

Desenvolvimento de nanocompósitos de grafeno para reações de degradação de poluentes orgânicos por processos de foto/eletro-*Fenton*

Renata Teixeira Correia de Matos

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

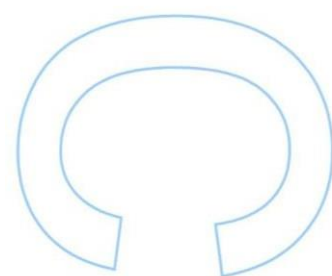
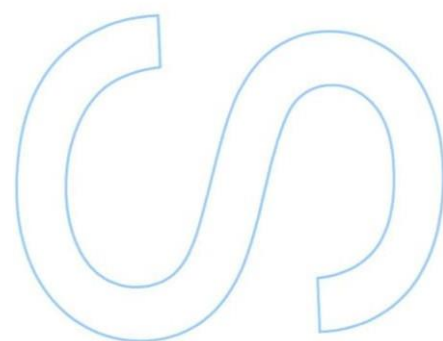
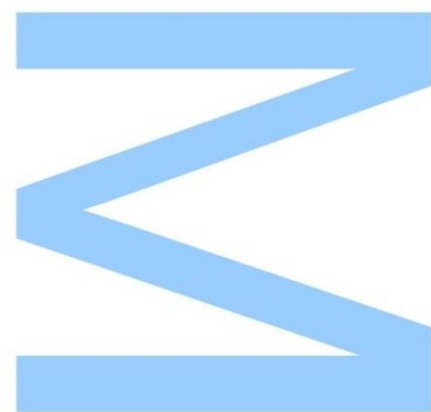
2019

Orientador

Professora Doutora Ana Cristina Freire, Professora Catedrática, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Doutora Marta Nunes, Investigadora do REQUIMTE, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

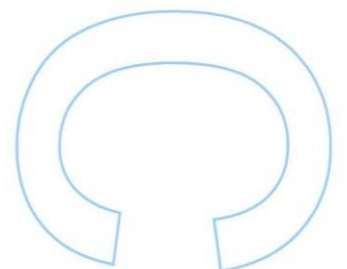
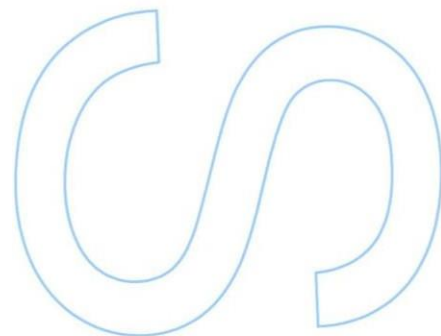
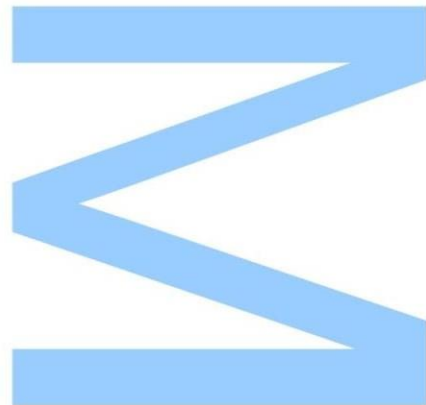




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, _____ / _____ / _____



*“The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways
of thinking about them.”*

William Lawrence Bragg

Agradecimentos

Ao Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, pela me proporcionar as condições necessárias para a elaboração desta dissertação.

À Professora Doutora Ana Cristina Freire, por me proporcionar a oportunidade de me integrar no seu grupo de investigação, pela disponibilidade e pelas sugestões valiosas no decorrer da dissertação.

À Doutora Marta Nunes, por me introduzir a uma nova área da química, pela excelente orientação e pelo apoio prestado. Agradeço, em particular, à sua dedicação a este projeto.

Aos Doutores Bruno Jarrais e Iwona Biernacka, à Professora Doutora Alexandra Guedes e ao Professor Doutor Tito Trindade (CICECO, Universidade de Aveiro), pelas colaborações neste trabalho.

Aos investigadores de eletroquímica do laboratório, nomeadamente o Doutor Víctor Fernández e as Doutoras Diana Fernandes e Lúcia Brandão, que, por várias vezes, me salvaram a experiência.

Aos restantes investigadores, pela ajuda constante, motivação e companhia prestada, em especial à Doutora Tânia Pinto.

Aos meus colegas de mestrado, que mantiveram a boa disposição até ao final deste trabalho.

À Ana, Pedro, Rodrigo e Carlos, pelos almoços prolongados, pelas pausas do café e pela partilha de “histórias do laboratório”.

À Ana Lima, pela companhia, pela disponibilidade e pelos conselhos valiosos.

Ao Francisco, pelos momentos de descontração merecidos e pelos jantares recheados de conversas aleatórias.

À minha prima, pelos conselhos e apoio constante.

Ao meu primo, por ver o lado positivo das situações.

Aos meus pais, por tornarem este trabalho possível, e à minha família, pela compreensão e apoio.

Um agradecimento especial às entidades financiadoras deste trabalho: Fundação para a Ciência e a Tecnologia e EU (FEDER, Programa PT2020 – POCI/01/0145/FEDER/007265, UID/QUI/50006/2013), projeto FOTOCATGRAF (UT Austin|Portugal, Ref. UTAP-ICDT/CTM-NAN/0025/2014) e projeto REWATER (Ref. WaterJPI/0007/2016).

Resumo

Nas últimas décadas, têm vindo a ser detetadas quantidades elevadas de inúmeros poluentes orgânicos em águas residuais. A permanência destes poluentes orgânicos em fontes de água, consequência da ineficácia dos processos de tratamento, é extremamente preocupante. Atualmente, os processos *Fenton* são considerados uma das técnicas de degradação de poluentes orgânicos mais promissoras. Destes processos destacam-se foto- e eletro-*Fenton*, tanto pela sua simplicidade como pela sua eficácia. No primeiro caso, H_2O_2 é adicionado ao meio reacional, o qual é irradiado com uma fonte de luz (UV ou visível) de modo a promover a formação dos radicais $HO\cdot$. Por outro lado, em eletro-*Fenton* o H_2O_2 é produzido *in situ* eletroquimicamente, através da reação de redução de oxigénio (ORR) por um processo de 2 eletrões.

Neste projeto, pretende-se preparar, caracterizar e testar novos catalisadores, capazes de promover a degradação de poluentes orgânicos persistentes por processos de foto e eletro-*Fenton*. Foram preparados dois conjuntos de catalisadores: (i) nanocompósitos de grafeno com óxidos e sulfuretos metálicos e (ii) nanomateriais de carbono seletivamente oxidados. Ambos os grupos foram testados em eletro-*Fenton*, contudo apenas o desempenho fotocatalítico do grupo (ii) foi avaliado, já que os os materiais do grupo (i) não apresentam atividade fotocatalítica significativa.

Todos os catalisadores foram preparados e caracterizados por difração de raios-X de pó, espectroscopia de fotoeletrões de raios X, espectroscopias de infra-vermelho com transformada de Fourier e Raman e Microscopia eletrónica de transmissão. O 4-nitrofenol foi usado como poluente orgânico modelo: os materiais de carbonos oxidados foram testados na degradação do 4-nitrofenol por eletro-*Fenton*, obtendo-se uma degradação de até 83% em 5 h, enquanto que os nanocompósitos de grafeno foram testados na degradação do 4-nitrofenol por foto-*Fenton* e eletro-*Fenton*, tendo-se obtido uma degradação máxima de 95% (ao fim de 3 h) e 60% (após 5 h), respetivamente.

Palavras-chave: Foto-Fenton; Eletro-Fenton; ORR; nanocatalisadores

Abstract

In last decades, high amounts of numerous organic pollutants were detected in wastewaters. The permanence of organic pollutants in water sources, consequence of ineffective treatment processes, is extremely alarming. Nowadays, *Fenton* processes are considered one of the most promising degradation techniques. In these processes, photo- and electro-*Fenton* stand out, due to its simplicity and efficiency. In the first case, H_2O_2 is added to the reaction medium, which is irradiated with a light source (UV or visible) to promote the formation of HO radicals. On the other hand, in electro-*Fenton*, H_2O_2 is produced electrochemically *in situ* through the 2 electrons pathway of oxygen reduction reaction (ORR), removing one of the main process costs.

In this project, we intend to design, characterize and test new catalysts, capable of promoting the degradation of persistent organic pollutants through photo and / or electro-*Fenton* processes. Two catalysts groups were studied: (i) graphene and metallic oxides/sulfides nanocomposites and (ii) selectively oxidized carbon nanomaterials. Both groups were tested on electro-*Fenton*, although only the photocatalytic performance of group (ii) was evaluated, as the group (i) don't show significant photocatalytic activity.

All catalysts were prepared and characterized by powder X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier-transform infrared and Raman spectroscopy and transmission electron microscopy. 4-Nitrophenol was used as organic pollutant model: the oxidized carbon materials were tested in 4-nitrophenol degradation by electro-*Fenton*, degrading up to 83% in 5h, while graphene nanocomposites were tested for 4-nitrophenol degradation by photo-*Fenton* and electro-*Fenton*, with a maximum degradation of 95% (after 3 h) and 60% (after 5 h), respectively.

Keywords: Photo-*Fenton*; Electro-*Fenton*; ORR; nanocatalysts

Índice

1. Introdução	3
1.1. Poluentes orgânicos em águas residuais	3
1.2. Processos de remoção/degradação de poluentes orgânicos	4
1.3. Processos <i>Fenton</i>	6
1.3.1. Processos do tipo <i>Fenton</i> (<i>Fenton-like</i>)	8
1.3.2. <i>Fenton</i> modificado	9
1.3.4. Foto- <i>Fenton</i>	10
1.3.5. Eletro- <i>Fenton</i>	14
1.4. Objetivos do projeto	17
1.5. Estrutura da dissertação	17
2. Parte experimental	21
2.1. Reagentes e solventes	21
2.2. Equipamentos	21
2.3. Síntese dos materiais	22
2.3.1. Grafenos (GF) e MWCNTs seletivamente oxidados	22
2.3.2. Grafeno dopado com enxofre (S-GF)	22
2.3.3. Nanopartículas de Fe ₃ O ₄	23
2.3.4. CuS e S-GF@CuS	23
2.3.5. S-GF@Fe ₃ O ₄	23
2.3.6. S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	23
2.4. Estudos fotocatalíticos	24
2.5. Estudos eletroquímicos	25
2.5.1. Atividade eletrocatalítica para ORR	26
2.5.2. Reação de eletro- <i>Fenton</i>	26
3. Caracterização dos materiais preparados	31
3.1. Catalisadores não metálicos	31
3.2. Catalisadores metálicos	33

3.2.1. Espectroscopia de Raman	33
3.2.2. XRD.....	35
3.2.3. XPS.....	37
3.2.4. FTIR	52
3.2.5. TEM.....	54
4. Processos catalíticos <i>Fenton</i>	59
4.1. Foto- <i>Fenton</i>	59
4.1.1. Degradação fotocatalítica de 4-NPh	59
3.2.1.1. Testes de adsorção	64
3.2.2. Cinética da degradação de 4-NPh.....	65
3.2.3. Caracterização dos catalisadores após fotodegradação/adsorção de 4-NPh	67
4.2. Eletro- <i>Fenton</i>	68
4.2.1. Atividade eletrocatalítica para ORR.....	68
4.2.1.1. Catalisadores não metálicos	68
4.2.1.2. Catalisadores com metais.....	77
4.2.2. Degradação de 4-NPh por eletro- <i>Fenton</i>	86
4.2.2.1. Ensaio de controlo.....	86
4.2.2.2. Série de catalisadores não metálicos.....	88
4.2.2.3. Série de catalisadores metálicos.....	91
4.2.2.3. Caracterização dos elétrodos após eletro- <i>Fenton</i>	95
4.2.2.3. Comparação entre as séries de catalisadores.....	98
4.3. Desempenho dos processos <i>Fenton</i>	99
5. Conclusão	105
6. Bibliografia	109
Anexos	127

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Reações envolvidas no processo de redução de oxigénio (ORR), em meio aquoso. Tabela adaptada da ref. [113]	15
Tabela 2 - Percentagens atómicas relativas, determinadas por XPS, para o S-GF, nanopartículas de Fe ₃ O ₄ e CuS e nanocompósitos preparados, e respetivas razões atómicas.	39
Tabela 3 – Valores das energias de ligação (BE) e das percentagens atómicas relativas de cada componente, determinadas a partir da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução do S-GF nas regiões C 1s, S 2p e O 1s.	41
Tabela 4 – Valores das energias de ligação (BE) e das percentagens atómicas relativas para cada componente determinadas pela deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução da região Fe 2p para as nanopartículas de Fe ₃ O ₄ e os nanocompósitos S-GF@Fe ₃ O ₄ e S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	44
Tabela 5 - Valores das energias de ligação (BE) e das percentagens atómicas relativas determinadas pela deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução da região O 1s para as nanopartículas de Fe ₃ O ₄ e os nanocompósitos S-GF@Fe ₃ O ₄ e S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	46
Tabela 6 - Valores das energias de ligação (BE) e das percentagens atómicas relativas determinadas pela deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução da região Cu 2p para as nanopartículas de CuS e o nanocompósito S-GF@Cus.	48
Tabela 7 - Valores das energias de ligação (BE) e das percentagens atómicas relativas determinadas pela deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução da região S 2p para as nanopartículas de CuS e os nanocompósitos S-GF@Cus e S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	50
Tabela 8 - Valores das energias de ligação (BE) e das percentagens atómicas relativas determinadas pela deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução da região C 1s para os nanocompósitos S-GF@Fe ₃ O ₄ , S-GF@Cus e S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	51
Tabela 9 – Percentagens de conversão obtidas, ao final de 180 min de reação fotocatalítica	60
Tabela 10 – Percentagens de 4-NPh adsorvido nos catalisadores, ao final de 120 min de adsorção	65
Tabela 11 - Velocidades específicas da fotodegradação de 4-NPh.....	66
Tabela 12 – Valores de E _{onset} para os vários catalisadores estudados e para o eletrodo não-modificado, determinados a partir dos voltamogramas de varrimento linear representados na Figura 31.....	71
Tabela 13 – Número de eletrões transferidos por molécula de O ₂ determinados a partir dos gráficos K-L (n _{K-L}), e valores de % H ₂ O ₂ produzido e n estimados com o RRDE a E = -0,5 V vs	

Ag/AgCl, para os catalisadores não metálicos.....	77
Tabela 14 – Valores de E_{onset} para os catalisadores metálicos, S-GF e o eletrodo não modificado, determinados a partir dos voltamogramas de varrimento linear apresentados na Figura 37.....	80
Tabela 15 – Número de elétrons transferidos por molécula de O_2 determinados a partir dos gráficos K-L (n_{K-L}) e valores de $\%H_2O_2$ formado e n estimados com o RRDE a $E = -0,5 V$ vs Ag/AgCl, para a série dos catalisadores metálicos.	86
Tabela 16 – Massa de catalisador incorporada no eletrodo de trabalho e percentagens de conversão de 4-NPh com e sem normalização à massa.	89
Tabela 17 - Massa de catalisador incorporada no eletrodo de trabalho e percentagens de conversão de 4-NPh com e sem normalização à massa.	93
Tabela 18 - Percentagens atômicas superficiais relativas ao papel de carbono não modificado antes e após utilização em eletro-Fenton.	96
Tabela 19 - Percentagens atômicas superficiais relativas aos eletrodos de papel de carbono modificados após os processos de eletro-Fenton.....	96

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura do 4-nitrofenol (4-NPh).....	4
Figura 2 - Evolução do número de publicações relativas a degradação de poluentes em água por processos de Fenton. Dados obtidos no Scopus (2019) usando as palavras-chave “Fenton”, “water” e “degradation”.....	6
Figura 3 - Frequência relativa de publicações sobre a aplicação dos principais processos Fenton à degradação de poluentes em águas. Dados obtidos pelo Scopus (setembro de 2019), considerando as publicações a partir de 2000, através da pesquisa do nome do processo, “water” e “degradation”; a frequência de Fenton foi determinada pela subtração dos valores de foto-, eletro- e sono-Fenton ao valor obtido na pesquisa por “Fenton”, “water” e “degradation”.....	10
Figura 4 – Estrutura cristalina de Fe_3O_4 : em (a) os catiões Fe^{2+} e Fe^{3+} foram representados a verde e castanho, respetivamente, e os átomos de oxigénio a cinzento (Figura reproduzida da ref. [80]), enquanto em (b) os locais tetraédricos encontra-se destacados dos locais octaédricos (Figura reproduzida da ref. [82]).	11
Figura 5 - Estrutura de CuS. Figura reproduzida da ref. [105].	13
Figura 6 - Montagem experimental usada nos testes fotocatalíticos.....	25
Figura 7 - Esquema da célula eletroquímica usada na reação de eletro-Fenton, com o elétrodo de trabalho em destaque.....	28
Figura 8 - Espetros de Raman de (a) GF e S-GF e (b) Fe_3O_4 e CuS.....	34
Figura 9 - Espetros de Raman obtidos para os nanocompósitos preparados (com o espectro de S-GF apresentado para comparação).	35
Figura 10 - Difractogramas de P-XRD obtidos para o GF e S-GF, nas gamas de (a) 20 a 80° e (b) 20 a 33°.	37
Figura 11 - Difractogramas de P-XRD dos materiais preparados.....	37
Figura 12 - Espetros de alta resolução do S-GF com deconvolução das regiões (a) C 1s, (b) S 2p e (c) O 1s; o espectro experimental é apresentado a preto e o espectro ajustado, após a deconvolução, a vermelho.....	41
Figura 13 - Espetros de alta-resolução na região Fe 2p com a respetiva deconvolução, relativos a Fe_3O_4 , S-GF@ Fe_3O_4 e S-GF@CuS- Fe_3O_4 ; o espectro experimental foi apresentado a preto e o espectro ajustado, após a deconvolução, a vermelho.	43
Figura 14 - Espetros de alta-resolução O 1s deconvoluídos, relativos a Fe_3O_4 , S-GF@ Fe_3O_4 e S-GF@CuS- Fe_3O_4 ; o espectro experimental foi apresentado a preto e o espectro ajustado, após a deconvolução, a vermelho.	45
Figura 15 - Espetros de alta-resolução Cu 2p deconvoluídos, relativos a CuS e S-GF@CuS;	

o espectro experimental foi apresentado a preto e o espectro ajustado, após a deconvolução, a vermelho.	47
Figura 16 - Espectros de alta-resolução S 2p deconvoluídos, relativos a CuS, S-GF@CuS e S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄ ; o espectro experimental foi apresentado a preto e o espectro ajustado, após a deconvolução, a vermelho.....	50
Figura 17 - Espectros de alta-resolução C 1s deconvoluídos, relativos a S-GF@Fe ₃ O ₄ , S-GF@CuS e S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄ ; o espectro experimental foi apresentado a preto e o espectro ajustado, após a deconvolução, a vermelho.....	52
Figura 18 - Espectros de FTIR do S-GF (a preto), CuS (a azul), S-GF@CuS (a magenta), Fe ₃ O ₄ (a vermelho), S-GF@Fe ₃ O ₄ (a verde) e S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄ (a laranja).	54
Figura 19 - Micrografias de TEM de (a) S-GF, (b) Fe ₃ O ₄ e (c) S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	55
Figura 20 – Histograma relativo à distribuição do tamanho das partículas de Fe ₃ O ₄ , obtido através das micrografias de TEM; a linha sólida representa o ajuste à distribuição log-normal.	55
Figura 21 - Ensaio de controlo para a degradação de 4-NPh por ação de radiação UV ou radiação UV e H ₂ O ₂	59
Figura 22 - Perfis de conversão de 4-NPh, em função do tempo, para a série de catalisadores metálicos.	60
Figura 23 - Desempenho de S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄ na degradação de 4-NPh pelos processos do tipo Fenton e foto-Fenton.	61
Figura 24 - Desempenho de S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄ em 2 ciclos de fotodegradação de 4-NPh: (a) perfis de conversão e (b) percentagens de conversão ao final de 180 min de reação.	62
Figura 25 - Espectro de ¹ H NMR de 4-NPh, realizado em D ₂ O.	63
Figura 26 - Espectros de ¹ H NMR dos meios reacionais após o 1º e 2º ciclo de degradação de 4-NPh por foto-Fenton, catalisado por S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄ ; espectros realizados em D ₂ O.	63
Figura 27 - Perfis de adsorção de 4-NPh, em função do tempo, para a série de catalisadores metálicos.	64
Figura 28 - Ajuste dos dados relativos à degradação fotocatalítica de 4-NPh a uma cinética de pseudo-primeira ordem.	66
Figura 29 - Espectros de FTIR-ATR de (a) S-GF, (b) S-GF@Fe ₃ O ₄ e (c) S-GF@CuS antes e após a adsorção de 4-NPh (o espectro de 4-NPh foi adicionado para efeitos de comparação); as regiões onde se detetam as alterações mais significativas foram destacadas a tracejado.	67
Figura 30 - CVs do eléctrodo não modificado e dos eléctrodos modificados com (a) GF, GFh, GFht e GFo ou (b) MWCNT, MWCNT _h , MWCNT _{ht} e MWCNT _o , em Na ₂ SO ₄ 0,01 mol dm ⁻³ (pH 3,0) saturado com N ₂ (à esquerda) e O ₂ , (à direita) a uma velocidade de varrimento de 0,005 V s ⁻¹ , no intervalo de valores de potencial de 0,2 a -07 V vs. Ag/AgCl.....	69

Figura 31 - Voltamogramas de varrimento linear, obtidos a $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ e $\omega = 1600 \text{ rpm}$, do elétrodo não modificado e modificado com (a) grafenos oxidados e (b) MWCNTs oxidados, em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 3,0) saturado com O_2 .	70
Figura 32 - Voltamogramas obtidos por LSV a diferentes velocidades de rotação (à esquerda) e gráficos de K-L (à direita), determinados para (a) GF, (b) GFh, (c) GFht, (d) GFo, (e) MWCNT, (f) MWCNTh, (g) MWCNTht e (h) MWCNTo.	74
Figura 33 - Número de elétrons transferidos por molécula de O_2 em função do potencial aplicado, para (a) GF e grafenos seletivamente oxidados e (b) MWCNT e MWCNTs seletivamente oxidados.	74
Figura 34 - Voltamogramas de varrimento linear obtidos com o RRDE modificado com (a) grafeno comercial e grafenos oxidados ou (b) MWCNT comercial e MWCNTs oxidados, em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 3,0) saturado em O_2 ; $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$, $E_{\text{anel}} = 0,8 \text{ V}$, $\omega = 1600 \text{ rpm}$.	76
Figura 35 - $\% \text{H}_2\text{O}_2$ produzido no disco modificado (à esquerda) e n (à direita) em função do potencial aplicado no disco para (a) grafenos e (b) MWCNTs seletivamente oxidados, em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 3,0) saturado em O_2 ; $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$, $E_{\text{anel}} = 0,8 \text{ V}$, $\omega = 1600 \text{ rpm}$.	77
Figura 36 - Voltamogramas cíclicos dos elétrodos modificados com (a) S-GF, (b) Fe_3O_4 , (c) CuS, (d) S-GF@ Fe_3O_4 , (e) S-GF@CuS e (f) S-GF@CuS- Fe_3O_4 , em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 3,0) saturado em N_2 (a preto) e O_2 (a vermelho) a uma velocidade de varrimento de $0,005 \text{ V s}^{-1}$.	79
Figura 37 – Voltamogramas de varrimento linear, obtidos a $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ e $\omega = 1600 \text{ rpm}$, do elétrodo não modificado e modificado com S-GF, Fe_3O_4 , CuS e os nanocompósitos, em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 3,0) saturado com O_2 .	80
Figura 38 – Voltamogramas de varrimento linear obtidos a diferentes velocidades de rotação (à esquerda) e gráficos de K-L (à direita) obtidos para (a) S-GF, (b) Fe_3O_4 , (c) CuS, (d) S-GF@ Fe_3O_4 , (e) S-GF@CuS e (f) S-GF@CuS- Fe_3O_4 .	83
Figura 39 – Número de elétrons transferidos por molécula de O_2 em função do potencial aplicado, para (a) S-GF e (b) catalisadores contendo Fe_3O_4 e CuS.	84
Figura 40 – Voltamogramas de varrimento linear obtidos com o RRDE modificado com S-GF, Fe_3O_4 , CuS e os nanocompósitos, em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 3,0) saturado em O_2 ; $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$, $E_{\text{anel}} = 0,8 \text{ V}$, $\omega = 1600 \text{ rpm}$.	85
Figura 41 – (a) $\% \text{H}_2\text{O}_2$ produzida no disco modificado e (b) n em função do potencial aplicado no disco para a série de catalisadores metálicos, em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 3,0) saturado em O_2 ; $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$, $E_{\text{anel}} = 0,8 \text{ V}$, $\omega = 1600 \text{ rpm}$.	85
Figura 42 – Voltamogramas cíclicos do papel de carbono não modificado, obtido em solução de 4-NPh (preparada em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 3) saturada em O_2 .	87

Figura 43 – Cronoamperogramas do papel de carbono não modificado, obtido em solução de 4-NPh (preparada em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$) saturada em O_2 ; $E = -0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$.	87
Figura 44 – Perfis de conversão de 4-NPh relativos ao papel de carbono não modificado.	88
Figura 45 - Perfis de conversão de 4-NPh por eletro-Fenton com (a) GFh e (b) MWCNTh.	89
Figura 46 - Cronoamperogramas do papel de carbono modificado com (a) GFh e (b) MWCNTh em 3 ciclos consecutivos de eletro-Fenton, obtidos em solução de 4-NPh (preparada em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) saturada em O_2 ; $E = -0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$.	90
Figura 47 - Voltamogramas cíclicos do papel de carbono modificado com (a) GFh e (b) MWCNTh antes (à esquerda) e após (à direita) os 3 ciclos de eletro-Fenton; análise realizada em solução de 4-NPh (preparada em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) saturada em O_2 ; $E = -0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$.	90
Figura 48 - Espetros de $^1\text{H NMR}$ relativos à degradação de 4-NPh por eletro-Fenton homogéneo (condição (i)) (a) sem catalisador (elétrodo não modificado) ou catalisado por (b) GFh e (c) MWCNTh.	91
Figura 49 - Perfis de conversão de 4-NPh, por eletro-Fenton, obtidos com o papel de carbono modificado com (a) S-GF e S-GF@CuS- Fe_3O_4 , com Fe^{2+} em solução de 4-NPh, ou (b) S-GF@CuS- Fe_3O_4 , na presença e ausência de Fe^{2+} em solução.	92
Figura 50 - Cronoamperogramas relativos ao processo de eletro-Fenton homogéneo (condição (i)), com o elétrodo modificado com S-GF e S-GF@CuS- Fe_3O_4 , e eletro-Fenton heterogéneo (condição (ii)), com o elétrodo modificado com S-GF@CuS- Fe_3O_4 , obtidos em solução de 4-NPh (preparada em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$) saturada em O_2 ; $E = -0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$.	93
Figura 51 - Voltamogramas cíclicos do elétrodo modificado com S-GF e S-GF@CuS- Fe_3O_4 realizados (a) antes e (b) após o processo de eletro-Fenton homogéneo (condição (i)) e/ou heterogéneo (condição (ii)); análises realizada em solução de 4-NPh (preparada em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$) saturada em O_2 ; $E = -0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$.	94
Figura 52 - Espetros de $^1\text{H NMR}$ dos meios reacionais após a degradação de 4-NPh por eletro-Fenton homogéneo (condição (i)) catalisado por (a) papel de carbono não modificado, (b) S-GF e (c) S-GF@CuS- Fe_3O_4 e (d) após a degradação pelo processo heterogéneo (condição (ii)) com S-GF@CuS- Fe_3O_4 .	95
Figura 53 – Espetros de XPS com deconvolução da região C 1s, relativos a papel de carbono (a) não modificado e modificado com (b) GFh e (c) S-GF, após eletro-Fenton; os espectros experimentais e ajustados foram representados a preto e vermelho, respetivamente.	97
Figura 54 – Espetros de XPS com deconvolução da região O 1s, relativos a papel de carbono (a) não modificado e modificado com (b) GFh, (c) MWCNTh, (d) S-GF e (e) S-GF@CuS- Fe_3O_4 ,	

após eletro-Fenton; os espectros experimentais e ajustados foram representados a preto e vermelho, respetivamente.	98
Figura 55 - Comparação entre as percentagens de conversão normalizadas à massa de catalisador obtidas com MWCNT _h e S-GF.	99
Figura 56 - Comparação do desempenho dos dois processos Fenton; percentagens de conversão relativas à degradação de 4-NPh catalisada por S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄ (foto-Fenton) e MWCNT _h (eletro-Fenton).	100
Figura 57 - Comparação do desempenho dos dois processos Fenton, normalizado à massa de catalisador, aos 180 min de reação; percentagens de conversão relativas à degradação de 4-NPh catalisada por S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄ (foto-Fenton) e MWCNT _h (eletro-Fenton).	101

Lista de abreviaturas

4-NPh – 4-nitrofenol

CV – Voltametria cíclica (*Cyclic Voltammetry*)

FTIR – Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

GF – folhas de grafeno (*Graphene Flakes*)

GFh – folhas de grafeno oxidado com ácido nítrico

GFht – folhas de grafeno oxidado com ácido nítrico, seguido de um tratamento térmico

GFo – folhas de grafeno oxidado com O₂

GO – óxido de grafeno (*Graphene Oxide*)

LSV – Voltametria de varrimento linear (*Linear Sweep Voltammetry*)

MIPA - monoisopropanolamina

MWCNT – nanotubos de carbono multi-camadas (*Multi-Walled Carbon Nanotubes*)

MWCNT_h – nanotubos oxidados com ácido nítrico

MWCNT_{ht} – nanotubos oxidados com ácido nítrico, seguido de um tratamento térmico

MWCNT_o – nanotubos oxidados com O₂

ORR – reação de redução de oxigénio (*Oxygen Reduction Reaction*)

P-XRD – Difração de raios-X de pó (*Powder X-Ray Diffraction*)

RDE – elétrodo de disco rotativo (*Rotating Disk Electrode*)

rGO – óxido de grafeno reduzido (*Reduced Graphene Oxide*)

rpm – rotações por minuto

RRDE – elétrodo de disco-anel rotativo (*Rotating Ring-Disk Electrode*)

S-GF – folhas de grafeno dopado com enxofre

S-GF@CuS – nanocompósito constituído por grafeno dopado com S e nanopartículas de CuS

S-GF@CuS-Fe₃O₄ – nanocompósito constituído por grafeno dopado com S e nanopartículas de CuS e Fe₃O₄

S-GF@Fe₃O₄ – nanocompósito constituído por grafeno dopado com S e nanopartículas de Fe₃O₄

TEM – Microscopia eletrónica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)

TPD – dessorção a temperatura programada (*Temperature Programmed Desorption*)

XPS – Espetroscopia de fotoelétrons de raios X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)

XRD – Difração de raios-X (*X-Ray Diffraction*)

Lista de símbolos

A – área do eletrodo

F – constante de Faraday

n – número de elétrons transferidos por molécula de O_2

v – velocidade de varrimento

λ – comprimento de onda

C – concentração de 4-NPh num instante t da reação

C_0 – concentração de 4-NPh no instante inicial

% At – percentagem atômica superficial

S_{BET} – área superficial específica

Θ - ângulo de difração

d_{XRD} – tamanho médio das partículas determinado por XRD

K – constante de Debye-Scherrer

BE – energia de ligação

% C – percentagem de conversão de 4-NPh

k – constante de velocidade de pseudo-1ª ordem

r^2 – coeficiente de correlação linear

t – tempo

E – potencial

j – densidade de corrente

j_L – densidade de corrente limitada pela difusão

i – intensidade de corrente

D_O – coeficiente de difusão de O_2

ω – velocidade de rotação

i_r – intensidade de corrente no anel

i_d – intensidade de corrente no disco

j_{disco} – densidade de corrente no disco

j_{anel} – densidade de corrente no anel

m - massa

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

1.1. Poluentes orgânicos em águas residuais

Nas últimas décadas, a preocupação com a qualidade da água aumentou globalmente. Foram já detetados vários poluentes orgânicos em águas residuais e naturais, provenientes de atividades agrícolas e industriais (especialmente das indústrias químicas) e da utilização de fármacos ou mesmo produtos de cuidado pessoal [1-3]. A maioria destes poluentes é introduzida no ambiente através dos efluentes das estações de tratamento de águas residuais (ETAR) [1, 4], cujos tratamentos convencionais são insuficientes para degradar ou remover certos poluentes persistentes [5-7]. A acumulação de poluentes em águas conduz a danos significativos nos ecossistemas aquáticos e na saúde humana; muitos dos efeitos a médio/longo prazo são ainda desconhecidos [1, 8].

Atualmente, tintas orgânicas, fármacos e pesticidas encontram-se entre os poluentes persistentes mais problemáticos encontrados em águas [7, 9-11], devido às suas elevadas estabilidades e, de forma geral, resistência à degradação por ação de micro-organismos [3, 7]. Foram já realizados vários estudos relativos à degradação destes poluentes por vários métodos inovadores [12-15]; as tintas, em particular, têm sido vastamente estudadas nos últimos anos [7].

O 4-nitrofenol (4-NPh, Figura 1) é um dos poluentes orgânicos mais comuns em águas residuais provenientes de zonas industriais ou agrícolas [16, 17]. A sua elevada toxicidade, mesmo em concentrações baixas [18], e a sua persistência no ambiente [19] levou à sua classificação como poluente prioritário pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA – *Environmental Protection Agency*) [20]. A persistência do poluente em ambientes aquáticos deve-se sobretudo à sua elevada estabilidade e solubilidade em água [17], bem como à sua resistência aos tratamentos convencionais aplicados nas ETARs [6, 17].

Este composto é extensivamente utilizado em várias indústrias, sendo utilizado na produção de inseticidas, pesticidas, herbicidas, fármacos e explosivos; é ainda usado no tratamento de couro e como indicador ácido-base [6, 16, 20]. Mais ainda, o 4-NPh é um dos produtos da degradação de vários pesticidas organofosforados [19], também presentes em águas residuais [21]. Deste modo, verifica-se uma introdução frequente de 4-NPh no ambiente [20]. A presença deste poluente em águas é ainda mais alarmante quando se tem em consideração os seus efeitos na saúde humana, entre os quais se encontram danos no fígado, rins e sistema nervoso central, irritação da pele e olhos e anemia [17, 22]; o composto é ainda um potencial carcinogénico e mutagénico [20].

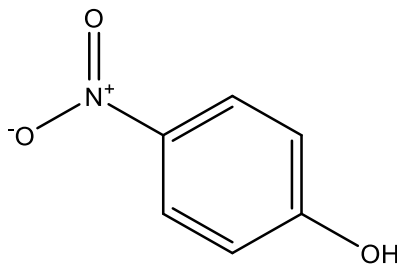


Figura 1 - Estrutura do 4-nitrofenol (4-NPh).

1.2. Processos de remoção/degradação de poluentes orgânicos

Nas últimas décadas têm-se verificado o esforço por parte de diversas áreas científicas para desenvolver processos de remoção e degradação de poluentes orgânicos presentes em águas mais eficazes, economicamente viáveis, compatíveis com o ambiente e de fácil operação; para uma utilização geral, é ainda importante que o processo seja pouco ou mesmo não seletivo aos tipos de compostos a degradar.

Os processos desenvolvidos podem ser classificados em físico-químicos, químicos (entre os quais se encontram os métodos eletroquímicos) e biológicos. Os métodos físico-químico mais comuns englobam a adsorção, normalmente efetuada com carvão ativado ou outros materiais de carbono, coagulação e nanofiltração [7]. Embora estes processos sejam relativamente populares e eficientes a remover vários compostos de águas [3, 23, 24], os poluentes são apenas transferidos para outra fase, tornando-se necessário regenerar os adsorventes e tratar os resíduos sólidos [7, 25]. Os pós-tratamentos devem ser realizados regularmente, o que se traduz num aumento do custo destes métodos.

Os métodos biológicos baseiam-se na biodegradação dos poluentes por ação de microrganismos ou enzimas e apresentam vantagens como compatibilidade ambiental e simplicidade. Contudo, vários poluentes persistentes são resistentes à biodegradação [7].

Entre os métodos químicos encontram-se a ozonação e os processos de oxidação avançados (AOPs); processos eletroquímicos como a oxidação eletroquímica/anódica englobam-se também neste grupo. A ozonação baseia-se na oxidação dos poluentes em moléculas mais simples por reação com ozono, uma espécie oxidante forte, e radicais reativos formados pela decomposição de O_3 em água a pH elevado [26, 27]; esta técnica é por vezes utilizada nas ETARs [28, 29], apesar de requerer equipamento especializado e apresentar custos de operação elevados (produção de ozono requer um elevado custo energético) [30]. No entanto, o principal problema deste método passa pela mineralização incompleta de vários contaminantes [31], gerando metabolitos que podem ser mais tóxicos do que o poluente original.

Os AOPs caracterizam-se pela formação de radicais hidroxilo, $\cdot OH$, extremamente

reativos e com elevado poder de oxidação (superior ao de H_2O_2 e O_3) [2]. Estes radicais não são seletivos e são capazes de oxidar extensamente a vasta maioria dos contaminantes orgânicos [2, 32, 33]. A mineralização completa é o cenário ideal, convertendo os poluentes a CO_2 , H_2O e, caso estejam presentes heteroátomos, ácidos inorgânicos; mineralizações completas ou praticamente completas são frequentemente obtidas com AOPs [34, 35], pelo que estes processos são considerados extremamente promissores na degradação de poluentes persistentes.

Os AOPs podem ser classificados de acordo com a forma como os radicais hidroxilo são formados em processos químicos, eletroquímicos, fotoquímicos ou sonoquímicos [31]. Entre os AOPs mais comuns encontram-se a fotocatalise, os processos *Fenton*, a oxidação catalítica por via húmida (CWAO – *catalytic wet air oxidation*), a sonólise, a irradiação de raios- γ e a oxidação anódica [31].

As degradações fotocatalíticas são ativadas por fotões com energia igual ou superior ao hiato energético do catalisador (semicondutor) utilizado. A adsorção dos fotões leva à separação de carga, com um eletrão a ser promovido para a banda de condução, formando uma lacuna na banda de valência [25]. As lacunas podem oxidar diretamente o poluente ou produzir radicais hidroxilo [25, 31]; os eletrões promovidos podem também formar radicais $\cdot\text{OH}$ ao reduzir oxigénio dissolvido no meio [31], favorecendo a degradação. O principal problema desta técnica é a ocorrência de recombinação de carga, que inibe o processo fotocatalítico [31]. Ainda assim, vários grupos reportam a degradação de 4-NPh por fotocatalise, usando catalisadores como TiO_2 [36], Ag/ZnO [37] e ZnO dopado com lantanídeos [38], obtendo resultados promissores (conversão completa ao fim de 5 e 3 h e degradação de 83% após 195 min, respetivamente). Os sistemas $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e O_3/UV têm também atraído atenção, tendo sido aplicados com sucesso à degradação de tintas, pesticidas e solventes [39-41].

Na oxidação catalítica por via húmida o poluente é oxidado por oxigénio e radicais hidroxilo formados pela reação de O_2 com o catalisador [42]. Embora alguns dos resultados obtidos com esta técnica sejam promissores [42, 43], o processo ocorre a temperaturas e pressões na ordem dos 80-180 °C e 1-5 MPa [42], respetivamente, o que limita a sua aplicação industrial.

A sonólise caracteriza-se pela decomposição da água em átomos de hidrogénio ($\text{H}\cdot$) e radicais hidroxilo devido às elevadas temperaturas e pressões provocadas pelos ultrassons [44]. Tanto os radicais $\cdot\text{OH}$ como $\text{H}\cdot$ atacam o poluente, degradando.

A irradiação de raios- γ baseia-se na produção de radicais hidroxilo, átomos de hidrogénio ($\text{H}\cdot$) e eletrões hidratados a partir da radiólise da água, que atuam em conjunto na oxidação dos poluentes [31, 45].

A oxidação anódica é um dos processos eletroquímicos mais simples e populares [46].

Esta técnica consiste na transferência (direta ou mediada por espécies eletroativas) de elétrons do poluente para o ânodo. A aplicação de correntes elevadas leva à formação de radicais hidroxilo adsorvidos na camada oxidada do ânodo, através da oxidação eletroquímica da água [46, 47]. As degradações obtidas variam muito de acordo com o material do ânodo [47, 48], mas, de forma geral, a oxidação anódica permite degradações praticamente completas ou mesmo a mineralização dos poluentes [16]; atualmente, os melhores resultados são verificados com ânodos de diamante dopado com boro [48]. Contudo, os ânodos mais comuns, como os ânodos de Pt e grafite, são pouco eficientes na degradação de poluentes [48], o que aumenta o custo energético do processo e dificulta a sua aplicação industrial. Canizares *et al.* reportaram a degradação completa de 4-NPh por oxidação anódica usando um ânodo de diamante dopado com boro [16].

Os processos *Fenton* são considerados um dos métodos de oxidação avançada mais promissores [2, 49, 50], atraindo a atração da comunidade científica nas últimas duas décadas; estes processos serão tratados em detalhe na subsecção seguinte.

1.3. Processos *Fenton*

O processo *Fenton* foi observado pela primeira vez em 1894 por Henry Fenton, ao degradar ácido tartárico com H_2O_2 na presença de sais de ferro [51]. Na década de 90, começou-se a testar este processo em escala laboratorial [52]. No entanto, nas últimas duas décadas verificou-se um aumento exponencial do número de publicações relativas à aplicação de *Fenton* na degradação de poluentes em águas (Figura 2).

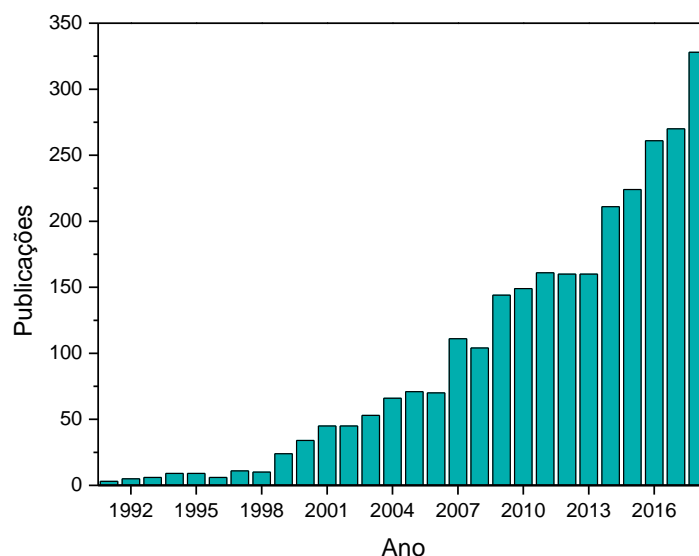
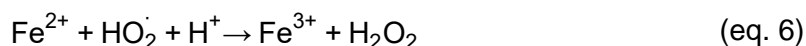
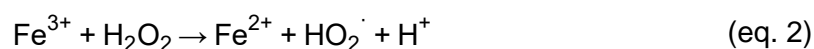


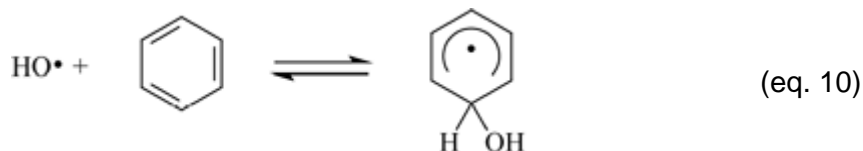
Figura 2 - Evolução do número de publicações relativas a degradação de poluentes em água por processos de Fenton. Dados obtidos no Scopus (2019) usando as palavras-chave “Fenton”, “water” e “degradation”.

Os processos *Fenton* baseiam-se na formação de radicais reativos, entre os quais se

destaca $\cdot\text{OH}$, pela decomposição de H_2O_2 catalisada tipicamente por Fe^{2+} (eq. 1). Neste processo, Fe^{2+} é transformado em Fe^{3+} , que reage com o peróxido para formar outros radicais, regenerando o catalisador (eq. 2) [13]. O processo completo é complexo, com várias reações competitivas (em parte provocadas pela não seletividade e elevada reatividade dos radicais hidroxilo) [49]. Barb *et al.* sugeriram o mecanismo representado pelas eq. 1-7 para o processo *Fenton* convencional, em meio ácido e na ausência de substratos orgânicos [52-54]; de acordo com este mecanismo, para além dos radicais hidroxilo, forma-se também $\text{HO}_2\cdot$, que contribui na oxidação dos poluentes orgânicos [52]. A decomposição de H_2O_2 em O_2 e H_2O (eq. 8) ocorre ao longo do processo [52], reduzindo a produção de radicais.



Na presença de um poluente orgânico (R-H), os radicais reagem com o composto, removendo um átomo de hidrogénio de ligações C-H, N-H ou O-H e formando um radical $\text{R}\cdot$ (eq. 9), ou atuando ao nível dos anéis aromáticos (eq. 10) ou ligações C=C (eq. 11) [52]. Os intermediários orgânicos formados, por sua vez, continuam a reagir com os radicais até à mineralização completa [49, 52]. Embora, em teoria, o Fe^{2+} seja regenerado no processo, algum do ferro em solução é perdido pela precipitação de Fe^{3+} em oxihidróxidos de ferro, que não são facilmente dissolvidos, para além de ser menos ativos como reagentes de *Fenton* [52]. A formação destas espécies é mais extensa a pH superior a 3, limitando a operação a valores de pH na gama de 2,8-3,0 [33, 52].



O elevado interesse gerado ultimamente por este AOP deve-se não só ao sucesso na degradação de vários poluentes persistentes [33], mas também à facilidade de operação. As condições de pressão e temperatura suaves, próximas das condições ambiente, e a utilização de reagentes seguros, baratos e amigos do ambiente (o ferro encontra-se vastamente disponível na crosta terrestre e H_2O_2 transforma-se em H_2O e O_2 no ambiente) [2, 52] são

também mais valias. Deve-se ainda notar que esta técnica requer apenas uma pequena quantidade de sal de Fe^{2+} , dado que, a valores de pH ideais (ligeiramente inferiores a 3), a maioria do reagente é regenerada [2].

De momento, a aplicação industrial dos processos *Fenton* encontra-se limitada pela formação dos oxihidróxidos de ferro insolúveis [2, 49], que geram despesas adicionais pela remoção de Fe^{2+} do meio reacional, tornando-se necessária uma adição constante deste reagente, e pelo processo extra de separação do precipitado do meio. A substituição de sais de Fe^{2+} por catalisadores heterogêneos de ferro reduz a formação destes precipitados [2] e possibilita a utilização de pH menos ácidos ou mesmo neutros [49], reduzindo o custo associado à acidificação do meio reacional; para além disso, torna a recolha do catalisador do meio reacional mais fácil. No entanto, o processo *Fenton* heterogêneo apresenta, de forma geral, degradações mais lentas que o processo homogêneo [2, 55]: a utilização de sais solúveis remove a limitação do transporte de massa entre reagentes, o que se traduz num aumento da eficiência do processo [49, 55].

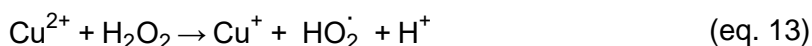
O custo do H_2O_2 representa também um ponto negativo da técnica [2, 55]. Embora alguns autores indiquem que a quantidade estequiométrica de H_2O_2 é a dose ideal [2], a utilização de uma quantidade acima da estequiométrica é aconselhada para evitar uma mineralização incompleta, com a possibilidade de se formar produtos da degradação mais tóxicos do que o poluente original [31]. Contudo, a utilização excessiva deste reagente não só aumenta exponencialmente o custo do processo como também reduz a eficácia da degradação, devido à sua captação de radicais hidroxilo (eq. 3) [49]. Assim, a concentração deste reagente deve ser cuidadosamente otimizada para permitir a aplicação prática desta técnica.

1.3.1. Processos do tipo *Fenton* (*Fenton-like*)

A decomposição de H_2O_2 pode também ser catalisada por outros metais de transição, num processo semelhante ao anterior e denominado *Fenton-like* [49, 56-58]; reações iniciadas por Fe^{3+} (em oposição a Fe^{2+}) são frequentemente englobadas neste grupo [52]. Deve ser selecionado um metal cujos vários estados de oxidação sejam estáveis numa larga gama de pH, com o objetivo de evitar a formação de precipitados durante o processo [49]. Desta forma, a degradação dos poluentes pode ser realizada a pH menos ácido ou mesmo neutro e reduz-se a perda de catalisador [49].

Cu^+ e Cu^{2+} apresentam reatividades para a degradação de H_2O_2 semelhantes às de Fe^{2+} e Fe^{3+} , respetivamente [49]. Assim, o mecanismo do processo do tipo *Fenton* com Cu^+ (eq 12-14) é análogo ao apresentado anteriormente para *Fenton* convencional [56]. Contudo, dado que em meios ácidos ou neutros não se verifica a formação de precipitados nos processos com Cu^+ ou Cu^{2+} , a degradação pode ocorrer numa gama mais alargada de pH

[49, 56, 59]. Por outro lado, Cu^+ é facilmente oxidado a Cu^{2+} , na presença de O_2 , em meios ácidos ou neutros, reduzindo a quantidade de Cu^+ que pode reagir com H_2O_2 [49]. Nichela *et al.* compararam a degradação de nitrobenzeno por processos do tipo *Fenton* catalisados por Fe^{3+} e Cu^{2+} , concluindo que a maior redução do teor de carbono orgânico (TOC) ocorre na presença de Cu^{2+} , embora a degradação exija condições de operação mais extremas [56].



