

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

GUSTAVO VIÉGAS JUCÁ DANTAS

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL SOB LUZ
SOLAR E VISÍVEL UTILIZANDO O COMPÓSITO CdS/ZnO/XEROGEL
DE CARBONO COMO CATALISADOR**

Lorena

2022

GUSTAVO VIÉGAS JUCÁ DANTAS

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL SOB LUZ
SOLAR E VISÍVEL UTILIZANDO O COMPÓSITO CdS/ZnO/XEROGEL
DE CARBONO COMO CATALISADOR**

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

2022

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)

Dantas, Gustavo Viégas Jucá
Degradação fotocatalítica de 4-clorofenol sob luz solar e visível utilizando o compósito CdS/ZnO/xerogel de carbono como catalisador / Gustavo Viégas Jucá Dantas; orientadora Liana Alvares Rodrigues - Versão Corrigida. - Lorena, 2022.
99 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. 2022

1. Fotocatálise. 2. óxido de zinco. 3. Sulfeto de cádmio. 4. Xerogel de carbono. 5. 4-clorofenol. I. Título. II. Rodrigues, Liana Alvares, orient.

RESUMO

DANTAS, G. V. J. **Degradação Fotocatalítica De 4-Clorofenol Sob Luz Solar E Visível Utilizando O Compósito CdS/ZnO/Xerogel De Carbono Como Catalisador**. 2022. 99 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

Esse trabalho visou o desenvolvimento de fotocatalisadores de alta eficiência, com capacidade de absorção de luz visível, para degradação de poluentes orgânicos. Os fotocatalisadores foram sintetizados através do acoplamento de ZnO, CdS e uma matriz de xerogel de carbono de baixo custo, baseada em tanino de acácia negra. O ZnO é um dos fotocatalisadores mais amplamente utilizados, com boa eficiência, porém com a desvantagem de ter baixa absorção de luz visível, enquanto o CdS é um fotocatalisador sensível a luz visível que pode ser usado para sensibilizar o ZnO. O xerogel de carbono age como condutor, melhorando a separação de cargas, e age também como reserva de energia no sistema, além de possuir alta absorção no visível e alta porosidade, aumentando a quantidade de sítios ativos e, conseqüentemente, a atividade do fotocatalisador. Os fotocatalisadores produzidos foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia por reflectância difusa, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho, isothermas de adsorção-dessorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por excitação de fotoelétrons. A eficiência fotocatalítica dos materiais foi determinada sob irradiação visível e solar artificial através da degradação de 4-clorofenol, cuja concentração foi medida por espectroscopia UV-Vis. Todos os materiais ternários apresentaram as fases cristalinas hexagonais de ZnO e de CdS, assim como atividade fotocatalítica quando submetidos a irradiação solar e visível, sendo o material com maior eficiência o XZC 0.5 10% 600, promovendo 83% de degradação do 4-clorofenol presente em solução após 300 minutos de irradiação solar. Esse mesmo material apresentou dois *band gaps* distintos, com energias de 3,20 eV e 2,77 eV.

Palavras-chave: fotocatalise. óxido de zinco. sulfeto de cádmio. xerogel de carbono. poluentes orgânicos persistentes. 4-clorofenol.

ABSTRACT

DANTAS, G. V. J. **Photocatalytic Degradation Of 4-Chlorophenol Under Sunlight And Visible Light Using CdS/ZnO/Carbon Xerogel Composite As Catalyst**. 2022. 99 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

This work aimed to develop highly efficient photocatalysts, with visible light absorption capabilities, with the intent of degrading organic pollutants. The photocatalysts were synthesized through the coupling of ZnO, CdS and a low-cost carbon xerogel matrix, based on black wattle tannin. ZnO is one of the most widely used photocatalysts, with good efficiency, however it has as a disadvantage its low visible light absorption capability, while CdS is a photocatalyst for visible light use, being used in this system to sensitize ZnO. The carbon xerogel matrix acts as a conductor, improving charge separation, as well as acting as the system's energy storage, while also having high visible light absorption and high porosity, increasing the number of active sites and, as consequence, improving the degradative capability of the photocatalyst. The photocatalysts' characterization was performed through X-ray diffractometry, diffuse reflectance spectroscopy, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, N₂ adsorption-desorption isotherms, scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The photocatalytic efficiency of the material was determined under visible and artificial solar irradiation through the degradation of 4-chlorophenol, whose concentration was measured by UV-Vis spectroscopy. All ternary materials presented with the hexagonal crystalline phases of ZnO and CdS and also had photocatalytic activity when under both visible and solar irradiation, with XZC 0.5 10% 600 being the most prolific photocatalyst, degrading 85% of the 4-chlorophenol of the solution after 300 minutes of solar irradiation. This material also presented two distinct *band gaps*, with energies of 3,20 eV and 2,77 eV.

