamentos térmicos baseia-se no rápido aquecimento do óxido de grafite sob um gás inerte. Este rápido aquecimento promove a liberação rápida de gases provenientes dos grupos oxigenados que foram introduzidos na estrutura do GO durante a oxidação, ocorrendo, assim, a redução e esfoliação do óxido, ou seja, são produzidas lâminas de grafeno termicamente reduzidas (Figura 21) (SCHNIEPP *et al.*, 2006; MCALLISTER *et al.*, 2007). Cerca de 30% da perda de massa é associada à decomposição dos grupos oxigenados e evaporação da água. Essa decomposição pode ser responsável pelos defeitos estruturais que podem aparecer, prejudicando a planaridade das lâminas de grafeno, deixando-as altamente enrugadas (Figura 21).

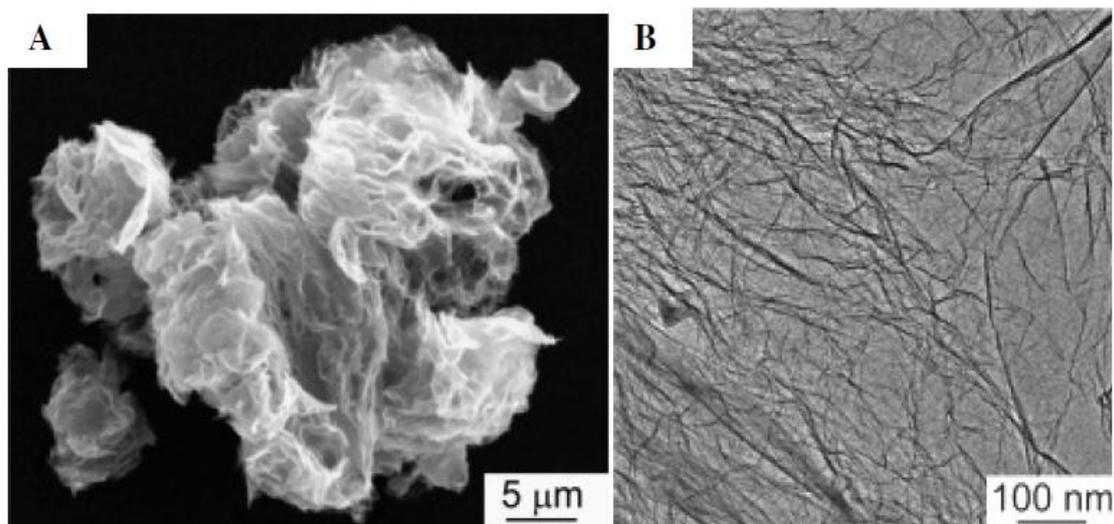


Figura 21. Imagens de óxido de grafeno termicamente reduzidas. A) Micrografia eletrônica de varredura de um aglomerado de óxido de grafeno. B) Micrografia eletrônica de transmissão (MCALLISTER *et al.*, 2007).

A fotorredução do óxido de grafeno (GO) usando luz UV ou visível tem despertado interesse como uma rota alternativa para produzir RGO por ser um processo de química verde. No caso de redução fotoquímica, um fotocatalisador, tal como nanopartículas de TiO_2 , é, geralmente, adicionado à

suspensão de GO. Neste caso, os elétrons para redução de GO são transferidos do fotocatalisador irradiado. Porém, a redução fotoquímica de GO também pode ser conduzida na ausência de fotocatalisador. Os pares elétron-lacuna podem ser gerados pela fotoexcitação do próprio GO e a auto-redução de GO pode ser alcançada pelos elétrons fotogerados em sua banda de condução (CHO & WU, 2015).

3.1.5 Potenciais aplicações

O grafeno vem inovando a área da nanotecnologia com suas propriedades elétricas e mecânicas excepcionais. Segundo Novoselov (ARAIA, 2012), esse material pode, inclusive, expressar o início para a produção de objetos que ainda estão no universo dos sonhos. “A verdadeira empolgação, atualmente, é a forma como podemos agora recobrir o grafeno com diferentes materiais bidimensionais, cada camada possuindo propriedades diferentes”, ressalta. Os limites para o grafeno ainda terão de ser conhecidos; de acordo com Geim (ARAIA, 2012) “O grafeno não tem apenas uma aplicação”. As aplicações tecnológicas do grafeno, de acordo com os responsáveis pela sua descoberta, são “tantas que não podem ser enumeradas” e aumentam sem parar, dia a dia.

Uma ampla busca na literatura envolvendo o grafeno possibilita um levantamento vasto sobre aplicações em potencial em várias áreas. Por esta razão, a discussão se limitará à grande potencialidade de aplicação desse material no foco do presente trabalho, a fotocátalise.

3.1.5.1. Aplicações em Fotocatálise

O grafeno atraiu recentemente a atenção da comunidade científica como uma forma viável e de baixo custo na formulação de materiais compósitos. As camadas do GO possuem propriedades eletrônicas diversificadas devido à

estrutura carbônica 2D, que permite modificações com a superfície funcionalizada. O óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido podem ser usados como suporte para fixar nanopartículas metálicas (Au, Pt) e/ou semicondutoras (ZnO, TiO_2) (Figura 22), gerando fotocatalisadores multifuncionais (KAMAT, 2009) (Figura 22). Nestes materiais, o grafeno pode atuar simplesmente como suporte das nanopartículas ou de forma direta nas reações fotocatalíticas.

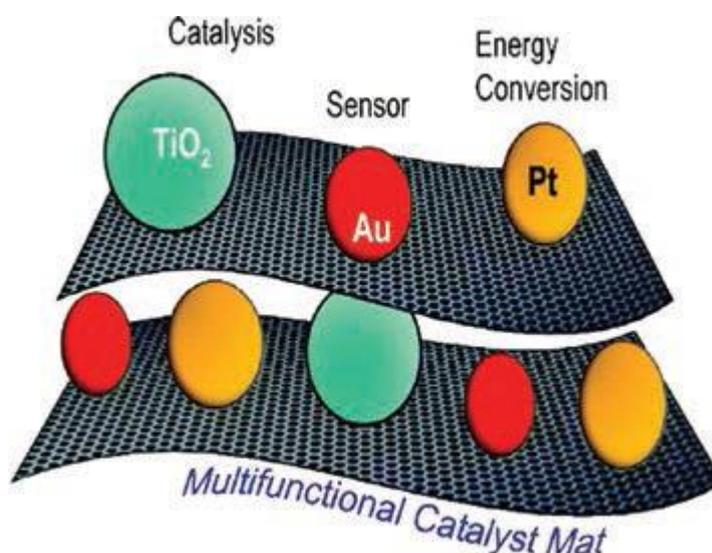


Figura 22. Ilustração esquemática do compósito de grafeno com metais e óxidos de metal (KAMAT, 2009).

Compósitos de grafeno ou óxido de grafeno (GO) com semicondutores apresentaram elevada atividade fotocatalítica na degradação e mineralização de poluentes orgânicos quando radiação UV-Vis é utilizada (GAO *et al.*, 2013; WU *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2011). A fotoatividade é atribuída à capacidade do grafeno de atuar eficientemente na etapa de separação de cargas nos semicondutores e, também, facilitar o transporte de elétrons. A atividade fotocatalítica de compósitos de grafeno ou GO com semicondutores na geração de hidrogênio a partir da decomposição da água sob irradiação de luz UV/vis também já foi avaliada em alguns sistemas fotocatalíticos (LEO *et al.*, 2017, WANG *et al.*, 2015, LV *et al.*, 2012). Zhang *et al.* sintetizaram nanocompósito

de TiO₂/grafeno e constataram que este material apresentou produção de hidrogênio 1,6 vezes maior do que a Degussa P25 (ZHANG *et al.*, 2012). Já Li *et al.* testaram sistemas com nanocompósitos de GO/CdS, utilizando como reagente de sacrifício o ácido láctico. Estes conseguiram alcançar taxas de produção de hidrogênio de 1,12 mmol h⁻¹ (cerca de 4,87 vezes maior do que a das nanopartículas puras de CdS), quando utilizaram grafeno com 1,0% (m m⁻¹) e platina 0,5% (m m⁻¹) sob irradiação de luz visível e comprimento de onda maior que 420 nm (radiação policromática). A eficiência quântica aparente foi determinada em $\lambda = 420$ nm, com valor de 22,5% (LI *et al.*, 2011).

Nos sistemas fotocatalíticos, quando um semicondutor é iluminado com fótons com energia igual ou superior à energia de *bandgap* (espaço entre as bandas de valência e condução), o par elétron (e⁻) - lacuna (h⁺) é gerado por promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução (Figura 23). No entanto, elétrons e lacunas fotogerados podem recombinar-se, liberando a energia investida em forma de calor, ou podem reagir com receptores e doadores de elétrons, respectivamente, o que é desejado na fotocatalise. A Figura 23 ilustra as principais etapas primárias do mecanismo que ocorre no início dos processos fotocatalíticos.

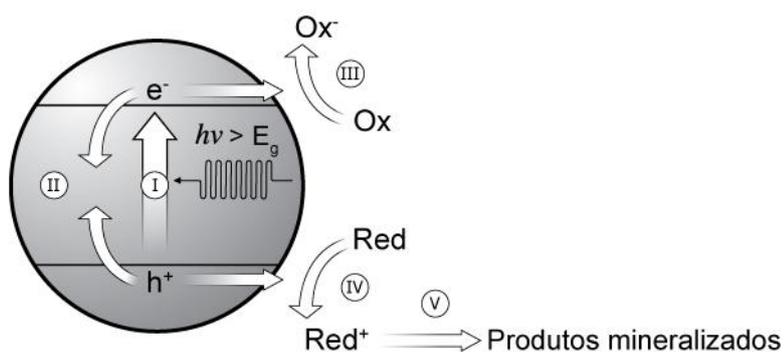


Figura 23. Etapas primárias do mecanismo fotoeletroquímico: (I) a formação de portadores de carga (e⁻) e (h⁺) após a absorção de fótons; (II) recombinação de portadores, com liberação de calor; (III) espécies adsorvidas são reduzidas pelos elétrons fotogerados; (IV) espécies adsorvidas são oxidadas pelas lacunas fotogeradas; (V) possíveis reações térmicas e fotocatalíticas para produzir produtos de mineralização.

A recombinação das cargas foto geradas (elétron e lacuna) diminui a eficiência do processo fotocatalítico. Estes portadores de cargas são instáveis e a recombinação pode ocorrer rapidamente. O problema pode ser contornado com a associação do semicondutor a outro material em um compósito para a formação de heterojunção (MELO & SILVA, 2011). Quando o material se trata de um metal, este atua como fotocátodo, semelhante a uma célula fotoeletroquímica (Figura 24).

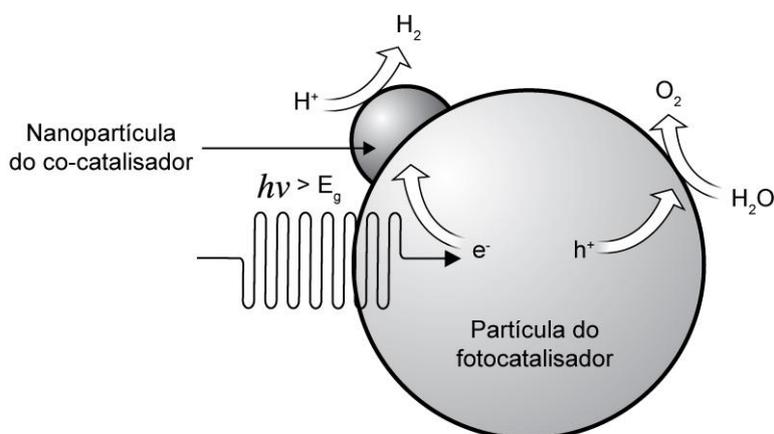


Figura 24. Representação esquemática da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semicondutor associada à nanopartícula de metal.

Diversos metais podem ser empregados como fotocátodo na decomposição fotocatalítica da água, tais como Pt, Rh, Ru, Au, Pd e Ag, sendo a platina o mais usado (ACAR *et al.*, 2014; MAEDA *et al.*, 2011). Nesses sistemas, os elétrons foto gerados com a excitação do semicondutor migram para as nanopartículas do metal, através da heterojunção, até o alinhamento dos níveis de Fermi, gerando a barreira Schottky na interface semicondutor/metal (WANG *et al.*, 2015). A formação dessa barreira funciona como uma armadilha eletrônica impedindo a recombinação de cargas elétron-lacuna, evitando perda de energia na forma de calor. Nas reações de geração fotocatalítica de hidrogênio, os elétrons aprisionados são transferidos para prótons adsorvidos à superfície do metal que irão promover sua redução a hidrogênio molecular, enquanto que as lacunas foto geradas no semicondutor

irão oxidar a água ou um reagente de sacrifício (Figura 24). Deste modo, o semiconductor atua como ânodo e o cocatalisador atua como cátodo, semelhante a uma célula fotoeletroquímica.

Na tentativa de substituir metais preciosos nos compósitos, muitos grupos de pesquisas têm investido no estudo do grafeno. O grafeno tem grande área superficial específica e elevada mobilidade eletrônica, propriedades que o tornam perfeito para atuar como aprisionador reversível e transportador de elétrons fotogerados em processos fotocatalíticos.

As bandas de valência (BV) e de condução (BC) do grafeno consistem em orbitais ligantes π e anti-ligantes π^* , respectivamente, e possui valor de energia de *bandgap* (E_g) igual a zero nos pontos K da zona de Brillouin (onde as bandas se interceptam – pontos de Dirac). Alterando as propriedades eletrônicas do grafeno, introduzindo heteroátomos ou grupos de funcionalização, é possível estender as aplicações do grafeno em processos fotocatalíticos. A absorção de oxigênios remove as ligações duplas que ligam os átomos de carbono, formando ligações C-O covalentes que modificam a posição dos orbitais. Este recobrimento resulta na separação dos orbitais π e π^* , gerando um certo valor de E_g no grafeno. Os grupos funcionais introduzidos no grafeno auxiliam a formação de compósitos contendo GO e semiconductor devido à ligação que se forma entre os átomos de oxigênio e o metal. Posteriormente, o material pode ser submetido a processo de redução para remover os grupos funcionais do GO, originando o óxido de grafeno reduzido (RGO). Esse processo devolve à estrutura carbônica as ligações C=C conjugadas e, conseqüentemente, a aromaticidade das folhas de grafeno (YEH *et al.*, 2013). Durante as reações fotocatalíticas, é desejável que nesses sistemas prevaleça a forma reduzida (RGO), visto que a forma oxidada (GO) pode aprisionar irreversivelmente os elétrons fotogerados (LEO *et al.*, 2017).

A rede de conjugação π - π e a condutividade fazem do grafeno um eficiente aprisionador reversível de elétrons quando associados a semicondutores. Assim, ao serem excitados, os elétrons na interface são

transferidos para o grafeno e estabilizados pela rede de conjugação, retardando a recombinação de cargas (Figura 25).

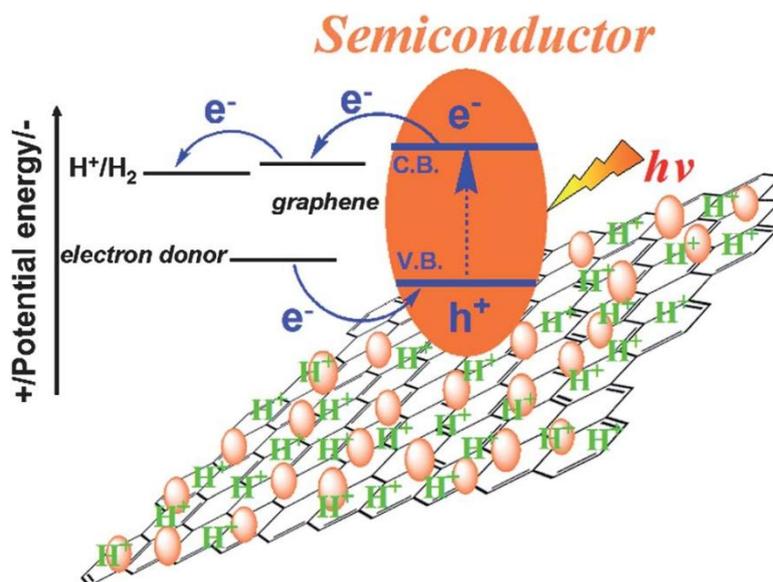


Figura 25. Ilustração esquemática do grafeno empregado como um suporte condutor ideal em materiais híbridos contendo nanopartículas de semicondutores (LV *et al.*, 2012).

O grafeno proporciona, também, sítios para adsorção das espécies químicas a serem reduzidas (Figura 25). As lacunas ficam, assim, disponíveis para conduzir as reações de oxidação na superfície do fotocatalisador. Essa configuração resulta em taxas elevadas de produção de hidrogênio que são atribuídas predominantemente à presença de grafeno. Deste modo, o grafeno pode ser empregado como um suporte condutor ideal em materiais híbridos contendo nanopartículas de semicondutores. Logo, o grafeno pode ser utilizado nos sistemas fotocatalíticos, com a vantagem de seu baixo custo.

3.2 Sulfeto de cádmio e soluções sólidas $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$

Desde a década de 1980, fotocatalisadores baseados em sulfetos metálicos, especialmente o sulfeto de cádmio, despertam o interesse dos cientistas que buscam por materiais capazes de atuar na decomposição fotocatalítica da água utilizando luz visível. O interesse por essa parte do

espectro reside no fato da radiação solar ser constituída em sua maior porção de luz visível, cerca de 43% da energia solar incidente na superfície do planeta, e apenas cerca de 4% de radiação ultravioleta (UV). Desta forma, a produção de hidrogênio via decomposição fotocatalíticas da água pode ser conduzida com luz solar, gerando um combustível limpo.

A estrutura cristalina exerce grande influência na atividade fotocatalítica do semiconductor. O CdS cristaliza em duas formas alotrópicas diferentes, cúbica ou hexagonal, ilustradas na Figura 26.

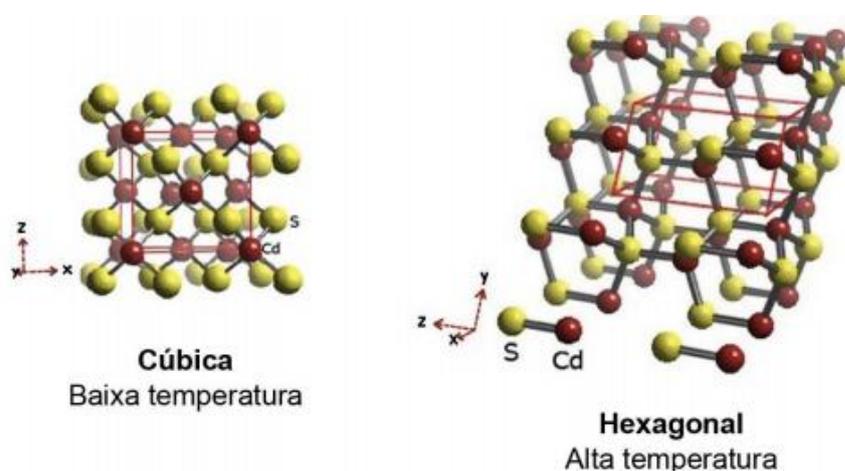


Figura 26. Estruturas cristalinas do CdS (SILVA *et al.*, 2008)

O sulfeto de cádmio (CdS) possui energia de *bandgap* $\approx 2,4$ eV, podendo ser ativado com luz visível, e tem potenciais de banda de valência de +1,4 V e de condução de -1,0 V (vs EPH) adequados para atuar nas reações catódica ($E_r^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,83$ V vs EPH em pH básico, ou $E_r^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ V em pH = 0) e anódica ($E_r^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = +1,23$ V vs EPH, em pH = 0, ou $E_r^\circ(\text{OH}^-/\text{O}_2) = +0,40$ V em pH básico) no processo de oxirredução da água a H_2 e O_2 . Termodinamicamente, a decomposição da água é uma reação não espontânea ($\Delta G^\circ = +238$ kJ mol⁻¹; $\Delta E^\circ = -1,23$ V), sendo necessário o suprimento de energia que coincide com fótons de energia de $\lambda \leq 1000$ nm (i.e., 1,23 eV \approx energia de fótons de 1000 nm). Isto significa que a energia necessária para a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da água pode ser suprida pelo Sol. Por esta razão, CdS é um dos semicondutores mais estudados em

processos de geração fotocatalítica de hidrogênio com luz visível. Problemas associados à rápida recombinação de cargas fotogeradas, baixa estabilidade química em meio aquoso e os desafios no sentido de melhorar sua atividade fotocatalítica justificam o interesse constante em explorar esse material (Al *et al.*, 2018).