1.3.2. *Fenton* modificado

O processo *Fenton* tem sido modificado nos últimos anos, com o objetivo de melhorar o seu desempenho na degradação de poluentes em águas. As modificações mais comuns englobam o foto-*Fenton*, eletro-*Fenton*, sono-*Fenton* e as diversas combinações destes três métodos [49]. Em foto-*Fenton*, o meio reacional é irradiado por uma luz UV ou solar, promovendo a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e a produção de radicais hidroxilo [49, 60]. Por outro lado, em eletro-*Fenton*, H_2O_2 é produzido *in situ* através da redução eletroquímica de O_2 , eliminando a necessidade de armazenar e transportar este reagente e reduzindo, em simultâneo, o custo do processo; nesta técnica, a regeneração de Fe^{2+} é também promovida [31, 49]. No processo de sono-*Fenton*, a degradação é assistida por ultrassons capazes de produzir radicais hidroxilo adicionais e outras espécies reativas (O^\cdot , H^\cdot , HO_2^\cdot) através da dissociação das moléculas de água e oxigénio (eq. 15-18); contudo, parte dos radicais HO^\cdot e HO_2^\cdot sofrem recombinação (eq. 19 e 20), diminuindo a eficiência do processo [61-63].



Tal como é possível observar na Figura 3, o processo *Fenton* mais aplicado na degradação de poluentes em águas foi o *Fenton* convencional, perfazendo mais de 50% dos estudos. Dentro dos processos modificados, destacaram-se o foto-*Fenton* e o eletro-*Fenton*; sono-*Fenton* foi relativamente pouco estudado nas últimas duas décadas. Desta forma, as próximas sub-seções serão direcionadas a foto- e eletro-*Fenton*.

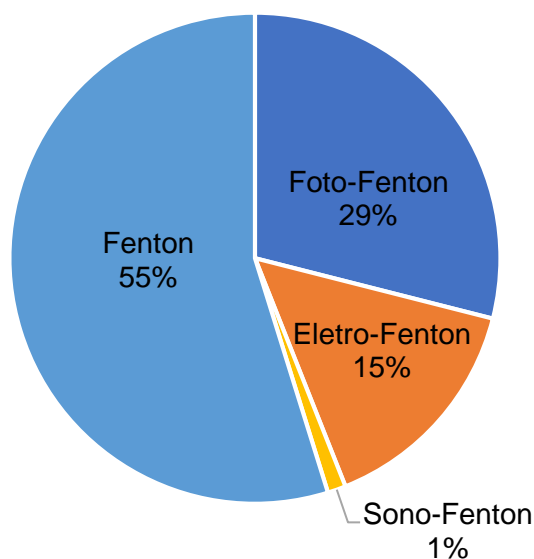
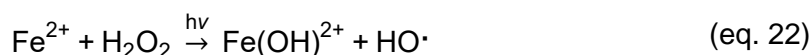


Figura 3 - Frequência relativa de publicações sobre a aplicação dos principais processos *Fenton* à degradação de poluentes em águas. Dados obtidos pelo Scopus (setembro de 2019), considerando as publicações a partir de 2000, através da pesquisa do nome do processo, “water” e “degradation”; a frequência de *Fenton* foi determinada pela subtração dos valores de foto-, eletro- e sono-*Fenton* ao valor obtido na pesquisa por “Fenton”, “water” e “degradation”.

1.3.4. Foto-*Fenton*

A fotólise de H_2O_2 (eq. 21) e a fotoredução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (eq. 22 e 23) geram radicais hidroxilo [55, 60], sendo, portanto, extremamente importantes em foto-*Fenton*. Devido à produção de uma maior quantidade de radicais hidroxilo, em relação ao *Fenton* convencional, esta técnica exhibe maior eficiência e as degradações dos poluentes são geralmente mais rápidas [31, 55].



Vários poluentes orgânicos foram degradados por esta técnica, utilizando sais de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [64-66]. Contudo, os problemas associados ao processo *Fenton* homogêneo, como formação de oxihidróxidos de ferro insolúveis e a necessidade de acidificar o meio até pH ~3, são também observados em foto-*Fenton* homogêneo, limitando a sua aplicação industrial [67]. Desta forma, inúmeros estudos focam-se na utilização de catalisadores heterogêneos contendo espécies ativas de ferro [10, 68-72]; alguns catalisadores sólidos constituídos por outros metais ativos para *Fenton* (como cobre e cobalto) foram também aplicados em foto-*Fenton* [57, 73-75].

Em foto-*Fenton* heterogêneo, a escolha de um catalisador apropriado é fundamental para melhorar o desempenho do sistema, aproximando-o dos resultados mais favoráveis do

processo homogêneo [76]. Nos últimos anos, óxidos e sulfuretos metálicos semicondutores têm atraído a atenção da comunidade científica pelas suas propriedades fotocatalíticas [5, 14, 67]; os pares elétrons/lacunas (e^-/h^+), produzidos pela adsorção de radiação de energia igual ou superior à do hiato energético dos semicondutores, são capazes de oxidar e reduzir compostos orgânicos, promovendo a degradação dos poluentes [60, 76].

A magnetite (Fe_3O_4), um semicondutor de hiato energético estreito [77], destaca-se como fotocatalisador em reações de foto-*Fenton*, devido à sua atividade intrínseca do tipo peroxidase, elevada estabilidade, boas propriedades magnéticas, biocompatibilidade e baixo custo [78, 79]. As propriedades magnéticas da magnetite permitem uma separação fácil, barata e rápida do catalisador do meio reacional por aplicação de um campo magnético [2].

Fe_3O_4 adota uma estrutura cúbica de espinela invertida (Figura 4 (a)), com os iões Fe^{2+} a ocupar locais octaédricos e os catiões Fe^{3+} distribuídos igualmente pelos locais octaédricos e tetraédricos [80]. A presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos locais octaédricos permite a oxidação/redução reversível dos iões sem modificação a estrutura e uma deslocação rápida de elétrons entre as duas espécies, contribuindo para a elevada atividade catalítica da magnetite [2, 77, 81]. Ao contrário dos locais anteriores, os locais tetraédricos praticamente não estão expostos à superfície (Figura 4 (b)), pelo que a sua contribuição na atividade do material é pouco significativa [82].

As nanopartículas de Fe_3O_4 , em particular, têm-se destacado como catalisadores de foto-*Fenton*; a redução do tamanho das partículas à nanoescala e conseqüente aumento da área superficial e reatividade conduz geralmente a melhores atividades catalíticas [83, 84]. O método de síntese (co-precipitação, hidrotermal, solvotermal, entre outros), os precursores de ferro e as condições da síntese (nomeadamente, pH e temperatura) utilizadas influenciam o tamanho e morfologia das nanopartículas [2]. Dado que há uma forte dependência entre a atividade catalítica e o tamanho e morfologia das nanopartículas [2], estes parâmetros devem ser cuidadosamente otimizados.

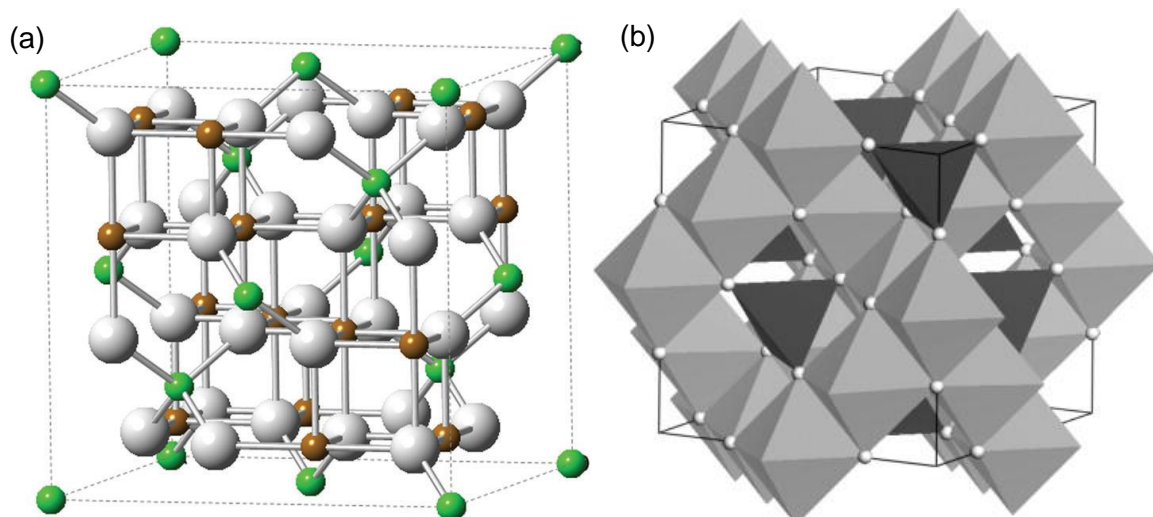


Figura 4 – Estrutura cristalina de Fe_3O_4 : em (a) os catiões Fe^{2+} e Fe^{3+} foram representados a verde e castanho,

respetivamente, e os átomos de oxigênio a cinzento (Figura reproduzida da ref. [80]), enquanto em (b) os locais tetraédricos encontra-se destacados dos locais octaédricos (Figura reproduzida da ref. [82]).

No entanto, as nanopartículas de Fe_3O_4 têm tendência a aglomerar durante a reação, o que reduz drasticamente a sua área superficial e pode levar à perda de dispersibilidade em meios aquosos [50, 78, 85]. Vários grupos reportaram ainda a perda de atividade catalítica durante os processos *Fenton* por lixiviação das nanopartículas, verificando-se alguma perda de ferro, e/ou envenenamento dos sítios ativos provocado pela adsorção de compostos orgânicos na superfície do catalisador ou pela complexação de ferro com ácidos orgânicos [2, 81, 84]. A baixa condutividade elétrica da magnetite é também problemática [33]. A imobilização das nanopartículas num suporte apropriado pode resolver estas limitações, sem alterar as propriedades promissoras da magnetite [85]. Entre os suportes mais populares encontra-se o grafeno [78], caracterizado pela sua estrutura 2D, elevada área superficial específica e excelente condutividade elétrica [86, 87].

A imobilização de Fe_3O_4 em grafeno não só previne a aglomeração das nanopartículas [78, 85], como também promove a produção de pares eletrões/lacunas e reduz a recombinação de carga [78, 88], melhorando a atividade fotocatalítica. Zubir *et al.* reportaram que a interação forte entre os dois componentes, através de ligações Fe-O-C, resulta no aumento da condutividade elétrica do compósito [85]. Por outro lado, a elevada área superficial do grafeno permite a dispersão das nanopartículas e facilita a deslocação dos reagentes para os sítios ativos ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) [2, 85], reduzindo a limitação do transporte de massa característica dos processos heterogêneos, enquanto a sua estrutura porosa e as fortes interações π - π entre as folhas de grafeno e compostos aromáticos favorece a adsorção dos poluentes [89, 90]. O efeito sinérgico entre grafeno e nanopartículas de Fe_3O_4 na degradação de poluentes foi já reportado em detalhe em vários estudos [78, 85].

Zubir *et al.* reportaram um excelente aumento da degradação de Laranja Ácido 7, na ordem dos 20%, obtido com o nanocompósito GO- Fe_3O_4 , em relação aos resultados obtidos com as nanopartículas de Fe_3O_4 [85]. Wang *et al.* degradaram eficazmente 88% de alaranjado de metilo, recorrendo a compósitos grafeno hidrofílico@ Fe_3O_4 , em apenas 30 min [78], enquanto Jiang *et al.* converteram 96% de azul de metileno, a pH neutro, com o compósito rGO@ Fe_3O_4 [91].

As propriedades eletrónicas do grafeno podem ser melhoradas através da dopagem com heteroátomos (N, S, F, B ou P) [92]. Certos métodos de dopagem, como o *ball milling*, introduzem uma quantidade de defeitos consideráveis na estrutura do grafeno, que podem atuar como sítios ativos para a adsorção de poluentes [93]. Desta forma, a incorporação de nanopartículas em grafenos dopados deve melhorar o desempenho fotocatalítico do sistema, em relação a grafenos não dopados.

CuS (Figura 5) é um dos calcogenetos metálicos mais promissores, exibindo

propriedades elétricas e óticas únicas, compatibilidade ambiental e baixa toxicidade [14, 94, 95]. Tal como se verifica em Fe_3O_4 , as propriedades de CuS dependem do tamanho e morfologia das partículas, pelo que podem ser ajustadas durante a síntese [94, 96]. Combinando estas características com o seu carácter semiconductor [97], CuS afirma-se como um bom fotocatalisador [97-99]. Em 2012, He *et al.* reportou a atividade intrínseca do tipo peroxidase deste material [96], confirmando o seu potencial para catalisar a decomposição de H_2O_2 em processos do tipo *Fenton* [100, 101]. Recentemente, nanopartículas de CuS foram aplicadas com sucesso na degradação fotocatalítica de tintas orgânicas [102], nitrobenzeno e 4-NPh [14]. Contudo, as nanopartículas tendem a aglomerar [94, 97]. Mais uma vez, a imobilização das nanopartículas em grafeno previne este problema [97]. Ao mesmo tempo, os nanocompósitos grafeno@CuS apresentam maior condutividade elétrica, elevada capacidade de adsorção, menor recombinação de cargas e atividade fotocatalítica melhorada [97, 98]. Qian *et al.* recorreram a um compósito nanocristais de CuS/ óxido de grafeno reduzido (rGO) para degradar azul de metileno, na ausência de radiação, através de um processo do tipo *Fenton* [103], enquanto Shi *et al.* utilizaram um nanocompósito semelhante na degradação fotocatalítica assistida por H_2O_2 do corante [104]. Os nanocompósitos CuS/grafeno desenvolvidos por Wang *et al.* foram também capazes de degradar azul de metileno por foto-*Fenton* assistido por luz solar, obtendo uma conversão praticamente completa ao final de apenas 80 min [98]. Borthakur *et al.* aplicaram com sucesso um nanocompósito CuS/rGO na degradação do corante vermelho do Congo, sob irradiação de luz solar [97].

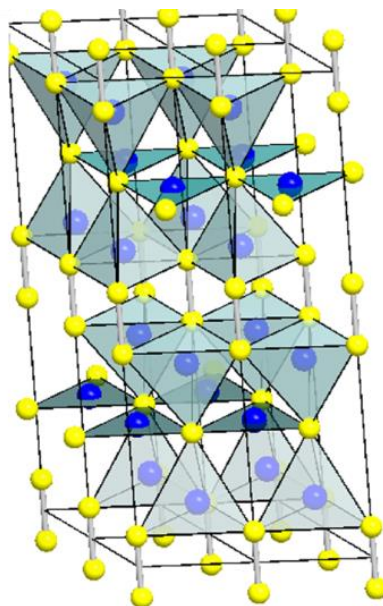


Figura 5 - Estrutura de CuS. Figura reproduzida da ref. [105].

A presença de cobre e ferro no mesmo catalisador conduz geralmente a um aumento da atividade catalítica [106-108]. Wang *et al.* prepararam uma ferrite de cobre mesoporosa (CuFe_3O_4) e testaram-na como catalisador heterogéneo de *Fenton* na degradação do

inseticida imidaclopride; os autores atribuíram os resultados promissores obtidos aos ciclos de redução/oxidação de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, sugerindo que Cu^+ pode favorecer a redução de Fe^{3+} e, portanto, a regeneração de Fe^{2+} [108]. Xu *et al.* imobilizou nanopartículas de Cu e Fe_3O_4 em grafeno e aplicou-as na conversão de 4-NPh a 4-aminofenol, reportando efeitos sinérgicos entre o cobre e a magnetite [107]. A degradação do antibiótico oxitetraciclina foi catalisada por nanopartículas *core-shell* de $\text{Cu}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ por Pham *et al.*, verificando-se também efeitos sinérgicos entre os componentes [106].

1.3.5. Eletro-Fenton

H_2O_2 é industrialmente produzido através da oxidação/redução da antroquinona [109, 110], num processo que gera uma quantidade elevada de resíduos químicos e de elevado consumo energético [111]. A produção eletroquímica deste reagente pela reação de redução de oxigénio (ORR) é uma alternativa atrativa ao processo convencional para a aplicação *in situ* e em pequena escala, reduzindo o consumo energético e eliminando a formação de resíduos [109]. A produção *in situ* elimina também o custo do transporte do reagente, bem como os perigos associados ao armazenamento e manuseamento de H_2O_2 concentrado [110]. Assim, este método de síntese alternativo é particularmente atrativo para os processos *Fenton*, onde o consumo do H_2O_2 constitui a maior despesa [2].

A redução de oxigénio, em meio aquoso, engloba a transferência de 4 eletrões [112]. Contudo, a redução pode dar-se através de um mecanismo direto de 4 eletrões, produzindo iões OH^- ou H_2O (em eletrólito alcalino e ácido, respetivamente), sem a formação de intermediários, ou através de um mecanismo indireto de 2 eletrões, onde o oxigénio é reduzido a H_2O_2 (em meio ácido) ou HO_2^- (em meio alcalino); estas espécies intermediárias, por sua vez, podem ser reduzidas a H_2O e OH^- , respetivamente, ou podem ser desorvidos do eletrocatalisador [112, 113]. As reações envolvidas na redução de oxigénio podem ser consultadas na Tabela 1. Enquanto o mecanismo direto tem aplicação no campo das células de combustível e baterias metal-ar [114], a redução de 2 eletrões é o processo desejável na produção de H_2O_2 .

Na produção de H_2O_2 por ORR, é fundamental optar por um eletrocatalisador com elevada atividade catalítica e seletividade para o processo desejado [109]; um bom catalisador inicia a reação a potenciais menos negativos, apresenta elevadas densidades de corrente limitadas pela difusão e um número de eletrões transferidos por molécula de O_2 próximo de 2 [113]. Os catalisadores mais comuns englobam óxidos de metais de transição [115, 116], materiais de carbono [117-119] e compósitos constituídos por metais de transição e materiais de carbono [120-122].

De momento, os materiais de carbono isentos de metais (*metal free*) são considerados os eletrocatalisadores mais promissores, devidos às suas excelentes estabilidades químicas,

elevada condutividade elétrica e baixo custo [109, 112, 118]. A dopagem com heteroátomos permite ajustar as propriedades eletroquímicas dos materiais de carbono e criar novos sítios ativos [93, 123], melhorando as suas atividades electrocatalíticas para ORR [112, 118]. A oxidação de catalisadores de carbono tem também um efeito intenso na atividade catalítica e seletividade para ORR [111, 112]. A metodologia de oxidação aplicada é muito importante, uma vez que influencia fortemente os grupos funcionais introduzidos na superfície do catalisador. Por exemplo, tratamentos com ácido nítrico leva à introdução de ácidos carboxílicos, enquanto a oxidação em fase gasosa com O_3 forma predominantemente quinonas e epóxidos e a introdução de grupos hidroxilo é favorecida em tratamentos com $KMnO_4$ [124, 125].

Recentemente, o interesse pela aplicação de óxidos de metais de transição em ORR aumentou. Embora as baixas condutividades elétricas destes materiais limitem os seus desempenhos catalíticos [33, 124, 125], a incorporação dos óxidos em suportes de carbono altamente condutivos reduz o problema. Óxidos como Fe_3O_4 , Co_3O_4 e Mn_3O_4 imobilizados em suportes de grafeno revelaram algum potencial para a redução de O_2 [116, 124-126].

Tabela 1 - Reações envolvidas no processo de redução de oxigénio (ORR), em meio aquoso. Tabela adaptada da ref. [113].

	<i>Mecanismo de $4e^-$</i>
	$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$
Eletrólito alcalino	<i>Mecanismo de $2e^-$</i>
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$
	<i>Mecanismo de $4e^-$</i>
	$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$
Eletrólito ácido	<i>Mecanismo de $2e^-$</i>
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$

O processo de eletro-Fenton é frequentemente considerado um dos AOPs mais promissores e ecológicos [31, 127]. Embora a produção *in situ* de H_2O_2 no cátodo e a redução do custo de operação a isso associada sejam as principais vantagens desta técnica, há ainda a considerar outros fatores, como a regeneração contínua dos iões Fe^{2+} , através da redução de Fe^{3+} (eq. 24) no cátodo, que minimiza a quantidade de Fe^{2+} ou Fe^{3+} necessária e reduz a formação de oxihidróxidos de ferro insolúveis [31, 60]. Contudo, este método necessita de um meio reacional de elevada condutividade, pelo que a adição de sais (como Na_2SO_4) nas águas contaminadas é fundamental; os sais utilizados aumentam o custo do processo e podem ter

efeitos nefastos nos ecossistemas aquáticos e, como tal, devem ser usados em baixas concentrações [60, 110]. O consumo energético da técnica é também problemático, sendo superior ao consumo dos processos de *Fenton* e foto-*Fenton* [31, 60].



Vários materiais baseados em carbono foram testados como cátodos em eletro-*Fenton*, incluindo grafite tridimensional [128], feltro de carbono [129], tecido de grafite [130], grafite-PTFE (politetrafluoretileno) [131], carbono-PTFE [132], fibra de carvão ativado (ACF) [133], esponja de carbono [134] e papel de carbono [135]. Estes elétrodos são seletivos para a redução de O₂ de 2 elétrões e apresentam baixa atividade na decomposição de H₂O₂; a porosidade dos materiais facilita a adsorção de O₂ na superfície do elétrodo, favorecendo a produção de H₂O₂ [136]. A modificação da superfície destes elétrodos com eletrocatalisadores apropriados é uma boa estratégia para melhorar o desempenho catalítico do sistema [130, 137]. Nanomateriais de carbono altamente seletivos para o processo desejado, com elevada condutividade elétrica e área superficial, como o grafeno e nanotubos de carbono, são excelentes opções para a modificação [130, 137-140]. Por exemplo, Mousset *et al.* indicaram a incorporação de grafeno num cátodo de tecido de carbono levou a um aumento da atividade eletrocatalítica, atribuindo este efeito ao aumento da área superficial e da condutividade do elétrodo [130]. Le *et al.* depositaram rGO na superfície de feltro de carbono, obtendo a mineralização praticamente completa do corante Laranja Ácido 7 [137]. De forma semelhante, Pajootan *et al.* incorporaram MWCNT em elétrodos de grafite e aplicaram o cátodo modificado na degradação de corantes, obtendo uma degradação consideravelmente mais extensa do que a verificada no cátodo não modificado [140].

Por outro lado, a imobilização de metais ativos para *Fenton* no cátodo permite alargar a gama de pH de operação do sistema, diminuir a perda do catalisador de *Fenton* e a formação de precipitados insolúveis [33, 127]. Os catalisadores heterogêneos de eletro-*Fenton* devem ter elevada atividade catalítica para ORR e seletividade para a produção de H₂O₂, boa estabilidade química, elevada área superficial e baixo custo de preparação [127, 141]. Nidheesh *et al.* sugerem que, em eletro-*Fenton* heterogêneo, as espécies ativas são dissolvidas no meio reacional, onde catalisam a decomposição de H₂O₂ em radicais reativos, embora por vezes o processo *Fenton* ocorra na superfície do cátodo, desde que se aplique uma agitação vigorosa do meio [136].

A magnetite foi testada como catalisador heterogêneo na degradação por eletro-*Fenton* de (1) anilina, demonstrando uma mineralização de 78% [142] e (2) rodamina B, obtendo uma remoção de 97% [143]. Dado que a atividade catalítica e a seletividade do catalisador são dependentes do seu tamanho, tem-se verificado um interesse crescente na aplicação de nanopartículas de Fe₃O₄ em eletro-*Fenton* [127]. Por exemplo, Es'haghzade *et al.* obtiveram degradações de dois corantes acídicos (vermelho ácido 14 e azul ácido 92)

superiores a 90% recorrendo a nanopartículas de Fe_3O_4 imobilizadas num elétrodo de grafite modificado com nanotubos de carbono [144]. Divyapriya *et al.* degradaram completamente bisfenol A, em meio ácido, utilizando como elétrodo um compósito de grafeno funcionalizado com quinonas e nanopartículas de Fe_3O_4 , e conseguiram uma degradação de 98% a pH neutro [33]. O compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{aerogel}$ de carvão ativado demonstrou capacidade para remover 90% de imidacloprida, tanto em meio ácido como em meio alcalino [145].

Tal como em foto-*Fenton*, a presença simultânea de espécies de ferro e cobre é benéfica neste processo: Balci *et al.* reportaram um efeito sinérgico entre Fe^{3+} e Cu^{2+} na degradação de atrazina por eletro-*Fenton*, obtendo uma mineralização elevada de 82% [146]; um efeito semelhante foi observado por Garrido-Ramírez *et al.* na degradação de fenol com nanoargilas bimetálicas (Fe-Cu) [147]. Estes estudos indicam o potencial do desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para eletro-*Fenton* contendo ferro e cobre.

4-NPh foi totalmente degradado por eletro-*Fenton*, usando um cátodo de feltro de carbono, a pH 2, por Oturan *et al.* [148], enquanto Zhou *et al.* recorreram a um feltro de grafite anodizado, conseguindo degradar cerca de 78% do poluente, a pH 3 [149]. Meijide *et al.* optaram também por utilizar um cátodo de feltro de carbono, tendo obtido uma degradação de 95 %, a pH próximo de 3 [150].

1.4. Objetivos do projeto

Com esta dissertação pretendeu-se (1) desenvolver e caracterizar foto/eletrocatalisadores inovadores, incluindo nanocompósitos de grafeno dopado, óxidos e/ou sulfuretos de metais de transição; (2) testar a atividade fotocatalítica e eletrocatalítica dos materiais preparados; (3) testar a atividade eletrocatalítica de um grupo de catalisadores isentos de metais (*metal free*), constituído por grafenos e MWCNTs seletivamente oxidados por 3 metodologias diferentes, gentilmente cedidos para a realização desta dissertação; (4) relacionar, sempre que possível, a estrutura dos catalisadores com os seus desempenhos catalíticos; (5) avaliar os desempenhos dos fotocatalisadores e eletrocatalisadores mais promissores na degradação de 4-NPh por processos de foto- e eletro-*Fenton*, respetivamente; (6) comparar a eficácia dos processos de *Fenton* testados na degradação de 4-NPh.

1.5. Estrutura da dissertação

Para simplificar a compreensão desta dissertação, os catalisadores testados foram separados em dois grupos: (1) catalisadores isentos de metais, com os nanomateriais de carbono oxidados seletivamente, e (2) catalisadores metálicos, onde foram incluídos os nanocompósitos preparados, bem como os seus componentes individuais (nanopartículas de CuS, Fe_3O_4 e grafeno dopado com enxofre). É importante referir que os catalisadores isentos

de metais não foram testados em foto-*Fenton*, devido à fraca atividade fotocatalítica dos grafenos e nanotubos de carbono: diversos ensaios de controlo com nanomateriais de carbono (GF, rGO, GO, etc) comprovam a ineficácia destes materiais como fotocatalisadores [85, 151, 152]; o mesmo foi verificado neste trabalho para grafeno dopado com S.

A dissertação foi dividida em 6 capítulos: 1. introdução, 2. parte experimental, 3. caracterização, 4. processos catalíticos Fenton, 5. Conclusão e 6. Bibliografia. As preparações dos catalisadores testados, condições experimentais empregues nos testes catalíticos realizados e equipamento/reagentes utilizados na realização deste projeto encontram-se descritos no Capítulo 2. No terceiro capítulo, é apresentada a caracterização detalhada dos materiais preparados, por técnicas como FTIR, XPS, XRD, espectroscopia de Raman e TEM. Os resultados obtidos nos testes de foto-*Fenton* e eletro-*Fenton*, assim como a avaliação da atividade catalítica dos materiais para a produção de H_2O_2 por ORR, encontra-se no Capítulo 4; no final deste capítulo, é feita a comparação dos desempenhos dos dois processos *Fenton* testados na degradação de 4-NPh. As conclusões finais e perspetivas futuras deste projeto podem ser encontradas no último capítulo.

Capítulo 2

Parte experimental

2. Parte experimental

2.1. Reagentes e solventes

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, >99%), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, $\geq 99\%$), monoisopropanolamina (MIPA, Sigma-Aldrich, 93%), H_2O_2 (Sigma-Aldrich, 30%), folhas de grafeno (*graphene flakes*) comercial (Graphene Technologies, Lot #GTX-7/6-10.4.13), enxofre (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), 4-nitrofenol (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), acetona (Sigma-Aldrich, 99,98%), etanol (Fisher, 99,99%), isopropanol (99,5%, Aldrich), Nafion 5 wt% em álcoois alifáticos de baixo peso molecular (Aldrich), Na_2SO_4 (Merck, 99,99%) e H_2SO_4 (Merck, 95-97%) foram usados tal como recebidos. Foi usada água ultrapura (resistividade de 18,2 M Ω cm a 25 °C, Millipore) para preparar todas as soluções.

2.2. Equipamentos

Os espectros de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos num espectrofotómetro Jasco FT-IR 460 Plus, na gama de números de onda de 4000-400 cm^{-1} , com 32 scans e resolução de 4 cm^{-1} . Para analisar os materiais, usou-se uma pastilha de KBr (Merck, grau espectroscópico) contendo 0,2% (% m/m) de material. Os materiais pós-catálise foram também analisados por FTIR, no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR), num espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum 10.5.3, na gama de 4000-400 cm^{-1} , usando um cristal de diamante e a amostra em pó.

Os espectros de Raman foram obtidos pela Professora Alexandra Guedes do Instituto de Ciências da Terra (Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto), num espectralómetro LabRAM HORIBA Jobin Yvon Spex acoplado a um microscópio Olympus com lentes objetivas de 100x, uma grade de difração com 1800 lines mm^{-1} e uma linha de emissão do laser HeNe de 632,8 nm, numa potência de 20 mW. Para reduzir a decomposição térmica das amostras provocada pelo laser foi aplicado um filtro de densidade, na gama de 200-3700 ou 200-1200 cm^{-1} , dependendo do material analisado. O tempo de aquisição e o número de acumulações foi otimizado para cada amostra.

As análises por difração de raios-X de pó (P-XRD) foram efetuadas no Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto - Instituto de Nanotecnologia (IFIMUP-IN), usando um difractorómetro Rigaku Smartlab, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,540593 \text{ \AA}$) a 40 kV e 200 mA.

Os resultados de espectroscopia de fotoelétrões de raios-X (XPS) foram obtidos no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), num espectralómetro Kratos Axis Ultra

HSA com radiação monocromática Al K α (1486,7 eV), a 15 kV e 90 W. Para a análise, os materiais foram prensados em pastilha. As energias de ligação foram calibradas considerando como referência o pico de C 1s a 284,6 eV e a deconvolução dos espectros foi realizada com o software CasaXPS (versão 2.3.16), aplicando linhas de base do tipo Shirley e a distribuição Gaussian-Lorentzian para ajustar os picos. As percentagens atômicas superficiais foram calculadas a partir das áreas dos picos correspondentes, após a deconvolução, usando os fatores de sensibilidade fornecidos pelo CEMUP.

As imagens de TEM foram obtidas no Instituto de Investigação e Inovação em Saúde (i3s) – Histology and Electron Microscopy Service, num microscópio eletrónico de transmissão JOEL JEM-1400, a 120 kV, com uma câmara digital CCD Orius 1100 W (Tokyo, Japan) incorporada. Previamente à análise, as amostras foram dispersas em etanol absoluto, recorrendo ao banho de ultrassons, e depositadas numa grelha de cobre ou níquel (no caso dos materiais contendo cobre na sua composição) revestida a carbono de 400 mesh. Sempre que possível, construiu-se um histograma com as medições do diâmetro de cerca de 100 partículas, de forma a analisar estatisticamente as distribuições de tamanho das partículas.

Os espectros de ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos num espectrofotómetro Varian Cary 50 Bio, na gama de comprimentos de onda de 200-500 nm. Foi utilizada uma célula de quartzo, com percurso ótico de 1 cm.

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) foram realizadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), num espectrómetro Bruker Avance III 400 MHz, a 400,15 MHz em ^1H . Os espectros foram adquiridos usando um programa de supressão do pico da água – *water suppression using excitation sculpting with gradients* -, na janela espectral de 16 ppm, com tempos de relaxação e de aquisição de 1 e 5,11 s, respetivamente, e adquirindo 64 scans.

2.3. Síntese dos materiais

2.3.1. Grafenos (GF) e MWCNTs seletivamente oxidados

Os nanomateriais de carbono seletivamente oxidados foram preparados por três procedimentos distintos: oxidação com (1) ácido nítrico (GFh e MWCNT_h), (2) ácido nítrico seguido de tratamento térmico (GFht e MWCNT_{ht}) ou (3) O₂ (GFo e MWCNT_o). Estes materiais foram preparados e caracterizados pelo Doutor Bruno Jarrais, tal como descrito na Ref. [153], e gentilmente cedidos para a realização deste projeto.

2.3.2. Grafeno dopado com enxofre (S-GF)

0,15 g de enxofre e 0,5 g de grafeno comercial foram misturados e moídos num moinho

de bolas (Rectesh), numa frequência de 15 s^{-1} por 5 h, usando duas bolas de óxido de zircónio com diâmetro de 1,5 cm. Posteriormente, o material obtido foi sujeito a um tratamento térmico em atmosfera inerte, com um fluxo de N_2 de 100 mL min^{-1} , e aquecimento até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (rampa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$). A temperatura máxima foi mantida durante 1 h.

2.3.3. Nanopartículas de Fe_3O_4

As nanopartículas de Fe_3O_4 foram preparadas de acordo com o procedimento descrito por Pereira *et al.* [154]. De forma breve, 1,99 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 5,41 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos, separadamente, em 12,5 mL de uma solução de HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ previamente desoxigenada. As duas soluções foram misturadas e adicionou-se 200 mL de solução aquosa de MIPA $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$, sob agitação mecânica intensa. Após 2 h de agitação, a temperatura ambiente e sob atmosfera inerte (N_2), o precipitado resultante foi separado magneticamente, lavado várias vezes com água ultrapura e acetona e seco em vácuo. As nanopartículas foram armazenadas em atmosfera inerte para evitar posterior oxidação.

2.3.4. CuS e S-GF@CuS

As nanopartículas de CuS foram preparadas pelo grupo de investigação do Professor Tito Trindade (CICECO, Universidade de Aveiro). A incorporação de CuS no nanocompósito S-GF@CuS foi também realizada pelo grupo referido, após o envio de S-GF preparado de acordo com a seção 2.3.2..

2.3.5. $\text{S-GF@Fe}_3\text{O}_4$

189 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 69,6 mg de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 15 mL de água ultrapura e 5 mL de solução aquosa de HCl $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ (previamente desoxigenada), respetivamente. Ambas as soluções foram misturadas com 25 mg de S-GF e dispersas com auxílio de um banho de ultrassons (Fisherbrand FB11201, 37 Hz, potência 100%). Após se obter uma dispersão estável, a mistura foi agitada mecanicamente durante 1 h, adicionando-se de seguida 20 mL de solução de MIPA $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$. A agitação mecânica manteve-se durante mais 2 h, à temperatura ambiente. O precipitado obtido foi separado magneticamente, lavado várias vezes com água ultrapura (até se atingir pH 7-8) e acetona, e seco em vácuo. O material obtido foi armazenado em atmosfera inerte.

2.3.6. $\text{S-GF@CuS-Fe}_3\text{O}_4$

O material $\text{S-GF@CuS-Fe}_3\text{O}_4$ foi preparado pelo mesmo procedimento descrito em 2.3.5., substituindo o substrato S-GF por S-GF@CuS .

2.4. Estudos fotocatalíticos

Todos os catalisadores com óxidos e sulfuretos metálicos foram avaliados como fotocatalisadores na degradação de 4-NPh, em solução aquosa. Tal como referido no capítulo anterior, dado que não se espera que a atividade dos materiais de carbono seletivamente oxidados seja significativamente distinta da apresentada por S-GF ou que estes materiais apresentem uma atividade fotocatalítica considerável, esta série não foi testada na degradação por foto-*Fenton*.

Os estudos de adsorção e foto-*Fenton* foram realizados num reator de quartzo PRL 3312, irradiado por uma lâmpada UV de mercúrio de 15 W. A agitação do meio foi feita recorrendo a bombeamento de ar através da membrana do reator. A montagem experimental encontra-se esquematizada na Figura 6.

Numa reação típica, 20 mg de catalisador foram dispersos em 100 mL de uma solução aquosa de 4-NPh $5,5 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³ e transferidos para o reator fotocatalítico. Após 30 min a agitar no escuro para assegurar o equilíbrio de adsorção, adicionou-se 2 mL de H₂O₂ e, mantendo uma agitação vigorosa, ligou-se a lâmpada por 180 min. A reação foi monitorizada por espectroscopia de ultravioleta-visível, analisando várias alíquotas de 1,5 mL retiradas em determinados instantes e que foram imediatamente centrifugadas a 13 400 rpm, durante 2 min, para remover o catalisador. Como 4-NPh não apresenta uma coloração intensa a pH ácido ou neutro, foi necessário promover a formação do ião 4-nitrofenolato, em condições alcalinas [155]. Para tal, adicionou-se uma pequena quantidade de NaOH a todas as alíquotas. Nestas condições, o máximo de absorvância é a $\lambda=400$ nm. É importante notar que, numa primeira fase, a capacidade de adsorção dos catalisadores foi avaliada, utilizando as mesmas condições experimentais, com algumas exceções: não foi adicionado H₂O₂ e o meio reacional foi mantido no escuro (após a transferência para o reator fotocatalítico) sob agitação vigorosa durante 120 minutos. O processo de adsorção foi também monitorizado por espectroscopia UV-Vis, utilizando a mesma metodologia referida anteriormente. A percentagem de 4-NPh adsorvida/convertida foi determinada através da eq. (25):

$$\%4\text{-NP}_{\text{adsorvido/convertido}} = \left(1 - \frac{C_{4\text{-NP}, t}}{C_{4\text{-NP}, t0}} \right) \times 100 \quad (\text{eq. 25})$$

onde $C_{4\text{-NP}, t}$ e $C_{4\text{-NP}, t0}$ representam a concentração de poluente no instante t da reação e no instante inicial, respetivamente.

Foram realizados dois ensaios de controlo, na ausência de catalisador, com o objetivo de avaliar o efeito da fotólise de 4-NPh na presença de radiação UV (controlo 1) e da combinação de radiação UV + H₂O₂ (controlo 2), sem influência do catalisador. Assim, estes ensaios foram realizados nas mesmas condições dos testes fotocatalíticos, mas na ausência de catalisador; o controlo 1 realizou-se também na ausência de H₂O₂. Para efeitos de comparação, foi também realizado um teste de *Fenton* com o fotocatalisador mais promissor,

onde todas as condições usadas em foto-*Fenton* foram mantidas, com exceção da radiação: o teste de *Fenton* foi efetuado no escuro.

A estabilidade do catalisador mais promissor foi avaliada num segundo ciclo de foto-*Fenton*, mantendo todas as condições experimentais do primeiro ciclo; o catalisador recuperado do meio reacional foi deixado a secar ao ar entre ciclos.

Após as reações, o catalisador foi recolhido por filtração, deixado a secar e analisado por FTIR-ATR. O meio reacional foi analisado por ^1H NMR.

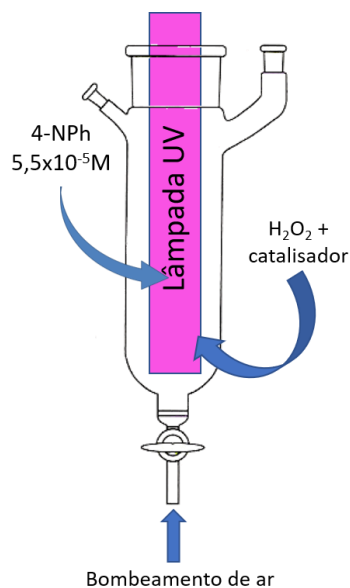


Figura 6 - Montagem experimental usada nos testes fotocatalíticos.

2.5. Estudos eletroquímicos

Os estudos eletroquímicos, nomeadamente de ORR e de eletro-*Fenton*, foram realizados numa célula eletroquímica de 3 elétrodos, usando um elétrodo de referência de Ag/AgCl (3 mol dm^{-3} KCl, Metrohm) e haste de carbono como elétrodo auxiliar. Nos testes de ORR, usou-se como elétrodo de trabalho um elétrodo rotativo de disco (RDE) de carbono vítreo (diâmetro 3,0 mm, Metrohm) ou um elétrodo rotativo de disco de carbono vítreo (diâmetro 4,9 mm) com um anel de platina (RRDE, para os estudos no modo bipotencióstato). Para o estudo da degradação do 4-NPh por eletro-*Fenton*, usou-se papel de carbono (*carbon paper*, MPL, GDL 240, Quintech, com $240 \mu\text{m}$ de espessura) como elétrodo de trabalho; o formato do elétrodo usado está apresentado na Figura 7, tendo disponível para modificação com os catalisadores mais promissores uma área geométrica de $2 \times 2 \text{ cm}^2$. Em ambos os estudos, foi usado um potencióstato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N, controlado pelo software NOVA v2.0.

2.5.1. Atividade eletrocatalítica para ORR

Antes de se proceder à modificação da superfície do eletrodo de trabalho, este foi polido com pastas de diamante de 6, 3 e 1 μm (MetaDi II, Buehler) e Al_2O_3 com 0,3 μm de diâmetro (Buehler), num tapete de polimento de micro tecido (BAS Bioanalytical Systems Inc.). Após o polimento, o eletrodo foi lavado abundantemente com água ultrapura e seco.

Para a modificação do eletrodo, dispersou-se 1,00 mg de catalisador e 20 μL de Nafion 5 wt.% em 250 μL de uma mistura isopropanol/água (1:1, v/v), recorrendo a um banho de ultrassons Fisherbrand FB11201 (frequência 37 Hz). 7,5 μL da dispersão obtida foram depositados num RDE ou RRDE, pelo método de *drop coating*, e secos sob um fluxo de ar. Obteve-se uma quantidade média de catalisador depositado de 0,90 mg cm^{-2} , no caso dos grafenos oxidados e de 0,82 mg cm^{-2} com os MWCNTs oxidados; relativamente à série de catalisadores metálicos, obteve-se valores de 1,47, 2,18, 1,48, 0,96, 1,47 e 2,22 mg cm^{-2} para S-GF, Fe_3O_4 , CuS, S-GF@ Fe_3O_4 , S-GF@CuS e S-GF@CuS- Fe_3O_4 , respetivamente.

A atividade eletrocatalítica dos catalisadores para ORR foi analisada por voltametria cíclica e voltametria de varrimento linear, num eletrólito de Na_2SO_4 0,01 mol dm^{-3} , cujo pH foi ajustado para 3,0 com H_2SO_4 , saturado em N_2 ou O_2 , a 0,005 V s^{-1} . Os testes de LSV foram realizados a diversas velocidades de rotação (400, 800, 1200, 1600, 2000 e 3000 rpm). Às correntes obtidas no eletrólito saturado em O_2 foram subtraídas as correntes medidas no eletrólito saturado em N_2 . Devido à presença de processos de oxidação-redução e/ou ao início da reação de evolução de hidrogénio (HER) em vários catalisadores, não foi possível utilizar uma gama de valores de potencial uniforme nas análises de CV e LSV.

A fração de H_2O_2 formada por ORR e o número de eletrões envolvidos no processo, para cada catalisador, foi avaliada por meio de estudos no modo bipotencióstato. Para tal, manteve-se o potencial no anel de platina a $E = 0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, enquanto no disco usou-se a gama de valores de potencial otimizada para cada catalisador.

2.5.2. Reação de eletro-Fenton

Para a modificação do papel de carbono com os dois materiais mais promissores da série de catalisadores metálicos, dispersou-se 3,00 mg de catalisador e 43 μL de Nafion 5 wt.% em 536 μL de uma mistura isopropanol/água (1:1, v/v); por outro lado, para os catalisadores não metálicos mais promissores, 7,00 mg e 100 μL de Nafion 5 wt.% foram dispersos em 1250 μL da mistura isopropanol/água (1:1, v/v). Em ambos os casos, recorreu-se a um banho de ultrassons para facilitar a dispersão. Cerca de 0,5 mL da dispersão foram depositados por *drop coating* na superfície do papel de carbono. A modificação foi feita em várias camadas, de forma a permitir uma “adsorção” lenta e uniforme do material no eletrodo. A massa de catalisador incorporada no papel de carbono foi determinada ao pesar o eletrodo

antes e após a modificação.

A célula eletroquímica utilizada no estudo da degradação de 4-NPh por eletro-*Fenton* encontra-se esquematizada na Figura 7; o elétrodo de trabalho foi mergulhado cuidadosamente na solução do poluente até ao limite demarcado pela tira de teflon, de forma a manter toda a área modificada submersa. A solução de 4-NPh, de concentração $5,5 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3} , foi preparada dissolvendo o corante numa solução de Na_2SO_4 $0,01$ mol dm^{-3} , cujo pH foi ajustado para 3 com H_2SO_4 concentrado. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado à solução, como precursor de Fe^{2+} , numa concentração de $2,0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} . Para efeitos de comparação, nos catalisadores contendo Fe^{2+} (como S-GF@CuS- Fe_3O_4), a degradação foi também avaliada utilizando uma solução de 4-NPh isenta de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Com o objetivo de avaliar a extensão da adsorção do poluente no elétrodo de trabalho (ou mesmo no elétrodo auxiliar), retiraram-se alíquotas de $\sim 1,5$ mL durante 30 min, antes da aplicação de potencial, e inferiu-se a concentração de 4-NPh em solução por espectroscopia de ultravioleta-visível. Tal como referido na seção 2.4. a adição de uma base é necessária para a monitorização de 4-NPh por esta técnica: nos testes de eletro-*Fenton* optou-se por adicionar ~ 1 mg de K_2CO_3 .

Para promover a produção de H_2O_2 por ORR, o meio reacional foi saturado em O_2 e borbulhou-se O_2 na proximidade do elétrodo de trabalho durante o decorrer dos testes. De forma a estabilizar o sistema e a avaliar o comportamento eletroquímico do elétrodo modificado, numa primeira fase os sistemas foram estudados por CV, numa gama de valores de potencial de 0,5 a -0,5 V (no caso da série de catalisadores metálicos) ou 0,2 a -0,5 V vs Ag/AgCl (no caso dos catalisadores não metálicos), a uma velocidade de varrimento de 0,005 V s^{-1} . De seguida, iniciou-se a eletrólise, aplicando-se um potencial constante de $E = -0,5$ V vs. Ag/AgCl, que foi mantido durante várias horas; a estabilidade do catalisador e o comportamento do sistema durante o processo foram avaliados através de cronoamperometria. O processo de degradação foi monitorizado por espectroscopia de ultravioleta-visível, analisando-se várias alíquotas de $\sim 1,5$ mL, retiradas em determinados períodos de tempo e às quais foi adicionado 1 mg de K_2CO_3 . Nos ensaios em que o meio reacional continha Fe^{2+} dissolvido, houve a necessidade de centrifugar previamente as alíquotas a 13400 rpm, por cerca de 10 min, devido à formação de um precipitado de ferro que interfere com o espectro de 4-NPh. A percentagem de 4-NPh convertido em outros produtos foi determinada segundo a eq. (25), usando os valores de absorvância obtidos a $\lambda = 400$ nm (máximo de absorção). Após o processo de degradação, o comportamento eletroquímico do catalisador foi novamente avaliado por CV, nas condições referidas acima, com o objetivo de verificar o efeito do processo de degradação na estabilidade do elétrodo. Por fim, o meio reacional foi filtrado a vácuo, evaporado e analisado por ^1H NMR. Os elétrodos foram lavados cuidadosamente com água ultrapura depois de cada utilização, com o intuito de remover compostos que possam ter sido adsorvidos durante o processo de degradação, e

analisados por XPS.

Para avaliar o efeito do papel de carbono no processo de degradação, foram realizados dois ensaios de controlo com eléctrodos não modificados: o primeiro ensaio decorreu na presença de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em solução de 4-NPh, enquanto o segundo decorreu sem sal de Fe^{2+} em solução. Tirando a ausência de catalisador, todas as condições dos testes de eletro-*Fenton* foram mantidas e seguiu-se o mesmo procedimento.

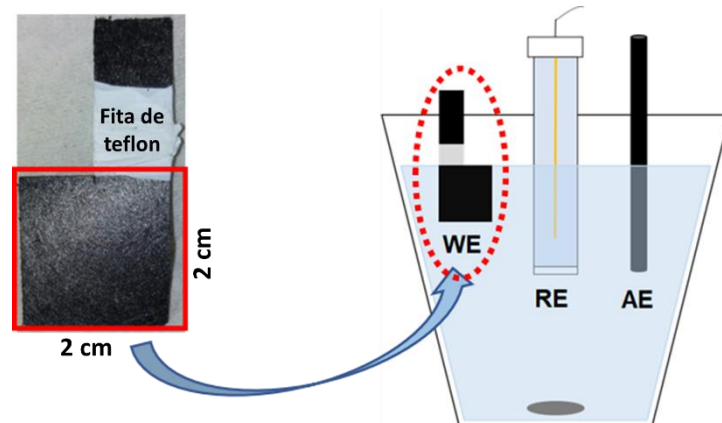


Figura 7 - Esquema da célula eletroquímica usada na reação de eletro-*Fenton*, com o eletrodo de trabalho em destaque.