Keywords: photocatalysis. zinc oxide. cadmium sulfide. carbon xerogel. persistent organic pollutants. 4-chlorophenol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de fotoativação e recombinação de um semicondutor.....	20
Figura 2 - Esquema de reação catalítica com etapas de adsorção e dessorção	21
Figura 3 – Divisão de níveis de energia em bandas com a aproximação de átomos iguais	24
Figura 4 - Distribuição de estados quânticos e suas ocupações em diferentes materiais.....	25
Figura 5 – Potenciais de diferentes fotocatalisadores e aplicações de interesse....	26
Figura 6 – Diferentes tipos de heterojunções e seus respectivos funcionamentos	27
Figura 7 - Estruturas possíveis para o ZnO.	28
Figura 8 - Reações envolvidas na formação de géis RF com mecanismos simplificados	33
Figura 9 - Métodos de secagem de géis de carbono e os respectivos impactos na rede tridimensional.....	34
Figura 10- Mecanismo de degradação de 4-CP por diferentes espécies ativas e principais intermediários gerados.	36
Figura 11- Exemplo de reator montado para funcionamento com luz visível.	44
Figura 12- Difratoogramas de Raios X das amostras de CdS calcinadas em diferentes temperaturas.....	47
Figura 13-Espectros de absorção das amostras de CdS calcinadas em diferentes temperaturas.	49
Figura 14-Gráficos de Tauc para as amostras de CdS calcinadas em diferentes temperaturas.	51
Figura 15- Efeito da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do CdS para degradação de 4-clorofenol sob luz solar artificial.....	52
Figura 16- Espectros no infravermelho das amostras de CdS calcinadas em diferentes temperaturas.....	56
Figura 17- Espectros de Raman das amostras de CdS calcinadas em diferentes temperaturas.	57
Figura 18- Micrografias das amostras de CdS com amplificação de 100.000 vezes: a) sem calcinação; b) calcinado a 400 °C; c) calcinado a 500 °C; d) calcinado a 600 °C; e) calcinado a 700°C. O material calcinado a 600°C está destacado para enfatizar sua superfície predominantemente lisa.	58
Figura 19- Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para o CdS calcinado a 600°C.	59
Figura 20- Difratoogramas de materiais ternários preparados com diferentes teores de CdS.....	61
Figura 21- Difratoograma do XZC 0.5 20% 600 com fases indicadas nos picos.....	61
Figura 22- Espectros de absorção dos materiais ternários preparados com diferentes teores de CdS.....	62
Figura 23- Gráficos de Tauc dos materiais ternários preparados com diferentes teores de CdS.....	63
Figura 24- Efeito do teor de CdS na atividade fotocatalítica do material ternário.	64
Figura 25- Resultados da espectroscopia no infravermelho para materiais ternários com variação no teor de sulfeto.	66

Figura 26- Espectros Raman dos materiais ternários com variação do teor de CdS.	67
Figura 27- Micrografias com magnificação de 50.000 vezes dos materiais: a) XZC 0.5 1% 600; b) XZC 0.5 2,5% 600; c) XZC 0.5 5% 600; d) XZC 0.5 7,5% 600; e e) XZC 0.5 10% 600.	68
Figura 28- Difractogramas dos materiais ternários calcinados em diferentes temperaturas.	70
Figura 29- Espectros de absorção dos materiais XZC 0.5 10% calcinados em diferentes temperaturas.	71
Figura 30- Gráficos de Tauc dos materiais XZC 0.5 10% calcinados em diferentes temperaturas.	71
Figura 31- Efeito da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do XZC 0.5 10% sobre 4-CP sob luz solar.	72
Figura 32- Resultados da espectroscopia no infravermelho para variação de temperatura de calcinação dos materiais XZC 0.5 10%.	74
Figura 33- Difractogramas dos materiais ternários preparados com diferentes quantidades de tanino.	76
Figura 34- Espectros de absorção de materiais ternários preparados com diferentes quantidades de tanino	77
Figura 35- Gráficos de Tauc de materiais ternários preparados com diferentes quantidades de tanino.	77
Figura 36- Efeito da quantidade de tanino na atividade fotocatalítica do XZC 10% 600 sobre 4-CP sob luz solar.	78
Figura 37- Resultados da espectroscopia no infravermelho para materiais com variação no teor de tanino.	80
Figura 38- Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ do XZC 0.5 10% 600, CdS 600 e ZnO 600.	81
Figura 39- Espectro de varredura para o material XZC 0.5 10% 600.	82
Figura 40- Espectros detalhados das energias dos subníveis: a) 2p do zinco; b) 1s do oxigênio; c) 3d do cádmio; d) 1s do carbono.	83
Figura 41- Distribuição elemental do material XZC 0.5 10% 600: a) MEV original; b) Zinco; c) Cádmio; d) Carbono; e) Oxigênio; f) Enxofre.	84
Figura 42- a) Ensaio fotocatalítico de luz solar para materiais CdS, ZnO e XZC 0.5 10% todos calcinados a 600 °C; b) Testes de reprodutibilidade.	85
Figura 43- a) Ensaio de reciclo do material ternário; b) Avaliação do mecanismo de formação de radicais ativos para o XZC 0.5 10% 600, ZnO 600 e CdS 600. ...	86
Figura 44- Degradação de 4-clorofenol sob luz visível promovida pelo material XZC 0.5 10% 600.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Dados cinéticos dos testes de degradação de 4-CP usando CdS como catalisador.	51
Tabela 2- Dados cinéticos dos testes de degradação de 4-CP usando materiais ternários preparados com diferentes teores de CdS.	61
Tabela 3- Valores das relações I_D/I_G para materiais com variação do teor de CdS.	63
Tabela 4- Dados cinéticos dos testes de degradação de 4-CP do XZC 0.5 10% calcinado em diferentes temperaturas.	73
Tabela 5- Dados cinéticos dos testes de degradação de 4-CP dos materiais ternários preparados com diferentes quantidades de tanino.	79

