

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTE UTILIZANDO-SE NANOCOMPÓSITO TiO<sub>2</sub>/ÓXIDO DE GRAFENO****Arlene B. S. Nossol, Suzamar M. C. Rosa, Edson Nossol, Aldo J. G. Zarbin e Patricio Peralta-Zamora\***

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-980 Curitiba – PR, Brasil

Recebido em 19/10/2015; aceito em 19/02/2016; publicado na web em 06/05/2016

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF DYE OVER GRAPHENE-TiO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITE. In this work the sol-gel method was used to synthesize a nanocomposite containing TiO<sub>2</sub> and graphene oxide (GO). The photocatalytic activity of the TiO<sub>2</sub>/GO nanocomposite was evaluated regarding the degradation of a reactive dye (reactive black 5) in aqueous solution using processes assisted by UV-A radiation. Under these conditions the nanocomposite showed higher degradation efficiency than the reference photocatalyst (Degussa P25 TiO<sub>2</sub>), mainly due to the high degradation capacity of the synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Although contradictory to several reports in the specialized literature, no synergistic effect was observed between the nanocomposite components.

Keywords: photocatalysis; nanocomposite; TiO<sub>2</sub>; graphene oxide**INTRODUÇÃO**

De maneira geral, grande parte do potencial poluente associado às atividades antrópicas está relacionado com a emissão de resíduos domésticos e industriais, os quais apresentam espécies químicas resistentes e tóxicas. Dentro do contexto industrial é possível destacar atividades de tingimento de fibras têxteis,<sup>1</sup> processo que é responsável pela geração de grandes volumes de resíduos contendo corantes não-fixados, alguns dos quais, mostrando resistência frente a rotinas convencionais de tratamento, contaminam o meio hídrico.<sup>2</sup>

Em função desta realidade, muitos esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento de tecnologias alternativas, com claro destaque para os processos avançados de oxidação (POAs),<sup>3</sup> que permitem a degradação de substratos orgânicos de diversa natureza, eventualmente até completa mineralização.

A degradação de corantes por POAs tem sido abundantemente relatada desde inícios da década de 1990, principalmente recorrendo-se a processos de fotocatalise heterogênea mediados por óxido de titânio.<sup>4</sup> Para contornar alguns inconvenientes de ordem prática, principalmente representados pelas dificuldades encontradas na separação dos fotocatalisadores, usualmente em escala nanométrica, formas imobilizadas de TiO<sub>2</sub> tem sido propostas também desde a década de 1990,<sup>5</sup> utilizando-se suportes de diversa natureza.<sup>6</sup> Particularmente interessante se mostra o uso de suportes constituídos por materiais carbonáceos, os quais, além de facilitar a separação e o reuso dos catalisadores, favorecem o processo de degradação, principalmente em função da sua elevada capacidade de adsorção facilitar a aproximação entre o radical hidroxila e as moléculas de poluente.<sup>7</sup>

Nos últimos anos numerosos trabalhos tem relatado um efeito sinérgico entre TiO<sub>2</sub> e grafeno, não apenas em função do efeito acima salientado, mas também em razão do favorecimento do processo de separação de cargas. No grafeno, a hibridização sp<sup>2</sup> dos átomos de carbono resulta em um orbital  $\pi$  vazio, que permite o transporte balístico dos elétrons fotogerados, o que, evitando o processo de recombinação do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, favorece a geração de radical hidroxila e aumenta a capacidade de degradação do processo fotocatalítico.<sup>8</sup>

Em função desta constatação, muitos trabalhos tem relatado o efeito sinérgico desta associação, principalmente em estudos envolvendo a degradação de corantes, como azul de metileno<sup>8</sup> e rodamina B.<sup>9</sup>

O principal objetivo deste trabalho está representado pelo preparo e caracterização de um nanocompósito contendo TiO<sub>2</sub> e óxido de grafeno e o seu uso na degradação fotocatalítica de um corante modelo em solução aquosa.

**MATERIAIS E MÉTODOS****Reagentes**

O substrato em estudo, corante diazo preto reativo 5 (C.I. 20505) da Aldrich (contendo ~55% wt) foi utilizado em solução aquosa, em concentrações da ordem de 20 mg L<sup>-1</sup>.