Em geral, problemas associados à fotocorrosão de CdS são minimizados com o emprego de doadores de elétrons, especialmente, os sistemas contendo o par S^{2-}/SO_3^{2-} em meio básico, para reagirem com as lacunas fotogeradas no semicondutor. Silva *et al.* testaram compósitos com diferentes configurações contendo CdS em fases cristalinas distintas, assim como tamanho de partículas, em reações fotocatalíticas de produção de hidrogênio a partir de soluções aquosas contendo álcool isopropílico ou o par S^{2-}/SO_3^{2-} em meio básico (SILVA *et al.*, 2008). No trabalho ficou evidente que o reagente de sacrifício mais eficiente na geração de hidrogênio foi o par S^{2-}/SO_3^{2-} . Além de atuarem como reagente de sacrifício doando elétrons para as lacunas fotogeradas, os íons sulfeto deslocam o equilíbrio de solubilidade, evitando a dissolução do sulfeto de cádmio. A fotocorrosão de CdS também pode ser praticamente suprimida com adição de um eletrólito à solução quando o reagente de sacrifício é um álcool (BASTOS *et al.*, 2014). Bastos *et al.* constataram que a adição de cloreto de sódio à solução aquosa de glicerol, em concentração semelhante à da água do mar, reduziu a lixiviação do cádmio de 10% para $3,8 \times 10^{-3}$ %, sem comprometer de forma significativa a produção de hidrogênio.

Já problemas associados à recombinação de cargas são contornados com a associação do CdS a outro material em um compósito para a formação de heterojunção, a exemplo das nanopartículas de metais e do grafeno, discutidos no item 3.1.5.1, ou com a introdução de átomos à rede de sulfeto formando soluções sólidas, a exemplo de $Cd_{1-x}Zn_xS$. O cádmio é quimicamente muito parecido com o zinco e quaisquer diferenças são atribuíveis, principalmente, aos tamanhos maiores do átomo de Cd e do íon Cd^{2+} em relação ao Zn e Zn^{2+} . Como CdS cúbico e a blenda de zinco e o CdS

hexagonal e a matriz wurtzita possuem parâmetros de rede semelhantes, sendo ambos compostos com ligações parcialmente iônicas e covalentes, é possível a substituição de Cd(II) por Zn(II) na estrutura do sólido, formando uma contínua série de soluções sólidas em que os átomos dos metais são mutuamente substituídos na mesma rede cristalina (LOPES *et al.*; 2015).

Estudos apontam que sulfeto de cádmio em fase hexagonal apresenta maior atividade fotocatalítica na geração de hidrogênio comparada à fase cúbica (MATSUMURA *et al.*, 1985; SILVA *et al.*, 2008; MELO & SILVA, 2011; LOPES *et al.*, 2014). Geralmente, a fase hexagonal é obtida com o tratamento térmico de CdS comercial em atmosfera de nitrogênio e, recentemente, o nosso Grupo de Pesquisa desenvolveu um método sonoquímica para preparar nanoesferas de CdS hexagonal (LOPES *et al.*, 2014) que também é eficiente no preparo das ligas $Cd_{1-x}Zn_xS$, comumente chamadas de soluções sólidas (LOPES *et al.*, 2015).

Teoricamente, a banda de condução das soluções sólidas do tipo $Cd_xZn_{1-x}S$ é formada pela hibridização dos orbitais $5s5p$ do Cd com o $4s4p$ do Zn. Já a banda de valência é composta pela hibridização dos orbitais $4d$ do Cd, $3d$ do Zn e $3p$ do S. Quando o teor de Zn aumenta, a borda da banda de condução desloca-se para um nível de energia mais positivo e o topo da banda de valência para um nível de energia mais negativo. Como consequência, é possível ajustar o *bandgap* e as posições de bandas pelo controle do teor de zinco na solução sólida para aplicações em reações fotocatalíticas (LOU *et al.*, 2016).

Segundo estudos realizados por Lopes *et al.*, o método sonoquímico foi eficiente na síntese das soluções sólidas $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ com diferentes proporções Cd:Zn:S (1:1:4, 1:2:4, 1:4:4 e 1:8:4) nas soluções de partida. A introdução de átomos de zinco na matriz wurtzita resultou em modificações nas propriedades ópticas, com aumento das energias de *bandgap* à medida que aumenta o teor de zinco. Assim, todas soluções sólidas $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ foram capazes de absorver luz visível e conduzir a reação de decomposição da água em presença de glicerol como reagente de sacrifício, com destaque para a amostra Cd:Zn:S

(1:8:4) que apresentou taxa média de produção de hidrogênio de $239 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (LOPES *et al.*; 2015).

Capítulo 4

4. Materiais e Métodos

Este capítulo destina-se à descrição da parte experimental empregada no desenvolvimento do trabalho, o detalhamento da metodologia utilizada para a síntese e caracterização dos fotocatalisadores, bem como a identificação dos produtos de interesse. O trabalho foi realizado no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Química (LPQ) do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Os difratogramas de raios X foram obtidos no Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat) da UFBA. Os espectros de reflectância difusa (DRS) foram obtidos no Grupo de Pesquisa em Química de Coordenação (GPQC). Os espectros Raman, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas no Laboratório Multi-Usuário de Microscopia Eletrônica da UFBA (LAMUME). Na Fiocruz, foram obtidas as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Para este trabalho foram escolhidos os seguintes materiais para estudo:

- Óxido de grafeno (GO);
- Sistemas binários (GO-CdS e GO-Cd_(1-x)Zn_xS)
- Sistemas ternários (Pt-GO-CdS e Pt-GO-Cd_(1-x)Zn_xS)

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores e nos testes fotocatalíticos estão descritos nas Tabelas 1 e 2. Os mesmos são de grau analítico e foram utilizados sem etapa prévia de purificação.

Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores.

Reagentes	Fórmula Molecular	Estado Físico	Função	Pureza	Marca	Método
Cloreto de cádmio	CdCl ₂	Sólido	Fonte de Cd	98%	MERCK	Sonoquímico
Nitrato de zinco hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Sólido	Fonte de Zn	98%	SIGMA-ALDRICH	Sonoquímico
Tioissulfato de sódio	Na ₂ S ₂ O ₃	Sólido	Fonte de S	-	MERCK	Sonoquímico
Brometo de cetiltrimetilâmonio (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	Sólido	Surfactante	99%	VETEC	Sonoquímico
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Líquido	Solvente	99%	SIGMA-ALDRICH	Sonoquímico
Sulfeto de cádmio Comercial	CdS	Sólido	Material de partida		ALDRICH	Térmico
Grafite	C	Sólido	Material de partida	-	ALDRICH	Hummers modificado
Nitrato de sódio	NaNO ₃	Sólido	Meio Oxidante	99%	MERCK	Hummers modificado
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Líquido	Meio Oxidante	95-98%	QHEMIS	Hummers modificado
Permanganato de potássio	KMnO ₄	Sólido	Agente oxidante	-	-	Hummers modificado
Ácido clorídrico	HCl	Líquido	Remoção de íons de sulfato	37%	QHEMIS	Hummers modificado

Tabela 2. Reagentes utilizados nas reações fotocatalíticas.

Reagentes	Fórmula Molecular	Estado Físico	Função	Pureza	Marca
Água	H ₂ O	Líquido	Fonte de H	Deionizada (18,2 MΩ cm)	-
Sulfeto de sódio nonahidratado	Na ₂ S.9H ₂ O	Sólido	Reagente de sacrifício	98%	SIGMA ALDRICH
Sulfito de sódio	Na ₂ SO ₃	Sólido	Reagente de sacrifício	98%	MERCK
Ácido Hexacloroplatínico hexahidratado	H ₂ [PtCl ₆].6H ₂ O	Líquido	Cocatalisador	8%(m/m)	SIGMA ALDRICH
Hidróxido de sódio	NaOH	Sólido	Meio básico	98%	MERCK
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Líquido	Reagente de sacrifício	99,9%	MERCK

4.2 Síntese dos materiais

4.2.1 Síntese de óxido de grafite (GrO)

A síntese do óxido de grafite (GrO) foi feita com base no método de Hummers modificado. Para a síntese do GrO realizou-se a oxidação do grafite utilizando permanganato de potássio, KMnO_4 , como agente oxidante. Em um béquer de 500 mL, previamente em banho de gelo, foram adicionados 2 g de pó de grafite, 1 g de nitrato de sódio e 46 mL de ácido sulfúrico sob agitação vigorosa por 15 minutos. Em seguida, acrescentou-se, lentamente, 6 g do agente oxidante, KMnO_4 . Após 75 minutos, adicionou-se cuidadosamente, 92 mL de água deionizada à temperatura ambiente, 280 mL de água em aproximadamente 100 °C e, na sequência, a fim de consumir o excesso de agente oxidante, 10 mL de água oxigenada (30% v v⁻¹).

O sólido obtido foi lavado com 500 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico (10% v v⁻¹) para a remoção de íons sulfato e, em seguida, lavado com água deionizada sucessivas vezes, até pH neutro. O material obtido foi seco em estufa a uma temperatura de 60 °C durante 24 h.

O esquema completo da síntese do óxido de grafite está ilustrado no fluxograma da Figura 27.

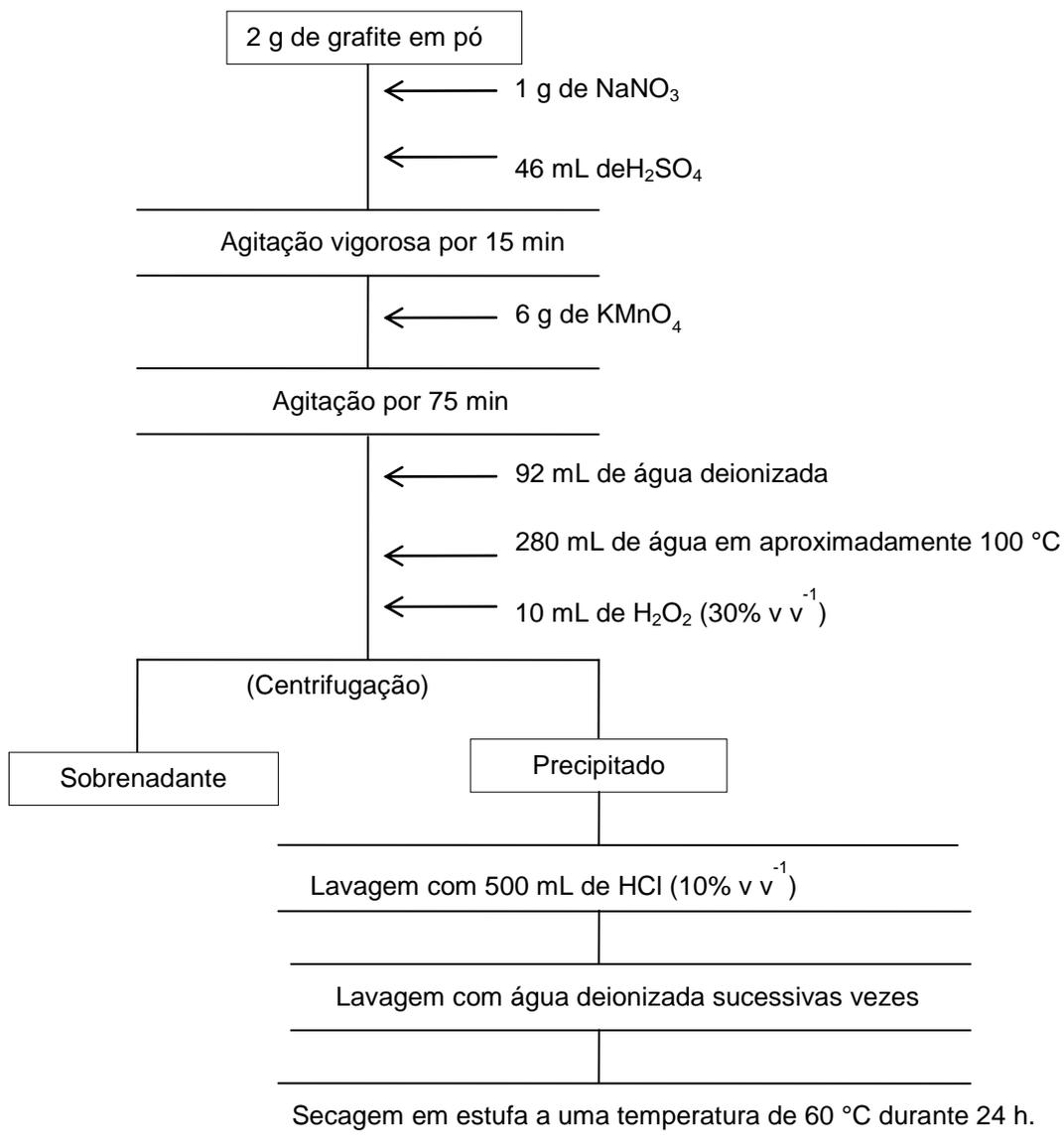


Figura 27. Procedimento da síntese do óxido de grafite

No final de todo o processo, um sólido preto foi obtido (Figura 28).



Figura 28. Óxido de grafite obtido pelo método de Hummers modificado.

4.2.2 Síntese de CdS

- **Método sonoquímico**

O procedimento de síntese sonoquímica do sulfeto de cádmio hexagonal consistiu na dissolução de 0,9599 g de CdCl_2 , 1,5055 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e 0,20 g de brometo de cetiltrimetilâmonio (CTAB) em um béquer contendo 50 mL de etilenoglicol. Em seguida, a solução foi exposta à radiação ultrassônica usando uma sonda ultrassônica desruptora de célula R2D091109 da Unique, com os seguintes parâmetros: potência de 80 W, ponteira de titânio diretamente imersa até cerca de 80% da mistura no béquer por 15 minutos. Ao final da reação, um precipitado amarelo foi obtido, separado por centrifugação e lavado, na sequência, duas vezes com água deionizada, 2 vezes com etanol e seco à temperatura ambiente por 48 horas. Este procedimento pode ser visualizado na Figura 29, na qual ilustra as etapas da síntese empregadas no preparo de todas as amostras de $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$. Para a síntese sonoquímica do sulfeto de cádmio hexagonal deve-se suprimir a adição da fonte de zinco (reagente $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

- **Método térmico**

O sulfeto de cádmio em fase hexagonal também foi obtido por tratamento térmico do CdS comercial em atmosfera dinâmica de nitrogênio a 700 °C por 1h.

- **Preparo dos compósitos GO/CdS**

Os compósitos GO/CdS foram preparados com adição de quantidades apropriadas de GrO, de modo que o teor final de GO fosse de 2% ($m\ m^{-1}$), seguindo diferentes procedimentos; i) adição de 20 mg de óxido de grafite (GrO) à mistura reacional para obtenção de 1 g de sulfeto de cádmio sonoquímico, amostra denominada de GO/CdS_{son}; ii) adição de 20 mg de GrO a 1 g de CdS comercial em 50 mL de água e a suspensão sonicada por 15 minutos; em seguida, o sólido foi separado por centrifugação, seco e submetido a tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio por 1 h. Esta amostra foi denominada de GO/CdS_{TT}; iii) misturas mecânicas de GrO com CdS obtido pelo método sonoquímico e GrO com CdS obtido pelo método térmico, seguidas de tratamento com radiação ultrassônica para esfoliação; amostras denominadas respectivamente de GO+CdS_{son} e GO+CdS_{TT}. Nestes casos, 3 mg de GrO, pesados em uma microbalança Mettler Toledo, modelo MX5, $d = 1\ \mu\text{g}$, foram misturados mecanicamente a 147 mg de CdS; iv) adição de solução de $\text{H}_2[\text{PtCl}_6].6\text{H}_2\text{O}$ 8% (mm^{-1}) à mistura submetida ao teste fotocatalítico, onde Pt(IV) é fotorreduzida a Pt^0 *in situ*. Nestes casos, as amostras foram denominadas de Pt(GO/CdS_{son}), Pt(GO+CdS_{son}), Pt(GO/CdS_{TT}) e Pt(GO+CdS_{TT}), além das amostras sem GO, denominadas Pt/CdS_{son} e Pt/CdS_{TT}.

4.2.3 Sínteses das soluções sólidas $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$

As soluções sólidas $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ foram preparadas somente pelo método sonoquímico em função da dificuldade da obtenção da liga apenas com tratamento térmico da mistura dos sulfetos de cádmio e de zinco. O procedimento de síntese seguiu o protocolo descrito por Lopes *et al.* (2015); no qual um excesso de enxofre em relação a cádmio foi utilizado ($\text{Cd}:\text{Zn}:\text{S} = 1:n:4$) para garantir a máxima incorporação dos metais, assim como foram testadas diferentes razões $\text{Cd}:\text{Zn}$ ($1:n$; $n = 0, 1, 2, 4$ e 8).

O procedimento para a síntese de 2 g da amostra $\text{Cd}:\text{Zn}:\text{S}$ (1:1:4) consistiu na dispersão de 1,9198 g de CdCl_2 , 2,8356 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3,011 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e 0,40 g de CTAB em 100mL do solvente etilenoglicol. A mistura foi mantida em agitação constante com uma bagueta em placa magnética à temperatura ambiente até todos os reagentes sólidos se dissolverem. Posteriormente, a solução foi submetida a uma alta intensidade de irradiação ultrassônica usando uma sonda ultrassônica desruptora de célula R2D091109 da Unique com os seguintes parâmetros: potência 80 W, ponteira de titânio diretamente imersa até cerca de 80% da mistura no béquer por 30 minutos. Após esse tempo, um precipitado amarelo foi obtido. Em seguida, o resultante da reação foi centrifugado e o sólido formado foi lavado, sucessivamente, quatro vezes com água deionizada e quatro vezes com etanol e seco à temperatura ambiente.

As composições das soluções de partida e respectivos códigos das amostras são resumidos na Tabela 3, incluindo uma amostra sem zinco (S2) para comparação.

Tabela 3. Composições em razão molar das soluções de partida e códigos das amostras

Cd	Zn	S	Código da amostra
1	0	2	S2
1	1	4	SZ1
1	2	4	SZ2
1	4	4	SZ4
1	8	4	SZ8

A Figura 29 ilustra as etapas da síntese empregadas no preparo de todas as amostras de $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$.

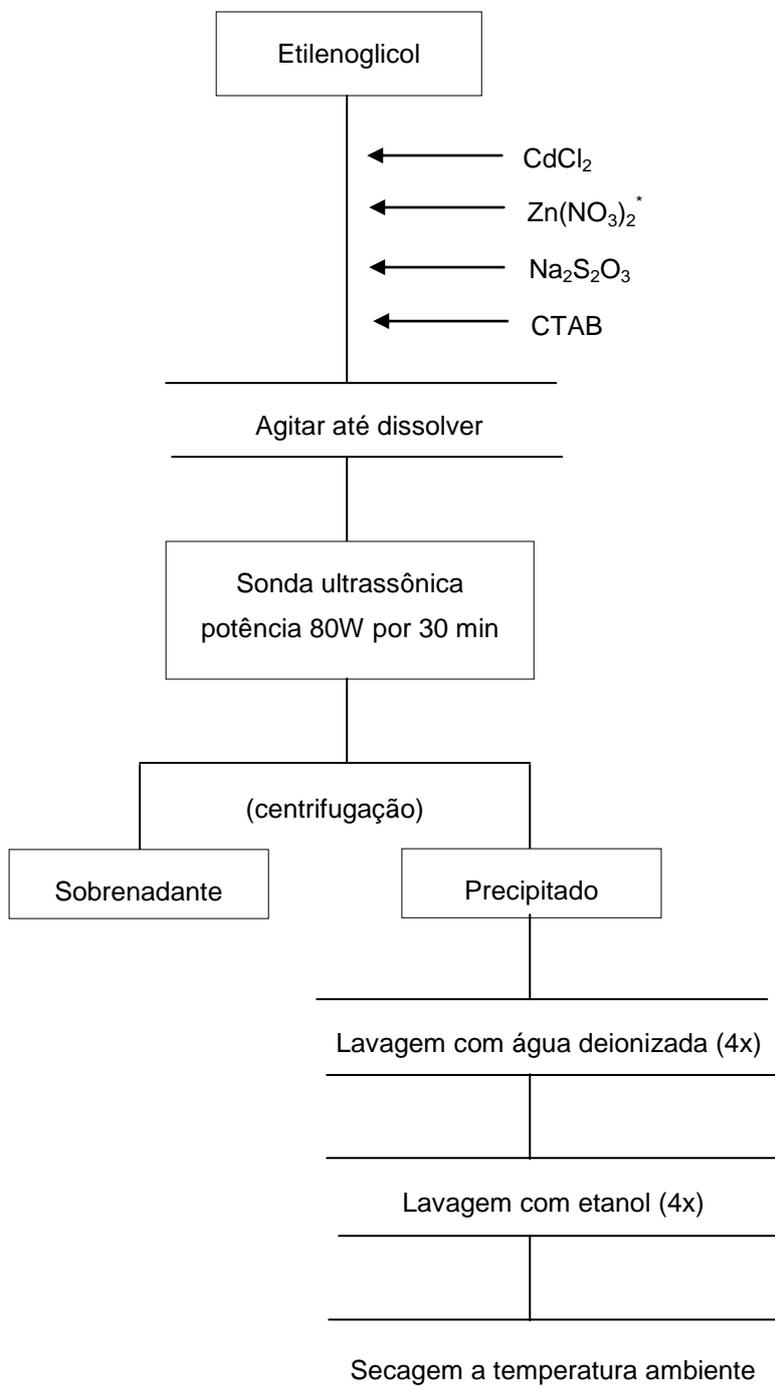


Figura 29. Fluxograma das etapas da síntese empregadas no preparo das amostras de $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$. *Reagente $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ não deve ser utilizado na síntese de CdS hexagonal.