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

<i>2-CP</i>	2-clorofenol
<i>4-CC</i>	4-clorocatecol
<i>4-CP</i>	4-clorofenol
<i>Abs(λ)</i>	Absorbância em um comprimento de onda λ
<i>BC</i>	Banda de condução
<i>BPA</i>	Bisfenol A
<i>BQ</i>	Benzoquinona
<i>BV</i>	Banda de valência
<i>CIGS</i>	(Di)Seleneto de Cobre, Índio e Gálio - $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$
<i>DDT</i>	Dicloro-difenil-tricloroetano (pesticida altamente tóxico)
<i>E</i>	Elétron
<i>E_g</i>	Energia de <i>band gap</i>
<i>g-C₃N₄</i>	Nitreto de carbono grafítico
<i>h⁺</i>	Vacância
<i>HQ</i>	Hidroquinona
<i>hν</i>	Energia de radiação eletromagnética de frequência ν
<i>POPs</i>	Poluentes orgânicos persistentes
<i>RF</i>	Resorcinol-Formaldeído (sistema de síntese de géis de carbono)
<i>r-GO</i>	Óxido de grafeno reduzido
<i>RhB</i>	Rodamina B
<i>XC</i>	Xerogel de carbono
<i>$\alpha(\nu)$</i>	Coefficiente de absorção para radiação de frequência ν

λ Comprimento de onda

λ_g Comprimento de onda equivalente à energia de *band gap*

SUMÁRIO

1	Introdução.....	17
2	Objetivos.....	19
2.1	Objetivos específicos.....	19
3	Revisão da literatura.....	20
3.1	Fotocatálise heterogênea.....	20
3.2	Semicondutores.....	23
3.3	Óxido de Zinco (ZnO).....	27
3.4	Sulfeto de Cádmio (CdS).....	29
3.5	Géis de Carbono.....	32
3.6	Degradação de poluentes orgânicos persistentes.....	35
4	Metodologia.....	38
4.1	Preparo de semicondutores puros.....	38
4.2	Preparo dos compósitos ternários XC/ZnO/CdS.....	39
4.3	Estudo do efeito do teor de CdS nos compósitos.....	39
4.4	Estudo do efeito do teor de tanino nos compósitos.....	40
4.5	Estudo do efeito da temperatura de calcinação nos compósitos.....	40
4.6	Caracterização.....	40
4.6.1	Espectroscopia por reflectância difusa.....	41
4.6.2	Difratometria de Raios X.....	41
4.6.3	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia.....	41
4.6.4	Espectroscopia no infravermelho.....	42
4.6.5	Espectroscopia Raman.....	42
4.6.6	Isotermas de adsorção-dessorção.....	42
4.6.7	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	43
4.7	Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais.....	43
4.8	Teste de reciclo do melhor material.....	43
4.9	Mecanismo de ação da atividade fotocatalítica dos materiais sobre o 4-clorofenol.....	43
5	Resultados e discussão.....	46
5.1	Estudo do efeito da temperatura nas propriedades do CdS.....	47
5.1.1	Difração de Raios X.....	47
5.1.2	Espectroscopia por reflectância difusa.....	49
5.1.3	Eficiência fotocatalítica.....	51

5.1.4 Espectroscopia no infravermelho.....	55
5.1.5 Espectroscopia Raman.....	57
5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
5.1.7 Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	59
5.2 Efeito do teor de sulfeto em materiais ternários com 0,5 g de tanino calcinados a 600 °C.....	60
5.2.1 Difração de raios X.....	60
5.2.2 Espectroscopia por reflectância difusa.....	62
5.2.3 Eficiência fotocatalítica.....	63
5.2.4 Espectroscopia no infravermelho.....	65
5.2.5 Espectroscopia Raman.....	66
5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
5.3 Efeito da temperatura de calcinação em materiais ternários com 0,5 g de tanino e 10% de sulfeto em suas formulações	69
5.3.1 Difração de raios X.....	69
5.3.2 Espectroscopia por reflectância difusa.....	700
5.3.3 Eficiência fotocatalítica.....	72
5.3.4 Espectroscopia no infravermelho.....	73
5.4 Efeito do teor de tanino em materiais ternários com 10% de sulfeto em sua composição e calcinados a 600 °C.....	75
5.4.1 Difração de raios X.....	75
5.4.2 Espectroscopia por reflectância difusa.....	76
5.4.3 Eficiência fotocatalítica.....	78
5.4.4 Espectroscopia no infravermelho.....	79
5.5 Comparação das propriedades fotocatalíticas do XZC 0.5 10% 600 com as dos materiais unários	80
5.5.1 Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	80
5.5.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	81
5.5.3 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) do XZC 0.5 10% 600.....	83
5.5.4 Comparação da atividade fotocatalítica do XZC 0.5 10% 600 com os materiais unários.....	84
5.5.5 Atividade fotocatalítica do XZC 0.5 10% 600 sob luz visível.....	86
6 Conclusão.....	87
Referências	88
Apêndice A.....	98

1 Introdução

Duas necessidades fundamentais para a vida humana são a geração de energia e o cuidado com o meio ambiente. O surgimento e aumento substancial das atividades industriais levou a uma explosão populacional, aumentando exponencialmente a demanda energética e os danos humanos causados ao meio ambiente. Nesse contexto, surgem concomitantemente uma crise energética e uma crise ambiental, gerando incentivo para que a humanidade busque métodos altamente eficientes e renováveis para geração e armazenamento de energia e redução dos impactos ambientais, como despoluição do meio ambiente (TAHIR, 2014).

O problema da poluição é especialmente grave em recursos hídricos, uma vez que os sistemas de abastecimento de água recebem uma vasta gama de poluentes, que incluem desde precursores industriais, metais pesados, pesticidas e pigmentos até compostos como detergentes, hormônios e produtos farmacêuticos (JAYASWAL, 2017). A água, indispensável para a vida humana, é um recurso para o qual desenvolvimento de métodos efetivos e limpos de despoluição é fundamental para a sustentabilidade humana a longo prazo.