No processo de fotocatalise heterogênea foi utilizado TiO<sub>2</sub> P25 Degussa (BET 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (NPs TiO<sub>2</sub>) foram sintetizadas pelo método sol-gel, utilizando-se isopropóxido de titânio (TTIP - Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> - Strem), 2-propanol (Merk) e HCl (Carlo Erba). O argônio utilizado neste processo foi proveniente da empresa White Martins (grau comercial).

Dois tipos de óxido de grafeno foram utilizados no estudo. O denominado GO<sub>S</sub> foi preparado de acordo com o procedimento apresentado a seguir, enquanto que o denominado GO<sub>C</sub> corresponde a um produto comercial adquirido da Nanoinnova Technologies.

O ajuste de pH das soluções submetidas a tratamento fotocatalítico foi realizado com soluções aquosas de HCl e NaOH.

Outros reagentes (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico.

**Preparo do óxido de grafeno (GO<sub>S</sub>)**

O óxido de grafeno foi preparado a partir de uma suspensão de óxido de grafite em água (1 mg mL<sup>-1</sup>), a qual foi submetida a um sistema de ultrassom de ponta por 10 minutos. A dispersão obtida foi centrifugada por 1 hora e 30 minutos, eliminando-se o precipitado (óxido de grafite) e recuperando-se o sobrenadante (óxido de grafeno). Finalmente, a água da fase sobrenadante foi removida em estufa a 70 °C, obtendo-se GO sólido que foi armazenado em dessecador.

\*e-mail: zamora@ufpr.br

### Preparo das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (NPs TiO<sub>2</sub>)

Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram preparadas pelo método sol-gel, de acordo com procedimentos descritos por Costa *et al.*<sup>10</sup> Resumidamente, 20,0 mL de tetra isopropóxido de titânio foram adicionados a 20,0 mL de 2-propanol, sob atmosfera de argônio. Posteriormente, esta solução foi adicionada a 120 mL de uma solução aquosa de HCl (0,2 mol L<sup>-1</sup>). Após precipitação, a mistura foi mantida sob refluxo a 60 °C por 8 horas. Finalmente, o excesso de água e de solvente foi retirado por aquecimento em placa sob agitação (80 °C), o que levou à formação de um gel que foi finalmente seco em estufa a 50 °C por aproximadamente 2 horas.

### Preparo de misturas mecânicas TiO<sub>2</sub>/GO

Misturas mecânicas foram preparadas pela mistura de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (ou nanopartículas de TiO<sub>2</sub>) e óxido de grafeno preparado, GOs (ou comercial, GOc), na proporção 85:15 (m/m). Estes sólidos foram macerados em almofariz até perfeita homogeneidade visual.

### Preparo do nanocompósito (NC GO/TiO<sub>2</sub>)

Os nanocompósitos foram preparados pelo método sol-gel descrito no item anterior, utilizando-se 0,4 mL de isopropóxido de titânio, 0,4 mL de 2-propanol e 24 mL de solução aquosa de HCl (0,2 mol L<sup>-1</sup>), desta vez contendo 10 mg de óxido de grafeno (GOc ou GOs) previamente disperso em ultrassom por 30 minutos. O sólido obtido foi tratado termicamente de maneira análoga ao descrito no item anterior.

### Caracterização dos materiais

Estudos de caracterização por difração de raios X foram realizados em equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas foram coletados a uma taxa de 2° min<sup>-1</sup> numa faixa de 2 $\theta$  de 10-80°. As amostras foram preparadas prensando a amostra sólida em porta amostra de vidro.

Espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000 acoplado a um microscópio óptico, com foco adquirido com uma lente objetiva de 50 x, com resolução espacial de 1  $\mu\text{m}$ . O laser utilizado foi o de He-Ne (514 nm) com potência de incidência de 2 mW. Os espectros foram obtidos para amostras na forma de pó, na região compreendendo 200 a 3500 cm<sup>-1</sup>.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento Mira FEG-SEM (TESCAN), com fonte de potência de 10 kV. As amostras foram depositadas sobre um substrato de silício e fixadas no porta-amostra com o auxílio de uma fita de cobre.

Análises Termogravimétricas foram realizadas em equipamento TGA/STD Q 600 (TA Instruments). Os termogramas foram obtidos em atmosfera de ar sintético (White Martins, 100 mL min<sup>-1</sup>) com uma rampa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> de temperatura ambiente até 1000 °C. Utilizou-se em torno de 3-10 mg de amostra, como suporte um cadinho de  $\alpha$ -alumina, e como referência, um cadinho similar, vazio.

