

NICOLAS PERCIANI DE MORAES

Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de poluentes orgânicos utilizando catalisador híbrido de óxido de zinco-xerogel de carbono

Lorena

2019

NICOLAS PERCIANI DE MORAES

Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de poluentes orgânicos utilizando catalisador híbrido de óxido de zinco-xerogel de carbono

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Desenvolvimento de Produtos e Processos.

Orientadora: Profa. Dra. Liana Álvares Rodrigues

Versão Corrigida

Lorena
2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Moraes, Nicolas Perciani de

Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de poluentes orgânicos utilizando catalisador híbrido de óxido de zinco-xerogel de carbono / Nicolas Perciani de Moraes; orientadora Liana Alvares Rodrigues - Versão Corrigida. - Lorena, 2019.
125 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2019

1. Fotocatálise. 2. Óxido de zinco. 3. Xerogel de carbono. 4. Poluentes orgânicos persistentes. I. Título. II. Rodrigues, Liana Alvares, orient.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Processo 2016/20920-5) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro destinada a este projeto. Agradeço também a minha família, amigos e qualquer outra pessoa que tenha colaborado com o desenvolvimento desta monografia. Agradeço em especial minha orientadora, Liana, já que sem ela e seus conselhos esse trabalho não existiria.

RESUMO

MORAES, N. P. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de poluentes orgânicos utilizando catalisador híbrido de óxido de zinco-xerogel de carbono.** 2019. 125 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

Foi explorado o desenvolvimento de fotocatalisadores híbridos ZnO/Xerogel de carbono, visando aumentar a eficiência quântica do processo de degradação de poluentes orgânicos persistentes. Especificamente, foi estudada a preparação do híbrido ZnO-xerogel de carbono, sendo esta, a maior inovação tecnológica deste projeto, considerando que o efeito catalítico deste híbrido não foi estudado na literatura. O uso do xerogel de carbono na preparação do semicondutor-material carbonoso é justificado pela excelente condutividade elétrica, elevada área superficial e porosidade, além de sua estrutura porosa ser facilmente manipulada por modificações nos parâmetros de síntese. A escolha do tanino como precursor do xerogel visa à diminuição de custos e impactos ambientais, além de acrescentar valor à inovação tecnológica proposta. A influência do pH e rota de síntese foram avaliados, assim como a influência da temperatura de calcinação nas propriedades dos materiais. A espectroscopia por refletância difusa foi a técnica empregada para determinação da energia de gap das amostras. A morfologia, a análise elementar, a estrutura cristalina dos materiais, a estrutura química e a constituição dos materiais foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva, difratometria de raios X, infravermelho e espectroscopia Raman, respectivamente. O balanço de cargas na superfície do material foi analisado pela metodologia do ponto de carga zero (PZC). A ação fotocatalítica do material foi avaliada através da decomposição de 4-clorofenol e bisfenol A, determinada através da espectroscopia no UV-Visível. Todos os materiais apresentam a estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco (wurtzita). Os materiais sem tanino em sua composição também apresentam a fase de hidroxicloreto de zinco mono-hidratado. Os difratogramas de raios-X e valores de bandgap obtidos confirmam a incorporação do carbono na estrutura cristalina do óxido de zinco. Os materiais produzidos via rota alcoólica apresentam menores valores de tamanho de cristalito e partícula, assim como um maior teor de grafite em sua composição e maior área superficial, enquanto que os materiais produzidos em solução aquosa apresentam menores valores de energia de gap. Todos os materiais apresentaram atividade fotocatalítica quando submetidos à radiação solar e visível, sendo que os materiais com proporções intermediárias entre xerogel de carbono e óxido de zinco se mostraram superiores para o processo de fotodegradação. Os materiais produzidos via alcoólica são superiores aos produzidos em solução aquosa, no que tange o processo de fotocatalise. Os valores máximos encontrados para a degradação de 4-clorofenol e bisfenol A foram de 88% e 78%, respectivamente, obtidos pelo material XZnC 3.0 (EtOH). A temperatura de calcinação e quantidade de hidróxido de potássio utilizados na síntese influenciam significativamente as propriedades dos materiais, de modo que as condições ótimas para a síntese dos materiais foram de calcinação em 300°C e 8 g de hidróxido de potássio utilizadas na síntese. O mecanismo de fotocatalise é fortemente influenciado pela geração de radicais hidroxilas e os materiais apresentam estabilidade para reciclo em processos industriais.

Palavras-chave: Fotocatálise. Óxido de zinco. Xerogel de carbono. Poluente orgânicos persistentes.

ABSTRACT

MORAES, N. P. **Heterogeneous photocatalysis applied to the degradation of organic pollutants using a zinc oxide-carbon xerogel hybrid catalyst**. 2019. 125 p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

The development of ZnO/Carbon xerogel hybrid photocatalysts was studied, in order to increase the quantum efficiency of the degradation process of persistent organic pollutants. Specifically, the preparation of the ZnO-carbon xerogel hybrid was studied, being this the most significant technological innovation of this project, considering that the catalytic effect of this hybrid was not studied in the literature. The use of carbon xerogel in the preparation of the semiconductor-carbonaceous material is justified by its excellent electrical conductivity, high surface area and porosity, the latter being easily manipulated by modifications in the synthesis parameters. The choice of tannin as the precursor of the xerogel aims at reducing costs and environmental impacts, adding value to the proposed technological innovation. The influence of the pH and route of synthesis were evaluated, as well as the influence of the calcination temperature on the properties of the materials. Diffuse reflectance spectroscopy was the technique used to determine the gap energy of the samples. The morphology, elemental analysis, crystalline and chemical structure of the materials were determined by scanning electron microscopy, dispersive energy spectrometry, X-ray diffractometry, infrared and Raman spectroscopy, respectively. The charge balance on the material surface was analyzed by the point of zero charge methodology (PZC). The photocatalytic action of the material was evaluated by the decomposition of 4-chlorophenol and bisphenol A, determined by UV-Visible spectroscopy. All materials have the hexagonal crystalline structure of zinc oxide (wurtzite). The materials without tannin in their composition also present the zinc hydroxychloride monohydrate phase. The X-ray diffractograms and bandgap values obtained confirm the incorporation of the carbon in the crystalline structure of the zinc oxide. The materials produced via the alcohol route have lower values of crystallite and particle size, as well as a higher content of graphite in their composition and larger surface area, while the materials produced in aqueous solution have lower values of gap energy. All the materials presented photocatalytic activity when subjected to visible and solar radiation, and the materials with intermediate proportions between carbon xerogel and zinc oxide were superior for the photodegradation process. The materials produced via alcohol route are superior to those produced in aqueous solution, as far as the photocatalysis process is concerned. The maximum values found for the degradation of 4-chlorophenol and bisphenol A were 88% and 78%, respectively, obtained by the material XZnC 3.0 (EtOH). The calcination temperature and amount of potassium hydroxide used in the synthesis significantly influence the properties of the materials, so that the optimum conditions for the synthesis of the materials were calcination at 300 °C and 8 g of potassium hydroxide used in the synthesis. The mechanism of photocatalysis is strongly influenced by the generation of hydroxyl radicals and the materials present stability for recycling in industrial processes.

Keywords: Photocatalysis. Zinc oxide. Carbon xerogel. Persistent organic pollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo proposto para o processo de fotocatalítico	22
Figura 2 - Esquema da fotoativação de um semicondutor na fotocatalise heterogênea.....	23
Figura 3 - Potenciais das bandas de valência e condução de diversos semicondutores.....	25
Figura 4 - Estruturas cristalinas do ZnO: A) Rocksalt; B) Cúbica; C) Wurtzita	27
Figura 5 - Ilustração do processo sol-gel.....	28
Figura 6 - Esquema da preparação de géis RF realizada sob catálise básica	30
Figura 7 - Esquema da preparação de géis R-F realizada sob catálise ácida.....	31
Figura 8 - A) Estrutura química de um flavonóide; B) Exemplo de um tanino condensado constituído por três unidades de flavonoide	34
Figura 9 - Mecanismo genérico da reação entre tanino e formaldeído	35
Figura 10 - Ilustração dos materiais XZn-w e ZnO	45
Figura 11 - Ilustração dos materiais XZn-w (EtOH) e ZnO (EtOH)	45
Figura 12 - Ilustração dos materiais XZnC-w e ZnOc	45
Figura 13 - Ilustração dos materiais XZnC-w (EtOH) e ZnOc (EtOH)	46
Figura 14 - Ilustração dos materiais XZnC w (T) e XZnC w (T,EtOH)	46
Figura 15 - Ilustração dos materiais XZnC w (y KOH) e XZnC w (y KOH, EtOH)	46
Figura 16 - Difratoogramas das amostras sintetizadas em meio aquoso XZn w e ZnO (Intensidade Relativa vs 2θ)	47
Figura 17 - Difratoogramas das amostras sintetizadas em meio aquoso XZn w e ZnO (Intensidade vs 2θ).....	48
Figura 18 - Ampliação dos difratogramas das amostras XZn w e ZnO ($30^\circ < 2\theta < 40^\circ$).....	50
Figura 19 - Difratoogramas das amostras sintetizadas em meio alcoólico XZn w (EtOH) e ZnO (EtOH) (Intensidade Relativa vs 2θ).....	51
Figura 20 - Difratoogramas das amostras sintetizadas em meio alcoólico XZn w (EtOH) e ZnO (EtOH) (Intensidade vs 2θ).....	51
Figura 21 - Difratoogramas das amostras sintetizadas em meio aquoso XZnC w e ZnOc (Intensidade Relativa vs 2θ)	52
Figura 22 - Difratoogramas das amostras sintetizadas em meio aquoso XZnC w e ZnOc (Intensidade vs 2θ).....	53
Figura 23 - Ampliação dos difratogramas das amostras XZnC-w e ZnOc ($30^\circ < 2\theta < 40^\circ$)..	55
Figura 24 - Difratoogramas das amostras sintetizadas em meio alcoólico XZnC w (EtOH) e ZnOc (EtOH) (Intensidade Relativa vs 2θ).....	56

Figura 25 - Difractogramas das amostras sintetizadas em meio alcoólico XZnC w (EtOH) e ZnOc (EtOH) (Intensidade Relativa vs 2θ)	56
Figura 26 - Ampliação dos difratogramas das amostras XZnC w (EtOH) e ZnOc (EtOH) ($30^\circ < 2\theta < 40^\circ$)	57
Figura 27 - Resultados do experimento para determinação do ponto de carga zero	58
Figura 28 - A) Espectros de IR dos materiais sintetizados em meio aquoso XZn w e ZnO; B) Espectros de IR dos materiais sintetizados em meio alcoólico XZn w (EtOH) e ZnO (EtOH).....	59
Figura 29 - A) Espectros de IR dos materiais sintetizados em meio aquoso XZnC-w e ZnOc; B) Espectros de IR dos materiais sintetizados em meio alcoólico XZnC-w (EtOH) e ZnOc (EtOH)	61
Figura 30 - Espectros de absorção para os materiais sintetizados em meio aquoso XZn w e ZnO.....	62
Figura 31 - Espectros de absorção para os materiais sintetizados em meio alcoólico XZn w (EtOH) e ZnO (EtOH).....	63
Figura 32 - Espectros de absorção para os materiais sintetizados em meio aquoso XZnC w e ZnOc.	64
Figura 33 - Espectros de absorção para os materiais sintetizados em meio alcoólico XZnC w (EtOH), ZnOc (EtOH).	64
Figura 34 - Abs/λ^2 vs $1/\lambda$ para os XZnC w	66
Figura 35 - Abs/λ^2 vs $1/\lambda$ para os XZnC w (EtOH)	66
Figura 36 - A) Perda de massa para o ZnO e XZn 3.0, em função da temperatura; B) Fluxo de calor para o ZnO e XZn 3.0, em função da temperatura	68
Figura 37 - A) Perda de massa para o ZnO (EtOH) e XZn 3.0 (EtOH); B) Fluxo de calor para o ZnO (EtOH) e XZn 3.0 (EtOH); ambos em função da temperatura.....	69
Figura 38 - A) Espectro Raman do ZnOc; B) Espectro Raman do ZnOc (EtOH)	70
Figura 39 - Espectro Raman dos materiais sintetizados em meio aquoso XZnC w	71
Figura 40 - Espectro Raman dos materiais sintetizados em meio alcoólico XZnC w (EtOH)	71
Figura 41 - Micrografias (100000x) para os materiais: A) XZnC 1.0; B) XZnC 1.0 (EtOH); C) XZnC 2.0; D) XZnC 2.0 (EtOH); E) XZnC 3.0; F) XZnC 3.0 (EtOH); G) XZnC 4.0; H) XZnC 4.0 (EtOH); I) XZnC 5.0 e J) XZnC 5.0 (EtOH)	73
Figura 42 - Mapeamento elementar dos materiais sintetizados em meio aquoso: A) XZnC 1.0; B) XZnC 2.0; C) XZnC 3.0; D) XZnC 4.0 e E) XZnC 5.0	76

Figura 43 - Mapeamento elementar dos materiais sintetizados em meio alcoólico: A) XZnC 1.0 (EtOH); B) XZnC 2.0 (EtOH); C) XZnC 3.0 (EtOH); D) XZnC 4.0 (EtOH) e E) XZnC 5.0 (EtOH)	77
Figura 44 - Isotermas de adsorção para: A) XZnC 3.0 e B) XZnC 3.0 (EtOH)	78
Figura 45 - Comparação da quantidade de contaminante adsorvido nos materiais XZnC w (m= 0.25 g, V=0.5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹).....	80
Figura 46 - Comparação da quantidade de contaminante adsorvido nos materiais XZnC w (EtOH) (m= 0.25 g, V=0.5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹)	80
Figura 47 - Efeito da dosagem de catalisador na degradação dos poluentes 4-clorofenol e bisfenol-A (V=0,5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹)	82
Figura 48 - Fotodegradação do 4-clorofenol para as amostras sintetizadas em meio aquoso ZnOc e XZnC w (m= 0.25 g, V=0,5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹).....	82
Figura 49 - Fotodegradação do bisfenol-A para as amostras sintetizadas em meio aquoso ZnOc e XZnC w (m= 0.25 g, V=0.5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹)	83
Figura 50 - Fotodegradação do 4-clorofenol para amostras sintetizadas em meio alcoólico ZnOc (EtOH) e XZnC w (EtOH) (m= 0.25 g, V=0.5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹)	83
Figura 51 - Fotodegradação do bisfenol-A para as amostras sintetizadas em meio alcoólico ZnOc (EtOH) e XZnC w (EtOH) (m= 0.25 g, V=0.5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹)	84
Figura 52 - Estudo comparativo entre as degradações finais obtidas para cada material ...	85
Figura 53 - Testes fotocatalíticos na presença de XZnC 3.0 e DMSO (1% v/v)	87
Figura 54 - Testes fotocatalíticos na presença de XZnC 3.0 (EtOH) e DMSO (1% v/v) ...	87
Figura 55 - Testes de reciclo para o XZnC 3.0 (m= 0.25 g, V=0.5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹)	88
Figura 56 - Testes de reciclo para o XZnC 3.0 (EtOH) (m= 0.25 g, V=0.5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹)	89
Figura 57 - Resultados dos testes em triplicata para o material XZnC 3.0 (EtOH) (m= 0.25 g, V=0.5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹).....	89
Figura 58 - Resultados para a avaliação da reprodutibilidade da síntese do material XZnC 3.0 (EtOH).....	90
Figura 59 - Fotodegradação do 4-clorofenol para as amostras sintetizadas em meio aquoso ZnOc e XZnC w (m= 0.25 g, V=0,5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹ , Radiação visível).....	91
Figura 60 - Fotodegradação do bisfenol-A para as amostras sintetizadas em meio aquoso ZnOc e XZnC w (m= 0.25 g, V=0.5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹ , Radiação visível).....	91

Figura 61 - Espectros de absorção das amostras coletadas para os materiais: A) XZnC 3.0 e B) XZnC 5.0 (Sob luz visível).....	92
Figura 62 - Fotodegradação do 4-clorofenol para amostras sintetizadas em meio alcoólico ZnOc (EtOH) e XZnC w (EtOH) (m= 0.25 g, V=0,5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹ , Radiação visível).....	93
Figura 63 - Fotodegradação do bisfenol-A para as amostras sintetizadas em meio alcoólico ZnOc (EtOH) e XZnC w (EtOH) (m= 0.25 g, V=0.5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹ , Radiação visível).....	93
Figura 64 - Testes fotocatalíticos na presença de XZnC 3.0 (EtOH) e DMSO (1% v/v)	95
Figura 65 - Testes de reciclo para o XZnC 3.0 (EtOH) (m= 0.25 g, V=0.5 L, C' ₀ =10 mg L ⁻¹ , Radiação visível).....	95
Figura 66 - Difractogramas dos materiais: (A) XZnC 3.0 (T); (B) XZnC 3.0 (T, EtOH).....	96
Figura 67 - Espectros no infravermelho para os materiais: A) XZnC 3.0 (T); B) XZnC 3.0 (T, EtOH).....	98
Figura 68 - Espectros de refletância difusa para os materiais: A) XZnC 3.0 (T); B) XZnC 3.0 (T, EtOH).....	99
Figura 69 - Espectros Raman para os materiais: A) XZnC 3.0 (T); B) XZnC 3.0 (T, EtOH).	101
Figura 70 - Resultados de adsorção e fotocatalise obtidos para os materiais XZnC 3.0 (T)	103
Figura 71 - Resultados de adsorção e fotocatalise obtidos para os materiais XZnC 3.0 (T, EtOH)	104
Figura 72 - Difractogramas obtidos para os materiais: A) XZnC 3.0 (y KOH); B) XZnC 3.0 (y KOH, EtOH).....	105
Figura 73 - Espectros no infravermelho para os materiais: A) XZnC 3.0 (y-KOH); B) XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH).....	107
Figura 74 - Espectros de refletância difusa para os materiais: A) XZnC 3.0 (y-KOH); B) XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH).....	108
Figura 75 - Espectros Raman para os materiais: A) XZnC 3.0 (y-KOH); B) XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH).....	109
Figura 76 - Micrografias (50000x) para os materiais: A) XZnC 3.0 (4-KOH); B) XZnC 3.0 (4-KOH, EtOH); C) XZnC 3.0 (8-KOH); D) XZnC 3.0 (8-KOH, EtOH); E) XZnC 3.0 (12-KOH) e B) XZnC 3.0 (12-KOH, EtOH);	111

Figura 77 - Mapeamento elementar para os materiais: A) XZnC 3.0 (4-KOH); B) XZnC 3.0 (12-KOH); C) XZnC 3.0 (4-KOH, EtOH) e D) XZnC 3.0 (12-KOH, EtOH)	113
Figura 78 - Resultados de adsorção e fotocatalise para os materiais XZnC 3.0 (y-KOH)	114
Figura 79 - Resultados de adsorção e fotocatalise obtidos para os materiais XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH)	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tamanho aparente dos cristalitos para materiais sintetizados em meio aquoso XZnC-w.	54
Tabela 2 - Tamanho aparente dos cristalitos para os materiais XZnC w (EtOH). ..	57
Tabela 3 - Valores de $1/\lambda_{gap}$ e E_{gap} (eV) para os materiais XZnC-w e XZnC-w (EtOH).	67
Tabela 4 - Valores de I_d/I_g para os materiais obtidos.....	72
Tabela 5 - Valores de área superficial e volume de poros calculados para os materiais XZnC 3.0 e XZnC 3.0 (EtOH).	79
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos obtidos utilizando o modelo cinético de pseudo primeira ordem.	86
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos obtidos utilizando o modelo cinético de pseudo primeira ordem (Radiação visível).	94
Tabela 8- Tamanho aparente dos cristalitos para os materiais XZnC w (T) e XZnC w (T, EtOH).	97
Tabela 9 - Valores de $1/\lambda_{gap}$ e E_{gap} (eV) para os materiais XZnC 3.0 (T) e XZnC 3.0 (T, EtOH).	100
Tabela 10 - Valores de I_d/I_g para os materiais calcinados em diferentes temperaturas.	102
Tabela 11 - Tamanho aparente de cristalito dos materiais XZnC 3.0 (y KOH) e XZnC 3.0 (y KOH, EtOH).	106
Tabela 12 - Valores de $1/\lambda_{gap}$ e E_{gap} (eV) para os materiais XZnC 3.0 (y-KOH) e XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH).	109
Tabela 13- Valores de I_d/I_g para os materiais XZnC 3.0 (y-KOH) e XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH).	110

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 JUSTIFICATIVA E CONTEXTUALIZAÇÃO	19
1.2 OBJETIVOS	20
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	21
2.2 SEMICONDUTORES	24
2.3 SEMICONDUTORES A BASE DE ÓXIDO DE ZINCO	26
2.4 GÊIS DE CARBONO.....	28
2.5 FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ELEVADA TOXIDADE E BAIXA BIODEGRADABILIDADE.....	37
3 METODOLOGIA	39
3.1 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO XEROGEL DE CARBONO-ÓXIDO DE ZINCO	39
3.2 CARACTERIZAÇÃO	40
3.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	41
3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROMETRIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS).....	41
3.2.3 ESPECTROSCOPIA POR REFLETÂNCIA DIFUSA (DR).....	41
3.2.4 PONTO DE CARGA ZERO (PZC)	41
3.2.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FT-IR).....	42
3.2.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN	42
3.2.7 TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (TG-DSC).....	42
3.2.8 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE N ₂	42
3.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DO FOTOCATALISADOR NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES	43

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 CARACTERIZAÇÃO	45
4.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	47
4.1.2 PONTO DE CARGA ZERO (PZC)	58
4.1.3 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO	59
4.1.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA	62
4.1.5 TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA DIFERENCIAL	68
4.1.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN	70
4.1.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	72
4.1.8 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO	78
4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS	79
4.3 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA (RADIAÇÃO SOLAR)	81
4.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA (RADIAÇÃO VISÍVEL)	90
4.4 EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NAS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS	96
4.4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	96
4.4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	97
4.4.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA	99
4.4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	100
4.4.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E ESTUDO DE ADSORÇÃO	102
4.5 INFLUENCIA DA QUANTIDADE DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO (KOH) NAS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS	105
4.5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	105
4.5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	106
4.5.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA	108
4.5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	109

4.5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	111
4.5.6 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E ESTUDO DE ADSORÇÃO	114
5 CONCLUSÃO	117
REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA E CONTEXTUALIZAÇÃO

Os processos fotocatalíticos são muito importantes na descontaminação de efluentes contendo compostos orgânicos, uma vez que podem promover a conversão de uma molécula tóxica em compostos atóxicos. O dióxido de titânio (TiO_2) apresenta um elevado poder oxidante, principalmente quando iluminado com luz na região do ultravioleta (UV). Como apenas uma pequena porção da luz solar é composta por radiação UV, o emprego do TiO_2 como fotocatalisador requer o uso de fontes artificiais de radiação, aumentando o custo do processo.

Neste contexto, o desenvolvimento de semicondutores a base de óxido de zinco (ZnO) é uma alternativa adequada para a substituição do TiO_2 , pois este absorve uma fração maior de espectro UV e possui menor resistência elétrica, aumentando a eficiência do processo fotocatalítico. Entretanto, a fotocorrosão do ZnO é um empecilho para sua aplicação em processos fotocatalíticos.

Uma forma de resolver o problema da necessidade de fontes artificiais de radiação UV e da fotocorrosão é através da modificação do fotocatalisador por acoplamento semicondutor-matriz carbonosa. Assim, o ponto principal dessa pesquisa será o desenvolvimento do compósito ZnO -xerogel de carbono. O uso do xerogel de carbono na preparação do semicondutor-material carbonoso é justificado por sua excelente condutividade elétrica, elevada área superficial e porosidade, além de sua estrutura porosa poder ser facilmente manipulada por modificações nos parâmetros de síntese. O xerogel de carbono será preparado pela utilização do tanino como precursor, o que diminui substancialmente o custo do material e reduz o impacto ambiental, tendo em vista que a molécula convencionalmente utilizada neste tipo de síntese, o resorcinol, é sintética e tóxica. Desta forma, além da inovação tecnológica, também serão levados em consideração o fator econômico e ambiental.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste projeto é explorar o desenvolvimento do híbrido de óxido de zinco-xerogel de carbono, visando aumentar a eficiência quântica do processo de degradação de compostos orgânicos através da fotocatalise heterogênea.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) desenvolver uma rota de preparação do híbrido ZnO-xerogel de carbono;
- b) avaliar o efeito do xerogel na temperatura de cristalização do óxido de zinco;
- c) avaliar o efeito da razão semiconductor-xerogel de carbono nas propriedades do catalisador;
- d) avaliar o efeito da rota (aquosa ou alcoólica) nas propriedades do catalisador;
- e) avaliar o efeito do pH da reação de policondensação nas propriedades do catalisador;
- f) avaliar o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades físico-químicas e na atividade fotocatalítica do material;
- g) avaliar a capacidade de adsorção dos materiais;
- h) avaliar a eficiência fotocatalítica dos materiais na degradação de poluentes orgânicos;
- i) estudar a cinética de adsorção e de fotodegradação dos poluentes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fotocatalise heterogênea, utilizando semicondutores, tem se mostrado como boa alternativa para a descontaminação de efluentes contendo compostos orgânicos de elevada toxicidade e baixa biodegradabilidade. A vantagem desse processo em relação aos métodos convencionais é a possibilidade da conversão da molécula tóxica em compostos atóxicos. Desta forma o material tóxico é eliminado e não transferido para outra fase (PELAEZ et al., 2012).

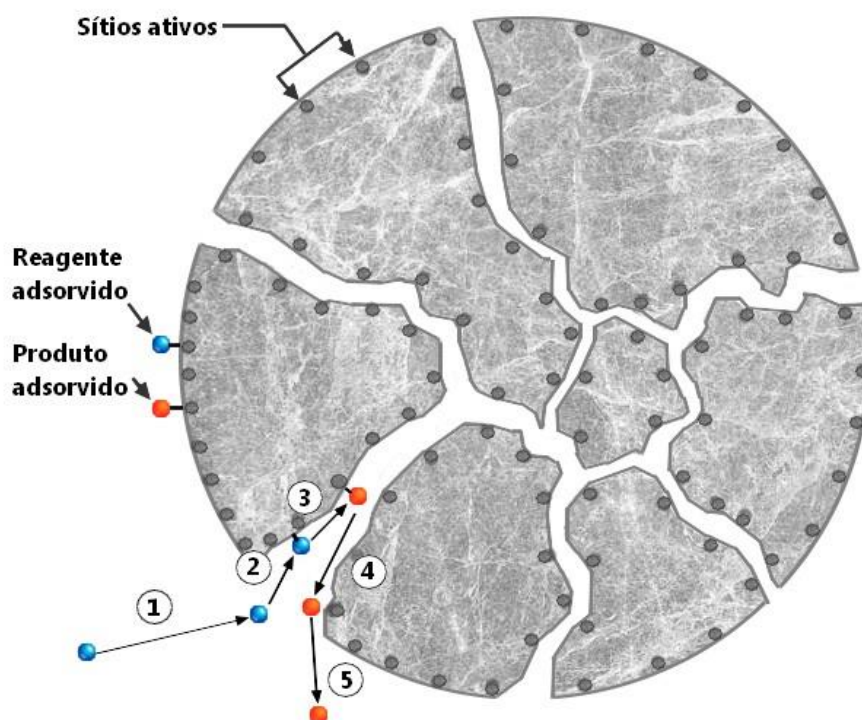
O mecanismo da fotocatalise se baseia na fotoexcitação de um semicondutor pela luz solar ou artificial. Esta interação excita elétrons da banda de valência que migram para a banda de condução, gerando uma vacância na banda de valência e um excesso de elétrons na banda de condução. Este processo é responsável pela geração de radicais livres essenciais para a oxidação dos poluentes orgânicos. Porém, tais elétrons não estarão disponíveis para a reação redox se o par elétron-vacância se recombinar, diminuindo a eficiência quântica do processo. Adicionalmente, alguns semicondutores possuem elevada energia de gap, absorvendo apenas a radiação ultravioleta. Sendo assim, para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico se faz necessário o desenvolvimento de materiais ou de modificações que:

- a) dificultem a recombinação do par elétron-vacância;
- b) aumentem a área superficial do catalisador, aumentando a adsorção na superfície do mesmo, etapa imprescindível para a fotodegradação da mesma;
- c) diminuam a energia de gap do semicondutor.

2.1 PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea tem como princípio a fotoativação de um catalisador por uma fonte de radiação externa. Do mesmo modo que a catálise heterogênea clássica, o processo envolvido na fotocatalise heterogênea pode ser dividido em cinco etapas: (1) Transferência dos reagentes do fluido para a superfície do catalisador; (2) Adsorção de pelo menos um dos reagentes; (3) Reação na fase adsorvida, (4) Dessorção dos produtos e (5) Remoção dos produtos da região da interface (FOX; DULAY, 1993). Essas etapas são exemplificadas na Figura 1.

Figura 1- Modelo proposto para o processo de fotocatalítico.

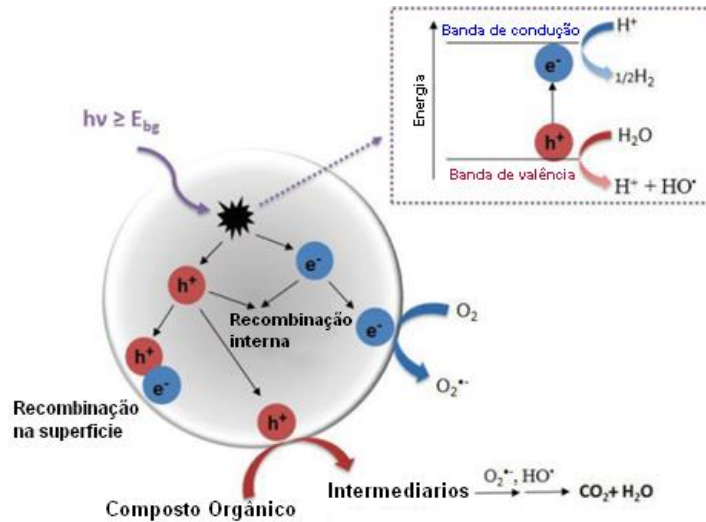


Fonte: Próprio autor

As reações fotocatalíticas ocorrem na fase adsorvida (etapa 3). A única diferença em relação à catálise clássica é que a ativação térmica é substituída pela ativação fotônica (FOX; DULAY, 1993).

O material semiconductor é caracterizado por uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), separadas por uma região denominada intervalo entre bandas (bandgap). Quando é irradiado com radiação, a uma energia maior que sua energia de bandgap, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, levando à geração de uma vacância na banda de valência (BV) e de um excesso de elétrons na banda de condução (BC). A energia necessária para promover um elétron de BV para BC é chamada de energia de gap (E_g). O par elétron-lacuna (e^-/h^+) proveniente da fotoexcitação do semiconductor promove a formação de sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas (SOUZA; CORIO, 2013). Um esquema da fotoativação de um semiconductor é apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema da fotoativação de um semiconductor na fotocatalise heterogênea.



Fonte: Alterado de (ROMÃO, 2015).

Uma vez que os elétrons excitados da banda de condução e as vacâncias da banda de valência são separados eles podem seguir tais caminhos: se recombinam e dissipam a energia recebida na forma de calor, ficam presos em estados metaestáveis ou reagem com espécies químicas adsorvidas na superfície do semiconductor através de reações de oxirredução (HOFFMANN et al., 1995).

A recombinação entre os elétrons e as vacâncias de banda é a maior limitação da fotocatalise heterogênea, pois reduz a eficiência quântica do processo. Quando a recombinação ocorre, o elétron excitado retorna a banda de valência sem reagir com as espécies adsorvidas, dissipando sua energia na forma de luz ou calor, conforme mostrado na reação abaixo (Equação 1) (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009):



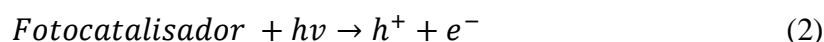
Se o semiconductor contiver estados superficiais ou substâncias capazes de manter os elétrons separados das vacâncias a recombinação não acontece e reações do tipo redox podem acontecer. O oxigênio molecular é muito utilizado para este fim, pois o mesmo evita o processo de recombinação do par elétron-vacância através da captura dos elétrons (e^{-}) da banda de condução (HOFFMANN et al., 1995)

As vacâncias das bandas de valência são espécies oxidantes muito fortes (+1.0 a 3,5 V vs NHE) e os elétrons presentes na banda de condução são bons agentes redutores (+0,5

a 1,5 V vs NHE). A maioria das reações de fotodegradação de compostos orgânicos utiliza o poder oxidante das vacâncias, direta ou indiretamente (HOFFMANN et al., 1995).

As principais reações que ocorrem quando um fotocatalisador é ativado são apresentadas a seguir, na forma das Equações 2 a 11 (HERRMANN, 1999; HOFFMANN et al., 1995).

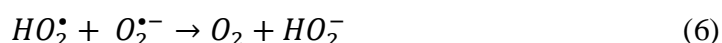
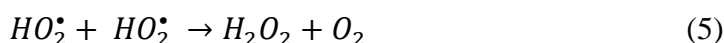
Fotoativação da partícula do fotocatalisador:



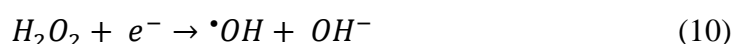
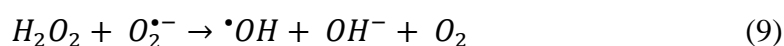
Geração de íons superóxidos:



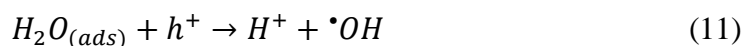
Formação de H_2O_2 a partir de $O_2^{\bullet-}$:



Formação de radicais hidroxilas a partir de H_2O_2 :



Reação entre a vacância e a água adsorvida no semicondutor:

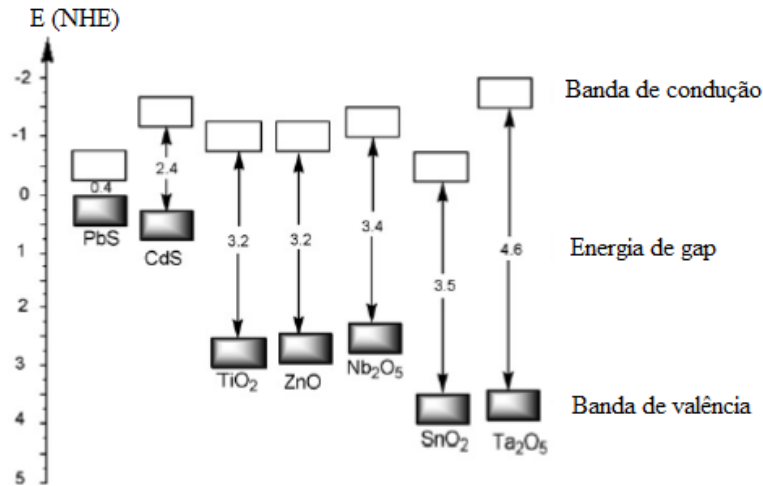


2.2 SEMICONDUTORES

A largura do intervalo de banda é uma medida da força da ligação química. Semicondutores que sejam estáveis à luz, tipicamente óxidos metálicos, geralmente possuem o topo da banda de valência situada a +3 V ou superior (vs NHE). Os orbitais 2s e 2p dos átomos de oxigênio contribuem predominantemente para a BV e menos para a BC.

A Figura 3 mostra as posições de bandas de diversos semicondutores e suas energias de gap (MELO; SILVA, 2011).

Figura 3 - Potenciais das bandas de valência e condução de diversos semicondutores.



Fonte: (MELO; SILVA, 2011)

A parte inferior da banda de condução e a parte superior da banda de valência são apresentadas juntamente com a energia de gap em elétron-volts (Figura 3). Para que uma reação redox ocorra, a parte inferior da banda de condução deve estar localizada a um potencial de redução mais negativo que o potencial de redução das espécies químicas que serão reduzidas, enquanto que, a parte superior da banda de valência deve estar posicionada num potencial de redução mais positivo do que o potencial das espécies químicas que serão oxidadas (MELO; SILVA, 2011).

Os semicondutores mais utilizados como catalisadores na fotocatalise são: TiO₂, ZnO, CdS, WO₃, Nb₂O₅, CeO₂ e ZnS. O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado por ser relativamente inerte e bastante eficiente nos processos de fotocatalise (MACEDO et al., 2006).

A atividade fotocatalítica do dióxido de titânio tem sido empregada em diversos processos, tais como: mineralização de poluentes gasosos e líquidos, geração de hidrogênio, remediação de dióxido de carbono, atividades de autolimpeza e purificação de ar (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

Dióxido de titânio pode ser obtido em três diferentes formas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita. A fase anatase apresenta energia de gap igual a 3,2 eV e a fase rutilo 3,0 eV, indicando que a estrutura cristalina determina a energia de gap mesmo quando a

composição é a mesma. A diferença na energia de gap entre as fases anatase e rutilo é atribuída à diferença no nível da BC. O nível da BC da anatase é maior que a do rutilo, ocasionando a diferença da eficiência fotocatalítica entre as duas fases (KUDO; MISEKI, 2009).

O dióxido de titânio somente pode ser fotoexcitado por luz com comprimento de onda na região do ultravioleta (UV) próximo ($390 \text{ nm} > \lambda > 300 \text{ nm}$) (MALATO et al., 2009). Apenas uma pequena fração da luz solar que atinge a troposfera é radiação UV (3-5%), enquanto que a radiação visível corresponde a aproximadamente 40% da luz solar. Assim, o emprego do TiO_2 como fotocatalisador requer o uso de fontes artificiais de luz UV, aumentando o custo do processo. Adicionalmente, a recombinação diminui a eficiência da fotocatalise e da fotoconversão quântica para este óxido (SOUZA; CORIO, 2013). Dessa forma, alternativas ao uso do dióxido de titânio têm sido avaliadas, de modo a aumentar a eficiência quântica do processo fotocatalítico.

2.3 SEMICONDUTORES A BASE DE ÓXIDO DE ZINCO

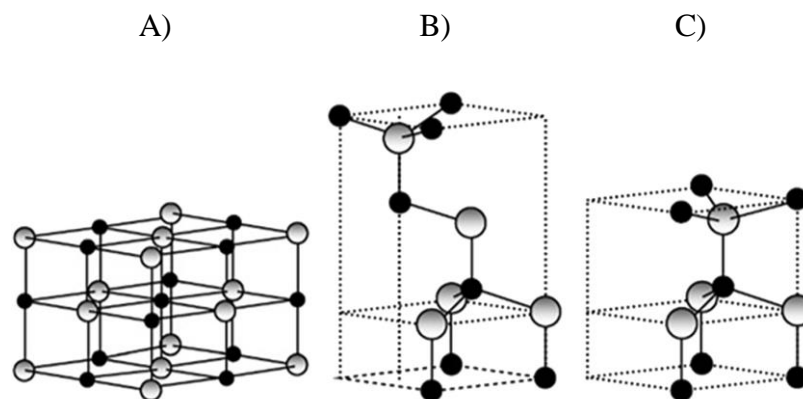
O ZnO é um semicondutor com ampla banda de energia (3,37 eV) e elevada energia de ligação (60 meV). Este material tem sido utilizado em processos fotocatalíticos e em células solares devido à sua abundância, natureza não tóxica, elevada mobilidade eletrônica, baixa temperatura de cristalização e simplicidade de síntese. A principal vantagem do ZnO em relação ao TiO_2 é que ele absorve uma fração maior de espectro UV, com pico de absorção máxima em 425 nm (MAHMOUD; FOUAD, 2015). Contudo, sua absorção de radiação na região visível é limitada. Isso resulta em uma rápida recombinação das cargas geradas, levando a uma baixa eficiência fotocatalítica (LEE et al., 2016).

Devido à presença de impurezas intrínsecas, a mobilidade eletrônica ($200\text{-}300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e o tempo de vida do elétron do ZnO são consideravelmente maiores que os do TiO_2 ($0,1\text{-}4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), reduzindo sua resistência elétrica e promovendo uma transferência de elétrons eficiente. Dessa forma, uma elevada concentração da carga fotogerada é transferida para a superfície, contribuindo para o aumento da eficiência fotocatalítica (KUMAR; RAO, 2015). O óxido de zinco apresenta também maior eficiência na geração de H_2O_2 , maiores taxas de reação e mineralização, maior número de sítios ativos e alta reatividade superficial. Sendo assim, o ZnO surge como um catalisador

altamente eficiente na descontaminação de efluentes aquosos (ELAMIN; ELSANOUSI, 2013).