- **Preparo dos compósitos GO/Cd_{1-x}Zn_xS**

Os compósitos de GO com as soluções sólidas foram preparados com adição de quantidades apropriadas de GrO à mistura reacional de modo que o teor final de GO fosse de 2% (m m⁻¹), seguindo o protocolo descrito no fluxograma da Figura 29, de maneira semelhante ao procedimento para preparar os compósitos GO/CdS. Os compósitos de GO com as soluções sólidas foram assim nomeados: GO/S2 (igual a GO/CdSson), GO/SZ1, GO/SZ2, GO/SZ4 e GO/SZ8.

4.2.4 Fotodeposição de platina

A deposição de platina na superfície dos fotocatalisadores GO/CdS e GO/Cd_{1-x}Zn_xS foi feita *in situ* durante a própria reação fotocatalítica, com a redução de Pt(IV) do ácido hexacloroplatínico a Pt⁰. O volume adicionado da solução de H₂[PtCl₆].6H₂O a 8% (m m⁻¹) foi de 40 µL, que corresponde a 1% (m m⁻¹) de Pt nos compósitos.

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os dados de difração de raios X para este trabalho foram obtidos num difratômetro Shimadzu XRD-6000. As condições de operação estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições de operação do DRX

Parâmetros	Condições
Radiação	Cu _{kα} com filtro de Ni
Velocidade de varredura	2° 2θ min ⁻¹
Voltagem do tubo	35 Kv
Corrente desenvolvida no tubo	15 mA
Faixa de observação	5 – 80°

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de MEV obtidas neste trabalho foram feitas por radiação do tipo elétrons secundários com alcance de 5000 a 10000 vezes usando um microscópio JEOL, modelo JSM-6610 LV. Todas as amostras foram submetidas à deposição de íons metálicos de ouro (Au), em um metalizador DEWTON VACUUM, modelo DESKV. As imagens de MET foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão JOEL 1230 (Fiocruz), operando a 200 kV, e as amostras foram preparadas por dispersão em etanol com tratamento ultrassônico por 5 minutos. Uma gota da dispersão foi disposta sobre *grids* de cobre recobertos com carbono amorfo.

4.3.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras foram coletados em um espectrômetro Raman dispersivo da Jasco NRS-5100, com resolução 0,4 cm⁻¹.

4.3.4 Espectroscopia de reflectância difusa

As amostras obtidas foram analisadas por espectroscopia de reflectância difusa (DRS), na faixa de 200 a 800 nm, à temperatura ambiente, utilizando os espectrômetros Evolution 600 UV-Vis Thermo Scientific Praying Mantis™ e 2450 UV-Vis SHIMADZU.

4.4 Teste fotocatalítico

Os testes fotocatalíticos foram conduzidos de maneira idêntica para cada fotocatalisador. Foram adicionados ao fotorreator com capacidade de 180 mL, 100 mL de solução aquosa de NaOH 1 mol L⁻¹, 150 mg do fotocatalisador, Na₂S 0,1 mol L⁻¹ e Na₂SO₃ 0,02 mol L⁻¹. Nos testes contendo platina, a mesma foi depositada *in situ* com adição de 40 µL da solução do precursor ácido hexacloroplatínico. As misturas foram confinadas no fotorreator com entrada e saída de gás, conectadas em linha a um cromatógrafo, para a retirada de alíquotas da fase gasosa com auxílio de uma bomba de gás SCHARZER, modelo PN SP625EC. Antes do início da irradiação, para todos os sistemas, o ar foi purgado com argônio ultrapuro por 1 h, a fim de eliminar o oxigênio para que a reação aconteça em meio anaeróbico. Oxigênio deve ser removido do meio visto que concorre com a água na reação com elétrons foto gerados para formar radicais superóxido. As reações fotocatalíticas foram conduzidas em atmosfera de argônio, à temperatura ambiente, com uma ventoinha posicionada na direção do reator para evitar variações significativas de temperatura. O reator foi irradiado com luz visível (Figura 30b), empregando uma lâmpada de arco xenônio da Newport, com potência fixada em 500 W e área de exposição de 19,6 cm². Para seleção da faixa espectral foram utilizados filtros de corte de radiação ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) e radiação infravermelha (filtro de água Newport) com refrigeração por meio de um banho termostático Quimis (Figura 30a). Foram realizadas injeções de 1 em 1 h em um total de 5 h de irradiação.

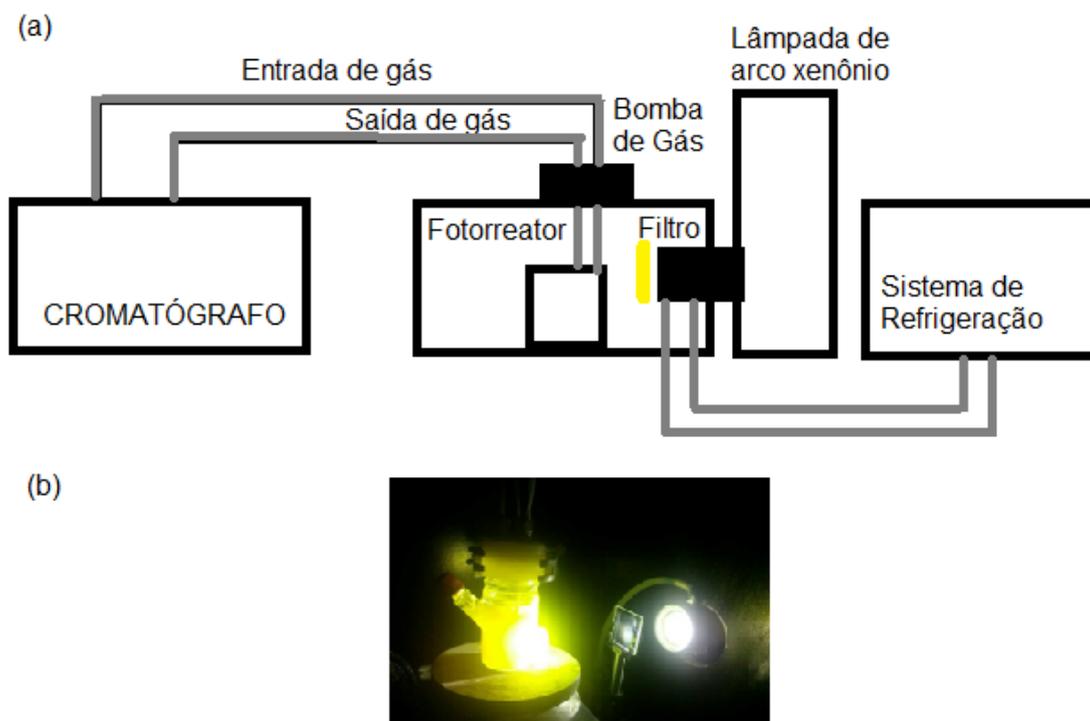


Figura 30. (a) Esquema do sistema utilizado nas reações fotocatalíticas. (b) Mistura confinada no fotorreator sob irradiação visível.

4.5 Análise da fase gasosa

O hidrogênio molecular produzido nas reações fotocatalíticas foi quantificado em um cromatógrafo a gás, Shimadzu CG-2014, com detecção de condutividade térmica (TCD). A injeção da fase gasosa ocorreu com a ajuda de uma bomba de gás SCHARZER, modelo PN SP625EC. As condições cromatográficas encontram-se na Tabela 5.

A quantidade de matéria (n) de hidrogênio produzido foi calculada por comparação com um padrão de calibração contendo hidrogênio a 5% diluído em argônio, através da equação (11).

Tabela 5. Condições do método cromatográfico para análise de hidrogênio.

Gás de arraste	Argônio
Temperatura do detector (TCD)	200°C
Vazão	10 mL min ⁻¹
Tempo de Retenção (H ₂)	3 minutos
Tempo de Corrida	6 minutos

$$n_{H_2} = \left(\frac{\text{ÁreaPicoH}_2 \times 0,05}{\text{ÁreaPicoPadrão} \times \text{FatorDiluição}} \right) \times \left(\frac{\text{Volumehadspace}}{22,4 \text{ L}} \right) \quad (11)$$

Onde:

0,05 = concentração do gás H₂ no padrão

22,4 L = volume molar do gás nas condições normais de pressão e temperatura (CNTP)

80 mL = volume do hadspace

O Fator de Diluição é determinado fazendo-se sucessivas injeções do Padrão (H₂ 5%).

Capítulo 5

5. Resultados e Discussão

Os materiais preparados, óxido de grafite (GrO), CdS e soluções sólidas $Cd_{1-x}Zn_xS$, foram caracterizados individualmente, assim como os respectivos compósitos com GO, e testados como fotocatalisadores irradiados com luz visível na reação de decomposição da água para produção de hidrogênio em presença do par de reagentes de sacrifício S^{2-}/SO_3^{2-} em meio básico.

5.1 Óxido de grafeno reduzido (RGO)

A primeira etapa do processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido foi a oxidação do grafite pelo método de Hummers. As diferenças na morfologia do grafite e óxido de grafite são visíveis nas micrografias mostradas na Figura 31, onde é possível perceber a estrutura lamelar do grafite e sua distorção após o processo de oxidação. O óxido de grafite, por sua vez, apresenta descamação com tendência à formação de flóculos.

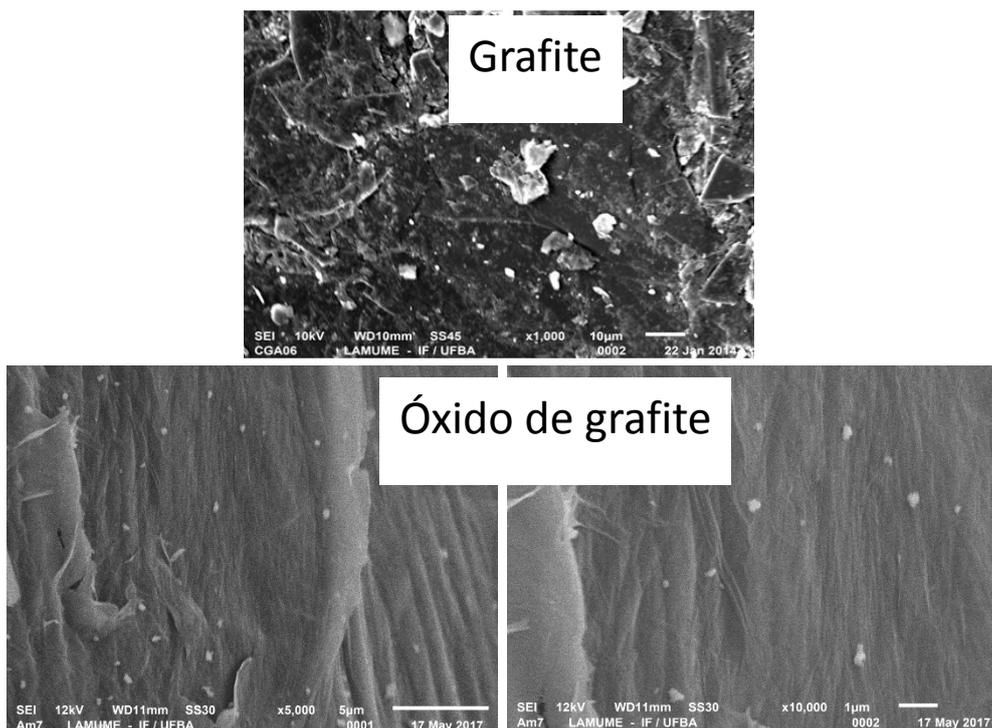


Figura 31. Imagens de MEV das amostras de grafite e óxido de grafite.

O óxido de grafite antes da formação dos compósitos foi submetido a diferentes condições de tratamento com radiações ultrassônica e luminosa para avaliar a influência do meio reacional no processo de formação do óxido de grafeno e sua redução durante as reações fotocatalíticas. A Figura 32 mostra os padrões de difração de raios X do grafite comercial (a) e dos materiais obtidos após sua oxidação (b) e esfoliação com tratamento ultrassônico por 15 minutos em água (c) e em solução aquosa de S^{2-}/SO_3^{2-} em meio básico (d), reproduzindo as condições de reação dos testes fotocatalíticos sem o fotocatalisador (CdS). Além disso, apresenta as amostras irradiadas com luz visível sem platina (e) e com platina (f) após o tratamento com radiação ultrassônica.

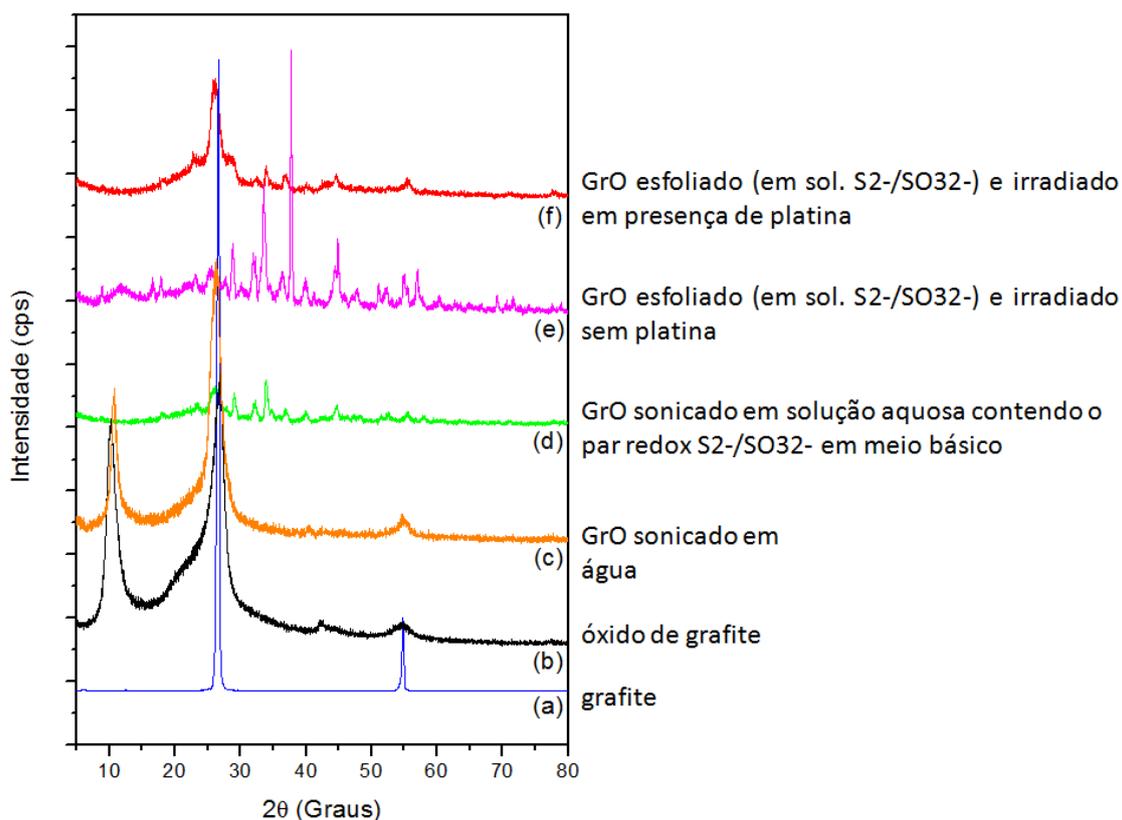


Figura 32. Difratogramas de raios X das amostras de grafite (a), óxido de grafite, GrO, (b), GrO sonicado em água (c), GrO sonicado em solução aquosa contendo o par redox S^{2-}/SO_3^{2-} em meio básico (d), GrO esfoliado (em sol. S^{2-}/SO_3^{2-}) e irradiado sem platina (e), GrO esfoliado (em sol. S^{2-}/SO_3^{2-}) e irradiado em presença de platina (f).

O difratograma de raios X da amostra oxidada (b) apresenta o pico centrado em $26,68^\circ$ (2θ) referente ao conjunto de planos (002) do grafite, que sofre alargamento em função do processo de oxidação. Além desse pico, surge o pico em 10° (2θ) associado ao conjunto de planos (002) do óxido de grafite (GrO). A esfoliação em água (c) resultou em um sólido com padrão de difração semelhante à amostra oxidada. O padrão de difração de raios X para o óxido de grafeno quando a esfoliação é bem-sucedida apresenta um aumento na intensidade do pico em 10° e o desaparecimento do pico referente ao grafite ($\sim 27^\circ$), indicando que as lâminas do óxido de grafite sofreram desagregação para formar o GO (MEHL *et al.*, 2014; STOBINSKI *et al.*, 2014; MAURO *et al.*, 2012). Nesse trabalho, o tratamento com radiação ultrassônica em meio

reduzidor resultou na formação de fases segregadas não identificadas, provavelmente de compostos de enxofre com o material carbonáceo. Quando irradiado na ausência de platina, surgem picos adicionais e aumento nas intensidades dos já existentes. Já quando o GrO é esfoliado e irradiado nas mesmas condições e com adição de platina, o número de picos referentes a fases segregadas diminui, assim como suas intensidades. O pico referente ao conjunto de planos (002) do grafite é regenerado e deslocado para $25,96^\circ$ (2θ), indicando aumento na distância interplanar, assim como o alargamento do pico que pode estar associado à diminuição do grau de empilhamento, resultando no agregado de um número pequeno de lâminas. Esses resultados constatarem os já relatados (Cho e Wu, 2015; YOON *et al.*, 2009), indicando que a redução fotoquímica do GO pode ocorrer mesmo sem o fotocatalisador, resultado da geração do par elétron-lacuna com a fotoexcitação do próprio GO. Os elétrons fotogerados atuam na redução do GO, enquanto que as lacunas oxidam o agente de sacrifício formado pelo par S^{2-}/SO_3^{2-} .

5.2 GO/CdS e Pt/GO/CdS

Os difratogramas de raios X das amostras de CdS preparadas pelos métodos sonoquímico (CdS_{son}) e térmico (CdS_{TT}), assim como os dos compósitos GO/CdS_{son} e GO/CdS_{TT} são apresentados na Figura 33, acompanhados do padrão difração de CdS em fase hexagonal (pdf 01-075-1545-41-1049) para comparação. Em todos os casos é possível identificar os conjuntos de picos característicos dessa fase, porém as amostras obtidas pelo método térmico apresentam picos estreitos e bem resolvidos, evidenciando elevada cristalinidade, característico de materiais obtidos por via térmica.

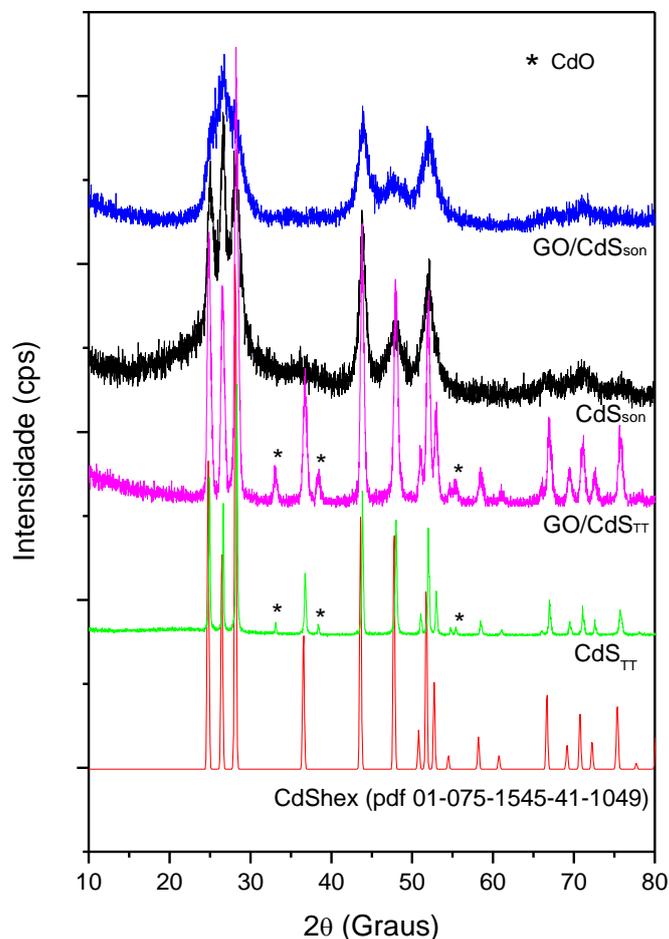


Figura 33. Difratoograma de raios X de CdS puro obtido pelos métodos sonoquímico (CdS_{son}) e térmico (CdS_{TT}) e na forma de compósitos com GO (GO/CdS_{son} e GO/CdS_{TT}) e padrão de difração de CdS em fase hexagonal (pdf # 01-075-1545-41-1049).