### Tratamento Fotocatalítico

Processos de fotocatalise heterogênea foram aplicados em escala de bancada, utilizando-se reator fotoquímico com capacidade útil de

25 mL, equipado com agitação magnética e sistema de refrigeração por água. A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor original e revestida com um bulbo de vidro Pyrex<sup>®</sup>) disposta em forma paralela ao eixo do reator a uma distância de 3 cm da superfície da solução. Neste reator, amostras de 20 mL, em pH 4, foram adicionadas de quantidades previamente otimizadas de fotocatalisador e irradiadas por tempos de até 15 min. Amostras foram coletadas em intervalos regulares, filtradas em membrana de acetato de celulose (0,45  $\mu\text{m}$ ) e submetidas a análise.

A degradação do corante modelo foi monitorada por espectroscopia eletrônica, utilizando-se equipamento Varian (Cary-20) e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. A degradação foi avaliada em função da diminuição da absorbância registrada no comprimento de onda de máxima absorção (598 nm), sendo expressa como o cociente entre a absorbância medida no tempo monitorado e o valor registrado no tempo zero ( $\text{Abs}/\text{Abs}_0$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização dos materiais

Inicialmente, os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 1. O difratograma da amostra de TiO<sub>2</sub>-P25 (Figura 1A), utilizado como referência, apresenta picos finos e intensos que podem ser correlacionados com partículas maiores (aproximadamente 40 nm – estimadas pela lei de Scherrer)<sup>10</sup> e com um número reduzido de defeitos estruturais. As fases identificadas, através da deconvolução e cálculo das áreas dos respectivos picos, foram anatase e rutilo em uma proporção (90:10 m/m), proporção esta usualmente associada a um importante efeito sinérgico que maximiza a fotoatividade deste catalisador.<sup>11,12</sup> As nanopartículas sintetizadas (NPs TiO<sub>2</sub>) apresentaram picos largos e de menor intensidade (Figura 1B), o que demonstra a presença de partículas significativamente menores (aproximadamente 10 nm). Neste caso, a fase cristalina preponderante foi anatase (85%), com menores proporções de fase bruquita (13%) e rutilo (2%).

Misturas mecânicas contendo óxido de grafeno (GOc e GOs) e dióxido de titânio (Degussa P25 ou nanopartículas sintetizadas) apresentam todos os sinais que caracterizam cada um dos componentes da mistura. Para ilustração, apresenta-se na Figura 1C o difratograma referente à mistura mecânica contendo TiO<sub>2</sub>-P25 e GOc, a partir do qual é possível identificar todos os picos característicos do TiO<sub>2</sub>-P25 e, adicionalmente, a presença de um pico em (12,2°) referente ao plano (001) característico do GOc.<sup>13</sup>

Por sua vez, o difratograma do nanocompósito NC GOc/TiO<sub>2</sub> (Figura 1D) apresenta os picos característicos do TiO<sub>2</sub> (70% de fase anatase, 8% de fase bruquita e 22% de fase rutilo) os quais são similares em largura e intensidade aos observados para as nanopartículas deste material. Adicionalmente, observa-se o sinal atribuído ao plano (001) do GOc (12,2°), com distância interplanar de 0,7 nm (estimado pela lei de Bragg).<sup>14</sup> Este sinal se mostra deslocado em relação ao observado para GOc (Figura 1G), o que indica uma distância interplanar diferente (0,8 nm) e sugere uma interação entre os componentes no nanocompósito.

Para o nanocompósito NC GOs/TiO<sub>2</sub> (Figura 1E) foram observados sinais análogos ao nanocompósito anterior (66% da fase anatase e 34% da fase bruquita), com exceção do sinal correspondente à fase rutilo, não observada neste material. Assim como no caso anterior, foi observado um claro deslocamento do pico atribuído ao GOs (Figura 1F), desta vez correspondendo a uma distância interplanar de 1 nm.