O óxido de zinco tem estruturas cristalinas bem definidas, sendo as mais comuns: rocksalt, wurtzita e blenda de zinco. A estrutura rocksalt só pode ser atingida sob alta pressão, logo esta estrutura é consideravelmente rara. A wurtzita tem a maior estabilidade termodinâmica entre as três estruturas, sendo a mais comumente utilizada (LEE et al., 2016).

Figura 4 - Estruturas cristalinas do ZnO: A) Rocksalt; B) Blenda de zinco; C) Wurtzita.



Fonte: (ESPITIA et al., 2012)

Embora possua maior eficiência fotocatalítica que o TiO_2 , o ZnO é susceptível à fotocorrosão, o que se torna uma barreira para sua aplicação extensiva. Atualmente, foi descoberto que o acoplamento do ZnO com uma matriz carbonosa, além de aumentar a eficiência quântica do processo, suprime a fotocorrosão do semiconductor (KUMAR; RAO, 2015).

Estudos mostram que o processo de recombinação elétron-vacância é extremamente rápido (da ordem de 10^{-12} a 10^{-9} segundos). Desta forma, uma pequena quantidade dos elétrons gerada consegue migrar para a superfície. Além da baixa disponibilidade de elétrons, as reações do tipo redox que ocorrem na superfície de semicondutores são muito mais lentas que a recombinação (da ordem de milissegundos). Portanto, para que a reação ocorra é preciso que a substância adequada já esteja adsorvida no instante que for gerado o elétron ou vacância, caso contrário, o processo de recombinação do par elétron-vacância será favorecido (BAILÓN-GARCÍA et al., 2017).

Grandes esforços têm sido feitos no sentido de aumentar o rendimento quântico do processo fotocatalítico. A maior parte deles visa o desenvolvimento de tecnologias que

tornem o processo de recombinação mais lento e que diminuam a energia de gap do fotocatalisador. Essa redução pode permitir que a luz na região do visível seja utilizada para a excitação eletrônica do semicondutor (SCHIAVELLO, 1997). Os métodos mais comuns para este fim são: modificação do fotocatalisador por dopagem com metais, acoplamento entre semicondutores com energia de gap estreita, dopagem com não metais, obtenção de compósitos semicondutor-material carbonoso (MORAES et al., 2018; HOFFMANN et al., 1995).

2.4 GÉIS DE CARBONO

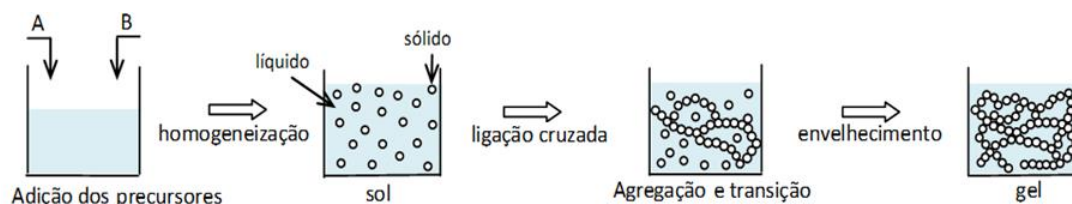
Uma classe de materiais porosos denominados aerogéis de carbono tem atraído muita atenção devido as suas propriedades peculiares, tais como: baixa densidade mássica, elevada condutividade elétrica e elevada área superficial, características que os tornam materiais promissores para uso como suporte catalítico e como adsorvente (LONG et al., 2008).

Géis de carbono são obtidos pela pirólise de géis orgânicos sintetizados via policondensação sol-gel de diferentes monômeros orgânicos. De acordo com Gesser e Goswami (1989), um gel é um sistema termodinamicamente estável bifásico (sólido-líquido) formado por duas redes tridimensionais interpenetradas: uma sólida e uma líquida.

A preparação de géis pelo processo sol-gel pode ser dividida em três etapas principais (Figura 5) (BRINKER; SCHERER, 1990):

- preparação do sol. Sol é definido como uma suspensão de partículas sólidas em um líquido;
- evolução do sol e agregação sol-gel, resultando na transição do sol para o gel;
- envelhecimento do gel.

Figura 5 - Ilustração do processo sol-gel.



Fonte: Próprio autor

Preparação e evolução do sol: O sol é preparado pela dispersão dos precursores em um solvente e pela adição de um catalisador. Após a adição do catalisador na solução precursora, a reação entre os precursores é desencadeada. A utilização de um catalisador não é sempre necessária, mas é útil para potencializar a cinética de reação.

Transição sol-gel: reações químicas dentro do sol (hidrólise e condensação para géis minerais e adição e condensação para géis orgânicos) desencadeiam as reações entre os precursores. O avanço da reação leva à formação de um polímero tridimensional, de modo que a evolução do sol (reações simultâneas entre várias macromoléculas e eventual cruzamento entre as mesmas) faz com que a viscosidade do sistema aumente.

Envelhecimento: nesta etapa, géis mecanicamente fracos tornam-se mais fortes devido à formação de mais ligações entre as moléculas do polímero tridimensional gerado, o que leva ao encolhimento do gel e subsequente expulsão do solvente do interior do mesmo.

A estrutura do gel obtido pelo processo sol-gel é influenciada por:

- a) parâmetros intrínsecos, como a escolha dos precursores e a natureza dos átomos, grupos funcionais e complexidade molecular;
- b) parâmetros extrínsecos, como as condições de processamento (escolha do catalisador, solvente, concentração do precursor e pH).

Todos estes parâmetros influenciam a cinética de várias reações envolvidas em um processo sol-gel e, portanto, na estrutura do gel resultante (C. JEFFREY BRINKER, 1990). Sendo assim, a síntese sol-gel permite o controle estrutural da rede tridimensional através da modificação das condições de síntese.

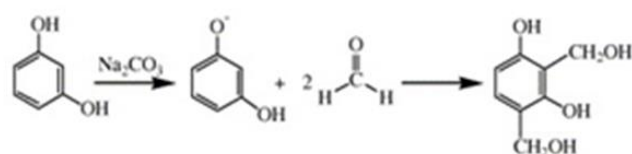
Os aerogéis orgânicos mais comuns são aqueles produzidos pela secagem supercrítica do produto resultante da policondensação do resorcinol (R) com formaldeído (F) na presença de um catalisador (C), que pode ser ácido ou básico. Nesta polimerização, o resorcinol é um monômero tri-funcional capaz de adicionar formaldeído nas posições 2, 4 e 6 do seu anel benzênico. Este monômero é particularmente reativo devido ao efeito direto dos grupos hidroxila ligados nas posições orto e para. Os anéis substituídos do resorcinol condensam uns com os outros para formar clusters nanométricos que se reticulam através dos grupos superficiais (por exemplo, $-\text{CH}_2\text{OH}$) formando um gel (PEKALA et al., 1992).

É válido salientar que a maior parte dos géis de R-F é preparada utilizando-se catalisador básico (Figura 6). O catalisador básico possui um importante papel na reação,

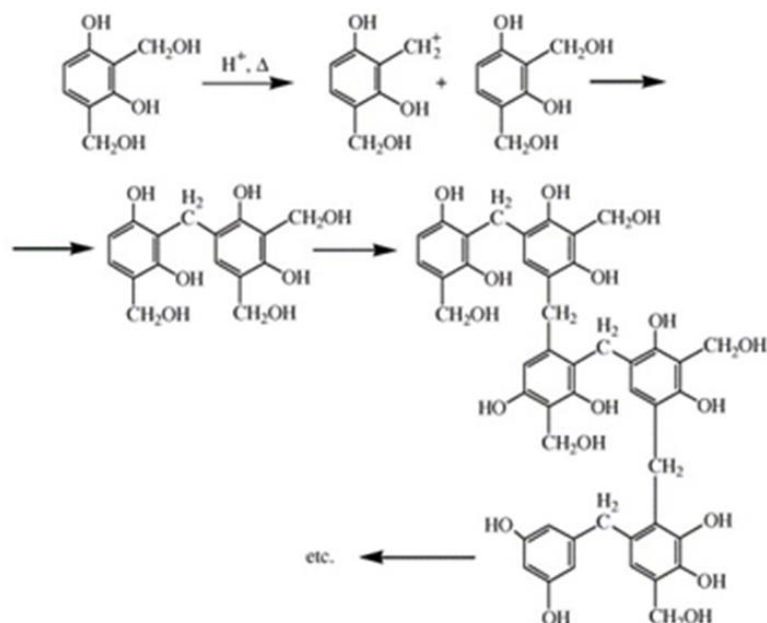
pois promove a formação do íon de resorcinol através da abstração de hidrogênio. Comparados com as moléculas de resorcinol, os ânions de resorcinol são mais reativos para a adição de formaldeído, a qual leva a formação de derivados de hidroximetil (monômeros críticos para polimerização). Após a formação desses derivados, a condensação procede via H^+ , responsável pela catálise desta etapa da reação. Na presença de prótons o hidroximetil derivado de resorcinol perde seu grupo hidroxila formando um cátion de benzil. Em seguida, o cátion sofre uma substituição eletrofílica com o anel benzênico de outra molécula conectando dois anéis benzênicos através de uma ponte de metileno. Essa reação de condensação ocorre sucessivamente até a formação de um polímero reticulado tridimensional (LIN; RITTER, 1997). O cátion também pode reagir com o hidroximetil de outra molécula para formar uma ponte de éter de metileno.

Figura 6 - Esquema da preparação de géis RF realizada sob catálise básica.

Reação de adição



Reação de condensação

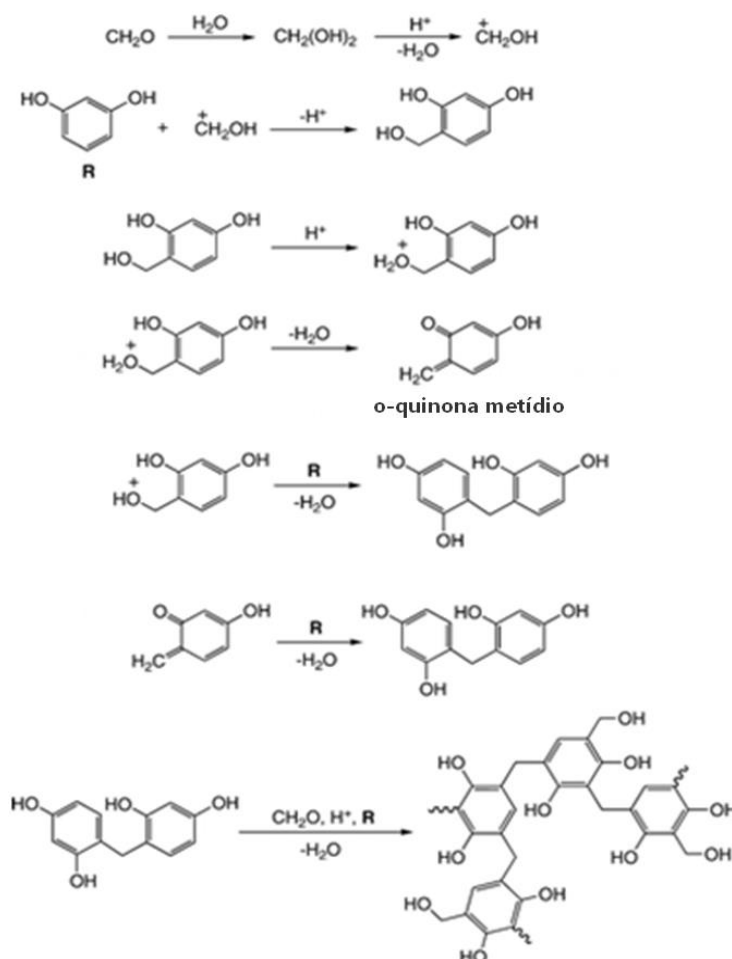


Fonte: Alterado de (MATOS et al., 2006).

É reportado na literatura que géis RF similares àqueles obtidos pelo método convencional (catálise básica) podem ser obtidos através da catálise ácida. Nesta reação, a

protonação do formaldeído é seguida por um ataque nucleofílico de elétrons π do resorcinol levando a hidroximetilação (Figura 7). Posteriormente, a protonação de grupos hidroximetílicos gera OH_2^+ (grupo lábil) que pode causar dissociações unimoleculares ou bimoleculares. No caso de dissociações unimoleculares, há formação de intermediários o-quinona metídios. Dissociações bimoleculares causam o ataque direto ao grupo CH_2OH_2^+ pelos elétrons π de outra molécula de resorcinol. A última etapa resulta diretamente na formação de pontes de CH_2 entre anéis fenólicos nas três posições possíveis (MULIK; SOTIRIOU-LEVENTIS; LEVENTIS, 2007).

Figura 7 - Esquema da preparação de géis R-F realizada sob catálise ácida.



Fonte: Alterado de (MULIK; SOTIRIOU-LEVENTIS; LEVENTIS, 2007)

Assim, a principal diferença entre as reações catalisadas por ácidos ou bases é o mecanismo de reação (Figura 6 e 7). Ao contrário da rota básica, que consiste na ativação do anel aromático do resorcinol através de uma substituição eletrofílica, que aumenta a capacidade de doação de elétrons do substituinte (OH a partir de O^-), a rota ácida é baseada

na aceleração da reação pelo aumento da carga positiva do eletrófilo. Embora a síntese de géis de RF catalisadas por ácidos sejam mais curtas que as similares catalisadas por bases, a área superficial desses géis são menores (MULIK; SOTIRIOU-LEVENTIS; LEVENTIS, 2007).

Os efeitos dos parâmetros do processo, tais como natureza e quantidade de catalisador, concentração de reagentes, e de variáveis como pH e temperatura na porosidade do aerogel são mostrados no Quadro 1.

Quadro 1 - Efeito das variáveis de preparação nas propriedades dos géis resultantes.

Fator	Efeito
Redução das concentrações de reagentes (R/F, R/A ou R/C)	Menor tamanho de poros e de partículas; Maior compactação da estrutura do gel; Aumento da área superficial específica; Aumento da capacitância eletroquímica.
Catalisador ácido	Baixas concentrações de R-F: pequenos, regulares agregados de partículas com ampla distribuição de tamanho de poros; Altas concentrações de R-F: agregados de partículas com estreita distribuição de tamanho de poros.
Catalisador básico	Baixo valor de R/C: géis poliméricos (pequenas partículas poliméricas interconectadas, elevada área superficial e resistência mecânica); Alto valor de R/C: géis coloidais (grandes partículas interconectadas, baixa área superficial, baixa resistência mecânica).
Aumento do pH do gel	Aumento da área superficial e do volume de poros dos aerogéis; Insignificante efeito na área superficial dos xerogéis; Aumento do volume de poros dos xerogéis.

Fonte: (AL-MUHTASEB; RITTER, 2003).

Dentre estes fatores, a razão resorcinol/catalisador (R/C) é o principal fator que afeta as propriedades dos géis RF. A razão R/C afeta o número e o tamanho de clusters de resorcinol-formaldeído. Para baixos valores de R/C (isto é, $R/C < 50$), os clusters são pequenos ($< 5\text{nm}$) e há um elevado grau de ligações cruzadas, resultando em elevadas áreas

superficiais e uma melhor interligação. Esses tipos de aerogéis são descritos como aerogéis poliméricos. Para R/C elevadas (isto é, R/C=200), a estrutura resultante assemelha-se a cadeias de partículas coloidais (grandes aglomerados > 10nm) com menor conectividade (BABÍĆ et al., 2004; PEKALA et al., 1992). As características do aerogel polimérico incluem encolhimento substancial durante a secagem supercrítica, tamanho de partícula pequeno, elevada área superficial e elevado módulo de compressão. Em contrapartida, o aerogel coloidal exibe baixo encolhimento durante a secagem supercrítica, tamanho de partícula relativamente grande, menor área superficial e fracas propriedades mecânicas. Em densidades equivalentes, aerogéis poliméricos são três vezes mais rígidos do que aerogéis coloidais, devido à melhor ligação interparticular do aerogel polimérico (PEKALA et al., 1992; REY-RAAP et al., 2016).

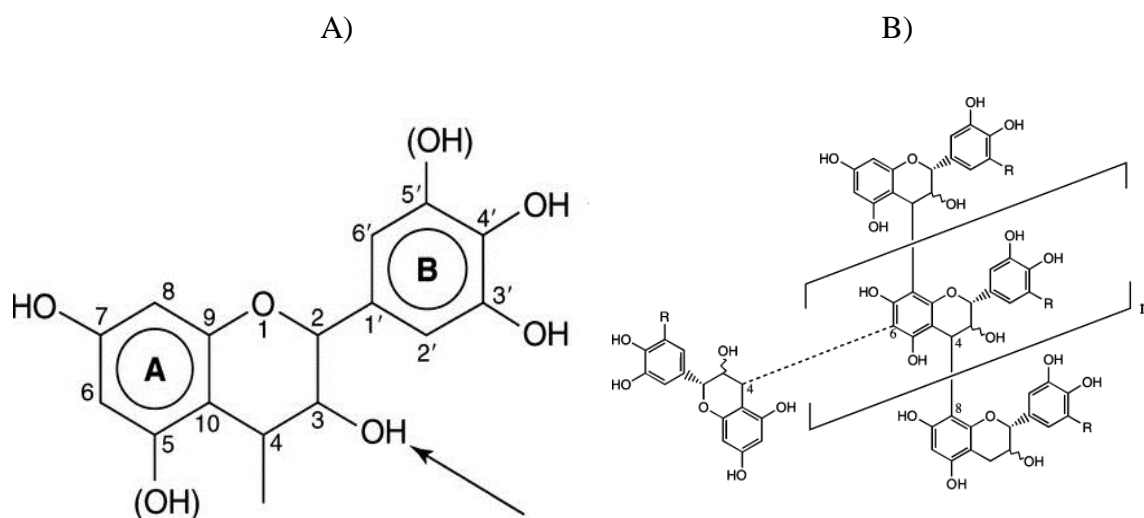
Embora os aerogéis de carbono sejam materiais únicos com elevada área e volume de poros, os custos dos materiais de partida e da secagem supercrítica são extremamente elevados (TAMON et al., 2000). Sendo assim, alternativas têm sido avaliadas com o objetivo de reduzir o custo de produção do gel de carbono.

Uma forma de se reduzir os custos é o uso de métodos de secagem mais econômicos, tais como a secagem evaporativa e a liofilização. Hidrogéis secos por secagem evaporativa são denominados xerogéis, enquanto que aqueles secos por liofilização são denominados criogéis. Dentre estes métodos de secagem, a secagem evaporativa é o método mais simples e economicamente viável (AL-MUHTASEB; RITTER, 2003; REY-RAAP; ARENILLAS; MENÉNDEZ, 2017).

Outra forma de se evitar os elevados custos de produção é o uso de materiais precursores mais baratos do que o resorcinol (molécula sintética com preço elevado). Neste contexto, os taninos condensados naturais podem ser substitutos adequados para tais moléculas.

Os taninos condensados (proantocianidinas) constituem, aproximadamente, metade da matéria seca da casca de muitas árvores, sendo a segunda maior fonte de polifenóis do reino vegetal, perdendo apenas para a lignina (QUEIROZ; MORAIS; NASCIMENTO, 2002). A estrutura de taninos condensados é formada pela ligação de duas ou mais unidades flavan-3-ol, como representado na Figura 8.

Figura 8 - A) Estrutura química de um flavonóide; B) Exemplo de um tanino condensado constituído por três unidades de flavonoide.



Fonte: (SCHOFIELD; MBUGUA; PELL, 2001; SZCZUREK et al., 2011)

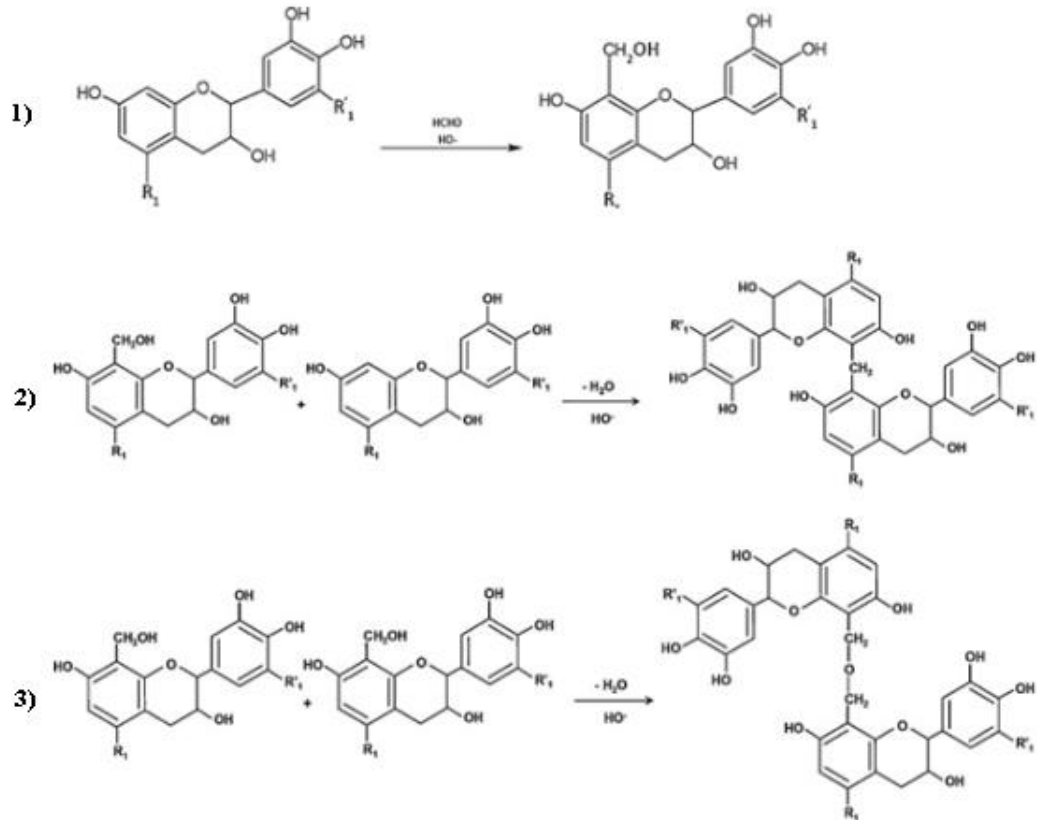
O anel A pode conter um ou dois grupos OH, sendo chamado de anel de resorcinol ou de floroglucinol, respectivamente. O anel B pode ter dois ou três grupos OH, sendo denominado catecol ou de anel de pirogalol, respectivamente. Assim sendo, quatro flavonóides diferentes podem ser obtidos pela combinação dos anéis A e B. Taninos extraídos de acácia negra são constituídos principalmente pela ligação de unidades formadas pela associação de um anel A-resorcinol com um anel B-pirogalol, ou seja, por unidades com cinco grupos OH cada. O tanino de acácia negra é uma macromolécula com estrutura polihidroxifenólica formada pela união de 2 a 10 unidades flavonóides (KRAIWATTANAWONG et al., 2008a; SZCZUREK et al., 2011). Desta maneira, sua reatividade com formaldeído é bastante similar à do resorcinol (AMARAL-LABAT et al., 2012; SZCZUREK et al., 2011), podendo ser usado como substituto na preparação de géis de carbono.

Os géis de tanino podem ser preparados via policondensação aquosa do tanino com formaldeído. O primeiro passo da síntese é a hidroximetilação (substituição eletrofílica aromática), quando o formaldeído reage na posição orto do anel aromático A do flavonóide presente no tanino (Figura 9) (SÁNCHEZ-MARTÍN; BELTRÁN-HEREDIA; CARMONA-MURILLO, 2011).

Na segunda fase os anéis substituídos do tanino condensam uns com os outros para formar “clusters” nanométricos em solução. Eventualmente, os “clusters” reticulam-se

através de grupos superficiais (por exemplo, $-\text{CH}_2\text{OH}$) para formar um gel (PEKALA et al., 1992). Os prováveis mecanismos de reação entre o tanino e o formaldeído são mostrados na Figura 9.

Figura 9 - Mecanismo genérico da reação entre tanino e formaldeído.



Fonte: Alterado de (SÁNCHEZ-MARTÍN; BELTRÁN-HEREDIA; CARMONA-MURILLO, 2011).

Nota: 1) Hidroximetilação;

2) Condensação através de pontes de metileno;

3) Condensação através de pontes de metileno-éter.

O tanino comercial que será utilizado neste trabalho será fornecido pela TANAC S.A e vendido com o nome comercial PHENOTAN AP por menos de R\$ 2/kg. Este material é obtido através do extrato de acácia negra. No entanto, para aumentar sua solubilidade em água, potencializar sua reatividade e desempenho em termos de viscosidade, resistência mecânica e resistência à umidade ele foi submetido a um tratamento químico. É provável que sua reatividade seja aumentada devido à quebra de oligômeros de elevado peso molecular, resultando em dímeros, trímeros e tetrâmeros e, conseqüentemente, aumentando a quantidade de grupos hidroxila disponíveis. Como o

custo do material de partida constitui 80% do custo total de produção do aerogel de resorcinol-formaldeído (KRAIWATTANAWONG et al., 2008b), o uso do PHENOTAN AP como precursor no lugar do resorcinol é uma solução interessante.

Além do preço, outro fator importante para a escolha de xerogéis de carbono como suporte catalítico é a possibilidade de controle estrutural da rede tridimensional formada. As condições de síntese (escolha do catalisador, solvente, concentração do precursor e pH) influenciam a cinética de várias reações envolvidas em um processo sol-gel e, assim, na estrutura porosa do gel resultante (BRINKER; SCHERER, 1990; REY-RAAP; ARENILLAS; MENÉNDEZ, 2017). Com isso, podem-se preparar materiais com tamanho de poros específico que melhore a acessibilidade das moléculas a serem degradadas para a superfície interna de adsorção, aumentando a eficiência da etapa de adsorção.

Quin e Guo (2001) estudaram a preparação de géis de carbono por rota alcoólica. Os autores demonstraram que, em comparação com a rota aquosa, a rota alcoólica leva à formação de partículas com morfologia mais uniforme, porém resulta em taxas de reação mais lentas e num maior encolhimento do material durante a etapa de cura e de carbonização.

Variações nas condições de pirólise causam mudanças significantes nas propriedades do gel de carbono. Nesta etapa, o gel orgânico é convertido em uma estrutura de carbono relativamente pura, visto que, grupos superficiais oxigenados e hidrogênio são removidos a elevadas temperaturas (AL-MUHTASEB; RITTER, 2003a). O aumento do teor de carbono leva ao aumento da condutividade elétrica do gel (benéfico ao processo fotocatalítico), mas a eliminação dos grupos funcionais pode influenciar negativamente a etapa de adsorção e a geração de radicais ativos (afetando negativamente a eficiência do fotocatalisador). Além disso, a temperatura de cristalização do ZnO é influenciada pela presença da matriz carbonosa durante a calcinação (ANSÓN-CASAOS et al., 2015).

Fica evidente a contribuição do uso do xerogel de carbono como suporte no aumento da eficiência do processo fotocatalítico. A seguir são listadas algumas das vantagens do uso deste material como suporte catalítico:

- a) por ser um bom condutor elétrico e por ser capaz de armazenar elétrons, o xerogel pode atuar como um dissipador de elétrons gerados no semicondutor, levando ao aumento do tempo de recombinação;
- b) aumento da adsorção de moléculas, etapa fundamental para a fotodegradação, devido sua elevada área superficial e porosidade;

- c) maior disponibilidade de sítios ativos para a absorção de fótons, resultando na diminuição da banda de energia e aumento da sensibilidade à luz do semicondutor;
- d) melhor dispersão da fase inorgânica na fase orgânica quando o gel híbrido é preparado.

Lin et al. (2007) afirmaram que o aumento do teor de carbono no compósito acarreta um aumento na capacidade de adsorção do material, beneficiando a atividade reacional na superfície do catalisador. Contudo, o aumento deste teor também leva à perturbação da transmissão da luz na superfície do catalisador, reduzindo a atividade do fotocatalisador. Sendo assim, a melhor razão será aquela na qual o efeito sinérgico entre capacidade de adsorção e atividade fotocatalítica for mais pronunciado.

2.5 FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ELEVADA TOXIDADE E BAIXA BIODEGRADABILIDADE

Poluentes orgânicos persistentes, também conhecidos como POPs, são compostos resistentes a processos de degradação naturais, permanecendo no ambiente por longos períodos de tempo. Esses compostos são geralmente halogenados e caracterizados por uma baixa solubilidade em água e alta solubilidade em lipídeos, o que leva à sua bioacumulação em organismos vivos (HAFFNER; SCHECTER, 2014).

Os clorofenóis representam uma classe importante de poluentes orgânicos persistentes (POPs) liberados para o ambiente, principalmente pelas indústrias de plásticos e pesticidas, e são listados pela EPA dos EUA no ato de água potável e pela European Union Decision devido à sua alta toxicidade e baixa biodegradabilidade. Em seres humanos, podem causar efeitos adversos comportamentais, neurológicos, endócrinos, reprodutivos e imunológicos (KURIAN; NAIR, 2015). Entre esses compostos, o 4-clorofenol tornou-se um modelo de poluente eco persistente e um padrão para avaliar o mecanismo e a eficiência do processo de degradação fotocatalítica (ZOUZELKA et al., 2016).

O bisfenol A (BPA), composto químico comumente usado para a produção de policarbonatos e resina epóxi na indústria de plásticos, recentemente tem atraído a atenção da comunidade científica devido à sua ampla liberação em efluentes industriais (DOONG;

LIAO, 2017). O bisfenol A é um disruptor endócrino, ou seja, uma substância exógena que altera a função do sistema endócrino e, conseqüentemente, causa efeitos adversos para a saúde do organismo afetado. Além disso, estes compostos têm suscitado preocupações como possível agente causador do câncer (COJOCARU et al., 2017). Embora não seja tecnicamente um poluente orgânico persistente devido ao seu curto tempo de meia-vida, o BPA é frequentemente agrupado juntamente com outros POPs, dado a sua presença ubíqua no ambiente (HAFFNER; SCHECTER, 2014).

Um processo de tratamento ideal desses efluentes deve, de forma rentável, mineralizar completamente as espécies tóxicas presentes, de modo não sejam gerados quaisquer resíduos perigosos. Dessa forma, a degradação fotocatalítica tem sido considerada como uma das estratégias mais eficazes para a remoção destes compostos de efluentes aquáticos (DOONG; LIAO, 2017).

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO XEROGEL DE CARBONO-ÓXIDO DE ZINCO

Todas sínteses foram realizadas sob agitação constante, em temperatura ambiente (25°C). Primeiramente, 9g de cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e 50 mL de solvente (H_2O ou etanol) foram adicionados em um béquer de polipropileno. Em seguida, foram adicionadas quantidades pré-definidas de tanino (PHENOTAN AP) e formaldeído, sob agitação constante. Após essa etapa, foi preparada uma solução de 50 mL (H_2O ou etanol) contendo 8g de hidróxido de potássio (KOH), que irá agir como agente precipitante para o óxido de zinco e catalisador para a reação de policondensação do tanino. Essa solução foi adicionada a mistura preparada anteriormente, mantida a agitação por mais 15 min. Finalmente, a mistura reacional foi filtrada para separação do precipitado formado durante a síntese. O precipitado foi lavado com água deionizada até pH 5 e seco em estufa a 100°C até atingir peso constante.

A proporção de tanino no material híbrido foi gradualmente aumentada pela adição de maiores quantidades de PHENOTAN AP e formaldeído durante a preparação do compósito. Tais materiais são identificados pela sigla XZn w ou XZn w (EtOH), sendo w a massa de tanino utilizada na preparação do compósito.

A quantidade de precursores utilizadas na preparação de cada material é listada a seguir:

- a) XZn 1.0: preparado pela dissolução de 9g de $ZnCl_2$, 1 g de tanino e 1,2 mL de solução de formaldeído em 50 mL de H_2O . Adição de 50 mL da solução de KOH;
- b) XZn 2.0: preparado pela dissolução de 9g de $ZnCl_2$, 2 g de tanino e 2,4 mL de solução de formaldeído em 50 mL de H_2O . Adição de 50 mL da solução de KOH;
- c) XZn 3.0: preparado pela dissolução de 9g de $ZnCl_2$, 3 g de tanino e 3,6 mL de solução de formaldeído em 50 mL de H_2O . Adição de 50 mL da solução de KOH;
- d) XZn 4.0: preparado pela dissolução de 9g de $ZnCl_2$, 4 g de tanino e 4,8 mL de solução de formaldeído em 50 mL de H_2O . Adição de 50 mL da solução de KOH;

- e) XZn 5.0: preparado pela dissolução de 9g de $ZnCl_2$, 5 g de tanino e 6 mL de solução de formaldeído em 50 mL de H_2O . Adição de 50 mL da solução de KOH.

A preparação do XZn w (EtOH) seguiu a metodologia proposta acima, contudo o solvente utilizado na síntese foi etanol.

Os híbridos xerogel de carbono/ZnO foram preparados pela calcinação do xerogel de tanino-formaldeído/ZnO. Para tanto, o material foi carbonizado em um forno mufla a $300^\circ C$ durante 30min. Os materiais calcinados formados foram identificados pela sigla XZnC w XZnC w (EtOH), onde w representa a quantidade de tanino utilizada na síntese do material híbrido.

Os óxidos de zinco puros foram preparados sem adição de tanino durante o procedimento realizado. Os materiais não calcinados foram identificados como ZnO e ZnO (EtOH), enquanto que os materiais calcinados serão denominados ZnOc e ZnOc (EtOH).

A influência da quantidade de hidróxido de potássio na síntese do material híbrido foi estudada. Para este fim, diferentes quantidades de KOH (4, 8 e 12 g) foram utilizadas na preparação dos materiais, mantida a temperatura de $300^\circ C$ para a calcinação. Os materiais foram preparados pela metodologia proposta anteriormente. Esses materiais foram identificados como XZnC w (y KOH) e XZnC w (y KOH, EtOH), onde w representa a quantidade de tanino e y a quantidade KOH utilizadas na síntese.

O estudo da influência da temperatura de calcinação nas propriedades do material híbrido foi realizado. Utilizaram-se diferentes temperaturas na calcinação dos materiais (250 , 300 , 350 e $400^\circ C$). Os materiais foram preparados pela metodologia proposta anteriormente. Esses materiais foram identificados como XZnC w (T) e XZnC w (T, EtOH), onde w representa a quantidade de tanino utilizada na síntese e T a temperatura utilizada no processo de calcinação.

3.2 CARACTERIZAÇÃO

Os materiais preparados foram caracterizados por espectroscopia por refletância difusa, difratometria de raios X (DRX), espectrometria de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de infravermelho, espectrometria Raman, termogravimetria, calorimetria diferencial e ponto de carga zero (PZC).

3.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A espectroscopia de difração de raios X é um método de identificação das fases cristalinas presentes em um material. Para obtenção dos difratogramas usou-se um difratômetro de raios X da marca PANalytical modelo Empyrean usando radiação $\text{CuK}\alpha$, operando a 40 kV e 30 mA, com passo de $0,026^\circ$ em 2θ e tempo de aquisição de 29,07 s/passos no intervalo de 10 a 70° em 2θ . O alargamento experimental dos picos obtidos foi corrigido utilizando padrão de LaB_6 .

3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROMETRIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

A morfologia da amostra foi observada usando um microscópio eletrônico de varredura equipado com um canhão de emissão de campo (FEG-SEM), modelo TESCAN MIRA 3. A análise da composição elementar de cada amostra foi obtida em um espectrômetro de dispersão de energia Oxford, modelo Swift ED3000 acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

3.2.3 ESPECTROSCOPIA POR REFLETÂNCIA DIFUSA (DR)

Com o objetivo de se obter os valores de bandgap dos materiais preparados, os materiais foram analisados por refletância difusa. Os espectros de refletância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, equipado com uma esfera de integração. O intervalo de aquisição foi de 220 a 800 nm, sendo sulfato de bário utilizado como material de referência.

3.2.4 PONTO DE CARGA ZERO (PZC)

O ponto de carga zero dos materiais foi determinado pelo método descrito por Wang et al. 25 mL de solução de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados em frascos de polietileno. O valor de pH_0 da solução foi ajustado entre 2 e 12 pela adição de soluções de NaOH e HCl $0,1 \text{ N}$. Adicionou-se 0,05 g de amostra em cada frasco. Os frascos foram agitados por

24 h em um banho termostatzado do tipo Dubnoff com agitaçãõ linear. Ao final desse período as amostras foram filtradas e o valor de pH_f de cada filtrado foi medido. O valor do PCZ corresponde à faixa onde o pH da soluçãõ se mantém constante, ou seja, $\text{pH}_f - \text{pH}_0$ é igual a zero.

3.2.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FT-IR)

A estrutura química de cada amostra foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) utilizando um sensor de refletância total atenuada universal (UATR). As análises foram conduzidas em um espectrômetro Perkin Elmer modelo Frontier, com cristal de diamante, torque de 100 N, operando na região de 4000 a 450 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Para cada análise foram realizadas 16 varreduras.

3.2.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A estrutura dos materiais foi estudada utilizando a espectroscopia de espalhamento Raman. As medidas dos espectros Raman foram feitas utilizando um espectrômetro HORIBA LabRAM HR Evolution equipado com um microscópio ótico. O laser utilizado possui $\lambda=532$ nm. O espectro foi obtido no intervalo de 50-2000 cm^{-1} , o tempo de aquisição foi de 30 s, sendo realizadas duas varreduras por amostra.

3.2.7 TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (TG-DSC)

As análises foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer DSC7, com taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, entre 100 e 700 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de ar sintético, de modo a simular o processo de calcinação utilizado.

3.2.8 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE N_2

As isotermas de adsorção de N_2 (77.3K) foram realizadas um equipamento Quantachrome Autosorb-1MP. A equaçãõ de Brunauer, Emmett, e Teller (BET) foi

utilizada para o cálculo da área superficial das amostras. O volume total de poros foi determinado pela quantidade adsorvida no ponto de saturação ($P/P_0=0.99713$).

3.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DO FOTOCATALISADOR NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados em reator encamisado com dimensão de 10 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro interno. O reator foi preenchido com 500 mL de solução de 4-clorofenol ou bisfenol-A com concentração conhecida e quantidade conhecida de fotocatalisador. A temperatura do processo fotocatalítico foi mantida em 25°C através da passagem de água nesta mesma temperatura pela camisa do reator. Uma suspensão uniforme do fotocatalisador na solução foi obtida através de agitação magnética. Alíquotas de 2 mL foram coletadas em intervalos regulares e filtradas em filtros descartáveis de 0,22 μm . A concentração de contaminante no filtrado foi determinada espectrofotometricamente no comprimento de onda de 224 nm (DI et al., 2017; SASAI; WATANABE; YAMADA, 2014).

Inicialmente, testes no escuro foram realizados para determinação do tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção-dessorção fosse atingido. A quantidade de contaminante adsorvida no fotocatalisador foi calculada pela diferença entre a quantidade inicial de contaminante em solução e a quantidade total de contaminante em solução num dado tempo t . O tempo necessário para que equilíbrio fosse atingido foi determinado através da construção de um gráfico tempo de contato *vs* quantidade adsorvida. O equilíbrio é caracterizado pela formação de um platô, pois a partir deste ponto a variação na concentração do contaminante pode ser considerada desprezível. O tempo correspondente ao início do platô é o tempo no qual o equilíbrio é atingido.

Após a determinação do equilíbrio de adsorção-dessorção, as amostras foram expostas à uma fonte de radiação artificial (solar ou visível). A fonte de radiação solar foi uma lâmpada Osram Ultra Vitalux 300w, enquanto que a fonte de radiação visível foi uma lâmpada OSRAM Powerstar 400w, com filtro UV. A reação fotocatalítica foi monitorada durante 300 min, sendo a concentração do contaminante na solução determinada em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 em intervalos determinados conforme descrito anteriormente.