Poluentes orgânicos são uma das maiores fontes industriais de poluição hídrica e muitas técnicas foram empregadas para separá-los da água. Dentre os poluentes orgânicos, destacam-se os poluentes emergentes (geralmente fármacos que são metabolizados parcialmente) e os poluentes orgânicos persistentes (POP's, recalcitrantes e de alta toxicidade). Os POP's (como o 4-clorofenol) se destacam pela sua baixa biodegradabilidade e, conseqüentemente, tendência à bioacumulação, assim como por sua toxicidade, podendo causar desde câncer a problemas neurológicos (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2020). A fotocatalise é um método muito estudado para despoluição hídrica desde a descoberta do TiO_2 como fotocatalisador em 1972. Contudo, o TiO_2 apresenta baixa eficiência sob luz visível devido a seu alto *band gap* e alta taxa de recombinação de cargas (TAHIR, 2014).

O ZnO surge como alternativa ao TiO_2 , pela sua maior capacidade de mineralização de poluentes, maior absorção do espectro solar e excelentes propriedades ópticas, mecânicas e elétricas, além de possuir características

antibacterianas e anti-incrustantes, o que expande sua gama de ações no tratamento de efluentes. Em testes comparativos, o ZnO apresentou maior eficiência fotocatalítica que o TiO₂, tendo uma constante cinética aparente de degradação entre 10 e 20 vezes maior na degradação dos fungicidas ciprodinil e fludioxonil (FENOLL, 2011; ONG, 2018). A maior desvantagem do ZnO é que este tende a sofrer fotocorrosão. No entanto este problema pode ser remediado por seu acoplamento com materiais carbonosos, que conferem estabilidade ao ZnO, podendo suprimir a fotocorrosão (HAN, 2014).

Um semicondutor com *band gap* mais estreito consegue absorver uma faixa maior do espectro eletromagnético, sendo de particular interesse o uso de semicondutores que absorvam luz visível, uma vez que essa compõe a faixa mais intensa do espectro solar. Para esse fim, o CdS tem sido amplamente estudado para aplicações fotocatalíticas, uma vez que absorve luz visível e possui boa capacidade de transporte de cargas, melhorando o deslocamento de elétrons e vacâncias fotogeradas (CHENG, 2018).

Com o objetivo de desenvolver um fotocatalisador de alta eficiência, o presente trabalho consistiu na elaboração de fotocatalisador híbrido ternário constituído de xerogel de carbono (XC), óxido de zinco (ZnO) e sulfeto de cádmio (CdS). No sistema XC/ZnO/CdS, espera-se que o material possua alta capacidade de absorção de luz, tanto visível (devido à presença do CdS e do XC) quanto ultravioleta (pela presença do ZnO), menores taxas de fotocorrosão (devido à presença do XC, que age como estabilizador do sistema), maior condutividade elétrica e, acima de tudo, maior eficiência fotocatalítica, devido à sinergia dos componentes presentes no compósito.

2 Objetivos

O intuito do presente trabalho é o desenvolvimento de um fotocatalisador ternário de alta eficiência com base em xerogel de carbono, óxido de zinco e sulfeto de cádmio aplicado na degradação de 4-clorofenol.

2.1 Objetivos específicos

- Estudar o efeito do teor de sulfeto no material;
- Estudar o efeito do teor de tanino no material;
- Estudar o efeito da temperatura de calcinação no material;
- Estudar a cinética de fotodegradação do 4-clorofenol a partir do uso dos materiais como fotocatalisadores.

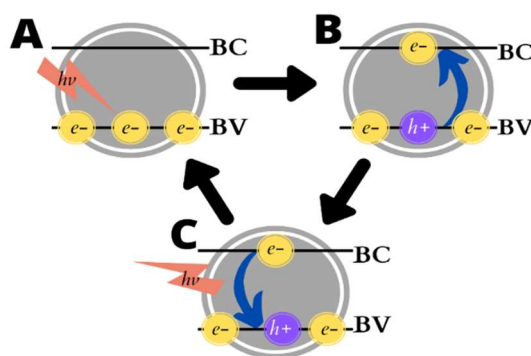
3 Revisão da literatura

3.1 Fotocatálise heterogênea

Reações fotocatalíticas se dão através da ativação do fotocatalisador por uma fonte de radiação externa, iniciando reações intermediárias que permitem a regeneração química do fotocatalisador ao fim do ciclo. Essa ativação ocorre, via de regra, pela absorção de fótons por um semicondutor (Figura 1A), provocando excitação dos elétrons (e^-) do mesmo (Figura 1B), fazendo com que elétrons de sua banda de valência (BV, menos energética) sejam promovidos à banda de condução (BC, mais energética), agindo como espécies redutoras, enquanto deixam vacâncias eletrônicas (h^+) na banda de valência, que podem agir como espécies oxidantes (MARCI; PALMISANO, 2019).

A transição da banda de condução para a banda de valência é espontânea e ocorre com a liberação de energia, sendo esse um processo indesejado e denominado recombinação de cargas (Figura 1C). Já a transição de BV para BC não é espontânea, requerendo absorção de energia correspondente ao *band gap* do material, isto é, a menor diferença de energia entre as bandas (ou ainda, diferença entre a mais baixa energia da BC e a mais alta energia da BV). Para ativar um determinado fotocatalisador, portanto, é necessário que a irradiação possua energia igual ou maior que a do *band gap* desse material (MARCI; PALMISANO, 2019).