Nos DRX das amostras de CdS térmico também é possível identificar uma fase segregada minoritária de CdO (pdf 01-073-2245-5-640), formada, provavelmente, devido à presença de traços de oxigênio durante o tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio. A intensidade relativa dos picos em 36,76° (2θ), referente à fase CdS, e 33,14° (2θ), referente à fase CdO, não sofre alteração significativa quando comparados os padrões de difração das

amostras CdS_{TT} e GO/CdS_{TT}, indicando que o óxido de grafeno não é o responsável pela formação da fase segregada de CdO. Já os difratogramas das amostras de CdS obtido pelo método sonoquímico não apresentam picos referentes a fase segregada, mas os picos associados à fase hexagonal são alargados em função da diminuição do tamanho dos cristalitos. Nos difratogramas dos compósitos GO/CdS_{son} e GO/CdS_{TT} não é possível identificar picos associados aos materiais carbonáceos tais como grafite, óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido.

Os diâmetros médios de cristalitos das amostras de CdS puro e na forma de compósitos foram determinados a partir de dados de raios X. A equação de Scherrer (12) foi empregada nos cálculos, considerando as partículas esféricas; onde D é o diâmetro médio dos cristalitos, λ é o comprimento de onda dos raios X (1,541 Å), B é a largura a meia altura de um pico de difração em 2θ .

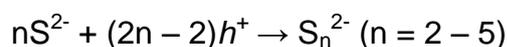
$$D = \frac{0.89\lambda}{B \cos\theta} \quad (12)$$

O pico centrado em torno de 43,8° (2 θ) foi selecionado para os cálculos por ser o de melhor resolução com maior intensidade nas quatro amostras. Os resultados encontram-se na Tabela 6 e constata-se que o método sonoquímico é capaz de produzir cristalitos com diâmetro médio menor que o método térmico, como previsto (LOPES *et al.*, 2015). Além disso, a adição de GO às amostras de CdS durante a síntese contribui para redução do tamanho de partícula. No caso específico de GO/CdS_{TT}, essa redução no diâmetro de cristalitos pode estar associada, também, à etapa de tratamento ultrassônico com o GO durante o preparo do compósito.

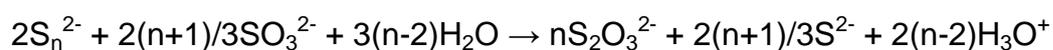
Tabela 6. Diâmetro de médio de cristalitos (D) de CdS puro e na forma de compósitos com GO, obtidos pelos métodos sonoquímico e térmico.

Amostra	D (nm)
CdS _{son}	11,3
GO/CdS _{son}	8,1
CdS _{TT}	46,5
GO/CdS _{TT}	20,0

Todas as amostras foram empregadas como fotocatalisadores na reação de geração de hidrogênio sob irradiação de luz visível ($\lambda > 400$ nm), usando o sistema S^{2-}/SO_3^{2-} como reagentes de sacrifício em meio básico. Neste sistema, o sulfeto age como doador de elétrons, sendo oxidado a polissulfetos, enquanto o sulfito atua como agente regenerador dos íons sulfeto, indo a tiosulfato, de acordo com as equações 13 e 14 (SILVA *et al.*, 2008). A regeneração do sulfeto por íons sulfito reestabelece a transparência da solução que se torna amarelada com a presença dos polissulfetos, já o meio básico evita a perda de sulfeto como H_2S .



(Solução amarela) (13)



(Solução transparente) (14)

A Figura 34 mostra os perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo de irradiação para as amostras com CdS hexagonal obtido pelo método sonoquímico (CdS_{son}, GO/CdS_{son}, GO+CdS_{son}, Pt(GO/CdS_{son}), Pt(GO+CdS_{son}) e Pt/CdS_{son}).

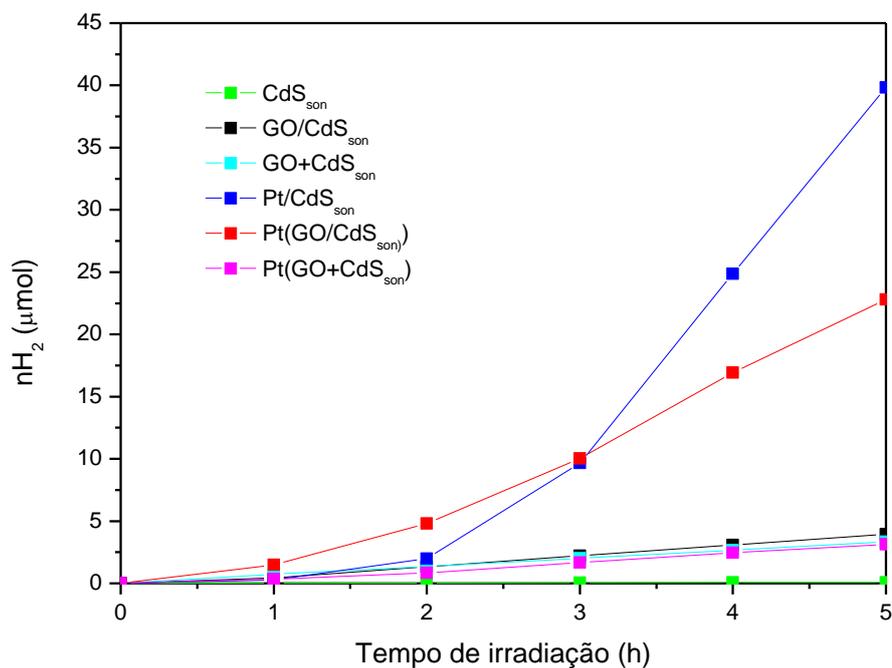


Figura 34. Produção fotocatalítica de hidrogênio ($\lambda > 400$ nm) empregando CdS puro e compósitos com GO e/ou Pt em diferentes configurações obtidos pelo método sonoquímico.

Pode-se notar que CdS puro obtido pelo método sonoquímico apresenta atividade fotocatalítica negligenciável quando irradiado com luz visível na presença dos reagentes de sacrifício S^{2-}/SO_3^{2-} . A adição do óxido de grafeno contribui para promover um pequeno aumento na atividade fotocatalítica dos sistemas binários GO/CdS_{son} e GO+CdS_{son}, mas não há distinção entre os métodos de adição de GO na preparação dos compósitos. No entanto, o método de adição de GO é determinante na atividade fotocatalítica dos sistemas ternários Pt(GO/CdS_{son}) e Pt(GO+CdS_{son}), com um aumento significativo da atividade fotocatalítica quando GO é adicionado durante a síntese sonoquímica do CdS, o que proporciona sua maior dispersão no compósito. Das amostras avaliadas dentro desse grupo, a que apresentou maior atividade fotocatalítica foi a amostra Pt/CdS_{son}, indicando que platina é um cocatalisador mais ativo que o GO nesse sistema e a introdução do óxido de grafeno na formação do compósito com CdS obtido pelo método

sonoquímico não contribui para melhorar a fotoatividade na produção de hidrogênio.

Os perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo para as amostras contendo CdS hexagonal obtido pelo método térmico são mostrados na Figura 35. Os resultados revelam que a adição apenas de GO por mistura mecânica inibe a atividade fotocatalítica do CdS térmico (amostra GO+CdS_{TT}), mas quando GO é disperso com radiação ultrassônica e tratado termicamente junto com CdS comercial (GO/CdS_{TT}) esta é melhorada. A adição de platina aumenta significativamente a atividade fotocatalítica de ambos, especialmente de Pt(GO/CdS_{TT}) que tem a fotoatividade melhorada em mais de dez vezes quando comparada ao mesmo material sem a platina e em cerca de três vezes quando comparada ao material sem GO e com platina.

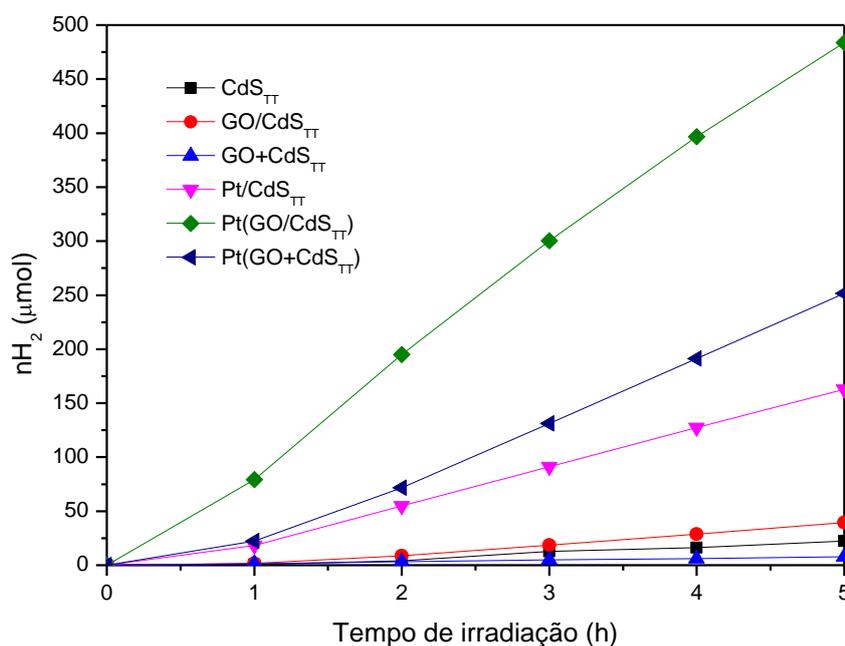


Figura 35. Produção fotocatalítica de hidrogênio ($\lambda > 400$ nm) empregando CdS puro e compostos com GO e/ou Pt em diferentes configurações obtidos pelo método térmico.

A Tabela 7 compara as taxas de evolução de hidrogênio para amostras obtidas pelo método sonoquímico e pelo método térmico e revela que os fotocatalisadores obtidos pelo segundo método são mais ativos que aqueles obtidos pelo primeiro.

Tabela 7. Comparação entre as taxas de evolução de hidrogênio para amostras obtidas pelos métodos sonoquímico e térmico.

Fotocatalisador	$d[H_2]/dt$ ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	
	Método sonoquímico	Método térmico
CdS	0,12	27,1
GO+CdS	4,47	10,3
GO/CdS	5,4	46,9
Pt/CdS	53,4	209,0
Pt(GO+CdS)	4,0	312,9
Pt(GO/CdS)	31,3	651,6

Pode-se concluir que a maior fotoatividade na geração de hidrogênio está associada à maior cristalinidade dos materiais obtidos pelo método térmico, a maior dispersão do GO no compósito quando inserido durante a síntese e à presença da platina que atua como cocatalisador, além de auxiliar no processo de redução do óxido de grafeno como sugerem os resultados de difratometria de raios X apresentados na Figura 33. Sólidos mais cristalinos apresentam menor número de defeitos, geralmente, relacionados ao fenômeno de recombinação de cargas fotogeradas com a excitação do semicondutor, o que resulta em perda de energia na forma de calor. Esse fenômeno diminui a quantidade de portadores de carga e limita sua transferência na interface fotocatalisador/solução para promover as reações redox. A forma de adição do GO também é um fator que interfere na fotoatividade, visto que a adição de GO durante o processo de síntese, em geral, resulta em maiores taxas de produção de hidrogênio quando comparada à mistura mecânica, provavelmente, devido à maior dispersão do GO no compósito.

A amostra Pt(GO/CdS_{TT}) foi a que apresentou maior fotoatividade, com uma taxa de produção de hidrogênio de 651,6 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$. Esse resultado é superior aos obtidos por Leo *et al.* (2017) e Singh *et al.* (2018) que avaliaram a atividade fotocatalítica de compósitos GO/CdS obtidos pelo método solvotérmico, seguido de redução química, e pelo método de reação gás-sólido, respectivamente, empregando o mesmo par de reagentes de sacrifício. Outros trabalhos (HONG *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2016; LEI *et al.*, 2017; KHAN *et al.*, 2016) apresentaram taxas de produção de hidrogênio superiores, especialmente quando o método solvotérmico é empregado na síntese dos fotocatalisadores; porém, nesses casos, foram feitas modificações químicas no GO, tais como inserção de dopantes, e outros reagentes de sacrifício foram usados.

Para avaliar a restauração da rede π conjugada de átomos de carbono sp^2 pelo processo de fotorredução do óxido de grafeno (GO), os compósitos foram coletados ao final das 5 horas de irradiação para análise por difratometria de raios X e espectroscopia Raman e comparados com os materiais antes da irradiação.

Os fotocatalisadores pós irradiados foram submetidos à análise de difração de raios X para identificar picos referentes aos materiais carbonáceos. Nestes casos, as amostras pós irradiadas foram renomeadas substituindo GO por RGO, visto que há indícios de redução do óxido de grafeno durante as reações fotocatalíticas. A Figura 36 mostra os difratogramas de raios X das amostras de CdS e compósitos após irradiação e compara com as amostras de CdS puro e compósito GO/CdS antes da irradiação para os dois métodos de síntese: (a) sonoquímico e (b) térmico. Os DRX das amostras GO/CdS_{son} e GO/CdS_{TT} (antes da irradiação) apresentam apenas picos referentes ao CdS em fase hexagonal e é semelhante ao padrão de difração do CdS puro obtido pelo respectivo método de síntese, não sendo possível identificar o pico em 10° (2θ) associado ao conjunto de planos (002) do GO. Entretanto, após irradiação todas as amostras, exceto RGO/CdS_{TT} e Pt(RGO/CdS_{TT}), apresentaram um pico largo em $21,04^\circ$ (2θ), associado ao óxido de grafeno reduzido (MEHL *et*

al., 2014; STOBINSKI *et al.*, 2014; MAURO *et al.*, 2012). A regeneração do pico referente ao conjunto de planos (002) do grafite, originalmente em $26,68^\circ$ (2θ), agora deslocado para $21,04^\circ$ (2θ), indica um aumento significativo da distância interplanar, de $3,34 \text{ \AA}$ no grafite para $4,22 \text{ \AA}$ no óxido de grafeno reduzido (RGO) presente nos compósitos após irradiação; assim como o alargamento do pico está associado à diminuição do grau de empilhamento das lâminas de grafeno. Os DRX das amostras RGO/CdS_{TT} e Pt(RGO/CdS_{TT}), embora apresentem o pico referente ao conjunto de planos (002) deslocados para menor ângulo em relação grafite, o deslocamento foi menor comparado ao das demais amostras, assim como sua intensidade, provavelmente, devido à maior agregação das lâminas, como consequência do tratamento térmico no processo de obtenção desses fotocatalisadores.

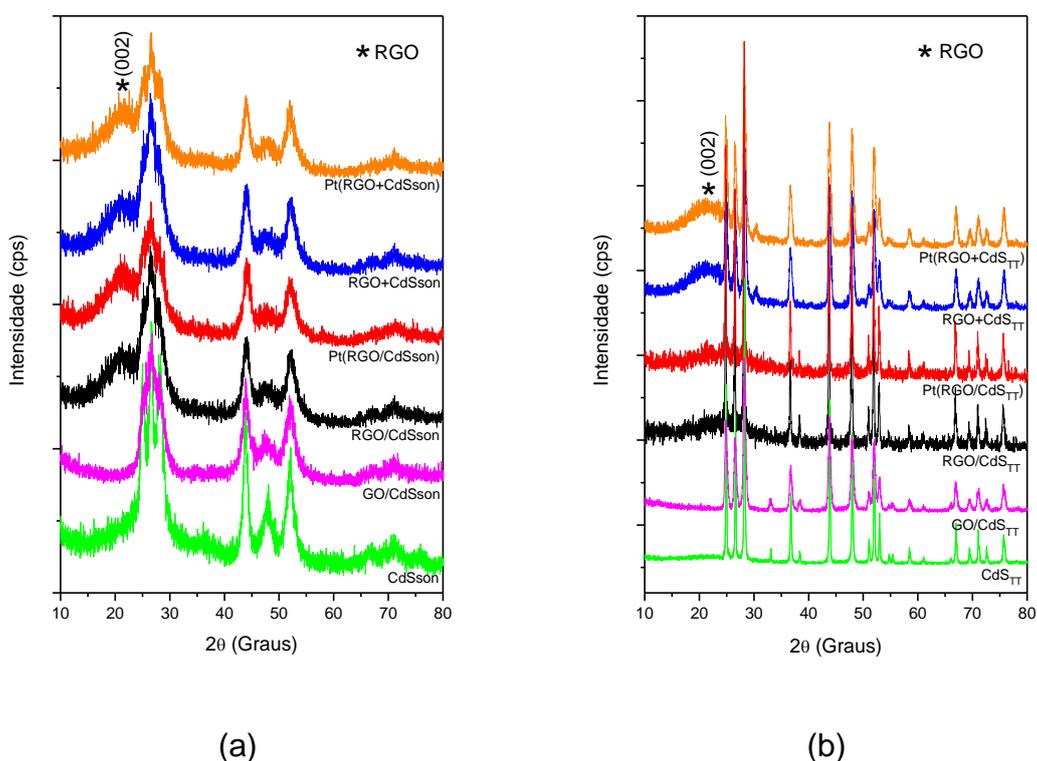


Figura 36. Difratogramas de raios X de CdS e compósitos, antes e depois da irradiação, obtidos pelos dois métodos de síntese: (a) sonoquímico e (b) térmico.

O processo de redução do óxido de grafeno também foi acompanhado por espectroscopia Raman, uma técnica não destrutiva que tem sido muito utilizada para a caracterização de materiais carbonáceos. A espectroscopia Raman utiliza uma fonte monocromática na irradiação de uma amostra, gerando dois tipos de dispersão de luz, elástica e inelástica. No espalhamento elástico, não há alteração na frequência do fóton reemitido e nem em seu comprimento de onda, produzindo luz de mesma energia. Enquanto que no espalhamento inelástico, o fóton reemitido pode possuir maior ou menor energia devido à excitação ou desativação de vibrações moleculares, gerando uma luz de energia diferente da incidente.

Os processos deste espalhamento inelástico podem ser classificados de duas formas: se a frequência da radiação espalhada for menor que a frequência da radiação incidente, o processo de espalhamento absorve energia, que é retirada do campo de radiação e transformada no meio espalhador. Esse espalhamento é denominado Stokes. Por outro lado, se a radiação espalhada tiver frequência maior que a da radiação incidente, o processo de espalhamento cedeu energia, que foi retirada do meio espalhador e transformada em energia do campo de radiação. Esse espalhamento recebe o nome de anti-Stokes. O processo de espalhamento inelástico constitui o efeito Raman, já o deslocamento em frequência é normalmente chamado de deslocamento Raman, e este permite obter informações importantes sobre as fases cristalinas, geometria molecular e composição química da amostra a partir dessa diferença de energia (DAS & AGRAWAL Y, 2011). Esta técnica aplicada à análise do grafeno fornece informações únicas em termos estrutural, eletrônico e vibracional pelo fato da maioria das transições serem ressonantes. Essas transições no grafeno ocorrem entre as regiões dos pontos de alta simetria, Γ , K, M, K', que limitam a chamada primeira zona de Brillouin (DARTORA *et al.*; 2015; JANG, 2013), célula unitária do grafeno. Além disso, as bandas de energia do material apresentam valores de mínimo e máximo em torno desses pontos, formando cones onde podem ocorrer diversas transições, tanto internas (intravale) quanto externas (intervale).

As medidas Raman foram utilizadas no monitoramento das intensidades da banda G (1585 cm^{-1}), associada a modos vibracionais de primeira ordem do fônon E_{2g} dos átomos de carbono sp^2 (YONN *et al.*, 2009; FERRARI, 2007), bem como da banda D (1350 cm^{-1}), associada a defeitos da estrutura. Esta última só é visível em estruturas carbonáceas com defeitos devido ao espalhamento inelástico e recombinação de portadores de carga excitados na rede (JANG, 2013; MAULZSCH *et al.*, 2004). No entanto, a medida absoluta dessas intensidades não é tarefa fácil. Por conta disso, a razão I_D/I_G é largamente utilizada para avaliar o grau de desordem do material (JANG, 2013; DRESSELHAUS *et al.*, 2010).

De igual forma, foi possível monitorar a banda G' (2718 cm^{-1}) (NI *et al.*, 2008), que apresenta dois picos (2D1 e 2D2) resultantes da interação de dois planos vizinhos, e da banda G^* (2430 cm^{-1}) (NEMANCHI, 1970), fruto de um processo intervale de segunda ordem originário de transições envolvendo um fônon longitudinal acústico (LA) e outro transversal óptico (iTO) na região do ponto Γ , centro da primeira zona de Brillouin (YONN *et al.*, 2009).