Testes para a determinação do mecanismo fotocatalítico foram realizados. Utilizando a metodologia proposta anteriormente, testes na presença de dimetilsulfóxido (DMSO) foram realizados, a fim de avaliar a influência do radical hidroxila no processo de degradação dos compostos orgânicos.

Para avaliar a estabilidade dos materiais, testes de reciclo foram realizados. Nestes, a mesma amostra de fotocatalisador foi submetida a três ciclos de fotodegradação. Entre cada ciclo o catalisador foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 100°C.

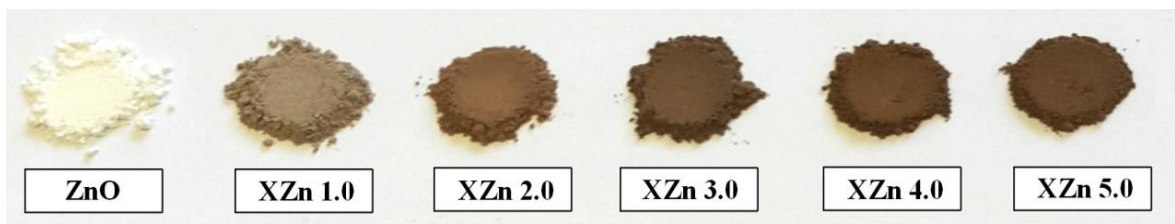
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO

Esta seção irá discutir os resultados obtidos nos testes de difratometria de raios-X (DRX), ponto de carga zero (PZC), espectroscopia no infravermelho (IR), espectroscopia de refletância difusa (DR), espectroscopia Raman, termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e teste de isoterma de adsorção de N_2 .

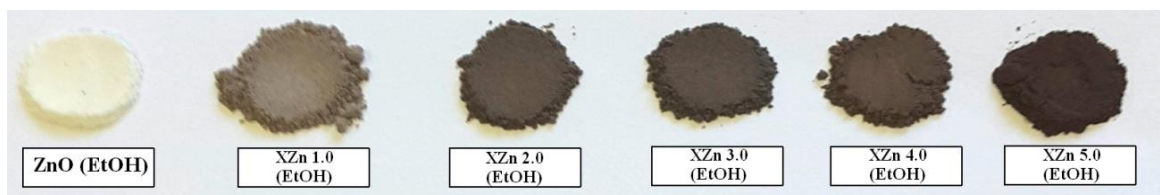
As Figuras 10, 11, 12 e 13 apresentam os materiais desenvolvidos, de acordo com a metodologia proposta.

Figura 10 - Ilustração dos materiais XZn-w e ZnO.



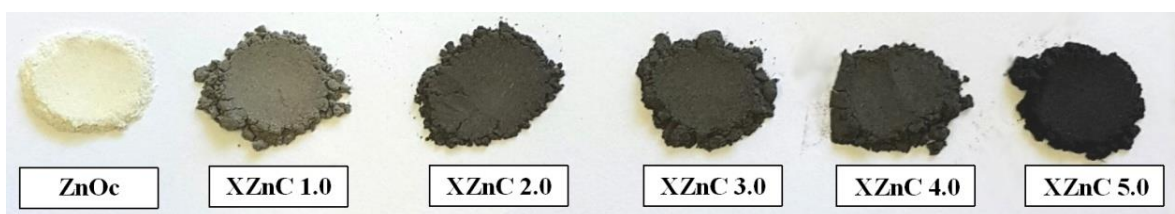
Fonte: Próprio autor

Figura 11 - Ilustração dos materiais XZn-w (EtOH) e ZnO (EtOH).

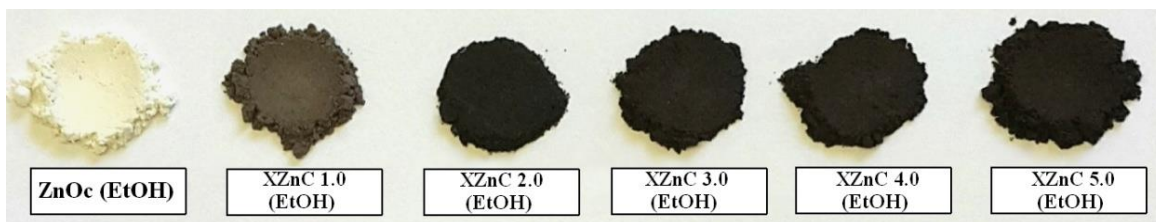


Fonte: Próprio autor

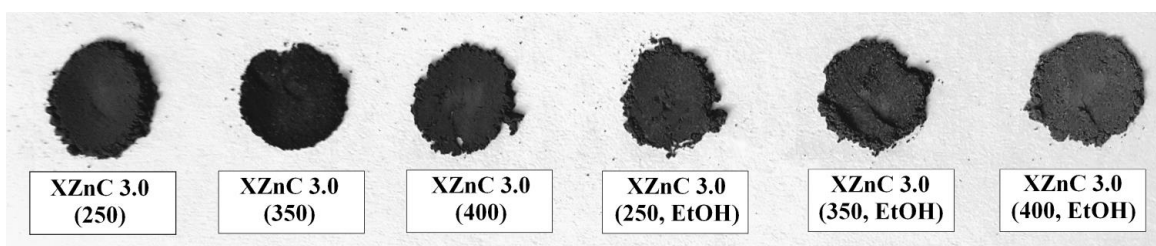
Figura 12 - Ilustração dos materiais XZnC-w e ZnOc.



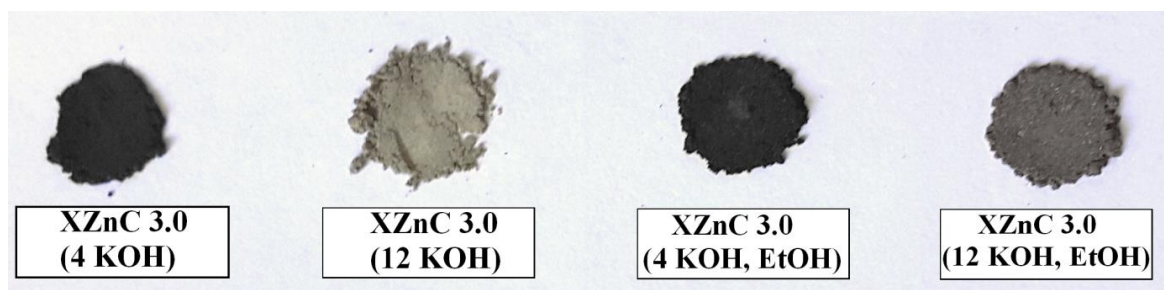
Fonte: Próprio autor

Figura 13 - Ilustração dos materiais XZnC-w (EtOH) e ZnOc (EtOH).

Fonte: Próprio autor

Figura 14 - Ilustração dos materiais XZnC w (T) e XZnC w (T,EtOH).

Fonte: Próprio autor

Figura 15 - Ilustração dos materiais XZnC w (y KOH) e XZnC w (y KOH, EtOH).

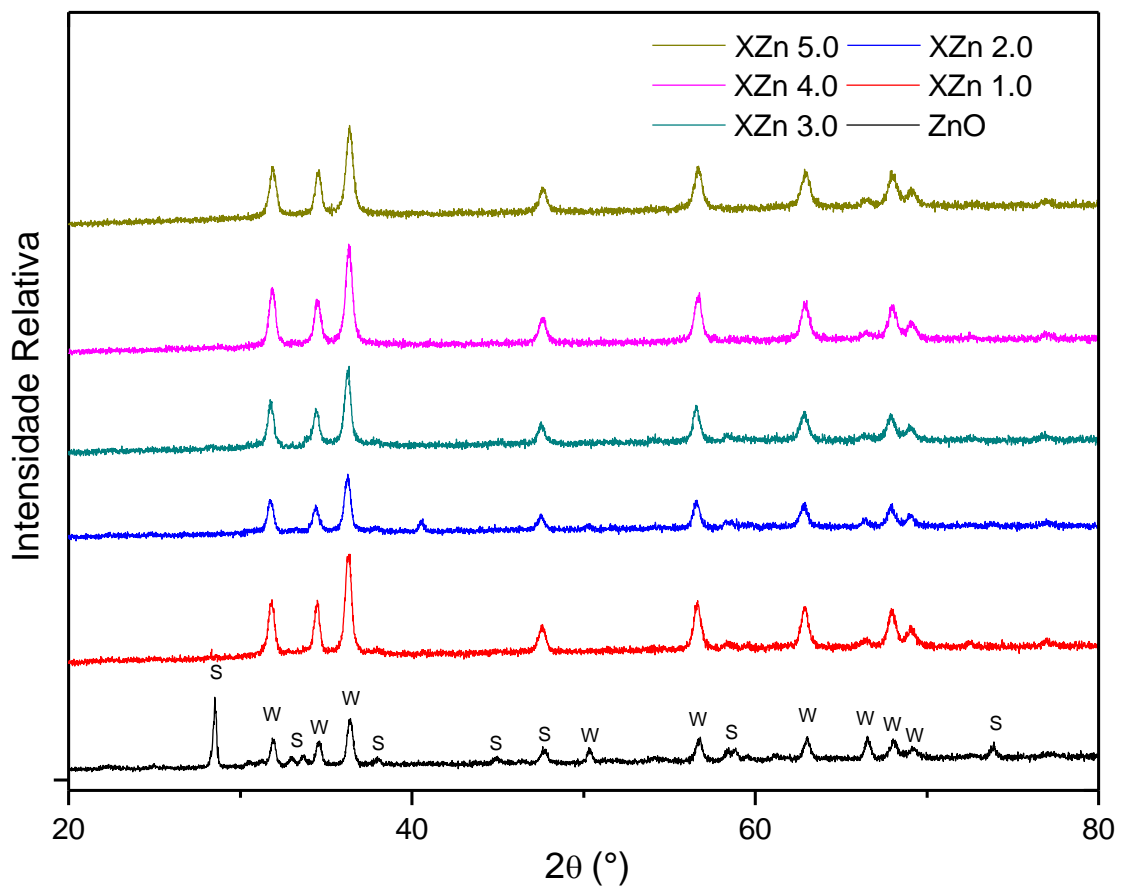
Fonte: Próprio autor

4.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Essa seção irá explorar os resultados obtidos pela técnica de difratometria de raios-X para os materiais sintetizados.

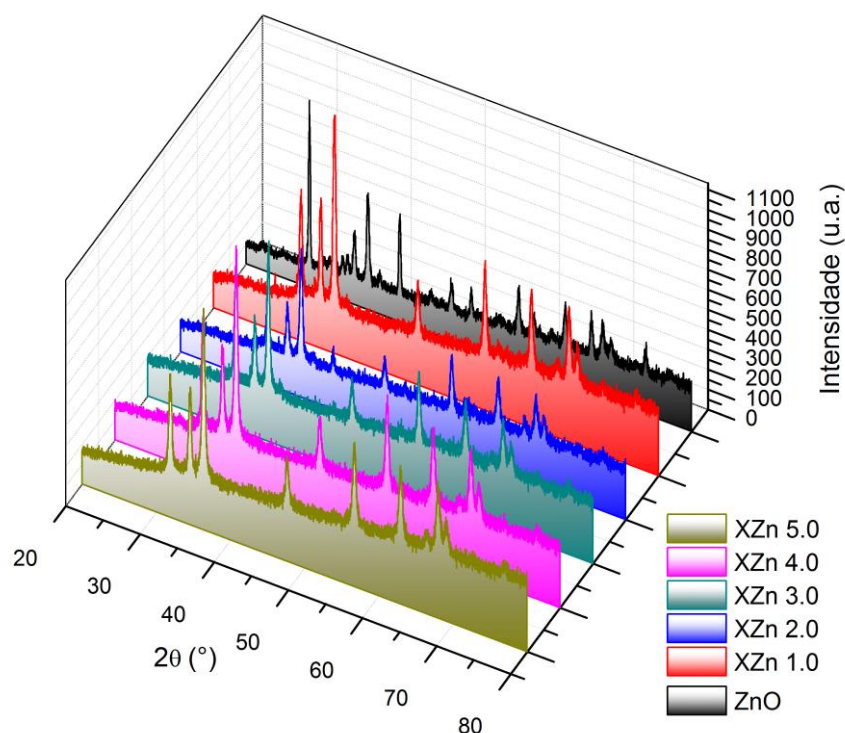
As Figuras 16 e 17 mostram os difratogramas de raios X dos XZn w e do seu respectivo óxido, ZnO.

Figura 16 - Difratogramas das amostras sintetizadas em meio aquoso XZn w e ZnO (Intensidade Relativa vs 2θ).



Fonte: Próprio autor

Figura 17 - Difratogramas das amostras sintetizadas em meio aquoso XZn w e ZnO (Intensidade vs 2θ).



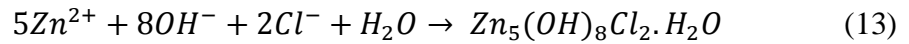
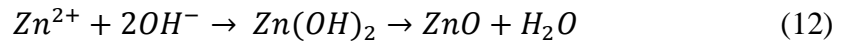
Fonte: Próprio autor

Pode-se ver que, no óxido de zinco preparado, duas fases são identificadas. A fase indexada por W na Figura 16 corresponde à estrutura hexagonal (Wurtzita) do óxido de zinco, enquanto que os picos indexados por S representam a estrutura romboédrica do hidroxiclreto de zinco mono-hidratado (Simonkolleite), de estrutura química $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (MOEZZI; CORTIE; MCDONAGH, 2016).

Os picos coincidentes para a estrutura hexagonal do óxido de zinco se encontram nos ângulos 2θ de: $31,9^\circ$, $34,6^\circ$, $36,4^\circ$, $47,5^\circ$, $56,6^\circ$, 63° , $66,3^\circ$, $68,1^\circ$ e 69° , com os respectivos planos de reflexão: (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) e (2 0 1).

Os picos coincidentes para a estrutura romboédrica do hidroxiclreto de zinco mono-hidratado se encontram nos ângulos 2θ de: $28,1^\circ$, $32,8^\circ$, $33,5^\circ$, $37,8^\circ$, 45° , $47,8^\circ$, $58,1^\circ$, $58,5^\circ$ e 74° , com os respectivos planos de reflexão: (1 1 0), (0 2 1), (2 0 2), (2 0 5), (2 0 8), (1 2 5), (2 2 0), (0 0 15) e (1 3 10).

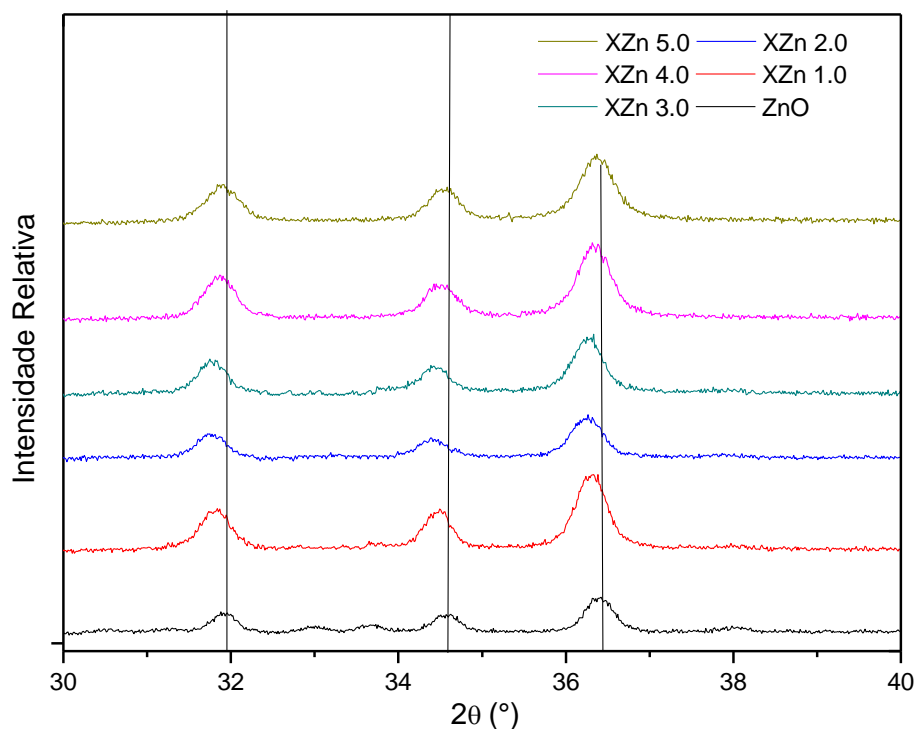
A formação do hidroxiclreto de zinco mono-hidratado acontece devido à alta concentração de íons Cl^- , competitivamente à formação do óxido de zinco, de acordo com as Equações 12 e 13 (LONG et al., 2009):



A presença fase de hidroxiclreto de zinco mono-hidratado apresenta um problema para a aplicação do material em processos fotocatalíticos, já que essa estrutura apresenta propriedades fotocatalíticas levemente inferiores às do óxido de zinco (LI; ZOU; HOU, 2011).

Contudo, pode-se notar que a existência do hidroxiclreto de zinco mono-hidratado é suprimida nos materiais preparados com tanino em sua composição (Figura 16). É reportado na literatura que a cristalização de espécies inorgânicas sobre matrizes poliméricas pode afetar significativamente o processo de cristalização. Os grupos funcionais presentes na superfície da matriz podem gerar centros de nucleação e direcionar a estrutura cristalina para que sua cristalização em ambiente aquoso ocorra de forma controlada (FISCHER et al., 2013). Foi reportado na literatura que matrizes poliméricas contendo grupos funcionais hidroxila em sua cadeia influenciam significativamente o processo de cristalização de óxidos metálicos (ZHANG et al., 2016). Dessa forma, a precipitação do óxido de zinco sobre o xerogel de tanino-formaldeído foi provavelmente direcionada pelos grupos hidroxilas presentes na estrutura da matriz carbonosa. Além disso, a presença de carbono no processo de cristalização pode influenciar as forças de interação elétrica entre os íons presentes, promovendo rearranjos e transformações de fase (GAO et al., 2017).

A Figura 18 apresenta uma ampliação da região entre $30^\circ < 2\theta < 40^\circ$, para estudo do deslocamento de picos nos difratogramas dos materiais preparados.

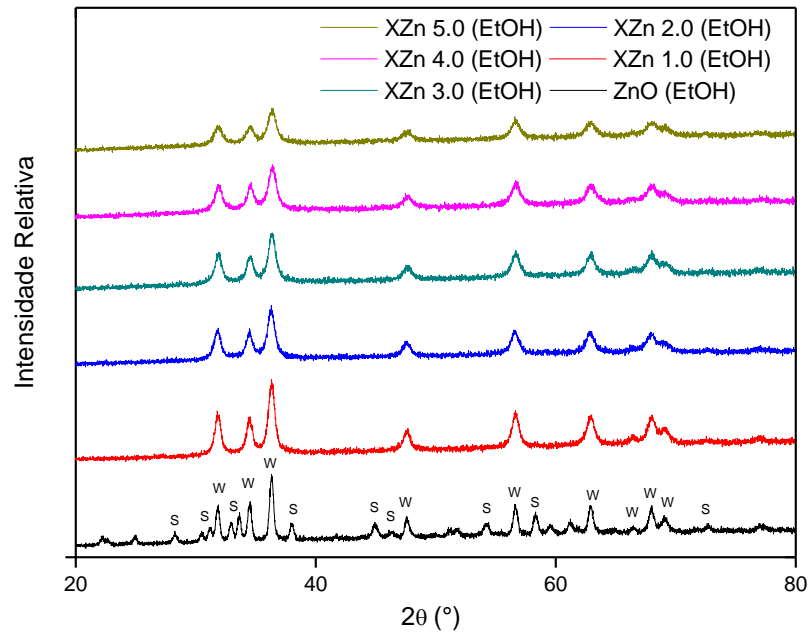
Figura 18 - Ampliação dos difratogramas das amostras XZn w e ZnO ($30^\circ < 2\theta < 40^\circ$).

Fonte: Próprio autor

Pode-se notar um leve deslocamento dos picos centralizados em $31,9^\circ$, $34,6^\circ$ e $36,4^\circ$ nos materiais híbridos, quando comparados ao óxido sem tanino em sua composição. Esse comportamento é indicativo da distorção da cadeia cristalina material pela incorporação de um novo elemento em sua estrutura (TAZIWA et al., 2017). Dessa forma, o perfil obtido para os difratogramas dos materiais XZn w indica que o tanino foi incorporado na estrutura cristalina dos materiais (LAVAND; MALGHE, 2018). Essa incorporação da matriz carbonosa na estrutura do óxido inorgânico pode acarretar em modificações das propriedades eletrônicas do compósito, como a redução de sua energia de gap.

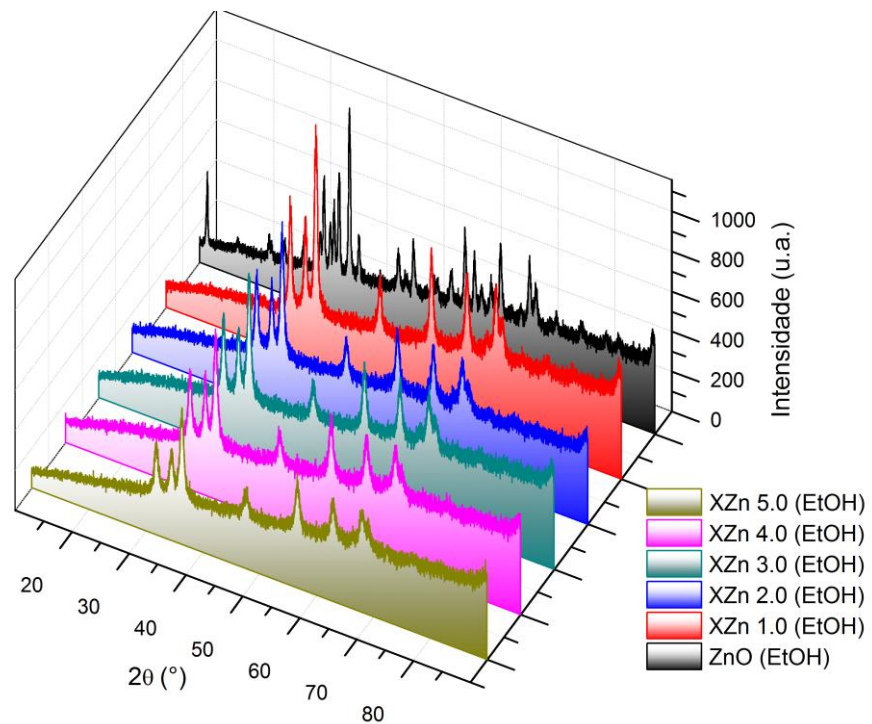
As Figuras 19 e 20 mostram os difratogramas de raios X do XZn w (EtOH) e do seu respectivo óxido ZnO (EtOH).

Figura 19 - Difratomogramas das amostras sintetizadas em meio alcoólico XZn w (EtOH) e ZnO (EtOH) (Intensidade Relativa vs 2θ).



Fonte: Próprio autor

Figura 20 - Difratomogramas das amostras sintetizadas em meio alcoólico XZn w (EtOH) e ZnO (EtOH) (Intensidade vs 2θ).



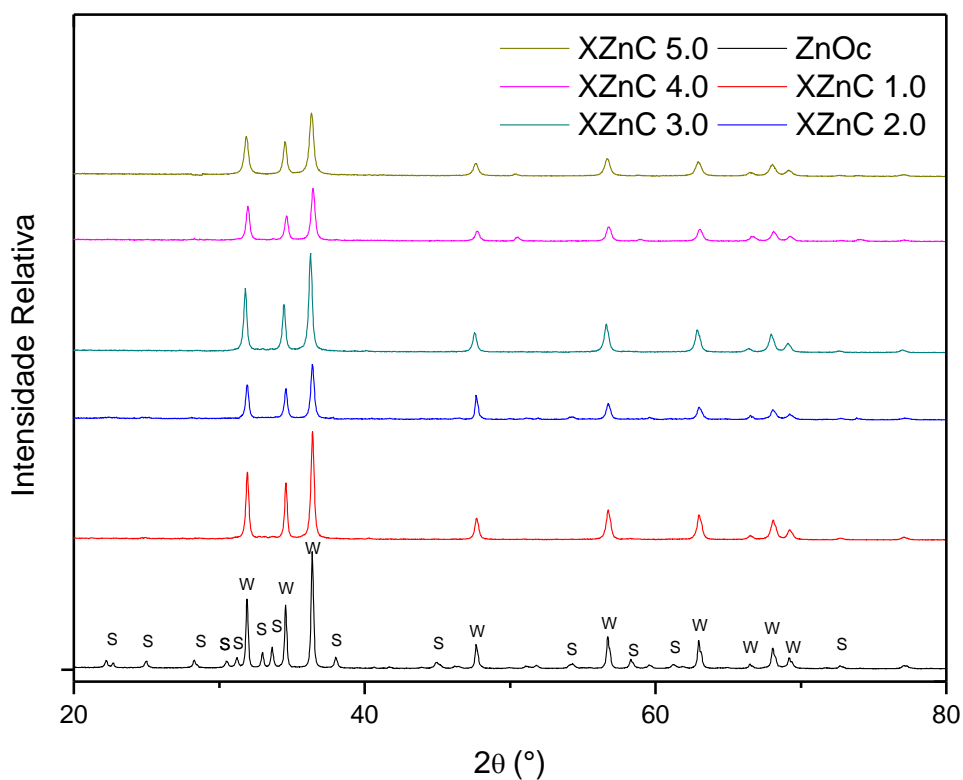
Fonte: Próprio autor

Nota-se novamente a existência do hidroxiclreto de zinco mono-hidratado na estrutura do material sem tanino em sua composição. Contudo, seguindo o comportamento dos materiais sintetizados em solução aquosa, a presença de tanino na solução precursora inibiu a formação da fase de $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, devido a sua provável influencia no processo de cristalização.

Ao contrário do XZn w, os XZn w (EtOH) não apresentaram deslocamento nos picos centrados em 31,9, 34,6 e 36,4°, indicando que nesta rota de síntese o tanino não foi incorporado a estrutura cristalina dos materiais durante o processo de precipitação do compósito.

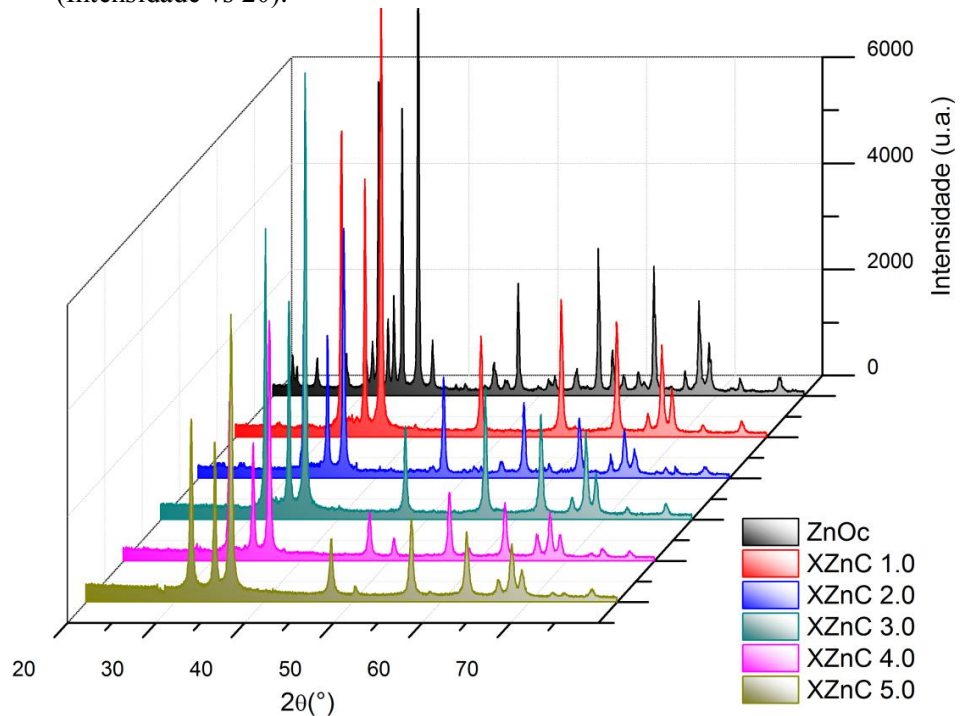
As Figuras 21 e 22 mostram os difratogramas de raios X do XZnC w e do seu respectivo óxido, ZnOc.

Figura 21 - Difratogramas das amostras sintetizadas em meio aquoso XZnC w e ZnOc (Intensidade Relativa vs 2θ).



Fonte: Próprio autor

Figura 22 - Difratomogramas das amostras sintetizadas em meio aquoso XZnC w e ZnOc (Intensidade vs 2θ).



Fonte: Próprio autor

Os resultados para os XZnC w apresentam os mesmos resultados obtidos para o XZn w, no que se referem as fases presentes nos materiais. Nota-se, primeiramente, que os picos obtidos para os materiais calcinados são muito mais bem definidos e intensos do que os encontrados para os materiais sem tratamento térmico. A maior intensidade desses picos está relacionada à maior cristalinidade e tamanho de cristalitos dos materiais produzidos (THEIVASANTHI; ALAGAR, 2013).

Fica evidente que o tratamento térmico não foi suficiente para ocasionar a transição de fase do hidroxiclreto de zinco mono-hidratado para óxido de zinco no ZnOc, de modo que essa transição ocorre somente a temperaturas maiores que 400°C (MOEZZI; CORTIE; MCDONAGH, 2016).

É reportado na literatura que tamanho do cristalito de um material cristalino tem influência significativa em suas propriedades fotocatalíticas, de modo que um menor tamanho de cristalito tende a melhorar a eficiência fotocatalítica de um semiconductor (PARDESHI; PATIL, 2009; STRAUSS et al., 2014).

Dessa forma, o tamanho de cristalito dos materiais produzidos foi calculado utilizando a relação de Scherrer, exibida como Equação 14 (BECHAMBI; SAYADI; NAJJAR, 2015).

$$L_c = 0,9\lambda/\beta_c \cos(\theta) \quad (14)$$

Sendo: L_c o tamanho aparente do cristalito, λ o comprimento de onda da radiação do cobre, θ o ângulo de difração em radianos e β_c a largura a meia altura do pico (100).

A Tabela 1 mostra os valores de tamanho aparente de cristalito para os XZnC-w.

Tabela 1 - Tamanho aparente dos cristalitos para materiais sintetizados em meio aquoso XZnC-w.

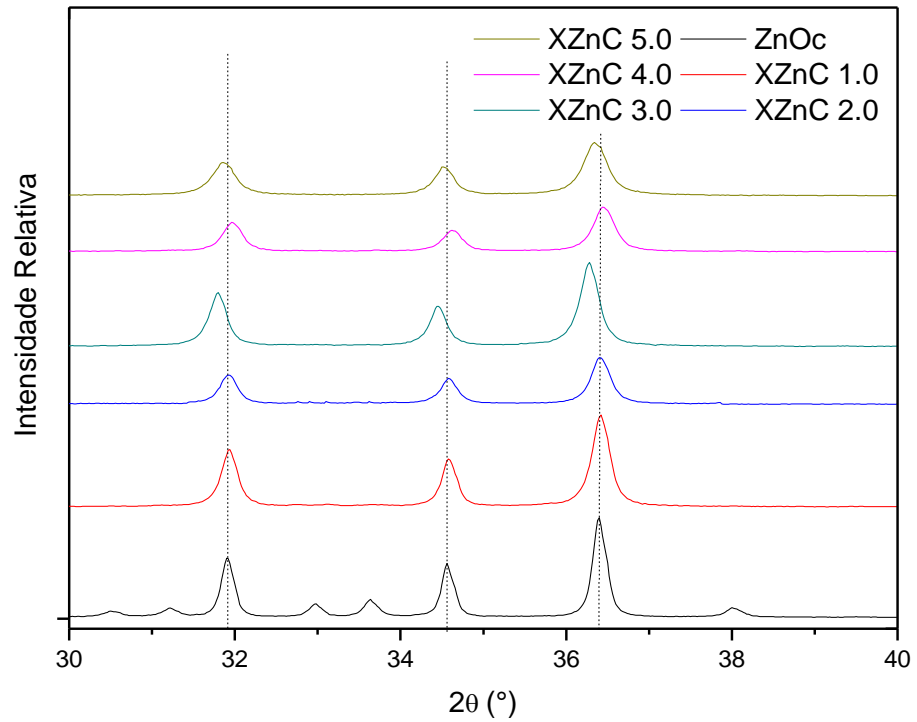
Material	β_c (rad)	L_c (nm)
XZnC 1.0	0,20	8,25
XZnC 2.0	0,21	7,85
XZnC 3.0	0,22	7,50
XZnC 4.0	0,25	6,60
XZnC 5.0	0,29	5,69

Fonte: Próprio autor

Pode-se notar uma clara tendência na redução do tamanho aparente do cristalino obtido quando uma maior massa de tanino é utilizada na síntese. Isso se dá ao fato de o tanino presente no sistema funcionar como agente nucleador para as partículas de óxido de zinco. Dessa forma, uma maior quantidade de sítios nucleados gerará um material com menor tamanho de cristalitos (GAO et al., 2017). Contudo, uma maior quantidade de carbono na estrutura dos compósitos pode acarretar em uma diminuição da eficiência fotocatalítica dos compósitos, devido à baixa quantidade de semicondutor presente (MORAES et al., 2018). Dessa forma, a composição ótima do compósito deverá relacionar tamanhos de cristalitos reduzidos e quantidade suficiente de semicondutor para promover o processo fotocatalítico.

A Figura 23 apresenta uma ampliação da região entre $30^\circ < 2\theta < 40^\circ$ dos XZnC-w, para estudo do deslocamento de picos nos difratogramas dos materiais preparados.

Figura 23 - Ampliação dos difratogramas das amostras XZnC-w e ZnOc ($30^\circ < 2\theta < 40^\circ$).

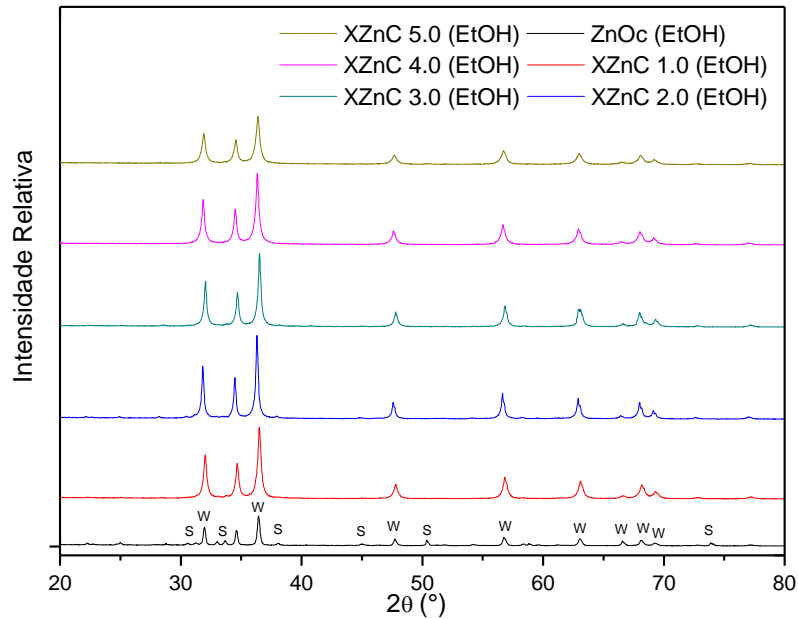


Fonte: Próprio autor

Nota-se que o material XZnC 3.0 apresenta o maior deslocamento dos picos entre os XZnC-w, indicando que a incorporação do carbono na estrutura cristalina desse material ocorreu de maneira mais significativa (TAZIWA et al., 2017).

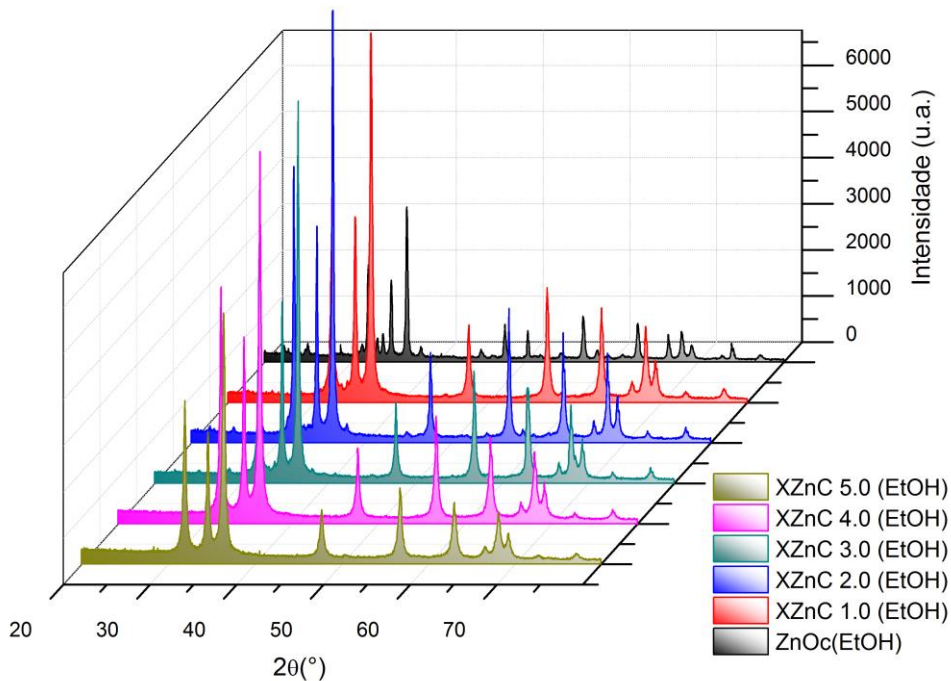
As Figuras 24 e 25 mostram os difratogramas de raios X do XZnC w (EtOH) e do seu respectivo óxido ZnOc (EtOH).

Figura 24 - Difratogramas das amostras sintetizadas em meio alcoólico XZnC w (EtOH) e ZnOc (EtOH) (Intensidade Relativa vs 2θ).



Fonte: Próprio autor

Figura 25 - Difratogramas das amostras sintetizadas em meio alcoólico XZnC w (EtOH) e ZnOc (EtOH) (Intensidade Relativa vs 2θ).



Fonte: Próprio autor

Novamente, pode-se ver picos mais bem definidos e intensos que os encontrados nos materiais sem tratamento térmico, além da presença das fases wurtzita e hidroxicloreto de zinco mono-hidratado na composição do ZnOc (EtOH).

A Tabela 2 mostra os valores de tamanho aparente de cristalito encontrados para os materiais sintetizados em meio alcoólico, XZnC w (EtOH).

Tabela 2 - Tamanho aparente dos cristalitos para os materiais XZnC w (EtOH).

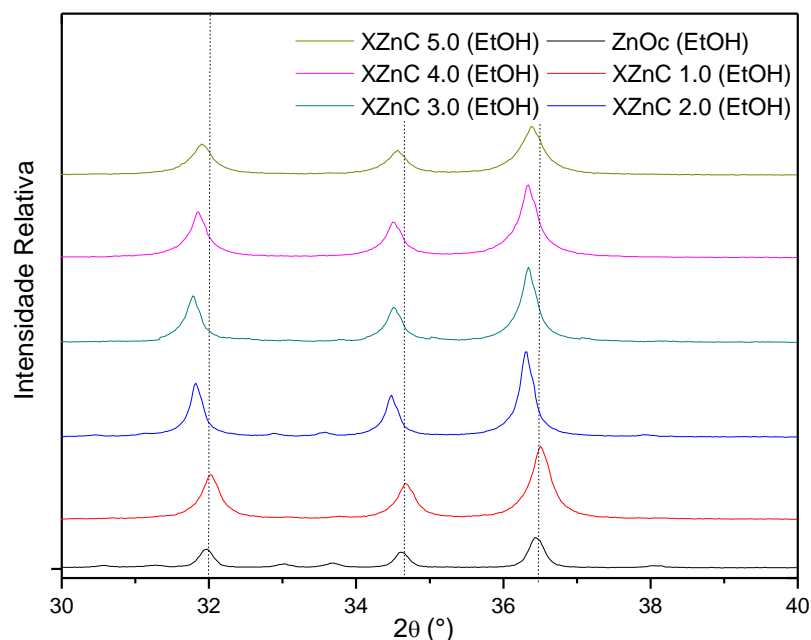
Material	β_c (rad)	L_c (nm)
XZnC 1.0 (EtOH)	0,27	6,11
XZnC 2.0 (EtOH)	0,28	5,89
XZnC 3.0 (EtOH)	0,31	5,32
XZnC 4.0 (EtOH)	0,32	5,15
XZnC 5.0 (EtOH)	0,33	5,00

Fonte: Próprio autor

Os materiais preparados pela rota alcoólica apresentam menor tamanho aparente de cristalito quando comparados aos materiais preparados pela rota aquosa. Essa propriedade dos XZnC w (EtOH) pode levá-los a apresentar atividade fotocatalítica superior à sua contraparte XZnC w.