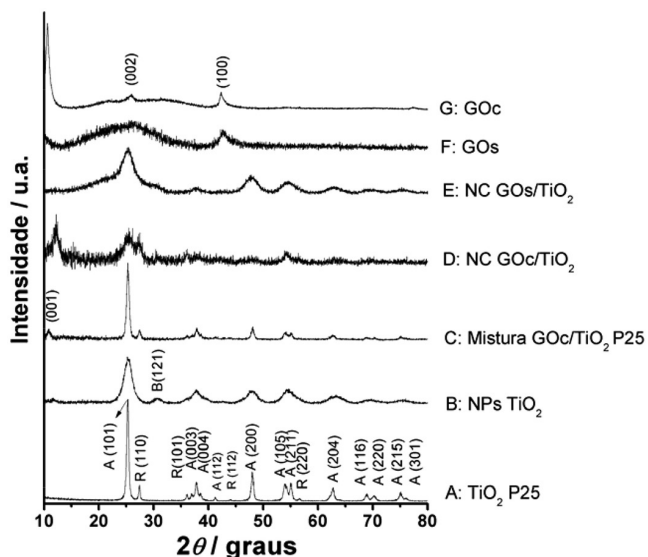


Figura 1. Difratoogramas de raios X das amostras indicadas

Nos estudos de caracterização por espectroscopia Raman foram obtidos os espectros apresentados na Figura 2. No espectro do  $\text{TiO}_2$ -P25 são observadas as bandas características das fases anatase ( $396, 522, 641 \text{ cm}^{-1}$ ) e rutilo ( $440 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que no espectro das nanopartículas sintetizadas (NPs  $\text{TiO}_2$ ) é possível observar, adicionalmente, bandas características da fase bruquita, em  $241$  e  $330 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>11</sup>

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva que tem sido muito utilizada para a caracterização de materiais carbonáceos, principalmente em razão da presença de duas bandas características dos materiais a base de carbono. A banda G fornece informações sobre a vibração no plano dos átomos de carbono com hibridização  $\text{sp}^2$ ,<sup>15</sup> enquanto que a banda D está relacionada com defeitos na estrutura, o que é característico de carbono desordenado e com hibridização  $\text{sp}^3$  e/ou  $\text{sp}$ .

O espectro do GOc, utilizado como referência, apresenta a banda D em  $1355 \text{ cm}^{-1}$  e a banda G em  $1597 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que o espectro do GOs mostra a banda D em  $1361 \text{ cm}^{-1}$  e a banda G em  $1585 \text{ cm}^{-1}$ . Esta diferença, que também é observada nos nanocompósitos sintetizados (NC GOc/ $\text{TiO}_2$  e NC GOs/ $\text{TiO}_2$ ), provavelmente está associada a variações na rota de síntese do GO, o que costuma provocar diferenças na distribuição de grupos funcionais e defeitos.<sup>16</sup>

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura confirmam as observações preliminares realizadas com base na DRX, mostrando diferenças significativas no tamanho de partícula apresentado pelo  $\text{TiO}_2$ -P25 e pelas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas neste trabalho (Figura 3). Embora os materiais tenham tendência a aglomerar, o que dificulta a visualização individual das partículas, observa-se que as nanopartículas sintetizadas (NPs  $\text{TiO}_2$ ) apresentam um tamanho muito reduzido quando comparado ao fotocatalisador de referência ( $\text{TiO}_2$ -P25), o que pode provocar diferenças no comportamento fotocatalítico destes materiais.

As imagens apresentadas na Figura 4A permitem visualizar as folhas de óxido de grafeno sintetizado neste estudo (GOs), enquanto que as Figuras 4B e 4C mostram a formação de aglomerados descontínuos de  $\text{TiO}_2$  na mistura mecânica de GOs e  $\text{TiO}_2$ -P25. Diferentemente, as imagens do nanocompósito GOs/ $\text{TiO}_2$  (Figura 4D e 4E) mostram um recobrimento mais uniforme da superfície do GOs com partículas de  $\text{TiO}_2$ , o que impede a visualização do suporte de óxido de grafeno.

Estudos de caracterização realizados por análise térmica (Figura 5) permitiram verificar três eventos térmicos relevantes nas amostras de óxido de grafeno sintetizado (GOs). O primeiro, que ocorre até aproximadamente  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , refere-se à perda de moléculas de