A Figura 37 compara os espectros dos compósitos preparados pelo método sonoquímico (a) e pelo método térmico (b), com introdução de GO no processo de síntese, antes e após a irradiação. O perfil dos espectros revela o efeito da irradiação no processo de redução do GO. Em ambos os compósitos, observa-se uma diminuição na razão I_D/I_G após a irradiação, indicando menor grau de desordem, visto que a intensidade da banda G cresce em relação à da banda D. Entretanto, a melhor eficiência no processo de redução de GO é verificada para o compósito preparado pelo método térmico, no qual a razão I_D/I_G diminui consideravelmente.

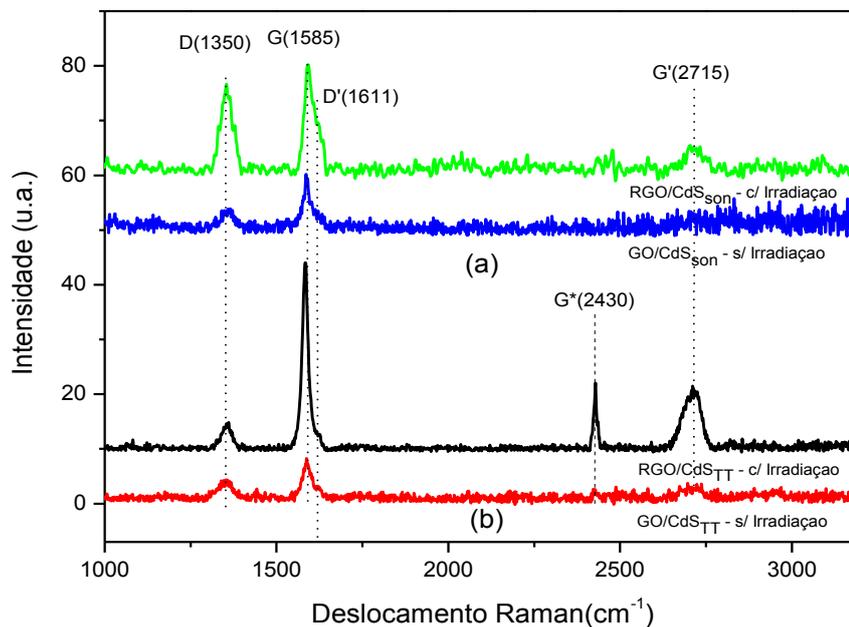
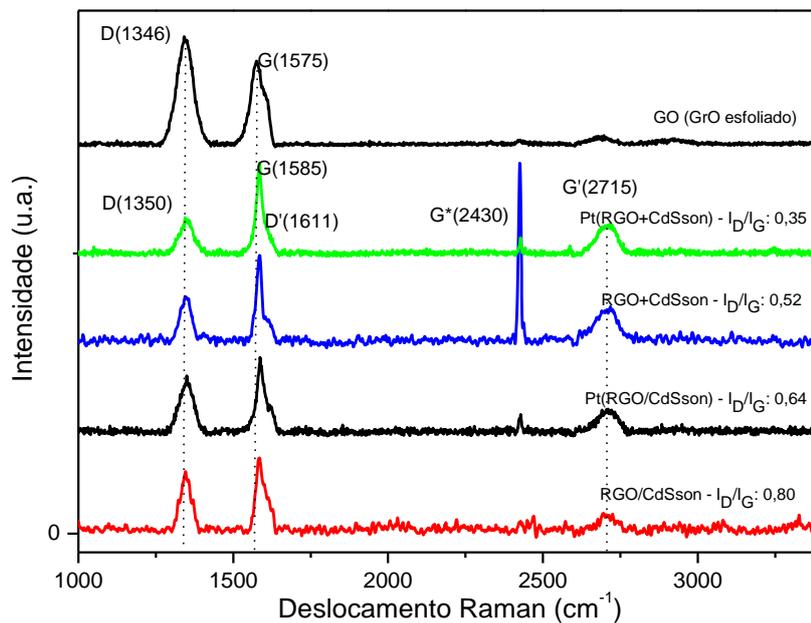
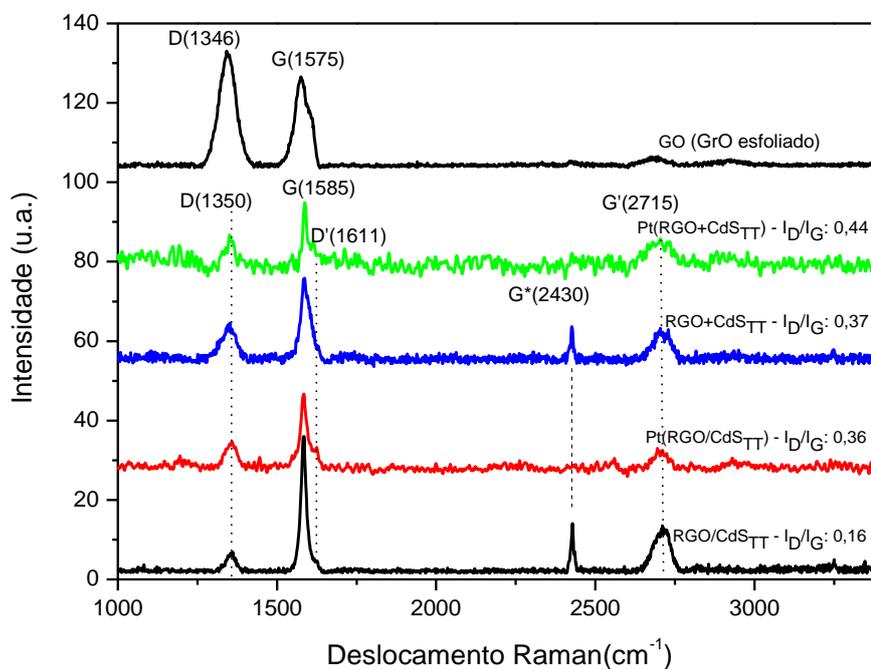


Figura 37. Espectros Raman dos compósitos GO/CdS, antes e após a irradiação, obtidos pelas vias sonoquímica (a) e térmica (b).

Uma vez confirmado o efeito positivo da irradiação no processo de redução do GO, o passo seguinte foi comparar os espectros dos compósitos preparados pelo método sonoquímico (a) e pelo método térmico (b), com introdução de GO no processo de síntese ou por mistura mecânica nas diferentes configurações após irradiação, como mostra a Figuras 38 (a e b).



(a)



(b)

Figura 38. Espectros Raman do óxido de grafite esfoliado e dos compostos de CdS pós irradiados obtidos por vias sonoquímica (a) e térmica (b).

Os espectros Raman (Figura 38) confirmam a redução do GO após irradiação nos demais compósitos produzidos com CdS pelas vias sonoquímica e térmica, conforme indicado anteriormente na Figura 37, bem como para os diferentes métodos de introdução do GO: reacional e mecânico. Os espectros que apresentam uma menor desordem são àqueles das amostras produzidas pelo método térmico (Figura 38b), onde são observadas menores razões I_D/I_G , tanto para a adição de GO durante à síntese quanto na mistura mecânica, corroborando os resultados de difração de raios X de uma melhor cristalinidade para esses compósitos. A banda G', associada à quantidade de camadas de grafeno (ADO, 2012), indica, em todos os espectros, estruturas de multicamadas, visto que a intensidade desta banda é bastante atenuada. No entanto, pela posição e forma do pico, há uma indicação de poucas camadas (~ 3 - 5), confirmada pela pequena largura (FWHM) do pico G* (NI *et al.*, 2008; ADO, 2012).

Dois picos de dupla ressonância podem ser vistos nos espectros: a transição D' (~1620 cm^{-1}) (NI *et al.*, 2008; POPOV, 2016), relacionada ao processo intravale no cone do ponto K, e que também está associada à desordem (NI *et al.*, 2008), mas com menor intensidade que a banda D; e o pico G* (exp ~2430 cm^{-1}) (ADO, 2012), que apresenta uma dispersão negativa (FERRARI, 2007; FERRARI *et al.*, 2006), ou seja, a posição do pico se desloca para valores menores à medida que a energia do laser de excitação aumenta (POPOV, 2016).

Comparando os espectros Raman das amostras Pt(RGO/CdS_{TT}) e Pt(RGO+CdS_{TT}), pós irradiadas, ambas obtidas pelo método térmico (Figura 38b), é possível observar que a razão I_D/I_G menor e a ausência da banda G* no espectro da primeira representam uma melhor eficiência na redução do GO quando introduzido durante a síntese. Os resultados de análise por espectroscopia Raman indicam que o processo de fotorredução do óxido de grafeno é mais eficiente quando o compósito com CdS é obtido pelo método térmico comparado ao método sonoquímico, o que justifica maior atividade do fotocatalisador Pt(RGO/CdS_{TT}) em relação aos demais.

Para o método térmico de síntese de CdS e compósitos, os sistemas ternários mostraram-se mais ativos que os binários, com destaque para Pt(RGO/CdS_{TT}), fotocatalisador mais ativo dentre todos os testados nesse trabalho, indicando que platina e RGO, neste caso, atuam de forma sinérgica na geração fotocatalítica de hidrogênio, como ilustrado no esquema da Figura 39.

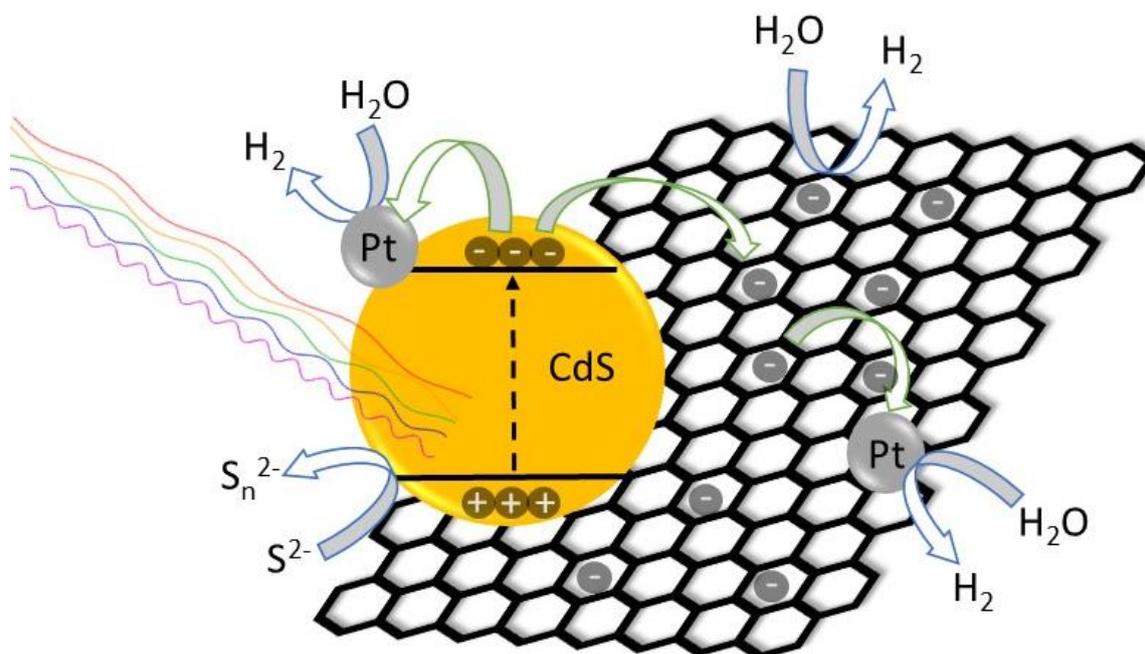


Figura 39. Ilustração dos processos primários de geração e transferência de carga no sistema ternário Pt(RGO/CdS_{TT}) para a produção fotocatalítica de hidrogênio.

Durante a reação fotocatalítica tanto Pt(IV) quanto o óxido de grafeno são reduzidos, com possibilidade de fotodeposição de Pt⁰ na superfície de CdS e na do próprio RGO. O óxido de grafeno reduzido atua como aprisionador de elétrons que podem ser transferidos diretamente para moléculas de água adsorvidas à sua superfície ou podem ser transferidos para nanopartículas de platina que também promoverão a redução de H₂O a H₂. Além disso, a redução ainda pode se dar na superfície do CdS, onde também ocorre a oxidação do sulfeto a polissulfetos pelas lacunas fotogeradas.

5.3 GO/Cd_(1-x)Zn_xS e Pt/GO/ Cd_(1-x)Zn_xS

Uma vez confirmado o processo de fotorredução do GO durante a reação fotocatalítica de produção de hidrogênio, a incorporação do zinco na estrutura wurtzita de CdS passou a ser o foco do estudo. Em função da dificuldade em se obter a solução sólida pelo método térmico a partir dos respectivos sulfetos metálicos, apenas o método sonoquímico foi empregado nesta parte do trabalho. O procedimento de síntese sonoquímica foi desenvolvido por Lopes *et al.* (2015), que obtiveram uma variedade de soluções sólidas do tipo Cd_{1-x}Zn_xS, empregando diferentes razões molares Cd:Zn:S. Para avaliar a influência do teor de zinco na atividade fotocatalítica, foram preparadas soluções Cd_{1-x}Zn_xS com teores fixos de cádmio e enxofre, variando o teor de zinco de acordo com a Tabela 3, pág. 64. O mesmo procedimento de síntese foi empregado com adição de 2% de GO na obtenção dos compósitos.

A Figura 40 mostra os difratogramas de raios X das amostras de solução sólida Cd_{1-x}Zn_xS (SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8) e sulfeto de cádmio puro (S2, equivalente a amostra CdSson), com e sem GO. Pode-se observar que todas as amostras apresentam padrões de difração de raios X compatíveis com CdS em fase hexagonal, evidenciado pelo conjunto de picos na faixa entre 24° e 29° (2θ). Entretanto, estes picos apresentam-se largos e superpostos. Os largos picos podem ser uma consequência dos pequenos tamanhos de partículas, característico do método de síntese, e também devido a um efeito de baixa cristalinidade. Em presença de GO, não é possível visualizar nos difratogramas, os picos característicos das nanofolhas de óxido de grafeno, da mesma forma que não aparecem nos difratogramas dos compósitos GO/CdS (Figura 36).

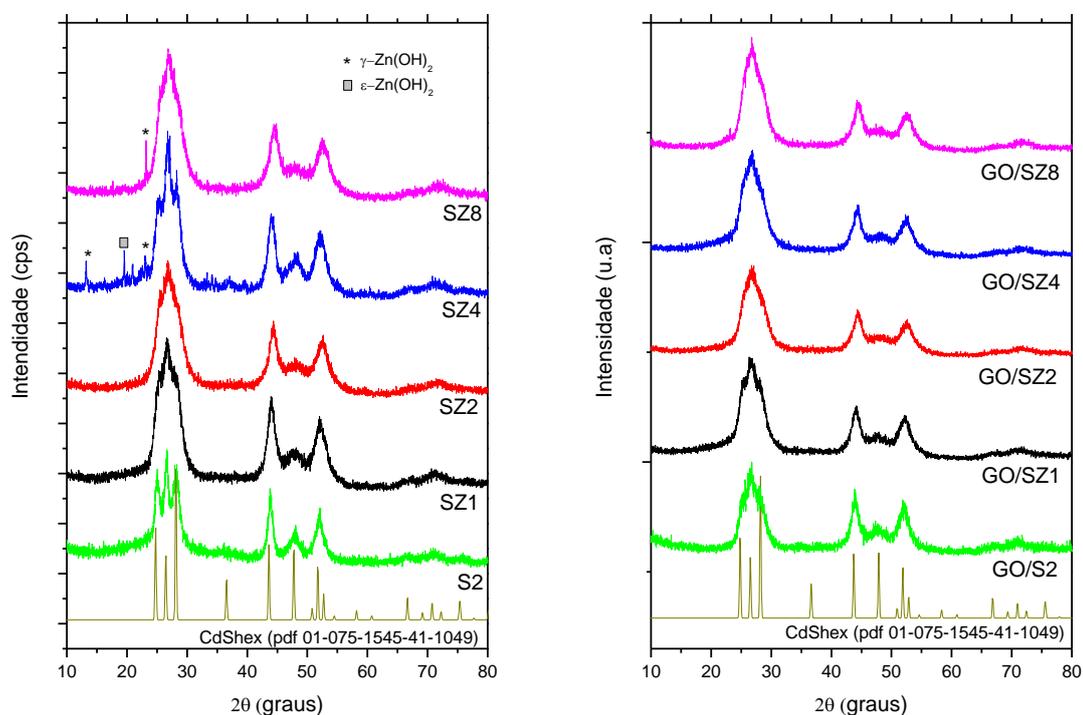


Figura 40. Difratoograma de raios X para as soluções sólidas SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8 (a) e para os compósitos GO/SZ1, GO/SZ2, GO/SZ4 e GO/SZ8 (b).

Apenas duas amostras apresentaram fases segregadas de acordo com o padrão de difração, a SZ4, com picos associados às fases $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ e $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$, e a SZ8, com picos associados à fase $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$. Os materiais obtidos nesse trabalho apresentam fases mais puras que os obtidos por Lopes *et al.*, no qual todas as amostras de soluções sólidas apresentaram fases segregadas (Figura 41). A diferença pode ser atribuída aos diferentes precursores de zinco empregados na síntese, nitrato de zinco (neste trabalho) e sulfato de zinco (LOPES *et al.*, 2015). O primeiro mostrou-se mais eficiente na obtenção de fases mais puras de soluções sólidas que o segundo. Além disso, a síntese em presença de GO suprimiu a formação das fases segregadas.

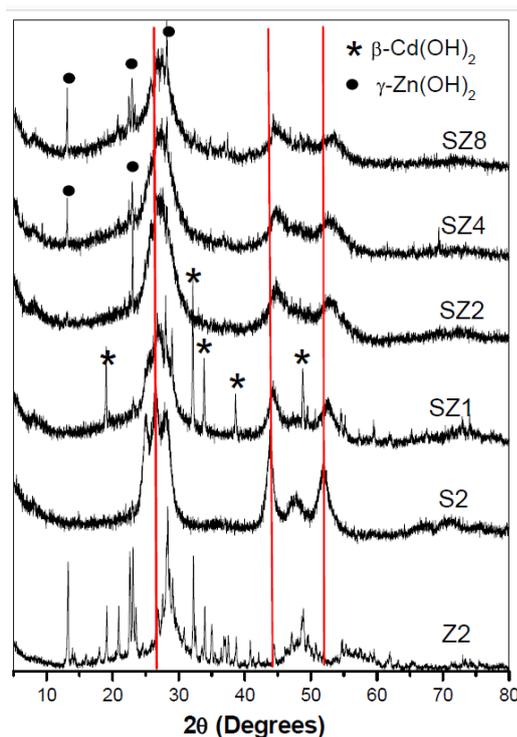


Figura 41. Difratogramas de raios X das amostras de soluções sólidas obtidas por LOPES *et al.*

A incorporação de zinco na matriz wurtzita de CdS é confirmada pelo deslocamento dos picos de difração para ângulos maiores, tanto para amostras puras quanto para as amostras com GO (Figura 40). Isto significa que íons de raios maiores foram substituídos por íons de raios menores, mantendo o mesmo padrão de difração, o que confirma a substituição isomórfica. De acordo com a equação de Bragg (15) a distância interplanar (d) relaciona-se inversamente com o ângulo de difração θ . A substituição isomórfica de átomos maiores por átomos menores reduz a distância interplanar e, como consequência, os picos de difração são deslocados para ângulos maiores.

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (15)$$

Tomando como referência o pico em $43,86^\circ$ (2θ) da amostra S2 (CdSson, CdS puro em fase hexagonal obtido pelo método sonoquímico),

todas as amostras de soluções sólidas apresentaram deslocamento de pico para ângulos mais altos à medida que o teor de zinco aumenta (Tabela 8), uma evidência da substituição parcial de Cd(II) por Zn(II) na rede de CdS, formando as soluções sólidas $Cd_{1-x}Zn_xS$. As características dos íons envolvidos, tais como o tamanho do raio iônico e suas cargas, influenciam na substituição isomórfica, sendo o primeiro de maior relevância (BRAGG, 1975). Neste caso, Cd(II) e Zn(II) tetracoordenados possuem raios que permitem a substituição, 92 pm e 74 pm, respectivamente.

Tabela 8. Deslocamento de pico de difração nos difratogramas das soluções sólidas puras e na forma de compósitos com GO.