A Figura 26 apresenta uma ampliação da região entre $30^\circ < 2\theta < 40^\circ$ dos XZnC-w (EtOH), para estudo do deslocamento de picos nos difratogramas dos materiais preparados.

Figura 26 - Ampliação dos difratogramas das amostras XZnC w (EtOH) e ZnOc (EtOH) ($30^\circ < 2\theta < 40^\circ$).



Fonte: Próprio autor

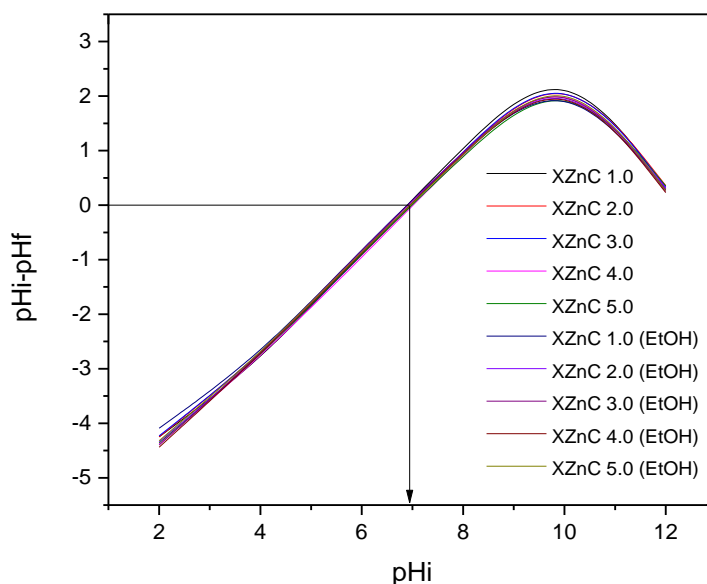
O deslocamento dos picos relativos às posições analisadas indica que o processo de calcinação dos XZnC-w (EtOH) provocou a incorporação do carbono proveniente das moléculas de tanino na rede cristalina dos materiais. Esse resultado pode ser explicado pela difusão de átomos de carbono para dentro da estrutura da wurtzita devido à alta temperatura de tratamento térmico (WANG et al., 2007).

4.1.2 PONTO DE CARGA ZERO (PZC)

O ponto de carga zero indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Quando o pH da solução é menor do que o pH_{PZC} do material sólido a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH_{PZC} do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente. Este parâmetro tem grande importância, pois permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar a suscetibilidade de uma espécie ao processo de adsorção (RODRIGUES et al., 2010).

A Figura 27 mostra os resultados obtidos para cada amostra.

Figura 27 - Resultados do experimento para determinação do ponto de carga zero.



Fonte: Próprio autor

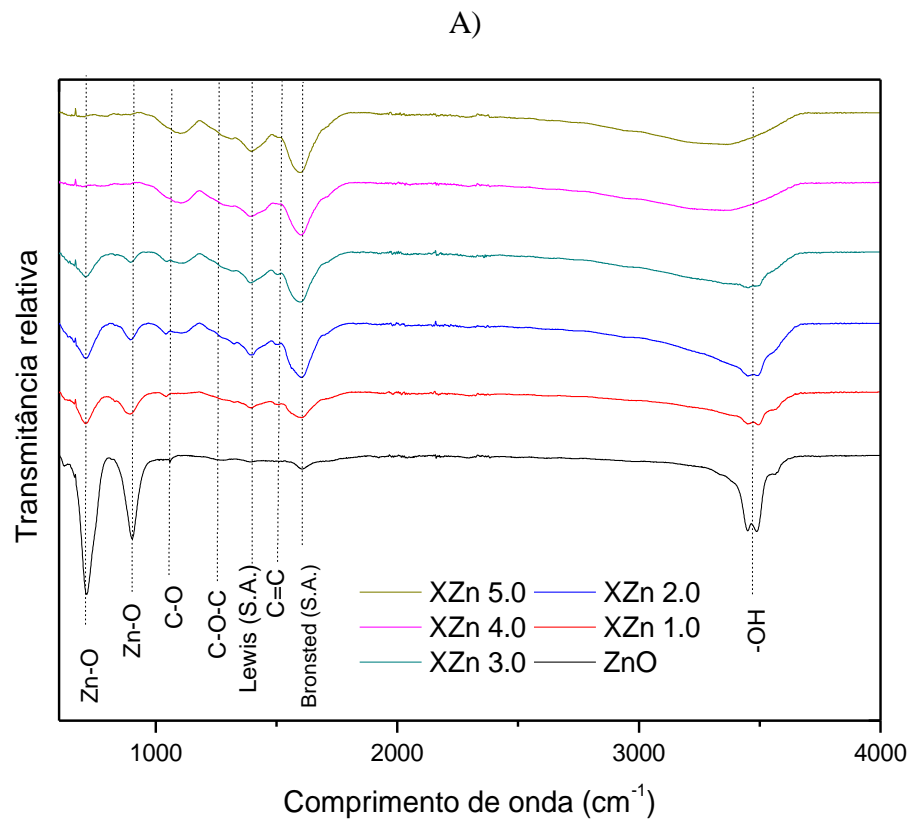
De acordo com os resultados, todos os materiais preparados apresentam comportamento similar, com ponto de carga zero em torno de $pH=7$, sendo assim materiais

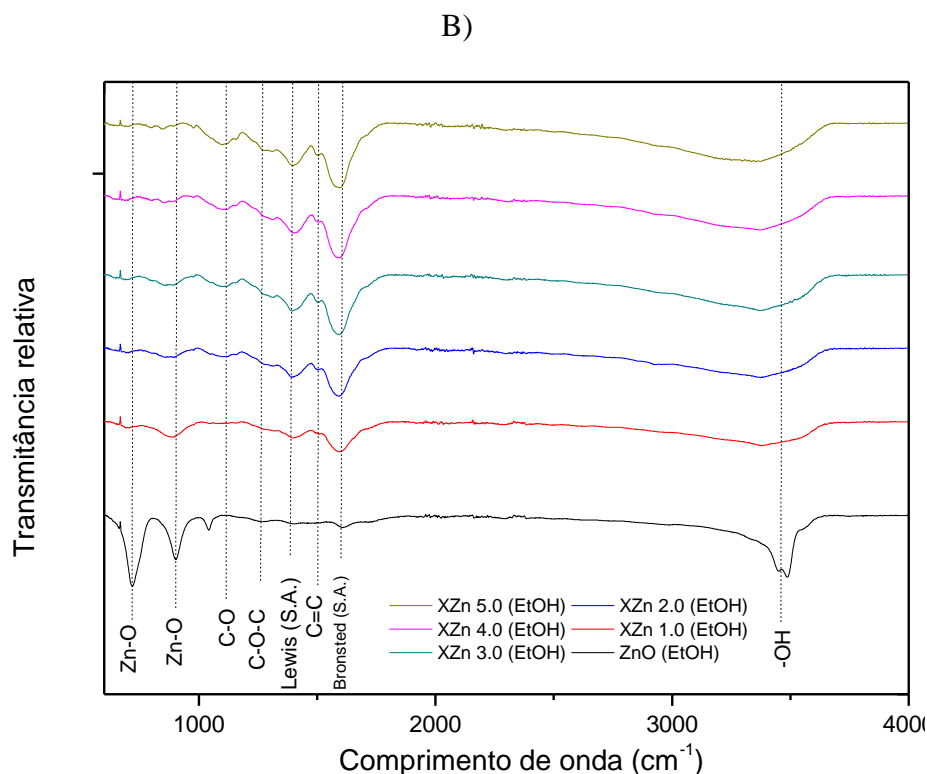
de caráter neutro. Desse modo, para os testes fotocatalíticos realizados ($\text{pH}=5,5$), a superfície dos catalisadores estará positivamente carregada ($\text{pH}<\text{pH}_{\text{pzc}}$).

4.1.3 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho do XZn w, XZn w (EtOH), ZnO e ZnO (EtOH) são apresentados na Figura 28.

Figura 28 - A) Espectros de IR dos materiais sintetizados em meio aquoso XZn w e ZnO; B) Espectros de IR dos materiais sintetizados em meio alcoólico XZn w (EtOH) e ZnO (EtOH).





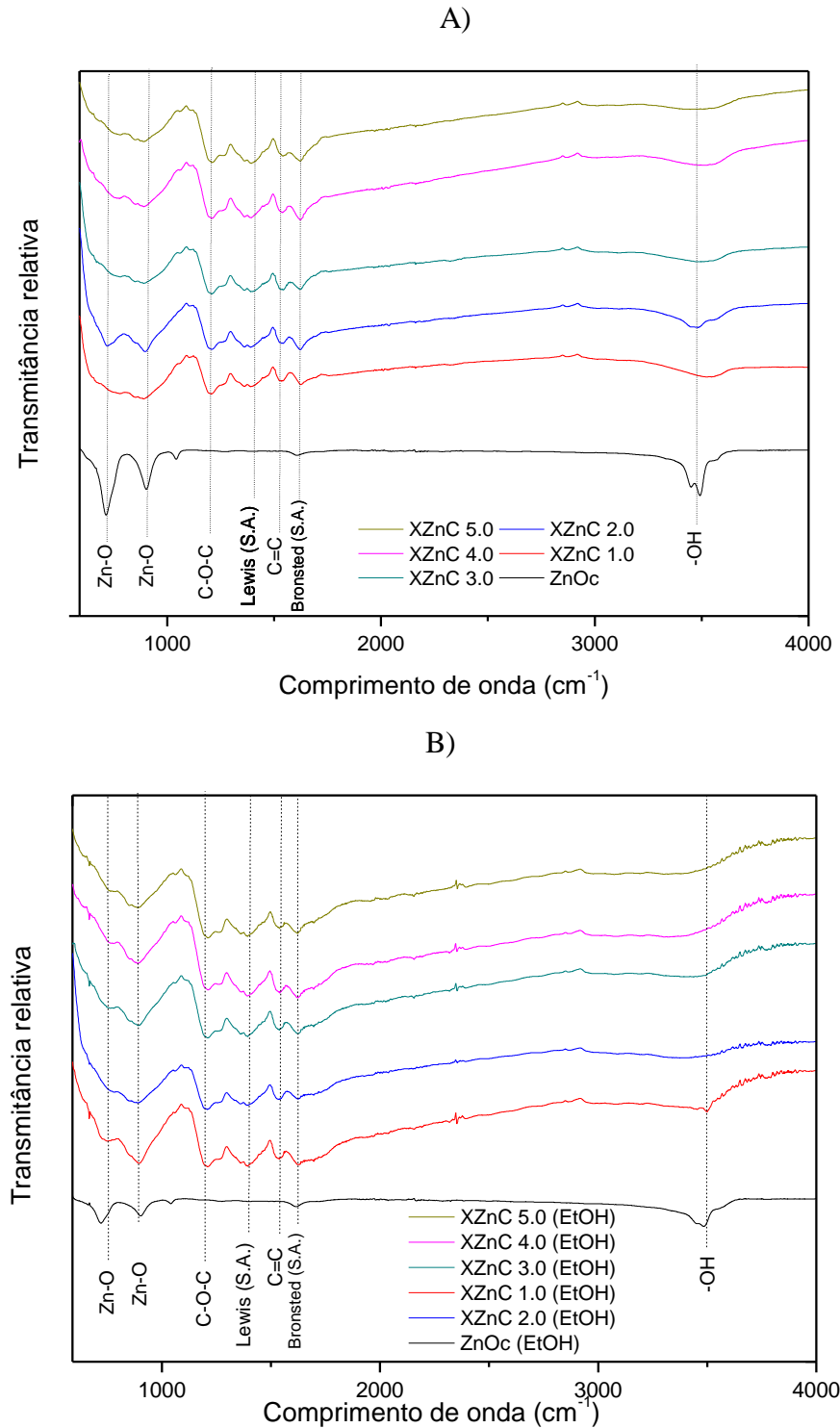
Fonte: Próprio autor

Nos XZn w e XZn w (EtOH), a banda entre 3000 e 3500 cm^{-1} está relacionada ao hidrogênio fortemente ligado ao grupo $-\text{OH}$, característico de pontes de hidrogênio existentes em carboxilas, grupos fenólicos e água adsorvida. As bandas em 1500 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) e 1100 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$) estão relacionadas à presença de anéis benzênicos tri-substituídos. A banda em 1200 cm^{-1} está relacionada à existência de ligações $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, encontradas nas ligações metil-éter do xerogel (JAMIL et al., 2017; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014).

Pode-se ver que as bandas relacionadas ao benzeno tri-substituído e a ligação $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ aumentam com uma maior porcentagem de tanino, indicando, condizentemente, o aumento da quantidade de xerogel na matriz do material. As bandas em 904 e 722 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações da ligação $\text{Zn}-\text{O}$ (QIN et al., 2014). As bandas em 1440 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} estão relacionadas aos sítios ácidos de Lewis e Bronsted na superfície do material, respectivamente (WANG et al., 2013).

Os espectros de absorção na região do infravermelho do XZnC w, XZnC w (EtOH), ZnOc e ZnOc (EtOH) são apresentados na Figura 29.

Figura 29 - A) Espectros de IR dos materiais sintetizados em meio aquoso XZnC-w e ZnOc; B) Espectros de IR dos materiais sintetizados em meio alcoólico XZnC-w (EtOH) e ZnOc (EtOH).



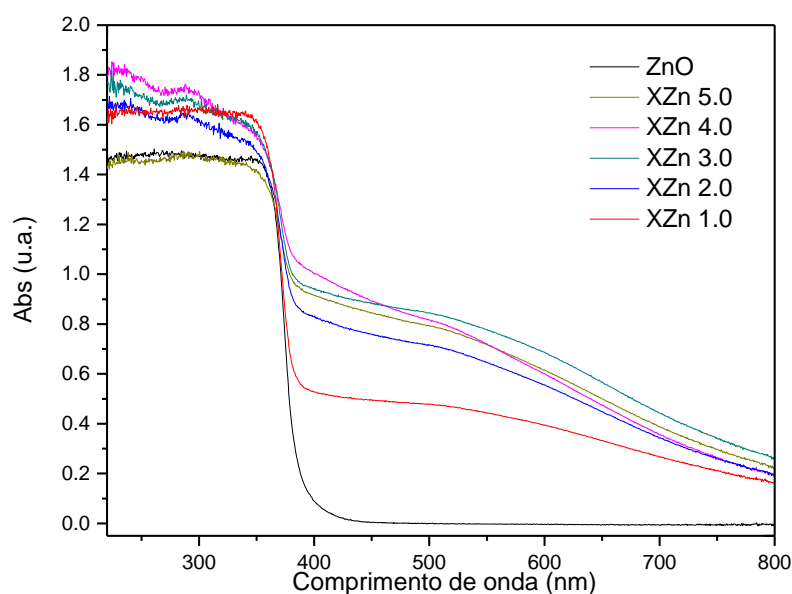
Fonte: Próprio autor

O espectro de IR do dos XZnC w e XZnC w (EtOH) mostra que a banda em 1650 cm^{-1} diminui com o tratamento térmico a 300°C , indicando a eliminação de alguns grupos oxigenados da superfície do material. Para todos os materiais existe uma redução significativa na banda entre 3500 e 3000 cm^{-1} , devido à eliminação de água adsorvida no material. Como nos materiais hidratados, a banda em 1200 cm^{-1} está relacionada à existência de ligações C-O-C, encontradas nas ligações metil-éter do tanino, enquanto que a banda em 1500 cm^{-1} é relativa à presença de anéis benzênicos tri-substituídos. As bandas em 1440 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} estão relacionadas aos sítios ácidos de Lewis e Bronsted na superfície do material, respectivamente (WANG et al., 2013). A quantidade de água adsorvida nos materiais pode ter uma influência significativa na formação do radical hidroxila, que é fundamental para o mecanismo indireto de fotodegradação (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). Dessa forma, a perda completa de água adsorvida na superfície do material pode ter um impacto negativo nas propriedades fotocatalíticas do material.

4.1.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA

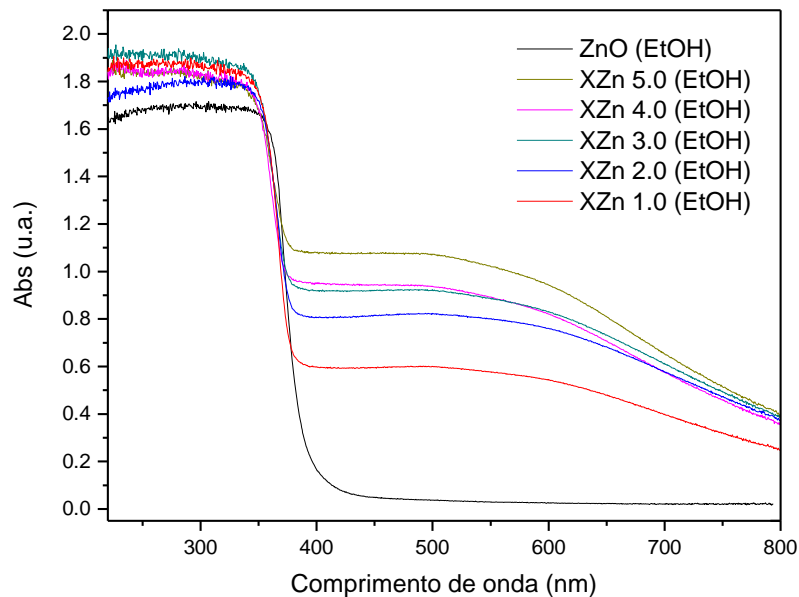
As Figuras 30 e 31 apresentam os espectros de absorção obtidos por refletância difusa para os materiais XZn w, XZn w (EtOH), ZnO e ZnO (EtOH).

Figura 30 - Espectros de absorção para os materiais sintetizados em meio aquoso XZn w e ZnO.



Fonte: Próprio autor

Figura 31 - Espectros de absorção para os materiais sintetizados em meio alcoólico XZn w (EtOH) e ZnO (EtOH).

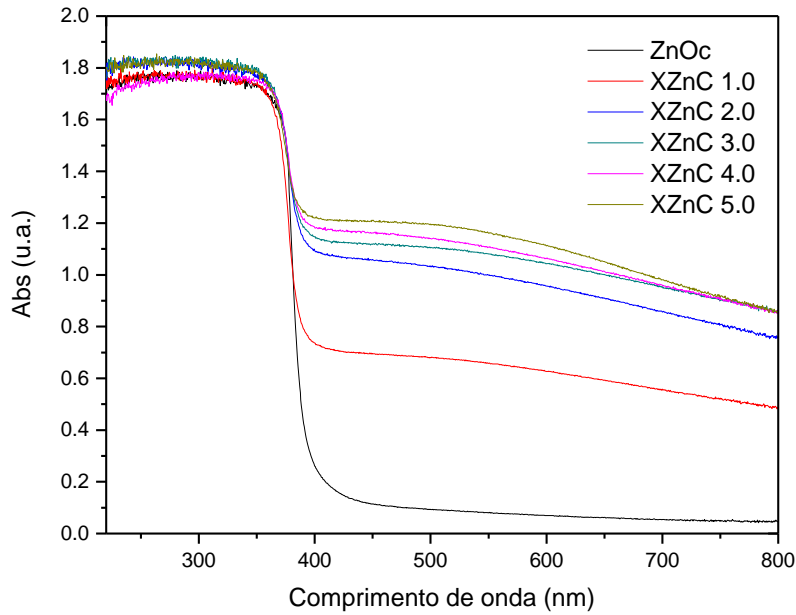


Fonte: Próprio autor

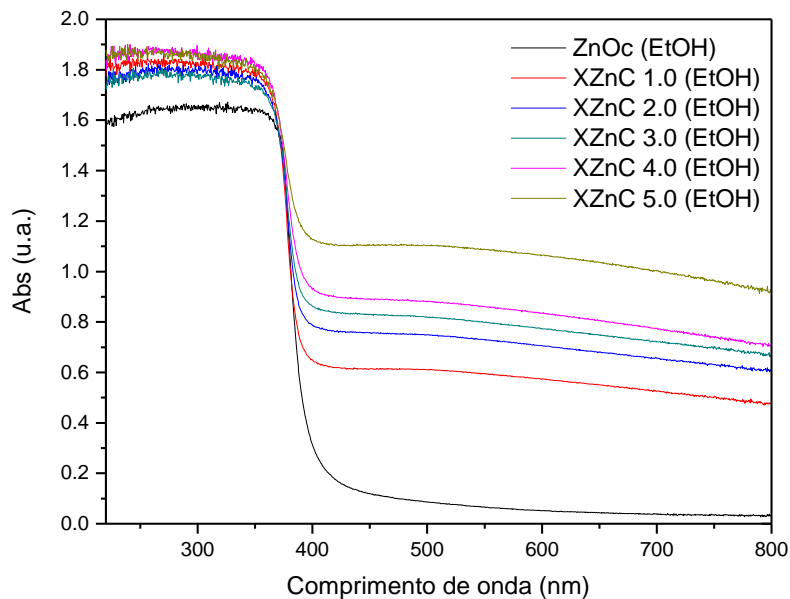
Os materiais híbridos absorvem radiação em uma faixa consideravelmente mais ampla que os óxidos inorgânicos, no caso, para toda a faixa de comprimentos de onda utilizada.

Nota-se que a absorção de radiação na região visível aumenta com o aumento da quantidade de carbono na matriz, indicando que o xerogel de carbono é responsável pela extensão da capacidade de absorção de radiação dos compósitos. Este comportamento evidencia o efeito sinérgico do xerogel e do óxido de zinco nas propriedades ópticas dos materiais desenvolvidos. Dessa forma, os materiais híbridos provavelmente irão possuir maior atividade fotocatalítica que os óxidos inorgânicos quando irradiados com luz solar, uma vez que sua capacidade de absorção de radiação menos energética foi aumentada pela incorporação da matriz carbonosa.

As Figuras 32 e 33 apresentam os espectros de absorção obtidos por refletância difusa para os materiais XZnC w, XZnC w (EtOH), ZnOc e ZnOc (EtOH).

Figura 32 - Espectros de absorção para os materiais sintetizados em meio aquoso XZnC w e ZnOc.

Fonte: Próprio autor

Figura 33 - Espectros de absorção para os materiais sintetizados em meio alcoólico XZnC w (EtOH), ZnOc (EtOH).

Fonte: Próprio autor

A absorção de radiação na região visível de todos os XZnC w e XZnC w (EtOH) é superior à de seus precursores não calcinados. Isso se deve à maior condutividade dos materiais calcinados, sugerindo que o carbono promove uma melhora na transferência de cargas entre as heterojunções das fases de óxido de zinco e xerogel de carbono, promovendo a transferência de cargas superficiais entre as fases do material, quando

submetido à fotoexcitação (MA et al., 2015; SAMPAIO et al., 2018). Assim como ocorreu para os XZn w e XZn w (EtOH), a absorção na região do visível aumenta com o aumento da quantidade de carbono nos materiais calcinados.

A energia de gap de cada material foi determinada através do espectro de absorção dos materiais a relação de Tauc (Equação 15) (MACEDO; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2015).

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{gap})^m \quad (15)$$

Sendo: o coeficiente de absorção, a energia dos fótons e m um número que define o tipo de transição, sendo $m = 1/2$ para transição direta e $m = 2$ para transição indireta.

Ghobadi descreveu um método direto para determinação da banda proibida de um material usando a relação de Tauc (Equação 16) (GHOBADI, 2013; MACEDO; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2015).

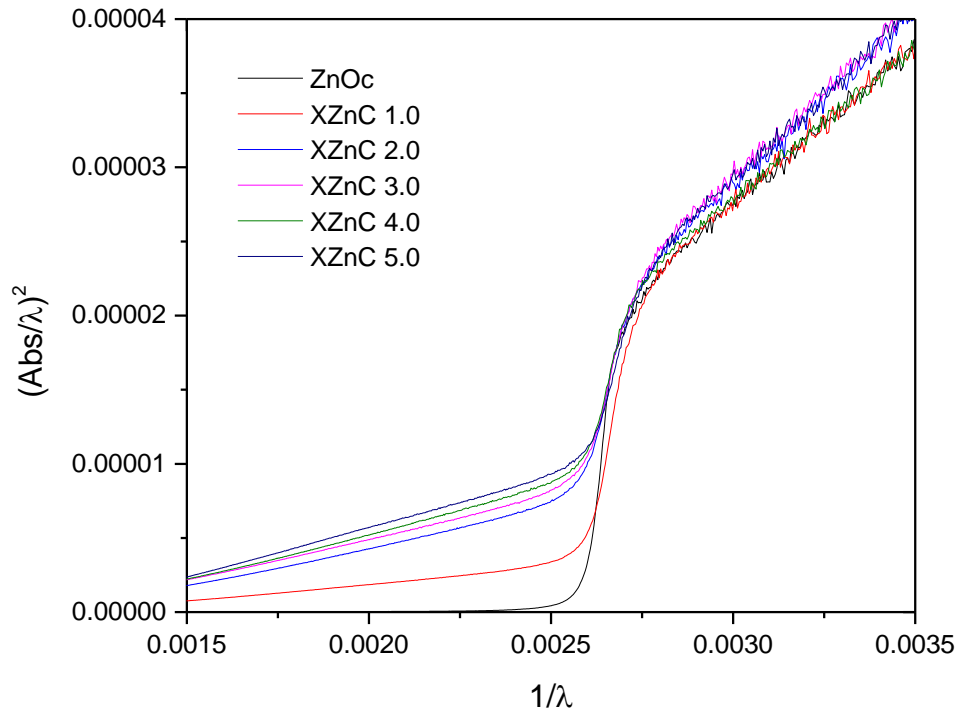
$$\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^{1/m} = B_1\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{gap}}\right) + B_2 \quad (16)$$

Sendo: Abs a absorção correspondente a um comprimento de onda λ ; λ_{gap} o comprimento de onda correspondente à banda proibida, B_1 e B_2 constantes e m um fator que pode assumir diferentes valores dependendo do tipo de transição. Para o caso, o valor de m deve ser considerado igual a $1/2$.

O valor de $1/\lambda_{gap}$ pode ser determinado pela extrapolação da região linear da curva $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^{1/m}$ para o valor de ordenada igual à zero (GHOBADI, 2013; MACEDO; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2015).

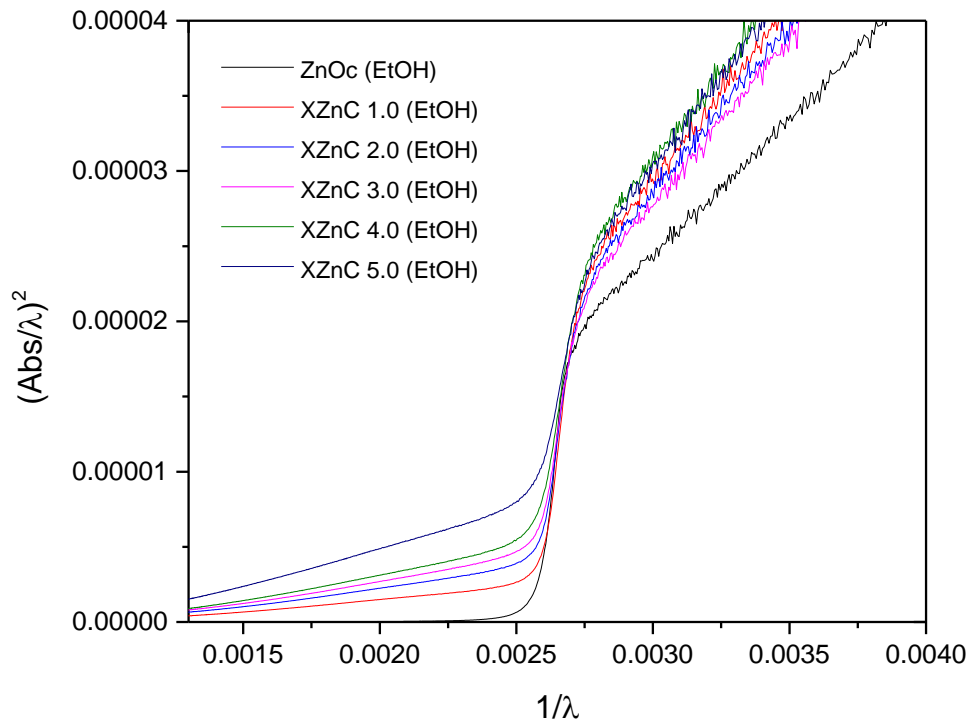
As Figuras 34 e 35 mostram os gráficos de $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os XZnC w e XZnC w (EtOH), respectivamente.

Figura 34 - $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os XZnC w



Fonte: Próprio autor

Figura 35 - $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os XZnC w (EtOH)



Fonte: Próprio autor

Dessa forma, para calcular a energia de gap do óxido foi usada a seguinte equação (Equação 17) (MACEDO; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2015):

$$E_{gap} (eV) = \frac{1240}{\lambda_{gap}} \quad (17)$$

Onde: E_{gap} = Energia de gap, em elétron-volts; λ_{gap} = Comprimento de onda de maior absorção.

A Tabela 3 mostra os valores de $1/\lambda_{gap}$ e E_{gap} (eV) para os materiais XZnC w e XZnC w (EtOH)

Tabela 3 - Valores de $1/\lambda_{gap}$ e E_{gap} (eV) para os materiais XZnC-w e XZnC-w (EtOH).

Material	$1/\lambda_{gap}(\text{nm}^{-1})$	E_{gap} (eV)
ZnOc	0,002596	3,22
XZnC 1.0	0,002595	3,22
XZnC 2.0	0,002562	3,18
XZnC 3.0	0,002560	3,17
XZnC 4.0	0,002560	3,17
XZnC 5.0	0,002560	3,17
ZnOc (EtOH)	0,002583	3,20
XZnC 1.0 (EtOH)	0,002581	3,20
XZnC 2.0 (EtOH)	0,002578	3,20
XZnC 3.0 (EtOH)	0,002575	3,19
XZnC 4.0 (EtOH)	0,002574	3,19
XZnC 5.0 (EtOH)	0,002571	3,19

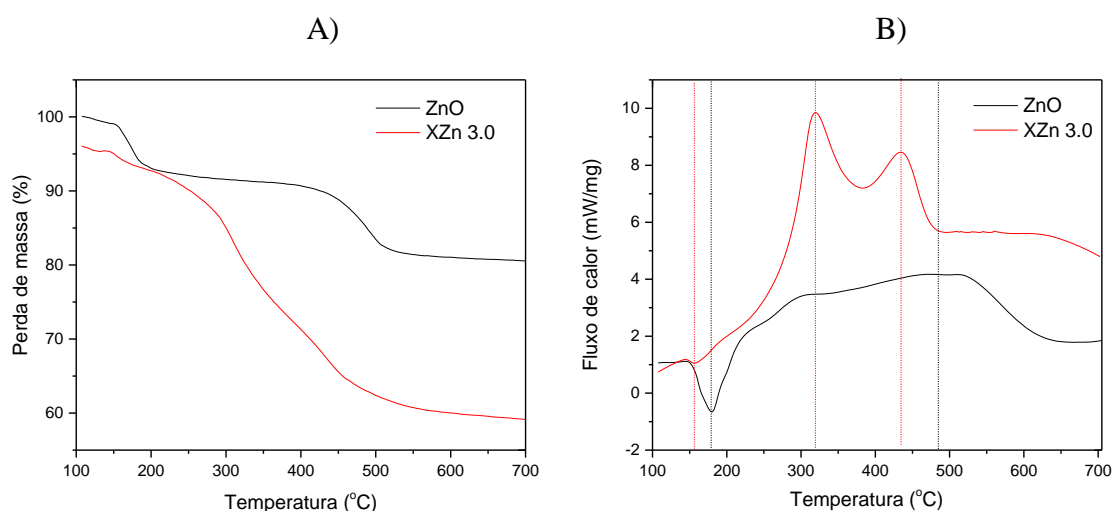
Fonte: Próprio autor

A E_{gap} dos materiais carbonosos apresentou uma redução em seus valores. Esse resultado corrobora a incorporação do carbono na rede cristalina dos materiais híbridos, uma vez que o deslocamento da energia de gap de um semiconductor é característica da dopagem de sua estrutura cristalina (HE et al., 2017). Assim, os fotocatalisadores híbridos preparados terão melhor desempenho fotocatalítico quando submetidos a comprimentos de onda menos energéticos (radiação solar ou visível) (BAILÓN-GARCÍA et al., 2017).

4.1.5 TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA DIFERENCIAL

A Figura 36 mostra os resultados obtidos para o ZnO e XZn 3.0 pela aplicação das técnicas de termogravimetria e calorimetria diferencial.

Figura 36 - A) Perda de massa para o ZnO e XZn 3.0, em função da temperatura; B) Fluxo de calor para o ZnO e XZn 3.0, em função da temperatura.



Fonte: Próprio autor

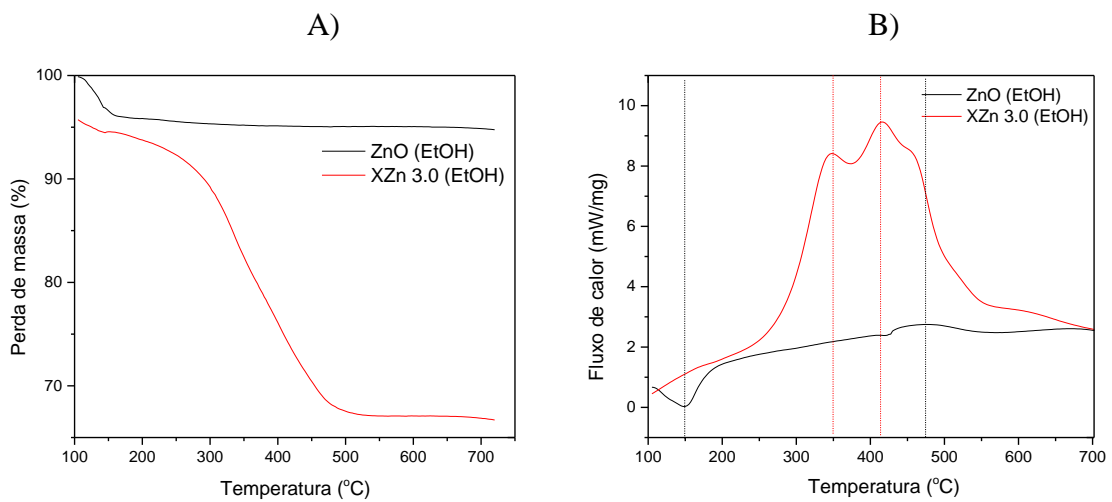
Para o material ZnO, podem ser definidos dois eventos de perda de massa, com dois respectivos eventos de variação no fluxo de calor. O primeiro está relacionado à perda de água nos materiais, correspondendo ao evento endotérmico por volta de 150 e 180°C e perda de massa de aproximadamente 6%. O segundo evento corresponde à degradação do composto hidroxiclreto de zinco mono-hidratado obtido na síntese e consequente formação da estrutura de óxido de zinco hexagonal. Essa transformação é caracterizada pelo pico endotérmico presente entre 400 e 550°C e perda de massa de aproximadamente 8% (MOEZZI; CORTIE; MCDONAGH, 2016).

Para o XZn 3.0, podem ser identificados três eventos principais de perda de massa e variação no fluxo de calor. O primeiro corresponde novamente à perda de água nos materiais, sendo a variação endotérmica de energia localizada entre 150 e 180°C e perda de massa de aproximadamente 3%. Os dois próximos eventos estão localizados em torno de 300 e 500°C, correspondendo, respectivamente, à combustão exotérmica de hidrocarbonetos e a perda de compostos aromáticos polifenólicos, gerando uma perda de massa de aproximadamente 30% (FERNÁNDEZ et al., 2011). Fica evidente a ausência do

pico endotérmico relacionado à decomposição do hidroxiclreto de zinco mono-hidratado, confirmando a inibição dessa estrutura no compósito desenvolvido.

A Figura 37 mostra os resultados obtidos para o ZnO (EtOH) e XZn 3.0 (EtOH) pela aplicação das técnicas de termogravimetria e calorimetria diferencial.

Figura 37 - A) Perda de massa para o ZnO (EtOH) e XZn 3.0 (EtOH); B) Fluxo de calor para o ZnO (EtOH) e XZn 3.0 (EtOH); ambos em função da temperatura.



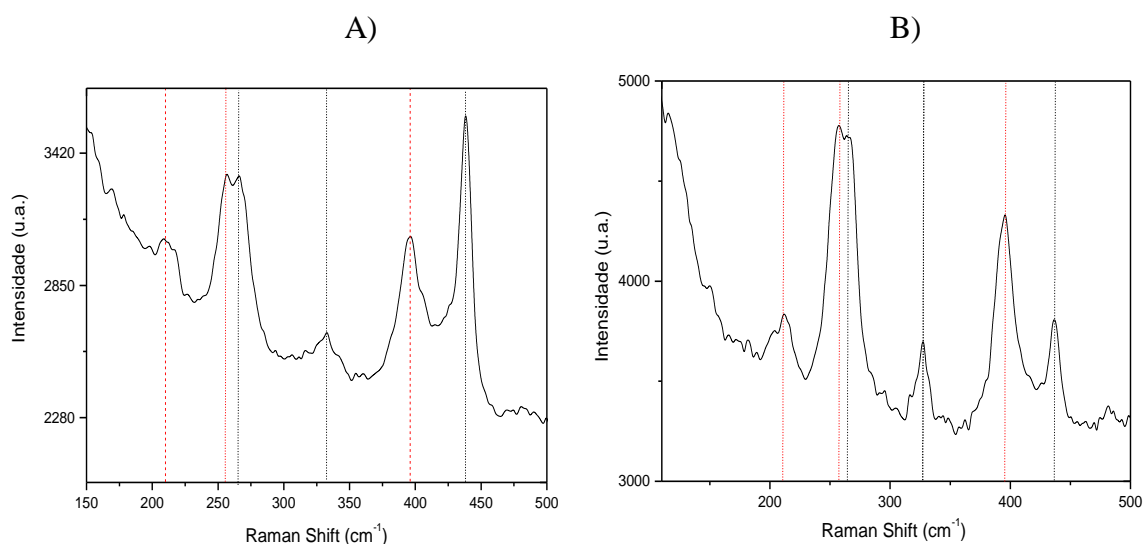
Fonte: Próprio autor

É possível ver que os mesmos eventos encontrados nos materiais preparados via aquosa podem ser identificados nas análises realizadas para o ZnO (EtOH) e XZn 3.0 (EtOH). Contudo, nota-se que o evento relacionado à decomposição da fase composta por hidroxiclreto de zinco mono-hidratado é consideravelmente inferior ao encontrado na análise anterior, ocasionando perda de massa de aproximadamente 0,5%. Esse resultado confirma que o meio reacional escolhido para a síntese também é fundamental para a inibição da formação do hidroxiclreto de zinco mono-hidratado, de modo que a perda de massa relacionada a essa fase é aproximadamente 15 vezes maior no material sintetizado em meio aquoso. Esse resultado pode ser explicado pela influência da água na formação do hidroxiclreto de zinco mono-hidratado, como visto na Equação 13. Dessa forma, a menor disponibilidade de água no meio alcoólico suprime a formação da fase indesejada. As perdas de massa relacionadas aos demais eventos apresentam valores similares aos encontrados na análise anterior.

4.1.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman do ZnOc e ZnOc (EtOH) são apresentados na Figura 38.

Figura 38 - A) Espectro Raman do ZnOc; B) Espectro Raman do ZnOc (EtOH).