Capítulo 3

Caracterização dos materiais preparados

3. Caracterização dos materiais preparados

3.1. Catalisadores não metálicos

Os resultados detalhados da caracterização dos nanomateriais de carbono seletivamente oxidados, preparados pelo Doutor Bruno Jarrais, (FTIR, XPS, TPD, Raman, TEM e adsorção-desorção de N₂) estão descritos na referência [153]; no entanto, os resultados mais relevantes para este projeto foram resumidos nesta secção.

De forma breve, os espectros de FTIR dos materiais de partida GF e MWCNT (ver Figura A1 em anexo), apresentaram uma baixa resolução, característica de materiais de carbono com extensas interações π - π . As bandas identificadas foram atribuídas a vibrações de estiramento dos grupos C=C, C-C, C-O e O-H, provenientes da estrutura dos materiais de carbono e de grupos carbono-oxigénio oriundos de uma oxidação residual. Por outro lado, os espectros de FTIR dos materiais oxidados (Figura A1 em anexo) apresentaram uma maior resolução, devido à perturbação da conjugação eletrónica e rutura de algumas interações π - π promovidas pelos processos oxidativos. Nos espectros destes materiais observaram-se duas bandas adicionais, atribuídas às vibrações de deformação de grupos O-H e às vibrações de estiramento de grupos C=O provenientes da introdução de grupos ácidos carboxílicos, carbonilos, cetonas ou quinonas [153].

Os espectros de XPS indicaram uma composição dos materiais rica em C e O, com quantidades vestigiais de N em alguns deles (ver Tabela A1 em anexo). No caso dos MWCNT, os três processos de oxidação testados conferiram uma maior quantidade relativa de O aos materiais, com as razões C/O a diminuírem significativamente de 75,9 (valor relativo a MWCNT original) para 37,5, 30,2 e 17,2 em MWCNT_o, MWCNT_{ht} e MWCNT_h, respetivamente. Por outro lado, nos grafenos, apenas a oxidação com HNO₃ aumentou a percentagem de O; o GF_{ht} e GF_o apresentaram uma ligeira redução na quantidade de O. Estes resultados sugerem que o processo de oxidação da superfície dos grafenos ocorreu em menor extensão, quando comparado com o dos MWCNT. No entanto, é de notar que a superfície do grafeno de partida, GF, era bastante mais rica em O (C/O=13,7) do que a do MWCNT (C/O=75,9) e que, de forma geral, os grafenos oxidados têm uma maior percentagem de O do que os respetivos MWCNTs oxidados.

A deconvolução dos espectros obtidos nas regiões C 1s e O 1s permitiu estimar as percentagens atómicas relativas dos grupos funcionais contendo carbono e oxigénio. Os espectros de alta resolução C 1s foram deconvoluídos em 5 componentes, a 284,6 eV, 286,3 eV, 287,4 eV, 288,9 eV e 290,3 eV, indicando a presença de (1) carbono grafítico, (2) ligações C-O em éteres, álcoois e fenóis, (3) ligações C=O em grupos carbonilo, (4) grupos COOH/COOR em ácidos carboxílicos ou ésteres e (5) deslocalização eletrónica visível pelo

satélite $\pi-\pi^*$. Os espectros da região O 1s de todos os materiais exibem 4 componentes atribuídos a C=O em aldeídos, cetonas e quinonas (531,3 eV), O-C em epóxidos e fenóis (532,7 eV), O-C=O em ésteres e ácidos carboxílicos (533,9 eV) e a oxigênio presente nas moléculas de água (536,0 eV) [153]. De acordo com os resultados sumarizados no Anexo A (Tabela A2), tanto o tratamento com HNO_3 como a oxidação em fase gasosa promovem a formação de grupos ácidos carboxílicos, carbonilos e ésteres. O aumento da percentagem de O=C, verificada após a oxidação em todos os nanotubos e em GFo, sugere a introdução de cetonas, quinonas e aldeídos.

Através dos perfis de TPD e sua deconvolução, foi possível estimar a quantidade e natureza dos grupos funcionais contendo O presentes nos nanomateriais de carbono oxidados; os valores estimados são apresentados no Anexo A (Figura A2). Em comparação com os materiais de partida, observou-se um aumento considerável na quantidade de grupos ácidos carboxílicos, fenóis e quinonas/carbonilos detetados para o MWCNTh, bem como na de grupos fenóis, ácidos carboxílicos e anidridos (em menor extensão) para o GFh. A quantidade de anidridos e lactonas aumenta ligeiramente em GFht e MWCNTh, relativamente aos materiais oxidados com HNO_3 , mas há uma redução muito significativa dos ácidos carboxílicos; a quantidade de carbonilos/quinonas apresenta um aumento considerável em MWCNTh e uma redução em GFht em relação aos materiais de partida. Em MWCNTo, verifica-se a introdução de grupos fenóis, carbonilos/quinonas e lactonas, o qual é também observado para o GFo, embora em menor extensão. De forma geral, estes resultados são concordantes com os obtidos por XPS.

Tanto os resultados de XPS como de TPD demonstram que a formação de determinados grupos funcionais (em especial, carbonilos/quinonas e ácidos carboxílicos) depende intensivamente do método de oxidação aplicado: a oxidação em fase gasosa favorece a introdução de grupos quinona e carbonilos nos dois nanomateriais de carbono, enquanto a oxidação com ácido nítrico introduz preferencialmente grupos fenóis e ácidos carboxílicos; o tratamento térmico adicional em MWCNTh e GFht provoca a remoção de ácidos carboxílicos. O material de partida utilizado tem também alguma influência nos grupos formados (detetam-se quinonas em MWCNTh, mas não em GFh, por exemplo) mas afeta mais significativamente a extensão da oxidação (de forma geral, os MWCNTs exibem maiores quantidades de todos os grupos funcionais).

Os espectros de Raman dos materiais oxidados revelaram a introdução de defeitos estruturais após a oxidação em todos os MWCNTs e em GFh e GFht, observando-se um claro aumento da razão I_D/I_G ; não se verifica uma alteração considerável na razão I_D/I_G de GFo, em relação ao grafeno de partida. Comparando os resultados dos grafenos, verificou-se que o tratamento com HNO_3 promoveu a introdução de defeitos mais significativa, devido à formação de grupos funcionais ricos em O, enquanto que a oxidação em fase gasosa (GFo)

não contribui consideravelmente para a formação de defeitos. No entanto, a mesma tendência não foi observada nos nanotubos, onde os três tratamentos oxidativos conferem uma elevada quantidade de defeitos, em relação ao verificado em MWCNT, com MWCNT_o a exibir a razão I_D/I_G mais elevada [153]. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por XPS e TPD relativamente às variações das quantidades de O durante a oxidação.

A morfologia dos materiais de carbono originais e oxidados foi analisada por TEM; as micrografias dos materiais MWCNT, MWCNT_{ht}, GF e GF_{ht} podem ser consultadas no Anexo A (Figura A3). A micrografia de MWCNT permite concluir que os nanotubos apresentam uma estrutura tubular, com comprimentos na ordem dos micrómetros. A mesma estrutura foi observada em MWCNT_{ht}, onde se observam também umas estruturas esféricas entre diferentes nanotubos. É possível observar algumas folhas de grafeno de comprimento variável nas micrografias de GF e GF_{ht}; na micrografia de GF_{ht} detetam-se ainda zonas defetivas, que surgiram na estrutura do grafeno após a oxidação com ácido nítrico seguida de tratamento térmico e que podem estar relacionadas com o procedimento oxidativo aplicado [153].

As isotérmicas de adsorção-desorção de N₂, a 77 K, permitiram analisar as propriedades texturais dos grafenos e nanotubos antes e após os processos de oxidação e calcular as suas áreas superficiais específicas, S_{BET} , cujos valores podem ser consultados no Anexo A, Tabela A3. A oxidação dos nanotubos promoveu um aumento considerável de S_{BET} (de 277 para 344-456 m² g⁻¹), o que sugere a introdução de defeitos nas paredes exteriores, facilitando o acesso às cavidades internas; este efeito foi mais notório para o MWCNT_o (S_{BET} = 456 m² g⁻¹). Por outro lado, a oxidação teve o efeito inverso no grupo dos grafenos, diminuindo a área superficial específica dos grafenos oxidados (S_{BET} entre 237 e 309 m² g⁻¹) em relação ao original (S_{BET} = 352 m² g⁻¹). Dado que, neste caso, a diminuição de S_{BET} relaciona-se com o aumento de grupos funcionais com O (determinado por TPD), a introdução dos novos grupos foi apontada como tendo induzido a aglomeração dos grafenos oxidados, diminuindo as áreas superficiais [153].

3.2. Catalisadores metálicos

3.2.1. Espectroscopia de Raman

De forma a verificar o efeito do processo de dopagem do grafeno, o material obtido S-GF foi analisado por espectroscopia de Raman e comparado com a grafeno de partida, GF. Esta técnica permitiu também avaliar a densidade de defeitos estruturais presentes nos materiais. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 8 (a). O espectro relativo a GF apresenta três bandas intensas e características do grafeno, a 1331, 1582 e 2658 cm⁻¹, correspondentes às bandas D, G e 2D, respetivamente [156]. Estas bandas aparecem

também no espectro de S-GF, a 1331, 1586 e 2660 cm^{-1} . A banda D é tipicamente associada, em materiais de carbono, à dispersão de fonões em regiões com defeitos, enquanto a banda G relaciona-se com a estrutura conjugada dos carbonos sp^2 . Assim, a razão das intensidades das duas bandas (I_D/I_G) é frequentemente utilizada como indicação do nível de desordem/defeitos destes materiais [157]. Em relação aos resultados obtidos, a razão I_D/I_G aumentou significativamente com o processo de dopagem, passando de 0,61 com GF para 1,72 com S-GF, o que está de acordo com o reportado na literatura para a dopagem de grafeno com S [158]. Estes resultados sugerem o sucesso da incorporação de átomos de S na estrutura do grafeno pelo procedimento de *ball milling* adotado.

Os espectros de Raman relativos às nanopartículas de Fe_3O_4 e CuS encontram-se na Figura 8 (b). O espectro de Fe_3O_4 apresenta uma banda característica da fase cristalina da magnetite a 679 cm^{-1} [152]. Devido à oxidação parcial da magnetite a hematite durante a análise, provocada pelo laser incidente [152], observam-se ainda duas bandas adicionais, de menor intensidade, associadas à hematite (Fe_2O_3), a 379 e 495 cm^{-1} [159]. O espectro de CuS exibe uma banda intensa e bem definida a 469 cm^{-1} , relativa às ligações covalentes Cu-S, e uma banda menos definida a 267 cm^{-1} , associada às ligações S-S [5, 160].

Os nanocompósitos preparados foram também caracterizados por Raman; os espectros obtidos são apresentados na Figura 9 (o espectro de S-GF foi adicionado para efeitos de comparação). É possível observar, no espectro de S-GF@ Fe_3O_4 , as bandas características tanto de S-GF, a 1330, 1581 e 2661 cm^{-1} , como de Fe_3O_4 , a 370, 502 e 677 cm^{-1} , comprovando a incorporação de Fe_3O_4 no grafeno dopado. Por outro lado, no espectro do S-GF@CuS observaram-se bandas a 1328, 1585 e 2661 cm^{-1} , todas atribuídas ao S-GF; não foram detetadas bandas correspondentes ao CuS, provavelmente devido à pequena quantidade de CuS incorporada no substrato de grafeno. O mesmo se verificou no espectro de S-GF@CuS- Fe_3O_4 , onde apenas se observaram as bandas atribuídas a S-GF (a 1330, 1585 e 2661 cm^{-1}) e Fe_3O_4 (a 360, 490 e 690 cm^{-1}). Porém, neste material, as bandas características de CuS podem estar sobrepostas com as bandas atribuídas a Fe_3O_4 .

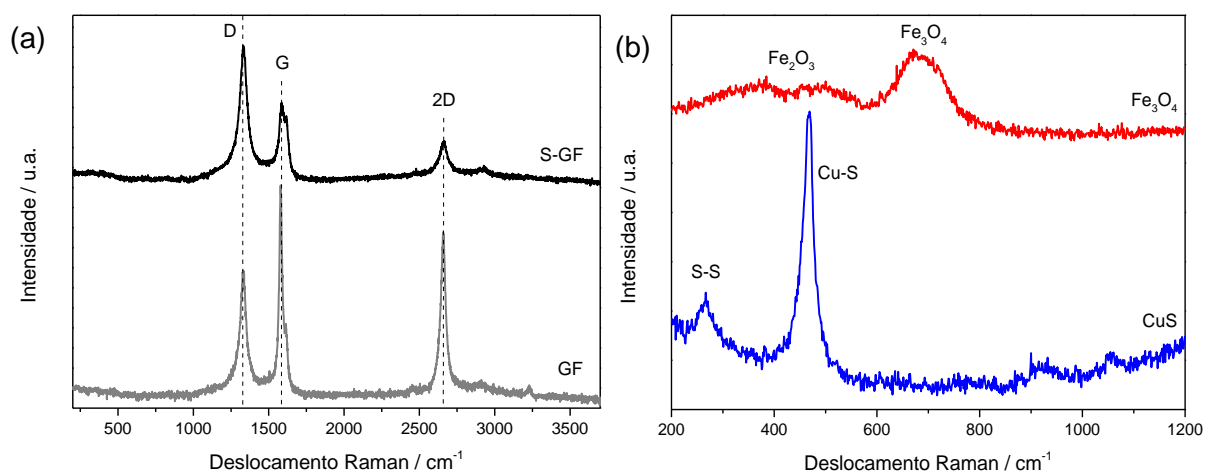


Figura 8 - Espectros de Raman de (a) GF e S-GF e (b) Fe_3O_4 e CuS.

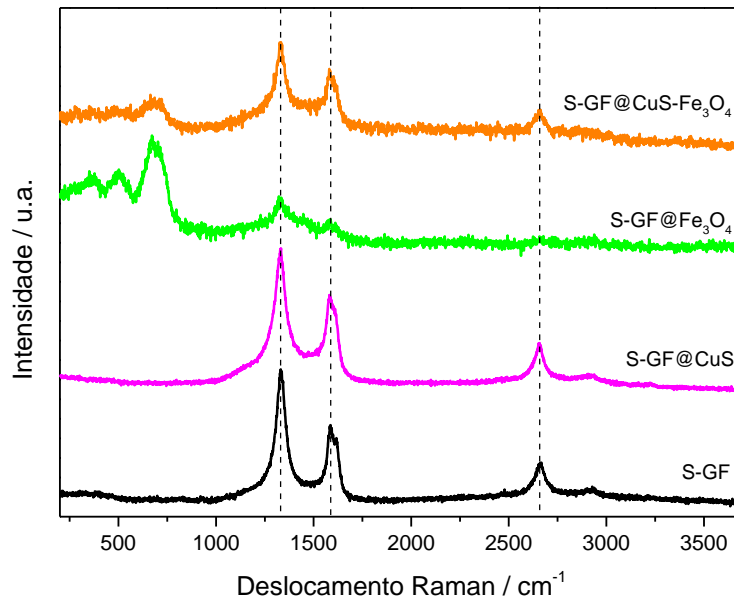


Figura 9 - Espectros de Raman obtidos para os nanocompósitos preparados (com o espectro de S-GF apresentado para comparação).

3.2.2. XRD

A estrutura cristalina dos materiais preparados foi avaliada por P-XRD; para efeitos de comparação, o GF foi também analisado. Os difratogramas de GF e S-GF (Figura 10) apresentam três picos característicos do grafeno, a 26,1°, 42,7° e 53,9°, correspondentes aos planos de difração (002), (100) e (004), respetivamente (JCPDS nº 04-013-0293) [157, 161]. O espaçamento entre duas camadas adjacentes de grafeno (d) pode ser determinado através da lei de Bragg (eq. 26)

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (\text{eq. 26})$$

onde θ é o ângulo de difração e λ é o comprimento de onda do raio-X incidente [162]. Aplicando esta lei ao plano (002) [161], calculou-se um espaço entre camadas de 0,34 nm para ambos os materiais GF e S-GF. Tal sugere que o processo de dopagem utilizado não alterou significativamente a estrutura original do grafeno.

Nos difratogramas de Fe₃O₄, S-GF@Fe₃O₄ e S-GF@CuS-Fe₃O₄ (Figura 11) observaram-se picos a 30,2°, 35,5°, 43,3°, 53,6°, 57,3° e 62,9°, que são atribuídos aos planos de difração (220), (311), (400), (422), (511) e (440) da magnetite, respetivamente [154, 163]. Este padrão de difração indica que as nanopartículas de Fe₃O₄ apresentam uma estrutura cristalina de espinela cúbica, que é preservada nos nanocompósitos. Foi ainda possível identificar um pico a 26,0° nos difratogramas dos dois nanocompósitos, correspondente ao plano (002) de S-GF.

O difratograma de CuS (Figura 11) exhibe vários picos bastante intensos, sugerindo uma mistura de várias fases cristalinas. Foi possível observar os planos de difração (100), (101), (102), (103), (006), (110), (108) e (116) da covellite (CuS) a 27,0°, 28,0°, 29,2°, 31,7,

32,5°, 48,2°, 51,5° e 59,1°, respetivamente [5, 95, 160, 164]. A presença de S e Cu elementares no material foi sugerida pelos dois picos relativos ao S a 22,4° e 23,2° e pelo pico a 44,7°, correspondente ao plano de difração (111) do Cu metálico [95, 165]. Foram ainda identificadas outras fases cristalinas no difratograma: os planos de difração (021) e (002) de Cu(OH)₂ e os planos (111) e (200) de Cu₂O, detetados a 24,1°, 35,1°, 37,2° e 42,4°, respetivamente, [166] enquanto os picos a 46,5° e 55,0° sugerem a formação de Cu₂S [5, 95]. No difratograma de S-GF@CuS (Figura 11), foram apenas observados 3 picos pouco intensos correspondentes aos planos de difração (102), (110) e (116) de CuS, a 32,1°, 47,9° e 58,8°, respetivamente, para além dos 3 picos característicos do S-GF. Os picos relativos ao CuS não foram detetados no difratograma de S-GF@CuS-Fe₃O₄ (Figura 11), possivelmente devido à sobreposição com os picos mais intensos de Fe₃O₄. De forma geral, estes resultados sugerem o sucesso da metodologia utilizada na preparação dos nanocompósitos.

O tamanho médio das nanopartículas (d_{XRD}) de Fe₃O₄ foi calculado através da equação de Debye-Scherrer (eq. 27), a partir dos resultados de XRD [167]:

$$d_{XRD} = \frac{K\lambda}{\sqrt{\beta_m^2 - \beta_s^2} \cos \theta} \quad (\text{eq. 27})$$

onde K é a constante de Debye-Scherrer (0,94 para nanopartículas esféricas), λ é o comprimento de onda do raio-X incidente (1,540593 Å), $\sqrt{\beta_m^2 - \beta_s^2}$ é a largura do pico a meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de difração a que surge o pico de XRD. A equação foi aplicada ao pico correspondente ao plano de difração (311), uma vez que é o mais intenso e não se sobrepõe com picos dos outros componentes dos nanocompósitos, tendo-se obtido um d_{XRD} de 11,0 nm para o material Fe₃O₄; verificou-se um ligeiro decréscimo do tamanho em S-GF@Fe₃O₄ e S-GF@CuS-Fe₃O₄, com d_{XRD} de 8,2 e 7,1 nm, respetivamente. Apesar das pequenas diferenças de tamanhos, estes resultados sugerem que os substratos S-GF e S-GF@CuS podem limitar o crescimento das nanopartículas de Fe₃O₄ e evitar a formação de agregados nos nanocompósitos. Pereira *et al.* obteve resultados semelhantes para nanopartículas MFe₂O₄ (M=Fe, Co, Mn) ancoradas em nanotubos de carbono dopados com N, preparadas também pelo método de co-precipitação na presença de MIPA (analogamente ao procedimento utilizado neste trabalho) [167].

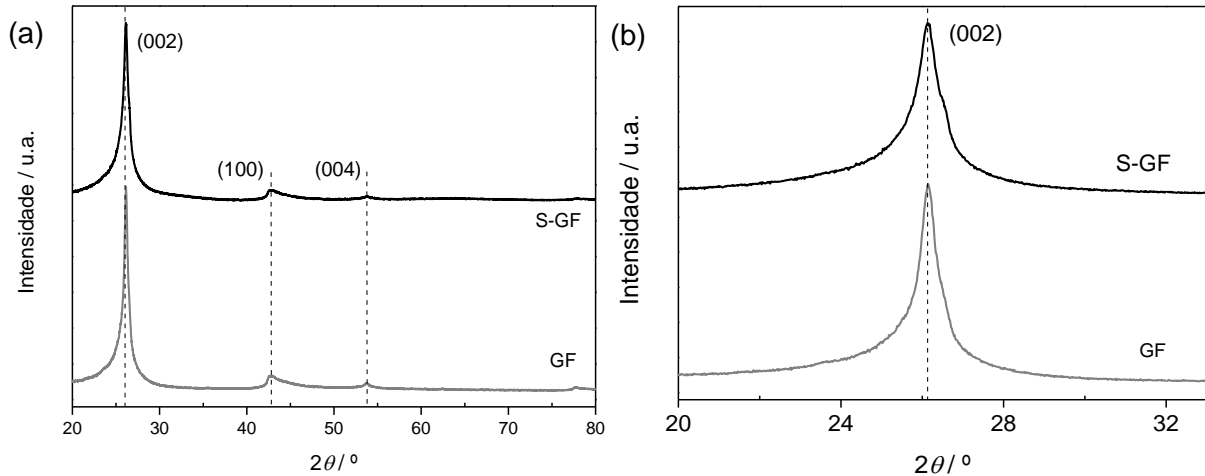


Figura 10 - Difratomogramas de P-XRD obtidos para o GF e S-GF, nas gamas de (a) 20 a 80° e (b) 20 a 33°.

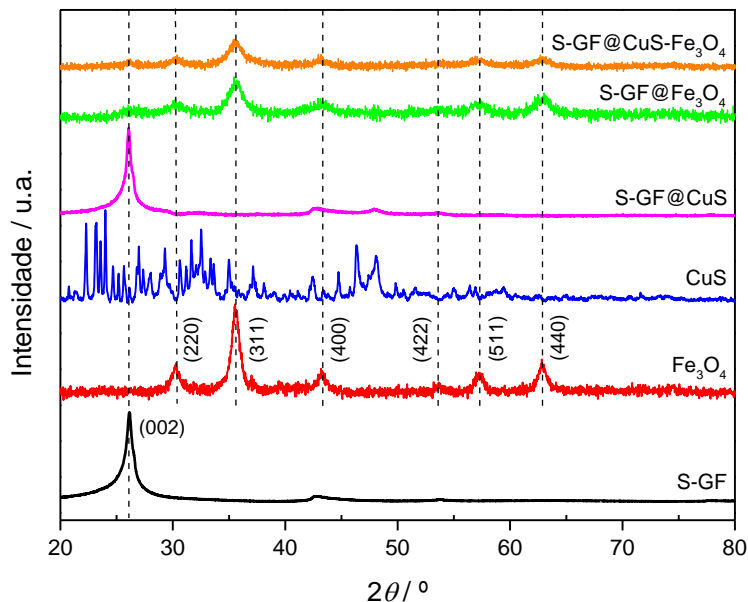


Figura 11 - Difratomogramas de P-XRD dos materiais preparados.

3.2.3. XPS

A composição química superficial dos materiais preparados foi analisada por XPS. As percentagens e razões atômicas dos elementos detetados estão resumidas na Tabela 2.

Os resultados obtidos revelaram que a superfície do grafeno dopado, S-GF, é constituída por 97,5% de C, 1,7% de O e 0,8% de S; a presença de S confirma o sucesso do processo de dopagem usado, tal como já previamente sugerido pelos resultados de Raman. Em comparação com os resultados previamente reportados para o grafeno original GF (96,2% de C e 3,2% de O, razão atômica C/O = 30,1), [168] verificou-se uma redução da percentagem atômica de oxigénio, após o processo de dopagem. Uma diminuição semelhante foi reportada em outros estudos relativos à dopagem de grafeno com heteroátomos [153], a qual pode ser

atribuída à substituição de grupos funcionais contendo oxigênio pela espécie dopante, neste caso enxofre, na estrutura do grafeno [158, 169].

As nanopartículas de Fe_3O_4 apresentaram uma composição superficial de 30,4% de Fe, 50,5% de O e, em menores quantidades, 17,7% de C e 1,3% de N (Tabela 2). As contribuições de C e N são atribuídas à presença de MIPA, utilizada durante a síntese das nanopartículas e que atua como agente de revestimento, permanecendo adsorvida na superfície; a presença da base orgânica também foi detetada por FTIR (ver seção 3.2.4.). A razão atômica Fe/O = 0,6, obtida para o material preparado, é ligeiramente inferior ao valor esperado ($\text{Fe}/\text{O}_{\text{teórica}} = 0,8$) para Fe_3O_4 , o que é justificado pela contribuição da MIPA que introduz grupos oxigênio adicionais. No caso do nanocompósito S-GF@ Fe_3O_4 , observou-se um aumento significativo na percentagem atômica relativa do carbono (67,4 %) em relação às nanopartículas individuais, o que é explicado pela presença do substrato S-GF no nanocompósito. Simultaneamente, obteve-se uma percentagem atômica relativa de 25,0 % de O, 7,3 % de Fe e 0,3 % de S na superfície do material (Tabela 2). A detecção de Fe e S indica a presença das nanopartículas de Fe_3O_4 e do substrato S-GF no nanocompósito, tal como sugerido pelos resultados de XRD. A diminuição das razões atômicas C/O (2,7) e Fe/O (0,3), em comparação com os componentes S-GF e Fe_3O_4 individuais, pode ser explicada pela contribuição do oxigênio oriundo dos dois componentes.

A análise de XPS das nanopartículas de CuS revelou uma superfície composta por 8,9 % de Cu, 14,7 % de S, 37,4 % de C, 34,0 % de O e 5,1 % de N (Tabela 2). A presença de C e N deve-se possivelmente a solventes/reagentes utilizados durante o processo de síntese, e que ficaram adsorvidos na superfície das partículas. Por outro lado, a detecção de O em quantidade significativa sugere que ocorreu oxidação superficial do material, tal como foi possível confirmar pela deconvolução do espectro de alta resolução S 2p do CuS (ver abaixo). A razão atômica Cu/S obtida foi de 0,6, um valor bastante diferente do esperado considerando a fase cristalina covellite (CuS , $\text{Cu}/\text{S}_{\text{teórica}} = 1,0$), o que sugere a coexistência com outras fases cristalinas adicionais, tal como sugerido pelo XRD. Para o nanocompósito S-GF@CuS, obteve-se uma composição química superficial baseada em C (83,8 %), O (8,3 %), S (3,7 %), Cu (2,9 %) e N (1,3 %) (Tabela 2). A detecção de Cu indica a presença de nanopartículas de CuS (e/ou outras espécies de Cu e S) na superfície do nanocompósito. A razão atômica C/O diminuiu significativamente, em relação a S-GF, sugerindo a oxidação das nanopartículas, embora a diminuição também possa dever-se, em parte, às contribuições de C e O dos solventes adsorvidos na superfície das nanopartículas. O aumento da percentagem atômica de C, em relação a CuS, demonstrou a presença do grafeno no nanocompósito.

O nanocompósito S-GF@CuS- Fe_3O_4 apresentou 46,4 % de C, 34,7 % de O, 18,3 % de Fe e 0,3 % de S e Cu. É interessante notar o aumento da razão Fe/C, em relação a S-GF@ Fe_3O_4 , que sugere que a presença de CuS e/ou os tratamentos aplicados na

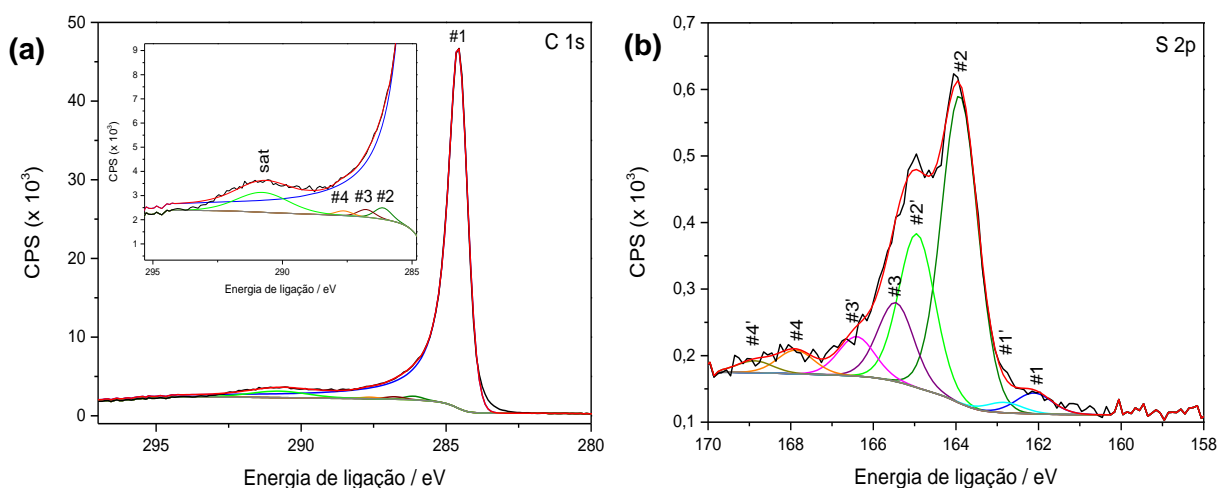
preparação de S-GF@CuS podem ter facilitado a incorporação de Fe₃O₄ no compósito. A diminuição significativa da percentagem atômica de Cu, comparativamente com S-GF@CuS, pode indicar a perda de algumas nanopartículas de CuS durante a preparação do nanocompósito; no entanto, tendo em conta a elevada quantidade de Fe presente na superfície, é possível que as nanopartículas de Fe₃O₄ formadas *in situ* em S-GF@CuS dominem a superfície, dificultando a deteção de CuS por esta técnica. A razão atômica Fe/O calculada para S-GF@CuS-Fe₃O₄ (Fe/O=0,5) é muito semelhante à obtida para as nanopartículas de Fe₃O₄ individuais (Fe/O=0,6), mesmo com contribuições de oxigénio provenientes dos outros dois componentes. Tal como nos restantes nanocompósitos, ocorreu uma redução significativa da razão C/O, em relação a S-GF, provocada pelas diversas contribuições de O e, em menor extensão, C provenientes dos três componentes deste material. Por outro lado, verificou-se um aumento da razão Cu/S, em comparação com CuS, para 0,8.

Tabela 2 - Percentagens atômicas relativas, determinadas por XPS, para o S-GF, nanopartículas de Fe₃O₄ e CuS e nanocompósitos preparados, e respetivas razões atômicas.

Material		S-GF	Fe ₃ O ₄	CuS	S-GF@Fe ₃ O ₄	S-GF@CuS	S-GF@CuS- Fe ₃ O ₄
% At	C 1s	97,5	17,8	37,4	67,4	83,8	46,4
	O 1s	1,7	50,5	34,0	25,0	8,3	34,7
	S 2p	0,8	---	14,7	0,3	3,7	0,3
	Fe 2p	---	30,4	---	7,3	---	18,3
	Cu 2p	---	---	8,9	---	2,9	0,3
	N 1s	---	1,3	5,1	---	1,3	---
Razões atômicas	C/O	57,3	---	---	2,7	10,1	1,3
	Fe/O	---	0,6	---	0,3	---	0,5
	Cu/S	---	---	0,6	---	0,8	0,8
	Fe/C	---	1,7	---	0,1	---	0,4
	C/S	121,8	---	2,5	224,7	22,6	154,7

As informações relativas à deconvolução dos espectros de alta resolução de C 1s, S 2p e O 1s do S-GF, nomeadamente energias de ligação e percentagens atômicas relativas dos vários componentes, encontram-se resumidas na Tabela 3. O espectro de alta resolução de C 1s do S-GF (Figura 12 (a)) foi deconvoluído com cinco picos: o pico principal a 284,6 eV (pico #1) associado à estrutura gráfica, o pico #2 a 286,1 eV atribuído às ligações C-O dos grupos hidroxilo, fenol e epóxi e às ligações C-S (provenientes da dopagem), o pico #3 a 286,8 eV relacionado com as ligações C=S e C=O nas cetonas, aldeídos e quinonas, o pico #4 a

287,6 eV associado com as ligações O-C=O dos grupos ácidos carboxílicos, anidridos e ésteres e o pico satélite (sat.) a 290,8 eV causado pelas transições $\pi-\pi^*$ [170, 171]. Como parâmetros de ajuste, obteve-se um valor de FWHM de 0,76 eV e um índice de assimetria de $\alpha = 0,1$ para o pico principal, os quais são semelhantes aos valores reportados na literatura para nanomateriais de carbono dopados [172] e validam a metodologia de ajuste aplicada. Em comparação com o GF original (resultados reportados nas referências [153, 168]), o espectro do S-GF apresenta pequenos desvios na posição dos picos para menores energias de ligação, o que pode dever-se à introdução de S como elemento dopante. O espectro de alta resolução de S 2p (Figura 12 (b)) foi deconvoluído em dois picos principais, a 163,9 (pico #2) e 164,9 eV (pico #2'), atribuídos respectivamente ao duplete S 2p_{3/2} e S 2p_{1/2} nas ligações C-S-C, e em dois picos adicionais, a 165,5 (pico #3) e 166,4 eV (pico #3'), correspondentes ao duplete S 2p_{3/2} e S 2p_{1/2} das ligações C=S ($\Delta E = 1$ eV em ambos os dupletos), o que confirma a dopagem com enxofre da estrutura do GF. Detetaram-se ainda mais dois dupletos, de menores intensidades, nas regiões 162,1-162,8 eV (picos #1 e #1') e 167,9-168,9 eV (picos #4 e #4'), associados, respectivamente, a grupos tiol e a espécies oxidadas de enxofre (como grupos sulfato) [155, 173-176]. Os resultados da deconvolução revelaram que a maioria do enxofre detetado se encontrava na forma C-S-C (71,4 %), seguido pelas ligações C=S (18,3 %), S oxidado (5,5 %) e grupos tiol (4,8 %). A região O 1s (Figura 12 (c)) foi deconvoluída com três picos, a 530,9 (pico #1), 532,0 (pico #2) e 533,4 eV (pico #3), atribuídos às ligações C=O em cetonas, aldeídos e quinonas, C-O em grupos hidroxilo, fenol e epóxi e O-C=O em ácidos carboxílicos e ésteres, respectivamente. De notar que estes picos devem ter também a contribuição das ligações O-S das espécies de S oxidadas [153, 168].



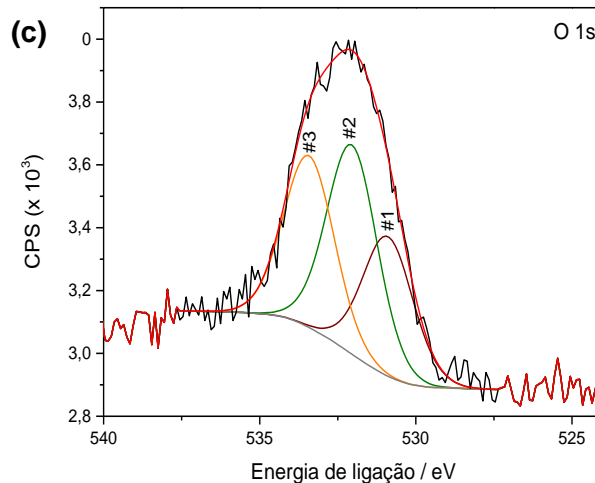


Figura 12 - Espectros de alta resolução do S-GF com deconvolução das regiões (a) C 1s, (b) S 2p e (c) O 1s; o espectro experimental é apresentado a preto e o espectro ajustado, após a deconvolução, a vermelho.

Tabela 3 – Valores das energias de ligação (BE) e das percentagens atômicas relativas de cada componente, determinadas a partir da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução do S-GF nas regiões C 1s, S 2p e O 1s.

C 1s			S 2p			O 1s		
Compo- nentes	BE / eV	%At.	Compo- nentes	BE / eV	%At.	Compo- nentes	BE / eV	%At.
Pico #1	284,6	95,2	Pico #1	162,1	3,3	Pico #1	530,9	26,8
Pico #2	286,1	0,6	Pico #2	163,9	47,6	Pico #2	532,0	40,2
Pico #3	286,8	0,4	Pico #3	165,5	12,2	Pico #3	533,4	33,0
Pico #4	287,6	0,3	Pico #4	167,9	3,7	---	---	---
Sat	290,8	3,4	Pico #1'	162,8	1,6	---	---	---
---	---	---	Pico #2'	164,9	23,8	---	---	---
---	---	---	Pico #3'	166,4	6,0	---	---	---
---	---	---	Pico #4'	168,9	1,8	---	---	---

Os espectros de alta resolução na região Fe 2p, com a respetiva deconvolução, das nanopartículas de Fe₃O₄ e dos nanocompósitos S-GF@Fe₃O₄ e S-GF@CuS-Fe₃O₄ encontram-se representados na Figura 13. Na Tabela 4 são apresentadas as energias de ligação e percentagens atômicas relativas de cada componente, calculadas a partir dos resultados das deconvoluções. De um modo geral, os espectros dos três materiais exibem dois picos principais a 710,5 e 724,3 eV atribuídos às componentes Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2}, respetivamente, da magnetite. Para todos os materiais referidos, a deconvolução do pico Fe 2p_{3/2} foi realizada considerando três componentes: pico #1, a 710,2-710,3 eV, pico #2, a 711,6-711,9 eV, e pico #3, a 713,3-713,7 eV. De modo equivalente, o pico Fe 2p_{1/2} foi também deconvoluído em três componentes: pico #1', a 723,6-723,7 eV, pico #2', a 725,3-725,4 eV, e

pico #3', a 727,0-727,1 eV. Observaram-se ainda picos satélites com menor intensidade: dois dupletos Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2} em Fe₃O₄ e S-GF@CuS-Fe₃O₄ (sat #1, sat #2, sat #1' e sat #2', a 716,3 eV, 719,8-720,0 eV, 729,0 eV e 733,1-733,2 eV, respetivamente) e um duplete em S-GF@Fe₃O₄ (sat #2 e sat #2', a 718,9 e 733,6 eV, respetivamente) [167, 177, 178]. A deconvolução dos picos Fe 2p principais em três componentes indica a presença de Fe em estados de oxidação e locais geométricos distintos, o que vai de encontro à estrutura de espinela esperada para o Fe₃O₄ nos materiais preparados e corrobora os resultados obtidos por XRD. De facto, a estrutura em espinela da magnetite - Fe²⁺Fe₂³⁺O₄ - envolve a presença de ferro em dois estados de oxidação distintos, numa proporção bem definida, com os iões Fe³⁺ a ocupar posições octaédricas e tetraédricas e o Fe²⁺ apenas em posições octaédricas. Desta forma, os pares de picos #1,#1', #2,#2' e #3,#3' são atribuídos aos iões de ferro nos dois estados de oxidação e, no caso de Fe³⁺, nas duas posições ocupadas. No entanto, a atribuição dos picos ao estado de oxidação correto é ainda controversa. Neste trabalho, considerou-se a proporção teórica entre Fe²⁺ e Fe³⁺ (1:2) e os valores de % atómicas relativas obtidos para os três conjuntos de picos para fundamentar a atribuição de cada uma das componentes, tal como previamente reportado para óxidos de metais de transição M₃O₄ (M ≡ metal de transição) semelhantes [124, 125]. Assim, e sabendo que os picos a maiores energias de ligação (pico #3, #3') são frequentemente associados a Fe³⁺ em locais tetraédricos [177, 178], atribuiu-se os picos #1,#1' e #2,#2' a Fe³⁺ e Fe²⁺ em locais octaédricos, respetivamente. Desta forma, obteve-se uma razão Fe²⁺/Fe³⁺ de 0,47 para o Fe₃O₄, 0,52 para o S-GF@Fe₃O₄ e 0,49 para o S-GF@CuS-Fe₃O₄. O valor ligeiramente inferior ao predito pela estrutura (Fe²⁺/Fe³⁺_{teórica} = 0,50), principalmente no caso das NPs de Fe₃O₄, sugere a presença de uma quantidade adicional de Fe³⁺ proveniente de Fe₂O₃, formado pela oxidação da superfície das nanopartículas. No caso dos nanocompósitos, as razões Fe²⁺/Fe³⁺ obtidas são semelhantes e ligeiramente mais próximas do valor esperado, o que indica uma maior percentagem relativa de Fe²⁺ nos compósitos em comparação com as nanopartículas de Fe₃O₄. De referir que embora a maioria dos trabalhos reportados na literatura atribua o pico a menores energias de ligação a Fe²⁺ octaédrico [177, 178] (de acordo com os princípios básicos de XPS), tal atribuição resultaria, neste caso, numa razão Fe²⁺/Fe³⁺ de 1,11 para as NPs de Fe₃O₄, a qual seria demasiado elevada para corroborar os resultados de XRD. De notar também que os picos satélite existentes podem de alguma forma estar a influenciar a correta quantificação dos componentes dos picos principais; no entanto, a atribuição de picos sugerida acima é a que melhor corrobora os resultados de XRD obtidos.

As diferenças de energia calculadas entre os picos dos componentes Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2}, após a deconvolução, são apresentadas na Tabela 4. Os valores obtidos para o Fe₃O₄ e S-GF@CuS-Fe₃O₄, para os três conjuntos de picos, foram muito semelhantes e encontram-se no intervalo 13,4-13,6 eV. Por outro lado, os valores calculados para o S-GF@Fe₃O₄ são

ligeiramente superiores (13,4-13,8 eV), o que pode ser indicativo de uma interação das nanopartículas de Fe_3O_4 com o grafeno dopado distinta da verificada em $\text{S-GF@CuS-Fe}_3\text{O}_4$. No entanto, de forma geral, as diferenças de energia estão de acordo com os valores reportados na literatura para Fe_3O_4 (13,5 eV) [179].

É possível verificar, na Tabela 4, pequenos desvios das posições dos picos de Fe 2p em ambos os nanocompósitos. De forma geral, os picos deslocam-se para energias de ligação menores em $\text{S-GF@Fe}_3\text{O}_4$ e para energias maiores em $\text{S-GF@CuS-Fe}_3\text{O}_4$, embora ocorram exceções. Enquanto os desvios dos picos sugerem uma interação entre as nanopartículas de Fe_3O_4 e o substrato, a diferente tendência de deslocamento dá a entender que esta interação é diferente nos dois materiais, tal como já sugerido pelos valores distintos de $\Delta(2p_{3/2}-2p_{1/2})$.

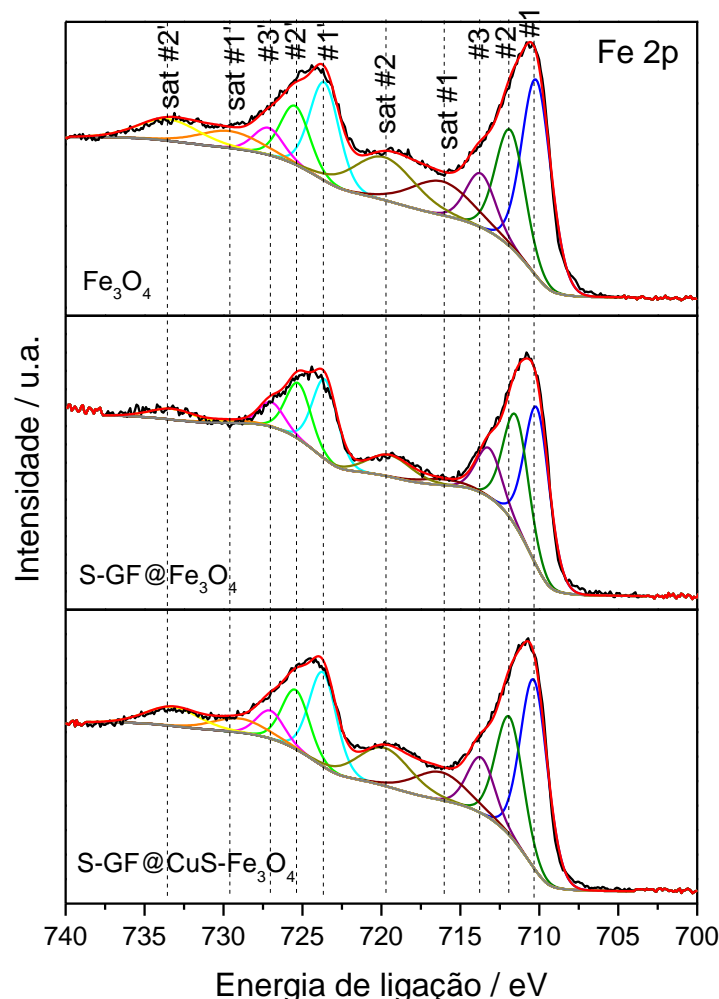


Figura 13 - Espectros de alta-resolução na região Fe 2p com a respetiva deconvolução, relativos a Fe_3O_4 , $\text{S-GF@Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{S-GF@CuS-Fe}_3\text{O}_4$; o espectro experimental foi apresentado a preto e o espectro ajustado, após a deconvolução, a vermelho.

Tabela 4 – Valores das energias de ligação (BE) e das percentagens atômicas relativas para cada componente determinadas pela deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução da região Fe 2p para as nanopartículas de Fe₃O₄ e os nanocompósitos S-GF@Fe₃O₄ e S-GF@CuS-Fe₃O₄.

Componentes Fe 2p	Fe ₃ O ₄		S-GF@Fe ₃ O ₄		S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	
	BE/eV	%At	BE/eV	%At	BE/eV	%At
Pico #1	710,2	24,5	710,2	30,0	710,3	25,7
Pico #2	711,8	14,9	711,6	20,0	711,9	16,2
Pico #3	713,6	7,1	713,3	8,5	713,7	7,6
Sat #1	716,3	9,3	---	---	716,3	7,3
Sat #2	720,0	11,0	718,9	8,2	719,8	9,9
Pico #1'	723,6	12,4	723,6	15,0	723,7	12,8
Pico #2'	725,4	7,4	725,3	10,0	725,4	8,1
Pico #3'	727,0	3,6	727,1	4,2	727,1	3,8
Sat #1'	729,0	4,6	---	---	729,0	3,6
Sat #2'	733,1	5,5	733,6	4,1	733,2	5,0
Δ(Pico #1,#1')	13,4	---	13,4	---	13,4	---
Δ(Pico #2,#2')	13,6	---	13,8	---	13,5	---
Δ(Pico #3,#3')	13,4	---	13,8	---	13,4	---

Os espectros de alta resolução na região O 1s, e respetiva deconvolução, relativos às nanopartículas de Fe₃O₄ e aos nanocompósitos S-GF@Fe₃O₄ e S-GF@CuS-Fe₃O₄ são apresentados na Figura 14; a energia de ligação dos picos e os valores de percentagem atômica relativas são apresentadas na Tabela 5. O espectro O 1s de Fe₃O₄ foi deconvoluído em 4 picos: pico #1 (529,9 eV), atribuído a O²⁻ na rede cristalina do Fe₃O₄, em posições octaédricas e tetraédricas; pico #2 (530,8 eV), correspondente a grupos hidroxilo adsorvidos na superfície das nanopartículas; pico #3 (531,6 eV), relacionado com os grupos hidroxilo provenientes da MIPA; pico #4 (532,6 eV), associado a moléculas de água retidas na estrutura cristalina de Fe₃O₄ [10, 124]. Os espectros O 1s dos nanocompósitos também apresentam 4 picos, resultantes da contribuição das nanopartículas de Fe₃O₄ e do S-GF: pico #1 (529,9 eV), associado a O²⁻ na rede cristalina do Fe₃O₄; pico #2 (531,2-530,9 eV), atribuído a ligações O=C em grupos cetona, quinona e aldeído presentes no suporte S-GF; pico #3 (532,1-531,6

eV), correspondente a grupos hidroxilo da MIPA e a ligações O-C de grupos fenol e epóxido de S-GF; pico #4 (533,4-532,6 eV), associado a moléculas de água aprisionadas na estrutura cristalina de Fe_3O_4 e a ligações O-C=O em ésteres e ácidos carboxílicos provenientes do S-GF [10, 124]. Em comparação com o espectro O 1s do S-GF, o pico adicional a cerca de 530 eV observado nos espectros dos nanocompósitos (devido às ligações O-Fe) comprova a presença do Fe_3O_4 nos nanocompósitos. No caso de $\text{S-GF@Fe}_3\text{O}_4$, os picos detetados encontram-se ligeiramente desviados, em relação a Fe_3O_4 , para maiores energias de ligação, sugerindo uma interação entre as nanopartículas de Fe_3O_4 e o substrato nesse material; não são observados desvios significativos em $\text{S-GF@CuS-Fe}_3\text{O}_4$.