Amostra	2 θ (°)	
	Sem GO	Com GO
S2	43,86	43,96
SZ1	44,05	44,11
SZ2	44,37	44,43
SZ4	44,08	44,32
SZ8	44,55	44,51

Vale chamar atenção para a amostra SZ4 na Tabela 8, cujo o pico foi deslocado para valor de ângulo menor quando comparado ao deslocamento de pico da amostra SZ2 (com menor teor de zinco). Este fato pode ser atribuído à formação de fase segregada de zinco na amostra SZ4, como mostra o difratograma da Figura 40, dificultando a incorporação deste metal à rede de sulfeto.

O pico em torno de 44° (2 θ) também foi selecionado para o cálculo de diâmetros médios de cristalitos, empregando a equação de Scherrer (12). Os resultados são apresentados na Tabela 9 e revelam que em todos os casos são obtidas nanopartículas, com diâmetros médios que variam de 6,5 a 7,6 nm para as soluções sólidas puras e 6,1 a 6,7 nm para os compósitos com GO. É possível constatar que tanto a presença de zinco quanto a presença de GO contribuem para diminuir o tamanho de partícula.

Tabela 9. Diâmetro médio de cristalitos (D) das soluções sólidas puras e na forma de compósitos com GO.

Amostra	D (nm)	
	Sem GO	Com GO
S2	11,3	8,1
SZ1	7,6	6,7
SZ2	6,5	6,1
SZ4	7,2	6,6
SZ8	6,7	6,1

A Tabela 10 mostra a composição elementar estimada pela análise superficial por EDX (%m m⁻¹) das amostras de soluções sólidas com e sem GO. Os teores de zinco superficial nessas amostras, em geral, são inferiores aos obtidos por Lopes *et al.*, que determinaram valores de até 18,5%. O baixo teor de zinco na superfície é mais uma evidência da incorporação mais eficiente de zinco na estrutura wurtzita quando o nitrato é usado como precursor, encontrando-se majoritariamente no corpo massivo do material (*bulk*). Já presença de GO nas amostras pode ser constatada pelas altas concentrações de carbono e oxigênio na superfície.

Tabela 10. Composição estimada dos elementos Cd, Zn, S, C e O pela análise superficial por EDX (%m m⁻¹).

Amostras	EDX (% m m ⁻¹)				
	Cd	Zn	S	C	O
SZ1	71,23	2,28	18,53	-	4,25
GO/SZ1	62,33	2,14	17,10	12,15	3,91
SZ2	71,69	4,28	18,16	2,76	-
GO/SZ2	56,71	4,39	16,24	7,60	13,08
SZ4	59,62	5,10	19,52	-	11,68
GO/SZ4	52,57	5,70	14,65	17,93	6,56
SZ8	65,71	6,36	21,10	-	-
GO/SZ8	53,09	5,20	17,53	16,04	6,59

A morfologia das amostras de soluções sólidas puras e na forma de compósitos com GO pode ser visualizada nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 42, as imagens mostram aglomerados de nanoesferas menores e mais uniformes do que as obtidas por Lopes *et al.* (2014) (Figura 43), provavelmente, devido à formação de fase mais pura em consequência dos diferentes precursores de zinco utilizados.

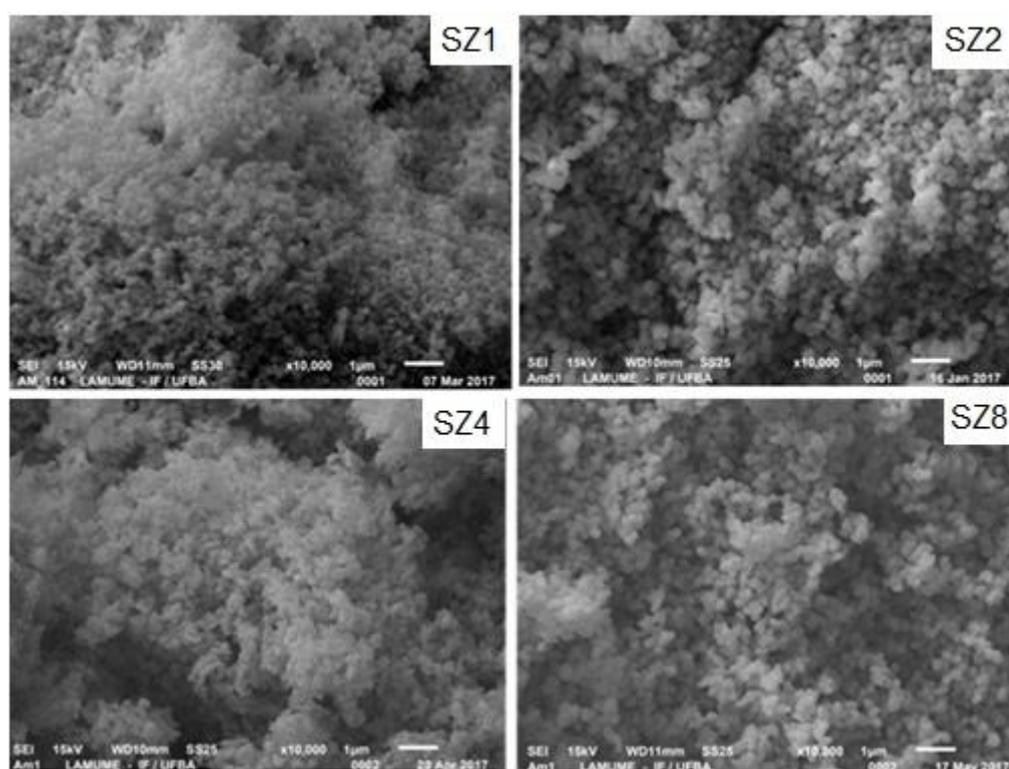


Figura 42. Imagens de MEV das soluções sólidas puras $Cd_{1-x}Zn_xS$ (amostras SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8).

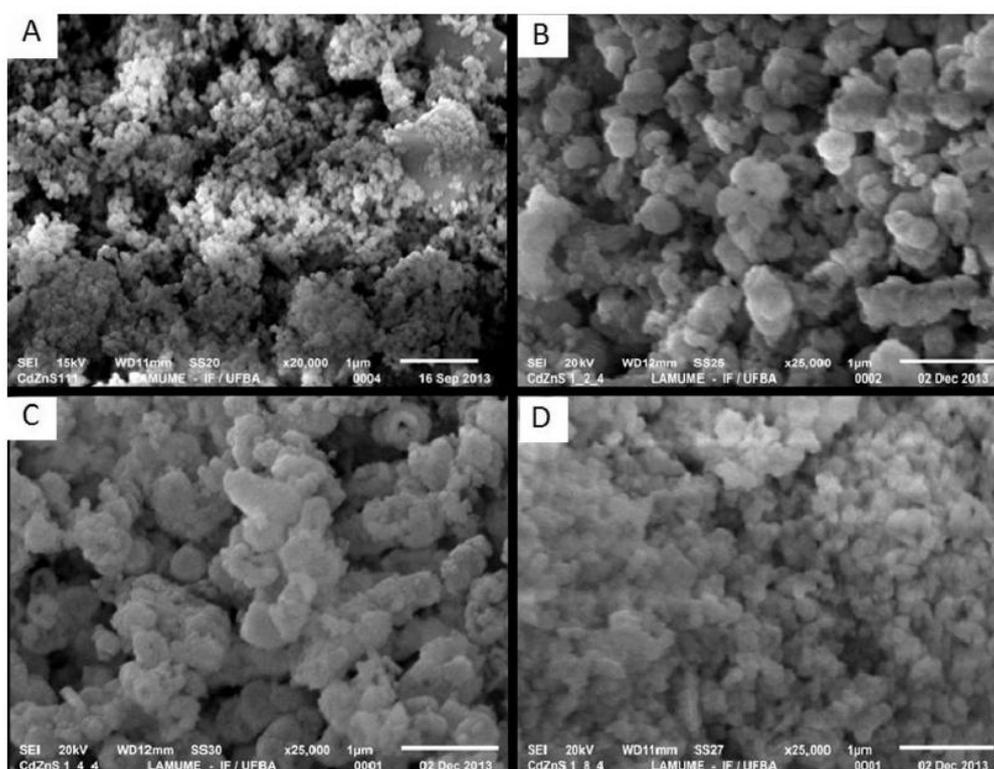


Figura 43. Imagens de MEV das soluções sólidas $Cd_{1-x}Zn_xS$ obtidas por LOPES *et al.*: A) SZ1, B) SZ2, C) SZ4 e D) SZ8.

A adição de óxido de grafeno às soluções sólidas na formação dos compósitos não alterou a morfologia das amostras (Figura 44). Embora o óxido de grafeno esteja presente em baixa concentração (2%), é possível visualizar nas micrografias dos compósitos algumas lâminas de GO dispersas no aglomerado de nanoesferas das soluções sólidas (destacadas em amarelo).

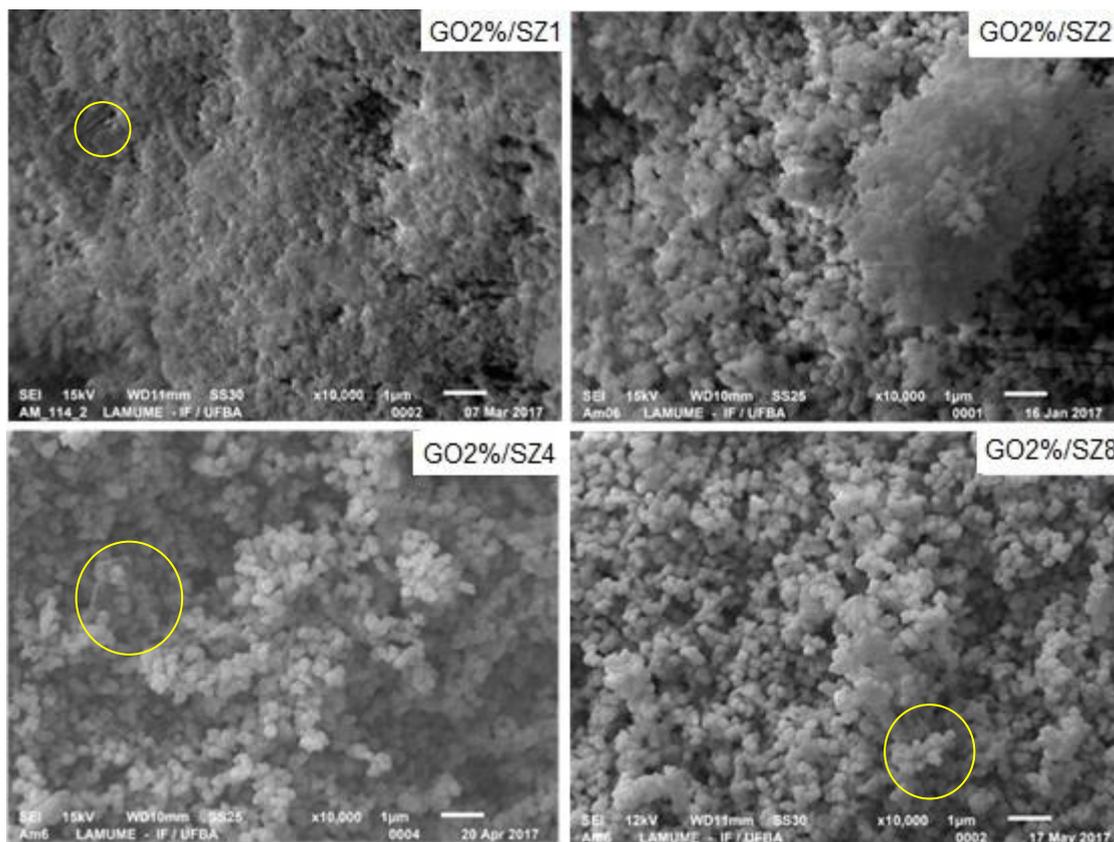


Figura 44. Imagens de MEV dos compósitos GO/Cd_{1-x}Zn_xS (amostras GO/SZ1, GO/SZ2, GO/SZ4 e GO/SZ8).

As amostras também foram analisadas por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis e os espectros de absorção são apresentados na Figura 46. Assim, é possível comparar o perfil de absorção das soluções sólidas com o perfil de absorção dos compósitos com GO e com isso avaliar a influência na foto-resposta do semicondutor no que diz respeito à absorção de luz visível.

Os espectros de reflectância difusa das amostras de soluções sólidas mostrados na Figura 45 (a) apresentam um limiar de absorção em comprimentos de ondas na faixa do visível, com início de absorção entre 550 – 600 nm, compatível com o limiar de absorção do CdS, de acordo com dados da literatura (SILVA *et al.*, 2008). Observa-se também que com a inserção de zinco, o limiar para o início da absorção se desloca em direção ao UV, no

entanto, não há uma relação linear entre a concentração do Zn e o início da absorção, o que pode ser uma consequência da presença de fases segregadas

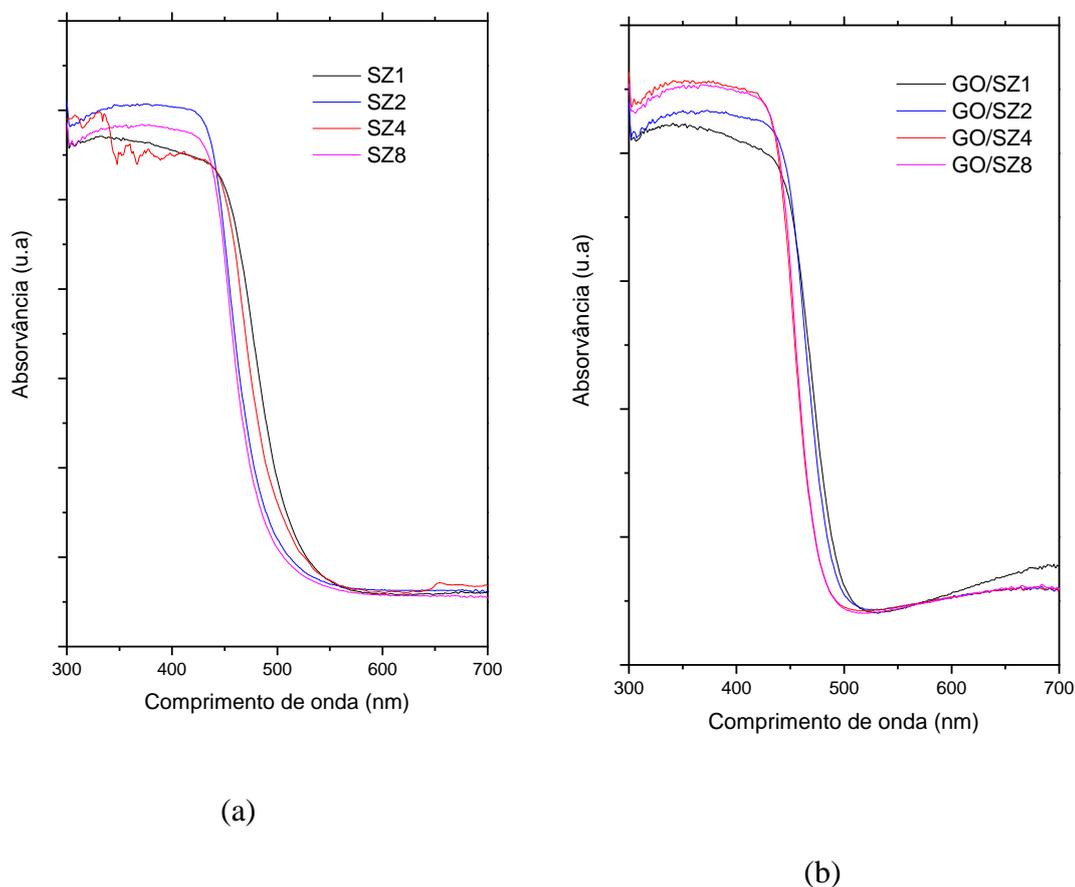


Figura 45. Espectros UV-Vis das soluções sólidas (a) e dos compósitos com GO (b).

Analisando-se a Figura 45 (b) percebe-se que quando GO é acrescentado, em todos os casos, a foto-resposta dos compósitos é afetada, deslocando ainda mais a banda de absorção em direção à região do UV.

Os espectros obtidos foram utilizados na determinação dos valores das energias de *bandgap* (E_g) para as soluções sólidas puras e na forma de compósitos com GO. Os valores de energia de *bandgap* foram calculados empregando o método geométrico. Assumindo que as transições eletrônicas são diretas, pode-se usar a relação abaixo (NISAR *et al.*, 2012).

$$I = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (16)$$

Onde E é a energia dos fótons e I é a intensidade de absorção. Após a construção do gráfico $\sqrt{I} \times E$ (eV), traçam-se duas retas tangentes à curva. O ponto de interseção das retas é considerado como sendo o início da absorção. Através deste ponto, determina-se a energia de *bandgap* de cada amostra, como ilustrado na Figura 46 para a amostra SZ4. Os valores de E_g obtidos pelo método geométrico estão apresentados na Tabela 11.

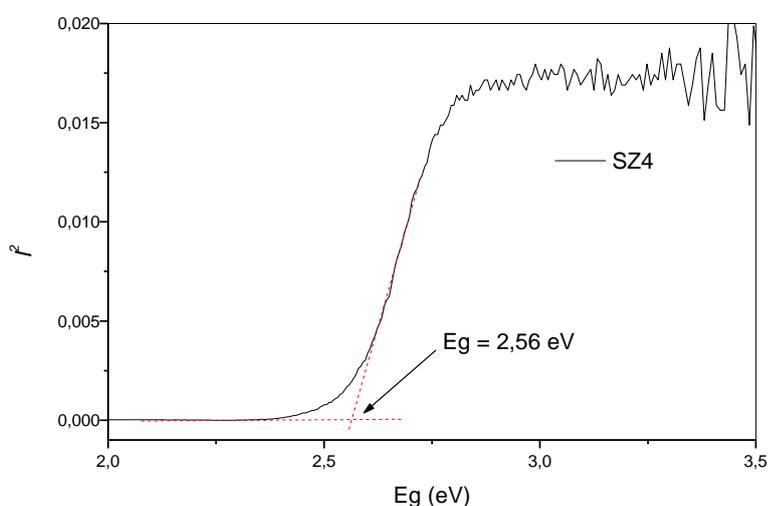


Figura 46. Gráfico $\sqrt{I} \times E$ (eV) para determinação da energia de *bandgap* pelo método geométrico da amostra SZ4.

Tabela 11. Energias de *bandgap* (E_g) para as soluções sólidas (SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8), ver Tabela 3, pág. 64, e para os sistemas binários (GO/SZ1, GO/SZ2, GO/SZ4 e GO/SZ8)

Amostra	E_g (eV)
SZ1	2,45
GO/SZ1	2,52
SZ2	2,59
GO/SZ2	2,55
SZ4	2,56
GO/SZ4	2,62
SZ8	2,60
GO/SZ8	2,63

Modificações nos valores das energias de *bandgap* são esperadas quando um semicondutor de banda larga (neste caso, ZnS com $E_g = 3,8$ eV) é associado a um de banda estreita (neste caso, CdS com $E_g = 2,41$ eV) para formar soluções sólidas. Para as amostras avaliadas, em geral, o aumento do teor de Zn na solução de partida resulta em materiais com E_g maiores, a exceção da amostra SZ4, o que pode ser uma consequência das fases segregadas presentes. A inserção de GO também provocou modificações nas propriedades optoeletrônicas dos materiais com alargamento do espaço entre as bandas, ou seja, resultou em maiores energias de *bandgap*. Esse aumento pode estar associado a dois fatores: i) a síntese das soluções sólidas em presença de GO suprimiu a formação de fase segregada, melhorando a incorporação do zinco e ii) os diâmetros médios de partícula diminuem em presença de GO (Tabela 9), fenômeno que também provoca alargamento do *bandgap*.

As mudanças na energia de *bandgap* em função do tamanho de partícula são explicadas com base em cálculos de mecânica quântica que mostram que a energia do primeiro estado excitado aumenta com a diminuição do tamanho de partícula. Esse efeito é evidenciado com um *blue shift* das bandas de absorção no espectro (deslocamento para mais próximo do UV) em consequência de um aumento na energia de *bandgap*. O ΔE_g em função do tamanho de partícula é evidenciado na equação (17) (HOFFMAN *et al.*, 1992).

$$\Delta E_g = \left(\frac{h^2}{8R^2} \frac{1}{\mu} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (17)$$

Onde R é o raio da partícula, μ é a massa reduzida do éxciton (e^- ou h^+) e ϵ é a constante dielétrica do semicondutor.

Uma vez caracterizadas, as soluções sólidas puras e na forma de compósitos com GO foram testadas como fotocatalisadores na reação de geração de hidrogênio em presença do par S^{2-}/SO_3^{2-} em meio básico, em condições idênticas aos testes com os compósitos GO/CdS, a fim de avaliar a influência do teor de zinco na atividade fotocatalítica.