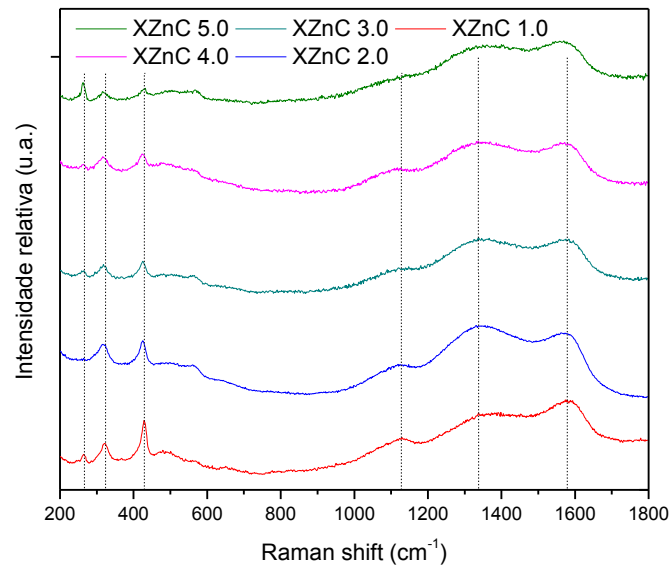


Fonte: Próprio autor

Em ambos os espectros, os picos relativos à estrutura hexagonal do óxido de zinco (indexados por linhas verticais negras) estão localizados em 270, 332 e 440 cm⁻¹ (GUZMÁN-EMBÚS; ORREGO CARDOZO; VARGAS-HERNÁNDEZ, 2013; WANG et al., 2015). Os picos localizados em 210, 260 e 390 cm⁻¹ (indexados por linhas verticais vermelhas) correspondem à estrutura romboédrica do hidroxicloreto de zinco monohidratado, confirmando a presença dessa fase nos materiais sem tanino em sua composição (KHAMLICH et al., 2013).

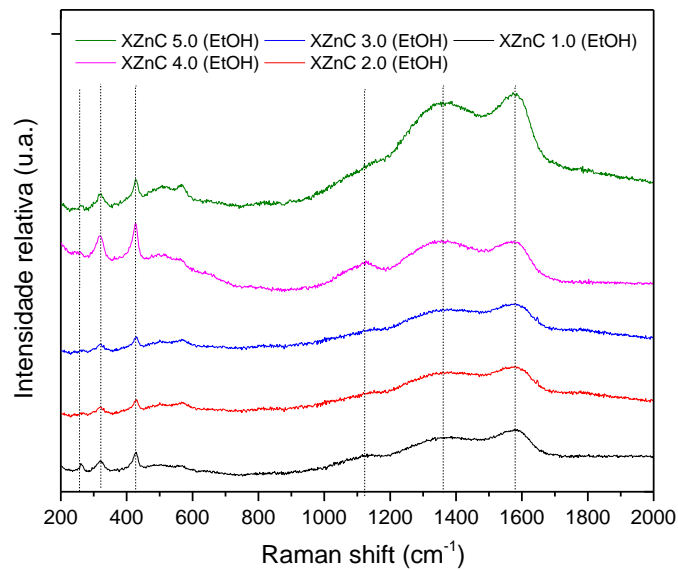
Os espectros Raman dos XZnC w são apresentados na Figura 39, enquanto que os espectros dos XZnC w (EtOH) são apresentados na Figura 40. Os materiais XZn w e XZn w (EtOH) apresentaram fluorescência, não havendo a formação de picos definidos, e, dessa forma, não serão apresentados nesse trabalho.

Figura 39 - Espectro Raman dos materiais sintetizados em meio aquoso XZnC w



Fonte: Próprio autor

Figura 40 - Espectro Raman dos materiais sintetizados em meio alcoólico XZnC w (EtOH)



Fonte: Próprio autor

Novamente, os picos localizados em 270, 332 e 440 cm^{-1} são característicos da fase hexagonal do óxido de zinco. Os compósitos calcinados apresentam duas bandas largas centradas em 1380 e 1580 cm^{-1} . Estas posições são atribuídas às bandas D e G do carbono, sendo que a primeira se relaciona ao grau de desordem ou número de defeitos presentes na estrutura carbonosa e a segunda está ligada ao grau de cristalização da fase grafítica presente nos materiais, assim como o tamanho de cristalito do grafite presente (SCHWAN et al., 1996).

Um material com uma maior quantidade de grafite em sua composição exibe um aumento em sua condutividade elétrica, podendo apresentar uma maior capacidade de captura dos elétrons livres gerados no processo fotocatalítico (SHILPA et al., 2016). Para o cálculo do índice de grafitação de materiais carbonosos a razão I_d/I_g é frequentemente utilizada, onde I_d representa a intensidade da banda D do carbono e I_g a intensidade de sua banda G (MUNIR et al., 2015).

A Tabela 4 apresenta os valores de I_d/I_g calculados para cada material. Os valores foram obtidos utilizando a técnica de deconvolução de picos nos espectros Raman obtidos.

Tabela 4 - Valores de I_d/I_g para os materiais XZnC w e XZnC w (EtOH)

Material	I_d/I_g	Material	I_d/I_g
XZnC 1.0	1,84	XZnC 1.0 (EtOH)	1,80
XZnC 2.0	3,81	XZnC 2.0 (EtOH)	2,55
XZnC 3.0	2,66	XZnC 3.0 (EtOH)	2,14
XZnC 4.0	3,14	XZnC 4.0 (EtOH)	2,98
XZnC 5.0	2,52	XZnC 5.0 (EtOH)	2,40

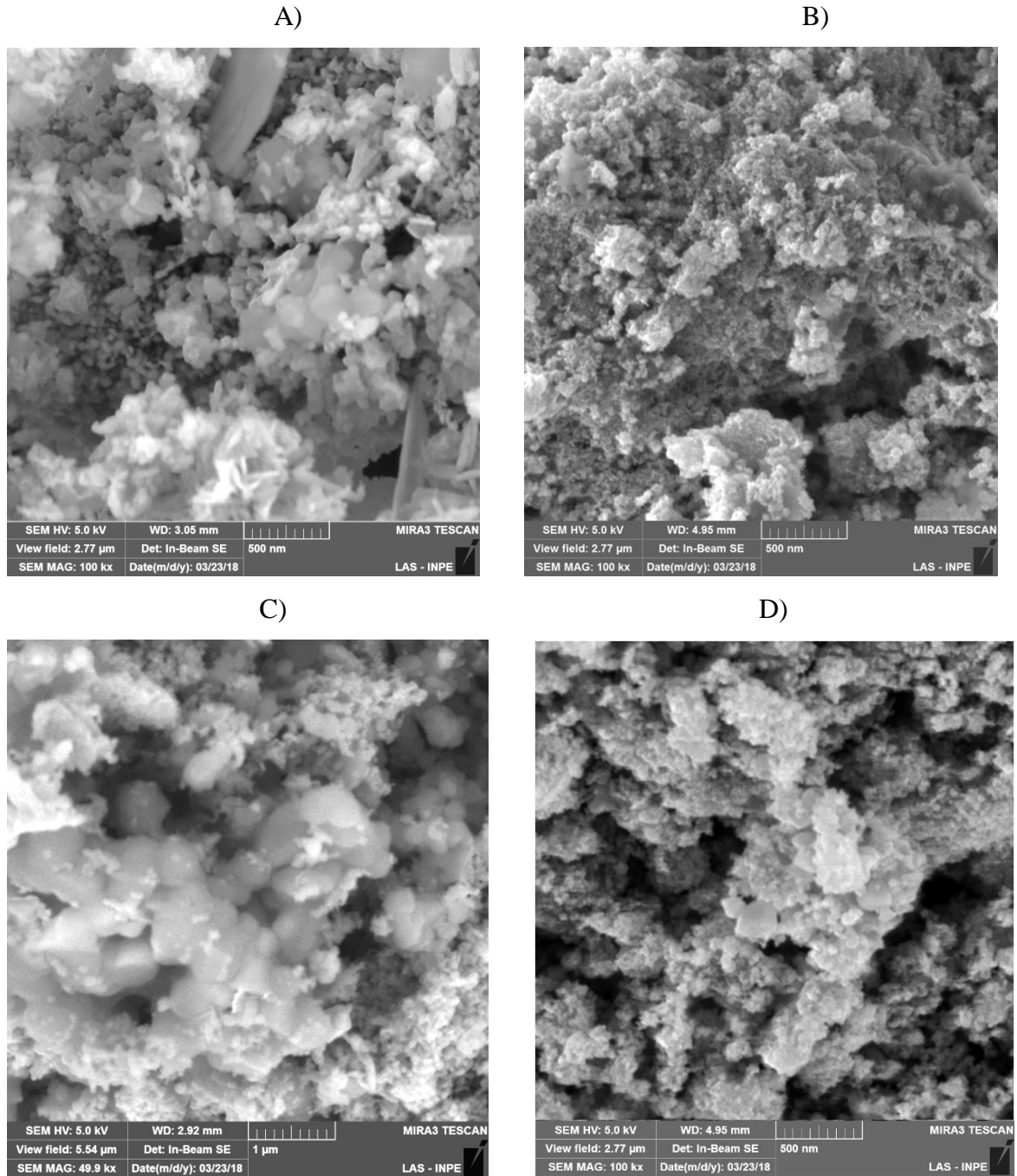
Fonte: Próprio autor

Nota-se que os materiais preparados via alcoólica apresentam valores de I_d/I_g menores do que suas contrapartes preparadas via aquosa. Isso indica que a rota de preparação dos materiais influencia sua estrutura final, de modo que os XZnC w (EtOH) apresentam maior índice de grafitação e, dessa forma, uma melhor condutividade elétrica. Esse resultado implica que a estrutura carbonosa presente no XZnC w (EtOH) é mais propícia para o processo fotocatalítico.

4.1.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A Figura 41 mostra as micrografias obtidas para os materiais XZnC w e XZnC w (EtOH).

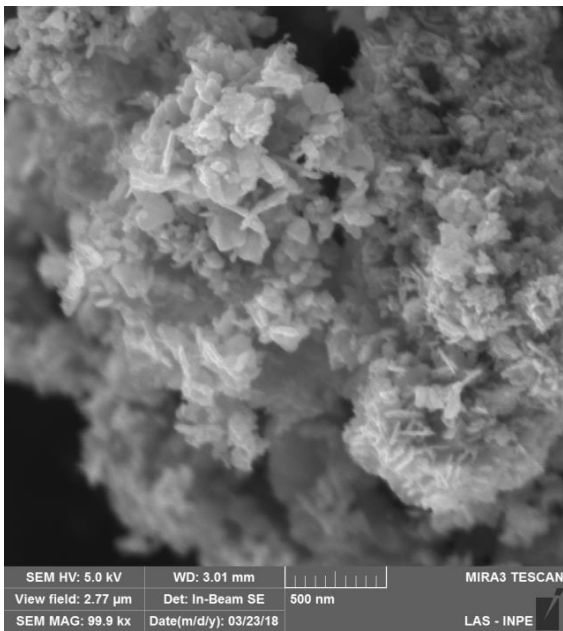
Figura 41 - Micrografias (100000x) para os materiais: A) XZnC 1.0; B) XZnC 1.0 (EtOH); C) XZnC 2.0; D) XZnC 2.0 (EtOH); E) XZnC 3.0; F) XZnC 3.0 (EtOH); G) XZnC 4.0; H) XZnC 4.0 (EtOH); I) XZnC 5.0 e J) XZnC 5.0 (EtOH).



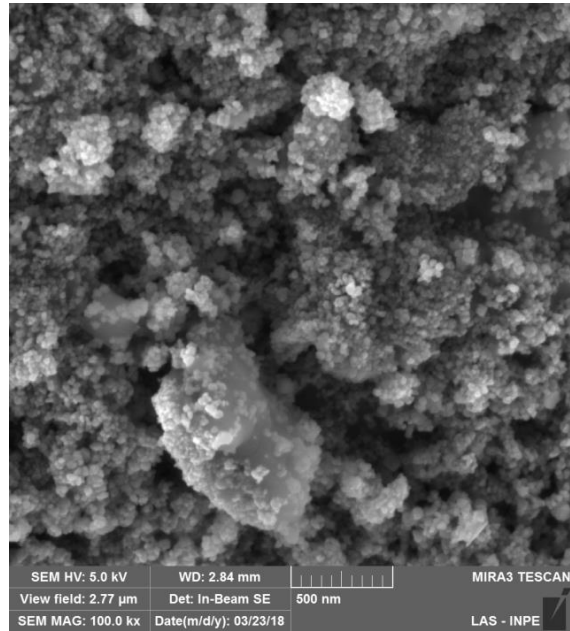
continua

continuação

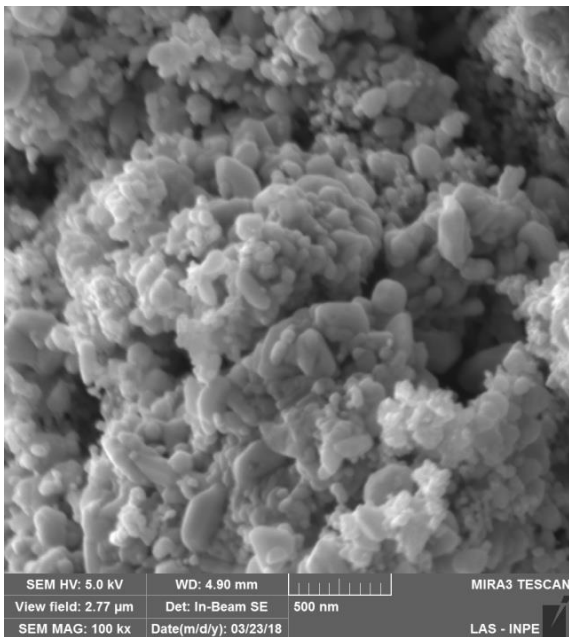
E)



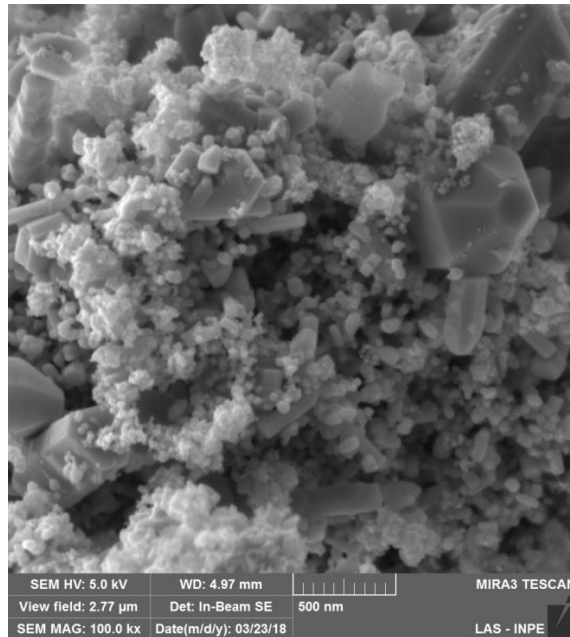
F)



G)

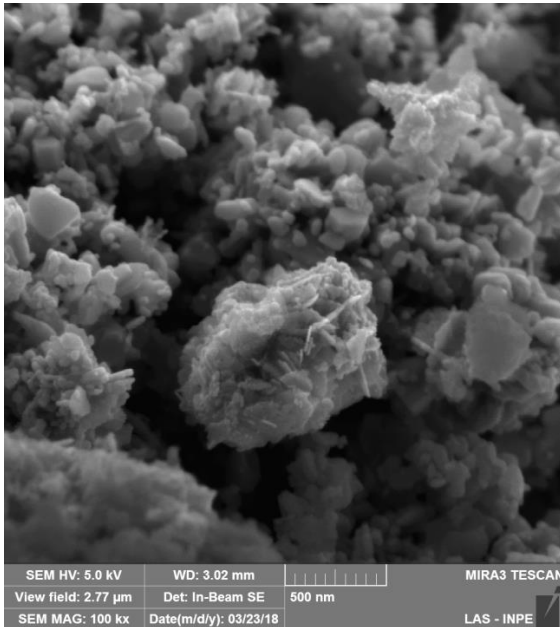


H)

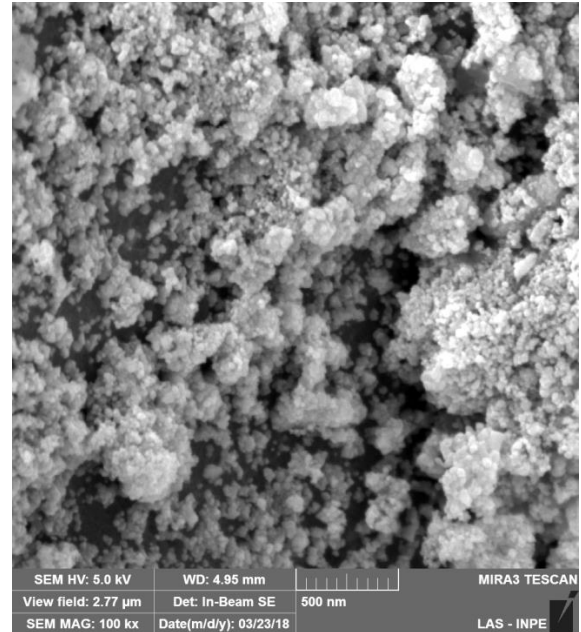


continua

I)



J)

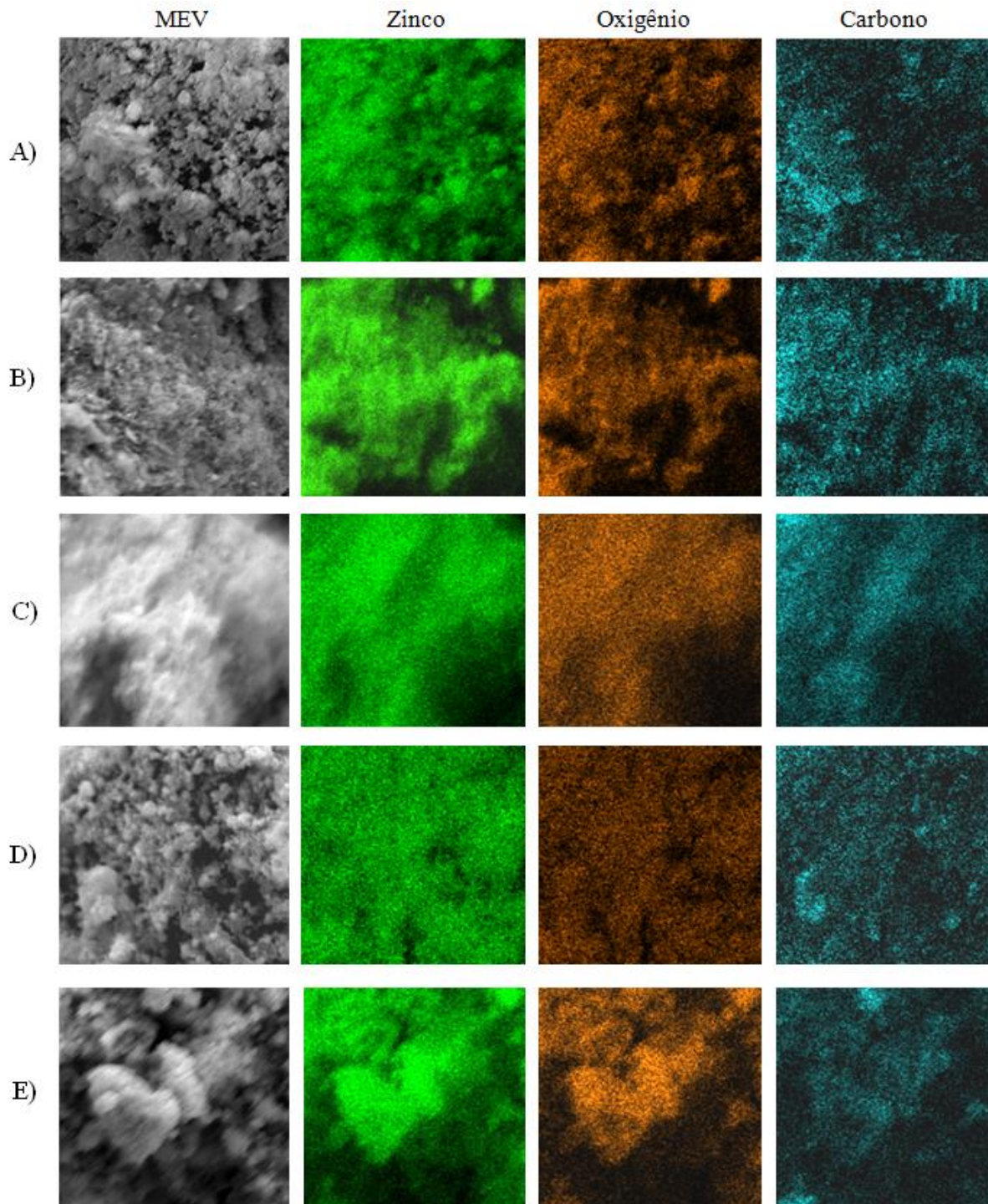


Fonte: Próprio autor

As micrografias exibidas na Figura 41 evidenciam a influência do meio de síntese (aquoso ou alcoólico) na morfologia dos materiais preparados. Os materiais preparados em meio aquoso (A, C, E, G e I) são formados por partículas nodulares de aproximadamente 100nm e partículas em formato de agulha. Já os materiais preparados em etanol apresentam em sua composição nanopartículas, de aproximadamente 50nm, distribuídas uniformemente pela matriz dos materiais. O menor tamanho de partícula encontrado nos materiais XZnC w (EtOH) é benéfico ao processo de fotocatalise, uma vez que uma maior área superficial acarreta no aumento da interface disponível para a fotoexcitação do compósito (DODD et al., 2006).

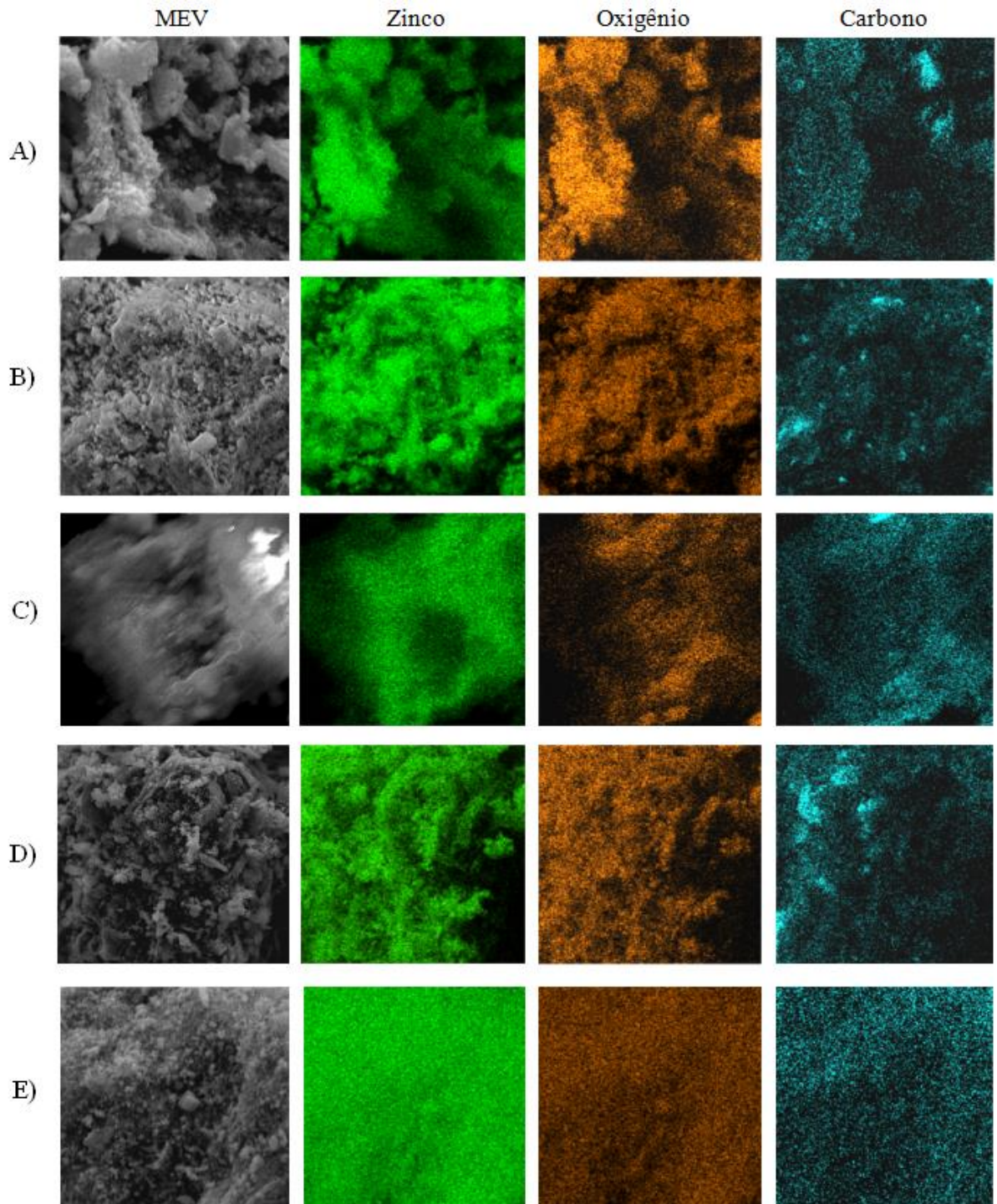
As Figuras 42 e 43 exibem o mapeamento elementar dos materiais XZnC w e XZnC w (EtOH) , respectivamente.

Figura 42 - Mapeamento elemental dos materiais sintetizados em meio aquoso: A) XZnC 1.0; B) XZnC 2.0; C) XZnC 3.0; D) XZnC 4.0 e E) XZnC 5.0.



Fonte: Próprio autor

Figura 43 - Mapeamento elemental dos materiais sintetizados em meio alcoólico: A) XZnC 1.0 (EtOH); B) XZnC 2.0 (EtOH); C) XZnC 3.0 (EtOH); D) XZnC 4.0 (EtOH) e E) XZnC 5.0 (EtOH).



Fonte: Próprio autor

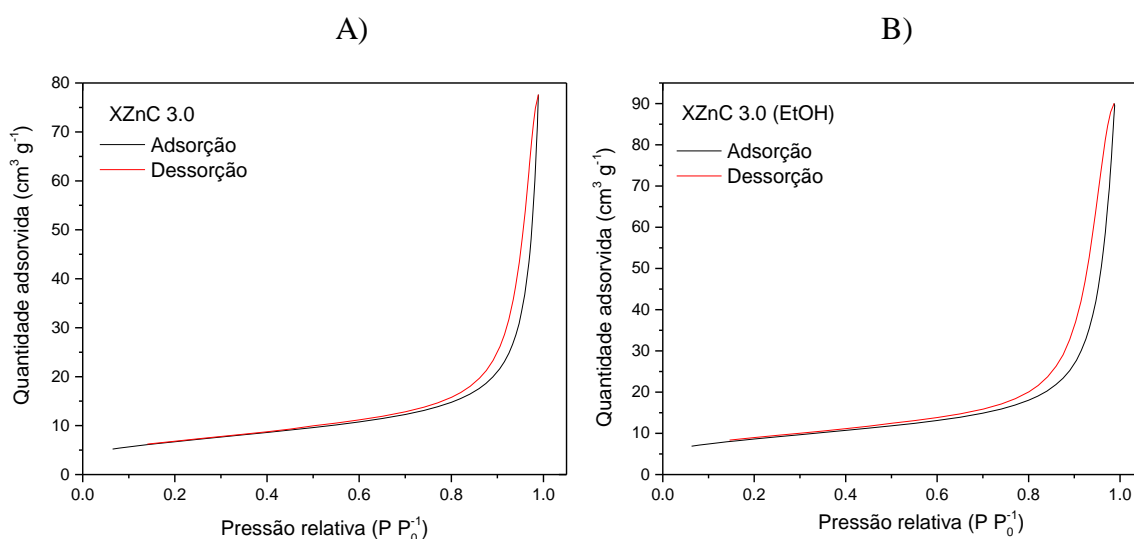
Observa-se que nas regiões analisadas, os elementos químicos que compõem as amostras são homogeneamente distribuídos em sua superfície, o que será benéfico para a eficiência da transferência de carga, pois uma rápida transferência de carga alcançada na

interface entre o xerogel de carbono e semiconductor contribui para diminuir a recombinação das cargas geradas no processo fotocatalítico, permitindo, dessa forma, uma maior geração de radicais livres (CHANG et al., 2013; ZHAO et al., 2016).

4.1.8 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A Figura 44 apresenta as isotermas de adsorção de N_2 para os materiais XZnC 3.0 e XZnC 3.0 (EtOH).

Figura 44 - Isotermas de adsorção para: A) XZnC 3.0 e B) XZnC 3.0 (EtOH).



Fonte: Próprio autor

As isotermas obtidas podem ser classificadas, de acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), como do tipo IV-H3, de modo que as isotermas obtidas não apresentam limite de adsorção em valores altos de P/P_0 . Essa classificação é característica de materiais com mesoporos de formato de fendas, formados por aglomerados não rígidos de partículas (ALOTHMAN, 2012).

Baseado nos resultados obtidos, a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi utilizada para o cálculo da área superficial específica das amostras. O volume total de poros foi determinado pela quantidade adsorvida no ponto de saturação ($P/P_0=0.99713$). A Tabela 5 mostra os resultados obtidos.

Tabela 5 - Valores de área superficial e volume de poros calculados para os materiais XZnC 3.0 e XZnC 3.0 (EtOH).

Amostra	Area superficial (m² g⁻¹)	Volume de poros (cm³ g⁻¹)
XZnC 3.0	24,4	0,121
XZnC 3.0 (EtOH)	30,8	0,139

Fonte: Próprio autor

Nota-se que o material sintetizado meio alcoólico apresenta valores superiores de área superficial e volume de poros. Dessa forma, este material deve apresentar atividade fotocatalítica superior, uma vez que apresenta uma maior superfície de contato para a propagação do mecanismo de degradação fotocatalítica.

4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

Nesta seção será avaliada a adsorção dos contaminantes nos materiais preparados. Todas as soluções preparadas possuem pH ~5.5.

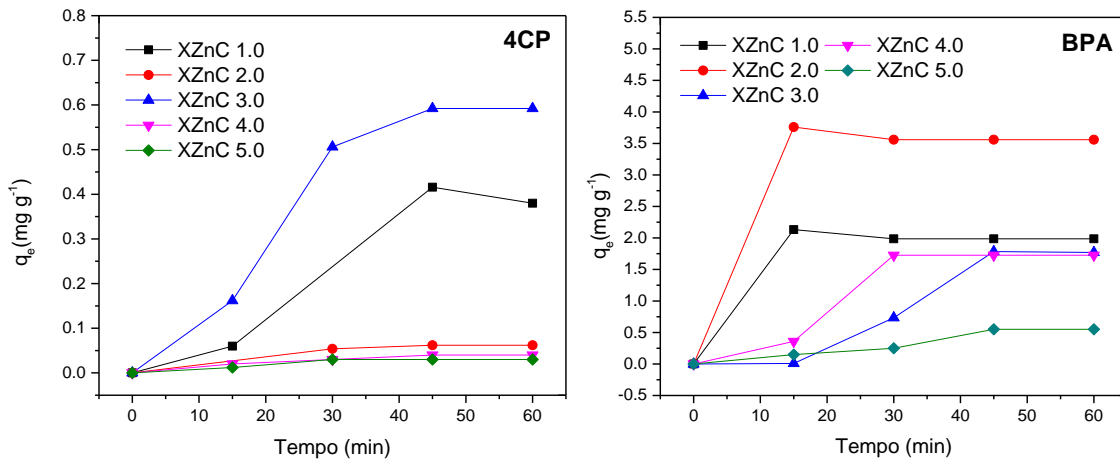
A quantidade de contaminante adsorvido (q_e) é determinada pela seguinte relação (Equação 18):

$$q_e = \frac{(C'_0 - C_0) \times V}{m} \quad (18)$$

Sendo: q_e a quantidade adsorvida (mg g⁻¹), C'_0 a concentração inicial de contaminante, C_0 a concentração ao final da adsorção, V o volume da solução de contaminante (L) e m a massa de adsorvente (g).

A Figura 45 mostra a comparação da quantidade de contaminante adsorvido nos XZnC w, para 4-clorofenol e bisfenol-A.

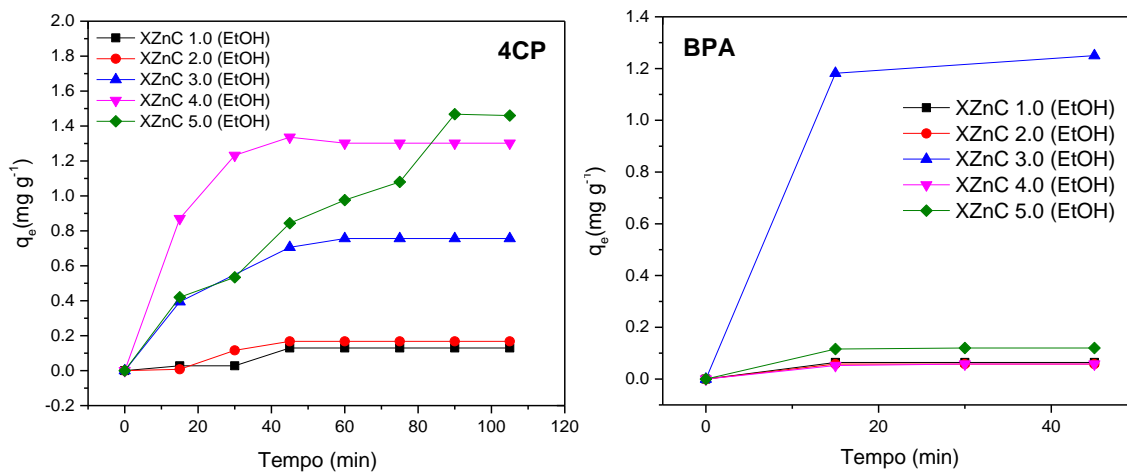
Figura 45 - Comparação da quantidade de contaminante adsorvido nos materiais XZnC w ($m=0,25$ g, $V=0.5$ L, $C'_0=10$ mg L⁻¹).



Fonte: Próprio autor

A Figura 46 mostra a comparação da quantidade de contaminante adsorvido nos XZnC w (EtOH), para 4-clorofenol (4CP) e bisfenol-A (BPA).

Figura 46 - Comparação da quantidade de contaminante adsorvido nos materiais XZnC w (EtOH) ($m=0,25$ g, $V=0.5$ L, $C'_0=10$ mg L⁻¹).



Fonte: Próprio autor

Os materiais ZnOc e ZnOc (EtOH) não apresentaram adsorção mensurável dos compostos analisados. Para o XZnC w e XZnC w (EtOH), pode-se ver uma baixa capacidade de adsorção do composto 4-clorofenol. Isso pode ser explicado pelas condições experimentais utilizadas nos experimentos, uma vez que no pH utilizado (pH=5,5) a molécula de 4-clorofenol se encontra em seu estado não ionizado, o que levará à uma baixa

interação entre a superfície do material (positivamente carregada) e o composto (HAMEED; CHIN; RENGARAJ, 2008).

Pode-se notar também que, em relação aos materiais XZnC w, existe uma proporção entre carbono e ZnO ótima para a adsorção no composto, enquanto que para os materiais produzidos via alcoólica a adsorção aumenta com uma maior quantidade de carbono na matriz do material.

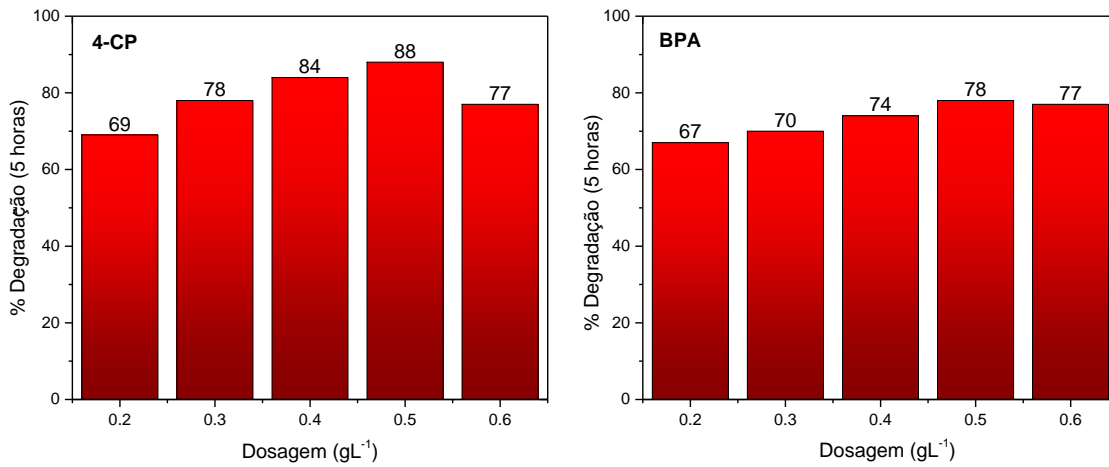
Em relação ao composto bisfenol-A, os materiais XZnC w (EtOH) exibem uma capacidade de adsorção significativamente menor que os materiais produzidos via aquosa. Isso se deve, provavelmente, a diferença na porosidade dos materiais. É reportado na literatura que géis produzidos via rota alcoólica apresentam tamanhos de poros inferiores aos géis produzidos em solução aquosa, devido ao maior encolhimento deste tipo de gel durante os processos de secagem e calcinação (QIN; GUO, 2001). Além disso, o óxido de zinco produzido via rota alcoólica também apresenta área superficial menor que sua contraparte aquosa (BAGABAS et al., 2013).

4.3 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA (RADIAÇÃO SOLAR)

Nesta seção serão apresentados os resultados dos testes fotocatalíticos realizados para os compósitos desenvolvidos, quando submetidos à radiação solar artificial.

Primeiramente, a dosagem ótima de fotocatalisador foi estudada. Os experimentos foram realizados utilizando soluções de 4-clorofenol e bisfenol-A ($C_0=10 \text{ mgL}^{-1}$) onde a dosagem do compósito XZn 3.0 (EtOH) foi variada. Os resultados obtidos se encontram na Figura 47.

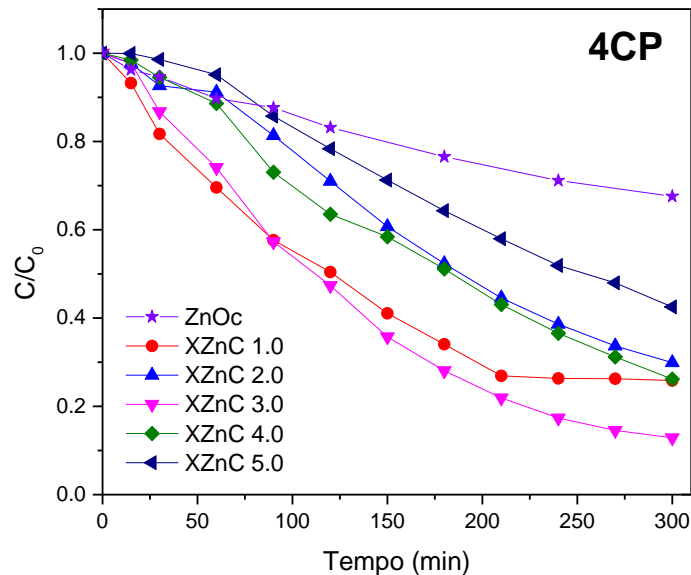
Figura 47 - Efeito da dosagem de catalisador na degradação dos poluentes 4-clorofenol e bisfenol-A ($V=0,5\text{ L}$, $C_0=10\text{ mg L}^{-1}$)



Fonte: Próprio autor

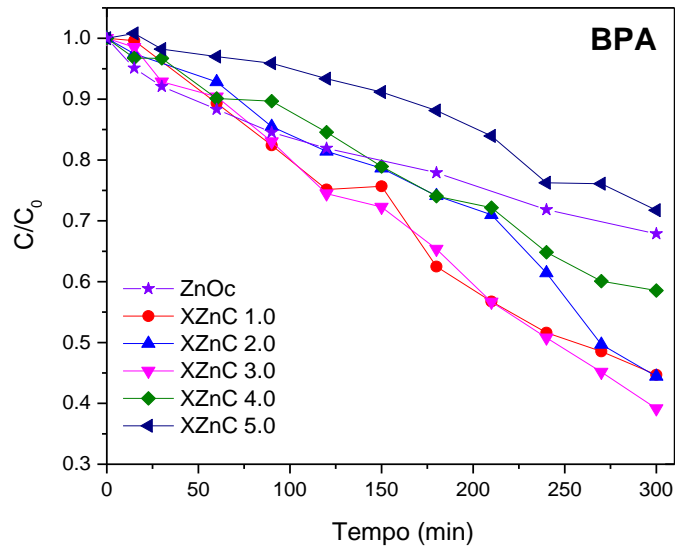
Dessa forma, a dosagem ótima de 0.5 gL^{-1} foi definida para os testes posteriores. Os resultados do teste fotocatalítico do ZnO_c e XZnC w para a degradação de 4-clorofenol (4CP) e bisfenol-A (BPA) são mostrados nas Figuras 48 e 49, respectivamente.