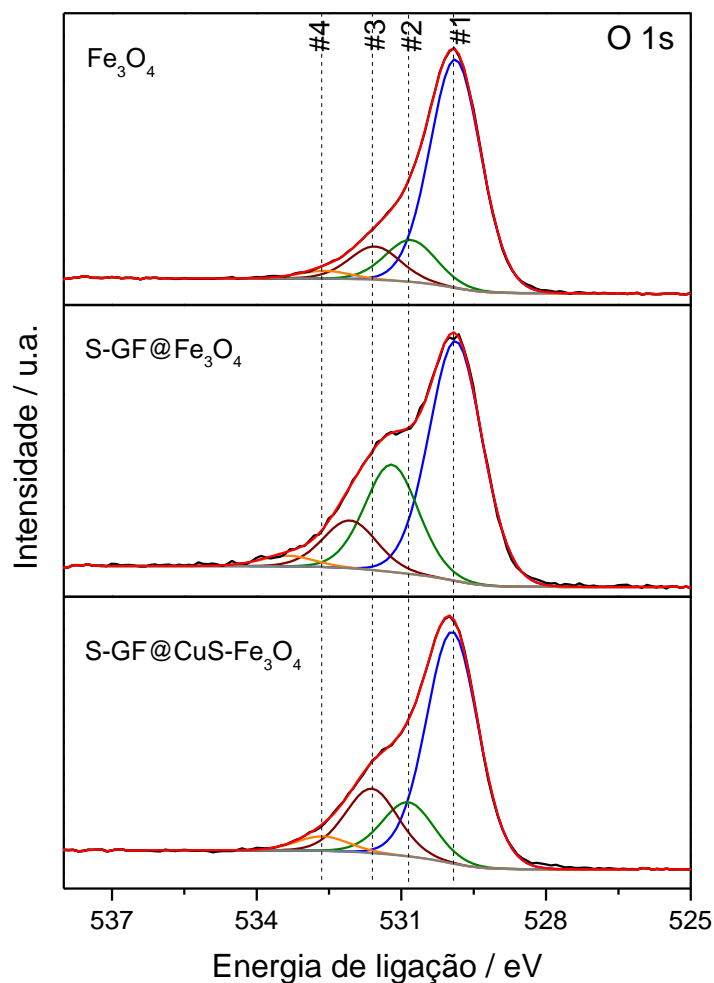


Figura 14 - Espectros de alta-resolução O 1s deconvoluídos, relativos a Fe_3O_4 , $\text{S-GF@Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{S-GF@CuS-Fe}_3\text{O}_4$; o espectro experimental foi apresentado a preto e o espectro ajustado, após a deconvolução, a vermelho.

Tabela 5 - Valores das energias de ligação (BE) e das percentagens atômicas relativas determinadas pela deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução da região O 1s para as nanopartículas de Fe₃O₄ e os nanocompósitos S-GF@Fe₃O₄ e S-GF@CuS-Fe₃O₄.

Componentes O 1s	Fe ₃ O ₄		S-GF@Fe ₃ O ₄		S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	
	BE/eV	%At	BE/eV	%At	BE/eV	%At
Pico #1	529,9	73,4	529,9	59,1	529,9	63,5
Pico #2	530,8	13,4	531,2	26,4	530,9	14,8
Pico #3	531,6	10,7	532,1	11,8	531,6	17,7
Pico #4	532,6	2,5	533,4	2,6	532,6	4,0

Os espectros de alta resolução Cu 2p deconvoluídos das nanopartículas de CuS e dos nanocompósitos S-GF@CuS e S-GF@CuS-Fe₃O₄ encontram-se na Figura 15. Na Tabela 6 são apresentadas as energias de ligação e percentagens atômicas relativas calculadas para cada componente. Os espectros de CuS e S-GF@CuS exibem dois picos principais a 931,9 e 951,7 eV, atribuídos aos componentes Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2}, com uma diferença de energia de 19,8-19,9 eV entre os picos. Por outro lado, e em conformidade com a reduzida percentagem atômica de cobre detetada na superfície do S-GF@CuS-Fe₃O₄ (0,3 %), tal como descrito na Tabela 2, o espectro obtido para este nanocompósito apresenta pouca resolução e bastante ruído, não sendo possível distinguir as duas componentes nem realizar a sua deconvolução, pelo que não é apresentado. De qualquer forma, os resultados sugerem que as nanopartículas de CuS não se encontram predominantemente na superfície deste nanocompósito, mas sim o Fe₃O₄.

A determinação da valência do cobre em sulfuretos/óxidos de cobre é complexa e um tema controverso na literatura [164, 180, 181]. Em particular, a valência do cobre na covellite (CuS) é ainda alvo de debate: a sua estrutura foi reportada em alguns estudos como (Cu⁺)₃(S₂²⁻)(S⁻¹) ou (Cu⁺)₃(S₂⁻)(S²⁻), com cobre apenas no estado de oxidação Cu⁺, enquanto outros trabalhos sugerem uma estrutura contendo também Cu²⁺, sob a forma de (Cu²⁺)(S₂²⁻)(Cu⁺)₂(S²⁻) [164, 180]. Fu *et al.* verificou por XPS que certos materiais Cu_xS, nomeadamente Cu_{1,75}S e Cu_{1,8}S, contêm Cu²⁺ na sua estrutura [182].

Tendo isto em consideração, o pico 2p_{3/2} de CuS foi deconvoluído com 4 picos: pico #1 (930,0 eV), atribuído a Cu elementar; pico #2 (931,9 eV), associado a Cu(I); pico #3 (933,4eV), relativo a Cu(II); pico #4 (934,9 eV), relacionado com óxidos e hidróxidos de cobre; observou-se também um pico a 942,5 eV, atribuído ao pico satélite do Cu(II), sat [102, 165]. A mesma deconvolução foi aplicada à componente 2p_{1/2}, tendo-se obtido os picos #1', #2', #3', #4' e sat' a 949,7, 951,6, 953,2, 954,5 e 961,3 eV, respetivamente. A razão Cu(II)/Cu(I)

obtida para este material (0,4) é um pouco inferior ao valor esperado de 0,5, considerando a estrutura da covellite ($\text{Cu}^{2+}(\text{S}_2^{2-})(\text{Cu}^+)_2(\text{S}^{2-})$), provavelmente devido à presença de outras fases contendo Cu(I) e/ou Cu(II), tal como inferido pelo difractograma do material obtido por XRD.

Na deconvolução do pico $2p_{3/2}$ do S-GF@CuS, os picos #2, #3 e #4 detetados no espectro do CuS continuaram a ser observados e surgiu um pico adicional, pico #5, a 937,0 eV, bem como dois picos satélites, a 940,4 e 944,4 eV, possivelmente associados a Cu(II) em diferentes ambientes químicos [165]. Em comparação com o espectro do CuS, os três picos em comum são observados no espectro do nanocompósito a maiores energias de ligação: pico #2 a 932,6 eV, pico #3 a 934,1 eV e pico #4 a 935,4 eV, indicando uma interação entre o substrato S-GF e as nanopartículas de CuS. A razão Cu(II)/Cu(I) obtida foi de 0,48, mais próxima do valor esperado considerando a estrutura da covellite. As deconvoluções e razões Cu(II)/Cu(I) distintas observadas em CuS e S-GF@CuS sugerem que a composição superficial das nanopartículas é ligeiramente diferente nos dois materiais.

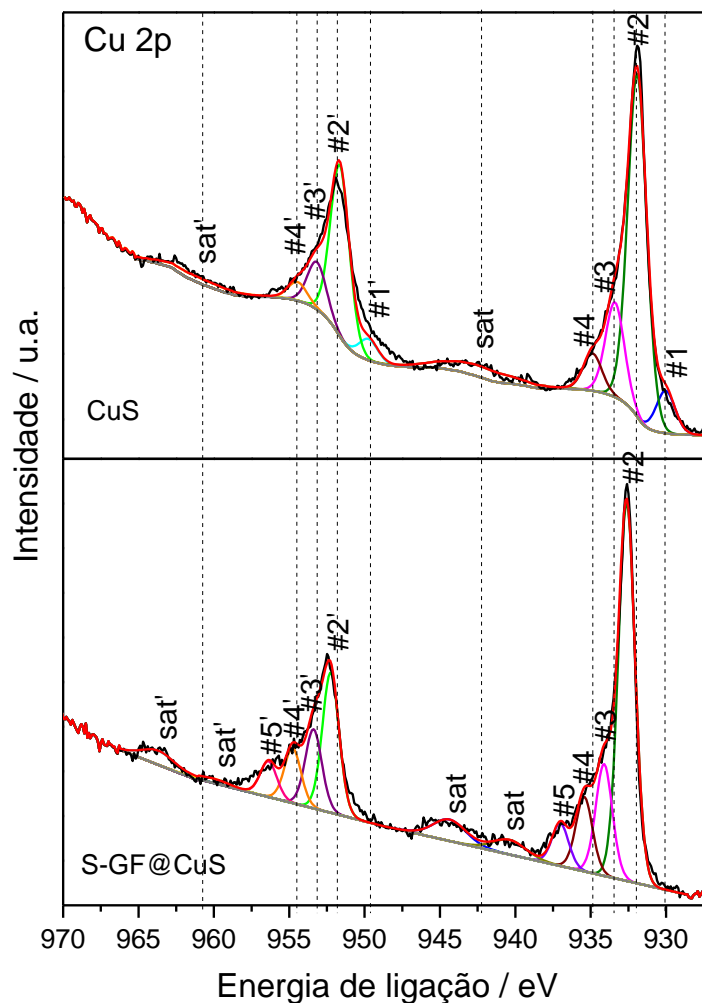


Figura 15 - Espectros de alta-resolução Cu 2p deconvoluídos, relativos a CuS e S-GF@CuS; o espectro experimental foi apresentado a preto e o espectro ajustado, após a deconvolução, a vermelho.

Tabela 6 - Valores das energias de ligação (BE) e das percentagens atômicas relativas determinadas pela deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução da região Cu 2p para as nanopartículas de CuS e o nanocompósito S-GF@CuS..

Componentes Cu 2p	CuS		S-GF@CuS	
	BE/eV	%At	BE/eV	%At
Pico #1	930,0	5,1	---	---
Pico #2	931,9	40,9	932,6	37,2
Pico #3	933,4	11,3	934,1	11,0
Pico #4	934,9	4,4	935,4	7,3
Pico #5	---	---	937,0	4,2
Sat	942,5	5,3	940,4	2,9
			944,4	4,1
Pico #1'	949,7	2,5	---	---
Pico #2'	951,6	20,1	952,3	13,5
Pico #3'	953,2	5,6	953,4	7,6
Pico #4'	954,5	2,2	954,8	5,3
Pico #5'	---	---	956,4	3,5
Sat'	961,3	2,6	960,0	0,8
			963,7	2,7
ΔPico #1,1'	19,7	---	---	---
ΔPico #2,2'	19,7	---	19,6	---
ΔPico #3,3'	19,8	---	19,3	---
ΔPico #4,4'	19,6	---	19,3	---
ΔPico #5,5'	---	---	19,4	---

Os espectros de alta resolução na região S 2p relativos às nanopartículas de CuS e aos nanocompósitos S-GF@CuS e S-GF@CuS-Fe₃O₄ são apresentados, na Figura 16, com a respetiva deconvolução. Os valores de energia de ligação e percentagens atômicas relativas

correspondentes aos vários componentes S 2p encontram-se na Tabela 7.

O espectro S 2p do CuS foi deconvoluído com 5 dupletos, cada um com a componente $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$: os picos #1,#1' (161,1-161,9 eV) foram atribuídos a ligações S-H; os conjuntos de picos #2,#2' (161,9-162,5 eV) e #3,#3' (163,2-164,1 eV) devem-se a enxofre na forma S^{2-} e S_2^{2-} , respetivamente [164, 180]; os picos #4,#4' (165,0-166,0 eV) associam-se a complexos com enxofre elementar e/ou a sulfuretos não estequiométricos com deficiência em cobre [180, 183]; o duplete constituído pelos picos #5,#5' (168,4-169,6 eV) é característico de grupos sulfato [183]. Os mesmos picos foram observados no espectro S 2p do S-GF@CuS (a 161,7-162,7, 162,6-163,4, 164,0-164,7, 165,5-166,4 e 169,0-170,2 eV), mas apresentam-se consideravelmente desviados para maiores energias de ligação (ΔBE entre 0,4 e 0,9 eV); a contribuição de S proveniente do S-GF deve ser considerada e pode justificar os deslocamentos verificados em todos os picos do nanocompósito em relação ao espectro original do CuS. As diferenças de energia de ligação entre os componentes $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ próximas de 1, observadas para todos os dupletos dos dois materiais, são um pouco inferiores ao valor esperado para CuS puro (1,2 eV) [180]. Em contraste, o espectro S 2p do nanocompósito S-GF@CuS-Fe₃O₄ apresenta menor resolução devido à pequena quantidade de enxofre detetada; na sua deconvolução consideraram-se dois dupletos, atribuídos predominantemente a ligações C-S-C (163,9 e 164,9 eV para as componentes $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, respetivamente) e a espécies de enxofre oxidadas (componente $2p_{3/2}$ a 167,5 eV e $2p_{1/2}$ a 268,5 eV) presentes no S-GF. A contribuição de CuS nestes picos deve também ser considerada (no caso do primeiro duplete devido sobretudo a espécies S^{2-} e S_2^{2-} e no segundo caso devido a grupos sulfato), mas em pequena extensão devido à baixa percentagem de Cu/CuS detetada à superfície por esta técnica.

Os espectros de XPS de alta resolução na região C 1s, com a respetiva deconvolução, para os três nanocompósitos preparados encontram-se na Figura 17, enquanto os valores de energia de ligação e as percentagens atômicas relativas de cada pico são apresentadas na Tabela 8. Os espectros de C 1s dos nanocompósitos S-GF@Fe₃O₄ e S-GF@CuS-Fe₃O₄ foram deconvoluídos com 7 picos: pico #1, (284,6 eV), pico #2 (285,2-285,3 eV), pico #3 (286,1 eV), pico #4 (286,8 eV), pico #5 (288,0-288,1 eV), pico #6 (288,9-289,0 eV) e o pico satélite, sat (290,0-290,3 eV), atribuídos, respetivamente, a C sp² da estrutura gráfica, C sp³ da MIPA adsorvida à superfície das NPs de Fe₃O₄, ligações C-O e C-S dos grupos presentes na estrutura do S-GF, ligações C=O e C=S na estrutura do S-GF, O-C=O dos grupos no S-GF, ligações C-O da MIPA e transições $\pi-\pi^*$ do S-GF. Por outro lado, o espectro de C 1s do S-GF@CuS apenas apresenta 5 picos, a 284,6 (pico #1), 286,2 (pico #3), 286,9 (pico #4), 287,9 (pico #5) e 290,3 eV (sat), com uma contribuição predominante de S-GF e, em menor extensão, do C presente em CuS. Os espectros de todos os nanocompósitos exibem os picos deslocados para maiores valores de energia de ligação, relativamente ao

espectro de C 1s do S-GF sozinho, com especial destaque para o pico #5, onde se detetam desvios entre 0,3 e 0,5 eV; o pico satélite contraria a tendência, com desvios (na ordem de 0,5-0,8 eV) para valores de energia de ligação menores. A contribuição dos precursores detetados no espectro de CuS pode provocar deslocamentos dos picos, contudo a percentagem atômica de Cu neste compósito é muito inferior à de C e, portanto, o perfil observado deve-se maioritariamente a S-GF. Assim, os desvios são explicados sobretudo pela interação entre S-GF e as nanopartículas de CuS e/ou Fe₃O₄.

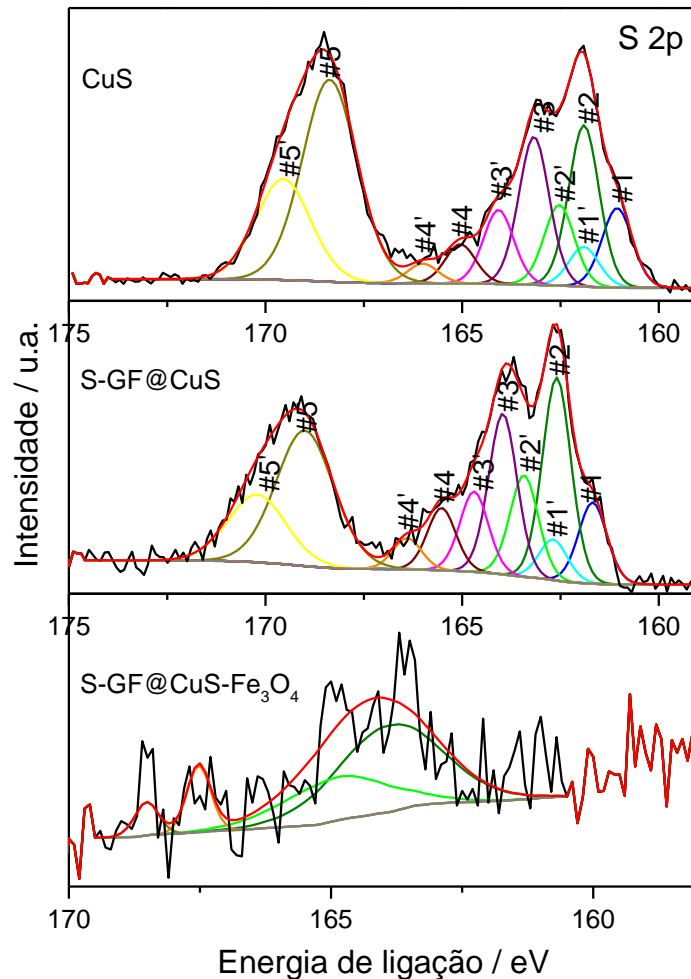


Figura 16 - Espectros de alta-resolução S 2p deconvoluídos, relativos a CuS, S-GF@CuS e S-GF@CuS-Fe₃O₄; o espectro experimental foi apresentado a preto e o espectro ajustado, após a deconvolução, a vermelho.

Tabela 7 - Valores das energias de ligação (BE) e das percentagens atômicas determinadas pela deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução da região S 2p para as nanopartículas de CuS e os nanocompósitos S-GF@CuS e S-GF@CuS-Fe₃O₄.

Componentes S 2p	CuS		S-GF@CuS		S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	
	BE/eV	%At.	BE/eV	%At.	BE/eV	%At.
Pico #1	161,1	6,7	161,7	7,0	163,9	56,9

Pico #2	161,9	13,7	162,6	17,4		
Pico #3	163,2	12,5	164,0	13,7		
Pico #4	165,0	3,3	165,5	5,3		
Pico #5	168,4	30,5	169,0	23,3	167,5	10,0
Pico #1'	161,9	3,4	162,7	3,5		
Pico #2'	162,5	6,8	163,4	8,7	164,9	28,3
Pico #3'	164,1	6,2	164,7	6,8		
Pico #4'	166,0	1,7	166,4	2,7		
Pico #5'	169,6	15,2	170,2	11,7	168,5	4,8
ΔPico #1,1'	0,8	---	0,9	---		
ΔPico #2,2'	0,6	---	0,7	---	1,0	---
ΔPico #3,3'	0,9	---	0,7	---		
ΔPico #4,4'	1,0	---	0,9	---		
ΔPico #5,5'	1,2	---	1,2	---	1,0	---

Tabela 8 - Valores das energias de ligação (BE) e das percentagens atômicas relativas determinadas pela deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução da região C 1s para os nanocompósitos S-GF@Fe₃O₄, S-GF@CuS e S-GF@CuS-Fe₃O₄.

Componentes C 1s	S-GF@Fe ₃ O ₄		S-GF@CuS		S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	
	B.E./eV	%At	B.E./eV	%At	B.E./eV	%At
Pico #1	284,6	75,1	284,6	93,9	284,6	72,6
Pico #2	285,2	7,0	---	---	285,3	6,6
Pico #3	286,1	4,4	286,2	1,4	286,1	6,2
Pico #4	286,8	2,7	286,9	1,3	286,8	4,4

Pico #5	288,0	1,2	287,9	0,4	288,1	1,4
Pico #6	288,9	1,5	---	---	289,0	1,8
Sat	290,0	8,2	290,3	3,1	290,3	7,0

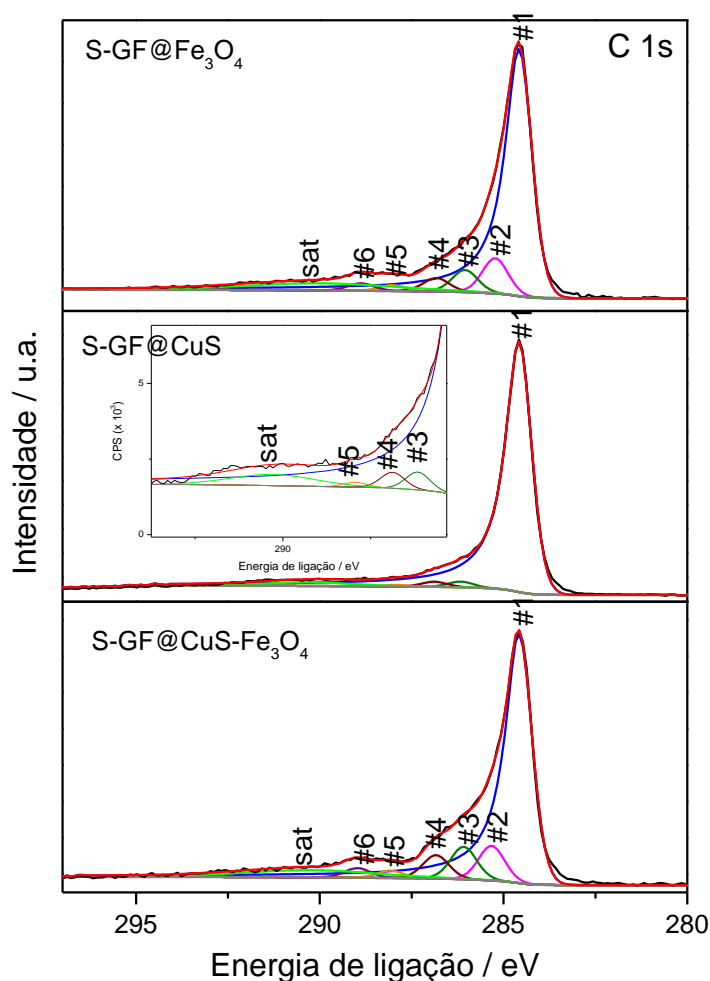


Figura 17 - Espectros de alta-resolução C 1s deconvoluídos, relativos a S-GF@Fe₃O₄, S-GF@CuS e S-GF@CuS-Fe₃O₄; o espectro experimental foi apresentado a preto e o espectro ajustado, após a deconvolução, a vermelho.

3.2.4. FTIR

Os nanocompósitos preparados e os seus componentes individuais foram caracterizados por FTIR; os espectros obtidos são apresentados na Figura 18. O espectro do S-GF apresenta um perfil típico de materiais de carbono, com bandas vibracionais pouco definidas e de baixa intensidade, devido à extensa presença de interações π-π [153]. No entanto, foi possível identificar uma banda a 1570 cm⁻¹, atribuída ao estiramento das ligações C=C, uma banda larga a aproximadamente 1160 cm⁻¹, associada ao estiramento das ligações

C-O de grupos funcionais presentes na estrutura do grafeno e a movimentos tangenciais das ligações C-C, e uma banda a 3445 cm^{-1} , relativa ao estiramento das ligações O-H dos grupos hidroxilo. Estes resultados estão de acordo com o observado no espectro de FTIR do GF de partida, tal como reportado nas Refs. [153, 168]. Adicionalmente, o espectro do S-GF apresenta uma banda extra a 1380 cm^{-1} , correspondente a vibrações de estiramento de ligações C-S [158, 169], o que mais uma vez indica o sucesso da dopagem com S na estrutura do GF.

Nos espectros de CuS e S-GF@CuS observou-se uma banda a cerca de 617 cm^{-1} relacionada com as vibrações de estiramento das ligações Cu-S, [94], e várias bandas no intervalo $788\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, provocadas pelo estiramento das ligações S-O e S=O [184]; a presença destas vibrações sugere uma oxidação da superfície dos materiais e está de acordo com os resultados de XPS. No espectro do CuS foi ainda possível detetar duas bandas a 3572 e 3485 cm^{-1} (estiramento de ligações N-H em amins primárias ou amidas não substituídas) e duas bandas fracas a ~ 2927 e $\sim 1617\text{ cm}^{-1}$ (estiramento de C-H e deformação de O-H), possivelmente resultantes de vestígios de precursores usados durante a síntese que ficaram adsorvidos no material. A banda larga a 3144 cm^{-1} , observada no espectro do S-GF@CuS, deve-se a vibrações de estiramento O-H dos grupos hidroxilo presentes no substrato S-GF ou à presença de água adsorvida à superfície do nanocompósito. Mais uma vez, no espectro do compósito, as bandas observadas entre 1050 e 2940 cm^{-1} têm contribuição das vibrações detetadas em S-GF.

Os espectros de Fe_3O_4 , S-GF@ Fe_3O_4 e S-GF@CuS- Fe_3O_4 apresentaram uma banda a cerca de 580 cm^{-1} , atribuída a vibrações de estiramento das ligações Fe-O na estrutura da magnetite, com um ombro a 625 cm^{-1} devido à oxidação da superfície das partículas [163]. Além disso, no intervalo de números de onda analisado foram também detetadas várias bandas de menor intensidade, correspondentes ao espectro de impressão digital da base utilizada (MIPA); as bandas mais intensas encontram-se a 1050 cm^{-1} (estiramento de ligações C-N e C-O), 1380 cm^{-1} (deformação das ligações C-H) e 2940 cm^{-1} (estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H) [163]. A banda larga a 3429 cm^{-1} e a banda a 1635 cm^{-1} correspondem ao estiramento e deformação das ligações O-H, respetivamente, dos grupos hidroxilo presentes na superfície do material ou dos resíduos de MIPA [163]. É importante ter em conta que, nos nanocompósitos, as bandas identificadas no intervalo $1050\text{-}2940\text{ cm}^{-1}$ têm também a contribuição das vibrações C=C, C-O, C-C e C-S identificadas no S-GF; as bandas a 580 e 625 cm^{-1} do compósito S-GF@CuS- Fe_3O_4 têm ainda contribuição do estiramento de Cu-S.

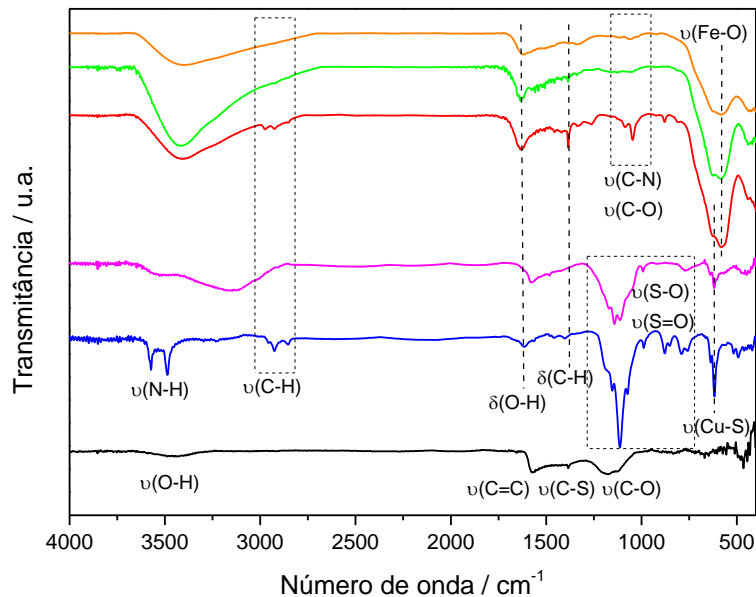


Figura 18 - Espectros de FTIR do S-GF (a preto), CuS (a azul), S-GF@CuS (a magenta), Fe₃O₄ (a vermelho), S-GF@Fe₃O₄ (a verde) e S-GF@CuS-Fe₃O₄ (a laranja).

3.2.5. TEM

A morfologia do substrato S-GF, das nanopartículas de Fe₃O₄ e do nanocompósito S-GF@CuS-Fe₃O₄ foi avaliada por TEM (Figura 19). Na micrografia obtida para o S-GF (Figura 19 (a)), foi possível observar algumas folhas de grafeno, cujo tamanho varia desde o micrómetro a centenas de nanómetros. Comparando estes resultados com as micrografias do GF de partida, apresentadas na Ref. [168], verifica-se que a dopagem não provocou alterações morfológicas extensas, embora se detetem alguns defeitos e dobras nas arestas do S-GF.

A micrografia do Fe₃O₄ (Figura 19 (b)) revelou que as nanopartículas têm uma forma aproximadamente esférica, sendo possível distinguir uma camada pouco espessa a envolver as partículas; esta camada é atribuída à presença de resíduos de MIPA adsorvidos na superfície do material [163], e corrobora os resultados obtidos por XPS e FTIR. A distribuição do tamanho das partículas foi ajustada a uma distribuição log-normal (Figura 20), tendo-se obtido um tamanho médio partícula de 9,5 nm ($\pm 1,8$ nm). Este valor é similar ao calculado por XRD (d_{XRD}).

Na micrografia do S-GF@CuS-Fe₃O₄ (Figura 19 (c)) observaram-se várias nanopartículas incorporadas nas folhas de grafeno, especialmente nas arestas, mais reativas, do grafeno, comprovando o sucesso da preparação do nanocompósito [185].

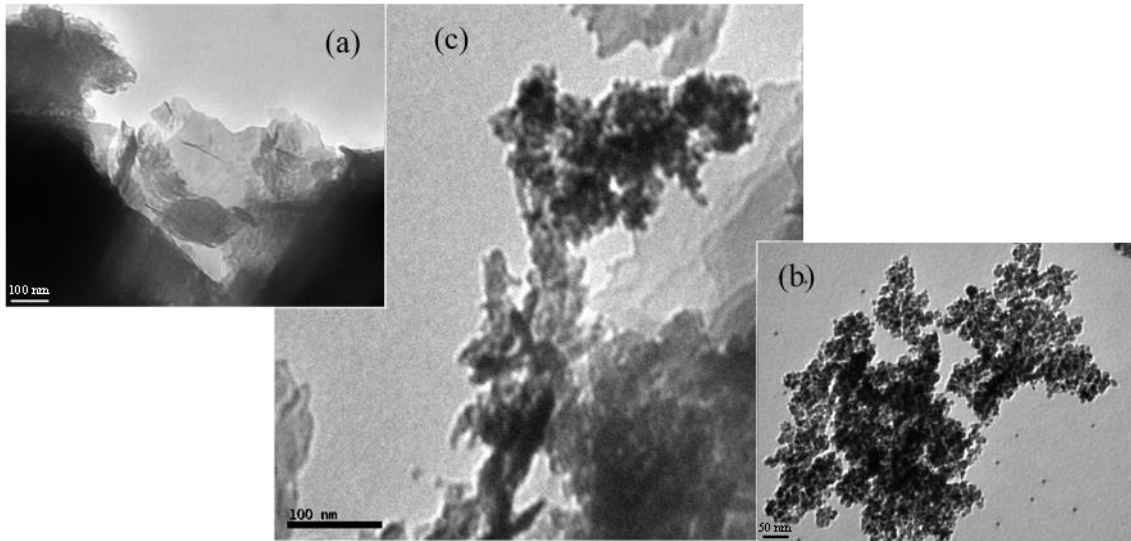


Figura 19 - Micrografias de TEM de (a) S-GF, (b) Fe₃O₄ e (c) S-GF@CuS-Fe₃O₄.

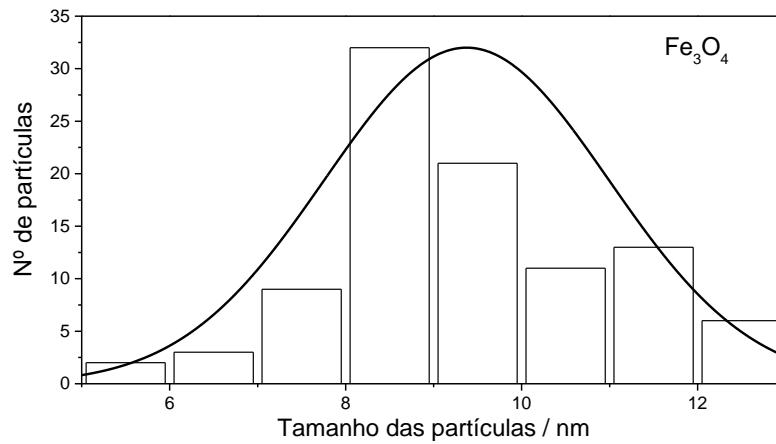


Figura 20 – Histograma relativo à distribuição do tamanho das partículas de Fe₃O₄, obtido através das micrografias de TEM; a linha sólida representa o ajuste à distribuição log-normal.

Capítulo 4

Processos catalíticos *Fenton*

4. Processos catalíticos *Fenton*

4.1. Foto-*Fenton*

4.1.1. Degradação fotocatalítica de 4-NPh

A quantidade de 4-NPh degradado na ausência de catalisadores foi quantificada em dois ensaios de controlo: o primeiro na presença de luz UV e o segundo na presença de luz e H_2O_2 (Figura 21). Os resultados demonstram que praticamente não ocorre fotólise direta do poluente (conversão de apenas 7,1% após 180 min); no entanto, a degradação na presença de H_2O_2 é significativa (71,9% após 180 min), devido à formação de radicais extremamente reativos por fotólise do reagente [186].

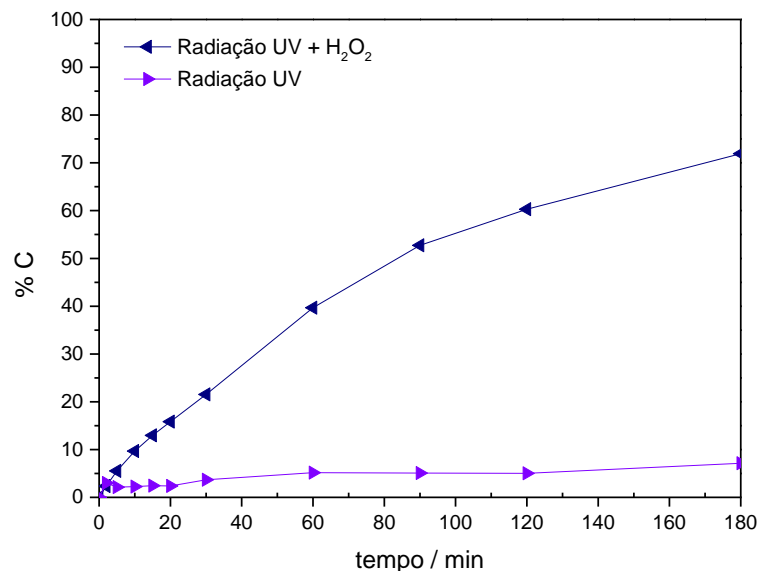


Figura 21 - Ensaios de controlo para a degradação de 4-NPh por ação de radiação UV ou radiação UV e H_2O_2 .

As percentagens de conversão de 4-NPh, após 180 min de reação fotocatalítica, encontram-se na Tabela 9; os perfis de conversão são apresentados na Figura 22. S-GF, Fe_3O_4 e S-GF@ Fe_3O_4 exibiram baixa atividade fotocatalítica para a degradação de 4-NPh, com valores de conversão similares ou mesmo inferiores ao do ensaio de controlo com H_2O_2 , convertendo apenas 37, 56 e 70%, respetivamente, após 180 min de irradiação. Por outro lado, os nanocompósitos com as nanopartículas de CuS apresentaram melhores atividades fotocatalíticas: S-GF@CuS obteve uma conversão de 75% de 4-NPh, enquanto S-GF@CuS- Fe_3O_4 foi capaz de converter mais de 95%, ao fim de 180 min, obtendo o melhor desempenho.

De forma geral, todos os nanocompósitos exibiram desempenhos fotocatalíticos melhorados relativamente aos seus componentes individuais, sugerindo um efeito sinérgico positivo entre os componentes. Este efeito foi mais visível em S-GF@CuS- Fe_3O_4 , com um aumento de conversão na ordem de 20 e 25% em relação a S-GF@CuS e S-GF@ Fe_3O_4 ,

respetivamente; a melhoria foi de 39% para as nanopartículas Fe_3O_4 e de 58% para S-GF. A interação benéfica entre espécies de Cu e Fe na degradação de poluentes orgânicos por processos heterogêneos do tipo *Fenton* foi já extensamente reportada na literatura [56, 187-191], tal como a interação entre o grafeno e Fe_3O_4 [85, 152, 192], enquanto que a atividade fotocatalítica de um compósito com grafeno e CuS foi demonstrada por Wang *et al* [98]. A presença das nanopartículas de CuS parece ter um efeito muito significativo na degradação de 4-NPh, conduzindo a um aumento superior do desempenho dos catalisadores em comparação com as nanopartículas de Fe_3O_4 , como se deduz da comparação das conversões obtidas com nanocompósitos S-GF@CuS e S-GF@ Fe_3O_4 .

Tabela 9 – Percentagens de conversão obtidas, ao final de 180 min de reação fotocatalítica

Catalisador	% Conversão de 4-NPh ^a
S-GF	37,4
Fe_3O_4	56,4
S-GF@ Fe_3O_4	70,0
S-GF@CuS	75,0
S-GF@CuS- Fe_3O_4	95,2

^a valores obtidos para 180 min de reação

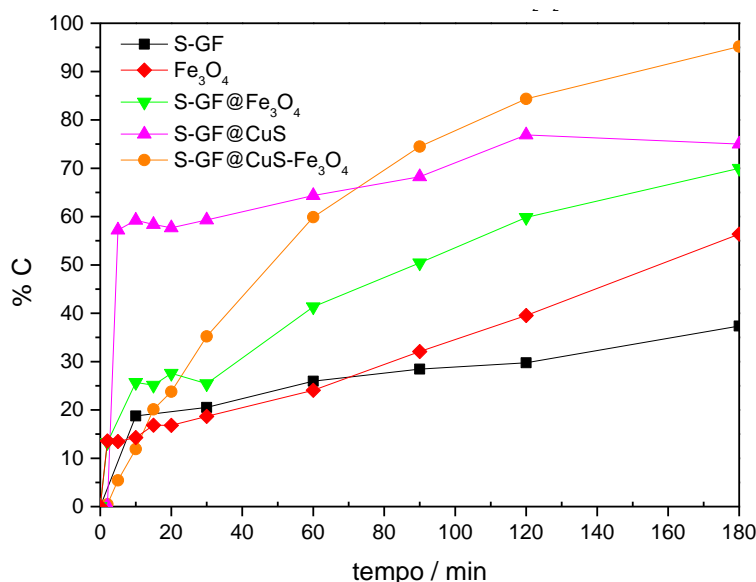


Figura 22 - Perfis de conversão de 4-NPh, em função do tempo, para a série de catalisadores metálicos.

O papel da radiação na degradação de 4-NPh foi avaliado ao testar o catalisador mais promissor num processo *Fenton*. Para permitir comparações, o teste decorreu nas mesmas condições experimentais utilizadas em foto-*Fenton*, sendo a ausência de radiação UV a única diferença. O perfil de conversão obtido, com S-GF@CuS- Fe_3O_4 , pelo processo de

Fenton encontra-se na Figura 23; o perfil obtido por foto-*Fenton* é também apresentado, para efeitos de comparação. Verificou-se que o processo de *Fenton* foi claramente mais lento, após os momentos iniciais, com uma conversão de apenas 61,2% ao fim de 180 min de reação, em comparação com a conversão de 95,2% obtida na presença de luz UV. Tendo em conta os resultados obtidos nos ensaios de controlo, é provável que esta diferença considerável se deva sobretudo à fotólise de H_2O_2 , conduzindo a uma maior produção de radicais HO. Estes resultados expressam a importância da radiação na degradação do poluente, justificando a preferência por processos de foto-*Fenton* em relação a *Fenton*.

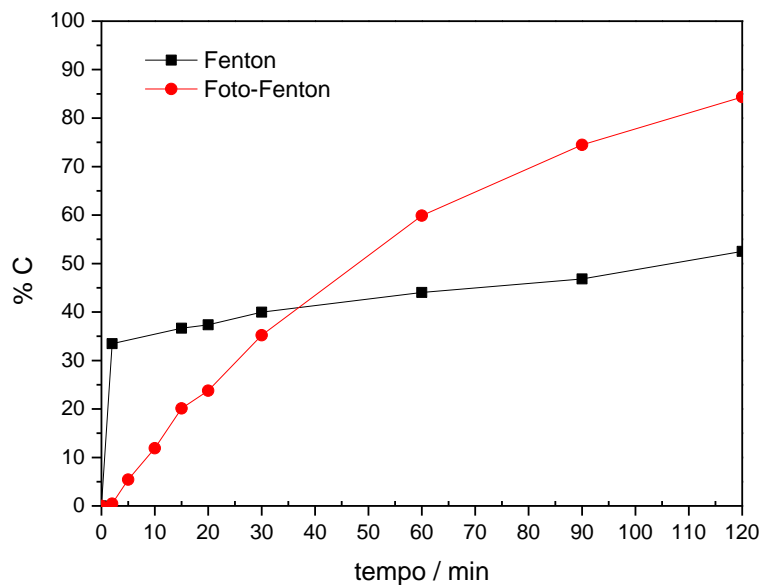


Figura 23 - Desempenho de S-GF@CuS-Fe₃O₄ na degradação de 4-NPh pelos processos do tipo *Fenton* e foto-*Fenton*.

A estabilidade do fotocatalisador mais promissor, S-GF@CuS-Fe₃O₄, foi avaliada num segundo ciclo de degradação de 4-NPh. Foram utilizadas as mesmas condições experimentais do 1º ciclo e o catalisador foi previamente lavado com água e etanol e deixado a secar ao ar antes de ser reutilizado. Comparando os perfis de conversão dos 2 ciclos (Figura 24), foi possível observar que não houve perda de atividade fotocatalítica entre ciclos, indicando a boa estabilidade do catalisador. De facto, a conversão obtida no 2º ciclo foi ligeiramente superior à do 1º ciclo (96,5% vs. 92,6%). Contudo, a diferença não é muito significativa, pelo que pode dever-se a erros experimentais ou mesmo à imprecisão da técnica utilizada na monitorização da reação e não a um aumento do desempenho do catalisador.

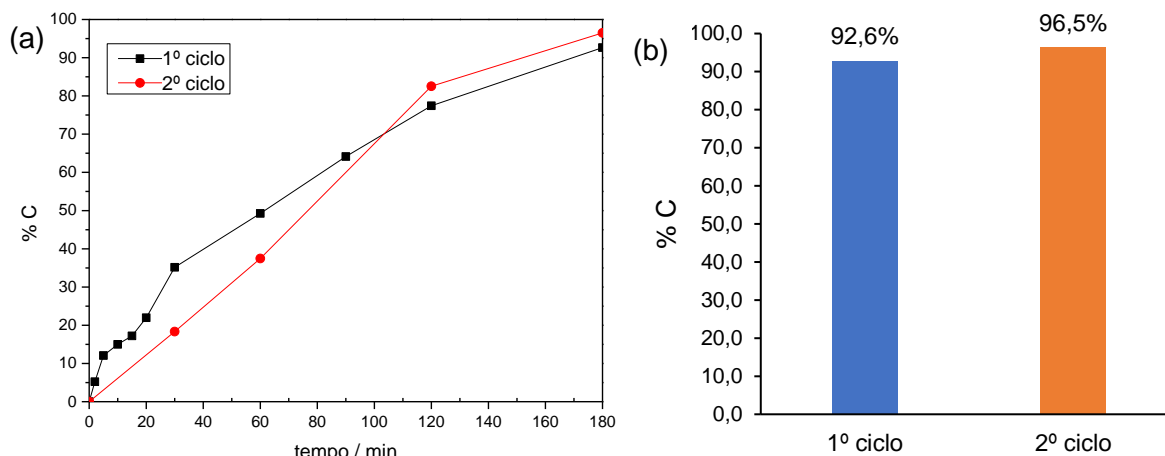


Figura 24 - Desempenho de S-GF@CuS-Fe₃O₄ em 2 ciclos de fotodegradação de 4-NPh: (a) perfis de conversão e (b) percentagens de conversão ao final de 180 min de reação.

A formação de produtos da degradação de 4-NPh com o catalisador mais promissor foi avaliada por ¹H NMR, após 180 minutos de reação. O espectro de ¹H NMR de 4-NPh (Figura 25) exibe 2 dupletos a 8,1 e 6,8 ppm, correspondentes aos prótons aromáticos (3,4) e (2,5), respectivamente, e um singlete a 4,7 ppm resultante de grupos OH do solvente (D₂O). Dado que nenhum destes sinais foi observado nos espectros dos meios reacionais após o 1º ou 2º ciclo de degradação com S-GF@CuS-Fe₃O₄ (Figura 26), é possível concluir que a quantidade de poluente presente nas amostras é nula ou encontra-se abaixo dos limites de detecção da técnica. A ausência de sinais no ciclo 1 de degradação, com exceção do singlete de D₂O a 4,7 ppm, sugere uma mineralização de 4-NPh completa. Contudo, o mesmo não foi observado no ciclo 2: os sinais detectados entre 1 e 3,5 ppm indicam a presença de prótons alifáticos, indicando uma mineralização incompleta, com a conversão de 4-NPh em compostos alifáticos.

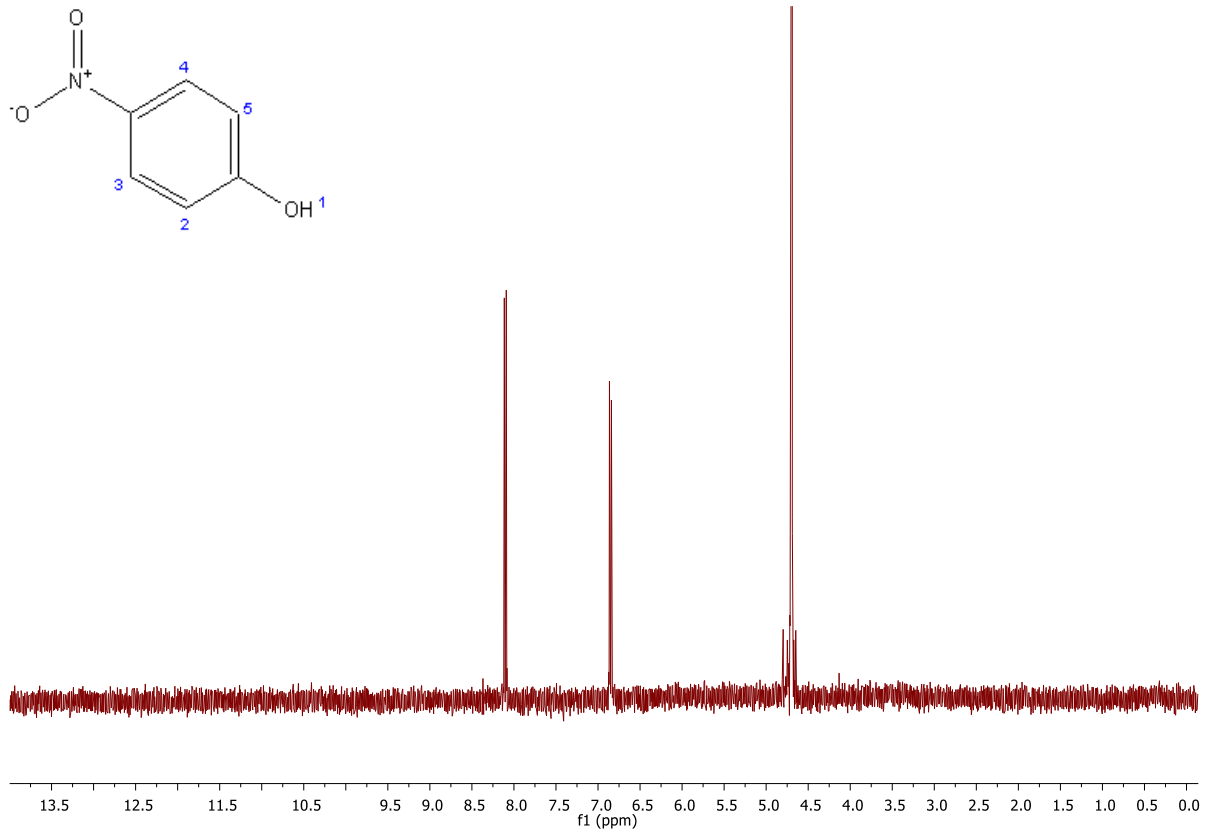


Figura 25 - Espectro de ¹H NMR de 4-NPh, realizado em D₂O.

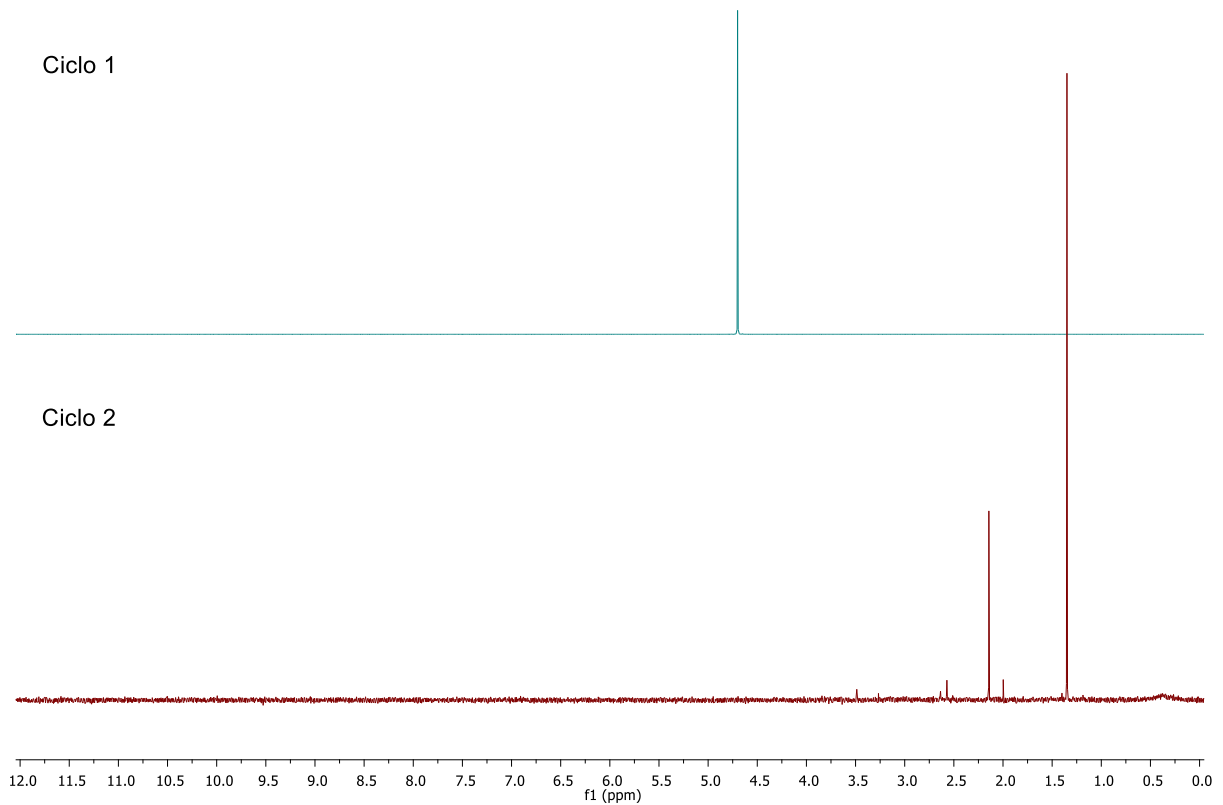


Figura 26 - Espectros de ¹H NMR dos meios reacionais após o 1^o e 2^o ciclo de degradação de 4-NPh por foto-Fenton, catalisado por S-GF@CuS-Fe₃O₄; espectros realizados em D₂O.