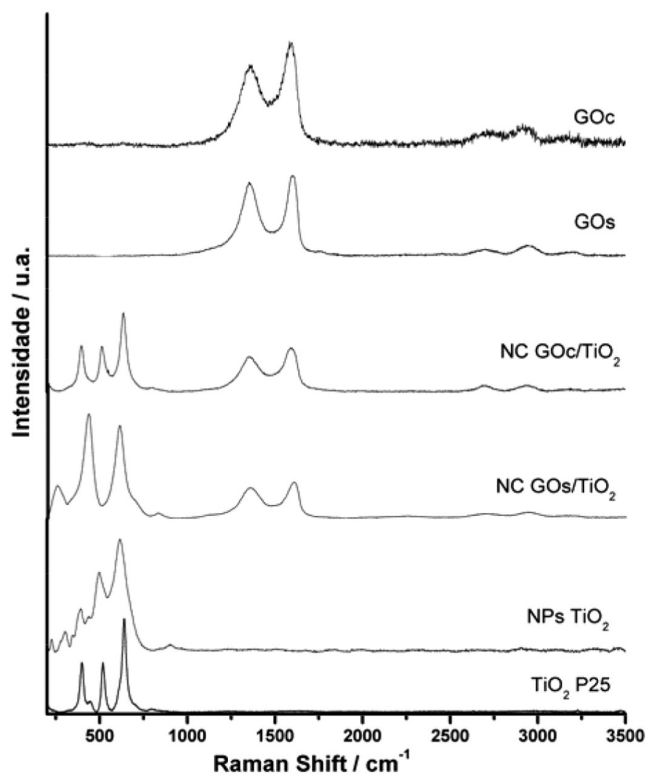


Figura 2. Espectros Raman das amostras  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , nanocompósito GOs/ $\text{TiO}_2$ , nanocompósito GOc/ $\text{TiO}_2$ , GOs e GOc

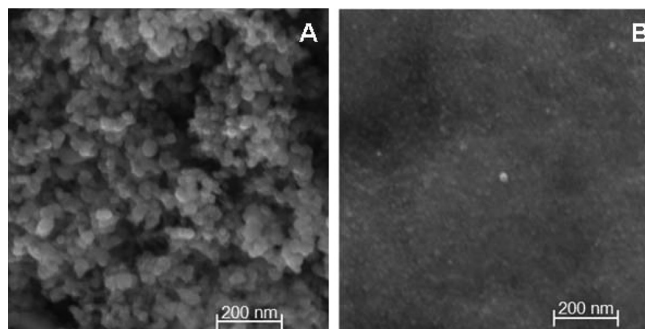


Figura 3. Imagens MEV de  $\text{TiO}_2$ -P25 (A) e NP  $\text{TiO}_2$  (B) com aumento de 200.000 vezes

água presentes entre as folhas dos óxidos. O segundo evento, que vai até próximo a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  está relacionado com a decomposição dos grupos funcionais oxigenados (hidroxilas, carbonilas e epoxilas) presentes nas folhas dos óxidos, enquanto que o terceiro evento ( $450 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) reflete a decomposição da estrutura do carbono.<sup>16</sup>

Os termogramas obtidos para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (NPs  $\text{TiO}_2$ ) indicam uma perda de massa de aproximadamente 10% entre  $25$  e  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ , em razão da desorção de água e de outros compostos adsorvidos na superfície das partículas.

O termograma do nanocompósito NC GOs/ $\text{TiO}_2$  não apresenta eventos acentuados relacionados à perda de grupos funcionais. Com base nestas curvas termogravimétricas foi possível calcular a porcentagem de  $\text{TiO}_2$  no nanocompósito NC GOs/ $\text{TiO}_2$  que correspondeu a aproximadamente 70%.

#### Degradação fotocatalítica do corante modelo

A avaliação da atividade fotocatalítica de cada material foi estudada frente à solução aquosa de um corante modelo (Preto reativo