Figura 48 - Fotodegradação do 4-clorofenol para as amostras sintetizadas em meio aquoso ZnO_c e XZnC w ($m=0,25\text{ g}$, $V=0,5\text{ L}$, $C_0=10\text{ mg L}^{-1}$)



Fonte: Próprio autor

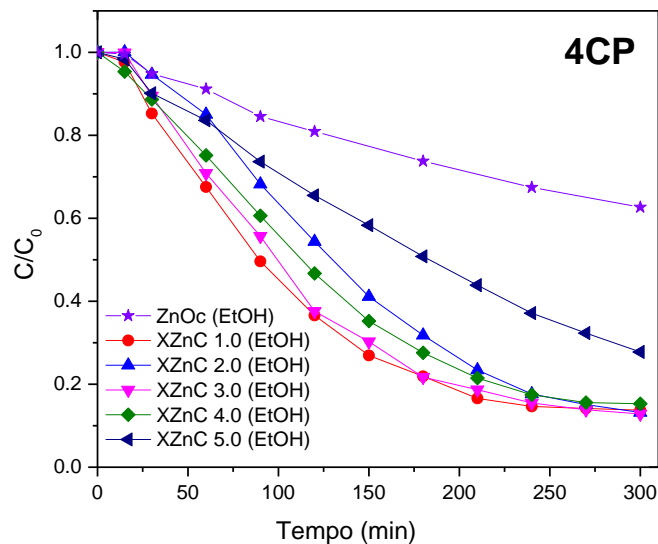
Figura 49 - Fotodegradação do bisfenol-A para as amostras sintetizadas em meio aquoso ZnO_c e XZnC w (m= 0,25 g, V=0,5 L, C'₀=10 mg L⁻¹).



Fonte: Próprio autor

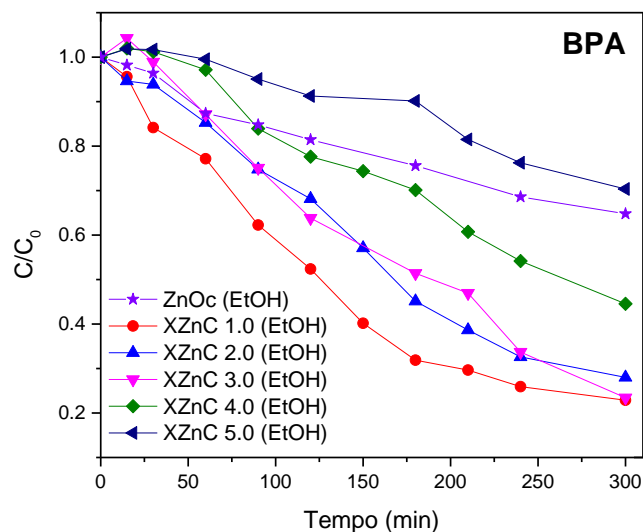
Os resultados do teste fotocatalítico do ZnO_c e XZnC w (EtOH) para a degradação de 4-clorofenol (4CP) e bisfenol-A (BPA) são mostrados nas Figuras 50 e 51, respectivamente.

Figura 50 - Fotodegradação do 4-clorofenol para as amostras sintetizadas em meio alcoólico ZnO_c (EtOH) e XZnC w (EtOH) (m= 0,25 g, V=0,5 L, C'₀=10 mg L⁻¹).



Fonte: Próprio autor

Figura 51 - Fotodegradação do bisfenol-A para as amostras sintetizadas em meio alcoólico ZnO_c (EtOH) e XZnC w (EtOH) (m= 0,25 g, V=0,5 L, C₀=10 mg L⁻¹)



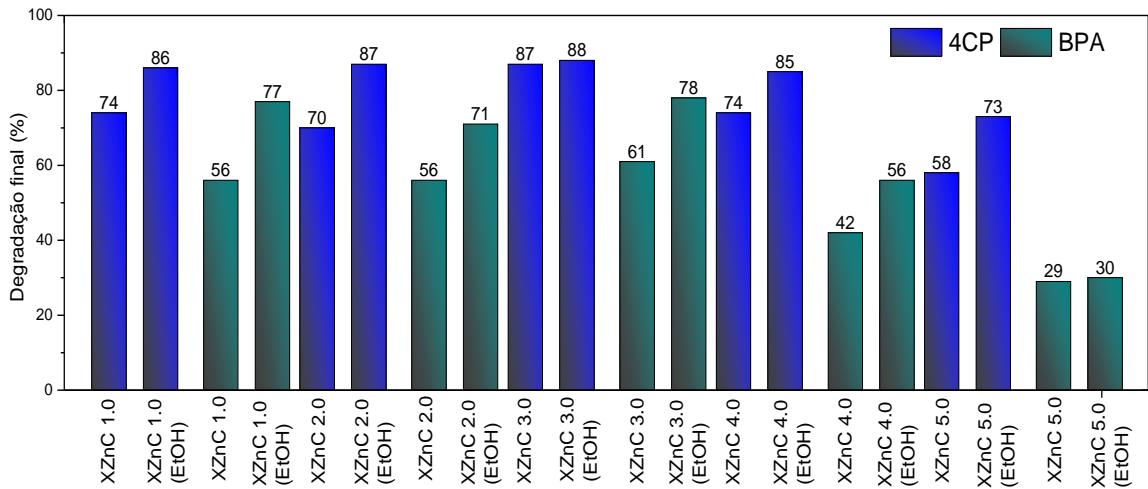
Fonte: Próprio autor

Pode-se ver que, para a degradação do 4-clorofenol, todos os compósitos preparados apresentam atividade superior ao óxido de zinco puro. Dessa forma, a atividade fotocatalítica superior dos XZnC w e XZnC w (EtOH) pode ser atribuída ao efeito sinérgico do carbono e do óxido de zinco nas propriedades ópticas dos compósitos. O carbono pode melhorar a absorção de luz visível e promover a transferência efetiva de carga interfacial através da heterojunção ZnO/Xerogel de carbono para inibir a recombinação de transportadores de carga (MA et al., 2015; ZHAO et al., 2016).

Contudo, para a degradação do bisfenol-A, os materiais XZnC 5.0 e XZnC 5.0 (EtOH) apresentaram atividade fotocatalítica inferior ao óxido de zinco puro. Isso pode ser explicado pela razão de óxido de zinco e carbono presente nesses materiais, de modo que uma quantidade excessiva de carbono na matriz do fotocatalisador pode suprimir a atividade fotocatalítica desse tipo de compósito (MORAES et al., 2018). Os demais materiais apresentaram atividade superior ao óxido de zinco puro.

Para a degradação dos dois contaminantes estudados, os materiais com proporções intermediárias entre semicondutor e carbono (XZnC 3.0 e XZnC 3.0 (EtOH)) apresentaram as melhores capacidades de degradação, evidenciando a sinergia entre o óxido de zinco e a matriz carbonosa acoplada.

A Figura 52 mostra um gráfico comparativo das degradações finais obtidas para cada material e contaminante.

Figura 52 - Estudo comparativo entre as degradações finais obtidas para cada material.

Fonte: Próprio autor

Analisando a Figura 52, é possível ver que os materiais XZnC w (EtOH) apresentam uma clara superioridade em relação aos XZnC w, obtendo valores de degradação superiores para todos os testes realizados. Esse resultado evidencia a influência da rota de síntese nas propriedades dos materiais produzidos, sendo que o uso do etanol como meio de reação proporcionou uma melhora considerável na eficiência fotocatalítica dos XZnC w (EtOH). Esse resultado pode ser corroborado pelos resultados encontrados na seção 4.1.

O modelo frequentemente empregado para descrever a cinética de reações fotocatalíticas é o modelo proposto por Langmuir-Hinshelwood (L-H). De acordo com o modelo, a relação entre a velocidade de degradação (r) e a concentração do contaminante em água em um dado tempo (C) pode ser expressa como (Equação 19) (MORAES et al., 2018):

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad}}{1 + K_{ad}C} \quad (19)$$

Sendo: k_r e K_{ad} a velocidade específica da reação e a constante de adsorção, respectivamente.

A Equação 19 pode ser simplificada para representar o modelo de pseudo primeira ordem (Equação 20) (MORAES et al., 2018):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r K_{ad} t = k_{app} t \quad (20)$$

Sendo: C_0 a concentração ao final da adsorção e ao início da fotodegradação e k_{app} a velocidade específica aparente da reação. A constante da Equação (21) pode ser determinada graficamente pelo gráfico $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ versus t . A constantes k_{app} pode se calculada a partir da inclinação da reta.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para a adequação dos dados experimentais ao modelo cinético proposto.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos obtidos utilizando o modelo cinético de pseudo primeira ordem.

Material	4-clorofenol		Bisfenol-A	
	k_{app}	R^2	k_{app}	R^2
ZnOc	0,0015	0,985	0,0016	0,978
XZnC 1.0	0,0053	0,952	0,0026	0,972
XZnC 2.0	0,0038	0,967	0,0025	0,960
XZnC 3.0	0,007	0,991	0,0028	0,965
XZnC 4.0	0,0041	0,977	0,0018	0,978
XZnC 5.0	0,0026	0,962	0,0011	0,938
ZnOc (EtOH)	0,0016	0,972	0,0017	0,973
XZnC 1.0 (EtOH)	0,0074	0,967	0,0051	0,977
XZnC 2.0 (EtOH)	0,0065	0,964	0,0043	0,975
XZnC 3.0 (EtOH)	0,0075	0,979	0,0050	0,954
XZnC 4.0 (EtOH)	0,0068	0,983	0,0024	0,946
XZnC 5.0 (EtOH)	0,004	0,988	0,0018	0,987

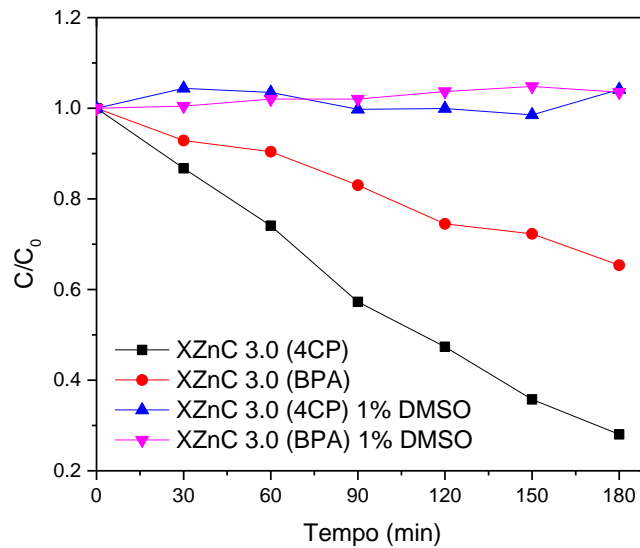
Fonte: Próprio autor

Pode-se ver a partir dos parâmetros cinéticos obtidos que o processo de degradação segue o modelo cinético proposto, já que o coeficiente de correlação (R^2) para todos os testes foi próximo do valor de 1. Conforme deduzido da Tabela 6, a taxa de fotodegradação depende fortemente da relação Zn/C e da rota de preparação do material. No geral, os materiais com maior velocidades aparentes específicas em suas classes foram o XZnC 3.0 e o XZnC 3.0 (EtOH), o que pode ser atribuído ao conteúdo de carbono neste material, que é suficiente para prolongar a absorção de luz na região visível e melhorar o processo de transferência de elétrons interfacial. Além disso, este material possui uma quantidade considerável de semicondutores (ZnO) na sua composição.

O mecanismo de fotodegradação também foi estudado. Para este fim, espécies que bloqueiam um determinado radical gerado no processo fotocatalítico são adicionadas ao sistema, a fim de monitorar sua influência nos resultados obtidos. Essas espécies também são conhecidas como "scavengers" ou agentes sequestrantes (CHEN et al., 2017).

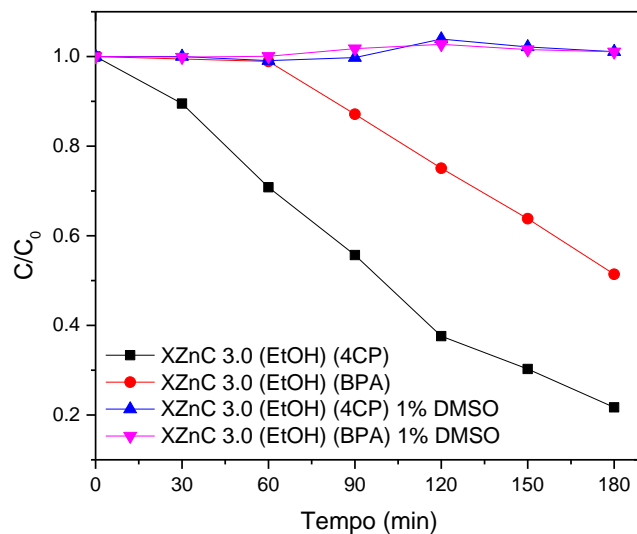
Dessa forma, experimentos foram realizados na presença de dimetilsulfóxido (DMSO), que age como scavenger para radicais hidroxilas ($\cdot OH$) formados durante o processo de fotocatalise (ROSENBLUM; EL-SABBAN, 1982). Os resultados obtidos são exibidos nas Figuras 53 e 54.

Figura 53 - Testes fotocatalíticos na presença de XZnC 3.0 e DMSO (1% v/v).



Fonte: Próprio autor

Figura 54 - Testes fotocatalíticos na presença de XZnC 3.0 (EtOH) e DMSO (1% v/v).



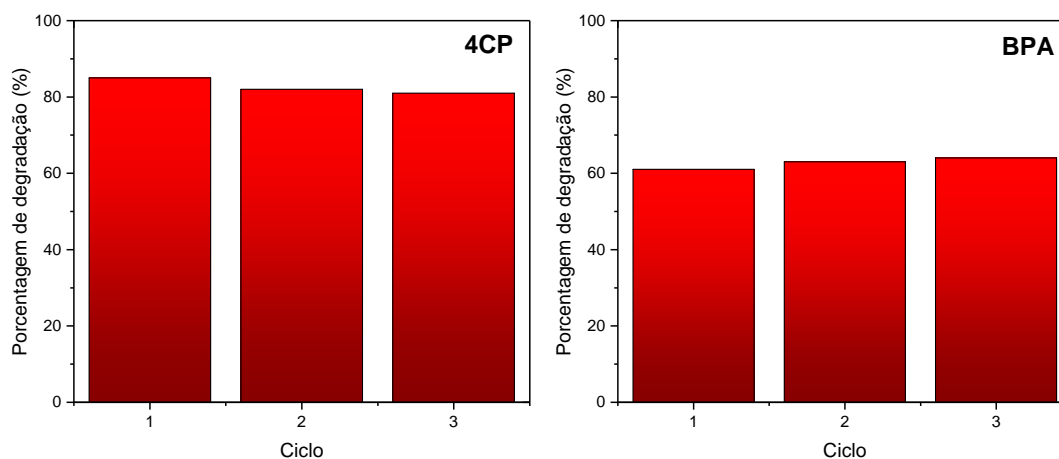
Fonte: Próprio autor

Os resultados obtidos mostram que o processo fotocatalítico relativo aos materiais produzidos é exclusivamente dependente da geração de radicais hidroxilas para a degradação dos compostos 4-clorofenol e bisfenol-A, de modo que a adição de DMSO no sistema reacional ocasionou a supressão completa da degradação das espécies presentes.

Desse modo, pode-se dizer que a adsorção dos compostos na superfície do material pode não ser favorável ao processo fotocatalítico, uma vez que a adsorção de moléculas orgânicas na superfície do catalisador pode reduzir a geração de radicais hidroxilas, devido à diminuição do número de sítios ativos livres para adsorção do íon OH^- e consequente geração do radical $\cdot\text{OH}$ (JAMIL et al., 2017).

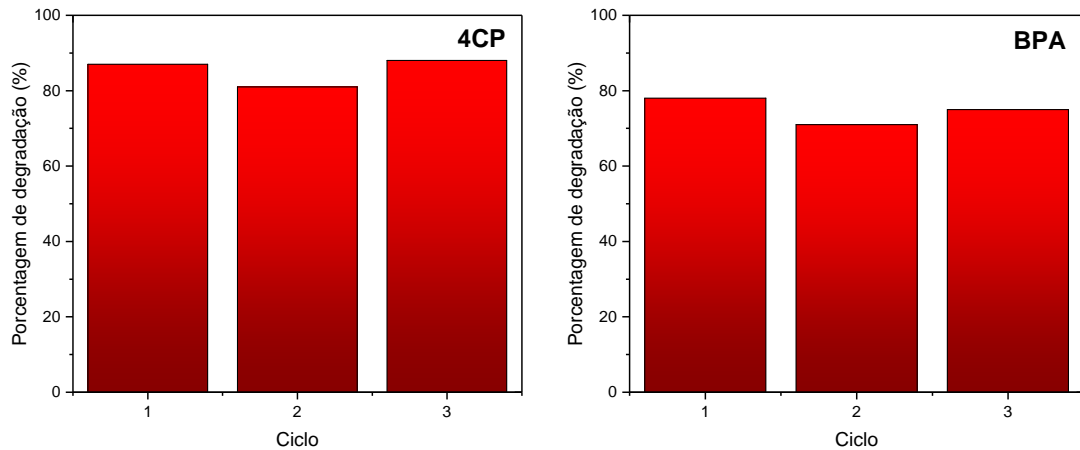
Estudos de reciclo foram realizados para avaliar a estabilidade dos materiais produzidos quando utilizados em múltiplos ciclos do processo fotocatalítico. Para este fim, a mesma amostra de um determinado material foi submetida a três ciclos fotocatalíticos, sendo lavadas e secas ao final de cada ciclo. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 55 e 56.

Figura 55 - Testes de reciclo para o XZnC 3.0 ($m=0,25$ g, $V=0,5$ L, $C'_0=10$ mg L^{-1}).



Fonte: Próprio autor

Figura 56 - Testes de reciclo para o XZnC 3.0 (EtOH) ($m=0,25$ g, $V=0,5$ L, $C'_0=10$ mg L⁻¹).

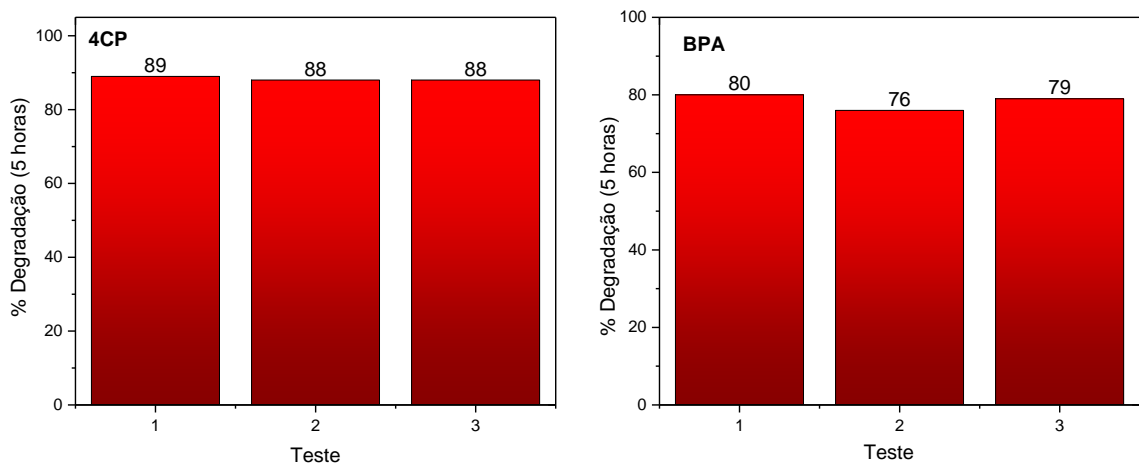


Fonte: Próprio autor

Os resultados mostram que os materiais testados (XZnC 3.0 e XZnC 3.0 (EtOH)) mantiveram suas eficiências durante os três ciclos, o que é ideal para aplicações industriais.

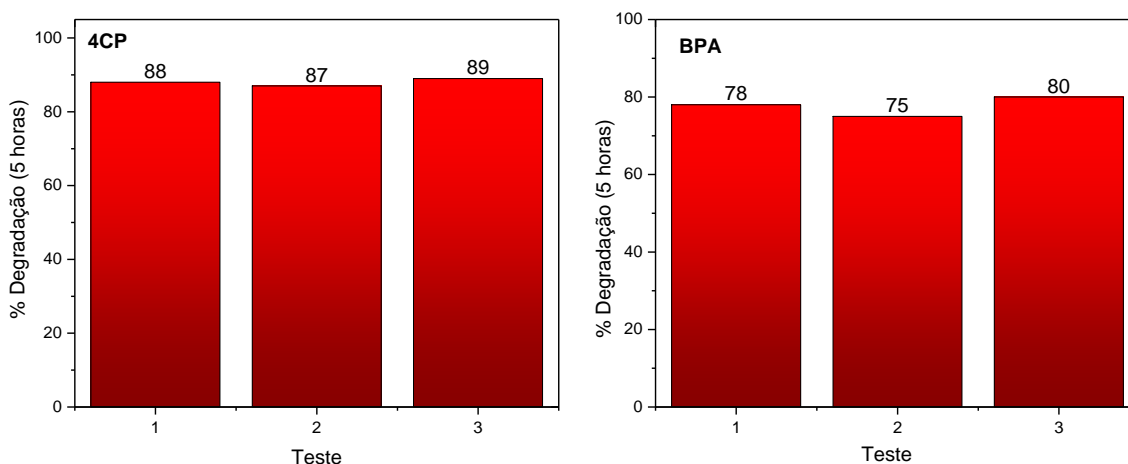
De modo a avaliar a reprodutibilidade dos resultados obtidos, testes em triplicata foram realizados, com o material XZnC 3.0 (EtOH). A Figura 57 mostra os resultados obtidos. Também foi avaliada a reprodutibilidade da síntese proposta. Dessa forma, o material XZnC 3.0 (EtOH) proveniente de 3 sínteses distintas foi submetido ao teste de degradação de 4-clorofenol e bisfenol-A. Os resultados obtidos são expostos na Figura 58.

Figura 57 - Resultados dos testes em triplicata para o material XZnC 3.0 (EtOH) ($m=0,25$ g, $V=0,5$ L, $C'_0=10$ mg L⁻¹).



Fonte: Próprio autor

Figura 58 - Resultados para a avaliação da reprodutibilidade da síntese do material XZnC 3.0 (EtOH).



Fonte: Próprio autor

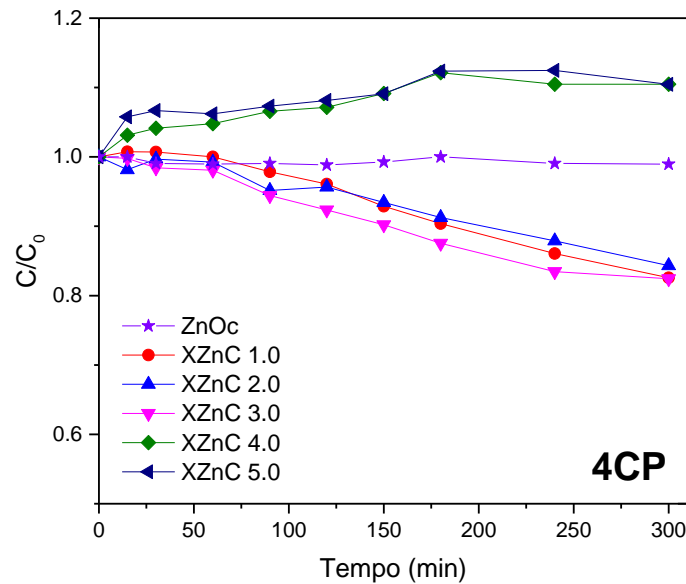
O desvio padrão obtido para o teste em triplicata foi de 0,6% para a degradação do 4-clorofenol e de 2,1% para a degradação do bisfenol-A. Dessa forma, pode-se dizer que os testes realizados têm ótima reprodutibilidade, de modo que a degradação média obtida foi de $88,3 \pm 0,6\%$ para o 4-clorofenol e $78,3 \pm 2,1\%$ para o bisfenol-A.

Da mesma forma, os valores encontrados na avaliação de reprodutibilidade da síntese mostram que a metodologia proposta para a preparação dos materiais é confiável, de modo que os valores médios obtidos para a degradação dos poluentes 4-clorofenol e bisfenol-A foram de $88 \pm 1\%$ e $77,6 \pm 2,5\%$, respectivamente.

4.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA (RADIAÇÃO VISÍVEL)

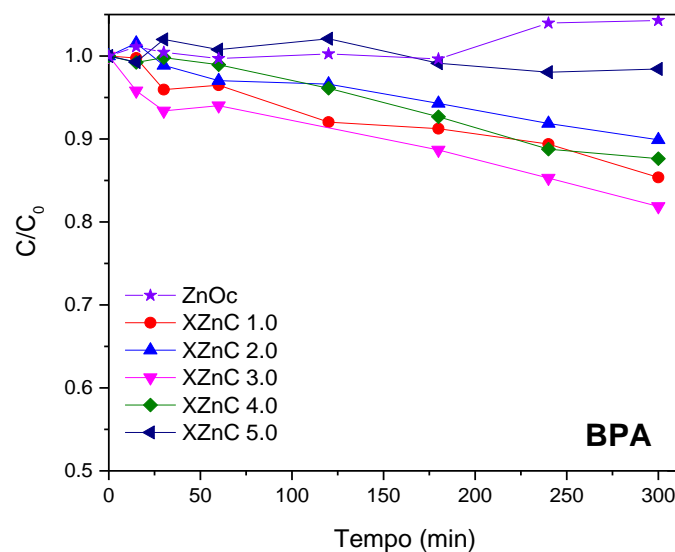
Nesta seção serão apresentados os resultados dos testes fotocatalíticos realizados para os compósitos desenvolvidos, quando submetidos à radiação visível. Os resultados do teste fotocatalítico do ZnO e XZnC w para a degradação de 4-clorofenol (4CP) e bisfenol-A (BPA) são mostrados nas Figuras 59 e 60, respectivamente.

Figura 59 - Fotodegradação do 4-clorofenol para as amostras sintetizadas em meio aquoso ZnO_c e XZnC w (m= 0,25 g, V=0,5 L, C'₀=10 mg L⁻¹, Radiação visível).



Fonte: Próprio autor

Figura 60 - Fotodegradação do bisfenol-A para as amostras sintetizadas em meio aquoso ZnO_c e XZnC w (m= 0,25 g, V=0,5 L, C'₀=10 mg L⁻¹, Radiação visível).

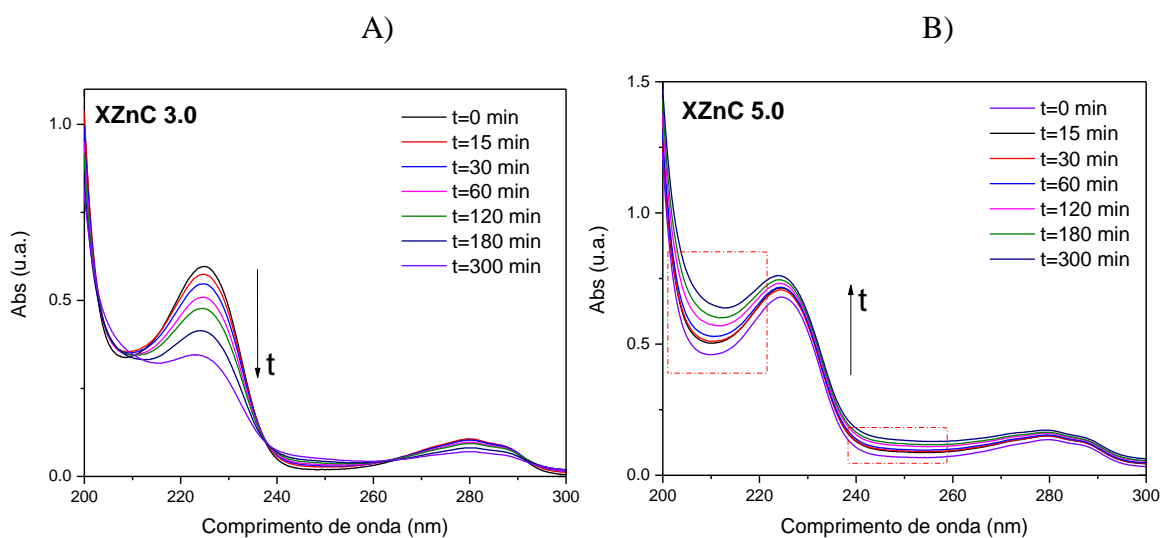


Fonte: Próprio autor

Como exposto nas Figuras 59 e 60, os materiais XZnC w possuem baixa eficiência fotocatalítica para a degradação dos compostos 4-clorofenol e bisfenol-A sob radiação visível, quando comparados aos testes realizados sob radiação solar. Os máximos valores de degradação foram obtidos novamente pelo material XZnC 3.0, sendo este de 18% para ambos os poluentes testados. Essa menor eficiência é explicada pela ausência de radiação UV-A e UV-B no espectro de emissão da lâmpada utilizada, ao contrário da radiação solar, que possui pequenas porcentagens de radiação ultravioleta em sua composição.

Para os materiais XZnC 4.0 e XZnC 5.0, foi verificado que a concentração da solução de 4-clorofenol aumentou durante o experimento. Isso se dá pela formação de intermediários de degradação da molécula de 4-clorofenol. A Figura 61 apresenta o espectro de absorção das amostras coletadas durante o experimento, para os materiais XZnC 3.0 e XZnC 5.0.

Figura 61 - Espectros de absorção das amostras coletadas para os materiais: A) XZnC 3.0 e B) XZnC 5.0 (Sob luz visível).

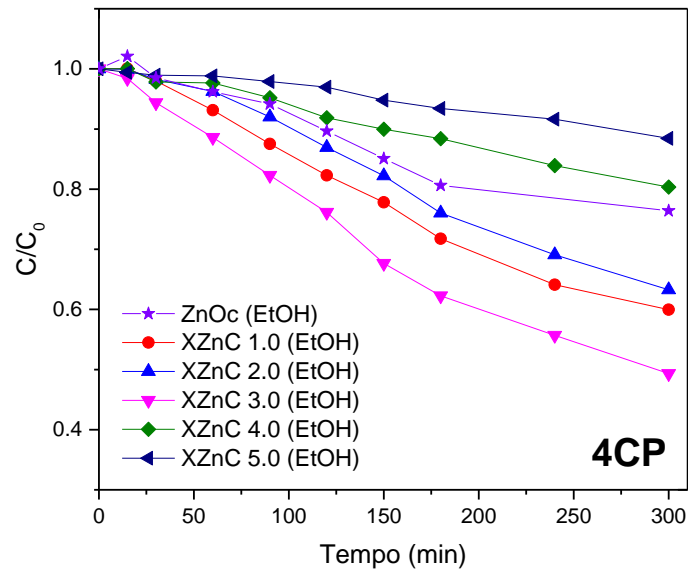


Fonte: Próprio autor

Pode-se ver que, para o material XZnC 5.0, existe um aumento significativo da absorção na faixa de comprimento 200-220nm e 240-260nm, durante o experimento. Essa variação não é observada no experimento realizado com o material XZnC 3.0. Esse comportamento é explicado pela criação dos intermediários hidroquinona, benzoquinona e 4-cloro catecol durante o experimento, sendo que esses compostos apresentam picos de absorção nos comprimentos de onda de 220, 246 e 285nm, respectivamente (ELGHNIJI et al., 2012). Dessa forma, fica claro que os materiais XZnC 4.0 e XZnC 5.0 não atingem a degradação completa do composto 4-clorofenol.

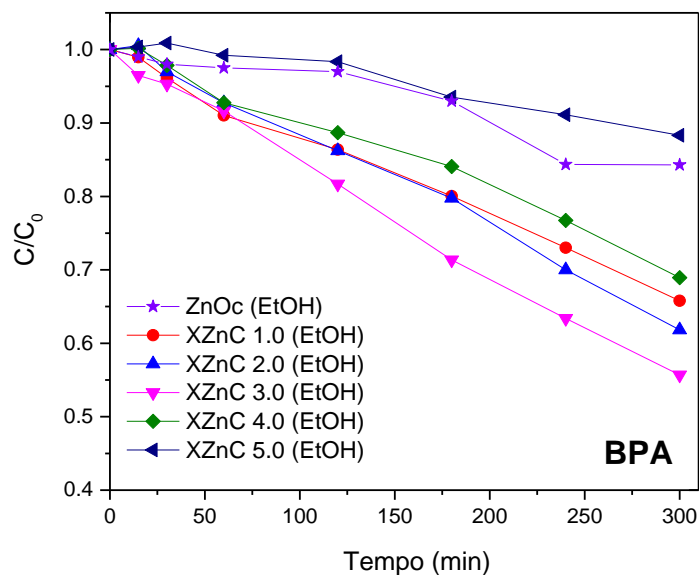
As Figuras 62 e 63 mostram os resultados obtidos, sob radiação visível, para a degradação do 4-clorofenol e bisfenol-A sob a ação dos compósitos XZnC w (EtOH).

Figura 62 - Fotodegradação do 4-clorofenol para as amostras sintetizadas em meio alcoólico ZnO_c (EtOH) e XZnC w (EtOH) (m= 0,25 g, V=0,5 L, C'₀=10 mg L⁻¹, Radiação visível).



Fonte: Próprio autor

Figura 63 - Fotodegradação do bisfenol-A para as amostras sintetizadas em meio alcoólico ZnO_c (EtOH) e XZnC w (EtOH) (m= 0,25 g, V=0,5 L, C'₀=10 mg L⁻¹, Radiação visível).



Fonte: Próprio autor

Nota-se que os resultados obtidos pelos materiais XZnC w (EtOH) são consideravelmente superiores aos obtidos pelos materiais XZnC w, sugerindo que os materiais produzidos por via alcoólica possuem maior sensibilidade a radiação no comprimento de onda visível. Esse resultado é corroborado pelas características estruturais e morfológicas dos materiais, uma vez que esses possuem menor tamanho de cristalito e partícula. Novamente, o material XZnC 3.0 (EtOH) exibiu a melhor eficiência

fotocatalítica, causando 51% de degradação do 4-clorofenol e 44% de degradação do bisfenol-A presentes no sistema.

Como proposto na seção 4.3, o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) foi utilizado para a adequação cinética dos dados obtidos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos obtidos utilizando o modelo cinético de pseudo primeira ordem (Radiação visível).

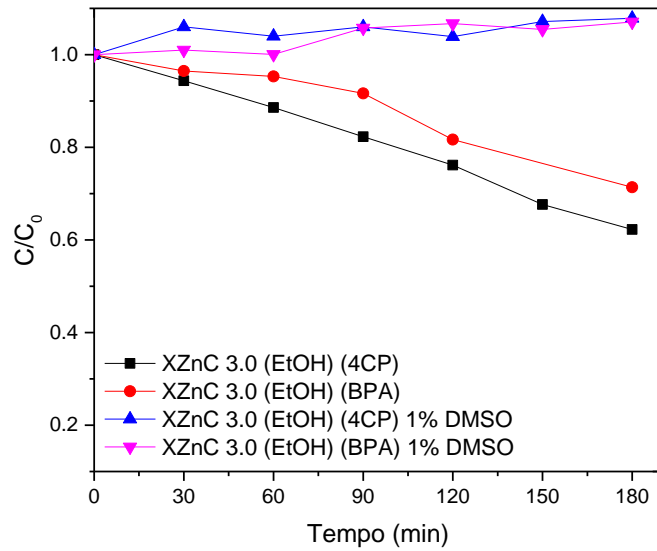
Material	4-clorofenol		Bisfenol-A	
	k_{app}	R^2	k_{app}	R^2
ZnOc	-	-	-	-
XZnC 1.0	0,0006	0,937	0,0005	0,940
XZnC 2.0	0,0006	0,949	0,0004	0,982
XZnC 3.0	0,0007	0,977	0,0007	0,946
XZnC 4.0	-	-	0,0004	0,964
XZnC 5.0	-	-	-	-
ZnOc (EtOH)	0,0009	0,947	0,0005	0,951
XZnC 1.0 (EtOH)	0,0016	0,972	0,0013	0,993
XZnC 2.0 (EtOH)	0,0017	0,984	0,0015	0,977
XZnC 3.0 (EtOH)	0,0024	0,992	0,0019	0,994
XZnC 4.0 (EtOH)	0,0007	0,985	0,0011	0,978
XZnC 5.0 (EtOH)	0,0004	0,961	0,0004	0,971

Fonte: Próprio autor

Analisando os dados obtidos, nota-se que o modelo cinético proposto é adequado ao processo fotocatalítico utilizado, sendo que os valores de R^2 são próximos de 1. O material XZnC 3.0 (EtOH) confirma sua posição como melhor fotocatalisador, obtendo o maior valor de velocidade específica.

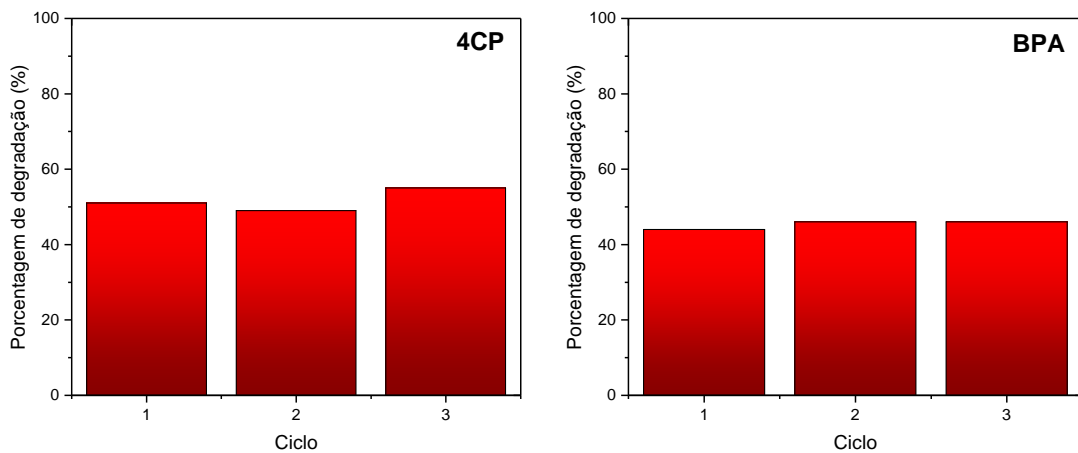
O mecanismo de reação e capacidade de reuso foram avaliados para o material XZnC 3.0 (EtOH), sob luz visível. As Figuras 64 e 65 mostram os resultados obtidos.

Figura 64 - Testes fotocatalíticos na presença de XZnC 3.0 (EtOH) e DMSO (1% v/v).



Fonte: Próprio autor

Figura 65 - Testes de reciclo para o XZnC 3.0 (EtOH) ($m= 0,25$ g, $V=0,5$ L, $C'_0=10$ mg L⁻¹, Radiação visível).