3.2.1.1. Testes de adsorção

De forma a avaliar o efeito da adsorção de 4-NPh nas condições experimentais testadas, as capacidades de adsorção dos nanocompósitos e dos seus componentes individuais foram determinadas. Vários dos catalisadores testados apresentaram valores de adsorção de 4-NPh consideráveis; os valores de %4-NPh_{adsorvido}, após 120 min de adsorção, encontram-se na Tabela 10 e os perfis de adsorção na Figura 27. Embora as nanopartículas de Fe₃O₄ tenham exibido uma adsorção de apenas 6,3%, os catalisadores com maior percentagem de carbono à superfície (de acordo com os resultados de XPS), S-GF, S-GF@Fe₃O₄ e S-GF@CuS, apresentaram uma elevada adsorção de 4-NPh (83, 64 e 44%, respetivamente, ao fim de 120 min de adsorção). A extensa adsorção nestes catalisadores é característica dos materiais de carbono e deve-se à elevada densidade de defeitos na rede cristalina de S-GF (confirmada por espectroscopia Raman), uma vez que os defeitos podem atuar como sítios ativos para a adsorção [90, 193]. É importante notar que a %4-NPh_{adsorvido} diminui nestes 2 compósitos, em comparação com S-GF individual, sugerindo uma redução da área e da quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção de 4-NPh provocada pela incorporação das nanopartículas de CuS e Fe₃O₄ nas folhas de grafeno. De facto, a quantidade significativa de nanopartículas (especialmente de Fe₃O₄) presentes à superfície de S-GF@CuS-Fe₃O₄, verificada por TEM e XPS, levou a uma adsorção de apenas 2,5 %.

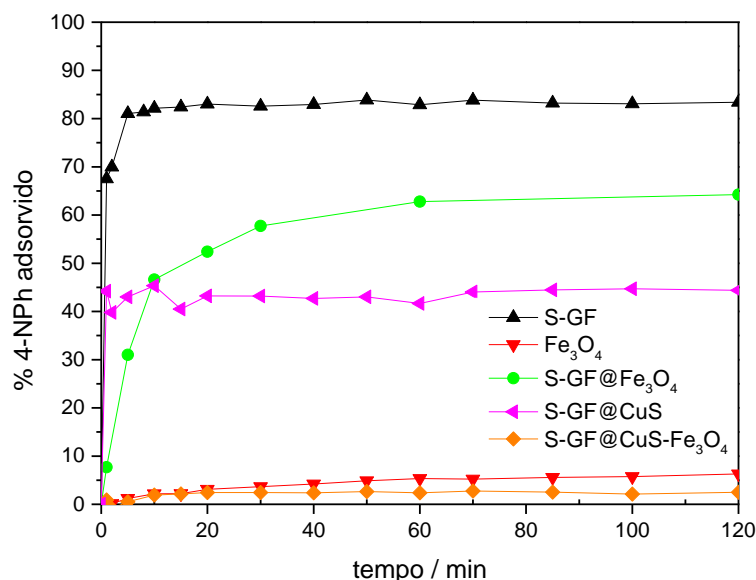


Figura 27 - Perfis de adsorção de 4-NPh, em função do tempo, para a série de catalisadores metálicos.

Tabela 10 – Percentagens de 4-NPh adsorvido nos catalisadores, ao final de 120 min de adsorção

Catalisador	% 4-NPh adsorvido ^a
S-GF	83,4
Fe ₃ O ₄	6,3
S-GF@Fe ₃ O ₄	64,2
S-GF@CuS	44,4
S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	2,5

^a valores obtidos após um período de adsorção de 120 min

3.2.2. Cinética da degradação de 4-NPh

Nas condições experimentais utilizadas, é de se esperar que a degradação fotocatalítica de 4-NPh obedeça a uma cinética de pseudo-primeira ordem, uma vez que H₂O₂ encontra-se presente em largo excesso no meio reacional e, portanto, a sua concentração pode ser considerada constante no decorrer da reação [194]. Esta hipótese foi validada através da representação gráfica dos perfis cinéticos de acordo com a eq. (28)

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (\text{eq. 28})$$

onde C₀ e C correspondem à concentração de 4-NPh no instante inicial e num dado instante t, respetivamente, e k corresponde à constante de pseudo-primeira ordem; os perfis obtidos são apresentados na Figura 28. Todos os catalisadores apresentaram boas relações lineares entre ln(C/C₀) e t, ao longo dos 180 min de reação, comprovando a cinética sugerida [195]. Deste modo, os valores de k foram calculados a partir do declive dos gráficos ln(C/C₀) vs t. Os valores de k obtidos e os coeficientes de correlação (r²) relativos aos ajustes lineares são apresentados na Tabela 11. Claramente, o nanocompósito S-GF@CuS-Fe₃O₄ exibiu a maior constante de velocidade (k=0,013 min⁻¹) dentro da série testada, seguido por S-GF@Fe₃O₄ (k=0,006 min⁻¹); os valores de k dos restantes catalisadores rondam os 0,001-0,003 min⁻¹.

Para um processo homogêneo de foto-Fenton (com um sal de Fe²⁺ dissolvido no meio reacional) e na ausência de catalisador, Goi *et al.* reportaram valores de k entre 0 e 0,02 s⁻¹ (3,3x10⁻⁴ min⁻¹), para uma concentração de Fe²⁺ variável entre 0 e 1 mM, pH 3 e concentração de H₂O₂ de 10 mM [196]. A vasta maioria dos estudos de degradação deste poluente por foto-Fenton heterogêneo apresentam cinéticas mais favoráveis, mas as diferentes condições experimentais utilizadas dificultam uma comparação rigorosa dos resultados cinéticos de vários catalisadores. Por exemplo, Barreca *et al* usaram montmorilonita-alginatos ricos em ferro na degradação de uma solução de 4-NPh 2,8 mmol dm⁻³ por foto-Fenton solar e obtiveram uma constante de pseudo-primeira ordem de 0,019 min⁻¹; contudo, a concentração de H₂O₂ (0,176 mol dm⁻³) e a massa de catalisador (0,103 g) utilizada é muito superior à do nosso trabalho [197]. Por outro lado, foi obtida uma constante de 0,495 min⁻¹, a 30 °C, para uma degradação assistida por uma lâmpada UV de 18 W e

catalisada por 2,0 g de oxalato férrico suportado em caulino tratado com ácido fosfórico, com $[4\text{-NPh}]_0 = 100 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12,8 \text{ mmol dm}^{-3}$ e pH 5,25 [198]. Nezamzadeh-Ejhi *et al* realizaram um estudo extensivo da cinética de um processo do tipo *Fenton* assistido por uma lâmpada de mercúrio de 75 W e catalisado por ZnO suportado num zeólito, variando vários parâmetros (nomeadamente, o pH, massa de catalisador, concentração de 4-NPh e de H_2O_2) e obtendo um valor máximo de $0,017 \text{ min}^{-1}$ [199]. Yang *et al* indicam constantes de pseudo-primeira ordem semelhantes aos obtidos neste trabalho, com valores na ordem de $0,001\text{-}0,023 \text{ min}^{-1}$, para concentrações de 4-NPh no intervalo de $10\text{-}50 \text{ mg dm}^{-3}$, num estudo de degradação fotocatalisada por $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$; no entanto, as experiências foram realizadas na ausência de H_2O_2 , pelo que a comparação entre os dois trabalhos não é a mais adequada [200]. De forma geral, a cinética verificada com S-GF@CuS- Fe_3O_4 é semelhante à encontrada na literatura, apesar das menores concentrações de H_2O_2 e massas de catalisador utilizadas.

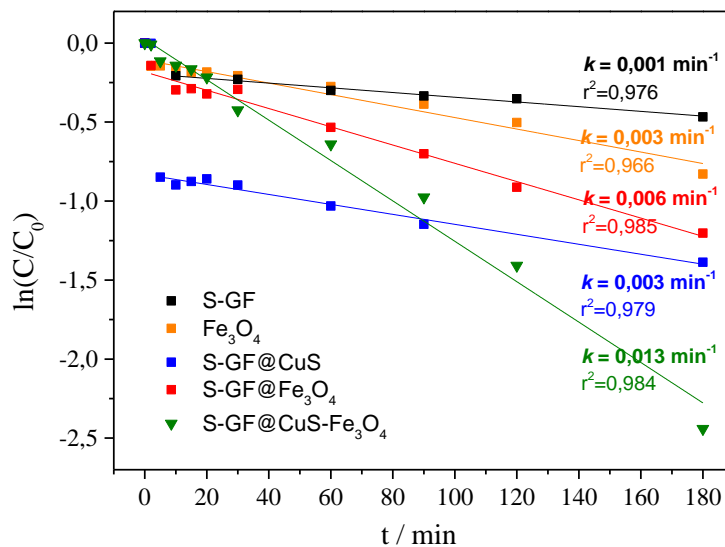


Figura 28 - Ajuste dos dados relativos à degradação fotocatalítica de 4-NPh a uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Tabela 11 - Velocidades específicas da fotodegradação de 4-NPh

Catalisador	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	r^2
S-GF	0,001	0,976
Fe_3O_4	0,003	0,966
S-GF@ Fe_3O_4	0,006	0,985
S-GF@CuS	0,003	0,979
S-GF@CuS- Fe_3O_4	0,013	0,984

3.2.3. Caracterização dos catalisadores após fotodegradação/adsorção de 4-NPh

Os catalisadores foram caracterizados após a fotocatalise e adsorção de 4-NPh por FTIR-ATR. Após um período de 120 minutos de adsorção, foi possível observar algumas bandas extra nos espectros de S-GF, S-GF@Fe₃O₄ e S-GF@CuS (Figura 29), atribuíveis a 4-NPh; as regiões com bandas adicionais mais intensas foram destacadas a tracejado na Figura 29. Não se verificam alterações significativas nos espectros antes e após adsorção com os restantes catalisadores, o que vai de encontro às suas fracas capacidades de adsorção, tal como determinado anteriormente. Os resultados obtidos indicam que não ocorreu uma alteração significativa da estrutura dos materiais após a fotocatalise, dado que apenas as bandas originais são observadas; só no espectro de S-GF é ainda possível detetar algumas bandas extra, provenientes de 4-NPh adsorvido no material. Infere-se, portanto, que a diminuição da quantidade de poluente observada deveu-se apenas à sua degradação, tendo a adsorção um efeito desprezável.

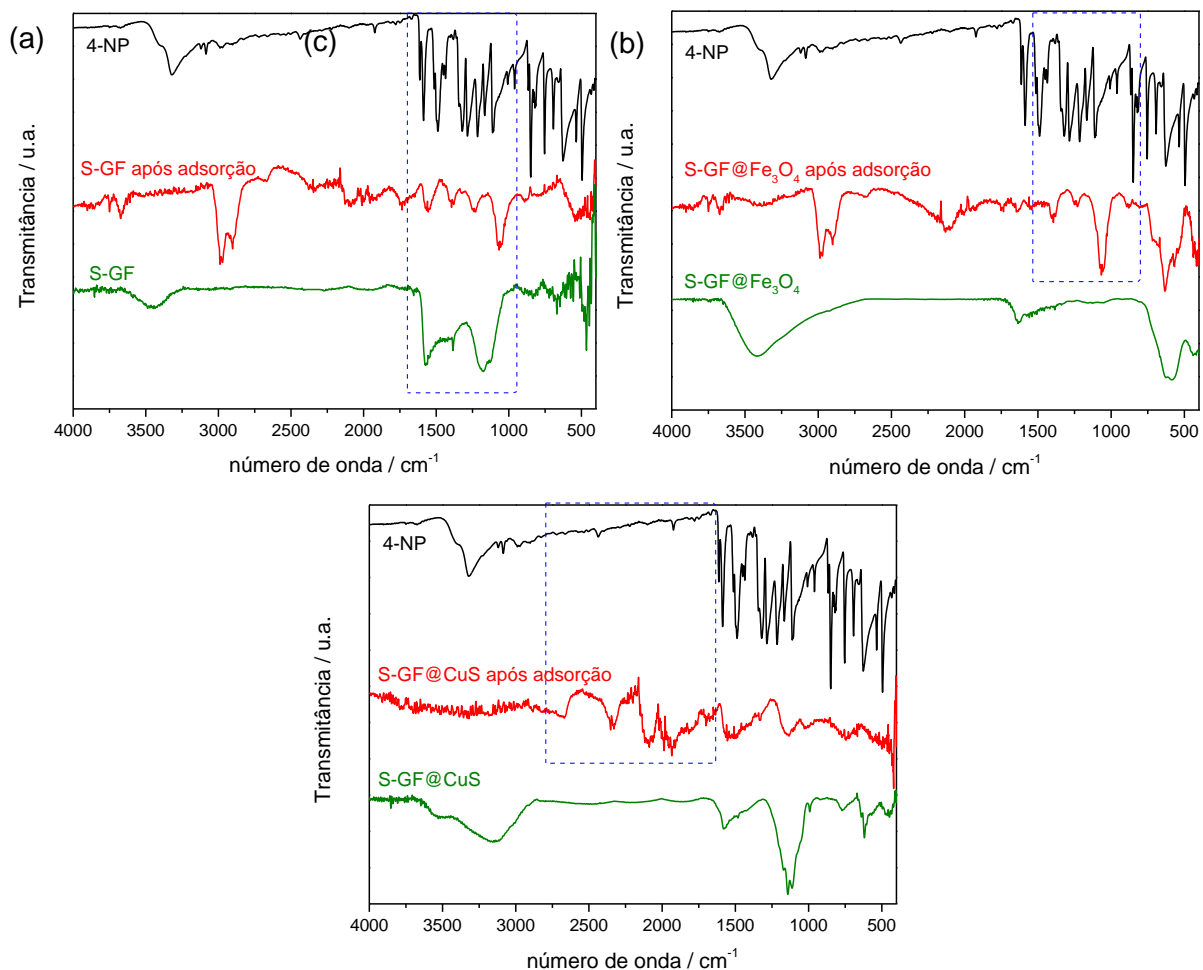


Figura 29 - Espectros de FTIR-ATR de (a) S-GF, (b) S-GF@Fe₃O₄ e (c) S-GF@CuS antes e após a adsorção de 4-NPh (o espectro de 4-NPh foi adicionado para efeitos de comparação); as regiões onde se detetam as alterações mais significativas foram destacadas a tracejado.

4.2. Eletro-Fenton

4.2.1. Atividade eletrocatalítica para ORR

A atividade eletrocatalítica dos materiais preparados para a redução do O_2 foi avaliada por CV e LSV, a pH 3, em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH ajustado com H_2SO_4) saturado com N_2 ou O_2 , usando dois elétrodos – RDE ou RRDE.

4.2.1.1. Catalisadores não metálicos

Os CVs de GF e dos grafenos oxidados, obtidos em N_2 e O_2 , encontram-se apresentados na Figura 30 (a). No eletrólito saturado com N_2 não se detetou qualquer processo eletroquímico. Por outro lado, na presença de O_2 foi possível observar um pico de redução bem definido, a aproximadamente $E = -0,18, -0,17, -0,18$ e $-0,14 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ para o GF, GFh, GFht e GFo, respetivamente, o qual é atribuído ao processo irreversível da redução do oxigénio. As três metodologias de oxidação testadas conduzem a um aumento (em valor absoluto) das intensidades de corrente dos picos de ORR, especialmente visível em GFht e GFo. Apenas um dos nanotubos estudados apresentou um processo eletroquímico no CV obtido na presença de N_2 (Figura 30 (b)): MWCNTht apresenta um pico pouco definido a $-0,24 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, provavelmente resultante de uma contaminação do material. Na presença de O_2 (Figura 30 (b)), os materiais MWCNT e MWCNTo apresentaram um pico catódico bem definido a $E = -0,33 \text{ V}$ e $E = -0,18 \text{ V vs Ag/AgCl}$, respetivamente, enquanto os materiais MWCNTht e MWCNTht apresentaram um processo eletroquímico a aproximadamente $E = -0,25 \text{ V vs Ag/AgCl}$, apesar do pico estar menos definido. Tal como para o grupo dos grafenos, estes processos foram atribuídos à redução do oxigénio. Em ambos os casos, os resultados sugerem a atividade eletrocatalítica dos materiais preparados para a redução do oxigénio. Mais uma vez, a oxidação em fase gasosa e a oxidação com HNO_3 seguida de tratamento térmico levam a um aumento considerável (em valor absoluto) das intensidades dos picos de redução de O_2 . Comparando os dois grupos de materiais, a influência do método de oxidação usado no desempenho eletrocatalítico para a redução do O_2 parece ser maior no caso dos MWCNTs, considerando os CVs com perfis distintos obtidos com estes materiais, em comparação com os CVs de perfil semelhante obtidos com os grafenos. A diferença verificada no potencial a que ocorre a redução de O_2 nestes catalisadores evidencia também o papel relevante da oxidação seletiva no caso dos MWCNTs. Estes resultados sugerem que, a maior extensão da oxidação de MWCNT relativamente a GF (verificada por XPS e TPD) é relevante no comportamento eletroquímico dos catalisadores. É de notar que o processo de oxidação resultou no aumento das áreas superficiais apenas no caso dos MWCNTs, o que pode

também justificar as diferenças verificadas nos CVs destes materiais.

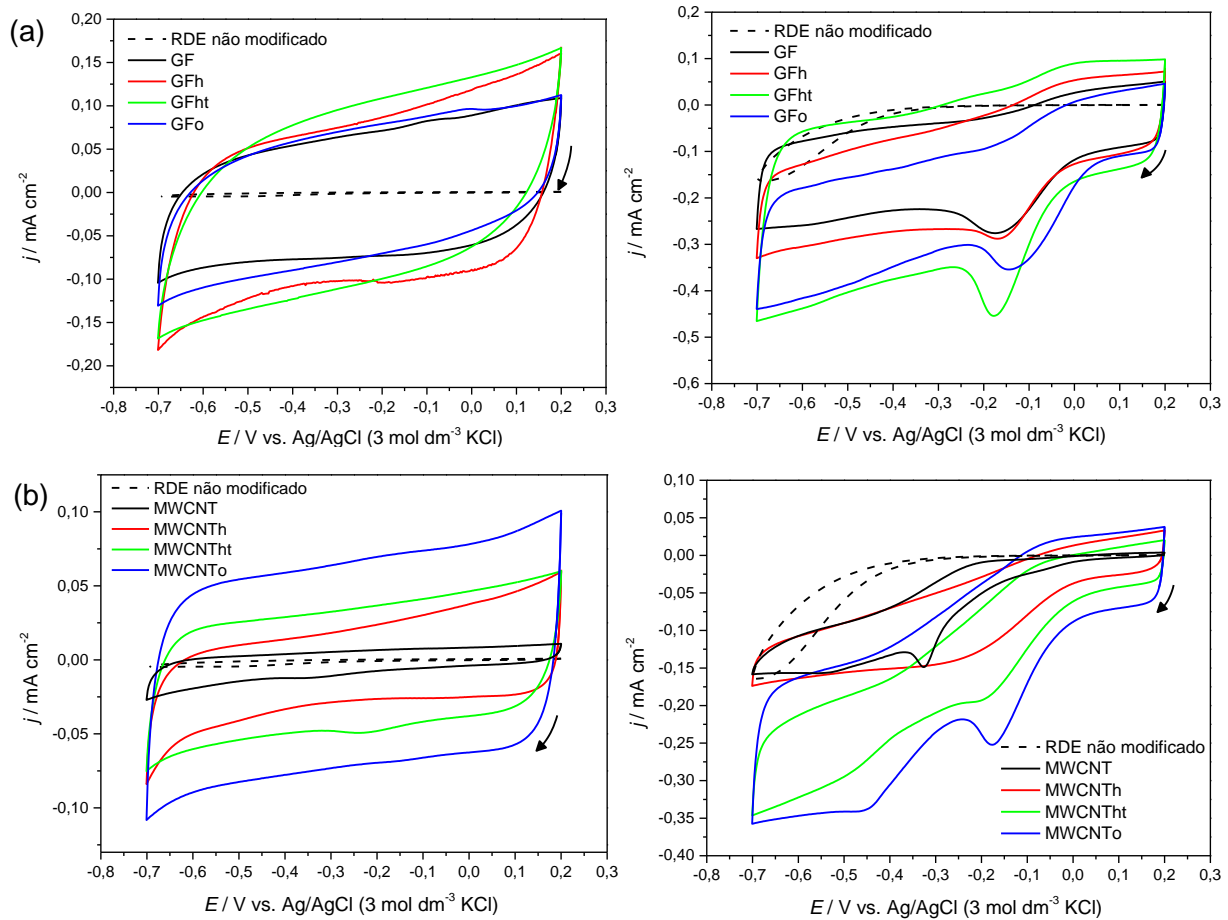


Figura 30 - CVs do eletrodo não modificado e dos eletrodos modificados com (a) GF, GFh, GFht e GFo ou (b) MWCNT, MWCNTTh, MWCNTht e MWCNTTo, em Na₂SO₄ 0,01 mol dm⁻³ (pH 3,0) saturado com N₂ (à esquerda) e O₂, (à direita) a uma velocidade de varrimento de 0,005 V s⁻¹, no intervalo de valores de potencial de 0,2 a -07 V vs. Ag/AgCl.

Na Figura 31, apresentam-se as curvas de polarização de ORR, obtidas por LSV, a 1600 rpm no eletrólito saturado em O₂, com o RDE modificado com os nanomateriais de carbono seletivamente oxidados; para efeito de comparação, também foi obtida a curva de polarização para o eletrodo não modificado. As densidades de corrente máximas obtidas com os grafenos variaram de -2,3 (valor relativo a GFh) a -2,8 mA cm⁻² (para GFht), com GF e GFo a apresentarem um valor intermédio de -2,7 mA cm⁻². Por outro lado, no grupo dos nanotubos, MWCNTTo exibiu as densidades de corrente mais negativas (-3,3 mA cm⁻²), seguido por MWCNTht (-2,7 mA cm⁻²), MWCNTTh (-2,2 mA cm⁻²) e MWCNT (-1,9 mA cm⁻²). Foi possível observar que todos os catalisadores apresentam densidades de corrente muito superiores, em valor absoluto, ao do eletrodo não modificado (-0,2 mA cm⁻²). Mais uma vez, os grafenos oxidados apresentaram um comportamento semelhante, enquanto se verificam diferenças notáveis nas densidades de corrente dos vários MWCNTs estudados, que exibiram simultaneamente as correntes mais e menos negativas da série de catalisadores não

metálicos.

O valor de potencial a que a reação de ORR se inicia, E_{onset} , foi determinado considerando $j = -0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, de acordo com o procedimento descrito na literatura [201]. Os valores de E_{onset} obtidos para os materiais preparados, bem como para o eletrodo não modificado, encontram-se na Tabela 12. GF, GFh, GFht e GFo apresentaram E_{onset} muito semelhantes (-0,04, -0,07, -0,06 e -0,01 V, respetivamente); apenas a oxidação em fase gasosa conferiu um valor mais negativo relativamente ao grafeno original. Por outro lado, observaram-se diferenças consideráveis nos valores obtidos com os MWCNTs: -0,24 V para o MWCNT original, -0,10 V para MWCNTto e -0,07 V para MWCNTht e MWCNTo. Assim, a oxidação de MWCNT pelos três métodos testados conduziu a uma diminuição significativa de E_{onset} , em oposição ao observado nos grafenos. Contudo, os grafenos apresentaram um desempenho para ORR superior aos dos MWCNTs, exibindo E_{onset} menos negativos, possivelmente devido à maior quantidade de O presente nos grafenos.

Os resultados obtidos com o RDE sugerem que o tratamento oxidativo mais vantajoso para ORR é o efetuado em fase gasosa. Esta conclusão não é surpreendente, dado que GFo e MWCNTto contêm, de acordo com os resultados de XPS e TPD, elevadas quantidades de grupos quinona: vários estudos reportam uma influência positiva destes grupos na atividade eletrocatalítica de nanomateriais de carbono para ORR [112, 124, 125]. Para além disso, este processo de oxidação resultou em áreas superficiais superiores às observadas com os restantes processos, tal como indicado pela adsorção-desorção de N_2 . Áreas superficiais elevadas são frequentemente associadas a desempenhos superiores para ORR [202].

Comparando o valor de E_{onset} obtido com o RDE não modificado (-0,37 V) e os valores consideravelmente mais positivos determinados na presença dos catalisadores, torna-se claro a importância da modificação do eletrodo com estes materiais em ORR.

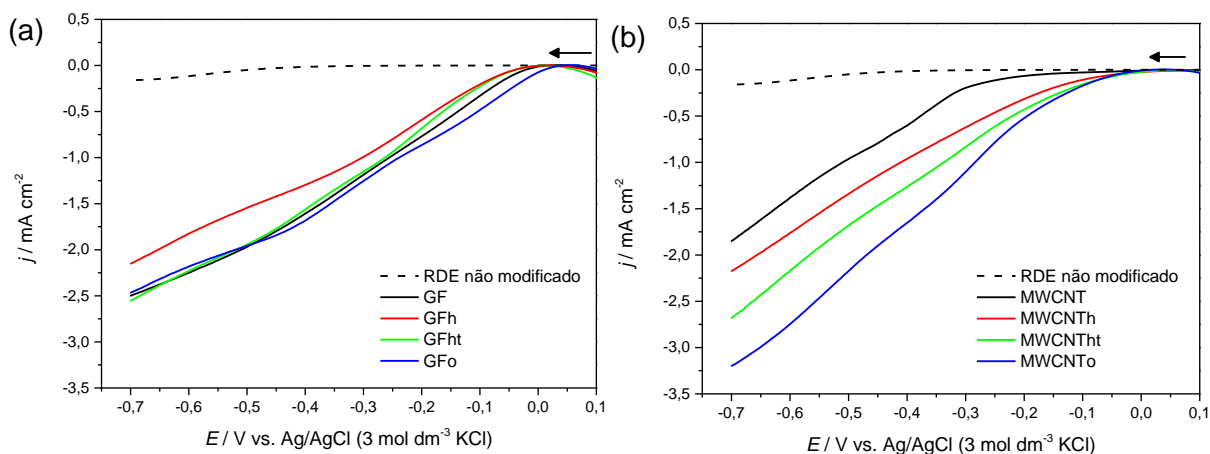


Figura 31 - Voltamogramas de varrimento linear, obtidos a $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ e $\omega = 1600 \text{ rpm}$, do eletrodo não modificado e modificado com (a) grafenos oxidados e (b) MWCNTs oxidados, em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 3,0) saturado com O_2 .

Tabela 12 – Valores de E_{onset} para os vários catalisadores estudados e para o eletrodo não-modificado, determinados a partir dos voltamogramas de varrimento linear representados na Figura 31.

Material	$E_{\text{onset}} / \text{V vs. Ag/AgCl}$
RDE não modificado	-0,37
GF	-0,04
GFh	-0,07
GFht	-0,06
GFo	-0,01
MWCNT	-0,24
MWCNT _h	-0,10
MWCNT _{ht}	-0,07
MWCNT _o	-0,07

De forma a averiguar a seletividade da reação de redução do oxigénio para o processo de 2 ou 4 eletrões usando os electrocatalisadores preparados, foram realizadas medições por LSV a diferentes rotações ($\omega = 400, 800, 1200, 1600, 2000$ e 3000 rpm). A cinética de ORR foi analisada pelos gráficos de Koutecky-Levich (K-L) a vários valores de potencial (Figura 32). O número de eletrões transferidos por molécula de O_2 , n , foi calculado a partir dos gráficos K-L para cada material, de acordo com as equações (29) e (30) [203]

$$j^{-1} = j_k^{-1} + j_L^{-1} = j_k^{-1} + B^{-1}\omega^{-1/2} \quad (\text{eq. 29})$$

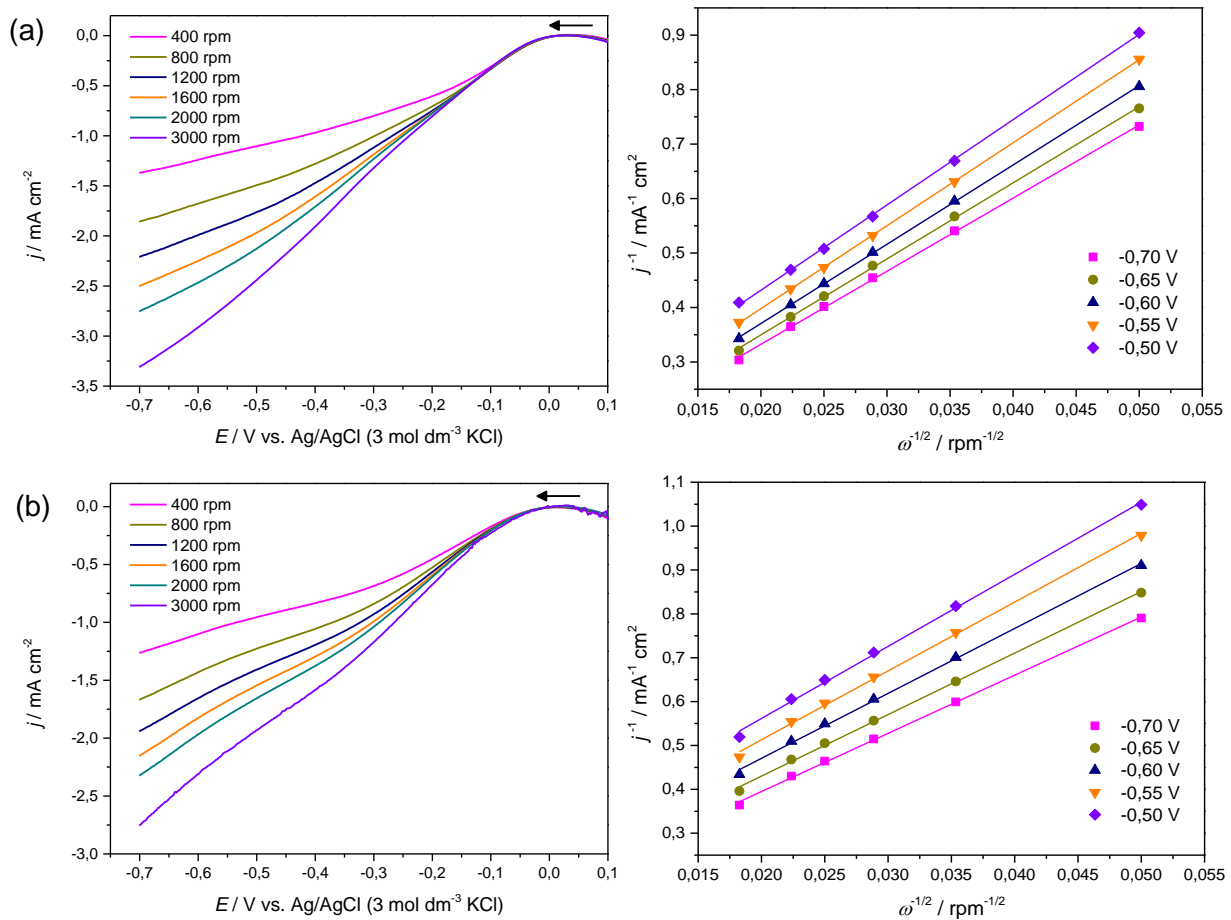
$$B = 0,2 nFC_0D_0^{2/3}v^{1/6} \quad (\text{eq. 30})$$

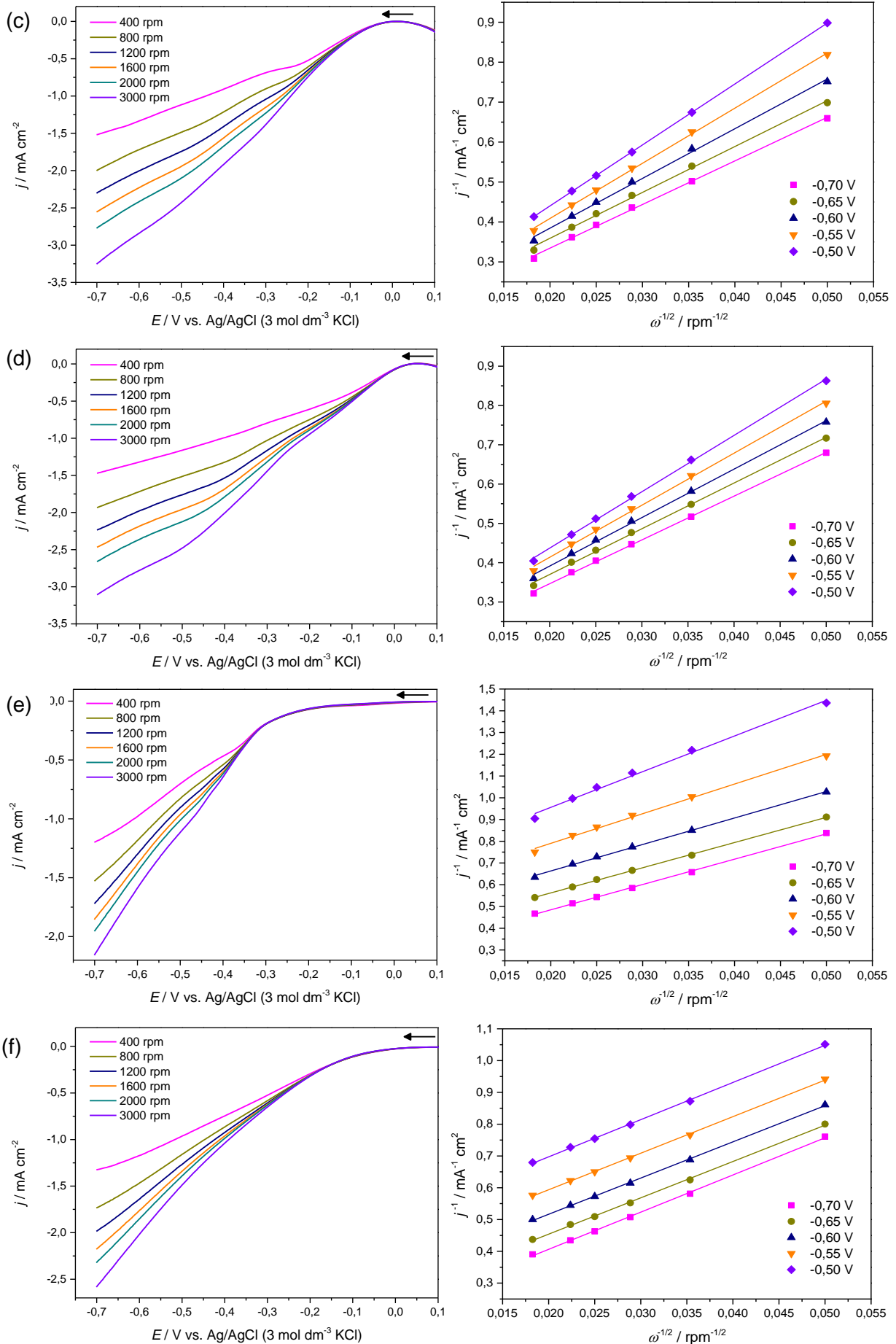
onde j_L é a densidade de corrente limitada pela difusão, F é a constante de Faraday, D_0 é o coeficiente de difusão de O_2 (neste caso, $1,77 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [203]), ω é a velocidade de rotação, ν é a viscosidade cinemática do eletrólito ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [203]) e C_0 é a concentração de O_2 ($1,26 \text{ mmol dm}^{-3}$ em eletrólito ácido [203]).

Como se pode observar na Figura 32, todos os catalisadores apresentaram um aumento da densidade de corrente com o aumento da velocidade de rotação, o que indica que o processo de difusão do O_2 é o passo limitante da reação [125]. A relação linear verificada entre j^{-1} e $\omega^{-1/2}$ indica uma cinética de primeira ordem para a redução electrocatalítica do oxigénio com estes materiais [125]. Para todos os catalisadores testados, os perfis de K-L apresentaram declives variáveis de acordo com o potencial (na gama de $E = -0,50$ a $-0,70$ V vs. Ag/AgCl), o que sugere que n é dependente do potencial aplicado. Esta relação pode ser facilmente verificada na Figura 33, onde os valores de n obtidos estão representados em função do potencial.

Os valores médios de n obtidos, n_{K-L} , (Tabela 13) sugerem que GF e GFh são predominantemente seletivos para a redução de O_2 por um processo de dois eletrões ($n_{K-L} \sim 1,9$). Os restantes materiais testados apresentaram valores superiores a 2, indicando que

as reações de 2 e 4 elétrons ocorrem em paralelo, embora a redução para H_2O_2 (processo de 2 elétrons) ocorra em maior extensão. De forma geral, os grafenos oxidados exibiram n_{K-L} próximos de 2, enquanto que os nanotubos oxidados tenderam a obter valores entre 2,5 e 3. Apesar destas diferenças, é possível associar o tratamento de oxidação com HNO_3 , em ambos os materiais de carbono, aos resultados mais promissores para a redução de 2 elétrons; a oxidação em fase gasosa diminuiu (ligeiramente para o grafeno, e significativamente para os nanotubos) a seletividade para o processo de 2 elétrons, apesar de induzir as densidades de corrente maiores e os valores de E_{onset} menos negativos da série. Lu *et al.* demonstrou, através de estudos de DFT e experimentalmente, que os grupos $-\text{COOH}$ (abundantes no GFh e MWCNT_h de acordo com os resultados de TPD) são ativos para a produção de H_2O_2 por ORR [111]. Por outro lado, materiais de carbono com uma elevada quantidade de defeitos são também apontados como altamente seletivos para a redução por um processo de 2 elétrons [204]. Embora o MWCNT_h e o MWCNT_o apresentem uma quantidade semelhante (e elevada) de defeitos estruturais, como comprovado por Raman, a maior introdução de defeitos estruturais nos grafenos é obtida em GFh, o que pode contribuir para a sua maior seletividade para o processo desejado.





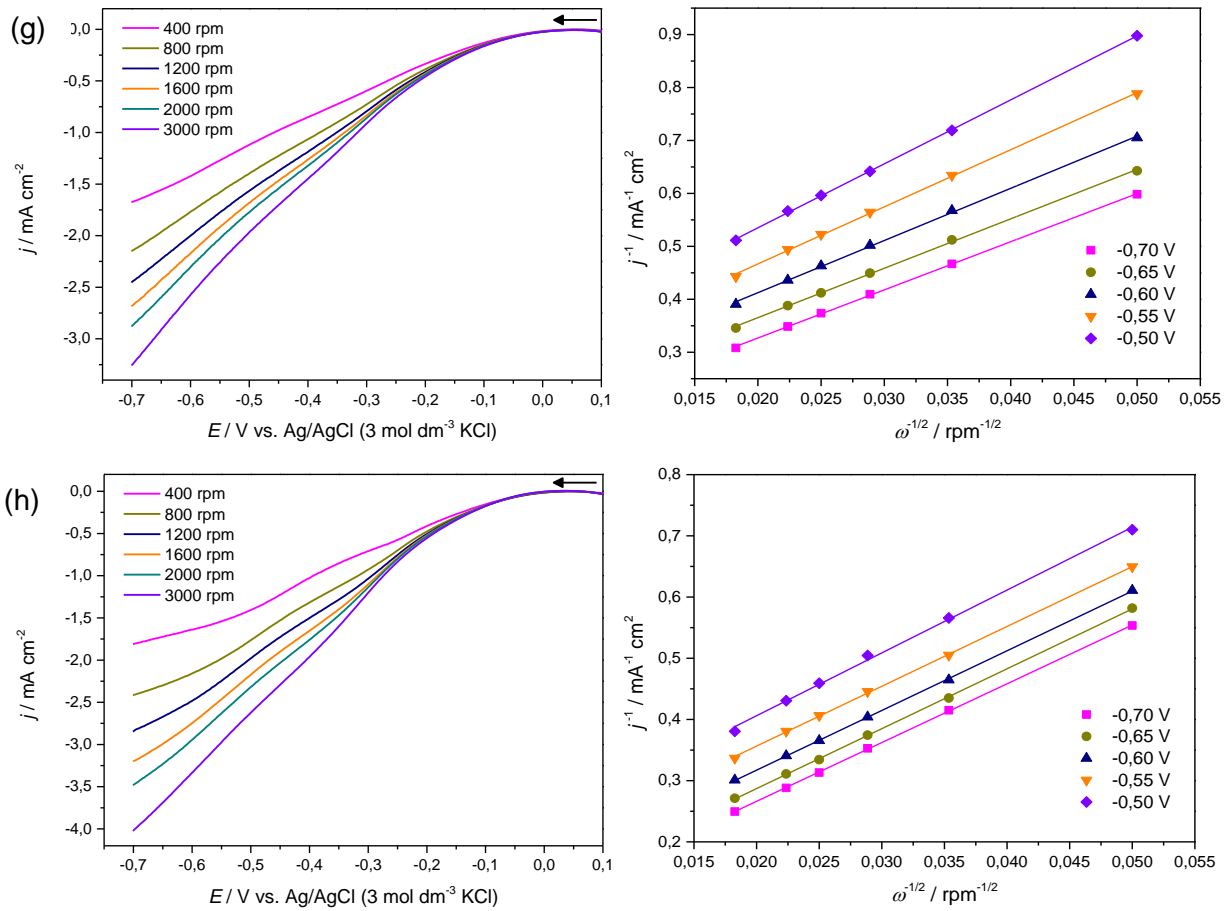


Figura 32 - Voltamogramas obtidos por LSV a diferentes velocidades de rotação (à esquerda) e gráficos de K-L (à direita), determinados para (a) GF, (b) GFh, (c) GFht, (d) GFo, (e) MWCNT, (f) MWCNTh, (g) MWCNTht e (h) MWCNTo.

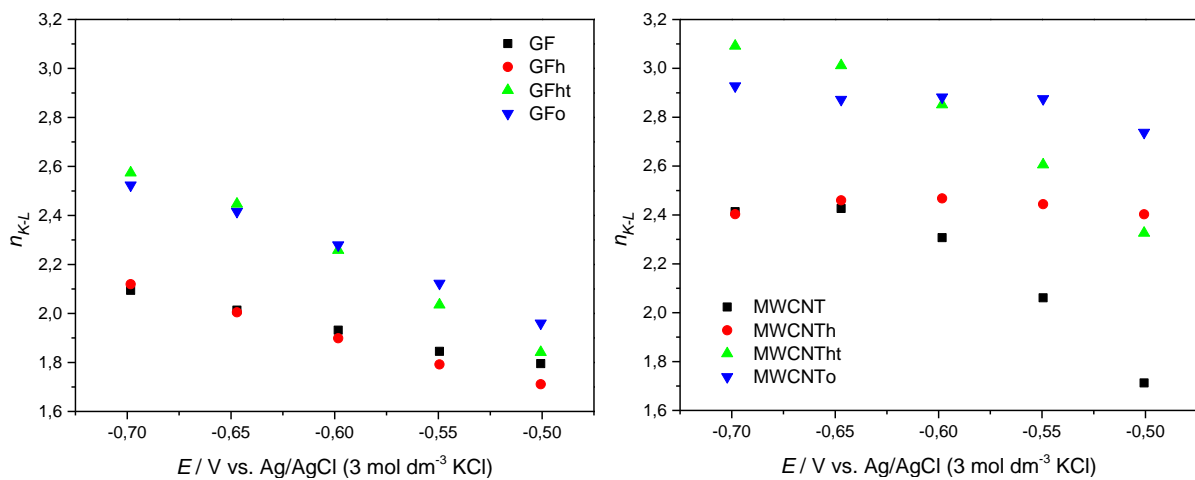


Figura 33 - Número de elétrons transferidos por molécula de O₂ em função do potencial aplicado, para (a) GF e grafenos seletivamente oxidados e (b) MWCNT e MWCNTs seletivamente oxidados.

Realizaram-se também estudos no modo bipotenciostato, com recurso ao RRDE, para analisar o mecanismo de redução de O₂ nestes catalisadores; os voltamogramas de varrimento linear obtidos no disco e no anel do elétrodo encontram-se apresentados na Figura

34. Nos grafenos, as densidades de corrente máximas no anel variaram de 0,54 a 0,97 mA cm⁻², sendo o valor mínimo atribuído a GFht e o máximo a GFh; GF e GFo apresentaram densidades de 0,68 e 0,58 mA cm⁻², respetivamente. As discrepâncias nas densidades de corrente foram menos significativas no disco, observando-se valores máximos (em módulo) de -3,9 mA cm⁻² com GFo, -3,6 mA cm⁻² com GFh e -3,5 mA cm⁻² com GF e GFht. Com os MWCNTs, obtiveram-se densidades de corrente máximas no anel de 0,56, 1,12, 0,87 e 0,58 mA cm⁻² relativas a MWCNT, MWCNTh, MWCNTht e MWCNTto, respetivamente; os valores máximos (em módulo) das densidades de corrente no disco encontram-se entre -1,9 (obtido com MWCNT) e -2,5 mA cm⁻² (obtido com MWCNTto), com os valores intermédios de -2,4 e -2,2 mA cm⁻² observados em MWCNTh e MWCNTht, respetivamente. Assim, as densidades de corrente no anel mais elevadas, que se relacionam com uma maior quantidade de H₂O₂ formada por ORR, foram obtidas para o GFh e para o MWCNTh. Embora os resultados de n_{K-L} indicassem já a elevada seletividade do grafeno oxidado com HNO₃ para a redução de 2 eletrões e o MWCNTh apresentasse o melhor resultado (menor n_{K-L}) entre os nanotubos oxidados, o valor obtido (2,44) é superior aos determinados para todos os grafenos.

A percentagem de H₂O₂ formado, %H₂O₂, foi estimada pela relação entre as correntes obtidas no disco (i_d) e no anel (i_r), de acordo com a eq. (31)

$$\%H_2O_2 = \frac{200i_r/N}{i_d+i_r/N} \quad (\text{eq. 31})$$

onde N é denominado de *collection efficiency* e é um parâmetro característico do eletrodo RRDE usado, assumindo o valor de 0,249 (valor fornecido pelo fabricante). O número de eletrões envolvidos no processo de ORR pode também ser determinado pela eq. (32)

$$n = 4 \frac{i_d}{i_d+i_r/N} \quad (\text{eq. 32})$$

A dependência de %H₂O₂ e n em relação ao potencial aplicado, para o grupo de catalisadores estudado, está representada na Figura 35. Os dois nanomateriais – grafeno e nanotubos de carbono - oxidados com HNO₃ produziram uma maior quantidade de H₂O₂, em toda a gama de potenciais estudada. No entanto, os restantes catalisadores foram também capazes de produzir uma quantidade significativa de peróxido (valores na ordem de 40-80%, no caso dos MWCNTs, e 30-70% com os grafenos) Os valores de n obtidos com este método sugerem que nenhum dos catalisadores é totalmente seletivo para o processo de 2 eletrões, com n entre 2,0 e 3,3, no intervalo de valores de potencial estudado. É interessante notar que estes valores são claramente superiores aos determinados pelas representações de K-L, especialmente no caso dos grafenos oxidados. Zhou *et al.* considerou o método com recurso ao RRDE a forma mais válida de calcular o número de eletrões transferidos em ORR, apontando que a redução de O₂ não ocorre num único passo nem é totalmente irreversível, o que invalida algumas das suposições do método de K-L e conduz a erros na determinação

deste parâmetro [205]. Para estes materiais, os resultados de RRDE sugerem que os MWCNTs oxidados, em particular o MWCNT_h, são mais promissores do que os resultados anteriores sugeriam.

Dado que na degradação de 4-NPh por eletro-Fenton é necessária a aplicação de um potencial $E = -0,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, o desempenho dos catalisadores foi avaliado considerando esse valor de potencial (Tabela 13). Tendo em conta que uma elevada produção de H_2O_2 é essencial no processo de degradação, verificou-se que o GF_h (% $\text{H}_2\text{O}_2 = 66,2 \%$) e o MWCNT_h (% $\text{H}_2\text{O}_2 = 75,8$), ou seja, os materiais oxidados com ácido nítrico, são os catalisadores não metálicos mais promissores para prosseguir com os estudos de eletro-Fenton.