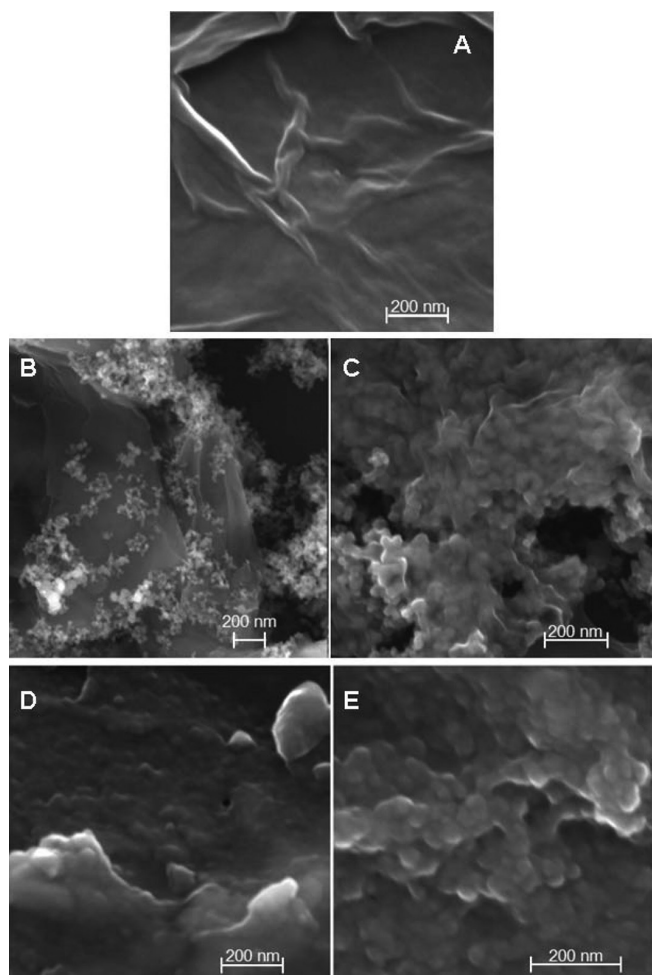


Figura 4. Imagens de MEV de GO (A: 200.000 vezes), mistura mecânica GOs e  $\text{TiO}_2$ -P25 (B:100.000 vezes e C: 200.000 vezes) e NC GOs/ $\text{TiO}_2$  (D:200.000 vezes e E: 300.000 vezes)

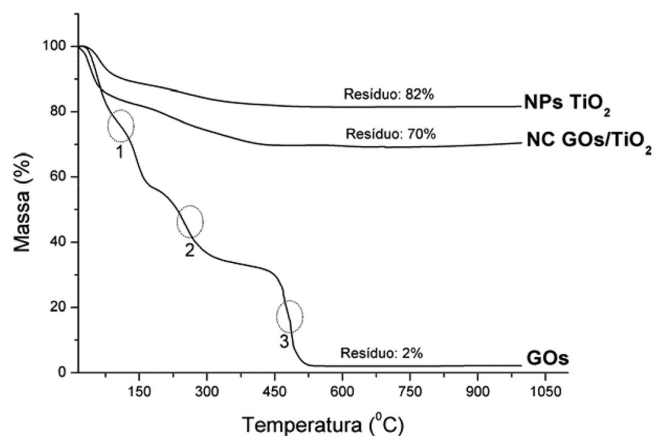


Figura 5. Termogramas dos materiais indicados

5, 20  $\text{mg L}^{-1}$ ), utilizando-se radiação UV-A proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão protegida por um bulbo de vidro Pyrex. As reações foram conduzidas em pH 4 e utilizando-se concentrações de fotocatalisador de 250  $\text{mg L}^{-1}$ , parâmetros estes previamente otimizados por um sistema de planejamento fatorial de experimentos. Como resposta foi considerada a redução da absorvância no sinal referente ao grupo cromóforo (aproximadamente 600 nm).

Inicialmente foram realizados estudos para avaliar a remoção do corante por adsorção na superfície dos materiais (ausência de

radiação), utilizando-se quantidades normalizadas em relação ao teor de  $\text{TiO}_2$ . Nestas condições, GOs e  $\text{TiO}_2$ -P25 permitem a remoção do substrato em uma extensão da mesma ordem de grandeza (entre 20 e 40%). Por sua vez, as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  levam a uma adsorção da ordem de 60%, em decorrência da maior área superficial disponível, enquanto que o nanocompósito, recebendo a contribuição de ambos os materiais, permite uma remoção por adsorção da ordem de 90%, em 8 min de contato (Figura 6A).

Em condições de fotocatalise (Figura 6B), o GOs permite um perfil de remoção do corante muito similar ao processo de adsorção, o que sugere a inexistência de atividade fotocatalítica. Por sua vez, o  $\text{TiO}_2$  P25 permite a rápida degradação do corante, permitindo uma remoção da ordem de 70% em 8 min de tratamento. A maior eficiência de degradação foi observada nos processos aplicados na presença das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , que permitiram a remoção praticamente completa do corante em apenas 2 min de tratamento.