Fonte: Próprio autor

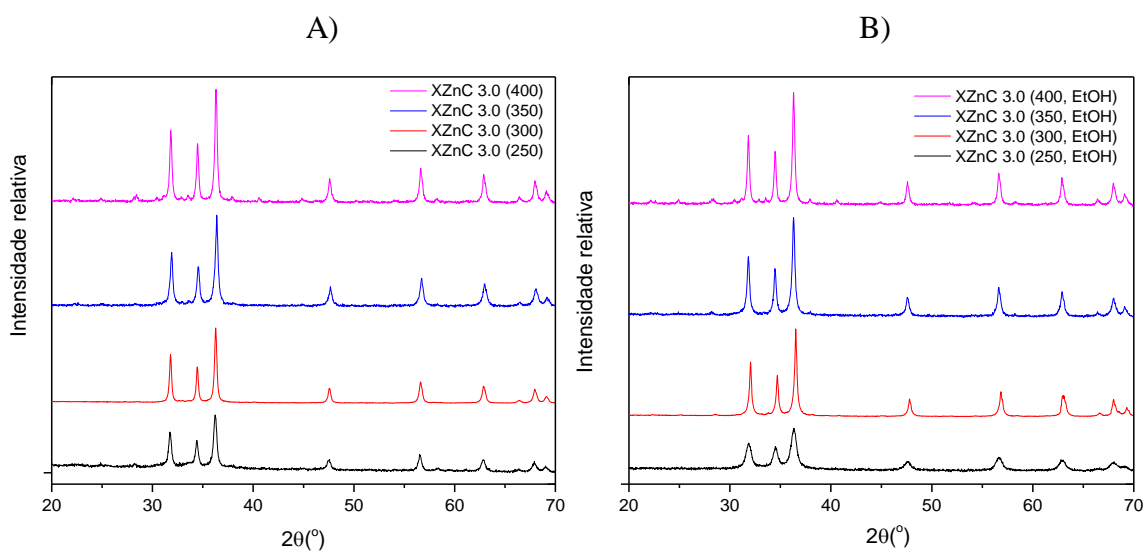
Pode-se ver que, assim como nos testes sob radiação solar, a presença do DMSO na solução inibe completamente a atividade fotocatalítica do catalisador, confirmando que o mecanismo de reação é controlado pelo radical hidroxila. A capacidade de reciclo do material também se repete, de modo que este compósito também pode ser reutilizado em ciclos de degradação sob luz visível.

4.4 EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NAS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS

4.4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A Figura 66 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais XZnC 3.0 (T) e XZnC 3.0 (T, EtOH).

Figura 66 - Difratogramas dos materiais: A) XZnC 3.0 (T); B) XZnC 3.0 (T, EtOH).



Fonte: Próprio autor

Os difratogramas obtidos apresentam os picos característicos do óxido de zinco de estrutura hexagonal (wurtzita) (MOEZZI; CORTIE; MCDONAGH, 2016). Pode-se também notar que os materiais calcinados em 250°C apresentam picos mais largos e menos definidos, sugerindo uma menor cristalinidade dos materiais (THEIVASANTHI; ALAGAR, 2013). O tamanho de cristalito de cada material foi calculado seguindo a metodologia proposta na seção 4.1.1. Os resultados são exibidos na Tabela 8.

Tabela 8- Tamanho aparente dos cristalitos para os materiais XZnC w (T) e XZnC w (T, EtOH).

Material	β_c (rad)	L_c (nm)
XZnC 3.0 (250)	0,30	5,50
XZnC 3.0 (300)	0,22	7,50
XZnC 3.0 (350)	0,24	6,87
XZnC 3.0 (400)	0,23	7,17
XZnC 3.0 (250, EtOH)	0,62	2,66
XZnC 3.0 (300, EtOH)	0,31	5,32
XZnC 3.0 (350, EtOH)	0,25	6,60
XZnC 3.0 (400, EtOH)	0,21	7,86

Fonte: Próprio autor

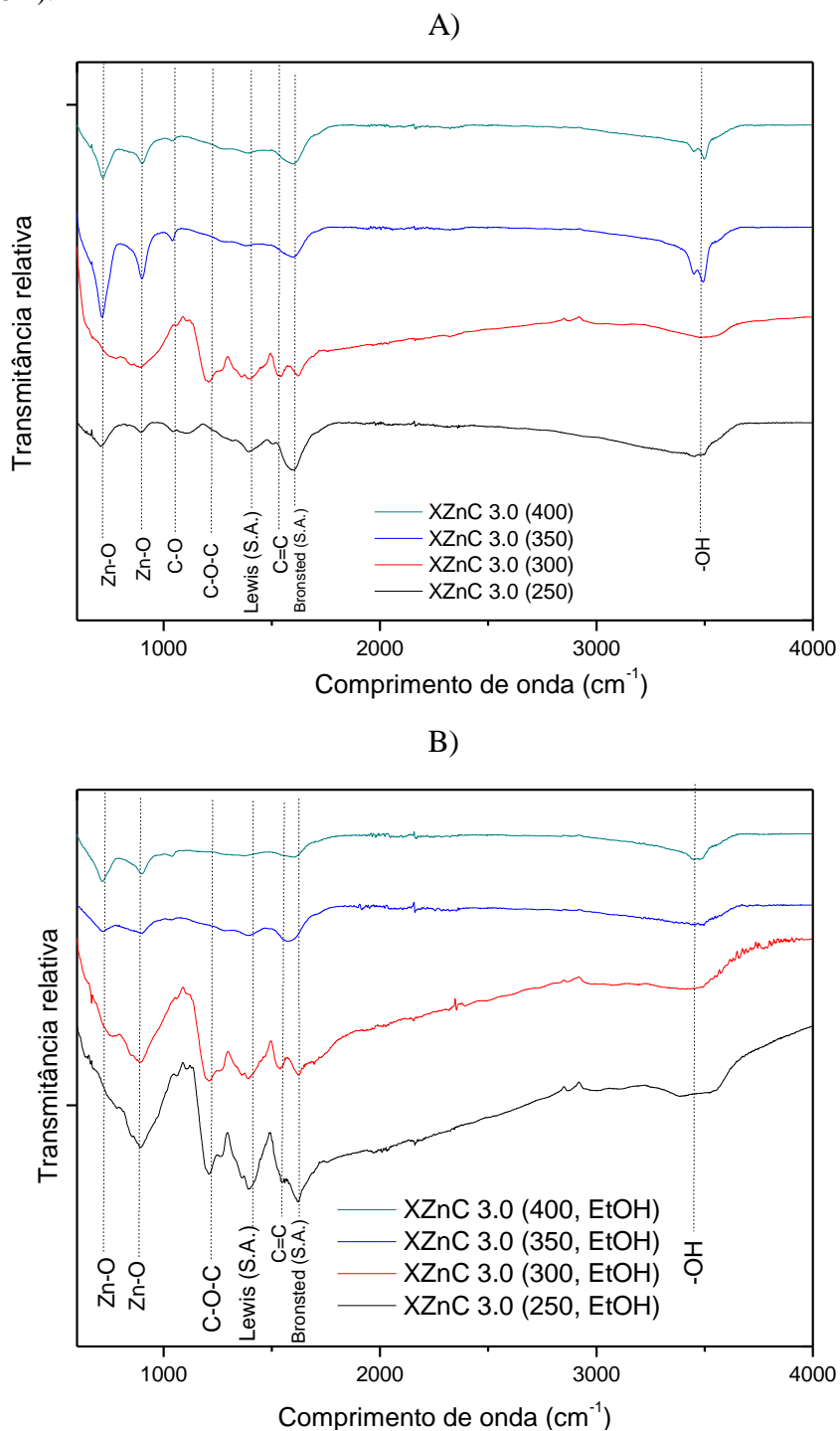
Pode-se ver que, para os materiais XZnC w (T), temperaturas acima de 300 °C não acarretam mudança significativa no tamanho do cristalito do material. Entretanto, para os XZnC w (T, EtOH), uma maior temperatura de calcinação resulta em um material com um maior tamanho de cristalito.

Uma vez que a atividade fotocatalítica é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito do material, um aumento na temperatura de calcinação dos materiais preparados via alcoólica pode causar uma diminuição em sua eficiência como fotocatalisador (PARDESHI; PATIL, 2009).

4.4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A Figura 67 apresenta os resultados da espectroscopia no infravermelho para os materiais XZnC 3.0 (T) e XZnC 3.0 (T, EtOH).

Figura 67 - Espectros no infravermelho para os materiais: A) XZnC 3.0 (T); B) XZnC 3.0 (T, EtOH).



Fonte: Próprio autor

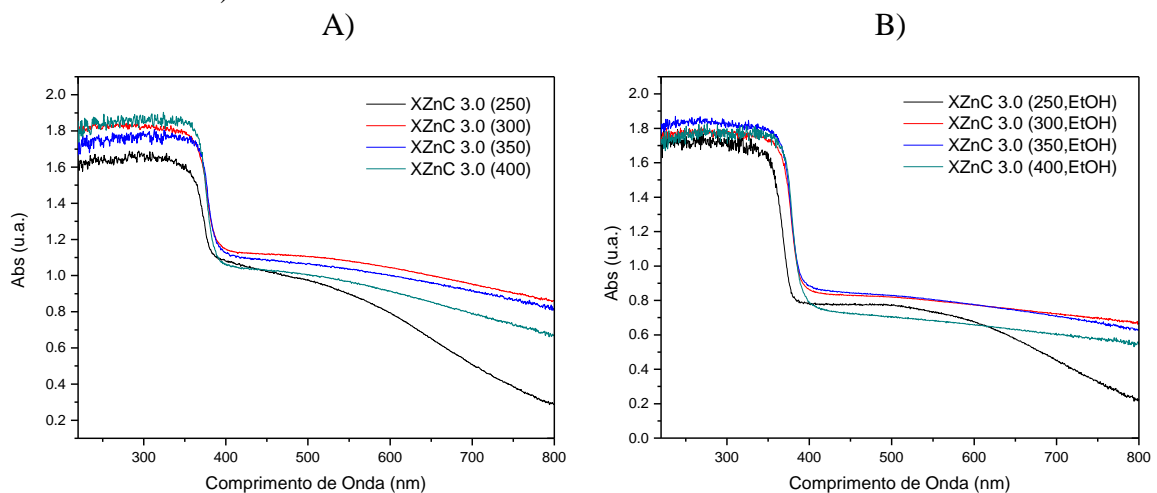
Pode-se ver que, para todos os materiais, o aumento na temperatura de calcinação provoca uma queda de intensidade substancial nas bandas localizadas em 1200, 1440 e 1500 cm^{-1} , relacionados às ligações C-O-C, presença de anéis benzênicos e grupos ácidos de Lewis no material, respectivamente. Esse resultado é encontrado devido à

decomposição do material orgânico e remoção de grupos ácidos da superfície do material causados pelo aumento na temperatura de calcinação. A remoção de grupos ácidos da superfície do material pode ser negativa no que tange suas propriedades fotocatalíticas, uma vez que a presença desses grupos na superfície de um material tende a aumentar sua atividade fotocatalítica (NIU et al., 2016).

4.4.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA

A Figura 68 apresenta os espectros de refletância difusa para os materiais XZnC 3.0 (T) e XZnC 3.0 (T, EtOH).

Figura 68 - Espectros de refletância difusa para os materiais: A) XZnC 3.0 (T); B) XZnC 3.0 (T, EtOH).



Fonte: Próprio autor

Nota-se que os materiais calcinados a 300°C exibem uma maior capacidade de absorção em comprimentos de onda menos energéticos. Isso ocorre devido à baixa carbonização dos materiais calcinados a menores temperaturas e a perda de carbono ocasionada por temperaturas de calcinação mais altas.

Utilizando a metodologia proposta anteriormente, a energia de gap dos materiais XZnC 3.0 (T) e XZnC 3.0 (T, EtOH) foi calculada. Os resultados são exibidos na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores de $1/\lambda_{gap}$ e E_{gap} (eV) para os materiais XZnC 3.0 (T) e XZnC 3.0 (T, EtOH).

Material	$1/\lambda_{gap}(\text{nm}^{-1})$	E_{gap} (eV)
XZnC 3.0 (250)	0,002661	3,30
XZnC 3.0 (300)	0,002560	3,17
XZnC 3.0 (350)	0,002591	3,21
XZnC 3.0 (400)	0,002590	3,21
XZnC 3.0 (250, EtOH)	0,002662	3,30
XZnC 3.0 (300, EtOH)	0,002575	3,19
XZnC 3.0 (350, EtOH)	0,002580	3,20
XZnC 3.0 (400, EtOH)	0,002592	3,21

Fonte: Próprio autor

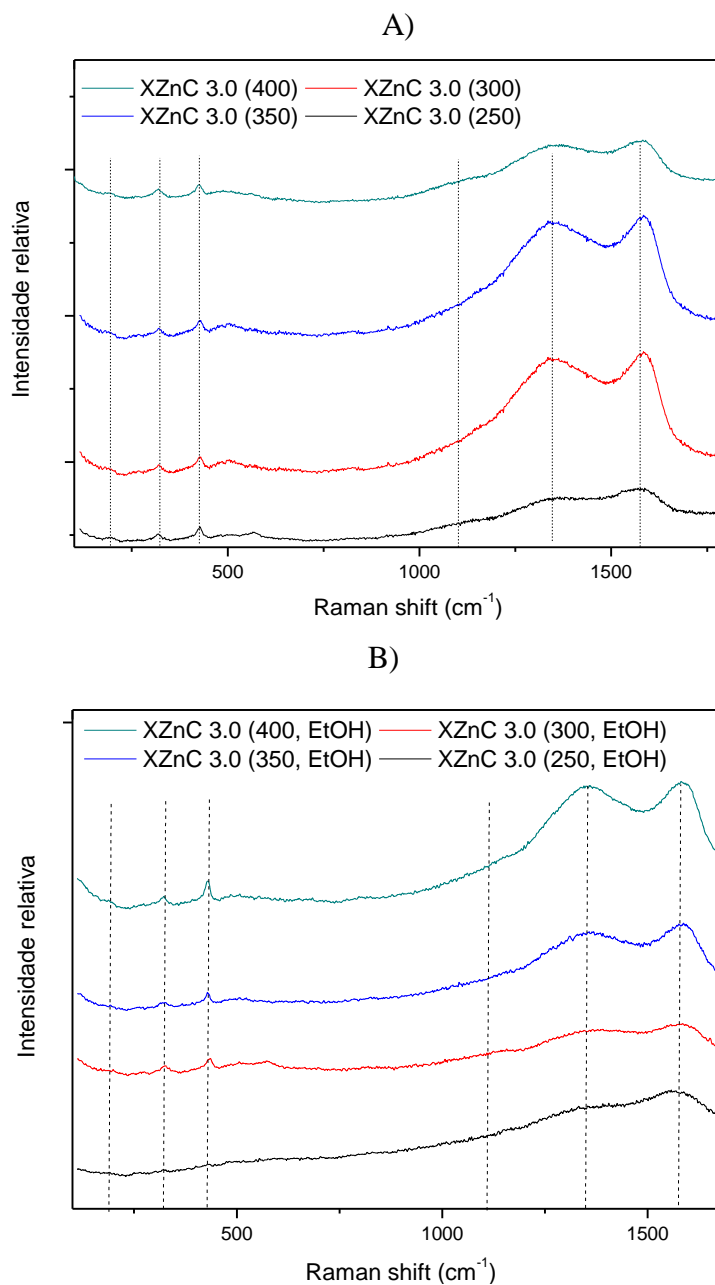
Analisando as energias de gap obtidas para cada material percebe-se que os menores valores foram encontrados nos materiais calcinados na temperatura de 300°C, sugerindo que esta temperatura é ideal para a calcinação dos compósitos preparados. Também podemos notar que a energia de gap para os materiais calcinados a 250 °C é consideravelmente superior, indicando que a baixa cristalinidade do óxido de zinco no compósito, assim como uma menor carbonização do xerogel presente, tem influência significativa em suas propriedades eletrônicas.

Dessa forma, é possível dizer que os materiais calcinados 300°C apresentam propriedades otimizadas para uso como fotocatalisadores, apresentando maior absorção de radiação de baixa energia e menores valores de energia de gap.

4.4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 69 apresenta os espectros Raman para os materiais XZnC 3.0 (T) e XZnC 3.0 (T, EtOH).

Figura 69 - Espectros Raman para os materiais: A) XZnC 3.0 (T); B) XZnC 3.0 (T, EtOH).



Fonte: Próprio autor

Como nas análises anteriores, estão presentes os picos relativos ao óxido de zinco (270, 332 e 440 cm⁻¹) e as bandas D e G do carbono (1380 e 1580 cm⁻¹, respectivamente). A razão I_D/I_G para os materiais foram calculadas seguindo a metodologia proposta anteriormente. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de I_d/I_g para os materiais calcinados em diferentes temperaturas.

Material	I_d/I_g
XZnC 3.0 (250)	0.91
XZnC 3.0 (300)	2.66
XZnC 3.0 (350)	3.53
XZnC 3.0 (400)	3.35
XZnC 3.0 (250, EtOH)	0.43
XZnC 3.0 (300, EtOH)	2.14
XZnC 3.0 (350, EtOH)	2.39
XZnC 3.0 (400, EtOH)	2.37

Fonte: Próprio autor

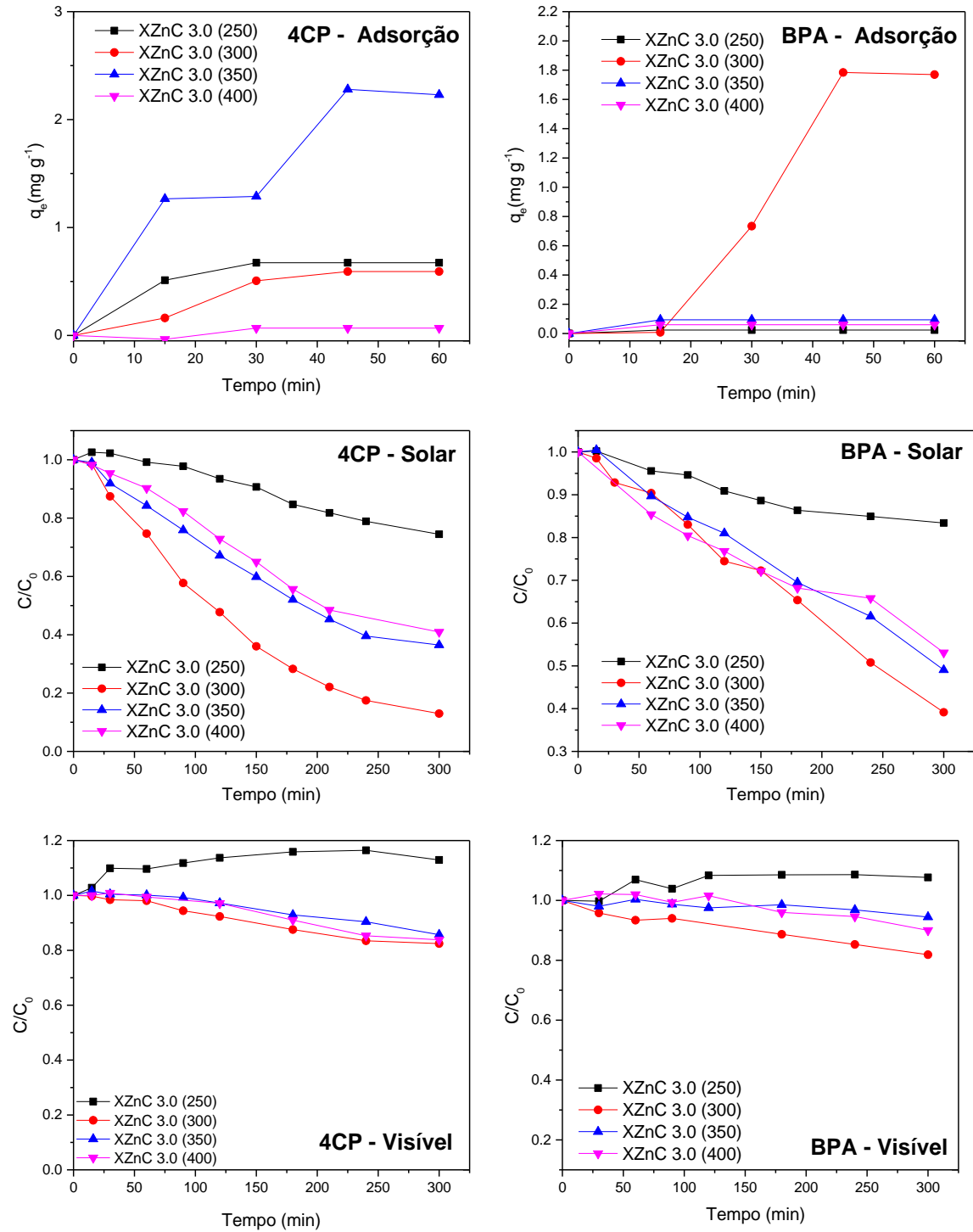
Devido aos valores obtidos na relação I_d/I_g , nota-se que o aumento na temperatura de calcinação dos materiais tende favorecer o aumento no nível de desordem e defeitos na estrutura do material (menor grafitação).

Dessa forma, a estrutura carbonosa obtida em altas temperaturas não é ideal para o processo fotocatalítico, pois esta exibirá uma menor capacidade de condução dos elétrons livres formados durante o processo de fotoexcitação, uma vez que um menor índice de grafitação resultará em uma menor condutividade elétrica.

4.4.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E ESTUDO DE ADSORÇÃO

Os resultados dos testes de adsorção e fotocatalise dos XZnC 3.0 (T) para os compostos 4-clorofenol (4CP) e bisfenol-A (BPA) são mostrados na Figura 70.

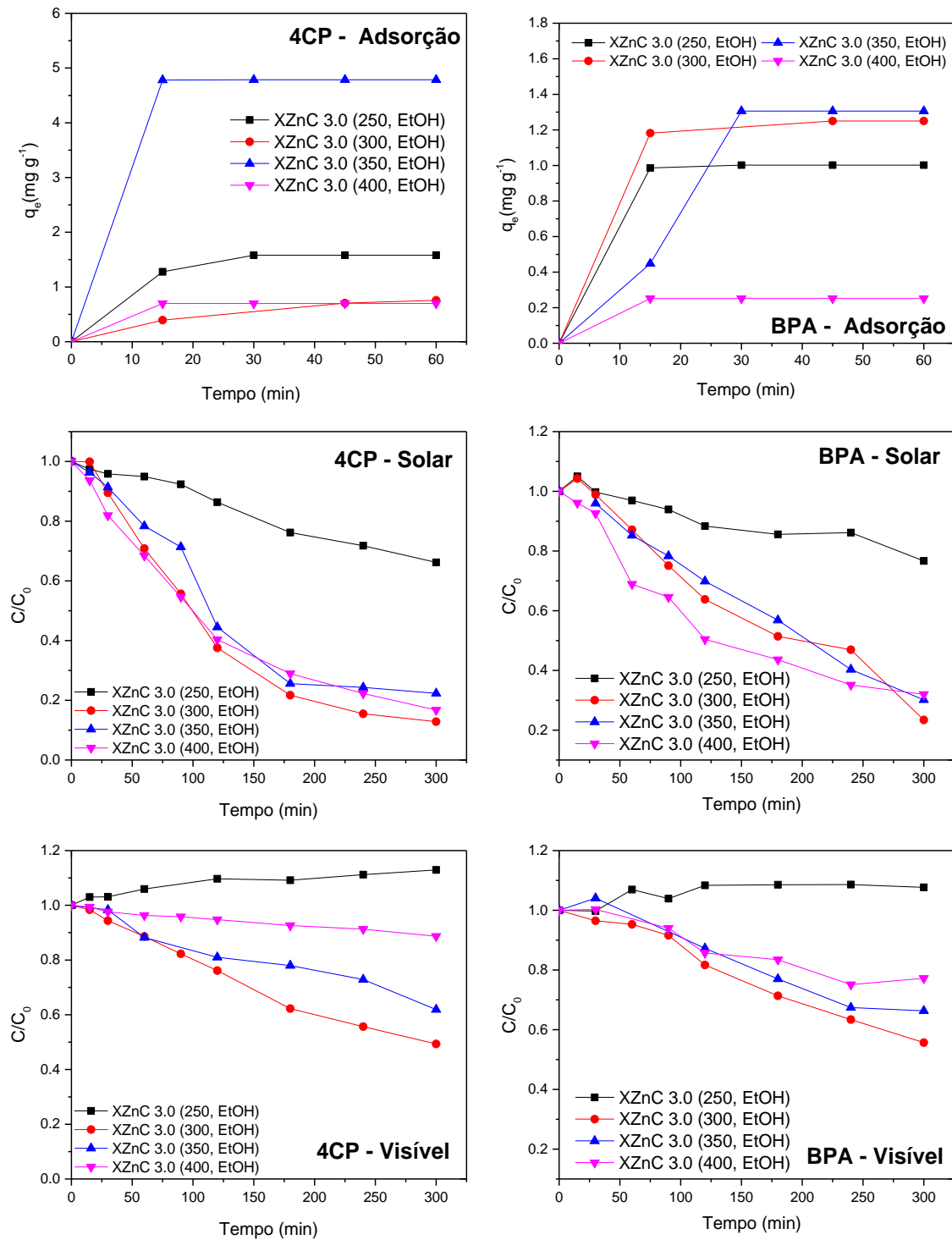
Figura 70 - Resultados de adsorção e fotocatalise obtidos para os materiais XZnC 3.0 (T).



Fonte: Próprio autor

Os resultados dos testes de adsorção e fotocatalise dos XZnC 3.0 (T, EtOH) para os compostos 4-clorofenol (4CP) e bisfenol-A (BPA) são mostrados na Figura 71.

Figura 71 - Resultados de adsorção e fotocatalise obtidos para os materiais XZnC 3.0 (T, EtOH).



Fonte: Próprio autor

Nota-se que, para a adsorção de 4-clorofenol, os materiais calcinados em 350°C apresentam os maiores valores de capacidade de adsorção, indicando que esse tratamento térmico se mostrou vantajoso para a capacidade de adsorção dos materiais. Contudo, os

materiais calcinados em 400°C apresentaram piora na capacidade de adsorção, para todos os materiais e compostos. Isso se deve, provavelmente, à significativa perda de grupos superficiais sofrida pelo material, evidenciada pelo espectro de refletância difusa dos materiais.

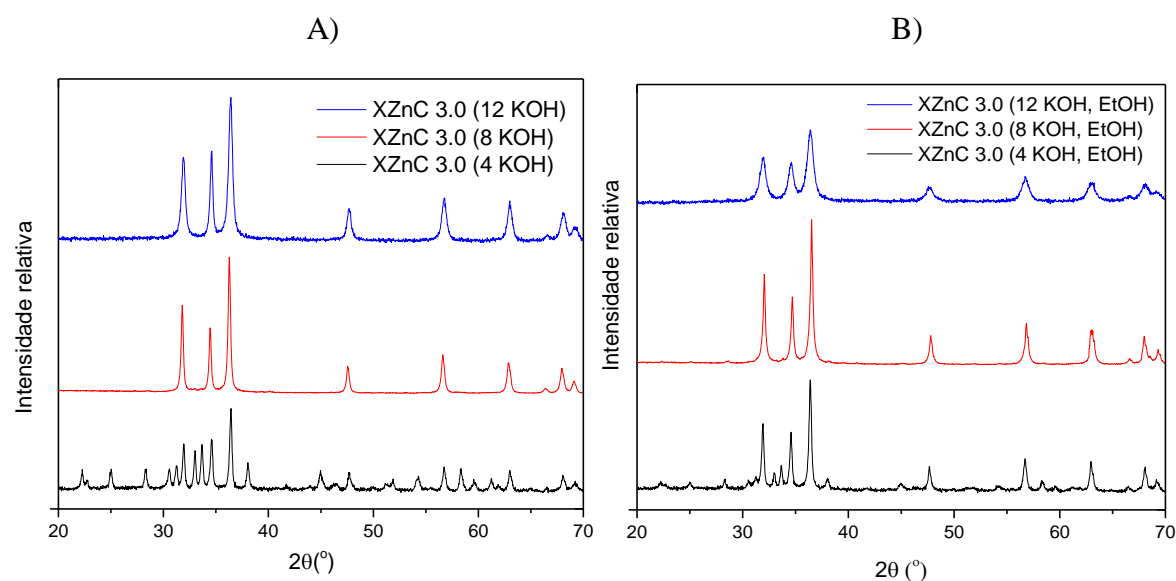
No que tange aos testes fotocatalíticos, os materiais calcinados em 300°C apresentaram os melhores resultados, em todos os testes realizados (solar e visível). Esse resultado pode ser explicado pelas propriedades evidenciadas anteriormente para esses materiais, como sua menor energia de gap e maior absorção de radiação na região do visível.

4.5 INFLUENCIA DA QUANTIDADE DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO (KOH) NAS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS

4.5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A Figura 72 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais XZnC 3.0 (y KOH) e XZnC 3.0 (y KOH, EtOH).

Figura 72 - Difratogramas obtidos para os materiais: A) XZnC 3.0 (y KOH); B) XZnC 3.0 (y KOH, EtOH).



Fonte: Próprio autor

Nota-se, primeiramente, que os materiais sintetizados utilizando 4g de KOH apresentam a estrutura do hidroxiclreto de zinco monohidratado (MOEZZI; CORTIE; MCDONAGH, 2016), indicando que o pH da síntese também é essencial para a inibição dessa fase. Os demais materiais apresentam somente a estrutura hexagonal do óxido de zinco (wurtzita).

Novamente, o tamanho de cristalito de cada material foi calculado seguindo a metodologia proposta na seção 4.1.1. Os resultados são exibidos na Tabela 11.

Tabela 11 - Tamanho aparente de cristalito dos materiais XZnC 3.0 (y KOH) e XZnC 3.0 (y KOH, EtOH).

Material	β_c (rad)	L_c (nm)
XZnC 3.0 (4 KOH)	0,23	7,17
XZnC 3.0 (8 KOH)	0,22	7,50
XZnC 3.0 (12 KOH)	0,39	4,23
XZnC 3.0 (4 KOH, EtOH)	0,22	7,50
XZnC 3.0 (8 KOH, EtOH)	0,31	5,32
XZnC 3.0 (12 KOH, EtOH)	0,62	2,66

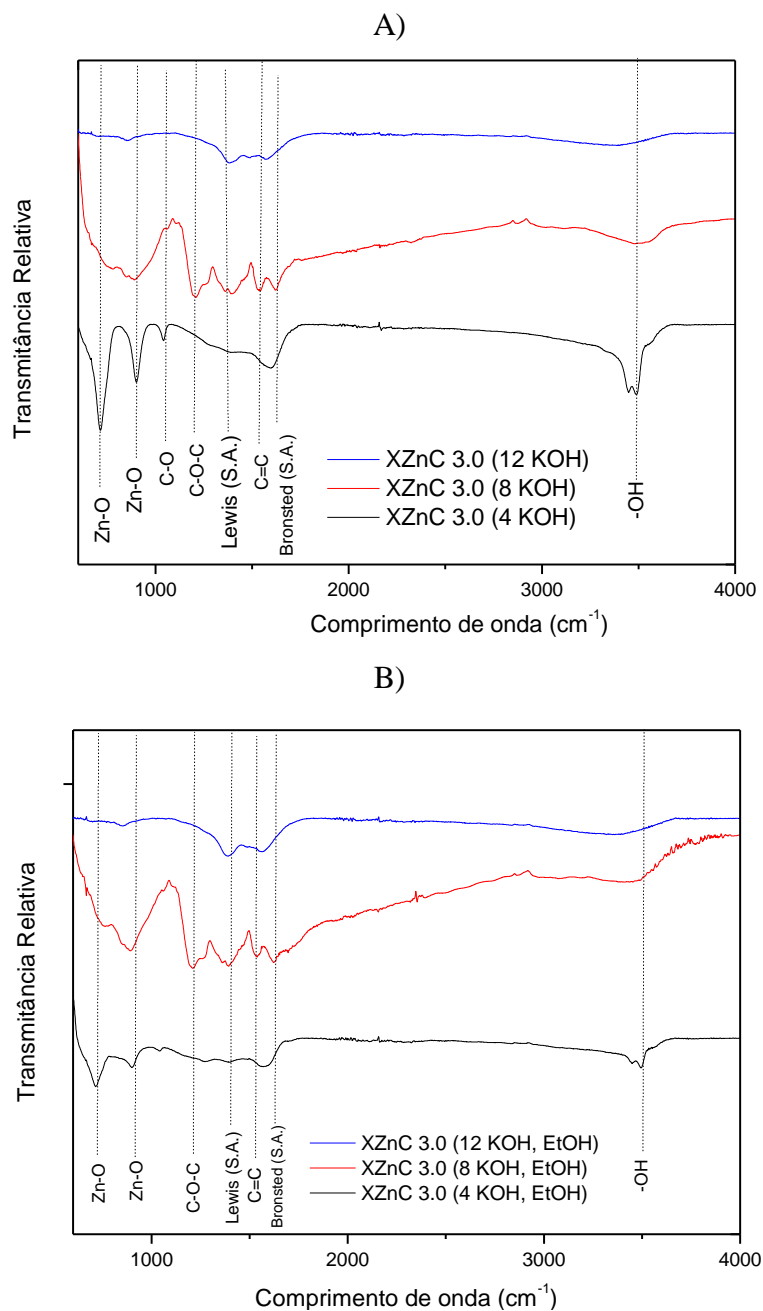
Fonte: Próprio autor

Nota-se que uma maior quantidade de KOH na síntese resulta em materiais (XZnC 3.0 (12 KOH) e XZnC 3.0 (12 KOH, EtOH)) com cristalitos de menor tamanho. Isso se deve à maior concentração de base utilizada, que leva a formação de maior quantidade de sítios de nucleação e, conseqüentemente, a um menor tamanho de cristalito (KOUTU; SHASTRI; MALIK, 2016).

4.5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A Figura 73 apresenta os resultados da espectroscopia no infravermelho para os materiais XZnC 3.0 (y-KOH) e XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH).

Figura 73 - Espectros no infravermelho para os materiais: A) XZnC 3.0 (y-KOH); B) XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH).



Fonte: Próprio autor

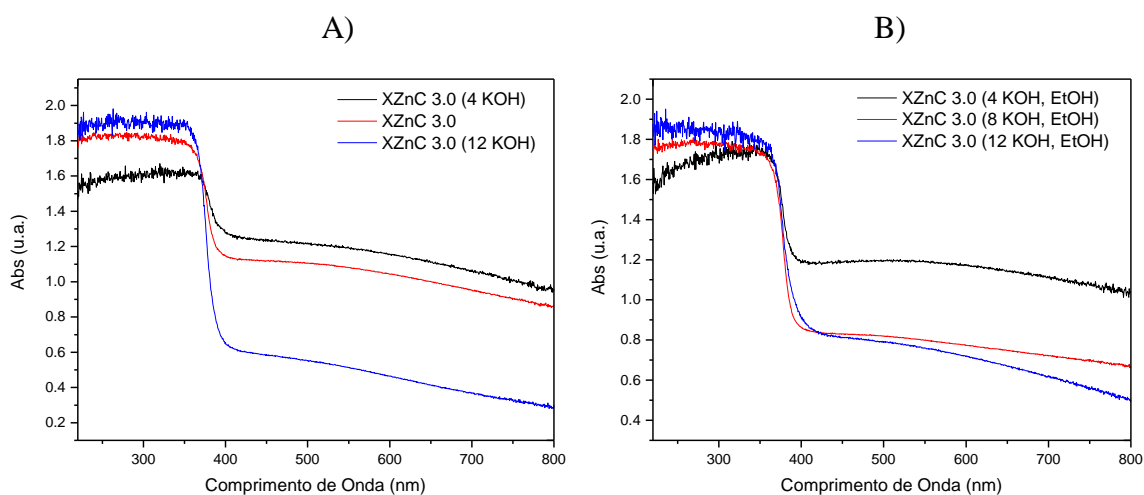
Pode-se ver, para o XZnC 3.0 (4-KOH), XZnC 3.0 (4-KOH, EtOH), XZnC 3.0 (12-KOH) e XZnC 3.0 (12-KOH, EtOH) a supressão dos picos relacionados as ligações C-O-C (1200 cm^{-1}). A diminuição das ligações C-O-C pode indicar que a quantidade de KOH utilizado ou o tempo de reação não favoreceu a interconexão das moléculas de tanino, uma vez que estas são ocasionadas por pontes de metileno-éter (REY-RAAP; ARENILLAS; MENÉNDEZ, 2017).

Os materiais XZnC 3.0 (4-KOH), XZnC 3.0 (4-KOH, EtOH) também apresentaram redução significativa no pico relacionado aos sítios ácidos de Lewis (1440 cm^{-1}), o que pode ser desfavorável ao processo fotocatalítico, como discutido na seção 4.4.2.

4.5.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA

A Figura 74 apresenta os espectros de refletância difusa para os materiais XZnC 3.0 (y-KOH) e XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH).

Figura 74 - Espectros de refletância difusa para os materiais: A) XZnC 3.0 (y-KOH); B) XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH).



Fonte: Próprio autor

Nota-se que os materiais XZnC 3.0 (4-KOH) e XZnC 3.0 (4-KOH, EtOH) exibem uma maior capacidade de absorção de comprimentos de onda menos energéticos. Os materiais XZnC 3.0 (12-KOH) e XZnC 3.0 (12-KOH, EtOH) exibiram baixa absorção de radiação menos energética, sugerindo que o efeito sinérgico entre óxido de zinco e xerogel de carbono foi prejudicado pela síntese onde uma maior massa de hidróxido de potássio foi utilizada.

Utilizando a metodologia proposta anteriormente, a energia de gap dos materiais XZnC 3.0 (y-KOH) e XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH) foi calculada. Os resultados são exibidos na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores de $1/\lambda_{gap}$ e E_{gap} (eV) para os materiais XZnC 3.0 (y-KOH) e XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH).

Material	$1/\lambda_{gap}$ (nm ⁻¹)	E_{gap} (eV)
XZnC 3.0 (4-KOH)	0,002533	3,14
XZnC 3.0 (8-KOH)	0,002560	3,17
XZnC 3.0 (12-KOH)	0,002620	3,35
XZnC 3.0 (4-KOH, EtOH)	0,002572	3,19
XZnC 3.0 (8-KOH, EtOH)	0,002575	3,19
XZnC 3.0 (12-KOH, EtOH)	0,002599	3,22

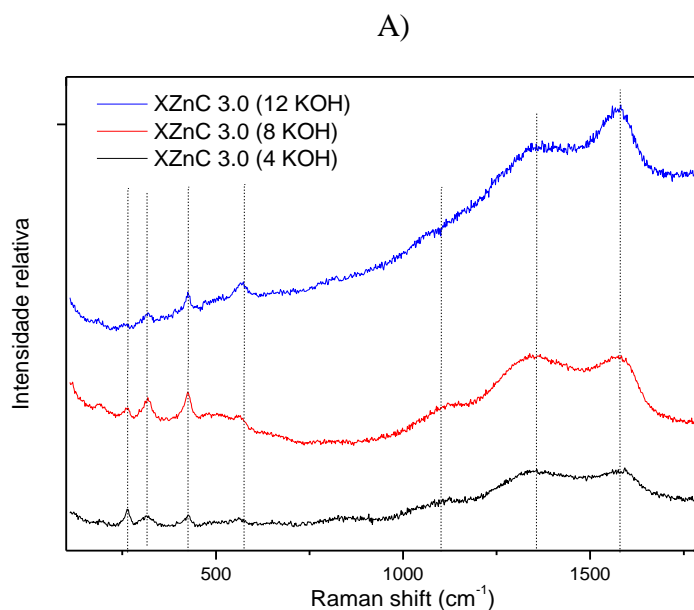
Fonte: Próprio autor

Analisando as energias de gap obtidas para cada material nota-se que os menores valores foram encontrados nos materiais XZnC 3.0 (4-KOH) e XZnC 3.0 (4-KOH, EtOH).