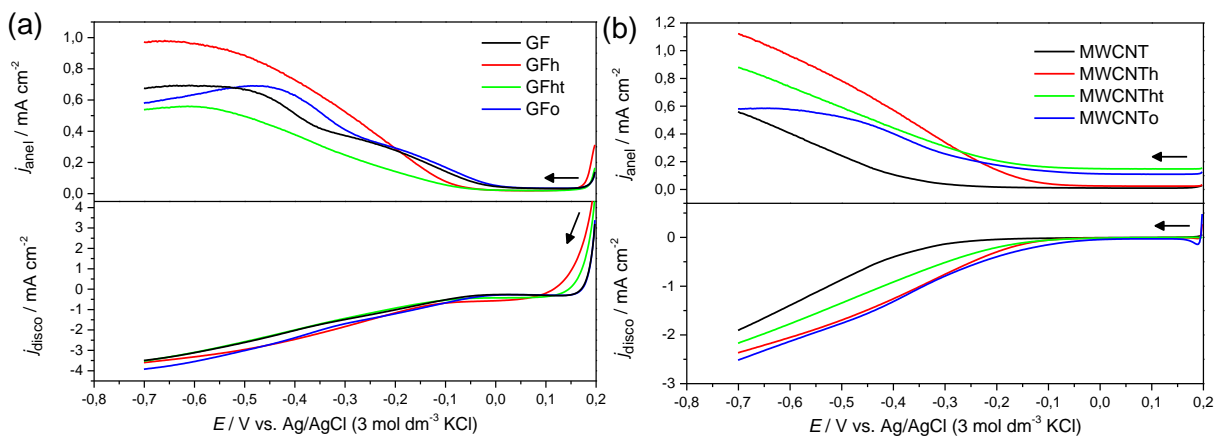
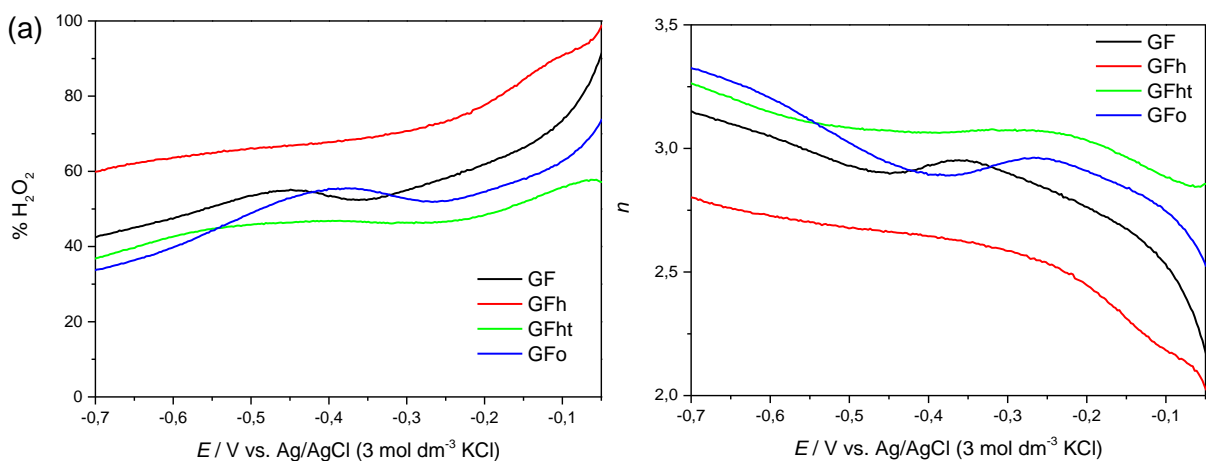


Figura 34 - Voltamogramas de varrimento linear obtidos com o RRDE modificado com (a) grafeno comercial e grafenos oxidados ou (b) MWCNT comercial e MWCNTs oxidados, em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 3,0) saturado em O_2 ; $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$, $E_{\text{anel}} = 0,8 \text{ V}$, $\omega = 1600 \text{ rpm}$.



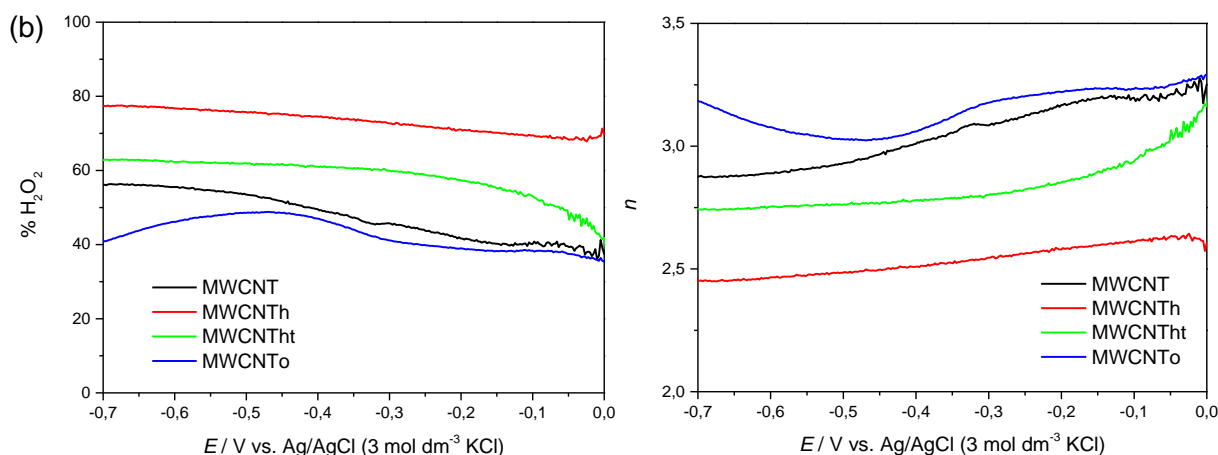


Figura 35 - %H₂O₂ produzido no disco modificado (à esquerda) e *n* (à direita) em função do potencial aplicado no disco para (a) grafenos e (b) MWCNTs seletivamente oxidados, em Na₂SO₄ 0,01 mol dm⁻³ (pH 3,0) saturado em O₂; $\nu = 0,005 \text{ V s}^{-1}$, $E_{\text{anel}} = 0,8 \text{ V}$, $\omega = 1600 \text{ rpm}$.

Tabela 13 – Número de elétrons transferidos por molécula de O₂ determinados a partir dos gráficos K-L (n_{K-L}), e valores de % H₂O₂ produzido e *n* estimados com o RRDE a $E = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, para os catalisadores não metálicos.

Catalisador	n_{K-L}	%H ₂ O ₂ ^a	<i>n</i> ^a
GF	1,94	53,5	2,93
GFh	1,91	66,2	2,68
GFht	2,23	45,8	3,08
GF _o	2,26	48,8	3,02
MWCNT	2,18	53,5	2,93
MWCNT _h	2,44	75,8	2,48
MWCNT _{ht}	2,78	61,9	2,76
MWCNT _o	2,86	48,5	3,03

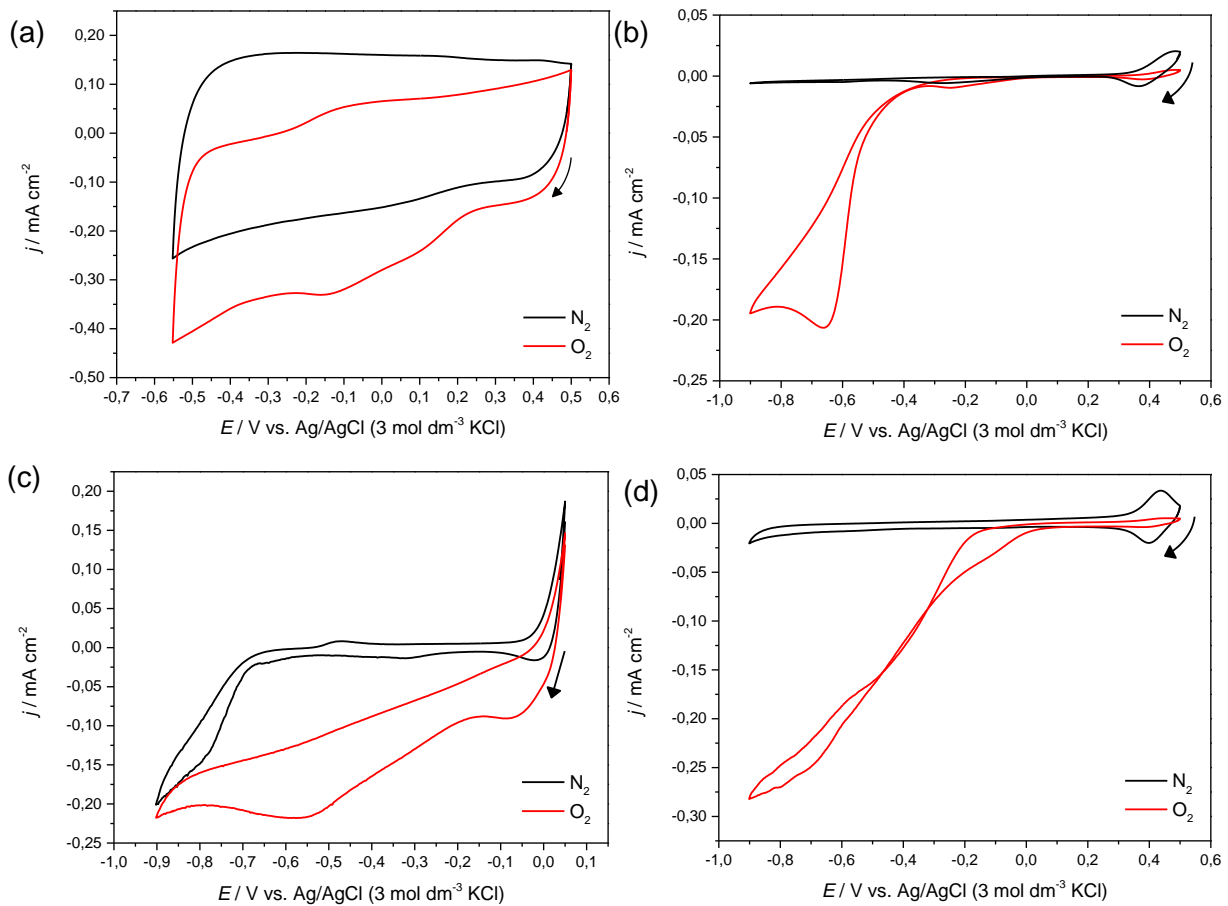
^a valores determinados a $E = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$

4.2.1.2. Catalisadores com metais

As propriedades eletroquímicas de 3 nanocompósitos de grafeno dopado com S foram analisadas: S-GF@CuS, S-GF@Fe₃O₄ e S-GF@CuS-Fe₃O₄. De forma a determinar a influência individual de cada componente, S-GF, Fe₃O₄ e CuS foram também analisados.

Todos os materiais foram analisados por CV, no eletrólito saturado em N₂ e de seguida em O₂ (Figura 36). S-GF não apresentou nenhum processo eletroquímico em solução saturada em N₂; por outro lado, todos os restantes catalisadores exibiram vários picos catódicos e anódicos, associados aos processos de redução e oxidação de Fe₃O₄ e/ou CuS. Na presença de O₂, verificou-se um processo eletroquímico adicional, pouco definido mas caracterizado por um aumento muito significativo das correntes medidas, entre 0,25 e -0,15 V (S-GF), -0,30 e -0,70 V (Fe₃O₄), -0,10 e -0,55 V (CuS), 0,10 e -0,90 V (S-GF@Fe₃O₄) ou -0,20

e -0,70 V vs Ag/AgCl, (S-GF@CuS e S-GF@CuS-Fe₃O₄). A diminuição considerável da intensidade dos picos característicos da magnetite e de CuS, nos voltamogramas obtidos em O₂, sugere uma alteração do comportamento eletroquímico dos catalisadores, provavelmente devido a processos de redução/oxidação irreversíveis durante o varrimento inicial, realizado na presença de N₂; a possível lixiviação das nanopartículas de Fe₃O₄, pouco estáveis a pH 3 [15], deve também ser considerada. Surpreendentemente, S-GF exibiu as densidades de corrente mais negativas da série, seguido por S-GF@CuS e os restantes nanocompósitos; as nanopartículas de Fe₃O₄ e CuS apresentaram as correntes menos negativas. Estes resultados indicam a atividade eletrocatalítica de todos os materiais preparados para a redução do oxigénio, com ênfase para S-GF e os nanocompósitos.



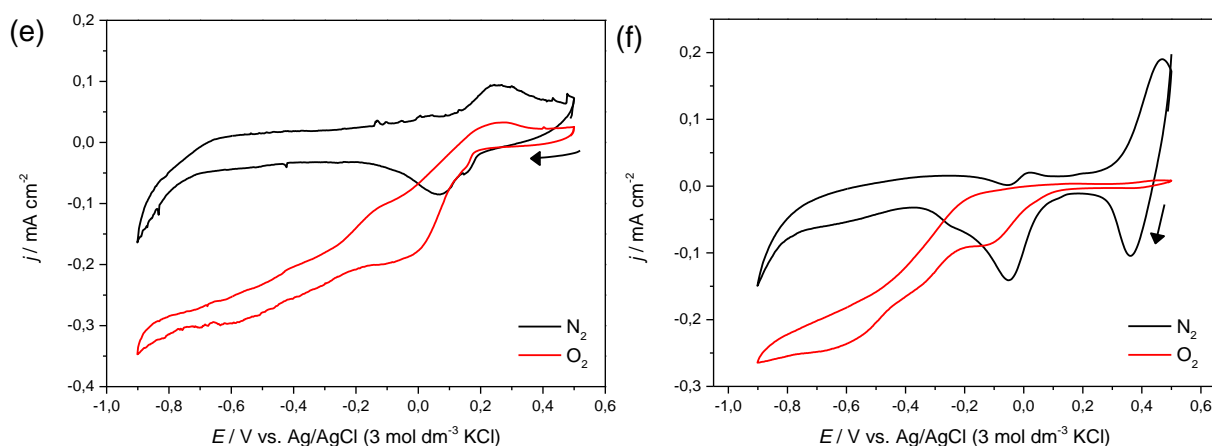


Figura 36 - Voltamogramas cíclicos dos elétrodos modificados com (a) S-GF, (b) Fe_3O_4 , (c) CuS, (d) S-GF@ Fe_3O_4 , (e) S-GF@CuS e (f) S-GF@CuS- Fe_3O_4 , em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 3,0) saturado em N_2 (a preto) e O_2 (a vermelho) a uma velocidade de varrimento de $0,005 \text{ V s}^{-1}$.

As curvas de polarização, obtidas por LSV a 1600 rpm, em eletrólito saturado em O_2 , (Figura 37) evidenciaram os comportamentos distintos dos catalisadores para ORR: não só as intensidades das correntes obtidas foram diferentes, como houve claramente uma alteração do potencial em que o processo se inicia. Os materiais de partida S-GF, Fe_3O_4 e CuS apresentaram densidades de corrente máximas (em módulo) de $-1,75$, $-1,46$ e $-2,33 \text{ mA cm}^{-2}$, respetivamente; o nanocompósito S-GF@ Fe_3O_4 exibiu um comportamento intermédio aos das suas componentes, com densidades de $-1,49 \text{ mA cm}^{-2}$, enquanto que S-GF@CuS- Fe_3O_4 obteve valores muito próximos daqueles obtidos com CuS ($j = -2,37 \text{ mA cm}^{-2}$). Por outro lado, S-GF@CuS apresentou densidades de corrente bastante superiores às dos seus componentes, atingindo o valor máximo (em módulo) de $-3,39 \text{ mA cm}^{-2}$. Estes resultados sugerem que (1) as nanopartículas de Fe_3O_4 são pouco ativas para ORR e a sua incorporação em S-GF e S-GF@CuS conduz a uma redução das densidades de corrente obtidas e (2) as nanopartículas de CuS têm um papel importante na redução do oxigénio e a sua presença resulta num aumento significativo das correntes obtidas com os nanocompósitos. As correntes menos intensas observadas em S-GF@CuS- Fe_3O_4 , relativamente a S-GF@CuS, são explicadas pela elevada percentagem de Fe_3O_4 presente na superfície do nanocompósito tri-componente e pela pequena quantidade de CuS aí detetada, de acordo com os resultados de XPS.

O E_{onset} foi determinado para todos os catalisadores, a partir das curvas de polarização a 1600 rpm, a $j = -0,1 \text{ mA cm}^{-2}$. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 14. Os componentes individuais, S-GF, Fe_3O_4 e CuS apresentaram E_{onset} de $0,17$, $-0,56$ e $-0,17 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, respetivamente, enquanto S-GF@ Fe_3O_4 ($E_{\text{onset}} = -0,30 \text{ V}$ vs Ag/AgCl), S-GF@CuS ($E_{\text{onset}} = -0,03 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) e S-GF@CuS- Fe_3O_4 ($E_{\text{onset}} = -0,23 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) exibiram valores intermédios. O processo de ORR iniciou-se a potenciais mais positivos com S-GF, enquanto que a aplicação de potenciais mais negativos foi necessária com Fe_3O_4 e CuS. É importante

notar que a redução de O_2 nos nanocompósitos ocorreu a potenciais consideravelmente menos negativos do que observado para as nanopartículas individualmente, o que sugere um efeito sinérgico positivo entre o grafeno dopado, a magnetite e/ou o sulfureto de cobre. De facto, S-GF@CuS obteve o segundo E_{onset} menos negativo da série, seguido por S-GF@CuS- Fe_3O_4 . Estes resultados revelam a importância de imobilizar Fe_3O_4 e CuS num substrato apropriado. Inferem também a importância da modificação do RDE com catalisadores apropriados: dos materiais testados, apenas as nanopartículas de Fe_3O_4 exibiram E_{onset} mais negativo do que o eléctrodo não modificado ($E_{onset} = -0,37$ V vs Ag/AgCl), com os restantes materiais a apresentarem valores consideravelmente mais positivos.

É interessante notar que a dopagem de grafeno com enxofre conduziu a um aumento considerável das densidades de corrente e resultou num E_{onset} significativamente mais positivo, em relação ao grafeno original GF ($j = -0,68$ mA cm⁻² e $E_{onset} = -0,04$ V vs. Ag/AgCl), estudado na seção 4.2.1.1. Um efeito semelhante foi observado em meio alcalino [161, 173, 206] e atribuído à introdução de sítios ativos no grafeno (como a ligação -C-S-C-), que facilitam a adsorção de O_2 [173, 207].

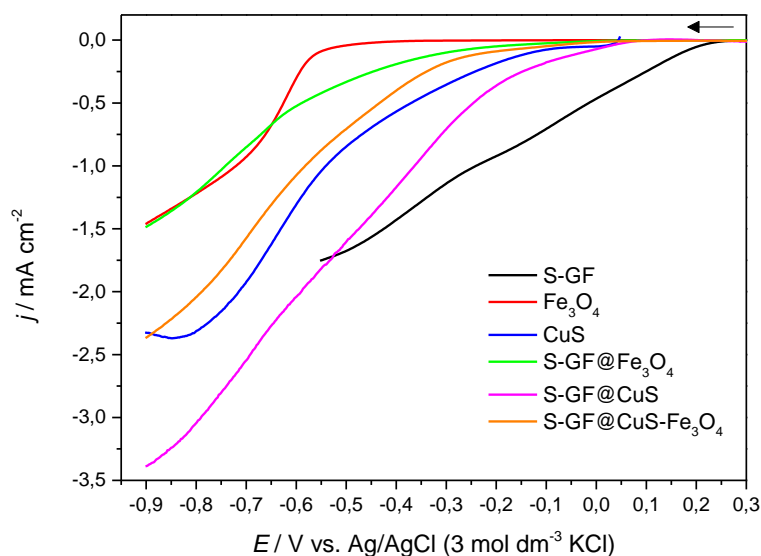


Figura 37 – Voltamogramas de varrimento linear, obtidos a $v = 0,005$ V s⁻¹ e $\omega = 1600$ rpm, do eléctrodo não modificado e modificado com S-GF, Fe_3O_4 , CuS e os nanocompósitos, em Na_2SO_4 0,01 mol dm⁻³ (pH 3,0) saturado com O_2 .

Tabela 14 – Valores de E_{onset} para os catalisadores metálicos, S-GF e o eléctrodo não modificado, determinados a partir dos voltamogramas de varrimento linear apresentados na Figura 37.

Catalisador	E_{onset} / V vs. Ag/AgCl
RDE não modificado	-0,37
S-GF	0,17
Fe_3O_4	-0,56
CuS	-0,17

S-GF@Fe ₃ O ₄	-0,30
S-GF@CuS	-0,03
S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	-0,23

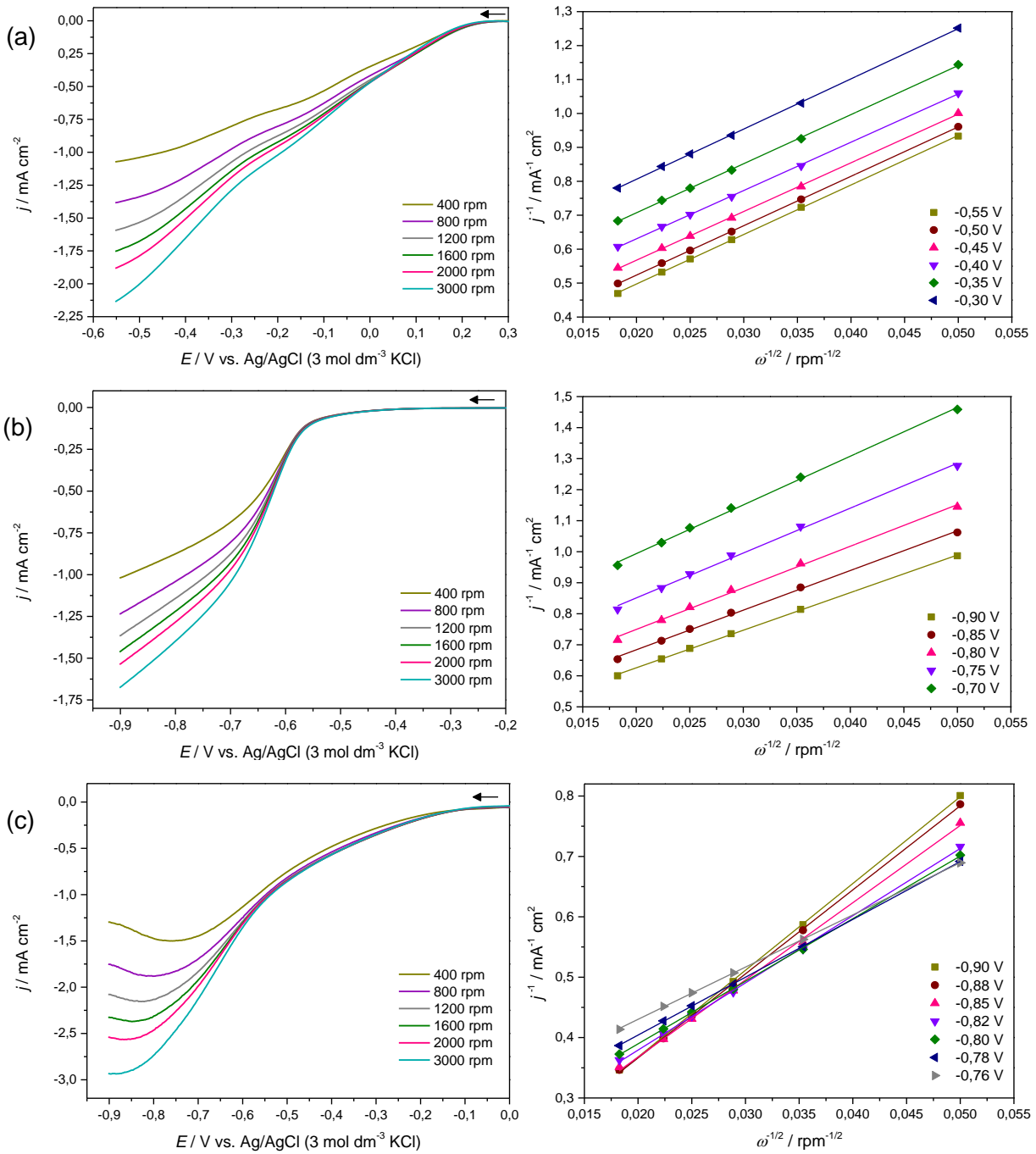
Com o objetivo de determinar a seletividade da reação de redução de oxigênio para o processo de 2 ou 4 elétrons com os eletrocatalisadores preparados, foram realizadas medições de LSV a diferentes rotações ($\omega = 400, 800, 1200, 1600, 2000$ e 3000 rpm). Tal como descrito na seção anterior, a cinética de ORR e o número de elétrons transferidos por molécula de O₂ (n_{K-L}) foram averiguados para cada material a partir dos gráficos de Koutecky-Levich (K-L), a diversos valores de potencial (Figura 38). Verificou-se, em todos os catalisadores, um aumento da intensidade de corrente com o aumento da velocidade de rotação, indicando que a difusão é o passo limitante na gama de potenciais avaliada pelos gráficos de K-L. A relação linear entre j^1 e $\omega^{-1/2}$ encontrada para todos os materiais sugere que a redução de O₂ segue uma cinética de 1ª ordem, em respeito à concentração de O₂ dissolvido [125]. De forma geral, os perfis de K-L apresentaram declives variáveis de acordo com o potencial aplicado, o que sugere que n_{K-L} é dependente do potencial; esta dependência foi especialmente visível com CuS e S-GF@CuS-Fe₃O₄. Contudo, tanto S-GF como S-GF@CuS exibiram declives praticamente independentes do potencial aplicado. Esta relação pode ser facilmente verificada na Figura 39, onde os valores de n_{K-L} obtidos foram representados em função do potencial.

Os valores médios de n_{K-L} , sumarizados na Tabela 15, indicam seletividades distintas para os catalisadores desta série, com valores desde 1,94, obtido com S-GF, a 3,56, para S-GF@CuS-Fe₃O₄; Fe₃O₄ e S-GF@Fe₃O₄ apresentaram n_{K-L} de 2,07 e 2,38, respetivamente, enquanto CuS e S-GF@CuS obtiveram um valor de 2,51. Assim, com exceção do nanocompósito tri-componente, todos os catalisadores exibiram n_{K-L} próximo de 2, favorecendo a produção de H₂O₂ pela redução de 2 elétrons. Embora nenhum dos materiais seja totalmente seletivo para este processo, deve-se destacar a extensa seletividade de S-GF e Fe₃O₄; por outro lado, S-GF@CuS-Fe₃O₄ parece promover o processo de 4 elétrons em maior extensão do que o processo de 2 elétrons.

Convém notar que n_{K-L} aumentou com a incorporação de Fe₃O₄ no substrato: um efeito semelhante foi descrito por M. Araújo *et al.* em nanocompósitos de grafeno oxidado e óxidos de metais de transição do tipo M₃O₄, em meio alcalino [124, 125]. A presença de CuS parece também induzir um aumento do número de elétrons transferido, em especial em S-GF@CuS-Fe₃O₄. Os resultados obtidos com o nanocompósito tri-componente sugerem, mais uma vez, um efeito sinérgico positivo entre as nanopartículas de CuS e Fe₃O₄.

É interessante notar que a vasta maioria dos trabalhos reportados na literatura, realizados em meio alcalino, indica um aumento considerável de n_{K-L} após a dopagem de

grafeno com S, obtendo inclusive valores muito próximos de 4 e, portanto, pouco promissores para este trabalho. Contudo, comparando os resultados obtidos neste trabalho com S-GF e GF (na seção 4.2.1.1), verificou-se que não houve qualquer aumento do número de elétrons transferidos, embora os comportamentos eletroquímicos dos dois materiais sejam diferentes a nível das densidades de corrente e E_{onset} .



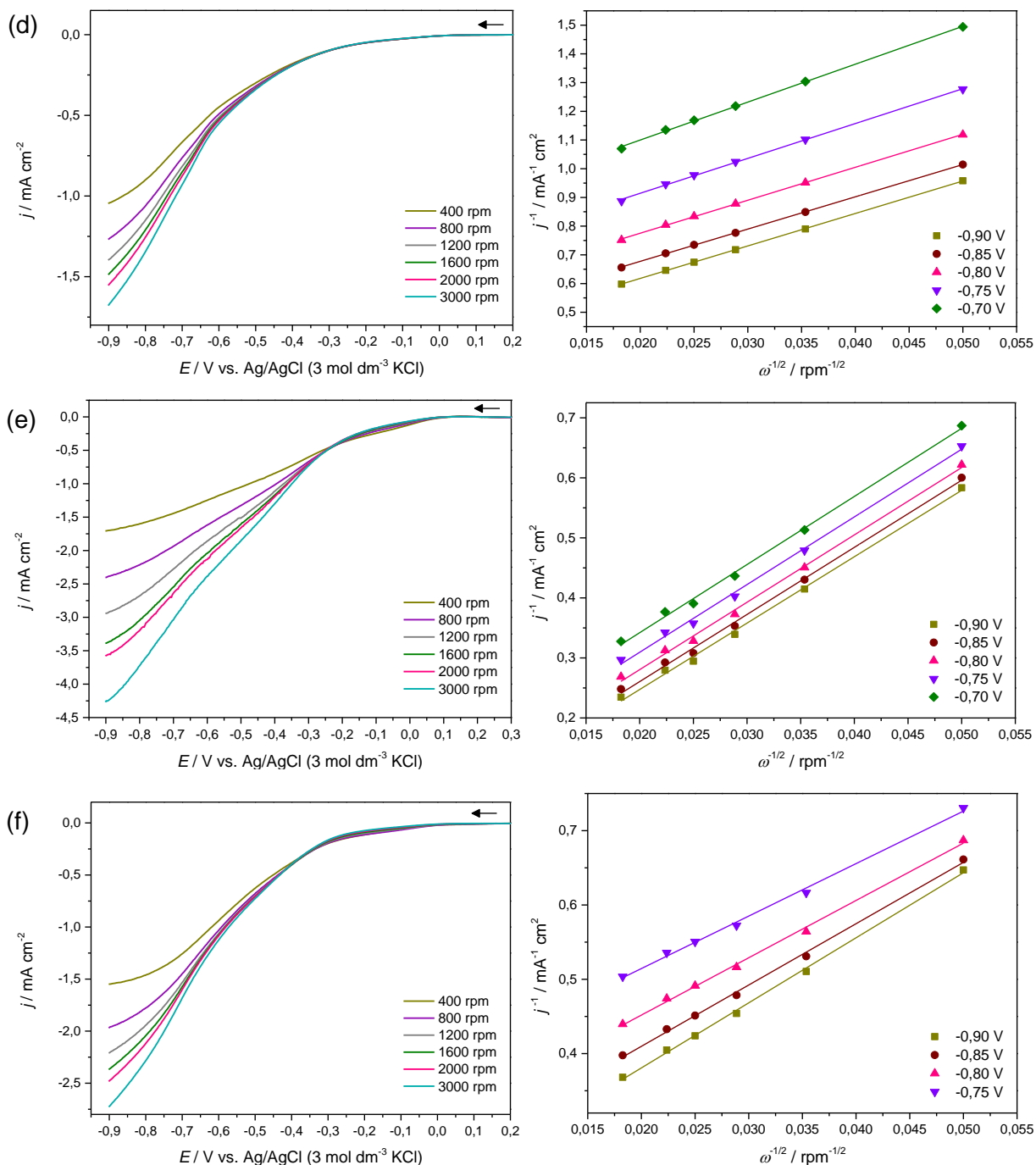


Figura 38 – Voltamogramas de varrimento linear obtidos a diferentes velocidades de rotação (à esquerda) e gráficos de K-L (à direita) obtidos para (a) S-GF, (b) Fe₃O₄, (c) CuS, (d) S-GF@Fe₃O₄, (e) S-GF@CuS e (f) S-GF@CuS-Fe₃O₄.

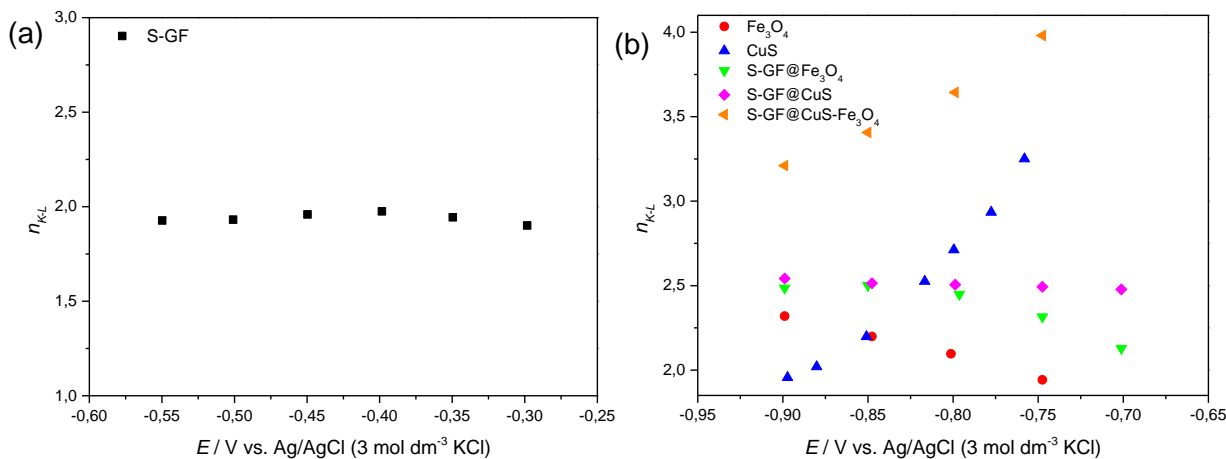


Figura 39 – Número de eletrões transferidos por molécula de O₂ em função do potencial aplicado, para (a) S-GF e (b) catalisadores contendo Fe₃O₄ e CuS.

O mecanismo de redução de O₂ nestes catalisadores foi também avaliado no modo bipotencióstato, com recurso ao RRDE; os voltamogramas de varrimento linear obtidos no disco e no anel do eléctrodo encontram-se apresentados na Figura 40. Foram obtidas densidades de corrente máximas (em módulo) no disco de -1,61, -2,30, -2,13, -2,42, -2,95 e -2,48 mA cm⁻² com S-GF, Fe₃O₄, CuS, S-GF@Fe₃O₄, S-GF@CuS e S-GF@CuS-Fe₃O₄, respetivamente. No anel, os materiais apresentaram densidades de corrente máximas de 0,54 (S-GF), 0,64 (Fe₃O₄), 0,45 (CuS), 0,49 (S-GF@Fe₃O₄), 0,41 (S-GF@CuS) e 0,88 (S-GF@CuS-Fe₃O₄) mA cm⁻². Assim, as densidades de corrente no anel mais elevadas foram obtidas com S-GF@CuS-Fe₃O₄, seguido por Fe₃O₄ e S-GF. Embora os valores de n_{K-L} muito próximos de 2 expliquem as intensas correntes no anel verificadas com Fe₃O₄ e S-GF, os resultados obtidos com S-GF@CuS-Fe₃O₄ são surpreendentes: as correntes no anel elevadas, indicam que a formação de H₂O₂ ocorre em grande extensão, ao contrário do sugerido pelos resultados obtidos com o RDE.

Para averiguar melhor esta questão, o número de eletrões transferidos e a percentagem de H₂O₂ formada foram determinados com o RRDE, através das equações (31) e (32); a dependência de %H₂O₂ e n em relação ao potencial aplicado está representada na Figura 41. Como esperado, todos os electrocatalisadores produziram uma percentagem considerável de H₂O₂, na gama de 50-70 %, para S-GF, Fe₃O₄ e S-GF@CuS-Fe₃O₄, e de 30-50 %, para os restantes materiais preparados. De facto, S-GF@CuS-Fe₃O₄ e S-GF foram os materiais a produzir uma maior quantidade de H₂O₂, seguidos por Fe₃O₄. Os valores de n obtidos com este método sugerem que nenhum dos catalisadores é totalmente seletivo para o processo de 2 eletrões, com n entre 2,6 e 3,4, no intervalo de valores de potencial representado (no caso de Fe₃O₄ só foi considerada a gama de potenciais -0,35 a -0,9 V, devido à alteração abrupta do perfil entre -0,25 e -0,35 V). É interessante notar, na Figura 41 (b), que os valores de n determinados com RRDE diferem bastante dos calculados a partir

dos gráficos de K-L, com a obtenção de valores muito superiores em todos os catalisadores, com a exceção de S-GF@CuS-Fe₃O₄. O mesmo foi verificado com a série dos catalisadores não metálicos; a justificação pode ser encontrada na sub-seção anterior.

Tendo em conta que o objetivo principal é a degradação de um poluente, selecionou-se os dois catalisadores capazes de produzir uma maior quantidade de H₂O₂ ao potencial aplicado durante os testes de eletro-Fenton. Assim, o desempenho dos materiais preparados foi avaliado a $E = -0,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Como é possível observar na Tabela 15, S-GF@CuS-Fe₃O₄ é o catalisador mais promissor da série, com uma % H₂O₂ de 65,1, seguindo-se S-GF, cuja produção de H₂O₂ é um pouco inferior (62,4%).

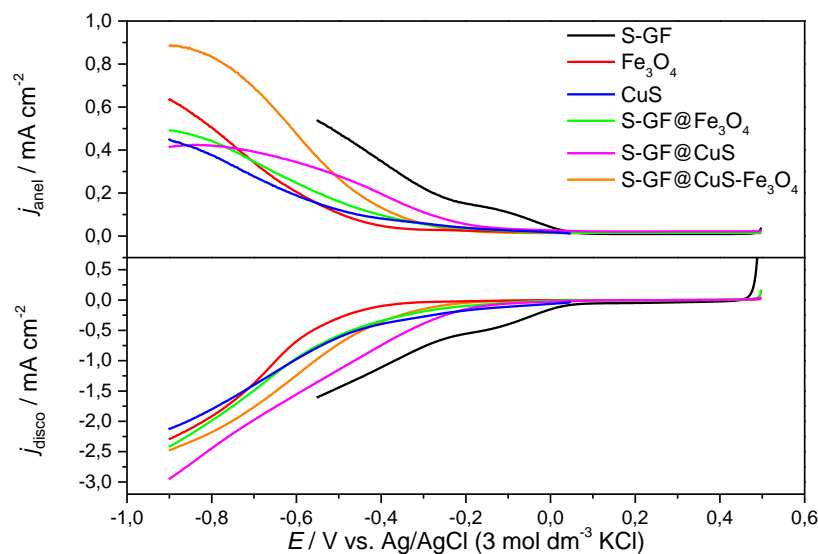


Figura 40 – Voltamogramas de varrimento linear obtidos com o RRDE modificado com S-GF, Fe₃O₄, CuS e os nanocompósitos, em Na₂SO₄ 0,01 mol dm⁻³ (pH 3,0) saturado em O₂; $\nu = 0,005 \text{ V s}^{-1}$, $E_{\text{anel}} = 0,8 \text{ V}$, $\omega = 1600 \text{ rpm}$.

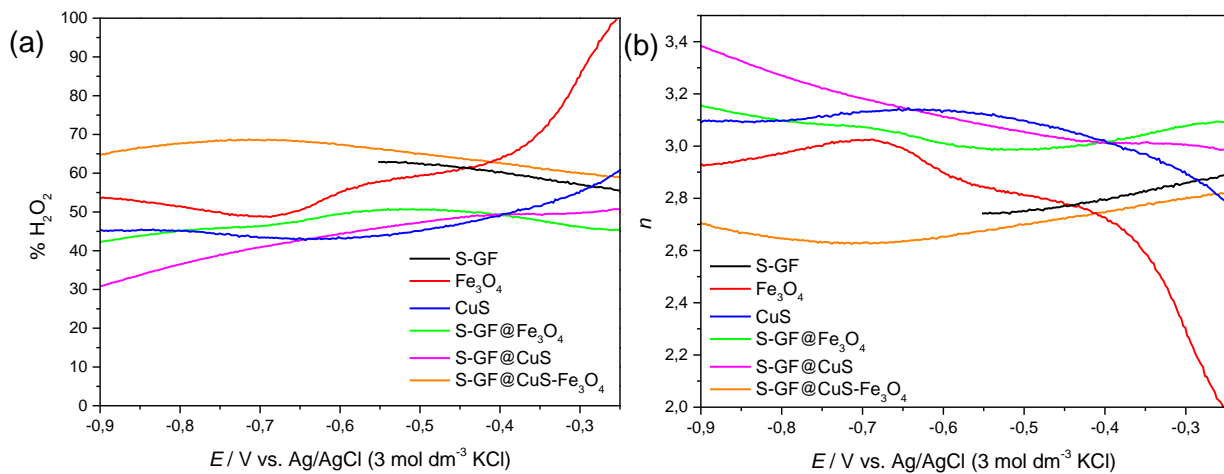


Figura 41 – (a) %H₂O₂ produzida no disco modificado e (b) n em função do potencial aplicado no disco para a série de catalisadores metálicos, em Na₂SO₄ 0,01 mol dm⁻³ (pH 3,0) saturado em O₂; $\nu = 0,005 \text{ V s}^{-1}$, $E_{\text{anel}} = 0,8 \text{ V}$, $\omega = 1600 \text{ rpm}$.

Tabela 15 – Número de elétrons transferidos por molécula de O_2 determinados a partir dos gráficos K-L (n_{K-L}) e valores de $\%H_2O_2$ formado e n estimados com o RRDE a $E = -0,5$ V vs Ag/AgCl, para a série dos catalisadores metálicos.

Catalisador	n_{K-L}	$\%H_2O_2^a$	n^a
S-GF	1,94	62,4	2,75
Fe ₃ O ₄	2,07	59,4	2,81
CuS	2,51	45,2	3,10
S-GF@Fe ₃ O ₄	2,38	50,6	2,99
S-GF@CuS	2,51	47,2	3,06
S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	3,56	65,1	2,70

^a valores determinados a $E = -0,5$ V vs. Ag/AgCl

4.2.2. Degradação de 4-NPh por eletro-Fenton

A degradação de 4-NPh, pelo processo de eletro-Fenton, foi testada em duas condições: (i) na presença de uma pequena quantidade de Fe^{2+} , dissolvido na solução do poluente alvo ou (ii) sem Fe^{2+} em solução, no caso de o catalisador já conter essa espécie. Em ambos os casos, foi aplicado um potencial de $-0,50$ V vs Ag/AgCl para iniciar a eletrólise.

A estabilidade do catalisador, durante o processo de degradação, foi avaliada por cronoamperometria a $-0,50$ V vs Ag/AgCl. Antes e após os testes de eletro-Fenton, foram obtidos CVs, no meio reacional saturado em O_2 , para avaliar possíveis alterações no comportamento eletroquímico do eletrodo de trabalho e do catalisador.

4.2.2.1. Ensaios de controlo

Para avaliar o efeito do papel de carbono na degradação de 4-NPh por eletro-Fenton, realizaram-se ensaios de controlo com o eletrodo não modificado (sem catalisador), segundo as condições (i) e (ii).

Os voltamogramas cíclicos obtidos, representados na Figura 42, não apresentam processos eletroquímicos evidentes; no entanto, demonstram que o papel de carbono é capaz de alcançar correntes de intensidade considerável, em ambas as condições, na gama de potenciais de $-0,3$ a $-0,5$ V vs. Ag/AgCl. A $-0,5$ V vs Ag/AgCl, as correntes obtidas em solução isenta de Fe^{2+} (condição (ii)) são claramente superiores às verificadas na condição (i), com intensidades de $-0,14$ e $-0,09$ mA, respetivamente. Estes resultados sugerem que a presença de Fe^{2+} dissolvido limita a condutividade do eletrodo, possivelmente devido à adsorção dos óxidos/hidróxidos de ferro insolúveis formados a potenciais mais negativos.

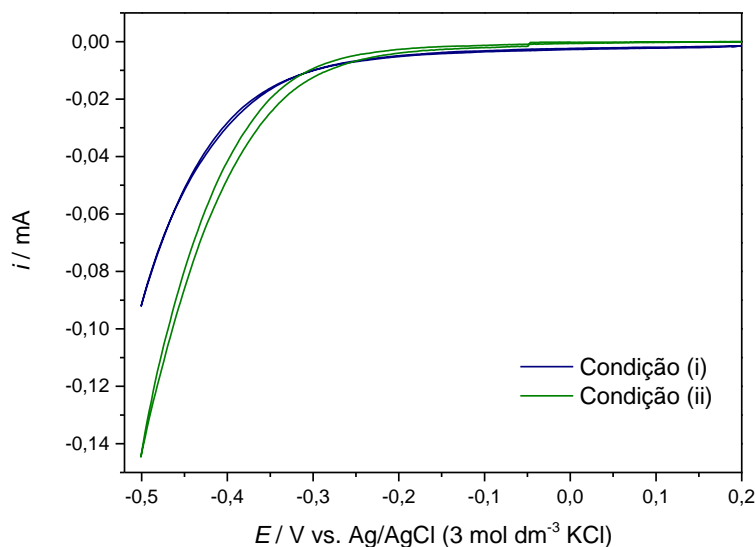


Figura 42 – Voltamogramas cíclicos do papel de carbono não modificado, obtido em solução de 4-NPh (preparada em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$) saturada em O_2 .

Os cronoamperogramas relativos aos dois ensaios de controlo (Figura 43) evidenciaram um incremento progressivo das intensidades de corrente, para valores mais negativos, durante a eletrólise. Este aumento foi ligeiramente mais pronunciado na presença de Fe^{2+} (condição (i)), onde se atingiu uma corrente de $-0,43 \text{ mA}$ ao fim de 5 h; este valor é de apenas $-0,38 \text{ mA}$ em solução isenta de Fe^{2+} (condição (ii)).

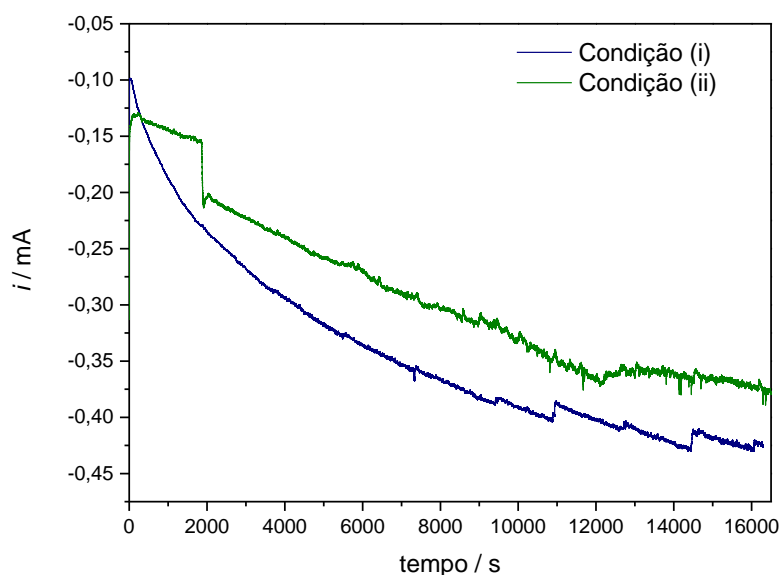


Figura 43 – Cronoamperogramas do papel de carbono não modificado, obtido em solução de 4-NPh (preparada em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$) saturada em O_2 ; $E = -0,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl .

Os perfis de degradação, obtidos pela análise dos espetros de ultravioleta-visível, encontram-se na Figura 44. Ao fim de 270 min, verificaram-se conversões de 46,0 % (condição (i)) e 17,6 % (condição (ii)). Como esperado, a condição (i) conduziu a uma conversão mais extensa, dado que a presença de Fe^{2+} no meio reacional possibilita o

processo de eletro-*Fenton*. Por outro lado, no meio isento de Fe^{2+} não ocorreu eletro-*Fenton* e a degradação do poluente deveu-se à ação de radicais reativos provenientes da decomposição do H_2O_2 formado no elétrodo de trabalho. Estes resultados evidenciam que o papel de carbono apresenta alguma atividade eletrocatalítica para a redução de O_2 de 2 elétrões.

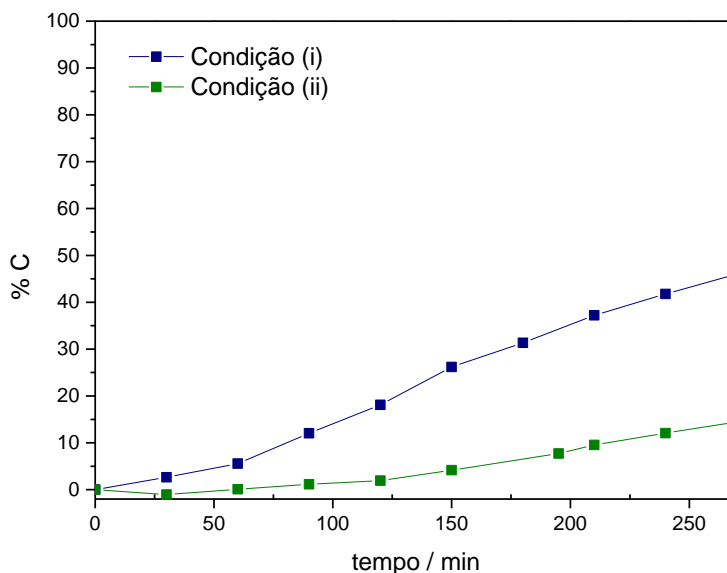


Figura 44 – Perfis de conversão de 4-NPh relativos ao papel de carbono não modificado.