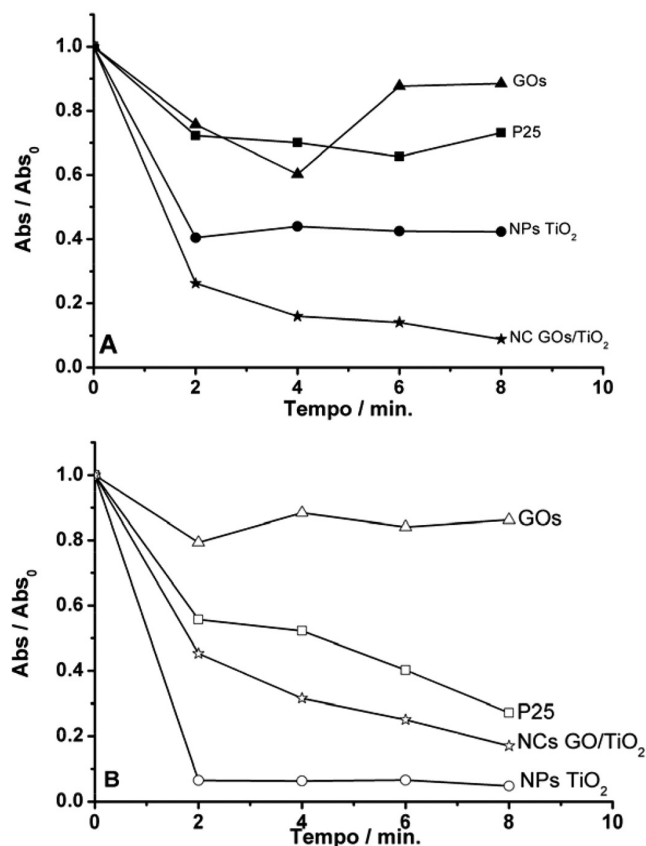


Figura 6. Remoção do corante modelo por processos de adsorção (A) e fotocatalise heterogênea (B) utilizando-se os materiais indicados

Embora existam muitos relatos acerca do efeito sinérgico da associação entre dióxido de titânio e várias formas de grafeno,<sup>17-19</sup> o nanocompósito GOs/ $\text{TiO}_2$  apresentou uma menor capacidade de degradação que a proporcionada pelas nanopartículas precursoras, o que confirma a inexistência de efeito sinérgico significativo.

A este respeito, é importante salientar que grande parte dos trabalhos na área, incluindo este, utiliza soluções aquosas de corantes para avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais propostos, principalmente em processos assistidos por radiação visível. Como demonstrado por Rochkind *et al.*,<sup>20</sup> o uso de corantes torna complexa a discussão de mecanismos de degradação e de efeitos sinérgicos associados a materiais híbridos, em razão da ocorrência de mecanismos secundários relacionados com processos de sensibilização.

Nos processos sensibilizados a molécula de sensibilizante pode absorver radiação visível, com formação de um estado excitado que pode transferir um elétron para a banda de condução do fotocatalisador. A seguir, o oxigênio dissolvido seqüestra o elétron na banda de condução do fotocatalisador gerando ânion radical superóxido e, a partir deste, várias formas reativas que podem participar na degradação do corante, incluindo radical hidroxila (ver representação gráfica em Figura 7).

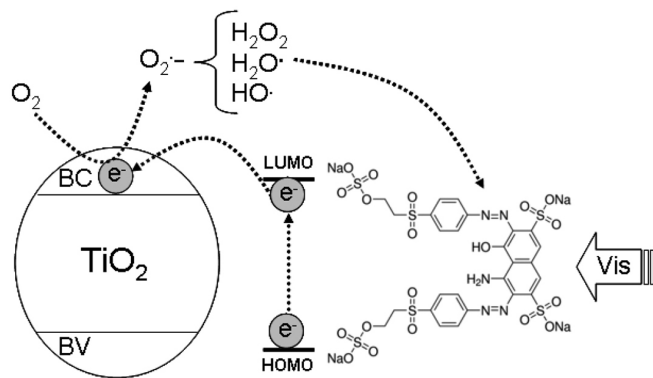


Figura 7. Representação esquemática do processo de sensibilização fundamentada em corantes

Adicionalmente, é relevante ressaltar que, de acordo com aprofundadas discussões de Asenjo *et al.*, muitos efeitos sinérgicos relatados na literatura são, apenas, o fruto de simplificações erradas dos estudos cinéticos fundamentados na equação de Langmuir–Hinshelwood.<sup>21</sup> Estudando especificamente a degradação de fenol por processos de fotocatalise mediados pela associação TiO<sub>2</sub>/carvão ativado, os autores demonstram que a aplicação da forma estendida da equação de Langmuir–Hinshelwood mostra constantes cinéticas iguais para TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/carvão ativado.