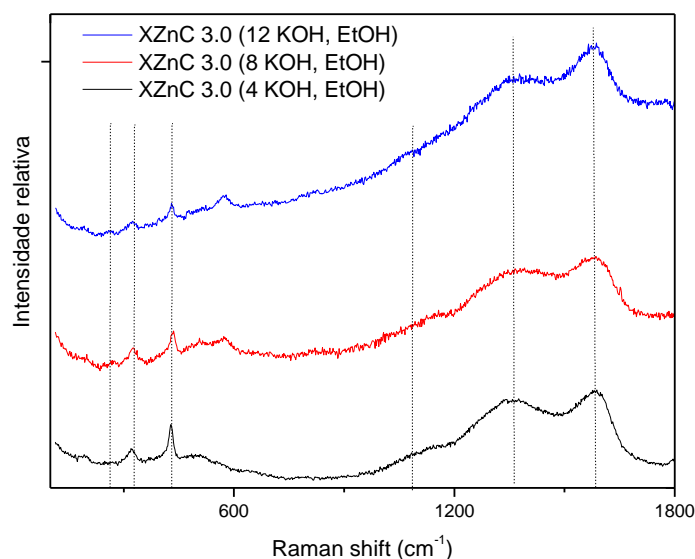
4.5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 75 apresenta os espectros Raman para os materiais XZnC 3.0 (y-KOH) e XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH).

Figura 75 - Espectros Raman para os materiais: A) XZnC 3.0 (y-KOH); B) XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH).



B)



Fonte: Próprio autor

Como nas análises anteriores, estão presentes os picos relativos ao óxido de zinco (270, 332 e 440 cm^{-1}) e as bandas D e G do carbono (1380 e 1580 cm^{-1} , respectivamente). A razão I_d/I_g para os materiais foram calculadas seguindo a metodologia proposta anteriormente. Os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Valores de I_d/I_g para os materiais XZnC 3.0 (y-KOH) e XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH).

Material	I_d/I_g
XZnC 3.0 (4-KOH)	2,78
XZnC 3.0 (8-KOH)	2,66
XZnC 3.0 (12-KOH)	1,11
XZnC 3.0 (4-KOH, EtOH)	4,10
XZnC 3.0 (8-KOH, EtOH)	2,14
XZnC 3.0 (12-KOH, EtOH)	1,03

Fonte: Próprio autor

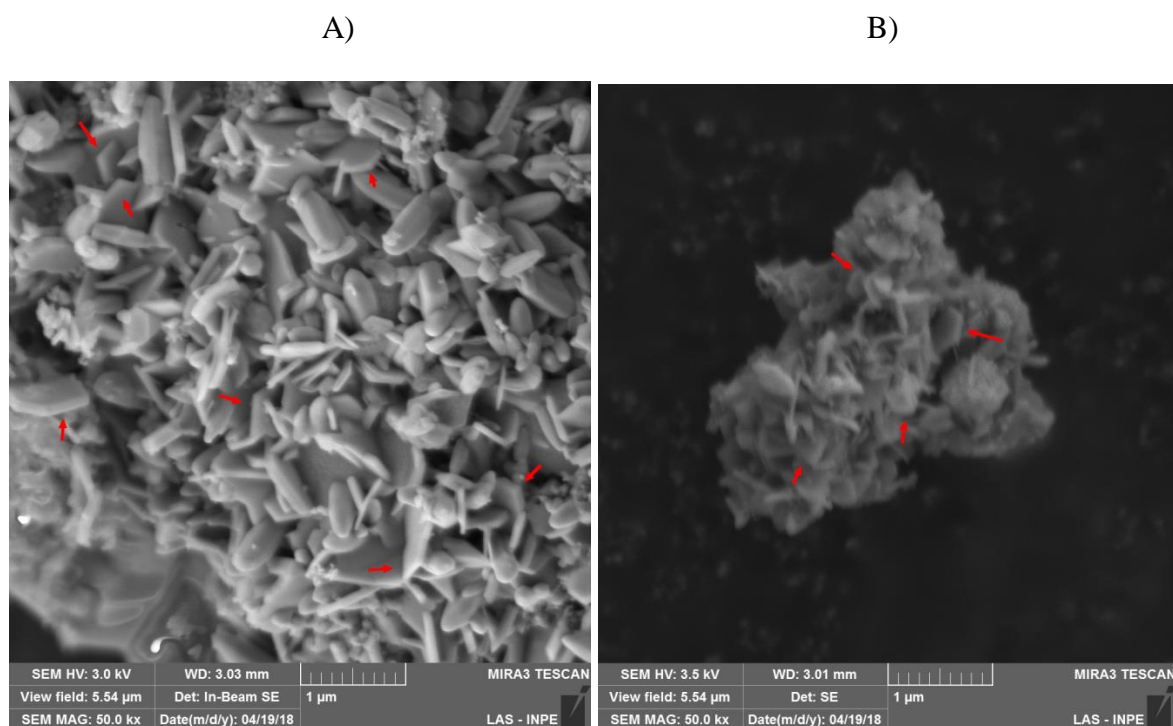
Devido aos valores obtidos na relação I_d/I_g , nota-se que uma menor quantidade de KOH utilizado na síntese dos materiais tende favorecer o aumento no nível de desordem e defeitos na estrutura do material. Esse resultado indica que materiais sintetizados com uma menor quantidade de KOH apresentam menor índice de grafitação em sua porção

carbonosa, o que acarretará em uma diminuição da condutividade elétrica dos compósitos, e, como consequência, a provável redução de sua eficiência fotocatalítica.

4.5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

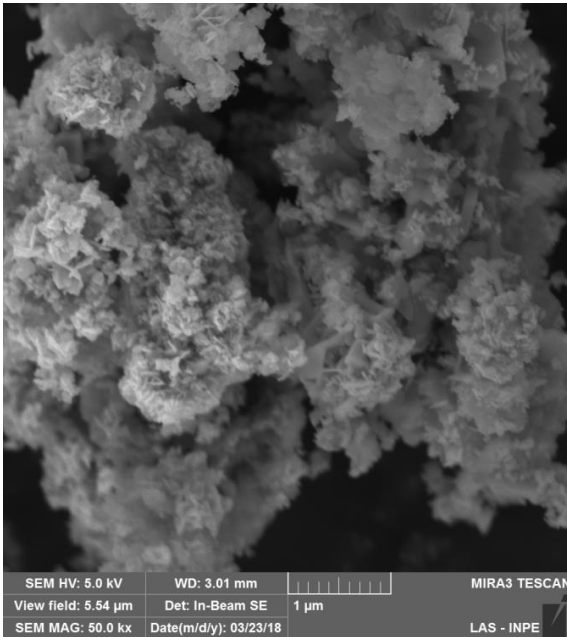
A Figura 76 mostra as micrografias obtidas para os materiais XZnC 3.0 (γ -KOH) e XZnC 3.0 (γ -KOH, EtOH).

Figura 76 - Micrografias (50000x) para os materiais: A) XZnC 3.0 (4-KOH); B) XZnC 3.0 (4-KOH, EtOH); C) XZnC 3.0 (8-KOH); D) XZnC 3.0 (8-KOH, EtOH); E) XZnC 3.0 (12-KOH) e F) XZnC 3.0 (12-KOH, EtOH).

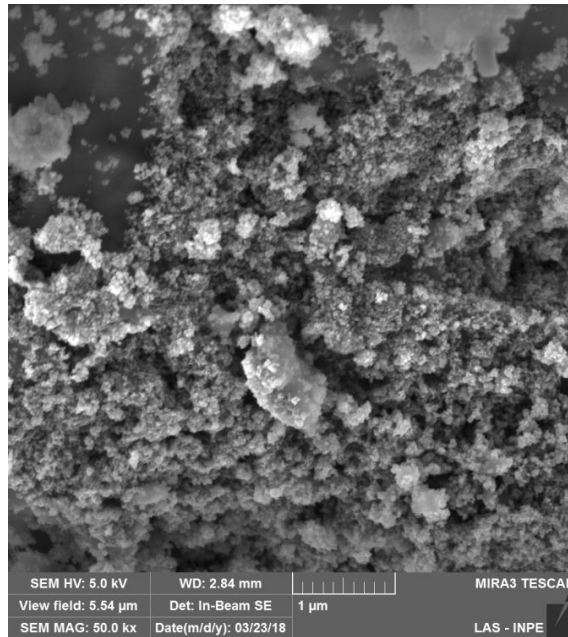


continua

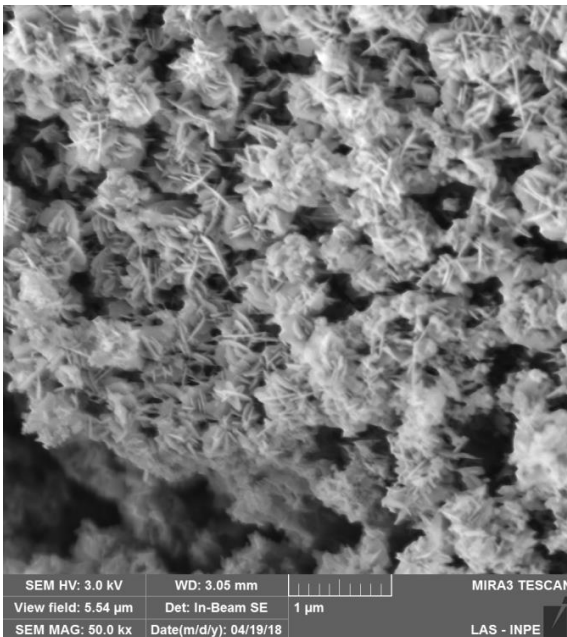
C)



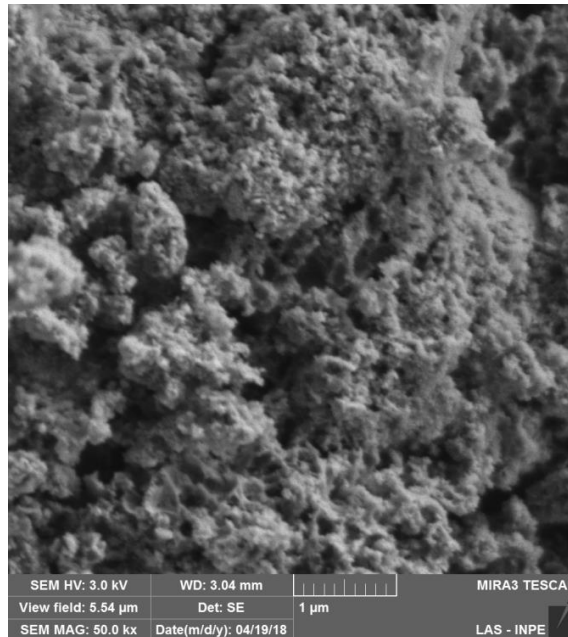
D)



E)



F)



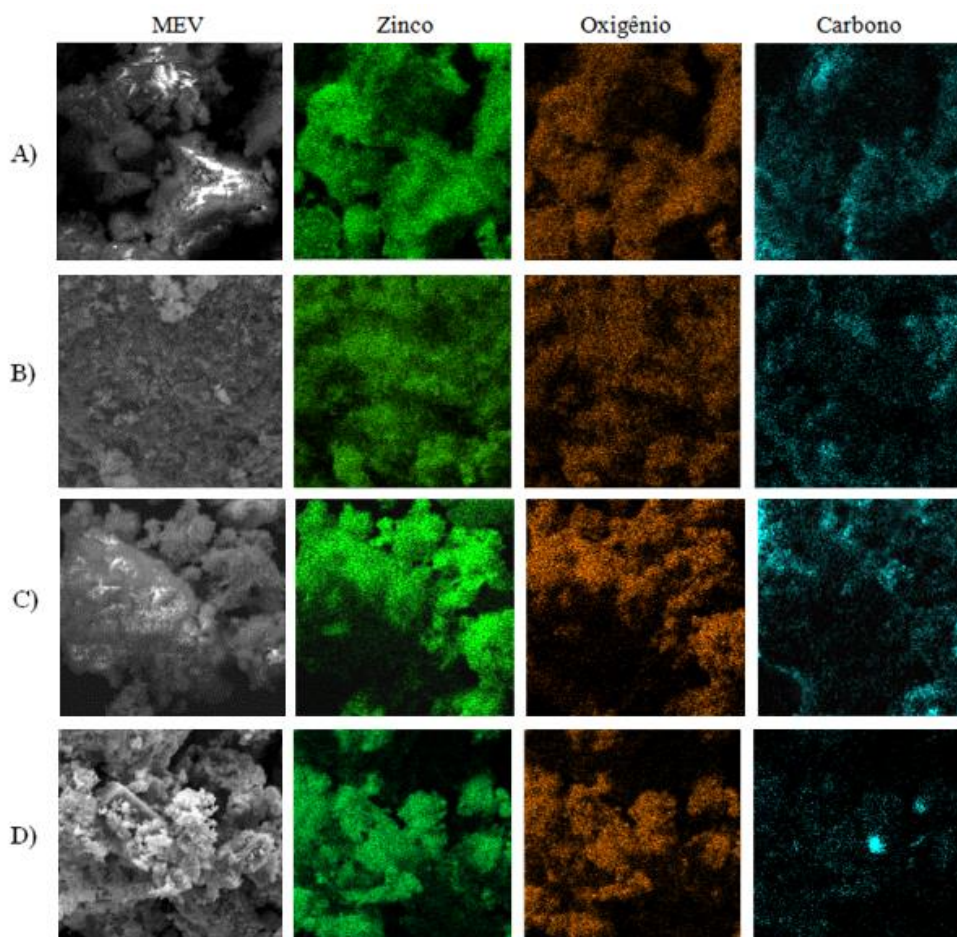
Fonte: Próprio autor

Analisando a Figura 76, fica clara a influência da quantidade de catalisador na morfologia dos compósitos produzidos. Os materiais XZnC 3.0 (4-KOH) e XZnC 3.0 (4-KOH, EtOH) (Figuras 76-A e 76-B) apresentam tamanho de partícula superior (aproximadamente 500nm) e placas hexagonais características do subproduto hidroxicloreto de zinco mono-hidratado, indicadas pelas setas vermelhas. O material XZnC

3.0 (12-KOH) é composto de um aglomerado de partículas em forma de agulhas, enquanto que o material XZnC 3.0 (8-KOH) é composto por uma mistura de partículas nodulares e agulhas, como discutido previamente na seção 4.1.7. O material XZnC 3.0 (12-KOH, EtOH) não apresentou mudança significativa em sua morfologia em relação ao material XZnC 3.0 (8-KOH, EtOH).

A Figura 77 mostra o mapeamento elementar para os materiais XZnC 3.0 (y-KOH) e XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH). O mapeamento das amostras XZnC 3.0 (8-KOH) e XZnC 3.0 (8-KOH, EtOH) pode ser visto na seção 4.1.7, Figuras 42-C e 43-C, respectivamente.

Figura 77 - Mapeamento elementar para os materiais: A) XZnC 3.0 (4-KOH); B) XZnC 3.0 (12-KOH); C) XZnC 3.0 (4-KOH, EtOH) e D) XZnC 3.0 (12-KOH, EtOH).



Fonte: Próprio autor

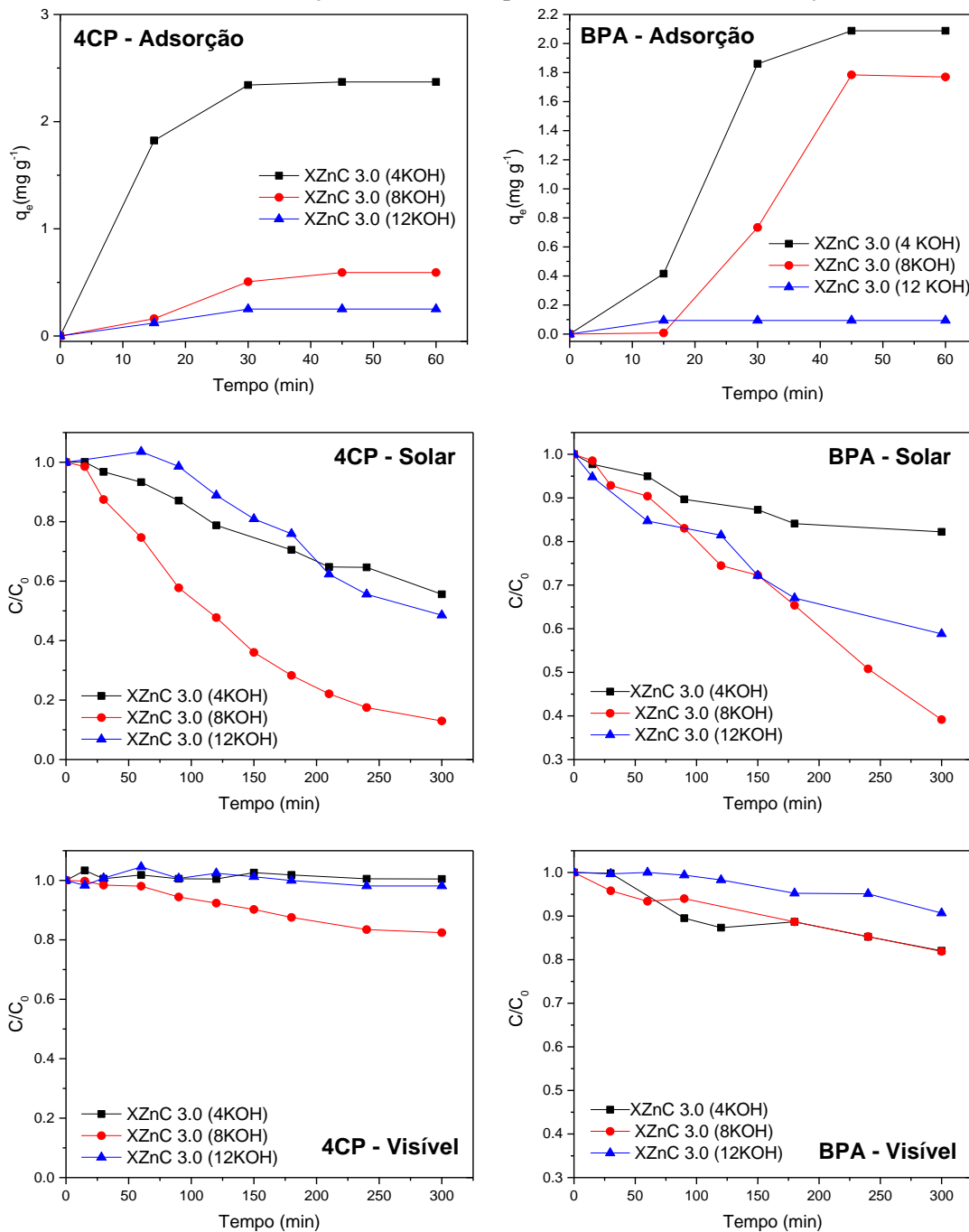
Os resultados obtidos pelo mapeamento elementar confirmam a menor incorporação do xerogel de carbono nos materiais XZnC 3.0 (12-KOH) e XZnC 3.0 (12-KOH, EtOH), uma vez que a porcentagem em peso de carbono nesses materiais foram de 15.8 e 6.7%. Como referência podemos tomar os materiais XZnC 3.0 (4-KOH) e XZnC 3.0

(4-KOH, EtOH), que apresentaram porcentagem em peso de carbono de 27.8 e 33.3%, respectivamente.

4.5.6 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E ESTUDO DE ADSORÇÃO

Os resultados dos testes de adsorção e fotocatalise dos XZnC 3.0 (y-KOH) para os compostos 4-clorofenol (4CP) e bisfenol-A (BPA) são mostrados na Figura 78.

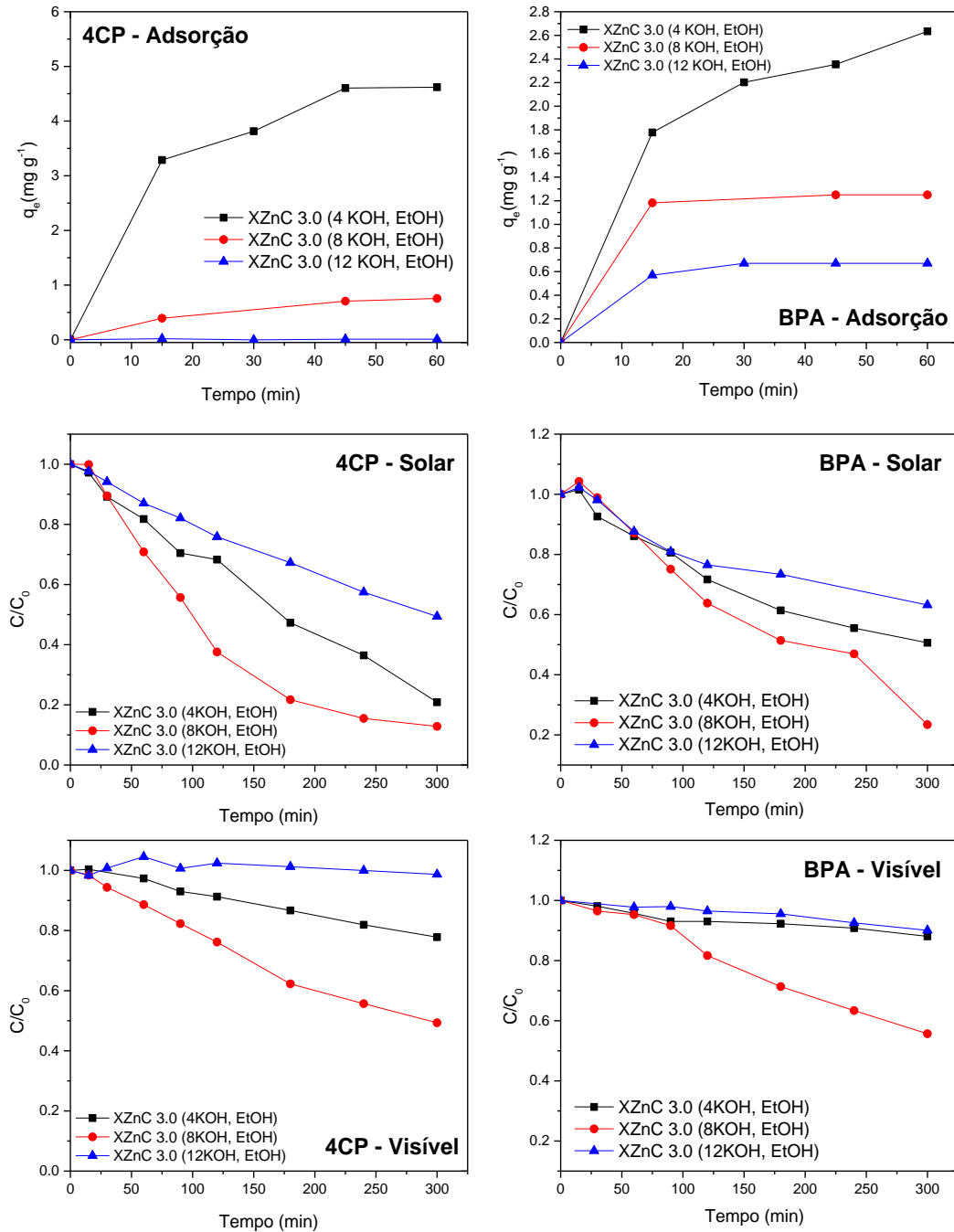
Figura 78 - Resultados de adsorção e fotocatalise para os materiais XZnC 3.0 (y-KOH).



Fonte: Próprio autor

Os resultados dos testes de adsorção e fotocatalise dos XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH) para os compostos 4-clorofenol (4CP) e bisfenol-A (BPA) são mostrados na Figura 79.

Figura 79 - Resultados de adsorção e fotocatalise obtidos para os materiais XZnC 3.0 (y-KOH, EtOH).



Fonte: Próprio autor

Para o processo de adsorção, os materiais sintetizados com uma menor massa de hidróxido de potássio apresentam os maiores valores de capacidade de adsorção. Isso se deve, provavelmente, ao maior tamanho de poros obtido, característico de géis produzidos em pHs mais baixos (REY-RAAP et al., 2016). Contudo, os materiais XZnC 3.0 (12-KOH) e XZnC 3.0 (12-KOH, EtOH) apresentaram piora significativa na capacidade de adsorção dos compostos testados. Isso se deve, provavelmente, ao menor tamanho de poro do material e a baixa incorporação do xerogel de carbono no material, evidenciada pelos espectros de infravermelho, refletância difusa e energia dispersiva dos materiais (REY-RAAP; ARENILLAS; MENÉNDEZ, 2017).

Para os testes fotocatalíticos, os materiais XZnC 3.0 (8-KOH) e XZnC 3.0 (8-KOH, EtOH) apresentaram os melhores resultados, em todos os testes realizados. Esse resultado pode ser explicado pela sinergia entre o óxido de zinco e xerogel de carbono e a menor capacidade de adsorção dos materiais, de modo que mais sítios ativos estão disponíveis para a geração do radical hidroxila.

5 CONCLUSÃO

Concluí-se que, de acordo com os difratogramas de raios X e espectros Raman, todos os materiais produzidos apresentam a estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco, também conhecida como wurtzita. Os materiais sem tanino em sua composição também apresentam a fase de hidroxiclreto de zinco mono-hidratado, sintetizada competitivamente ao óxido de zinco devido à alta concentração de íons cloreto no sistema reacional.

Os difratogramas de raios X e espectros de refletância difusa obtidos confirmam a incorporação do carbono na estrutura cristalina do óxido de zinco, devido aos deslocamentos de picos encontrados e a redução dos valores de energia de gap.

Os materiais produzidos pela rota alcoólica apresentam menores valores de tamanho de cristalito e partícula, além de possuir maior área superficial e teor de grafite em sua composição, enquanto que os materiais produzidos em solução aquosa apresentam menores valores de energia de gap.

Todos os materiais apresentaram atividade fotocatalítica quando submetidos à radiação solar e visível para a degradação dos compostos 4-clorofenol e bisfenol A, sendo que os materiais com proporções intermediárias entre xerogel de carbono e óxido de zinco (XZnC 3.0 e XZnC 3.0 (EtOH)) se mostraram superiores para o processo de fotodegradação.

Os materiais produzidos via alcoólica são superiores aos produzidos em solução aquosa para a degradação dos compostos orgânicos utilizados.

A temperatura de calcinação e quantidade de hidróxido de potássio utilizados na síntese influenciam significativamente as propriedades dos materiais, de modo que os materiais com propriedades fotocatalíticas ótimas foram sintetizados utilizando a temperatura de calcinação de 300°C e 8 g de hidróxido de potássio durante a síntese proposta.

REFERÊNCIAS

- AL-MUHTASEB, S. A.; RITTER, J. A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. **Advanced Materials**, v. 15, n. 2, p. 101–114, jan. 2003.
- ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.
- AMARAL-LABAT, G. et al. Pore structure and electrochemical performances of tannin-based carbon cryogels. **Biomass and Bioenergy**, v. 39, p. 274–282, abr. 2012.
- ANSÓN-CASAOS, A. et al. Evaluation of sol-gel TiO₂ photocatalysts modified with carbon or boron compounds and crystallized in nitrogen or air atmospheres. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 11–20, 2015.
- BABIĆ, B. et al. Characterization of carbon cryogel synthesized by sol-gel polycondensation and freeze-drying. **Carbon**, v. 42, n. 12–13, p. 2617–2624, jan. 2004.
- BAGABAS, A. et al. Room-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles in different media and their application in cyanide photodegradation. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 1–10, 2013.
- BAILÓN-GARCÍA, E. et al. New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 201, p. 29–40, 2017.
- BECHAMBI, O.; SAYADI, S.; NAJJAR, W. Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: Effect of operational parameters and photodegradation mechanism. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 201–210, 2015.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. **Academic Press**, 1990.
- CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Quimica Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423–2428, 2009.
- CHANG, T. et al. Enhanced Photocatalytic Activity of ZnO/CuO Nanocomposites Synthesized by Hydrothermal Method. **Nano-Micro Letters**, v. 5, n. 3, p. 163–168, 2013.
- CHEN, X. et al. Effect of Different Activated Carbon as Carrier on the Photocatalytic Activity of Ag-N-ZnO Photocatalyst for Methyl Orange Degradation under Visible Light Irradiation. **Nanomaterials**, v. 7, n. 9, p. 258–276, 2017.
- COJOCARU, B. et al. Enhanced photo-degradation of bisphenol pollutants onto gold-modified photocatalysts. **Catalysis Today**, v. 284, p. 153–159, 2017.

- DI, J. et al. Reactable ionic liquid induced homogeneous carbon superdoping of BiPO₄ for superior photocatalytic removal of 4-chlorophenol. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 1477–1485, 2017.
- DODD, A. C. et al. Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 8, n. 1, p. 43–51, 2006.
- DOONG, R. AN; LIAO, C. Y. Enhanced visible-light-responsive photodegradation of bisphenol A by Cu, N-codoped titanate nanotubes prepared by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 322, p. 254–262, 2017.
- ELAMIN, N.; ELSANOUSI, A. Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity. **Journal of Applied and Industrial Sciences**, v. 1, n. 1, p. 32–35, 2013.
- ELGHNIJI, K. et al. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO₂/UV system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 3, p. 479–487, 2012.
- ESPITIA, P. J. P. et al. Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 5, p. 1447–1464, 2012.
- FERNÁNDEZ, J. M. et al. Methodological considerations for using thermal analysis in the characterization of soil organic matter. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 104, n. 1, p. 389–398, 2011.
- FISCHER, V. et al. Metal oxide/polymer hybrid nanoparticles with versatile functionality prepared by controlled surface crystallization. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 4, p. 451–466, 2013.
- FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 341–357, 1993.
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.
- GAO, H. et al. Influence of carbon and yttrium co-doping on the photocatalytic activity of mixed phase TiO₂. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, n. 10, p. 1688–1696, 2017.
- GHOBADI, N. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p. 2–6, 2013.
- GUZMÁN-EMBÚS, D. A.; ORREGO CARDOZO, M.; VARGAS-HERNÁNDEZ, C. Genomic DNA characterization of pork spleen by Raman spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 19, p.1–8, 2013.
- GESSER, H. D.; GOSWAMI, P. C. Aerogels and related porous materials. **Chem. Rev.**, v. 89, p. 765–788, 1989.
- HAFFNER, D.; SCHECTER, A. Persistent Organic Pollutants (POPs): A Primer for

Practicing Clinicians. **Current Environmental Health Reports**, v. 1, n. 2, p. 123–131, 2014.

HAMEED, B. H.; CHIN, L. H.; RENGARAJ, S. Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. **Desalination**, v. 225, n. 1–3, p. 185–198, 2008.

HE, D. et al. Carbon wrapped and doped TiO₂ mesoporous nanostructure with efficient visible-light photocatalysis for NO removal. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 318–325, 2017.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115–129, out. 1999.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, jan. 1995.

JAMIL, M. et al. Studies on solution processed Graphene-Nb₂O₅ nanocomposite based photoanode for dye-sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 401–407, 2017.

KHAMLICH, S. et al. Hydrothermal synthesis of simonkolleite microplatelets on nickel foam-graphene for electrochemical supercapacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 11, p. 2879–2886, 2013.

KOUTU, V.; SHASTRI, L.; MALIK, M. M. Effect of NaOH concentration on optical properties of zinc oxide nanoparticles. **Materials Science-Poland**, v. 34, n. 4, p. 819–827, 2016.

KRAIWATTANAWONG, K. et al. Control of mesoporous properties of carbon cryogels prepared from wattle tannin and furfural. **Journal of Porous Materials**, v. 15, n. 6, p. 695–703, jan. 2008a.

KRAIWATTANAWONG, K. et al. Improvement of mesoporosity of carbon cryogels by acid treatment of hydrogels. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 432–439, nov. 2008b.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p. 253–278, jan. 2009.

KUMAR, S. G.; RAO, K. S. R. K. Zinc oxide based photocatalysis: Tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 5, p. 3306–3351, 2015.

KURIAN, M.; NAIR, D. S. Heterogeneous Fenton behavior of nano nickel zinc ferrite catalysts in the degradation of 4-chlorophenol from water under neutral conditions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. 37–49, 2015.

LAVAND, A. B.; MALGHE, Y. S. Synthesis, characterization and visible light

photocatalytic activity of carbon and iron modified ZnO. **Journal of King Saud University - Science**, v. 30, n. 1, p. 65–74, 2018.

LEE, K. M. et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428–448, 2016.

LI, Y.; ZOU, Y.; HOU, Y. Synthesis and characterization of simonkolleite nanodisks and their conversion into ZnO nanostructures. **Crystal Research and Technology**, v. 46, n. 3, p. 305–308, 2011.

LIN, C.; RITTER, J. A. Effect of synthesis PH on the structure of carbon xerogels. **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1271–1278, jan. 1997.

LIN, L. et al. Effect of carbon content on photocatalytic activity of C/TiO₂ composite. **Frontiers of Chemistry in China**, v. 2, n. 1, p. 64–69, 2007.

LONG, D. et al. Preparation and microstructure control of carbon aerogels produced using m-cresol mediated sol-gel polymerization of phenol and furfural. **New Carbon Mater.**, v. 23, n. 2, p. 165–170, jun. 2008.

LONG, T. et al. Synthesis and characterization of zno nanorods and nanodisks from zinc chloride aqueous solution. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, n. 3, p. 247–253, 2009.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 800–808, 2014.

MA, X. et al. Annealing-free synthesis of carbonaceous Nb₂O₅ microspheres by flame thermal method and enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution. **Materials Research Bulletin**, v. 66, p. 51–58, 2015.

MACEDO, E. R.; OLIVEIRA, P. S.; OLIVEIRA, H. P. Synthesis and characterization of branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 307–308, p. 108–114, 2015.

MACEDO, L. C. et al. Remediação de águas residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocatalise eletroquímica. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 27, n. 1, p. 11–21, 2006.

MAHMOUD, S. A.; FOUAD, O. A. Synthesis and application of zinc/tin oxide nanostructures in photocatalysis and dye sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 136, p. 38–43, 2015.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, set. 2009.

MATOS, I. et al. The effect of surfactants on the porosity of carbon xerogels. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 92, n. 1–3, p. 38–46, jun. 2006.

MELO, M. O.; SILVA, L. A. Photocatalytic production of hydrogen: An innovative use

for biomass derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1399–1406, 2011.

MOEZZI, A.; CORTIE, M.; MCDONAGH, A. Transformation of zinc hydroxide chloride monohydrate to crystalline zinc oxide. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 17, p. 7385–7390, 2016.

MORAES, N. P. et al. Effect of Nb/C ratio in the morphological, structural, optical and photocatalytic properties of novel and inexpensive Nb₂O₅/carbon xerogel composites. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6645–6652, 2018.

MULIK, S.; SOTIRIOU-LEVENTIS, C.; LEVENTIS, L. N. Time-efficient acid-catalyzed synthesis of resorcinol-formaldehyde aerogels. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 25, p. 6138–6144, dez. 2007.

MUNIR, K. S. et al. Quantitative Analyses of MWCNT-Ti Powder Mixtures using Raman Spectroscopy: The Influence of Milling Parameters on Nanostructural Evolution. **Advanced Engineering Materials**, v. 17, n. 11, p. 1660–1669, 2015.

NIU, Y. et al. Noble Metal Decoration and Presulfation on TiO₂: Increased Photocatalytic Activity and Efficient Esterification of n -Butanol with Citric Acid. **International Journal of Photoenergy**, v. 2016, p 1-12, 2016.

PARDESHI, S. K.; PATIL, A. B. Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechanochemical method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 308, n. 1–2, p. 32–40, 2009.

PEKALA, R. W. et al. Aerogels derived from multifunctional organic monomers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 145, p. 90–98, 1992.

PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

QIN, G.; GUO, S. Preparation of RF organic aerogels and carbon aerogels by alcoholic sol-gel process [3]. **Carbon**, v. 39, n. 12, p. 1935–1937, 2001.

QIN, N. et al. Evolution of ZnO microstructures from hexagonal disk to prismoid, prism and pyramid and their crystal facet-dependent gas sensing properties. **CrystEngComm**, v. 16, n. 30, p. 7062–7073, 2014.

QUEIROZ, C. R. A. DOS A.; MORAIS, S. A. L. DE; NASCIMENTO, E. A. DO. Caracterização dos taninos da aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*). **Revista Árvore**, v. 26, n. 4, p. 485–492, 2002.

REY-RAAP, N. et al. Advances in tailoring the porosity of tannin-based carbon xerogels. **Industrial Crops and Products**, v. 82, p. 100–106, 2016.

REY-RAAP, N.; ARENILLAS, A.; MENÉNDEZ, J. A. Carbon gels and their applications: A review of patents. **Submicron Porous Materials**, p. 25–52, 2017.

- RODRIGUES, L. A. et al. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by hydrous zirconium oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1–3, p. 630–636, 2010.
- ROMÃO, J., Photocatalytic Water Treatment. **University of Twente**, p. 5, 2015.
- ROSENBLUM, W. I.; EL-SABBAN, F. Dimethyl sulfoxide (dmsO) and glycerol, hydroxyl radical scavengers, impair platelet aggregation within and eliminate the accompanying vasodilation of, injured mouse pial arterioles. **Stroke**, v. 13, n. 1, p. 35–39, 1982.
- SAMPAIO, M. J. et al. Photocatalytic synthesis of vanillin using N-doped carbon nanotubes/ZnO catalysts under UV-LED irradiation. **Applied Catalysis A: General**, v. 551, n. December 2017, p. 71–78, 2018.
- SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; CARMONA-MURILLO, C. Adsorbents from *Schinopsis balansae*: Optimisation of significant variables. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 409–417, mar. 2011.
- SASAI, R.; WATANABE, R.; YAMADA, T. Preparation and characterization of titania- and organo-pillared clay hybrid photocatalysts capable of oxidizing aqueous bisphenol A under visible light. **Applied Clay Science**, v. 93–94, p. 72–77, 2014.
- SCHIAVELLO, M. Heterogeneous photocatalysis. **Wiley**, v. 1, p. 197–200, 1997.
- SCHOFIELD, P., MBUGUA, D. M., & PELL, A. N. Analysis of condensed tannins: a review. *Animal Feed Science and Technology*. **Animal Feed Science and Technology**, v. 91, p. 21–40, 2001.
- SCHWAN, J. et al. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 1, p. 440–447, 1996.
- SHILPA et al. Enhanced electrical conductivity of suspended carbon nanofibers: Effect of hollow structure and improved graphitization. **Carbon**, v. 108, p. 135–145, 2016.
- SINGH, K. P. et al. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 626–641, fev. 2008.
- SOUZA, M. L.; CORIO, P. Effect of silver nanoparticles on TiO₂-mediated photodegradation of Alizarin Red S. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136–137, p. 325–333, jun. 2013.
- STRAUSS, M. et al. Singular effect of crystallite size on the charge carrier generation and photocatalytic activity of nano-TiO₂. **Applied Surface Science**, v. 319, n. 1, p. 151–157, 2014.
- SZCZUREK, A. et al. The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels. **Carbon**, v. 49, n. 8, p. 2785–2794, jul. 2011.
- TAMON, H. et al. Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors. **Carbon**, v. 38, n. 7, p. 1099–1105, jan. 2000.

TAZIWA, R. et al. Influence of Carbon Modification on the Morphological, Structural, and Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized by Pneumatic Spray Pyrolysis Technique. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, p. 1-11, 2017.

THEIVASANTHI, T.; ALAGAR, M. Konjac Biomolecules Assisted–Rod/Spherical Shaped Lead Nano Powder Synthesized by Electrolytic Process and Its Characterization Studies. **Nano Biomedicine and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 11-19, 2013.

WANG, F. et al. Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Nb₂O₅ catalyst in organic solvent. **Carbohydrate Research**, v. 368, p. 78–83, 2013.

WANG, M. et al. N Doping to ZnO Nanorods for Photoelectrochemical Water Splitting under Visible Light: Engineered Impurity Distribution and Terraced Band Structure. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1-13, 2015.

WANG, X. et al. Multi-type carbon doping of TiO₂ photocatalyst. **Chemical Physics Letters**, v. 444, n. 4–6, p. 292–296, 2007.

ZHANG, J. et al. Effect of Crystallizable Organic Molecules with Hydroxyl Groups on Iron Oxide Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 12, p. 12563–12572, 2016.

ZHAO, C. et al. Fast interfacial charge transfer in α -Fe₂O_{3- σ} C _{σ} /FeVO_{4-x+ σ} C_{x- σ} ; @C bulk heterojunctions with controllable phase content. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–10, 2016.

ZOUZELKA, R. et al. Photocatalytic activity of porous multiwalled carbon nanotube-TiO₂ composite layers for pollutant degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 317, p. 52–59, 2016.