4.2.2.2. Série de catalisadores não metálicos

Os perfis de conversão de 4-NPh obtidos com os dois materiais de carbono seletivamente oxidados mais promissores (GFh e MWCNTh), em três ciclos consecutivos, foram representados na Figura 45; os resultados obtidos com o elétrodo não modificado foram adicionados para comparação. É interessante notar que, embora os perfis obtidos com ambos os catalisadores tenham sido semelhantes no 3º ciclo, os 2 primeiros ciclos foram distintos: no caso de GFh observou-se alguma perda de desempenho do catalisador no 2º processo de degradação, enquanto que MWCNTh apresentou um ligeiro aumento. Em ambos os casos, verificou-se uma perda visível de atividade após o 2º ciclo.

Embora GFh pareça exibir o melhor desempenho, com uma conversão máxima de 83,4% ao fim de 5h (em comparação com a degradação de 80,2% do poluente obtida com o segundo catalisador), há que ter em conta as diferenças na massa de catalisador incorporada no elétrodo. Para tal, normalizou-se os valores de % C à massa de cada catalisador; os valores obtidos encontram-se na Tabela 16. Através da normalização foi possível concluir que MWCNTh teve um desempenho por mg claramente superior ao de GFh, tal como os resultados obtidos com RRDE sugeriam.

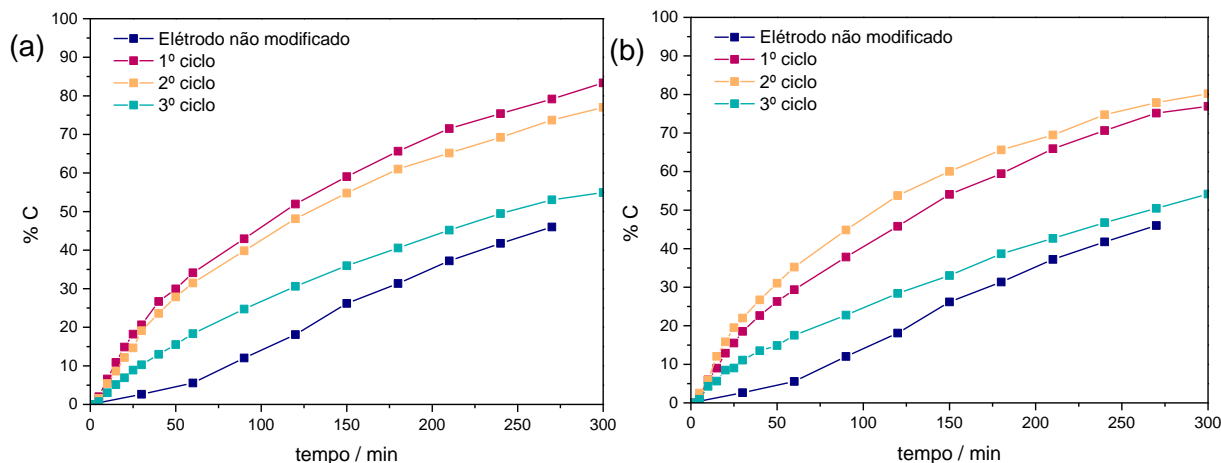


Figura 45 - Perfis de conversão de 4-NPh por eletro-Fenton com (a) GFh e (b) MWCNT.

Tabela 16 – Massa de catalisador incorporada no eléctrodo de trabalho e percentagens de conversão de 4-NPh com e sem normalização à massa.

Catalisador	$m_{\text{catalisador}} / \text{mg}$	%C ^a	%C / mg ^a
GFh	3,0644	83,4%	27,2
MWCNT	1,3032	76,9%	59,0

^a valores referentes ao 1º ciclo, ao fim de 300 min

Os cronoamperogramas da Figura 46, realizados durante as reações de eletro-Fenton, indicam todos os ciclos de MWCNT apresentaram correntes menos intensas em comparação com os 3 ciclos de GFh, provavelmente devido à menor massa de catalisador presente no eléctrodo de trabalho. Contudo, a modificação do eléctrodo com ambos os materiais resultou em correntes mais intensas (em módulo) do que as verificadas nos ensaios de controlo, demonstrando o efeito destes catalisadores no aumento da atividade electrocatalítica do papel de carbono. Verificou-se que as correntes medidas são muito sensíveis a pequenas perturbações do sistema, como as provocadas pela recolha de alíquotas ou bolhas de O₂ perto dos eléctrodos. Curiosamente, estas alterações levaram a flutuações permanentes no cronoamperograma obtido, em especial após os primeiros 90 min. De forma geral, os cronoamperogramas demonstraram um incremento gradual (em módulo) das intensidades de corrente ao longo do tempo, que pode estar relacionado com a adsorção de espécies químicas (como iões Na⁺ e SO₄²⁻ provenientes do eletrólito, óxidos/hidróxidos de ferro formados durante o eletro-Fenton ou mesmo produtos da degradação de 4-NPh) no eléctrodo de trabalho.

Comparando os voltamogramas cíclicos de GFh e MWCNT realizados imediatamente antes e após a degradação do poluente (Figura 47), verificou-se que não ocorreram alterações significativas do comportamento electroquímico dos catalisadores durante o eletro-Fenton, embora se tenha observado um ligeiro aumento das intensidades de corrente logo após o processo. Este efeito deve-se provavelmente a espécies adsorvidas na superfície do eléctrodo de trabalho, que são removidas pela lavagem, dado que não houve

alterações significativas entre os voltamogramas antes do 1º, 2º ou 3º ciclo.

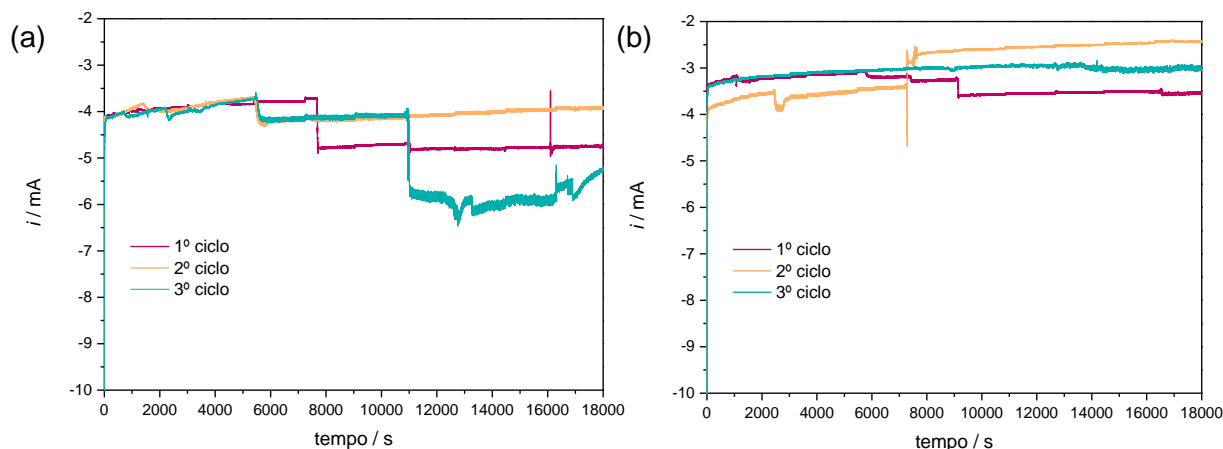


Figura 46 - Cronoamperogramas do papel de carbono modificado com (a) GFh e (b) MWCNT em 3 ciclos consecutivos de eletro-Fenton, obtidos em solução de 4-NPh (preparada em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) saturada em O_2 ; $E = -0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

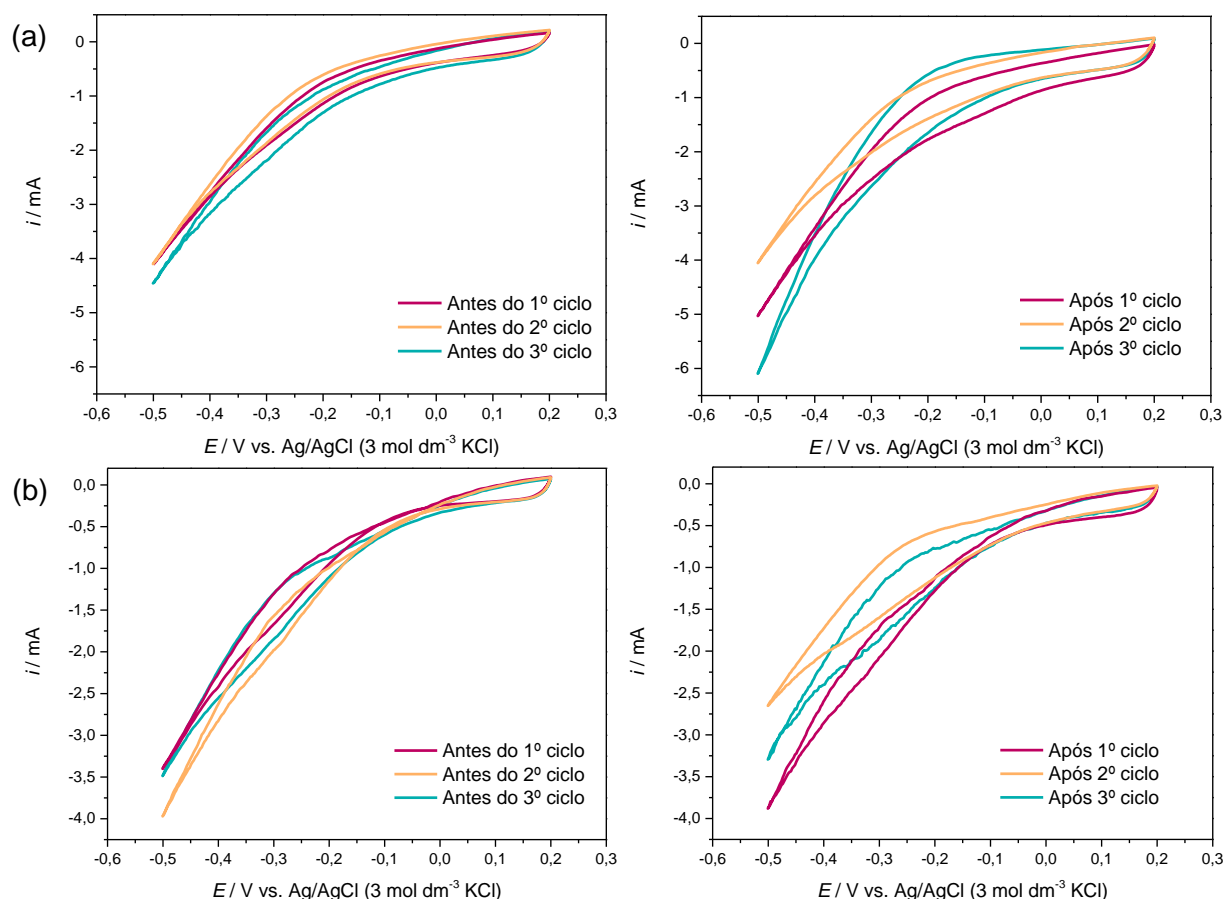


Figura 47 - Voltamogramas cíclicos do papel de carbono modificado com (a) GFh e (b) MWCNT antes (à esquerda) e após (à direita) os 3 ciclos de eletro-Fenton; análise realizada em solução de 4-NPh (preparada em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) saturada em O_2 ; $E = -0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

A formação de produtos da degradação de 4-NPh foi avaliada por $^1\text{H NMR}$; os espectros obtidos encontram-se na Figura 48. Os dois dupletos a $\sim 8,1$ e $\sim 7,0$ ppm, atribuídos

a 4-NPh (ver seção 4.1.1.), foram apenas observados após o processo de eletro-*Fenton* com o papel de carbono não modificado. Tal sugere que, nos restantes processos, o poluente foi convertido praticamente na sua totalidade. No final da degradação com MWCNTs apenas foram detetados picos entre 1 e 4 ppm, relacionados com a conversão de 4-NPh em compostos alifáticos; os singletos a 4,9 e 0,0 ppm devem-se ao solvente (D_2O) e ao padrão (TSP) utilizados na análise. Os mesmos picos foram observados após a degradação com GFh, com o aparecimento de um singlete extra a 4,3 ppm, relativo a prótons em grupos álcool ou éter.

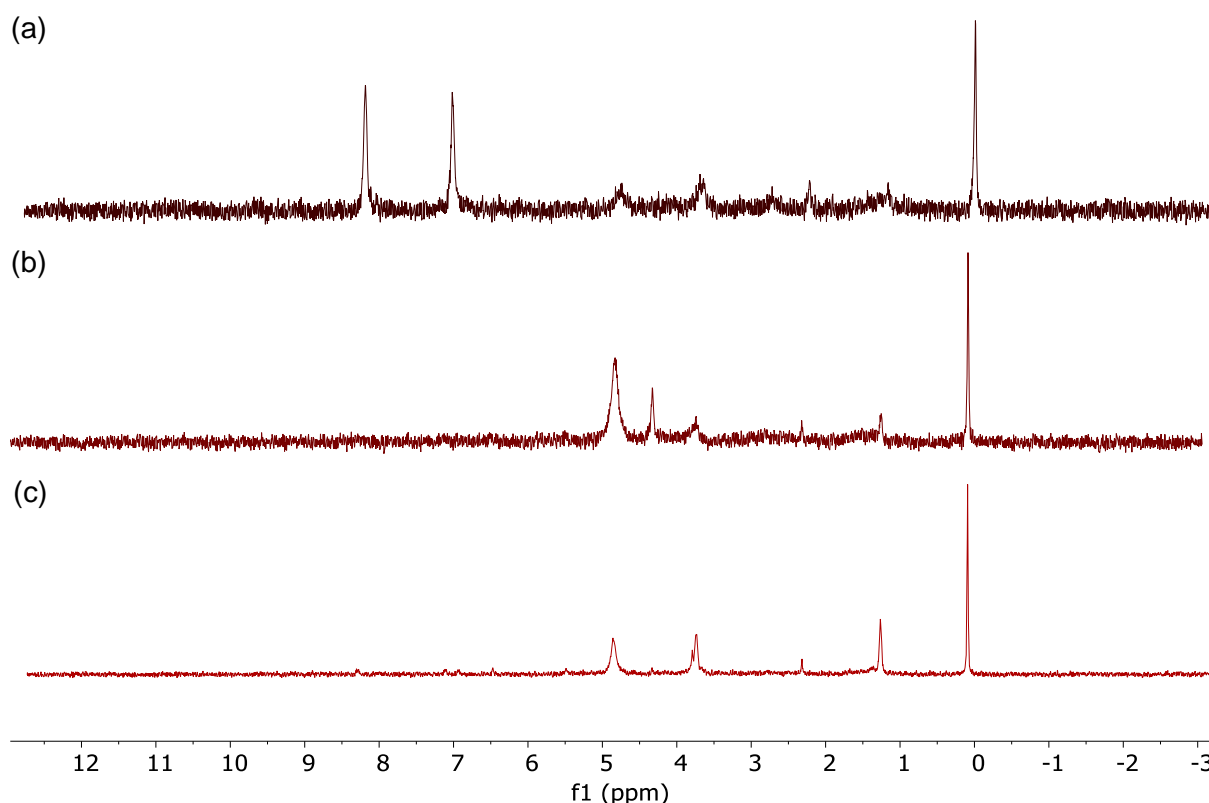


Figura 48 - Espectros de 1H NMR relativos à degradação de 4-NPh por eletro-*Fenton* homogéneo (condição (i)) (a) sem catalisador (elétrodo não modificado) ou catalisado por (b) GFh e (c) MWCNTs.

4.2.2.3. Série de catalisadores metálicos

Os perfis de conversão de 4-NPh obtidos, na presença de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (condição (i)), com S-GF e S-GF@CuS- Fe_3O_4 foram apresentados na Figura 49. Os dois catalisadores apresentaram desempenhos muito semelhantes, com perfis praticamente sobreponíveis e conversões na ordem de 60% (60,2% para S-GF e 59,5% para S-GF@CuS- Fe_3O_4) ao fim de 300 min. O comportamento semelhante dos materiais tinha já sido previsto pelos voltamogramas obtidos com o RRDE.

Dado que o nanocompósito contém Fe^{2+} e, portanto, pode atuar como catalisador de *Fenton*, o desempenho do material foi também testado em solução isenta de sal de Fe^{2+}

(condição (ii)); os resultados podem ser encontrados na Figura 49 (b). Este estudo permitiu verificar a atividade do compósito na reação de *Fenton*, bem como averiguar a importância da adição de Fe^{2+} no meio reacional. Uma vez que S-GF@CuS- Fe_3O_4 foi testado nas duas condições, torna-se possível uma comparação entre os desempenhos dos processos de eletro-*Fenton* homogêneo e heterogêneo. Note-se que o processo heterogêneo seria o ideal, já que não é necessária a recolha de ferro do meio reacional e não se verifica a formação de óxidos/hidróxidos de ferro, que reduzem gradualmente a quantidade de Fe^{2+} disponível para participar no processo. No entanto, considerando a conversão de apenas 48,2%, ao fim de 300 min, na ausência de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, a adição de Fe^{2+} revela-se fundamental. Nas condições testadas, o processo em fase homogênea conduziu a degradações mais extensas e rápidas, embora a formação de óxidos/hidróxidos de ferro observada seja problemática. A conversão baixa obtida no processo heterogêneo pode dever-se à quantidade insuficiente de Fe_3O_4 no compósito, limitando a quantidade de Fe^{2+} , ou mesmo à indisponibilidade da maioria desses íons para participar na reação.

Mais uma vez, os resultados de conversão, ao fim de 300 min, foram normalizados à massa do catalisador incorporada no elétrodo; as massas de catalisador e os valores de % C normalizados encontram-se na Tabela 17. Tal como esperado, o teste segundo a condição (ii) obteve o pior resultado de degradação, com um valor de apenas 12,5 % por mg. S-GF foi capaz de degradar a maior quantidade de 4-NPh (17,9 %) por cada mg, revelando ser o catalisador mais promissor da série.

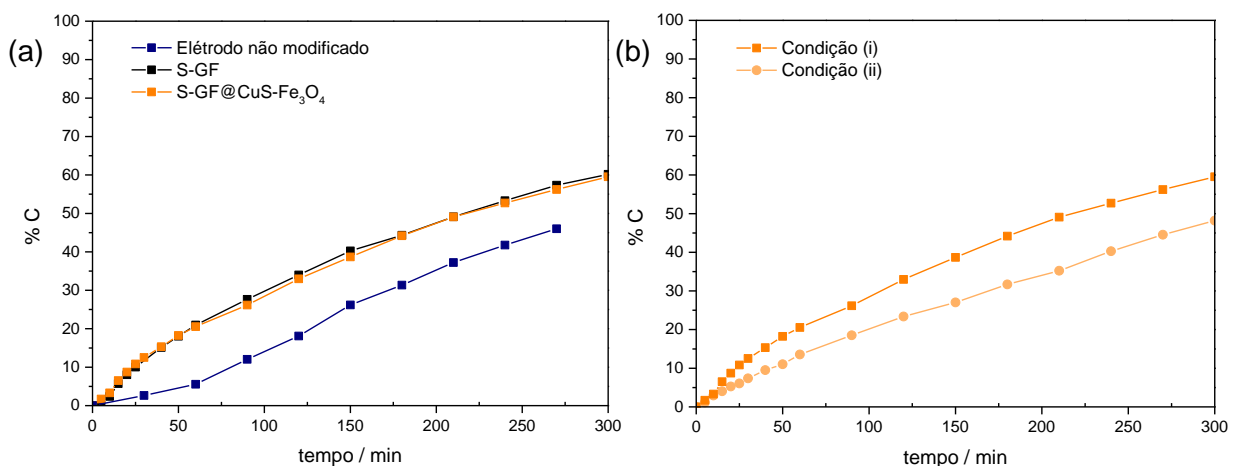


Figura 49 - Perfis de conversão de 4-NPh, por eletro-*Fenton*, obtidos com o papel de carbono modificado com (a) S-GF e S-GF@CuS- Fe_3O_4 , com Fe^{2+} em solução de 4-NPh, ou (b) S-GF@CuS- Fe_3O_4 , na presença e ausência de Fe^{2+} em solução.

Tabela 17 - Massa de catalisador incorporada no eletrodo de trabalho e percentagens de conversão de 4-NPh com e sem normalização à massa.

Catalisador	$m_{\text{catalisador}} / \text{mg}$	Condição	% C ^a	%C / mg ^a
S-GF	3,3520	i	60,2%	17,9
S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	3,8581	i	59,5%	15,4
S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄	3,8581	ii	48,2%	12,5

^a valores relativos ao fim de 300 min

A estabilidade dos catalisadores durante o processo de eletro-*Fenton* foi avaliada por cronoamperometria. Os cronoamperogramas, representados na Figura 50, demonstraram uma diminuição gradual (em módulo) da intensidade de corrente, observada para S-GF (condição (i)) e S-GF@CuS-Fe₃O₄ (condições (i) e (ii)). Esta perda de atividade pode ter diversas causas: adsorção de espécies químicas, como Na⁺, SO₄²⁻ ou O₂, no eletrodo, oxidação do catalisador, redução da concentração de O₂ dissolvido no meio reacional e/ou lixiviação do catalisador, devido à sua reduzida estabilidade a pH 3. É importante notar que as correntes obtidas com estes catalisadores são mais intensas do que as observadas com o papel de carbono não modificado, mas menos negativas do que as detetadas com os eletrodos modificados com GFh e MWCNT_h.

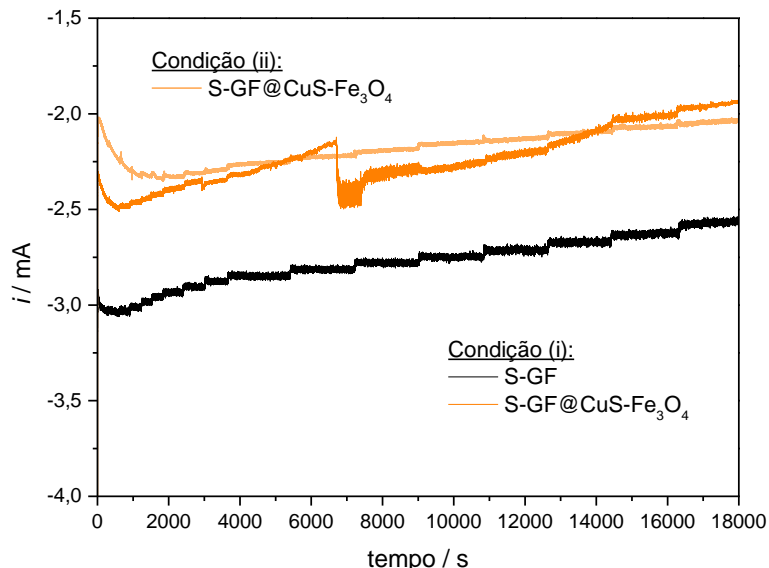


Figura 50 - Cronoamperogramas relativos ao processo de eletro-*Fenton* homogêneo (condição (i)), com o eletrodo modificado com S-GF e S-GF@CuS-Fe₃O₄, e eletro-*Fenton* heterogêneo (condição (ii)), com o eletrodo modificado com S-GF@CuS-Fe₃O₄, obtidos em solução de 4-NPh (preparada em Na₂SO₄ 0,01 mol dm⁻³, pH = 3) saturada em O₂; E = -0,5 V vs Ag/AgCl.

Os CVs realizados antes e após a degradação do poluente (Figura 51) revelaram que ocorreu alguma alteração no comportamento eletroquímico dos catalisadores durante o processo de eletro-*Fenton*, tendo-se verificado um aumento das correntes capacitivas de todos os materiais, provavelmente devido à adsorção de quantidades consideráveis de sais e

óxidos/hidróxidos de ferro. Contudo, as intensidades de corrente a $E = -0,5$ V vs Ag/AgCl não são significativamente diferentes antes e após a degradação, o que indica que não ocorreu uma lixiviação significativa dos catalisadores.

A reutilização destes eletrocatalisadores não foi testada devido à adsorção extensiva de sais e óxidos/hidróxidos de ferro na superfície dos eletródos de trabalho, impossibilitando a remoção destes compostos pelo método de lavagem utilizado; deve-se ter em conta que uma lavagem mais vigorosa iria resultar na perda de catalisador.

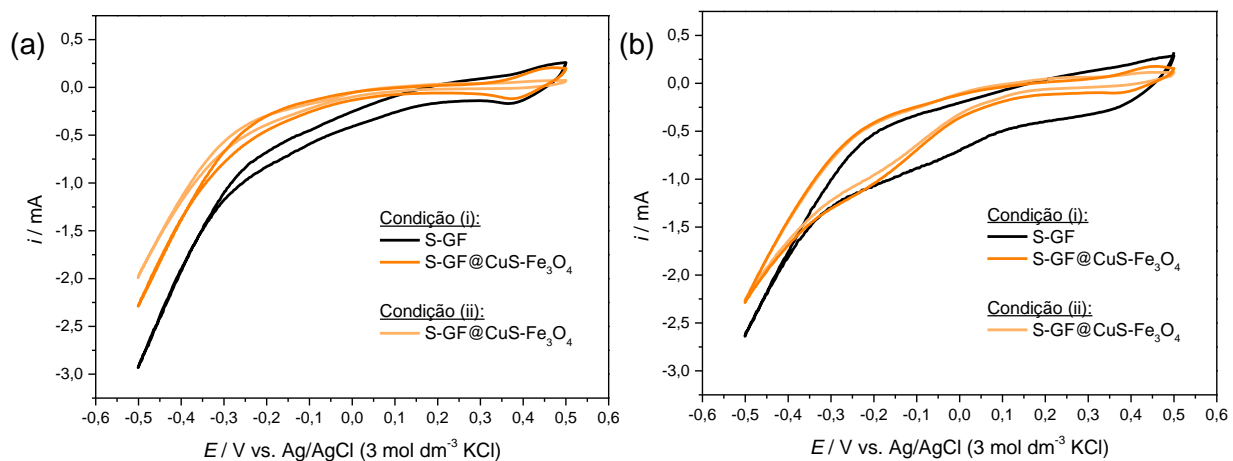


Figura 51 - Voltamogramas cíclicos do elétrodo modificado com S-GF e S-GF@CuS-Fe₃O₄ realizados (a) antes e (b) após o processo de eletro-Fenton homogéneo (condição (i)) e/ou heterogéneo (condição (ii)); análises realizada em solução de 4-NPh (preparada em Na₂SO₄ 0,01 mol dm⁻³, pH = 3) saturada em O₂; $E = -0,5$ V vs Ag/AgCl.

A formação de produtos da degradação de 4-NPh foi avaliada por ¹H NMR; os espetros obtidos encontram-se na Figura 52. Os dupletos observados em todos os espetros a ~8,3 e 7,1 ppm são atribuídos a 4-NPh e, portanto, indicam que algum do poluente permaneceu inalterado até ao final da reação. Os singletos detetado a 4,9 e 0 ppm devem-se ao solvente (D₂O) e ao padrão (TSP) utilizados na análise. Os restantes picos, observados entre 1 e 3,8 ppm, indicam a degradação de 4-NPh em compostos alifáticos. Estes resultados vão de encontro às percentagens de conversão obtidas anteriormente.

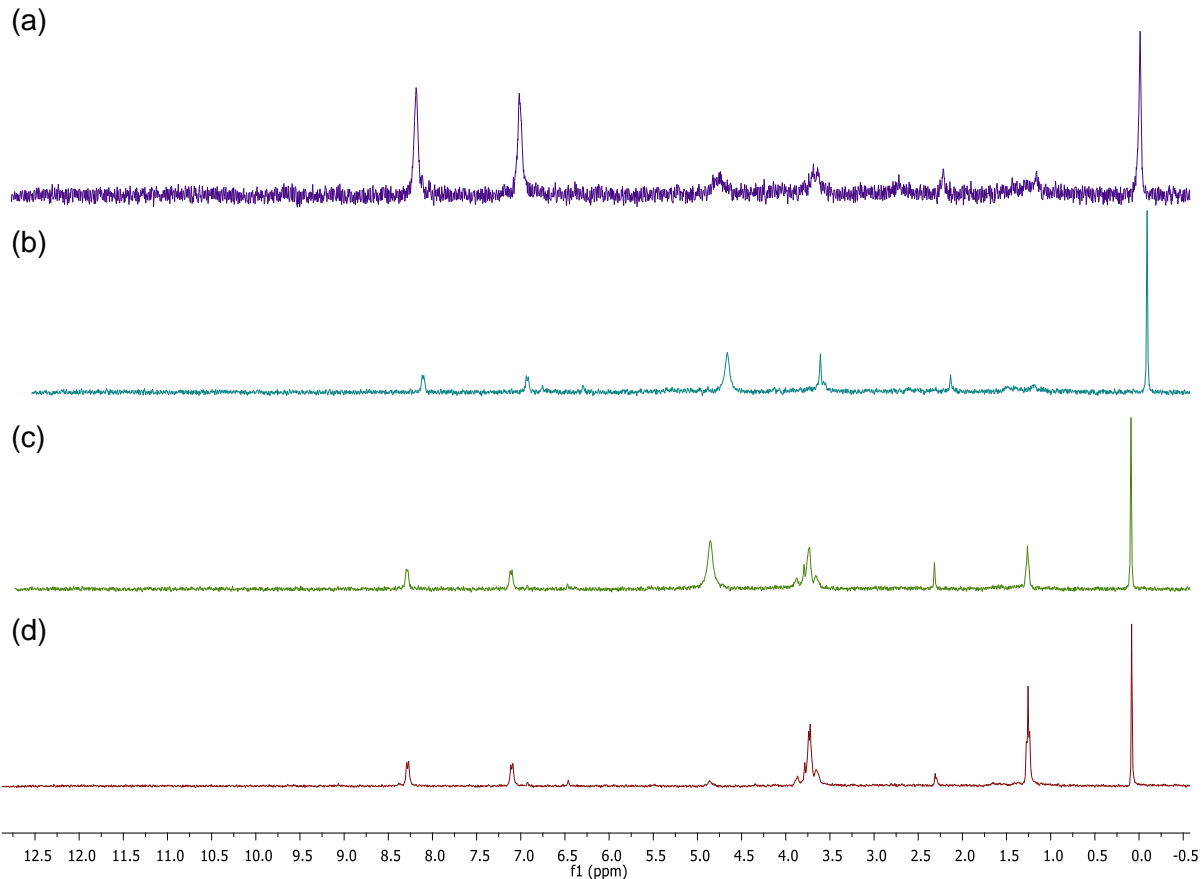


Figura 52 - Espetros de ^1H NMR dos meios reacionais após a degradação de 4-NPh por eletro-*Fenton* homogéneo (condição (i)) catalisado por (a) papel de carbono não modificado, (b) S-GF e (c) S-GF@CuS- Fe_3O_4 e (d) após a degradação pelo processo heterogéneo (condição (ii)) com S-GF@CuS- Fe_3O_4 .

4.2.2.3. Caracterização dos elétrodos após eletro-*Fenton*

Para avaliar as alterações provocadas pelo eletro-*Fenton* no papel de carbono, analisou-se por XPS um elétrodo não modificado antes e após 5 h de reação; as percentagens atômicas superficiais foram apresentadas na Tabela 18. Embora as razões atômicas C/F não tenham variado consideravelmente (C/F = 0,9 antes da utilização e 1,0 após), verificou-se um aumento da percentagem de oxigénio (de 1,5 para 5,3 %) e a introdução de sódio no elétrodo depois da reação. A presença de sódio explica-se pela adsorção de Na_2SO_4 na superfície porosa do papel de carbono, enquanto a oxidação do elétrodo pode conduzir ao incremento da quantidade de oxigénio verificada.

Os elétrodos modificados foram também analisados por XPS após 5 h de eletro-*Fenton*. As percentagens atômicas detetadas à superfície foram sumariadas na Tabela 19. Em comparação com o papel de carbono não modificado, observou-se um aumento significativo das percentagens de oxigénio e a introdução de ferro na superfície de todos os elétrodos modificados. Estes resultados sugerem a adsorção de óxidos/hidróxidos de ferro nestes elétrodos, embora o mesmo não tenha sido observado com o elétrodo sem modificação. Por outro lado, a deteção de enxofre e sódio, em maiores quantidades do que

as verificadas anteriormente, indica a adsorção de uma maior quantidade de sais após a modificação. Deve-se notar que a adsorção de sais e óxidos/hidróxidos de ferro nos elétrodos tinha já sido indicada pelos cronoamperogramas.

Tabela 18 - Percentagens atômicas superficiais relativas ao papel de carbono não modificado antes e após utilização em eletro-Fenton.

Componentes	% At	
	Antes do eletro-Fenton	Após eletro-Fenton
C 1s	47,4	47,6
O 1s	1,5	5,3
F 1s	51,1	46,7
Na 1s	---	0,4

Tabela 19 - Percentagens atômicas superficiais relativas aos elétrodos de papel de carbono modificados após os processos de eletro-Fenton.

Componentes	% At			
	GFh	MWCNTh	S-GF	S-GF@CuS-Fe ₃ O ₄
C 1s	46,7	57,6	40,5	31,5
O 1s	18,9	20,1	7,6	12,6
F 1s	27,1	14,5	49,7	50,9
Fe 2p	3,8	5,4	0,9	2,6
Na 1s	1,1	1,3	0,7	1,0
S 2p	1,4	1,2	0,6	1,4

A deconvolução dos espectros de alta resolução da região C 1s revela que apenas as componentes relativos ao papel de carbono são observados: todos os espectros apresentam picos a cerca de 285,0-285,1, 286,0-287,0, 288,0-288,9, 289,5-291,0, 291,0-292,4 e 292,1-294,1 eV, atribuíveis a C insaturado, C alifático, óxidos superficiais (C_xO_y) e cadeias fluoradas (-CFH-CH₂-), (-CF₂-CH₂-), (-CF₂-CF₂-) [208]. Tendo em conta que todos os catalisadores deveriam exibir picos na região 285-290 eV (de acordo com os resultados de XPS apresentados no Capítulo 3), é possível que estes se encontrem sobrepostos com os picos mais intensos do papel de carbono; infelizmente, as resoluções dos espectros não são suficientes para refinar a deconvolução nessa gama de energias de ligação. Os espectros C 1s do papel de carbono não modificado e modificado com dois dos catalisadores testados (GFh e S-GF) foram apresentados como exemplos na Figura 53.

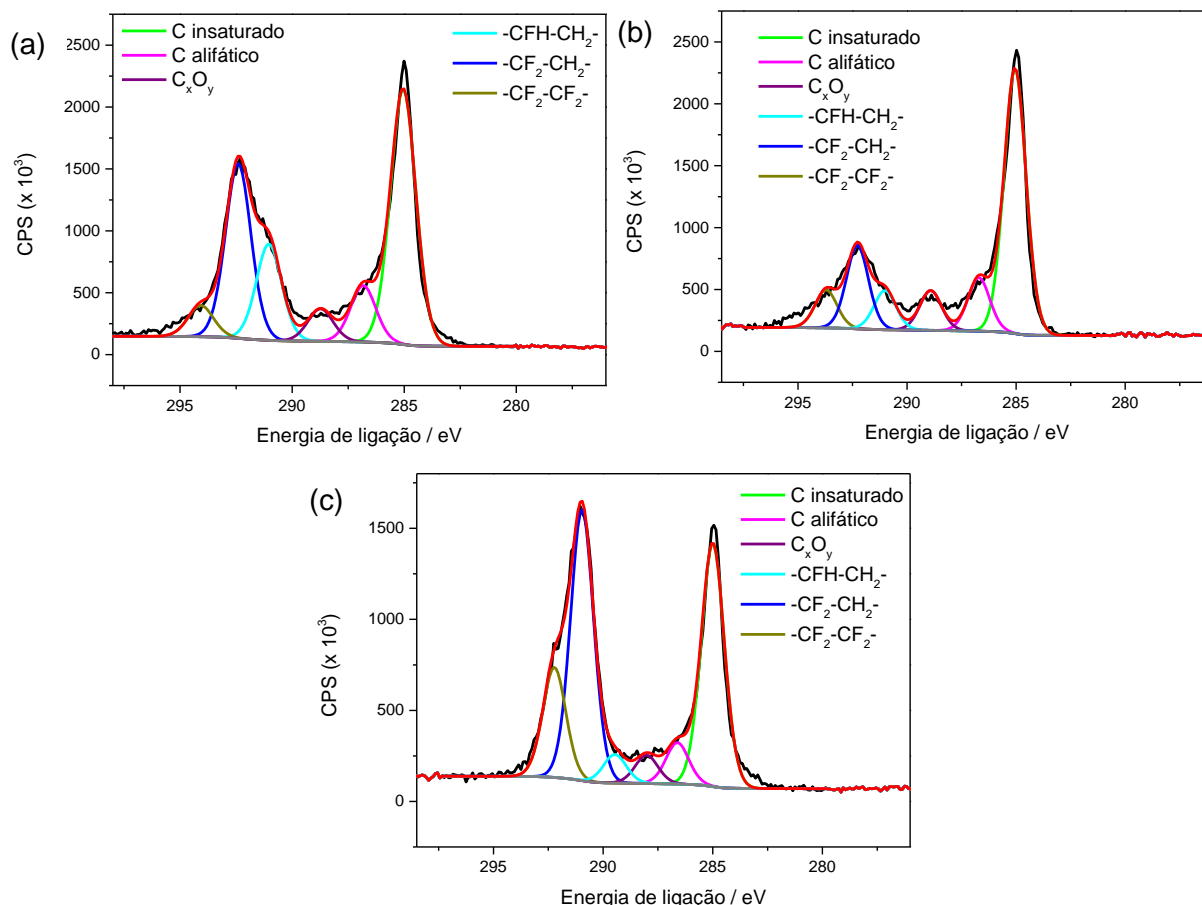


Figura 53 – Espectros de XPS com deconvolução da região C 1s, relativos a papel de carbono (a) não modificado e modificado com (b) GFh e (c) S-GF, após eletro-Fenton; os espectros experimentais e ajustados foram representados a preto e vermelho, respetivamente.

O espectro de alta resolução O 1s do papel de carbono (Figura 54 (a)) indica a presença de ligações O-C em grupos fenol e epóxido (componente a 532,0 eV), e O-C=O em ésteres e ácidos carboxílicos (componente a 534,3 eV) [153]; estes últimos grupos funcionais podem justificar a atividade electrocatalítica do eléctrodo não modificado, observada nos testes de controlo. As mesmas componentes foram observadas nos eléctrodos modificados (Figura 54 (b)-(e)), com a introdução de um pico intenso a 529,5-530,7 eV, característico de ligação O-Fe [177] presentes nos óxidos/hidróxidos de ferro formados durante o eletro-Fenton. No caso dos eléctrodos modificados com MWCNTs e GFh, observou-se também a introdução de um pico a 535,6-535,9 eV, indicativo da presença de moléculas de H₂O adsorvidas na superfície do eléctrodo [153]. Novamente, embora nenhum dos picos originais dos catalisadores tenha sido observado durante a análise, estes podem encontrar-se sobrepostos com os picos predominantes do papel de carbono e dos óxidos/hidróxidos de ferro.

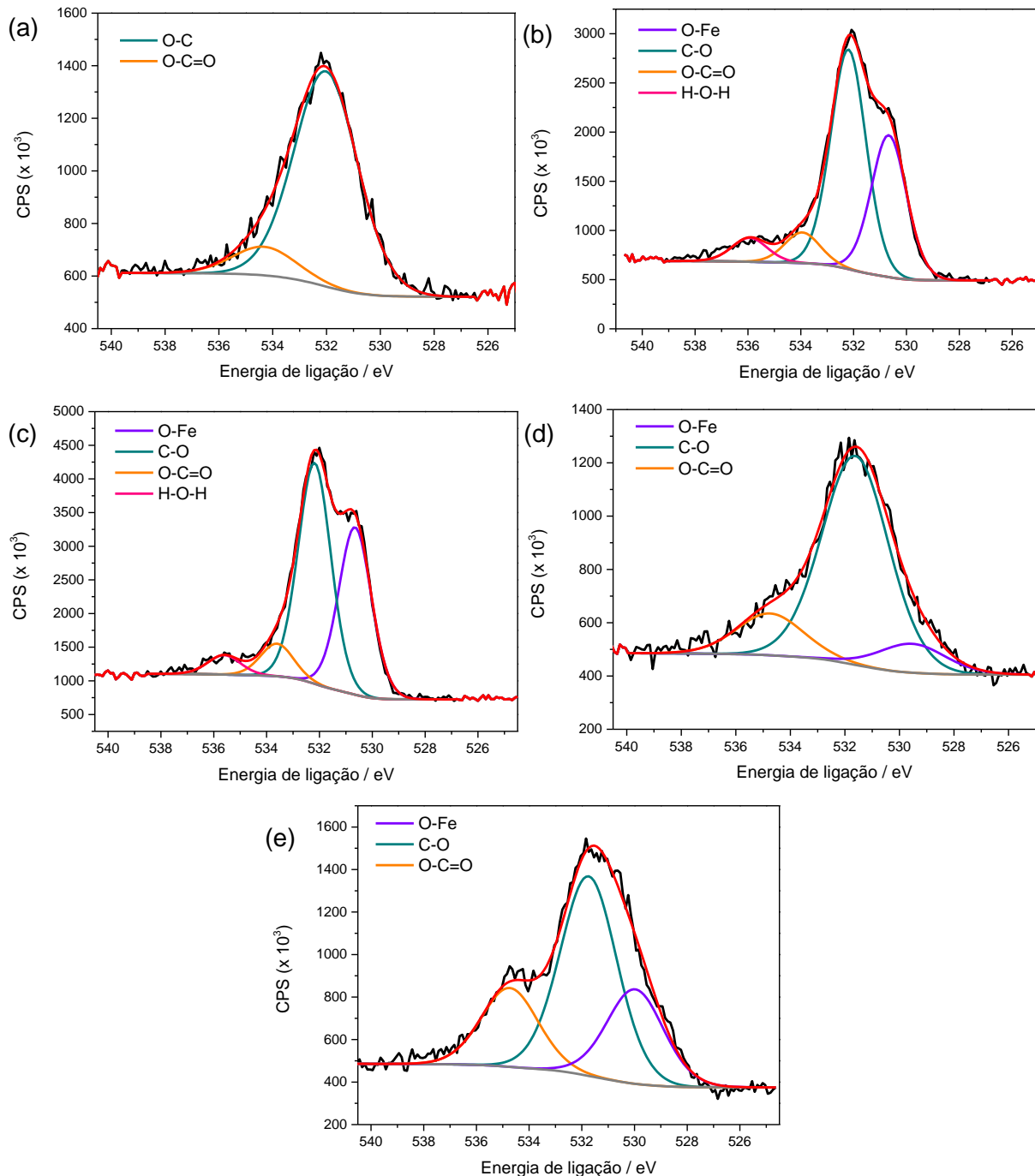


Figura 54 – Espectros de XPS com deconvolução da região O 1s, relativos a papel de carbono (a) não modificado e modificado com (b) GFh, (c) MWCNTh, (d) S-GF e (e) S-GF@CuS-Fe₃O₄, após eletro-Fenton; os espectros experimentais e ajustados foram representados a preto e vermelho, respetivamente.

4.2.2.3. Comparação entre as séries de catalisadores

O desempenho dos catalisadores mais promissores de cada série (MWCNTh e S-GF) para a degradação de 4-NPh por eletro-Fenton foram comparados na Figura 55. Dado as diferenças consideráveis na massa de catalisador incorporada no elétrodo de trabalho, optou-se por apenas considerar as percentagens de conversão por mg de catalisador. MWCNTh obteve claramente os melhores resultados, com uma conversão de 59,0 % por mg, ao fim de

5 h de reação; ao final desse período, 1 mg de S-GF foi capaz de converter apenas 17,9 % do poluente. Assim, a conversão de MWCNT_h é 3,3 vezes superior à obtida com S-GF. Estes resultados não são surpreendentes: os testes de ORR revelaram que MWCNT_h tem uma elevada seletividade para a redução de oxigênio de 2 elétrons, conseguindo produzir uma quantidade de H₂O₂ muito superior à obtida com S-GF (75,8 % vs 62,4 %).

No entanto, mesmo os valores obtidos com MWCNT_h são muito inferiores aos reportados na literatura para a degradação de 4-NPh por eletro-*Fenton*. Zhou *et al.* obteve uma degradação completa ao fim de apenas 60 min, usando feltros de grafite (*graphite felts*) anodizados como elétrodo de trabalho [149], enquanto Meijide *et al.* conseguiram uma remoção de 99% do TOC após 8 h de reação, com um contra-elétrodo de diamante dopado com boro e feltros de grafite 3D como elétrodo de trabalho [150].

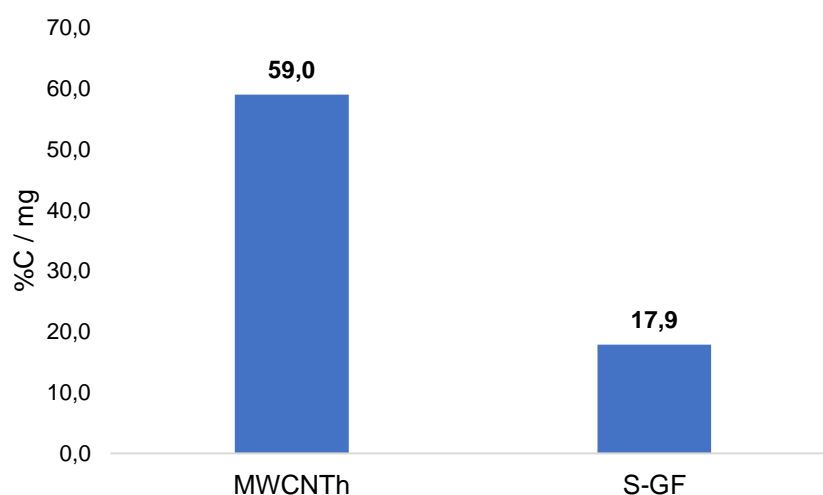


Figura 55 - Comparação entre as percentagens de conversão normalizadas à massa de catalisador obtidas com MWCNT_h e S-GF.

4.3. Desempenho dos processos *Fenton*

A comparação do desempenho dos dois processos *Fenton* testados (foto e eletro-*Fenton*) na degradação de 4-NPh é dificultada pelas condições muito diferentes em que os processos foram testados. Em foto-*Fenton* foi utilizada uma maior quantidade de catalisador e este encontrava-se disperso no meio reacional, em vez de imobilizado num elétrodo. Por outro lado, embora a quantidade de H₂O₂ produzida por ORR durante o eletro-*Fenton* não tenha sido quantificada, espera-se que seja inferior aos 2 mL adicionados no início da reação de foto-*Fenton*.

Considerando apenas as conversões finais obtidas com o catalisador mais promissor de cada técnica (S-GF@CuS-Fe₃O₄ para foto-*Fenton* e MWCNT_h para eletro-*Fenton*), verificou-se que o processo assistido por radiação é capaz de converter uma maior

percentagem de poluente (95,2 % após 180 min de reação); embora o processo de eletro-*Fenton* tenha decorrido por mais 120 min, só converteu 76,9 % de 4-NPh (Figura 56). Tendo em conta a conversão aos 180 min, apenas 59,4 % do poluente foi degradado por eletro-*Fenton* (Figura 56).

As conversões obtidas com os dois processos aos 180 min de reação foram normalizadas à massa de catalisador e comparadas na Figura 57. Os resultados indicam que o processo de eletro-*Fenton* é capaz de converter cerca de 45,6 % do poluente por cada mg de catalisador, enquanto o outro processo apenas converteu 4,8 % por mg; dado que, em foto-*Fenton*, recorreu-se a uma quantidade de catalisador 15,4 vezes superior, estes valores não são surpreendentes.

Deste modo, nas condições experimentais utilizadas, foto-*Fenton* é a técnica mais promissora para a degradação de 4-NPh, obtendo uma conversão praticamente completa do poluente e consideravelmente mais rápida do que a verificada no outro processo testado. Contudo, eletro-*Fenton* necessita de uma quantidade de catalisador consideravelmente menor, com uma conversão por mg de catalisador bastante superior à obtida com foto-*Fenton*.

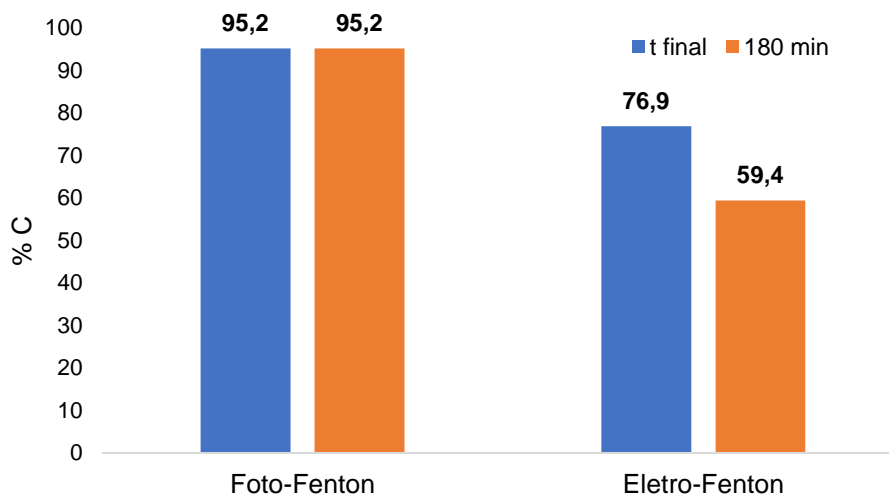


Figura 56 - Comparação do desempenho dos dois processos *Fenton*; percentagens de conversão relativas à degradação de 4-NPh catalisada por S-GF@CuS-Fe₃O₄ (foto-*Fenton*) e MWCNT_h (eletro-*Fenton*).