## CONCLUSÕES

O método sol-gel representa uma alternativa simples e rápida para o preparo de nanocompósitos a base de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de grafeno (GO). Nas condições de síntese utilizadas neste trabalho, o nanocompósito TiO<sub>2</sub>/GO mostrou uma distribuição homogênea de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (diâmetro aproximado de 10 nm) sobre a superfície do GO.

Estudos de fotocatalise envolvendo soluções aquosas de um corante modelo (preto reativo 5) mostraram uma elevada eficiência de degradação do nanocompósito, com remoções da cor da ordem de 80% em tratamento de 8 min. Entretanto, o esperado efeito sinérgico não foi confirmado, em função das nanopartículas utilizadas como

precuroras do nanocompósito apresentarem uma eficiência de degradação significativamente maior.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro das agências de fomento: CNPq, CAPES e Fundação Araucária (PR)

## REFERÊNCIAS

- Hasanbeigi, A.; Price, L.; *J. Cleaner Prod.* **2015**, *95*, 30.
- Carneiro, P. A.; Umbuzeiro, G. A.; Oliveira, D. P.; Zandoni, M. V. B.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *174*, 694.
- Thomas, S.; Sreekanth, R.; Sijumon, V. A.; Aravind, U. K.; Aravindakumar, C. T.; *Che. Eng. J.* **2014**, *244*, 473.
- Lakshmi, S.; Renganathan, R.; Fujita, S.; *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *88*, 163.
- Robert, D.; Piscopo, A.; Heintz, O.; Weber, J. V.; *Catal. Today* **1999**, *54*, 291.
- Shan, A. Y.; Ghazi, T. I. M.; Rashid, S. A.; *Appl. Catal. A* **2010**, *389*, 1.
- Leary, R.; Westwood, A.; *Carbon* **2011**, *49*, 741.
- Zhao, D.; Sheng, G.; Chen, C.; Wang, X.; *Appl. Catal. B* **2012**, *111*, 303.
- Shi, M.; Shen, J.; Ma, H.; Li, Z.; Lu, X.; Li, N.; Ye, M.; *Colloids Surf., A* **2012**, *405*, 30.
- Huai, Y.; Hu, X.; Lin, Z.; Deng, Z.; Suo, J.; *Mater. Chem. Phys* **2009**, *113*, 962.
- Costa, E.; Zamora, P. P.; Zabin, A. J. G.; *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *368*, 121.
- Park, H.; Park, Y.; Kim, W.; Choi, W.; *J. Photochem. Photobiol. C* **2013**, *15*, 1.
- Li, Z.; Wang, C.; Tian, L.; Bai, J.; Yao, H.; Zhao, Y.; Zhang, X.; Cao, S.; Qi, W.; Wang, S.; Shi, K.; Xu, Y.; Mingliang, Z.; Liu, B.; Qiu, H.; Liu, J.; Wu, W.; Wang, X.; Wenzhen, A.; *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1.
- Yu, Z.; Di, H.; Ma, Y.; He, Y.; Liang, L.; Lv, L.; Ran, X.; Pan, Y.; Luo, Z.; *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *276*, 471.
- Cong, Y.; Long, M.; Cui, Z.; Li, X.; Dong, Z.; Yuan, G.; Zhang, J.; *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *282*, 400.
- Mehl, H.; Matos, C. F.; Neiva, E. G. C.; Domingues, S. H.; Zabin, A. J. G.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 1639.
- Nguyen-Phan, T. D.; Pham, V. H.; Shin, E. W.; Pham, H. D.; Kim, S.; Chung, J. S.; Kim, E. J.; Hur, S. H.; *Chem. Eng. J.* **2011**, *170*, 1, 226.
- Almeida, B. M.; Melo Jr, M. A.; Bettini, J.; Benedetti, J. E.; Nogueira, A. F.; *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *324*, 419.
- Babu, S. G.; Vinoth, R.; Neppolian, B.; Dionysiou, D. D.; Ashokkumar, M.; *J. Hazard. Mater.* **2015**, *291*, 83.
- Rochkind, M.; Pasternak, S.; Paz, Y.; *Molecules* **2015**, *20*, 88.
- Asenjo, N. G.; Santamaría, R.; Blanco, C.; Granda, M.; Álvarez, P.; Menéndez, R.; *Carbon* **2013**, *55*, 62.