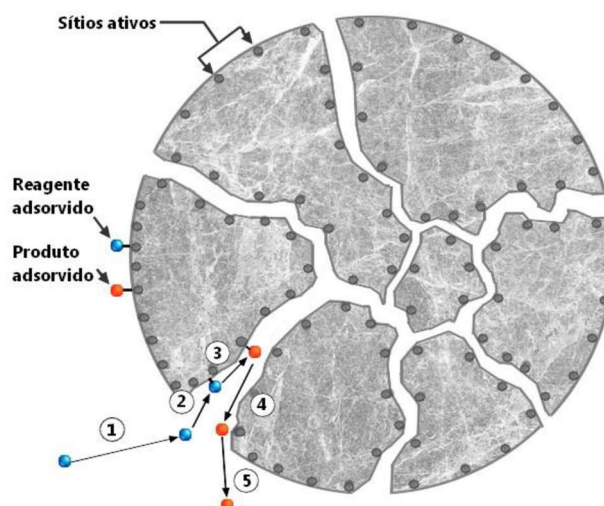
Figura 1 – Esquema de fotoativação e recombinação de um semicondutor



Como o ocorrido na catálise heterogênea, na fotocatalise heterogênea a reação se dá na superfície do fotocatalisador, sendo necessária a difusão dos reagentes do meio para a superfície do material (Figura 2, item 1) e a adsorção dos reagentes (2). A reação acontece então entre o reagente adsorvido e o semiconductor fotoativado (na forma de um elétron promovido a BC ou uma vacância presente na BV). Após a reação, ocorre a dessorção dos produtos (4) e difusão dos produtos para o meio (MORAES, 2019).

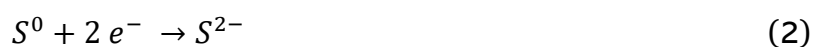
As reações fotocatalíticas podem se dar indiretamente, pela formação de compostos intermediários (que costumam ser altamente reativos), ou diretamente, pela interação de um membro do par elétron-vacância com um reagente adsorvido (reações 1 e 2). Em meios aquosos aerados, a formação de compostos intermediários é favorecida, pois há formação de radicais hidroxila tanto pela oxidação da água por vacâncias (reação 3), quanto pela redução do oxigênio molecular a íon radical superóxido (reação 4), que reage em meio aquoso para formar radicais hidroxila (LEE, 2016).

Figura 2 - Esquema de reação catalítica com etapas de adsorção e dessorção



Fonte: (MORAES, 2019)

Exemplos de reações diretas:



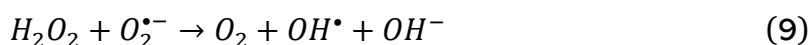
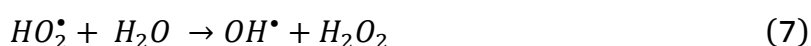
Formação de radical hidroxila a partir de vacâncias:



Formação de íon radical superóxido:



Formação de radical hidroxila a partir do íon radical superóxido:



A presença de oxigênio no meio reacional é desejável, já que a formação do íon radical superóxido retira elétrons da banda de condução do supercondutor utilizado, aumentando, portanto, o tempo de recombinação das cargas fotogeradas. Substâncias que podem ser usadas para retirar um partícipe reacional através de reações paralelas são chamadas de *scavengers* ou agentes sequestrantes e possuem papel importante na determinação do mecanismo de degradação de poluentes, uma vez que diferentes *scavengers* podem ser utilizados para impedir diferentes rotas reacionais (MORAES, 2019).

Para a determinação do mecanismo da degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, costumam ser usados *scavengers* para elétrons, vacâncias, radicais hidroxila e íons radicais superóxido. Alguns *scavengers* comumente usados são: CCl_4 , CrO_4^{2-} (para elétrons); Na_2EDTA , oxalatos (para vacâncias); metanol, álcool isopropílico (para radical hidroxila); 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-iloxil, benzoquinona (para íon radical superóxido) (QU *et al.*, 2018; MOHAMED *et al.*,

2017). Adicionalmente, o borbulhamento de nitrogênio gasoso na solução reacional é uma alternativa ao uso de *scavengers* para o íon radical superóxido, uma vez que ao solubilizar-se, desloca oxigênio gasoso da solução para a atmosfera.

3.2 Semicondutores

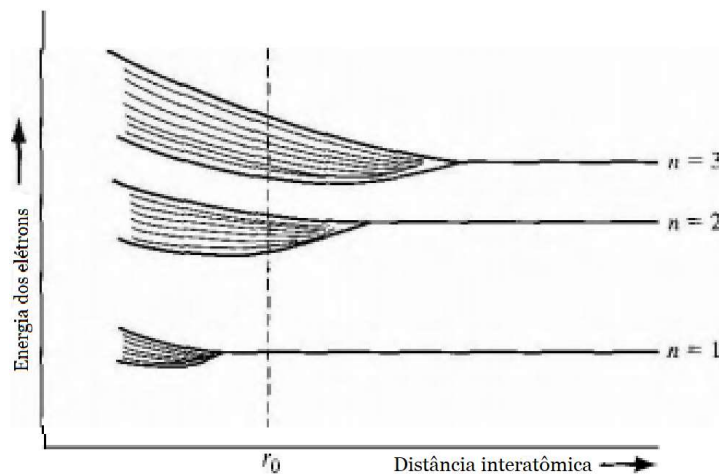
Semicondutores são materiais de condutividade elétrica intermediária entre materiais isolantes e materiais condutores, no entanto essa condutividade intermediária é consequência de efeitos quânticos, efeitos esses que dão origem a uma série de propriedades térmicas e elétricas que têm tornado semicondutores materiais de alta relevância no último século, principalmente na área de eletrônica onde são empregados para fabricação de transistores, diodos e circuitos integrados. (ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2014).