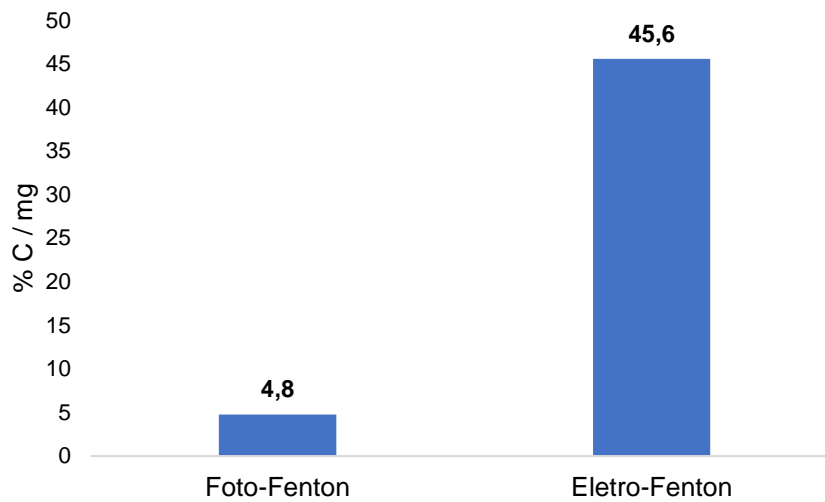


Figura 57 - Comparação do desempenho dos dois processos *Fenton*, normalizado à massa de catalisador, aos 180 min de reação; percentagens de conversão relativas à degradação de 4-NPh catalisada por S-GF@CuS-Fe₃O₄ (foto-*Fenton*) e MWCNT_h (eletro-*Fenton*).

Capítulo 5

Conclusão

5. Conclusão

Os nanocompósitos S-GF@Fe₃O₄, S-GF@CuS e S-GF@CuS-Fe₃O₄, bem como os seus componentes individuais (S-GF e nanopartículas de Fe₃O₄ e CuS), foram preparados com sucesso. Estes materiais foram caracterizados extensivamente por FTIR, espectroscopia Raman, XRD, XPS e TEM.

A atividade fotocatalítica dos materiais preparados foi avaliada na degradação de 4-NPh, um poluente orgânico persistente, tendo-se verificado que o nanocompósito tri-componente (S-GF@CuS-Fe₃O₄) apresentou o melhor desempenho, com uma degradação superior a 95 %. Os restantes nanocompósitos são também ativos na degradação do poluente por foto-Fenton, obtendo degradações de 75 % (S-GF@CuS) e 70 % (S-GF@Fe₃O₄). Por outro lado, S-GF e as nanopartículas de Fe₃O₄ exibiram conversões de apenas 37 % e 56 %, respetivamente, o que evidencia um efeito sinérgico entre S-GF e as nanopartículas nos nanocompósitos. O catalisador mais promissor, S-GF@CuS-Fe₃O₄ revelou-se estável em pelo menos dois ciclos de foto-Fenton, sem apresentar qualquer perda de atividade catalítica. Observou-se uma adsorção extensa de 4-NPh nos materiais com maior percentagem atômica superficial de carbono: S-GF, S-GF@Fe₃O₄ e S-GF@CuS adsorveram 83, 64 e 44 % do poluente, respetivamente, enquanto os restantes materiais praticamente não adsorveram. Determinou-se que a degradação de 4-NPh segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, com todos os catalisadores; S-GF@CuS@Fe₃O₄ obteve a degradação mais rápida, com uma constante de pseudo-primeira ordem de 0,013 min⁻¹. A análise dos catalisadores por FTIR-ATR, após o processo de foto-Fenton, revelou que não ocorreram alterações significativas nas estruturas dos materiais durante a degradação.

Durante os testes de ORR com o grupo de catalisadores isento de metais, verificou-se que os grafenos oxidados apresentam um comportamento eletroquímico idêntico, enquanto a maior extensão da oxidação nos nanotubos levou a comportamentos bastante distintos. Todos os nanomateriais seletivamente oxidados apresentaram seletividade predominante para a redução de O₂ de 2 eletrões, produzindo quantidades consideráveis de H₂O₂. Os materiais oxidados com ácido nítrico (GFh e MWCNT_h) foram capazes de gerar a maior percentagem de peróxido (66 e 76 %, respetivamente, a $E = -0,5$ V vs Ag/AgCl).

Como seria de esperar, o grupo dos catalisadores metálicos demonstrou comportamentos eletroquímicos distintos. De forma geral, os nanocompósitos exibiram um comportamento intermédio entre S-GF e o(s) restante(s) componente(s). Embora todos os materiais tenham apresentado atividade catalítica para ORR, há que destacar o excelente desempenho de S-GF e S-GF@CuS. Quanto à seletividade para a produção de H₂O₂, destacaram-se os catalisadores S-GF, Fe₃O₄ e S-GF@CuS-Fe₃O₄, que, a $E = -0,5$ V vs

Ag/AgCl, geraram percentagens de H_2O_2 de 62, 59 e 65 %, respetivamente.

Os dois catalisadores mais promissores de cada grupo foram testados na degradação de 4-NPh por eletro-*Fenton*. Ao fim de 5 h, GFh e MWCNTh converteram 83 e 77 % do poluente, respetivamente, enquanto S-GF e S-GF@CuS- Fe_3O_4 obtiveram uma conversão de cerca de 60%. Dado que o nanocompósito apresenta espécies ativas para *Fenton* na sua composição (Fe^{2+}/Fe^{3+} e Cu^+/Cu^{2+}), foi aplicado num processo de eletro-*Fenton* heterogéneo; a ausência de Fe^{2+} dissolvido no meio reacional conduziu a uma conversão consideravelmente inferior (48 %) à obtida no processo homogéneo. Por fim, a estabilidade de GFh e MWCNTh foi avaliada em três ciclos de degradação, verificando-se, em ambos os casos, uma perda significativa de atividade no 3º ciclo. Normalizando as conversões obtidas à massa de catalisador, MWCNTh apresentou claramente o melhor desempenho, com uma conversão 3,3 vezes superior à de S-GF.

A comparação do desempenho dos dois processos de *Fenton* estudados é complexa, devido às condições de operação extremamente diferentes utilizadas. Comparando apenas os valores de conversão final, conclui-se que foto-*Fenton* é mais promissor. Contudo, a normalização das conversões obtidas à massa de catalisador indica que eletro-*Fenton* é mais vantajoso, em termo da quantidade de catalisador necessária.

Como perspetiva futura, os catalisadores mais promissores em foto-*Fenton* (S-GF@CuS- Fe_3O_4) e eletro-*Fenton* (MWCNTh) devem ser testados na degradação de outros poluentes persistentes, como fármacos. O processo de eletro-*Fenton* heterogéneo com S-GF@CuS- Fe_3O_4 , sendo mais vantajoso do que o processo homogéneo, deve ser otimizado posteriormente. Por fim, a aplicação dos catalisadores desenvolvidos num processo de foto-eletro-*Fenton* seria interessante.

Capítulo 6

Bibliografía

6. Bibliografia

1. Sousa, J.C.G., et al., *A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines*. Journal of Hazardous Materials, 2018. **344**: p. 146-162.
2. Munoz, M., et al., *Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review*. Applied Catalysis B-Environmental, 2015. **176**: p. 249-265.
3. Jeirani, Z., C.H. Niu, and J. Soltan, *Adsorption of emerging pollutants on activated carbon*. Reviews in Chemical Engineering, 2017. **33**(5): p. 491-522.
4. Miklos, D.B., et al., *Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review*. Water Research, 2018. **139**: p. 118-131.
5. Adhikari, S., D. Sarkar, and G. Madras, *Hierarchical Design of CuS Architectures for Visible Light Photocatalysis of 4-Chlorophenol*. Acs Omega, 2017. **2**(7): p. 4009-4021.
6. Jiao, X.X., H.Q. Luo, and N.B. Li, *Fabrication of graphene-gold nanocomposites by electrochemical co-reduction and their electrocatalytic activity toward 4-nitrophenol oxidation*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013. **691**: p. 83-89.
7. Martinez-Huitle, C.A. and E. Brillas, *Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review*. Applied Catalysis B-Environmental, 2009. **87**(3-4): p. 105-145.
8. Deblonde, T., C. Cossu-Leguille, and P. Hartemann, *Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2011. **214**(6): p. 442-448.
9. Carlsson, C., et al., *Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients*. Science of the Total Environment, 2006. **364**(1-3): p. 67-87.
10. Banerjee, S., et al., *Graphene oxide (rGO)-metal oxide (TiO₂/Fe₃O₄) based nanocomposites for the removal of methylene blue*. Applied Surface Science, 2018. **439**: p. 560-568.
11. Ahmadi, F., et al., *Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and gas chromatography-flame photometric detector*. Journal of Chromatography A, 2006. **1101**(1-2): p. 307-312.
12. Perez, M.H., et al., *Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes*. Applied Catalysis B-Environmental, 2006. **64**(3-4): p. 272-281.
13. Kusvuran, E., et al., *Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution*. Journal of Hazardous Materials, 2004. **109**(1-3): p. 85-93.

14. Saranya, M., et al., *Enhanced visible light photocatalytic reduction of organic pollutant and electrochemical properties of CuS catalyst*. Powder Technology, 2015. **279**: p. 209-220.
15. Pastrana-Martinez, L.M., et al., *Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2015. **261**: p. 45-52.
16. Canizares, P., et al., *Electrochemical treatment of 4-nitrophenol-containing aqueous wastes using boron-doped diamond anodes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004. **43**(9): p. 1944-1951.
17. Zhang, H., et al., *Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **145**(1-2): p. 227-232.
18. Masque, N., et al., *Synthesis and evaluation of a molecularly imprinted polymer for selective on-line solid-phase extraction of 4-nitrophenol from environmental water*. Analytical Chemistry, 2000. **72**(17): p. 4122-4126.
19. Pedrosa, V.A., et al., *Is the boron-doped diamond electrode a suitable substitute for mercury in pesticide analyses? A comparative study of 4-nitrophenol quantification in pure and natural waters*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **573**(1): p. 11-18.
20. Li, J.H., et al., *A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive determination of 4-nitrophenol*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **201**: p. 250-259.
21. Tankiewicz, M., J. Fenik, and M. Biziuk, *Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2010. **29**(9): p. 1050-1063.
22. Wu, Z., et al., *Enhanced adsorptive removal of p-nitrophenol from water by aluminum metal-organic framework/reduced graphene oxide composite*. Scientific Reports, 2016. **6**: p. 25638.
23. Xiao, F., M.F. Simcik, and J.S. Gulliver, *Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation*. Water Research, 2013. **47**(1): p. 49-56.
24. Verliefde, A., et al., *Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration*. Environmental Pollution, 2007. **146**(1): p. 281-289.
25. Akpan, U.G. and B.H. Hameed, *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **170**(2-3): p. 520-529.
26. Tehrani-Bagha, A.R., N.M. Mahmoodi, and F.M. Menger, *Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation*. Desalination, 2010. **260**(1-

- 3): p. 34-38.
27. Dantas, R.F., et al., *Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **150**(3): p. 790-794.
 28. Prieto-Rodriguez, L., et al., *Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents*. Water Research, 2013. **47**(4): p. 1521-1528.
 29. Oneby, M.A., et al., *Ozone Treatment of Secondary Effluent at US Municipal Wastewater Treatment Plants*. Ozone-Science & Engineering, 2010. **32**(1): p. 43-55.
 30. EPA, *Ozone*, in *Water Treatment Manual: Disinfection*. 2011, Environmental Protection Agency: Ireland. p. 67-73.
 31. Ribeiro, A.R., et al., *An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU*. Environment International, 2015. **75**: p. 33-51.
 32. Ribeiro, R.S., et al., *Catalytic wet peroxide oxidation: a route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review*. Applied Catalysis B-Environmental, 2016. **187**: p. 428-460.
 33. Divyapriya, G., I.M. Nambi, and J. Senthilnathan, *An innate quinone functionalized electrochemically exfoliated graphene/Fe₃O₄ composite electrode for the continuous generation of reactive oxygen species*. Chemical Engineering Journal, 2017. **316**: p. 964-977.
 34. Clarizia, L., et al., *Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review*. Applied Catalysis B-Environmental, 2017. **209**: p. 358-371.
 35. Brillas, E., et al., *Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes*. Applied Catalysis B-Environmental, 1998. **16**(1): p. 31-42.
 36. Mele, G., et al., *Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by using polycrystalline TiO₂ samples impregnated with Cu(II)-phthalocyanine*. Applied Catalysis B-Environmental, 2002. **38**(4): p. 309-319.
 37. Divband, B., et al., *Synthesis of Ag/ZnO nanostructures by different methods and investigation of their photocatalytic efficiency for 4-nitrophenol degradation*. Applied Surface Science, 2013. **284**: p. 80-86.
 38. Khatamian, M., et al., *Heterogeneous photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by Ln (La³⁺, Nd³⁺ or Sm³⁺) doped ZnO nanoparticles*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2012. **365**: p. 120-127.
 39. Xu, Y., *Comparative studies of the Fe³⁺/2⁺-UV, H₂O₂-UV, TiO₂-UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water*. Chemosphere, 2001. **43**(8): p. 1103-1107.

40. Coleman, H.M., et al., *Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO₂ based photocatalytic and H₂O₂/UV processes*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **146**(3): p. 496-501.
41. Benitez, F.J., J.L. Acero, and F.J. Real, *Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes*. Journal of Hazardous Materials, 2002. **89**(1): p. 51-65.
42. Zhang, Y., et al., *Catalytic wet air oxidation of dye pollutants by polyoxomolybdate nanotubes under room condition*. Applied Catalysis B-Environmental, 2009. **86**(3-4): p. 182-189.
43. Kim, K.H. and S.K. Ihm, *Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(1): p. 16-34.
44. Okuno, H., et al., *Sonolytic degradation of hazardous organic compounds in aqueous solution*. Ultrasonics Sonochemistry, 2000. **7**(4): p. 261-264.
45. Wang, J.L. and J.Z. Wang, *Application of radiation technology to sewage sludge processing: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **143**(1-2): p. 2-7.
46. Bassyouni, D.G., et al., *Comparative performance of anodic oxidation and electrocoagulation as clean processes for electrocatalytic degradation of diazo dye Acid Brown 14 in aqueous medium*. Journal of Hazardous Materials, 2017. **335**: p. 178-187.
47. Panizza, M. and G. Cerisola, *Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants*. Chemical Reviews, 2009. **109**(12): p. 6541-6569.
48. Chen, X.M., G.H. Chen, and P.L. Yue, *Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes*. Chemical Engineering Science, 2003. **58**(3-6): p. 995-1001.
49. Bokare, A.D. and W. Choi, *Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes*. Journal of Hazardous Materials, 2014. **275**: p. 121-135.
50. Huang, R.X., et al., *Heterogeneous sono-Fenton catalytic degradation of bisphenol A by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles under neutral condition*. Chemical Engineering Journal, 2012. **197**: p. 242-249.
51. Fenton, H.J.H., *LXXIII. - Oxidation of tartaric acid in presence of iron*. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1894. **65**: p. 899-910.
52. Pignatello, J.J., E. Oliveros, and A. MacKay, *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006. **36**(1): p. 1-84.
53. Barb, W.G., et al., *Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide .1. The ferrous ion reaction*. Transactions of the Faraday Society, 1951. **47**(5): p. 462-500.

54. Barb, W.G., et al., *Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide .2. The ferric ion reaction*. Transactions of the Faraday Society, 1951. **47**(6): p. 591-616.
55. Pouran, S.R., A.R.A. Aziz, and W. Daud, *Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **21**: p. 53-69.
56. Nichela, D.A., et al., *Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu(II) as catalyst. Comparison between Cu(II)- and Fe(III)-based systems*. Chemical Engineering Journal, 2013. **228**: p. 1148-1157.
57. Hu, X.J., et al., *Copper/MCM-41 as catalyst for photochemically enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide*. Catalysis Today, 2001. **68**(1-3): p. 129-133.
58. Soler, J., et al., *Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides*. Water Research, 2009. **43**(18): p. 4441-4450.
59. Bali, U. and B. Karagozoglu, *Performance comparison of Fenton process, ferric coagulation and H₂O₂/pyridine/Cu(II) system for decolorization of Remazol Turquoise Blue G-133*. Dyes and Pigments, 2007. **74**(1): p. 73-80.
60. Liu, X.C., et al., *Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: Mechanism study and research gaps*. Chemical Engineering Journal, 2018. **347**: p. 379-397.
61. Chen, F., et al., *Preparation and sono-Fenton performance of 4A-zeolite supported alpha-Fe₂O₃*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **177**(1-3): p. 743-749.
62. Babuponnusami, A. and K. Muthukumar, *Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes*. Chemical Engineering Journal, 2012. **183**: p. 1-9.
63. Segura, Y., et al., *Integrated heterogeneous sono-photo Fenton processes for the degradation of phenolic aqueous solutions*. Ultrasonics Sonochemistry, 2009. **16**(3): p. 417-424.
64. Carneiro, P.A., R.F.P. Nogueira, and M.V.B. Zanoni, *Homogeneous photodegradation of CI Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation*. Dyes and Pigments, 2007. **74**(1): p. 127-132.
65. Shemer, H., Y.K. Kunukcu, and K.G. Linden, *Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes*. Chemosphere, 2006. **63**(2): p. 269-276.
66. Ortega-Liebana, M.C., et al., *A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis*. Applied Catalysis B-Environmental, 2012. **127**: p. 316-322.
67. Pouran, S.R., A.A.A. Raman, and W. Daud, *Review on the application of modified iron*

- oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions*. Journal of Cleaner Production, 2014. **64**: p. 24-35.
68. Yu, L., et al., *Degradation of phenol using Fe₃O₄-GO nanocomposite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst*. Separation and Purification Technology, 2016. **171**: p. 80-87.
69. Kasiri, M.B., H. Aleboyeh, and A. Aleboyeh, *Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst*. Applied Catalysis B-Environmental, 2008. **84**(1-2): p. 9-15.
70. Gao, Y.W., Y. Wang, and H. Zhang, *Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation*. Applied Catalysis B-Environmental, 2015. **178**: p. 29-36.
71. Feng, J., X.J. Hu, and P.L. Yue, *Novel bentonite clay-based Fe-nanocomposite as a heterogeneous catalyst for photo-fenton discoloration and mineralization of orange II*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(1): p. 269-275.
72. Banic, N., et al., *Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst*. Applied Catalysis B-Environmental, 2011. **107**(3-4): p. 363-371.
73. Fang, M.Y., et al., *CuO nanosheet as a recyclable Fenton-like catalyst prepared from simulated Cu(II) waste effluents by alkaline H₂O₂ reaction*. Environmental Science-Nano, 2019. **6**(1): p. 105-114.
74. Lam, F.L.Y., A.C.K. Yip, and X.J. Hu, *Copper/MCM-41 as a highly stable and pH-insensitive heterogeneous photo-Fenton-like catalytic material for the abatement of organic wastewater*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. **46**(10): p. 3328-3333.
75. Hu, X.X., et al., *Microwave-assisted preparation of flower-like cobalt phosphate and its application as a new heterogeneous Fenton-like catalyst*. Applied Surface Science, 2017. **396**: p. 1393-1402.
76. Vorontsov, A.V., *Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design*. Journal of Hazardous Materials, 2019. **372**: p. 103-112.
77. Wan, Z. and J.L. Wang, *Degradation of sulfamethazine using Fe₃O₄-Mn₃O₄/reduced graphene oxide hybrid as Fenton-like catalyst*. Journal of Hazardous Materials, 2017. **324**: p. 653-664.
78. Wang, P.J., et al., *Preparation and performance of Fe₃O₄@hydrophilic graphene composites with excellent Photo-Fenton activity for photocatalysis*. Materials Letters, 2016. **183**: p. 61-64.
79. Chen, F.X., et al., *Ionothermal synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with H₂O₂*. Journal of Hazardous Materials, 2017. **322**: p. 152-162.

80. Yang, C., J.J. Wu, and Y.L. Hou, *Fe₃O₄ nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications*. Chemical Communications, 2011. **47**(18): p. 5130-5141.
81. Rusevova, K., F.D. Kopinke, and A. Georgi, *Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions-Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **241**: p. 433-440.
82. Liang, X.L., et al., *The application of chromium substituted magnetite as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes*. Chemical Engineering Journal, 2012. **191**: p. 177-184.
83. Sun, S.P. and A.T. Lemley, *p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2011. **349**(1-2): p. 71-79.
84. Xu, L.J. and J.L. Wang, *Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles*. Applied Catalysis B-Environmental, 2012. **123**: p. 117-126.
85. Zubir, N.A., et al., *Structural and functional investigation of graphene oxide-Fe₃O₄ nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction*. Scientific Reports, 2014. **4**: p. 4594.
86. Xiang, Q.J., J.G. Yu, and M. Jaroniec, *Graphene-based semiconductor photocatalysts*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(2): p. 782-796.
87. Zhu, Y.W., et al., *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications*. Advanced Materials, 2010. **22**(35): p. 3906-3924.
88. Pang, Y.L., et al., *Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications*. Ceramics International, 2016. **42**(1): p. 9-34.
89. Wang, S.B., et al., *Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials*. Chemical Engineering Journal, 2013. **226**: p. 336-347.
90. Wang, J. and B.L. Chen, *Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials*. Chemical Engineering Journal, 2015. **281**: p. 379-388.
91. Jiang, X.Y., et al., *New branch on old tree: Green-synthesized RGO/Fe₃O₄ composite as a photo-Fenton catalyst for rapid decomposition of methylene blue*. Ceramics International, 2017. **43**(16): p. 14361-14368.
92. Lin, T.Q., et al., *Scotch-tape-like exfoliation of graphite assisted with elemental sulfur and graphene-sulfur composites for high-performance lithium-sulfur batteries*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(4): p. 1283-1290.
93. Huang, S.Z., et al., *Nitrogen and fluorine co-doped graphene as a high-performance anode material for lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(46): p. 23095-23105.

94. Nie, G.D., et al., *A one-pot and in situ synthesis of CuS-graphene nanosheet composites with enhanced peroxidase-like catalytic activity*. Dalton Transactions, 2013. **42**(38): p. 14006-14013.
95. Li, S., et al., *Mechanochemically synthesized sub-5 nm sized CuS quantum dots with high visible-light-driven photocatalytic activity*. Applied Surface Science, 2016. **384**: p. 272-278.
96. He, W.W., et al., *Understanding the formation of CuS concave superstructures with peroxidase-like activity*. Nanoscale, 2012. **4**(11): p. 3501-3506.
97. Borthakur, P., et al., *Microwave assisted synthesis of CuS-reduced graphene oxide nanocomposite with efficient photocatalytic activity towards azo dye degradation*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. **4**(4): p. 4600-4611.
98. Wang, Y.B., et al., *Depositing of CuS nanocrystals upon the graphene scaffold and their photocatalytic activities*. Applied Surface Science, 2014. **303**: p. 54-60.
99. Li, F., et al., *Controllable synthesis, optical and photocatalytic properties of CuS nanomaterials with hierarchical structures*. Powder Technology, 2010. **198**(2): p. 267-274.
100. Cai, Q., et al., *Catalytic degradation of dye molecules and in situ SERS monitoring by peroxidase-like Au/CuS composite*. Nanoscale, 2014. **6**(14): p. 8117-8123.
101. Nie, G.D., et al., *Fabrication of polyacrylonitrile/CuS composite nanofibers and their recycled application in catalysis for dye degradation*. Applied Surface Science, 2013. **284**: p. 595-600.
102. Estrada, A.C., et al., *An ionic liquid route to prepare copper sulphide nanocrystals aiming at photocatalytic applications*. Rsc Advances, 2016. **6**(41): p. 34521-34528.
103. Qian, J., et al., *Enhanced wet hydrogen peroxide catalytic oxidation performances based on CuS nanocrystals/reduced graphene oxide composites*. Applied Surface Science, 2014. **288**: p. 633-640.
104. Shi, J.J., et al., *Sonochemical synthesis of CuS/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced absorption and photocatalytic performance*. Materials Letters, 2014. **126**: p. 220-223.
105. Tagirov, B.R., et al., *Covellite CuS as a matrix for "invisible" gold: X-ray spectroscopic study of the chemical state of Cu and Au in synthetic minerals*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2016. **191**: p. 58-69.
106. Pham, V.L., D.G. Kim, and S.O. Ko, *Oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline by Cu@Fe₃O₄ core-shell nanoparticles*. Science of the Total Environment, 2018. **631-632**: p. 608-618.
107. Xu, R., et al., *Synthesis of Cu-Fe₃O₄@graphene composite: A magnetically separable and efficient catalyst for the reduction of 4-nitrophenol*. Materials Research Bulletin,

2014. **57**: p. 190-196.
108. Wang, Y.B., et al., *Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid*. Applied Catalysis B-Environmental, 2014. **147**: p. 534-545.
109. Sun, Y.Y., et al., *Structure, Activity, and Faradaic Efficiency of Nitrogen-Doped Porous Carbon Catalysts for Direct Electrochemical Hydrogen Peroxide Production*. Chemsuschem, 2018. **11**(19): p. 3388-3395.
110. Qiang, Z.M., J.H. Chang, and C.P. Huang, *Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions*. Water Research, 2002. **36**(1): p. 85-94.
111. Lu, Z., et al., *High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials*. Nature Catalysis, 2018. **1**(2): p. 156-162.
112. Rocha, I.M., et al., *Bifunctionality of the pyrone functional group in oxidized carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction*. Catalysis Science & Technology, 2017. **7**(9): p. 1868-1879.
113. Freire, C., et al., *POM & MOF-based Electrocatalysts for Energy-related Reactions*. Chemcatchem, 2018. **10**(8): p. 1703-1730.
114. Tao, H.C., et al., *Two-dimensional nanosheets for electrocatalysis in energy generation and conversion*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(16): p. 7257-7284.
115. Ghanem, M.A., et al., *Selective formation of hydrogen peroxide by oxygen reduction on TiO₂ nanotubes in alkaline media*. Electrochimica Acta, 2015. **174**: p. 557-562.
116. Barros, W.R.P., et al., *Oxygen reduction to hydrogen peroxide on Fe₃O₄ nanoparticles supported on Printex carbon and Graphene*. Electrochimica Acta, 2015. **162**: p. 263-270.
117. Hasche, F., et al., *Electrocatalytic hydrogen peroxide formation on mesoporous non-metal nitrogen-doped carbon catalyst*. Journal of Energy Chemistry, 2016. **25**(2): p. 251-257.
118. Zhao, K., et al., *Enhanced H₂O₂ production by selective electrochemical reduction of O₂ on fluorine-doped hierarchically porous carbon*. Journal of Catalysis, 2018. **357**: p. 118-126.
119. Park, J., et al., *Highly Selective Two-Electron Oxygen Reduction Catalyzed by Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon*. Acs Catalysis, 2014. **4**(10): p. 3749-3754.
120. Xu, F.Y., et al., *A new cathode using CeO₂/MWNT for hydrogen peroxide synthesis through a fuel cell*. Journal of Rare Earths, 2009. **27**(1): p. 128-133.
121. Bonakdarpour, A., et al., *Preparation and electrochemical studies of metal-carbon composite catalysts for small-scale electrosynthesis of H₂O₂*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(25): p. 9074-9081.

122. Marcotte, S., et al., *Electroreduction of oxygen on Co-based catalysts: determination of the parameters affecting the two-electron transfer reaction in an acid medium*. *Electrochimica Acta*, 2004. **50**(1): p. 179-188.
123. Duan, X.G., et al., *Sulfur and Nitrogen Co-Doped Graphene for Metal-Free Catalytic Oxidation Reactions*. *Small*, 2015. **11**(25): p. 3036-3044.
124. Araujo, M.P., et al., *Electrocatalytic activity of new Mn₃O₄@oxidized graphene flakes nanocomposites toward oxygen reduction reaction*. *Journal of Materials Science*, 2019. **54**(12): p. 8919-8940.
125. Araujo, M.P., et al., *Co₃O₄ Nanoparticles Anchored on Selectively Oxidized Graphene Flakes as Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reactions*. *Chemistryselect*, 2018. **3**(35): p. 10064-10076.
126. Bag, S., et al., *Facile Single-Step Synthesis of Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide-Mn₃O₄ Hybrid Functional Material for the Electrocatalytic Reduction of Oxygen*. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014. **6**(4): p. 2692-2699.
127. Poza-Nogueiras, V., et al., *Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts - A review*. *Chemosphere*, 2018. **201**: p. 399-416.
128. Wang, C.T., et al., *Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode*. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. **152**(2): p. 601-606.
129. Loaiza-Ambuludi, S., et al., *Electro-Fenton degradation of anti-inflammatory drug ibuprofen in hydroorganic medium*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013. **702**: p. 31-36.
130. Mousset, E., et al., *Electrocatalytic activity enhancement of a graphene ink-coated carbon cloth cathode for oxidative treatment*. *Electrochimica Acta*, 2016. **222**: p. 1628-1641.
131. Zhou, M.H., et al., *Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system*. *Separation and Purification Technology*, 2007. **57**(2): p. 380-387.
132. Brillas, E., et al., *Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode*. *Electrochimica Acta*, 2004. **49**(25): p. 4487-4496.
133. Wang, C.T., et al., *COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode*. *Desalination*, 2010. **253**(1-3): p. 129-134.
134. Ozcan, A., et al., *Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*,

2008. **616**(1-2): p. 71-78.
135. Wang, Y., et al., *A highly-ordered porous carbon material based cathode for energy-efficient electro-Fenton process*. Separation and Purification Technology, 2013. **106**: p. 32-37.
136. Nidheesh, P.V., M.H. Zhou, and M.A. Oturan, *An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes*. Chemosphere, 2018. **197**: p. 210-227.
137. Le, T.X.H., et al., *High removal efficiency of dye pollutants by electron-Fenton process using a graphene based cathode*. Carbon, 2015. **94**: p. 1003-1011.
138. Le, T.X.H., et al., *A highly active based graphene cathode for the electro-fenton reaction*. Rsc Advances, 2015. **5**(53): p. 42536-42539.
139. Zhang, X.W., et al., *A nitrogen functionalized carbon nanotube cathode for highly efficient electrocatalytic generation of H₂O₂ in Electro-Fenton system*. Separation and Purification Technology, 2008. **64**(1): p. 116-123.
140. Pajootan, E., M. Arami, and M. Rahimdokht, *Discoloration of wastewater in a continuous electro-Fenton process using modified graphite electrode with multi-walled carbon nanotubes/surfactant*. Separation and Purification Technology, 2014. **130**: p. 34-44.
141. Zhao, H.Y., et al., *Continuous Bulk FeCuC Aerogel with Ultradispersed Metal Nanoparticles: An Efficient 3D Heterogeneous Electro-Fenton Cathode over a Wide Range of pH 3-9*. Environmental Science & Technology, 2016. **50**(10): p. 5225-5233.
142. Exposito, E., C.M. Sanchez-Sanchez, and V. Montiel, *Mineral iron oxides as iron source in electro-Fenton and photoelectro-fenton mineralization processes*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(8): p. E116-E122.
143. Nidheesh, P.V., et al., *Magnetite as a heterogeneous electro Fenton catalyst for the removal of Rhodamine B from aqueous solution*. Rsc Advances, 2014. **4**(11): p. 5698-5708.
144. Es'haghzade, Z., et al., *Facile synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles via aqueous based electro chemical route for heterogeneous electro-Fenton removal of azo dyes*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017. **71**: p. 91-105.
145. Zhao, H.Y., et al., *Electro-Fenton oxidation of pesticides with a novel Fe₃O₄@Fe₂O₃/activated carbon aerogel cathode: High activity, wide pH range and catalytic mechanism*. Applied Catalysis B-Environmental, 2012. **125**: p. 120-127.
146. Balci, B., et al., *Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study*. Water Research, 2009. **43**(7): p. 1924-1934.
147. Garrido-Ramirez, E.G., et al., *Preparation and characterization of bimetallic Fe-Cu*

- allophane nanoclays and their activity in the phenol oxidation by heterogeneous electro-Fenton reaction*. Microporous and Mesoporous Materials, 2016. **225**: p. 303-311.
148. Oturan, M.A., et al., *Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method*. Environmental Science & Technology, 2000. **34**(16): p. 3474-3479.
149. Zhou, L., et al., *Electro-Fenton degradation of p-nitrophenol using the anodized graphite felts*. Chemical Engineering Journal, 2013. **233**: p. 185-192.
150. Meijide, J., et al., *p-Nitrophenol degradation by electro-Fenton process: Pathway, kinetic model and optimization using central composite design*. Chemosphere, 2017. **185**: p. 726-736.
151. Xu, T.G., et al., *Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study*. Applied Catalysis B-Environmental, 2011. **101**(3-4): p. 382-387.
152. Boruah, P.K., et al., *Ammonia-modified graphene sheets decorated with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for the photocatalytic and photo-Fenton degradation of phenolic compounds under sunlight irradiation*. Journal of Hazardous Materials, 2017. **325**: p. 90-100.
153. Jarrais, B., A. Guedes, and C. Freire, *Selectively oxidized carbon nanocatalysts for the oxidation of cis-cyclooctene*. New Journal of Chemistry, 2018. **42**(3): p. 2306-2319.
154. Pereira, C., et al., *Superparamagnetic MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles: Tuning the Particle Size and Magnetic Properties through a Novel One-Step Coprecipitation Route*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(8): p. 1496-1504.
155. Jarrais, B., A. Guedes, and C. Freire, *Heteroatom-Doped Carbon Nanomaterials as Metal-Free Catalysts for the Reduction of 4-Nitrophenol*. Chemistryselect, 2018. **3**(6): p. 1737-1748.
156. Malard, L.M., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 2009. **473**(5-6): p. 51-87.
157. Malesevic, A., et al., *Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition*. Nanotechnology, 2008. **19**(30): p. 6.
158. Li, J.L., et al., *Sulphur-doped reduced graphene oxide sponges as high-performance free-standing anodes for K-ion storage*. Nano Energy, 2018. **53**: p. 415-424.
159. Kolen'ko, Y.V., et al., *Large-Scale Synthesis of Colloidal Fe₃O₄ Nanoparticles Exhibiting High Heating Efficiency in Magnetic Hyperthermia*. Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(16): p. 8691-8701.
160. Karikalan, N., et al., *Sonochemical Synthesis of Sulfur Doped Reduced Graphene Oxide Supported CuS Nanoparticles for the Non-Enzymatic Glucose Sensor*

- Applications*. Scientific Reports, 2017. **7**: p. 10.
161. Wang, J.C., et al., *Magnesiothermic synthesis of sulfur-doped graphene as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction*. Scientific Reports, 2015. **5**: p. 9.
 162. Sheng, Y., et al., *Graphene oxide based fluorescent nanocomposites for cellular imaging*. Journal of Materials Chemistry B, 2013. **1**(4): p. 512-521.
 163. Pereira, C., et al., *Architected design of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for application as MRI contrast agents: mastering size and magnetism for enhanced relaxivity*. Journal of Materials Chemistry B, 2015. **3**(30): p. 6261-6273.
 164. Xie, Y., et al., *Copper Sulfide Nanocrystals with Tunable Composition by Reduction of Covellite Nanocrystals with Cu⁺ Ions*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(46): p. 17630-17637.
 165. Bulushev, D.A., et al., *Copper on carbon materials: stabilization by nitrogen doping*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(21): p. 10574-10583.
 166. Zhang, Z.H. and P. Wang, *Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(6): p. 2456-2464.
 167. Pereira, C., et al., *Multifunctional mixed valence N-doped CNT@MFe₂O₄ hybrid nanomaterials: from engineered one-pot coprecipitation to application in energy storage paper supercapacitors*. Nanoscale, 2018. **10**(26): p. 12820-12840.
 168. Araujo, M.P., et al., *Tuning the surface chemistry of graphene flakes: new strategies for selective oxidation*. Rsc Advances, 2017. **7**(23): p. 14290-14301.
 169. Baghchesara, M.A., et al., *Improving the intrinsic properties of rGO sheets by S-doping and the effects of rGO improvements on the photocatalytic performance of Cu₃Se₂/rGO nanocomposites*. Applied Surface Science, 2019. **466**: p. 401-410.
 170. Nunes, M., et al., *N-doped few-layered graphene-polyNi complex nanocomposite with excellent electrochromic properties*. Carbon, 2017. **120**: p. 32-43.
 171. Poh, H.L., et al., *Sulfur-Doped Graphene via Thermal Exfoliation of Graphite Oxide in H₂S, SO₂, or CS₂ Gas*. Acs Nano, 2013. **7**(6): p. 5262-5272.
 172. Susi, T., T. Pichler, and P. Ayala, *X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2015. **6**: p. 177-192.
 173. Park, J.E., et al., *Sulfur-doped graphene as a potential alternative metal-free electrocatalyst and Pt-catalyst supporting material for oxygen reduction reaction*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(1): p. 103-109.
 174. Razmjooei, F., et al., *Enhanced electrocatalytic activity due to additional phosphorous doping in nitrogen and sulfur-doped graphene: A comprehensive study*. Carbon, 2014. **78**: p. 257-267.

175. Ito, Y., et al., *High Catalytic Activity of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Nanoporous Graphene in the Hydrogen Evolution Reaction*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015. **54**(7): p. 2131-2136.
176. Zhou, G.M., et al., *Long-life Li/polysulphide batteries with high sulphur loading enabled by lightweight three-dimensional nitrogen/sulphur-codoped graphene sponge*. *Nature Communications*, 2015. **6**: p. 11.
177. Poulin, S., et al., *Confirmation of X-ray Photoelectron Spectroscopy Peak Attributions of Nanoparticulate Iron Oxides, Using Symmetric Peak Component Line Shapes*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010. **114**(24): p. 10711-10718.
178. Wilson, D. and M.A. Langell, *XPS analysis of oleylamine/oleic acid capped Fe₃O₄ nanoparticles as a function of temperature*. *Applied Surface Science*, 2014. **303**: p. 6-13.
179. Allen, G.C., et al., *X-ray photoelectron-spectroscopy of iron-oxygen systems*. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1974(14): p. 1525-1530.
180. Kalanur, S.S. and H. Seo, *Synthesis of Cu_xS Thin Films with Tunable Localized Surface Plasmon Resonances*. *Chemistryselect*, 2018. **3**(21): p. 5920-5926.
181. Biesinger, M.C., et al., *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn*. *Applied Surface Science*, 2010. **257**(3): p. 887-898.
182. Fu, W.P., et al., *Oleylamine-Assisted Phase-Selective Synthesis of Cu_{2-x}S Nanocrystals and the Mechanism of Phase Control*. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2015. **32**(9): p. 907-914.
183. Kundu, M., et al., *Structural studies of copper sulfide films: effect of ambient atmosphere*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2008. **9**(3): p. 6.
184. Gardy, J., et al., *Synthesis of Ti(SO₄)O solid acid nano-catalyst and its application for biodiesel production from used cooking oil*. *Applied Catalysis a-General*, 2016. **527**: p. 81-95.
185. Yan, L., et al., *Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene-based materials*. *Chemical Society Reviews*, 2012. **41**(1): p. 97-114.
186. Rosenfeldt, E.J., et al., *Comparison of the efficiency of center dot OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂*. *Water Research*, 2006. **40**(20): p. 3695-3704.
187. Barros, W.R.P., et al., *Catalytic activity of Fe_{3-x}Cu_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.25) nanoparticles for the degradation of Amaranth food dye by heterogeneous electro-Fenton process*. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2016. **180**: p. 434-441.
188. Feng, Y., C.Z. Liao, and K.M. Shih, *Copper-promoted circumneutral activation of H₂O₂*

- by magnetic CuFe₂O₄ spinel nanoparticles: Mechanism, stoichiometric efficiency, and pathway of degrading sulfanilamide.* Chemosphere, 2016. **154**: p. 573-582.
189. Gao, J.S., et al., *3D mesoporous CuFe₂O₄ as a catalyst for photo-Fenton removal of sulfonamide antibiotics at near neutral pH.* Journal of Colloid and Interface Science, 2018. **524**: p. 409-416.
190. Han, Z.B., Y.C. Dong, and S.M. Dong, *Copper-iron bimetal modified PAN fiber complexes as novel heterogeneous Fenton catalysts for degradation of organic dye under visible light irradiation.* Journal of Hazardous Materials, 2011. **189**(1-2): p. 241-248.
191. Zhang, X.Y., et al., *Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO₂ microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism.* Chemical Engineering Journal, 2014. **236**: p. 251-262.
192. Qiu, B.C., et al., *Stober-like method to synthesize ultradispersed Fe₃O₄ nanoparticles on graphene with excellent Photo-Fenton reaction and high-performance lithium storage.* Applied Catalysis B-Environmental, 2016. **183**: p. 216-223.
193. Chen, X.X. and B.L. Chen, *Macroscopic and Spectroscopic Investigations of the Adsorption of Nitroaromatic Compounds on Graphene Oxide, Reduced Graphene Oxide, and Graphene Nanosheets.* Environmental Science & Technology, 2015. **49**(10): p. 6181-6189.
194. Morales, M.V., et al., *Development of highly efficient Cu versus Pd catalysts supported on graphitic carbon materials for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol at room temperature.* Carbon, 2017. **111**: p. 150-161.
195. Rocha, M., et al., *L-serine-functionalized montmorillonite decorated with Au nanoparticles: A new highly efficient catalyst for the reduction of 4-nitrophenol.* Journal of Catalysis, 2018. **361**: p. 143-155.
196. Goi, A. and M. Trapido, *Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study.* Chemosphere, 2002. **46**(6): p. 913-922.
197. Barreca, S., et al., *Neutral solar photo-Fenton degradation of 4-nitrophenol on iron-enriched hybrid montmorillonite-alginate beads (Fe-MABs).* Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2014. **282**: p. 33-40.
198. Ayodele, O.B. and B.H. Hameed, *Development of kaolinite supported ferric oxalate heterogeneous catalyst for degradation of 4-nitrophenol in photo-Fenton process.* Applied Clay Science, 2013. **83-84**: p. 171-181.
199. Nezamzadeh-Ejhieh, A. and S. Khorsandi, *Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(3): p. 937-946.

200. Yang, L.X., et al., *High Efficient Photocatalytic Degradation of p-Nitrophenol on a Unique Cu₂O/TiO₂ p-n Heterojunction Network Catalyst*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(19): p. 7641-7646.
201. Daems, N., et al., *Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(12): p. 4085-4110.
202. Liang, H.W., et al., *Mesoporous Metal-Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(43): p. 16002-16005.
203. Mani, A. and V.I. Birss, *Dependence of the oxygen reduction reaction at sol-gel derived Co-based catalysts on acidic solution pH and temperature*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012. **687**: p. 102-110.
204. Colic, V., et al., *Carbon catalysts for electrochemical hydrogen peroxide production in acidic media*. Electrochimica Acta, 2018. **272**: p. 192-202.
205. Zhou, R.F., et al., *Determination of the Electron Transfer Number for the Oxygen Reduction Reaction: From Theory to Experiment*. Acs Catalysis, 2016. **6**(7): p. 4720-4728.
206. Yang, Z., et al., *Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction*. Acs Nano, 2012. **6**(1): p. 205-211.
207. Li, F., et al., *Effect of thiophene S on the enhanced ORR electrocatalytic performance of sulfur-doped graphene quantum dot/reduced graphene oxide nanocomposites*. Rsc Advances, 2018. **8**(35): p. 19635-19641.
208. Reshetenko, T.V., et al., *Multianalytical Study of the PTFE Content Local Variation of the PEMFC Gas Diffusion Layer*. Journal of the Electrochemical Society, 2013. **160**(11): p. F1305-F1315.

Anexos

Anexos

Anexo A – Caracterização dos catalisadores não metálicos

Nota: A caracterização dos catalisadores não metálicos foi efetuada inteiramente pelo Doutor Bruno Jarrais e publicada na referência [153].

Tabela A1 - Percentagens atômicas superficiais de C 1s, O 1s e N 1s e razões atômicas C/O dos materiais de carbono. Tabela adaptada da referência [153].

Material	% At			
	C 1s	O 1s	N 1s	Razão C/O
MWCNT	98,7	1,3	---	75,9
MWCNTh	94,5	5,4	0,1	17,2
MWCNTht	96,6	3,2	0,2	30,2
MWCNTo	97,4	2,6	---	37,5
GF	92,9	6,8	0,3	13,7
GFh	91,5	8,2	0,3	11,2
GFht	93,9	5,8	0,3	16,2
GFo	95,3	4,5	0,2	21,2

Tabela A2 - Percentagens atômicas relativas dos grupos funcionais presentes nos nanomateriais seletivamente oxidados, estimados através da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução das regiões C1s e O1s. Tabela adaptada da referência [153].

Material	%C					%O			
	grafítico	C-O	C=O	COOH	$\pi \rightarrow \pi^*$	O=C	O-C	O-C=O	H-O-H
MWCNT	74,5	5,9	2,8	1,2	15,5	22,4	46,8	19,5	11,3
MWCNTh	73,3	5,6	5,1	2,7	13,3	31,2	33,7	32,7	2,4
MWCNTht	75,3	4,6	6,7	3,2	10,2	26,9	25,0	35,4	2,7
MWCNTo	74,4	5,1	6,1	3,1	11,3	36,4	30,6	30,0	3,0
GF	75,2	6,6	4,8	0,9	12,6	34,0	46,7	12,6	6,7
GFh	74,6	6,0	5,8	3,1	10,4	29,7	30,8	31,9	7,6
GFht	75,8	5,6	6,4	3,0	9,2	32,7	28,9	30,7	7,7
GFo	75,5	5,1	6,7	2,8	9,8	37,6	28,9	26,1	7,4

Tabela A3 - Áreas superficiais dos nanomateriais de carbono, obtidas pelas isotérmicas de adsorção-desorção de N₂ a 77 K. Tabela reproduzida da referência [153].

Material	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
MWCNT	277
MWCNT _h	348
MWCNT _{ht}	344
MWCNT _o	456
GF	352
GF _h	237
GF _{ht}	247
GF _o	309

Figura A1 – Espectros de FTIR de (a) MWCNT, (b) MWCNT_h, (c) MWCNT_{ht}, (d) MWCNT_o, (e) GF, (f) GF_h, (g) GF_{ht} e (h) GF_o. Figura reproduzida da referência [153].

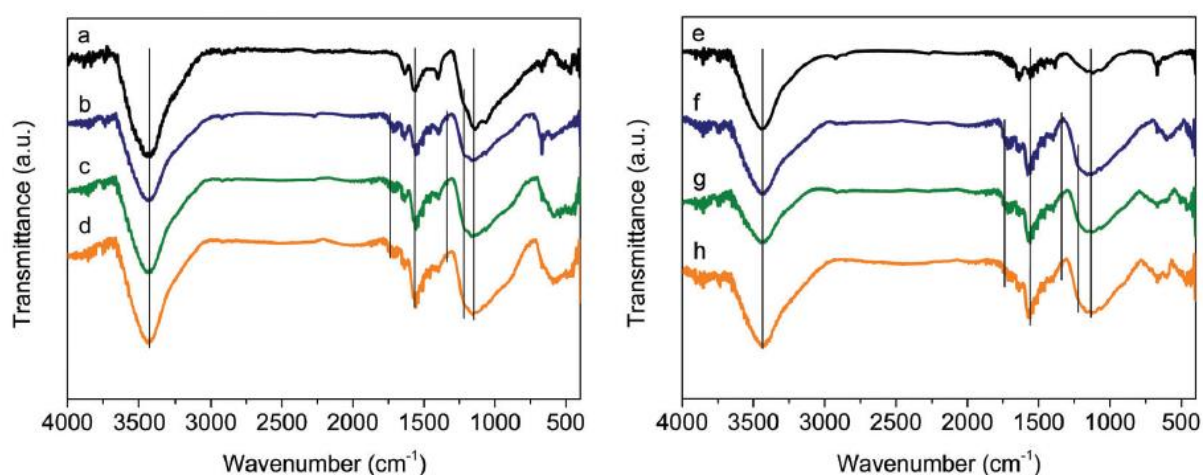


Figura A2 - Quantificação dos grupos funcionais contendo O presentes nos nanomateriais de carbono, obtidas a partir dos perfis de TPD. Figura reproduzida a partir da referência [153].

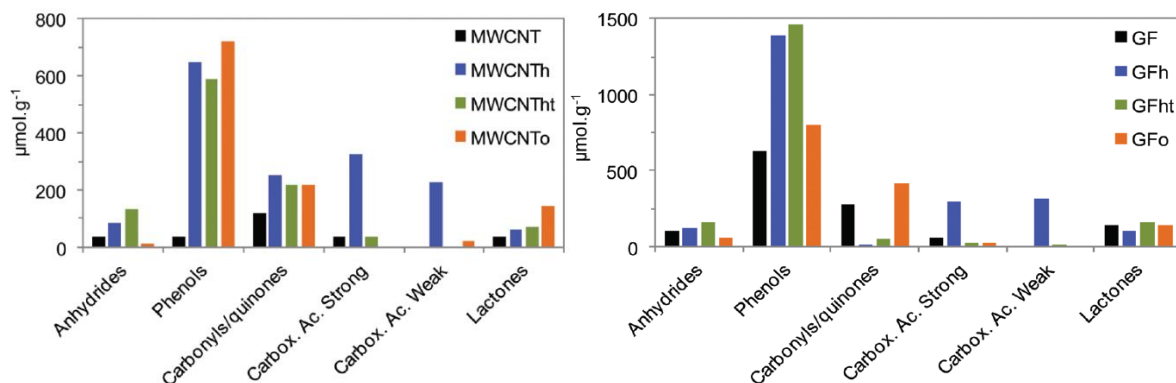


Figura A3 - Micrografias de TEM de (a) MWCNT, (b) MWCNTht, (c) GF e (d) GFht. Imagem reproduzida da referência [153].