A Figura 47 mostra os perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo de irradiação para as amostras SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8 e compara com a amostra S2 (CdSson). Os resultados demonstram que a inserção de zinco melhora a atividade fotocatalítica em todos os casos, com destaque para as amostras SZ1 e SZ8. Porém, os resultados também indicam que não há uma relação direta entre o teor de zinco nas soluções de partida para obtenção das soluções sólidas e a quantidade de hidrogênio produzido.

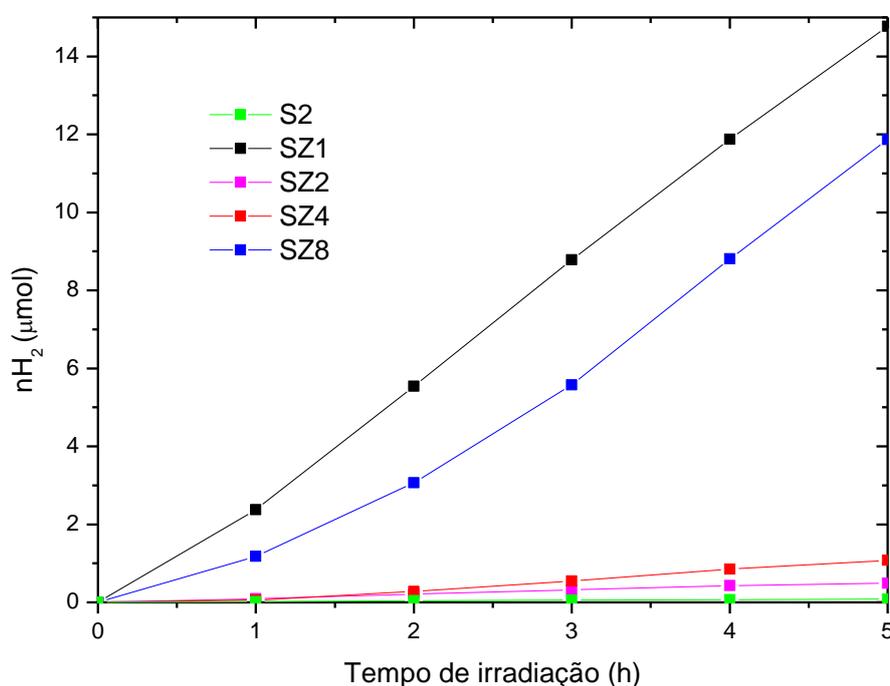


Figura 47. Perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo para as soluções sólidas (SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8) e CdSson (S2).

A adição do óxido de grafeno na formação dos compósitos (GO/SZ1, GO/SZ2, GO/SZ4 e GO/SZ8) contribuiu para promover um aumento na atividade fotocatalítica em relação as soluções sólidas e também em relação ao compósito GO/CdSson (GO/S2) (Figura 48).

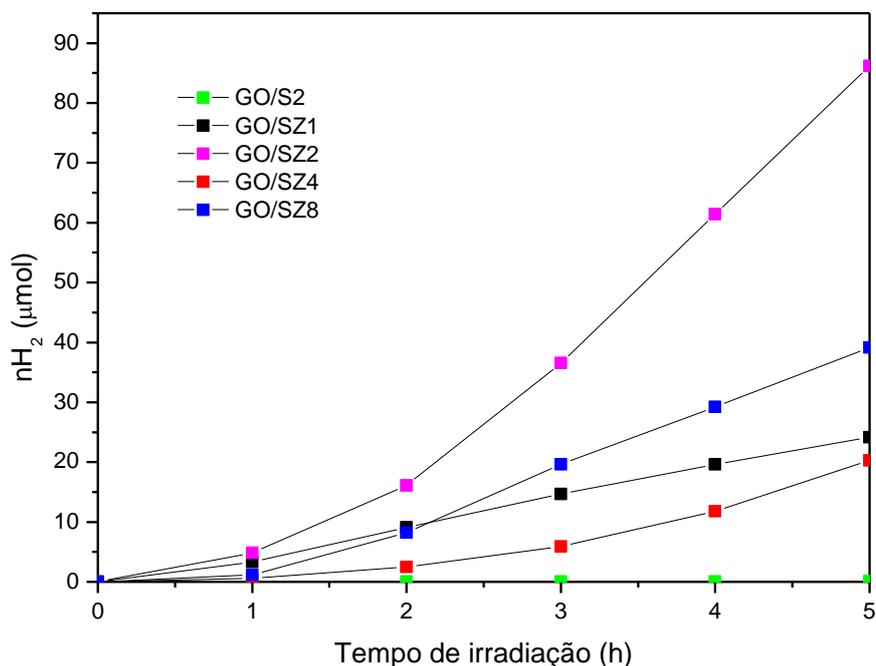


Figura 48. Perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo para os compostos (GO/SZ1, GO/SZ2, GO/SZ4 e GO/SZ8) e compara com o composto GO/CdSson (GO/S2).

A Tabela 12 mostra os resultados de taxa de produção de hidrogênio para as soluções sólidas e compostos e compara com CdS obtido pelo método sonoquímico, tanto puro (S2, CdSson) quanto na forma de composto (GO/S2, GO/CdSson). Dentre os fotocatalisadores testados nessa parte do trabalho, a amostra que se destacou foi GO/SZ2 com uma taxa de produção de hidrogênio de $114,87 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$. Esse resultado significa um aumento da atividade fotocatalítica de cerca de 20 vezes em relação ao fotocatalisador sem zinco obtido pelo método sonoquímico (GO/CdSson) e 2,4 vezes em relação ao obtido pelo método térmico (GO/CdS_{TT}) (Tabela 7).

Tabela 12. Taxa de produção de hidrogênio empregando as soluções sólidas (SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8) e compósitos com GO (GO/SZ1, GO/SZ2, GO/SZ4 e GO/SZ8) como fotocatalisadores e comparação com amostras sem zinco (S2 e S2/GO).

Fotocatalisador	$d[H_2]/dt$ ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	
	Sem GO	Com GO
S2	0,12	5,4
SZ1	19,69	34,17
SZ2	0,65	114,87
SZ4	1,44	27,03
SZ8	15,81	52,17

De acordo com os resultados de difratometria de raios X para os compósitos com GO (Figura 40), pode-se perceber que nenhuma das amostras apresenta fases segregadas de óxidos ou hidróxidos. Assim, pode-se sugerir que o oxigênio identificado na análise elementar de superfície por EDX (Tabela10) é proveniente de grupos funcionais do óxido de grafeno. Desta forma, a razão entre o teor de oxigênio e carbono (O/C) pode ser usada para avaliar o grau de oxidação do grafite no compósito e fazer uma correlação com a fotoatividade na produção de hidrogênio (Tabela 13).

Tabela 13. Razão O/C obtido por EDX de superfície nos compósitos GO/soluções sólidas e taxa de produção de hidrogênio.

Compósito	O/C	$d[H_2]/dt$ ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)
GO/SZ1	0,32	34,17
GO/SZ2	1,72	114,87
GO/SZ4	0,36	27,03
GO/SZ8	0,41	52,17

Os resultados revelam que há uma relação entre o grau de oxidação do GO e a taxa de produção de hidrogênio, com a amostra mais fotoativa

(GO/ZS2) apresentando maior razão O/C. O maior grau de oxidação facilita o processo de esfoliação, resultando em menor número de lâminas empilhadas de óxido de grafeno. Vale ressaltar que durante as reações de produção fotocatalítica de hidrogênio o óxido de grafeno (GO) é reduzido a RGO, de acordo com os estudos por difratometria de raios X e espectroscopia Raman realizados na primeira parte desse trabalho. Desta forma, lâminas individuais ou pequenos empilhamentos de óxido de grafeno reduzido (RGO) atuarão como aprisionadores reversíveis de elétrons de forma mais eficiente no processo fotocatalítico.

Uma vez identificada a amostra de compósito GO/solução sólida mais fotoativa, foi realizado um estudo para avaliar a influência do teor de GO na atividade fotocatalítica do compósito GO/SZ2, variando a concentração de GO (0,25%, 0,5%, 1%, 2% e 3%). Observe na Figura 49 que as amostras 0,25GO/SZ2 (0,25% de GO) e 0,5GO/SZ2 (0,50% de GO) foram as que apresentaram as menores taxas de produção de hidrogênio, $12,70 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ e $13,79 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$, respectivamente; porém, esses valores são superiores à taxa de produção de H_2 quando a solução sólida SZ2 pura é usada como fotocatalisador.

O aumento do teor de GO para 1% (1GO/SZ2) aumenta consideravelmente a fotoatividade, o que também ocorre quando o teor de GO aumenta para 2% (2GO/SZ2). Mas o aumento da concentração de GO para 3% diminui a taxa de produção de hidrogênio, o que pode ser uma consequência de maior espalhamento da luz com o aumento do teor de GO, que deixa suspensão mais opaca. Desta forma, pode-se concluir que o teor de 2% de GO (amostra GO/SZ2) é o que resulta em maior fotoatividade para esse sistema.

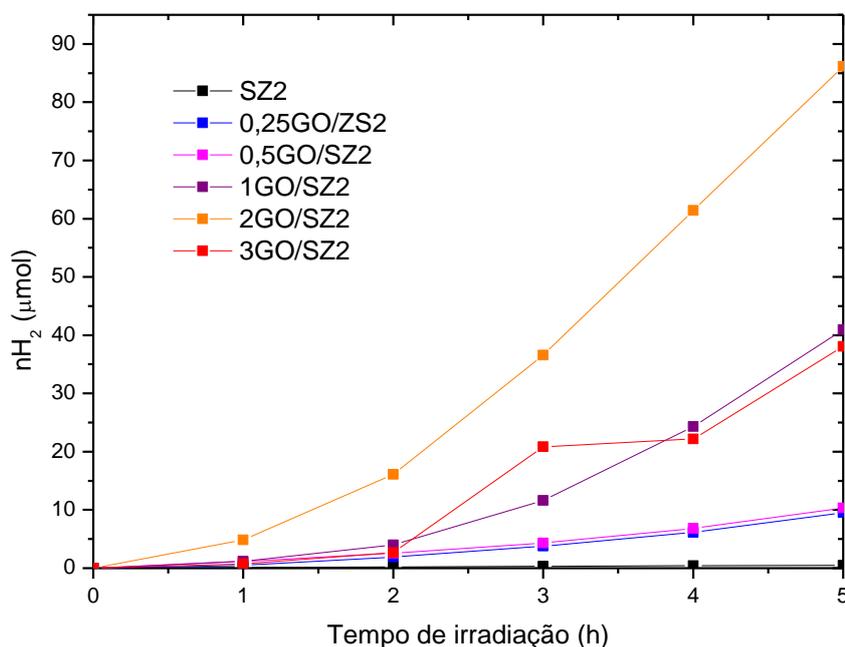


Figura 49. Perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo para os compósitos com diferentes teores de GO (0; 0,25; 0,5; 1; 2; 3 %).

A atividade fotocatalítica de GO/SZ2 (GO 2%) foi avaliada em presença de platina, fotocatalisador ternário denominado de Pt(GO/SZ2), e comparado com os sistemas binários, compósito sem platina (GO/SZ2) e solução sólida com platina e sem GO (Pt/SZ2) (Figura 50). A atividade fotocatalítica dos três fotocatalisadores é baixa e praticamente a mesma na primeira hora de irradiação, provavelmente, em função do tempo de indução referente à redução de GO a RGO e de Pt(IV) a Pt⁰ nesta etapa da reação, que são reduzidos preferencialmente à água. Da segunda a terceira hora, os desempenhos dos cocatalisadores individuais (RGO e Pt) são muito semelhantes e se somam quando presentes juntos no fotocatalisador ternário. A partir da terceira hora observa-se um aumento significativo da atividade fotocatalítica de Pt(GO/SZ2), indicando que ambos os cocatalisadores atuam no processo de geração de hidrogênio. As taxas de produção de hidrogênio para os fotocatalisadores binários, GO/SZ2 e Pt/SZ2, e ternário, Pt(GO/SZ2), respectivamente, são $114,87 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$, $249,27 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ e $378,32 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$.

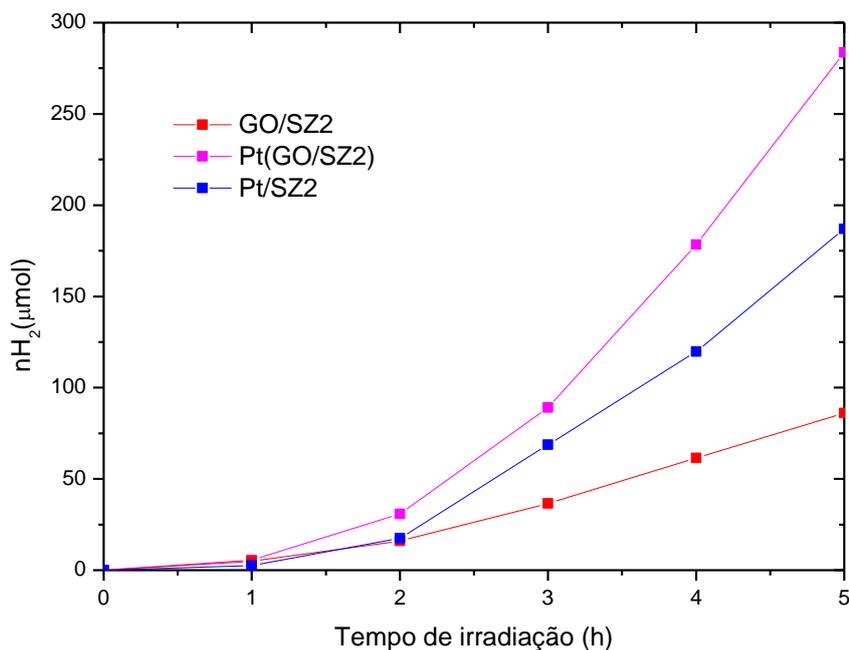


Figura 50. Perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo para os sistemas binários GO/SZ2, Pt/SZ2 e ternário Pt(GO/SZ2).

As presenças de nanopartículas de platina e lâminas de RGO foram constatadas por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Figura 51 mostra as micrografias das amostras (a) GO/SZ2 como sintetizada, (b) após irradiação, RGO/SZ2 e (c) após irradiação em presença de ácido hexacloroplátinico, Pt(RGO/SZ2), na qual é possível identificar claramente um pequeno empilhamento de folhas distorcidas de grafeno e o aparecimento de nanopartícula de platina.

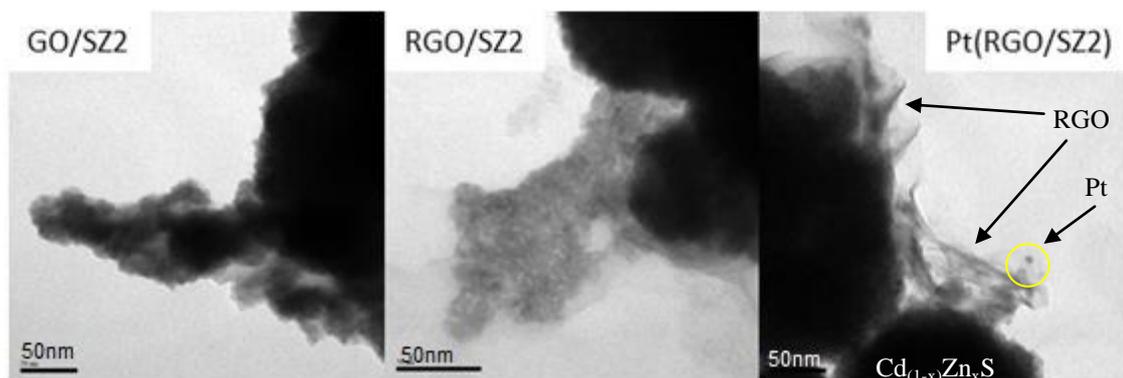


Figura 51. Micrografias obtidas por TEM de (a) GO/SZ2 como sintetizada, (b) após irradiação, RGO/SZ2 e (c) após irradiação em presença de ácido hexacloroplatínico, Pt(RGO/SZ2).

A baixa cristalinidade das amostras obtidas pelo método sonoquímico é o principal fator da atividade fotocatalítica limitada. Desta forma, a amostra GO/SZ2 foi submetida a um tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio por uma hora para melhorar a cristalinidade. Esta amostra foi agora denominada de GO/SZ2_{TT}. O difratograma de raios X (Figura 52) mostra que após o tratamento térmico houve um aumento significativo da cristalinidade, apresentando o conjunto dos três picos em 24,8°, 26,5° e 28,1° (2 θ) bem resolvidos. Este conjunto de picos é característico de CdS na fase hexagonal, como pode ser comparado com padrão de difração da base de dados ICSD (pdf #01-075- 1545-41-1049). Além disso, é possível observar o deslocamento dos picos para regiões de maiores ângulos de difração devido à presença do zinco na matriz wurtzita de CdS. É possível identificar, também, a fase segregada ZnO, porém, com picos de baixa intensidade comparados aos de CdS em fase hexagonal.

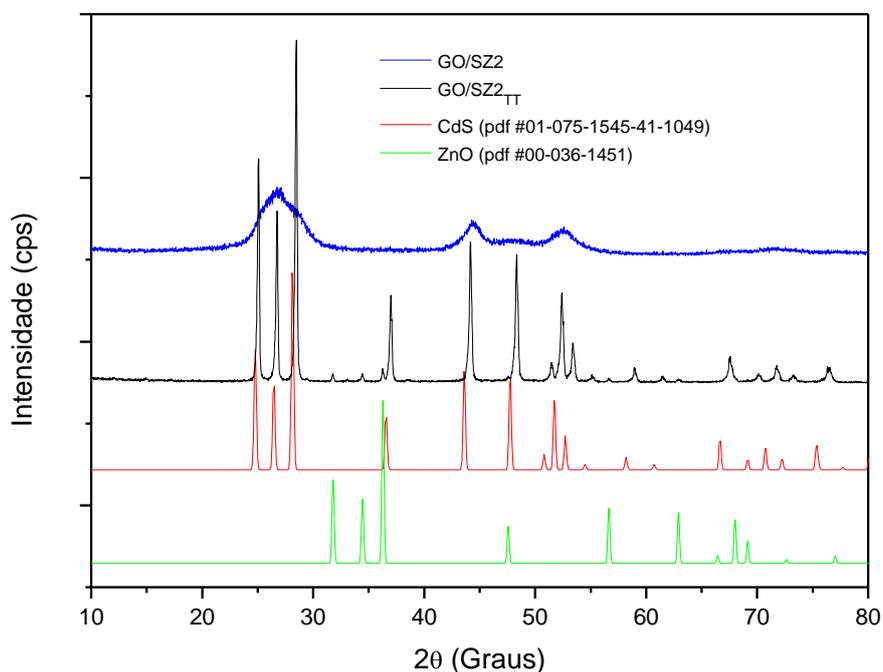


Figura 52. Difratogramas de raios X das amostras obtidas pelo método sonoquímico (GO/SZ2) e após tratamento térmico (GO/SZ2_{TT}) e padrão de difração de CdS em fase hexagonal (pdf # 01-075- 1545-41-1049) e ZnO (pdf 00-036-1451).

Os perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo para os sistemas binários, GO2/SZ2 e GO2/SZ2_{TT}, e ternários, Pt(GO/SZ2) e Pt(GO/SZ2_{TT}), foram comparados e são mostrados na Figura 53. Os resultados revelam que o tratamento térmico aumenta significativamente a atividade fotocatalítica já na primeira hora de irradiação, sugerindo que o processo de tratamento térmico também contribui para a redução do óxido de grafeno.

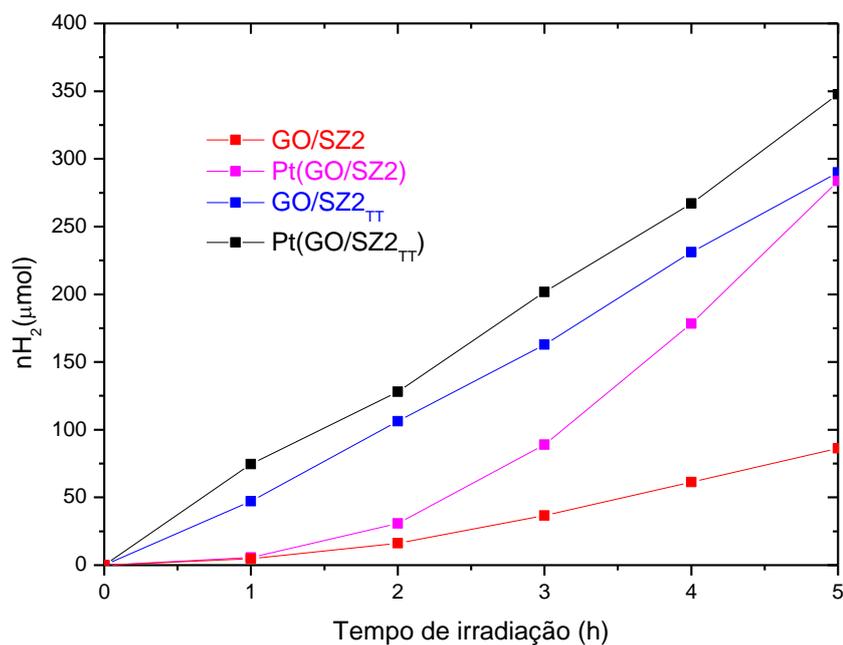


Figura 53. Perfis de evolução de hidrogênio em função do tempo para os sistemas binários (GO/SZ2 e GO/SZ2_{TT}) e sistemas ternários (Pt(GO/SZ2) e Pt(GO/SZ2_{TT})).