Os efeitos quânticos podem ser explicados pela teoria de bandas, um modelo que descreve os estados eletrônicos em sólidos. Conforme o princípio de exclusão de Pauli, a união de átomos para formar um sistema (como um cristal ou uma molécula) não altera o número total de estados quânticos, independentemente do tamanho do sistema. No entanto, o mesmo princípio dita que, em um dado momento, cada elétron em um sistema quântico possui uma combinação única de números quânticos, ou seja, cada estado quântico só pode ser ocupado por um par de elétrons com *spins* diferentes. Durante a formação de moléculas, átomos se hibridizam dando origem a orbitais (estados quânticos) diferentes, de forma que elétrons com energias iguais em átomos isolados passem a ocupar energias diferentes dentro da mesma molécula, respeitando o princípio de exclusão de Pauli. Analogamente, na formação de sólidos, níveis de energia discretos em átomos isolados dão origem a bandas de energia em sólidos, conforme ilustrado na Figura 3 (NEAMEN, 2003).

As bandas de energia em sólidos não são contínuas, e sim formadas por inúmeros níveis discretos de energia com diferenças de energia insignificantes entre si, podendo ser tratadas como uma banda contínua. Os estados energéticos ocupados por elétrons nos átomos isolados dão origem à banda de valência (BV) do sólido gerado, enquanto os estados vazios nos átomos isolados dão origem à banda

de condução (BC) do sólido. Os elétrons podem então variar entre os níveis energéticos no sólido, dentro da mesma banda ou em bandas diferentes, desde que haja a absorção ou emissão de energia necessária (ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2014).

Figura 3 – Divisão de níveis de energia em bandas com a aproximação de átomos iguais



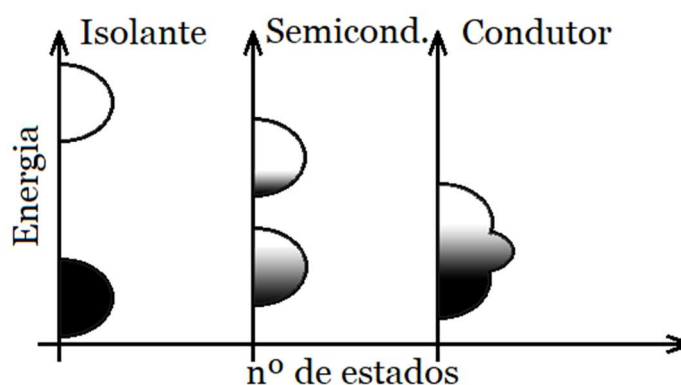
Fonte: Modificado de (NEAMEN, 2003).

As bandas de energia formadas são separadas entre si por regiões energéticas, denominadas de *band gaps*, nas quais não existem orbitais eletrônicos, sendo impossível um elétron ter energia equivalente ao *band gap*. Os *band gaps* são resultado da interação entre as ondas dos elétrons da BC e os núcleos iônicos do cristal (KITTEL, 2005).

O comportamento do sólido depende do quão cheias estão as bandas de valência e condução e do *band gap* do material. Essas relações variam com a composição e estrutura cristalina do material, como pode ser observado na Figura 4. Materiais isolantes tem bandas completamente ocupadas ou completamente vazias e amplas energias de *band gap*, dificultando a excitação de um elétron da BV à BC e impedindo a movimentação de cargas pela falta de estados quânticos disponíveis. Materiais condutores possuem bandas parcialmente ocupadas, com ocupação entre 10% e 90% dos estados, e, normalmente, não possuem *band gap*, sendo que muitas vezes há sobreposição da BC e BV, o que permite que um elétron

da BV seja facilmente excitado à BC. Materiais semicondutores possuem *band gaps* intermediários (o nitreto de boro hexagonal representa um limite superior às energias de *band gap*, com 6 eV, segundo CASSABOIS *et al.*, 2016) e bandas ligeiramente ocupadas ou ligeiramente vazias (KITTEL, 2005).

Figura 4 - Distribuição de estados quânticos e suas ocupações em diferentes materiais



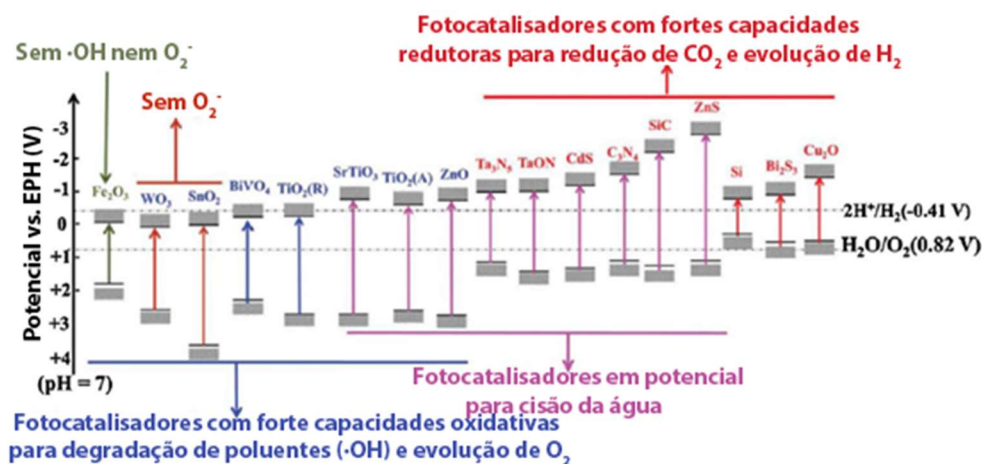
Fonte: próprio autor.

Algumas propriedades interessantes dos semicondutores estão relacionadas com as características desse material, por exemplo a condutividade elétrica variável, que pode ser modulada pela aplicação de campos elétricos (entre outros meios), sendo esta a propriedade mais importante dos semicondutores para o campo da eletrônica, já que permite a construção de transistores e diodos, e impactando uma série de outras propriedades intrínsecas ao material. Outra aplicação na área eletrônica é o controle da iluminação pública através de fotorresistores, já que semicondutores apresentam fotocondutividade, ou seja, aumento da condutividade na presença de luz, permitindo que a luz solar altere as características do circuito de iluminação, desligando as lâmpadas (SONI, 2016). Alguns semicondutores também são muito usados na confecção de diodos emissores de luz (LEDs), devido à capacidade de liberar energia de elétrons excitados na forma de luz em vez de calor, onde semicondutores diferentes emitem luzes de comprimentos de onda diferentes. Por exemplo, LEDs de GaAsP emitem luz entre o infravermelho e o laranja e LEDs de ZnSe emitem luz amarela (JOHN, 2018).

A propriedade mais interessante para geração de energia e fotocatálise é a capacidade de geração e separação de cargas, tanto por excitação fotônica quanto térmica. Essa propriedade é explorada no desenvolvimento de materiais termoelétricos, comumente a base de Bi_2Te_3 e PbTe (TERASAKI, 2011); células fotovoltaicas, normalmente à base de Si, CIGS (solução sólida de CuInSe e GaSe) e CdTe (OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY, 2013); e materiais fotocatalíticos, podendo ser usados para produção de H_2 e O_2 , fixação de poluentes gasosos e degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos (BPA, RhB, 4CP e corantes) e inorgânicos (Cr^{6+}), sendo TiO_2 e ZnO os semicondutores mais utilizados para esse fim (WENG, 2019).

Para a fotocatálise, as propriedades mais importantes são o *band gap* e as energias de banda, já que essas características determinam os potenciais de redução dos elétrons e vacâncias foto gerados, sendo necessário que os potenciais sejam numericamente maiores que os das espécies que se pretende oxidar ou reduzir para que ocorram as respectivas reações. A Figura 5 ilustra uma série de potenciais de redução de diferentes fotocatalisadores, comparada com potenciais de reações de quebra da água.

Figura 5 – Potenciais de diferentes fotocatalisadores e aplicações de interesse



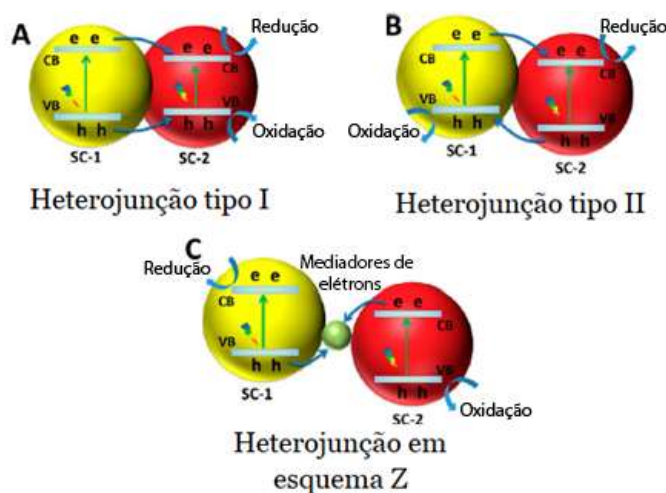
Fonte: Modificado de (LI, 2016).

Outras propriedades importantes são o tempo de recombinação, que é uma medida da vida útil da carga foto gerada, e a mobilidade eletrônica, que mede o

quanto uma carga se move sob ação de campo elétrico por unidade de tempo. Ao se considerar essas duas propriedades, pode-se estimar a carga efetiva que chega à superfície do fotocatalisador e, portanto, age no meio reacional. A medida experimental do tempo de recombinação é difícil e exige equipamento específico para esse fim, devido à elevada velocidade na qual ocorre esse processo. A recombinação do par elétron/vacância do ZnO, por exemplo, ocorre em tempo na ordem de 10^{-10} segundos (POZINA, 2010).

Uma forma de aumentar o tempo de recombinação, a separação efetiva de cargas e, de forma geral, a eficiência fotocatalítica de um sistema é o uso de heterojunções (Figura 6), isto é, acoplamento de semicondutores diferentes a fim de promover interações entre as cargas destes. Os diferentes tipos de heterojunções dependem das relações entre as energias de bandas dos diferentes semicondutores, onde, via de regra, as cargas geradas em um semicondutor passam a ocupar estados energéticos mais próximos de 0 eV no outro semicondutor (WENG, 2019).

Figura 6 – Diferentes tipos de heterojunções e seus respectivos funcionamentos



Fonte: Modificado de (WENG, 2019).

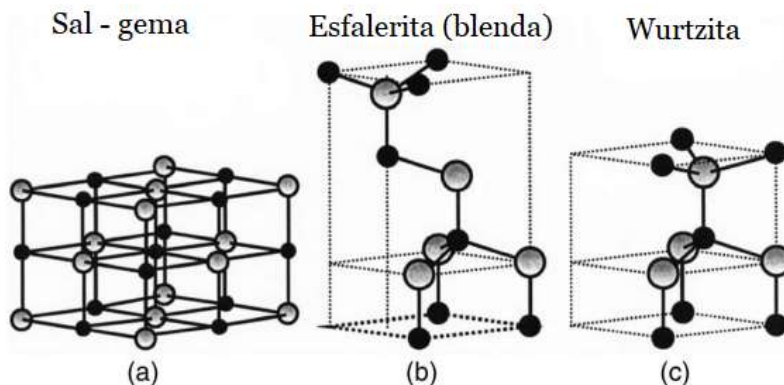
Na heterojunção tipo I, um dos semicondutores apresenta elétrons e vacâncias mais energéticos que o outro; já na heterojunção tipo II, um dos semicondutores apresenta elétrons mais energéticos, enquanto o outro apresenta vacâncias mais energéticas. Um tipo especial de heterojunção é o esquema Z (Figura

6-c), inspirado pela ideia do que ocorre na fotossíntese vegetal, é formado por dois semicondutores, onde um semicondutor produz elétrons mais redutores e vacâncias menos oxidantes que o outro. Os elétrons menos redutores e vacâncias menos oxidantes então se recombinam, geralmente com o auxílio de um mediador que facilita essa recombinação. Como resultado, uma heterojunção em esquema Z possui elétrons e vacâncias mais energéticos que qualquer um dos dois semicondutores individualmente (WENG, 2019).