A Tabela 14 mostra as taxas de produção de hidrogênio dos fotocatalisadores binários e ternários antes e depois do tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio. Os resultados revelam que as amostras com maior cristalinidade apresentaram maiores atividades fotocatalíticas, especialmente o fotocatalisador ternário Pt(GO/SZ2_{TT}), que apresentou a maior taxa de produção de hidrogênio entre os materiais contendo a solução sólida Cd_{1-x}Zn_xS, de $463,68 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Tabela 14. Comparação entre as taxas de evolução de hidrogênio para amostras obtidas pelo método sonoquímico e após tratamento térmico.

Fotocatalisador	$d[H_2]/dt$ ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	
	Método sonoquímico	Seguido de tratamento térmico
GO/SZ2	114,87	386,65
Pt(GO/SZ2)	378,32	463,68

No entanto, a fotoatividade de Pt(GO/SZ2_{TT}) é apenas 1,2 vezes maior que a fotoatividade do sistema binário GO/SZ2_{TT}, indicando que não há o efeito sinérgico como o observado no caso do sistema ternário Pt(GO/CdS_{TT}) e é menor que a soma das taxas de produção de hidrogênio quando os cocatalisadores são empregados separadamente. Esse fenômeno ainda precisa ser melhor investigado.

Desta maneira, a melhor atividade fotocatalítica da amostra Pt(GO/SZ2)_{TT} pode ser resultado da atuação de RGO e Pt como cocatalisadores, associada à melhor qualidade dos cristais (como visto na Figura 53), já que assim, diminui-se o número de defeitos. Os defeitos são pontos de recombinação de cargas com concomitante dissipação de energia na forma de calor e isto pode ocorrer em uma escala de tempo entre 10-100 ns (Hoffmann *et al.* 1995), mais rápido do que os processos de transferência de carga. Além disso, grafeno, por possuir elevada área superficial também contribui para diminuir a taxa de recombinação do par elétron/lacuna, ao promover uma elevada mobilidade de elétrons e uma separação espacial das cargas fotogerados.

6. Considerações Finais

A atividade fotocatalítica dos compósitos de CdS com GO na geração de hidrogênio quando o par S^{2-}/SO_3^{2-} é usado como reagentes de sacrifício é dependente do método de síntese e da forma como GO é introduzido. O método térmico de síntese resultou em compósitos mais fotoativos na geração de hidrogênio, especialmente se a platina está presente. Tanto as análises por difratometria de raios X quanto por espectroscopia Raman indicam que o óxido de grafeno nos compósitos é reduzido *in situ* durante a geração fotocatalítica de hidrogênio. Os resultados de DRX indicam que o RGO nos compósitos obtidos via rota sonoquímica apresenta maior distância interplanar e menor grau de empilhamento; já os resultados do estudo com espectroscopia Raman indicam que o RGO nos compósitos obtidos pelo método térmico apresenta menos defeitos e o processo de fotorredução do óxido de grafeno é mais eficiente quando comparado aos compósitos obtidos pelo método sonoquímico.

Desta forma, o melhor desempenho do compósito Pt(RGO/CdS_{TT}) está associado à maior cristalinidade do CdS hexagonal obtido pelo método térmico, a maior dispersão do GO quando introduzido durante a síntese, a maior eficiência no processo de fotorredução de GO a RGO em compósitos obtidos pelo método térmico e a atuação da platina como cocatalisador e auxiliar na fotorredução de GO. A combinação desses fatores resultou em um efeito sinérgico da platina com o óxido de grafeno reduzido, rendendo uma taxa de produção de hidrogênio de $651,6 \mu\text{mol g cat}^{-1} \text{h}^{-1}$.

A introdução do zinco na estrutura wurtzita de CdS bem como a presença de GO contribuíram para diminuir o tamanho de partícula, resultando em modificações nas propriedades optoeletrônicas dos materiais, como o aumento das energias de *bandgap*. A amostra que se destacou neste grupo foi GO/SZ2, com a mais alta taxa de produção de hidrogênio, $114,87 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$, que pode estar associada ao maior grau de oxidação do grafite ($O/C = 1,72$). Isso facilita o processo de esfoliação, resultando em menor número de lâminas empilhadas de óxido de grafeno. Quando associado à platina, o fotocatalisador

ternário Pt(GO/SZ2) apresentou um aumento significativo na atividade fotocatalítica, $378,32 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$, resultado da atuação dos dois cocatalisadores, Pt e RGO. O tratamento térmico da amostra GO/SZ2 resultou em um aumento significativo da cristalinidade e elevação expressiva da atividade fotocatalítica. Com destaque para o fotocatalisador ternário Pt(GO/SZ2_{TT}), com taxa de produção de hidrogênio de $463,68 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$. Porém, esse valor é apenas 1,2 vezes maior que a fotoatividade do sistema binário GO/SZ2_{TT}, indicando que não há o efeito sinérgico observado no caso do sistema ternário Pt(GO/CdS_{TT}).

7. Referências Bibliográficas

- ACAR, C.; DINCER, I.; ZAMFIRESCU, C.; **Int. J. Energy Res.**, 38, 1903, 2014.
- ADO, J.; **International Scholarly Research Network**, 1, 234216, 2012.
- AI, Z.; ZHAO, G.; ZHONG, Y.; SHAO, Y.; HUANG, B.; WO, Y.; HAO, X.; **Elsevier**, 221,179-186, 2018
- ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B.; **Chemical Reviews**, 110, 132-145, 2010.
- ARAIA, E. Edição 172, 2012. Disponível em: <http://revistaplaneta.terra.com.br/secao/ciencia/como-grafeno-vai-mudar-sua-vida>. Acessada em 27/08/20181.
- ARISTOV, V. Y.; URBANIK, G.; KUMMER, K.; VYALIKH, D. V.; MOLODTSOVA, O. V.; PREOBRAJENSKI, A. B.; ZAKHAROV, A. A.; HESS, C.; HÄNKE, T.; BÜCHNER, B.; VOBORNIK, I.; FUJII, J.; PANACCIONE, G.; OSSIPYAN, Y. A.; KNUPFER, M.; **Nano Letters**, 10, 992-995, 2010.
- BAI, H., BAI, C., LI, SHI, G. Q.; **Advanced Materials**, 23, 1089-1115, 2011.
- BALANDIN, A. A.; GHOSH, S.; BAO, W.; CALIZO, I.; TEWELDEBRHAN, D.; MIAO, F.; LAU, C. N.; **Nano Letters**, 8, 902-907, 2008.
- BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H.; **Energy Convers. Manage**, 50, 3158, 2009.
- BALL, M.; WIETSCHEL, M.; **Int. J. Hydrogen Energy**, 34, 615-627, 2009.

- BASTOS, S. A. L.; SANTOS, F. N.; LOPES, P. A. L.; SILVA, L. A.; **Int. J. Hydrogen Energy**, 39, 14588, 2014.
- BLAKE, P.; SCHEDIN, F.; GEIM, A.K.; MOROZOV, S.V.; HIL, E.W.; KTSNELSON, M.I.; NOVOSELOV, K.S.; **Nature Materials**, 6, 652-655, 2007.
- BOEHM, H. P.; SETTON, R.; STUMPP, E.; **International Union of Pure and Solid State Chemistry**, 66, 1893-1901, 1994.
- BRANT, J.C.; Tese (Doutorado em Física). Programa de Pós Graduação em Física, Instituto de Ciências exatas da Universidade Federal de Minas gerais, 106, 2011.
- BRAGG, L.; **Dover Publications, Inc.**, New York, 1975.
- BRODIE, B.C.; **Philos. Trans. R. Soc. London**, 149, 249-259, 1859.
- CARMONA, J. G.; VOZMEDIANO, M. A. H.; GUINEA, F.; **Investigacion y Ciencia**, 408, 42-49, 2010.
- CHO, H.; WU, J.; **Journal of Colloid and Interface Science**, 438, 291-295, 2015.
- COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T.; **Small**, 6, 711-723, 2010.
- DARTORA, C. A.; JIMENEZ, M. J. S.; ZANELLA, F.; **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 37, 3301, 2015.
- DAS, R. S.; AGRAWAL Y.K.; **Vibrational Spectroscopy**, 57, 163– 176, 2011.
- DIMIEV, A. M.; ALEMANY, L. B.; TOUR, J. M.; **ACSNano**, 7, 576, 2013.
- DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; FILHO, A. G. S.; SAITO, R.; **Philos. Trans. R. Soc.**, 368, 5355, 2010.

- DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S.; The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, 39, 228-240, 2010.
- EMTSEV, K. V.; SPECK, F.; SEYLLER, T.; LEY, L.; RILEY, J. D.; **Phys. Rev. B**, 77, 155303 1-10, 2008.
- FERRARI, A. C.; **Solid State Commun.**, 143, 47, 2007.
- FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K.; **Phys. Rev. Lett.**, 97, 187401, 2006.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K.; **Nature** (London, United Kingdom), 238, 37, 1972.
- GAO, P.; LIU, J.; SUN, D.; NG, W.; **Journal of Hazardous Materials**, 250-251, 412-420, 2013.
- GEIM, A.K.; Kim, P.; **Scientific American**, 298, 90-97, 2008.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S.; **Nature Materials**, 6, 3, 183-191, 2007.
- GUO, J., ZHU, S., CHEN, Z., LI, Y., YU, Z., LIU, Q., LI, J., FENG, C., ZHANG, D.; **Ultrasonics Sonochemistry**, 18, 1082–1090, 2011.
- HAMILTON, C., BARRON, A.; **Chem Commun (Camb)**, 46, 4097, 2010.
- HOFFMAN, A. J.; MILLS, G.; YEE, H.; HOFFMANN, M. R.; **J. Phys. Chem.**, 96, 5546-5552, 1992.
- HE, H.; KLINOWSKI, J.; FORSTER, M.; LERF, A.; **Chem. Phys. Lett.**, 287, 53. 12, 1998.
- HONG, Y.; SHI, P.; WANG, P.; YAO, W.; **Int. J. Hydrogen Energy**, 40, 7045, 2015.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. **Journal of the American Chemical Society**, 80, 1339, 1958.

- JANG, J. I., CHILDRES, I.; JAUREGUI, L. A.; PARK, W.; CAO, H.; CHEN, Y. P.; **In New Developments in Photon and Materials Research**, New York, 19, 2013.
- JANG, J. S.; LI, W.; OH, S. H.; LEE, J. S.; **Chem. Phys. Lett.**, 425, 278- 282, 2006.
- JIN, H.; GUO, C.; LIU, X.; LIU, J.; VASILEFF, A.; JIAO, Y.; ZHENG, Y.; QIAO, S.; **Chem. Rev.**, 118 (13), 6337–6408, 2018.
- KAMAT, P. V.; **Journal of Physical Chemistry Letters**, 1, 520–527, 2009.
- KHAN, M. E.; KHAN, M. M.; CHO, M. H.; **J. Colloid Interface Sci.**, 482, 221, 2016.
- KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W.; **Macromolecules**. 43, 6515-6530, 2010.
- LERF, A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J.; **Journal of Physical Chemistry B**, 102, 4477-4482, 1998.
- LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J.W., HONE, J.; **Science (New York, N.Y.)**, 321, 5887, 385-388-907, 2008.
- LEI, Y.; YANG, C.; HOU, J.; WANG, F.; MIN, S.; MA, X.; JIN, Z.; XU, J.; LU, G.; HUANG, K-W.; **Appl. Catal. B**, 216, 59, 2017.
- LEITE, M.; Folha de São Paulo, São Paulo, 2013.
- LEO, M.; SOTO, E.; VAQUERO, F.; MOTA, N.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G.; **Int. J. Hydrogen Energy**, 42, 13691. 2017
- LI, X.; CAI, W.; NA, J.; KIM, S.; NAH, J.; YANG, D.; PINER, P.; VELAMAKANNI, A.; JUNG, I.; TUTUC, E.; BANERJEE, S.K.; COLOMBO, L.; RUOFF, R.S.; **Science**, 324, 1312-1314, 2009.
- LI, Q.; GUO, B.; YU, J.; RAN, J.; Zhang, B.; Yan, H.; Gong, J.; **Journal of the American Chemical Society**, 133, 10878- 10884, 2011.

- LIMA, D.B. Tese (Doutorado em Ciências). Programa de Pós Graduação da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, pp. 155, 2012.
- LOPES, P. A. L.; MASCARENHAS, A. J. S.; Silva, L.A.; **Journal of Alloys and Compounds**, 649, 332-336, 2015.
- LOU, S., WANG. W.; JIA, X.; WANG, Y.; ZHOU, S.; **Ceramics International**, 42, 16775-16781, 2016.
- LV, X.J., FU, W.F., CHANG, H.X., ZHANG, H., CHENG, S., ZHANG, G.,SONG, Y., HU, C., LI, J.; **Journal of Material Chemistry**, 4, 539-1546, 2012
- MAEDA, K.; DOMEN, K.; **Nanomaterials: Design and Simulation**, Chapter 12. 2007.
- MAEDA, K.; **J. Photochem. Photobiol. C**, 12, 237, 2011.
- MARCANO, D.C.; KOSYNKIN, D.V.; BERLIN, J.M.; SINITSKII, A.; SUN, A.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L.B.; LU, W.; TOUR, J.M.; **ACS Nano**, 4, 4806-4814, 2010.
- MATSUMURA, M.; FURUKAWA, S.; SAHO, Y.; TSUBOMURA, H.; **J. Phys. Chem.**, 89, 1327, 1985.
- MAULTZSCH, J.; REICH, S.; THOMSEN, C.; REQUARDT, H.; ORDEJON, P.; **Phys. Rev. Lett.**, 92, 075501, 2004.
- MAURO, M.; CIPOLLETTI, V.; GALIMBERTI, M.; LONGO, P.; GUERRA, G.; **J.Phys. Chem. C**, 116, 24809, 2012.
- MCALLISTER, M. J.; LI, J-L.; ADAMSON, D. H.; SCHNIEPP, H. C.; ABDALA, A. A.; LIU, J.; HERRERA-ALONSO, M.; MILIUS, D. L.; CAR, R., PRUD'HOMME, R. K.; AKSAY, I. A.; **Chemistry of Materials**,.19, 4396-4404, 2007.
- MELO, M. O.; SILVA, L.A.; **J. Braz. Chem. Soc.**, 22, 1399-1406, 2011.

- MELO, M. O.; SILVA, L.A.; **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 226, 36– 41, 2011.
- MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G.; **Quim. Nova**, 37, 1639, 2014.
- NAIR, R. R.; BLAKE, P.; GRIGORENKO N.; NOVOSELOV, K. S.; BOOTH, T. J.; STAUBER, T.; PERES, N. M. R.; GEIM, K.; **Science (New York, N.Y.)**, 320, 1308, 2008.
- NAKAJIMA, T.; MATSUO, Y.; **Carbon**, 32, 469-475, 1994.
- NEMANICH, R. J.; SOLIN, S. A.; **Phys. Rev. B**, 15, 392, 1970.
- NETO, C., **Reviews of Modern Physics**, 81, 109, 2009.
- NI, Z. H.; WANG, Y. Y.; YU, T.; YOU, Y.; SHEN, Z. X.; **Phys. Rev. B**, 77, 235403, 2008.
- NISAR, J.; WANG, B.; ARAÚJO, C. M.; FERREIRA, A.; KANG, T.; AHUJA, R.; **Int. J. Hydrogen Energy**, 37, 43014-3018, 2012.
- Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014.
- NOVOSELOV, K.S.; **Rev. Mod. Phys.**, 83, 837, 2011.
- NOVOSELOV, K.S.; FAL'KO, V.I.; COLOMBO, L.; GELLERT, P. R.; SCHWAB, M. G., KIM, K.; **Nature**, 490, 7419, 192-200, 2012.
- NOVOSELOV, K.S.; GEIN, A. K.; MOROSOV, S. V.; **Nature**, 438, 10, 197-200, 2005.
- O'BREIN, M.; NICHOLS, B.; **Army Research Laboratory**, MD 20783-1197, ARL-TR-5047, 2010.
- PARK, S. RUOFF, R. S.; **Nature Nanotechnology**, 4, 217-224, 2009.
- POPOV, V. N.; **J. Phys. Conf. Ser.**, 682, 012013, 2016.
- POTTS, J. R., DREYER, C. W. BIELAWSKI, RUOFF, R. S.; **Polymer**, 52, 1, 5-25, 2011.

- RAO, C. N.; SOOD, A. K.; SUBRAHMANYAM, K. S.; GOVINDARAJ.; **Nanomaterials**, 48, 1, 7752-7777, 2009.
- REINA, A.; JIA, X.; HO, J.; NEZICH, D.; SON, H.; BULOVIC, V.; DRESSELHAUS, M. S.; KONG, J.; **Nano Letters.**, 9, 30-35, 2009.
- RODRIGUEZ-PASTOR, I., RAMOS-FERNANDEZ, G., VARELA-RIZO, H., TERRONES, M., MARTIN-GULLON, I.; **Carbon**, 84,299-309, 2015.
- ROURKE, J. P.; PANDEY, P. A.; MOORE, J. J.; BATES, M.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J.; WILSON, N. R.; **Angew. Chem., Int. Ed.**, 50, 3173, 2011.
- SCHNIEPP, H. C.; LI, J.-L.; MCALLISTER, M. J.; SAI, H.; HERRERA-ALONSO, M.; ADAMSON, D. H.; PRUD'HOMME, R. K.; CAR, R.; SAVILLE, D. A.; AKSAY, I. A.; **Journal of Physical Chemistry B**, 110, 8535-8539, 2006.
- SENGUPTA, R.; BHATTACHARYA, M.; BANDYOPADHYAY, S.; BHOWMICK, A.K.; **Program. Poly. Sci.**, 36, 638-670, 2011.
- SHAFIEE, S.; TOPAL, E. **Energy policy**, 37, 181-189, 2009.
- SOLDANO C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E.; **Carbon**, 48, 2127-2150, 2010.
- SI, Y.; SAMULSKI, E. T.; **Nano Letters**, 8, 1679-1682, 2008.
- SILVA, L. A.; RYU, S. Y.; CHOI, J.; CHOI, W.; HOFFMANN, M. J.; **J. Phys. Chem. C**, 112, 12069-12073, 2008.
- Singh, S.; Sinha, A. S. K.; **Appl. Surf. Sci.**, 430, 184, 2018.
- STANKOVICH, S.; DIKIN, D.A.; PINER, R.D.; KOHLHAAS, K.A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S.T.; RUOFF, R.S. **Carbon**, 45, 1558-1565, 2007.
- STAUDENMAIER, L. **Dtsch. Chem. Ges.**, 31, 1481-1487, 1898.

- STOBINSKI, L.; LESIAK, B; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPK, I.; **J. Electron Spectrosc.**, 195, 145, 2014.
- SUTTER, P.; **Nature Materials**, 8, 171--172, 2009.
- XU, J.; WANG, L.; CAO, X.; **Chem. Eng. J.**, 283, 816, 2016.
- WANG, G.; YANG, J.; PARK, J.; GOU, X.; WANG, B.; LIU, H.; YAO, J. **J.Phys. Chem. C.**, 112, 8192-8195, 2008.
- WANG, X.; YAN, B.; XIE, Z.; WANG, D.; ZHANG, R.; **Journal of Colloid and Interface Science**, 446, 150–154, 2015.
- WEI, D.; KIVIOJA, J.; **Nanoscale**, 5, 10108-10126, 2013.
- WU, C., ZHANG, Z., LI, S., ZHENG, H., WANG, H., LIU, J., LI, K., YAN, H.; **Chemical Engineering Journal**, 178, 468– 474, 2011.
- YE, F. T., CIHLÁR, J., CHANG, Y. C., CHENG, C., TENG, H.; **Materials Today**, 16, 78-84, 2013.
- Yoon, D.; Moon, H.; Cheong, H.; Choi, J. S.; Choi, J. A.; Park, B. H.; **J. Korean Phys. Soc.** , 55, 1299, 2009.
- ZHANG, H., FENG, P. X.; **Carbon.**, 48, 359-364, 2010.
- ZHANG, X.; SUN, J.; CUI, X.; JIANG, Z.; **Int. J. Hydrogen Energy**, 37, 1, 811-815, 2012.
- ZHANG, Y.; TAN, Y. W.; STORMER, H. L.; **Nature**, 438, 10, 201-204, 2005.