3.3 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um composto que desperta interesse da comunidade científica há décadas, pois além de ser um semicondutor com alta estabilidade a radiação de alta energia e *band gap* na região do ultravioleta próximo ($\sim 3,3$ eV para a forma hexagonal, o que o torna interessante para fotocatalise e produção de LEDs), é amplamente disponível, de fácil manuseio e possui propriedades piezoelétricas e antimicrobianas. Apesar do ZnO ocorrer naturalmente sob forma mineral, a maioria do ZnO utilizado no mundo é de origem artificial. O ZnO pode ocorrer em três estruturas (Figura 7): hexagonal (estrutura wurtzita, termodinamicamente mais estável a temperatura ambiente), cúbica (estrutura esfalerita ou blenda de zinco) e uma terceira estrutura cúbica, isomorfa ao sal-gema, que ocorre apenas a altas pressões (ÖZGÜR, 2005).

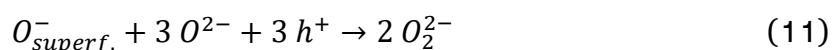
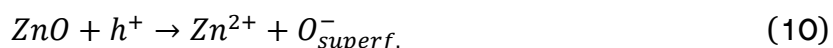
Figura 7 - Estruturas possíveis para o ZnO.



Fonte: Modificado de (ÖZGÜR *et al.*, 2005).

O ZnO tem alta afinidade por água, o que o torna interessante para aplicações fotocatalíticas em meio aquoso, como mineralização de poluentes orgânicos. No entanto, o ZnO em meio aquoso tende a sofrer fotocorrosão, com a geração de íons O^- na superfície e subsequente produção de O_2 gasoso como produto final do processo fotocorrosivo. Os íons O^- superficiais reagem com íons O^{2-} na rede cristalina e com as vacâncias fotogeradas, produzindo íons O_2^{2-} , que são então oxidados a oxigênio gasoso (WENG, 2019). Uma estratégia que tem sido amplamente utilizada para a redução da fotocorrosão do ZnO é o acoplamento com materiais carbonosos (MORAES, 2019; HAN *et al.*, 2014).

A seguir, são apresentadas as principais reações de fotocorrosão do ZnO:



3.4 Sulfeto de Cádmio (CdS)

O sulfeto de cádmio é um semicondutor que ocorre naturalmente em minerais de estrutura hexagonal (greenockita, isomorfa à wurtzita) e estrutura cúbica (hawleyita), comumente encontrados junto à esfalerita, um minério de sulfeto de zinco cúbico (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2016). Dentre essas estruturas, a greenockita é a mais encontrada naturalmente, mais estável e mais usada na fotocatalise. Adicionalmente, assim como no caso do ZnO, existe uma estrutura cúbica de sulfeto de cádmio isomorfa ao sal-gema a altas pressões.

O CdS é um semicondutor notável por seu *band gap* na região do visível (~2,42 eV), sendo muito empregado no desenvolvimento de células solares eficientes, principalmente em conjunção com seleneto e telureto de cádmio (CdSe e CdTe) em filmes finos (RAHMAN, 2020). Também tem eficácia em processos fotocatalíticos, tanto em *bulk* quanto como pontos quânticos, principalmente

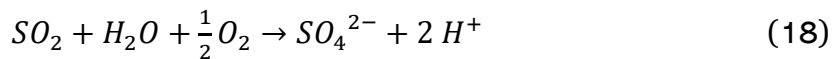
quando utilizado com outros semicondutores, tais como TiO_2 e ZnO , sendo capaz de aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 em 3,5 vezes na degradação de laranja de metila (KAVIL, 2018).

Uma dificuldade no emprego de CdS em *bulk* para aplicações fotocatalíticas é a tendência do CdS de sofrer fotocorrosão, isto é, corrosão fotoativada do próprio sulfeto. A fotocorrosão pode ser reduzida com a introdução de agentes de sacrifício no meio reacional (como ácido láctico) e a alteração do catalisador. O mecanismo de fotocorrosão do CdS é estudado há mais de 30 anos e é baseado na reação de vacâncias com o íon sulfeto, liberando íons Cd^{2+} e podendo gerar enxofre elemental ou íon sulfato, dependendo do meio reacional. A presença de oxigênio atômico no meio reacional oxida o enxofre gerado pela fotocorrosão, produzindo íons sulfato, agravando a fotocorrosão do CdS (MEISSNER, 1987).

A seguir são apresentadas, as principais reações postuladas para a fotocorrosão do CdS:



Reações em meio oxigenado:



A fotocorrosão do CdS tem sido inibida com sucesso por meio de diferentes métodos, sendo a dopagem com heteroátomos e o acoplamento com outros materiais os principais. A dopagem com cátions (como Ni^{2+} , Ag^+ e Ti^{4+}) produz níveis energéticos mais altos na banda de valência, reduzindo a capacidade oxidativa das vacâncias fotogeradas e, conseqüentemente, reduzindo a taxa de fotocorrosão. A dopagem com ânions (Cl^- , P^{3-}) produz campos elétricos internos que facilitam a

separação de cargas, além de gerar níveis energéticos que reduzem a fotocorrosão. A dopagem com átomos metálicos (Ag, Pt, Pd) produz efeitos similares aos da dopagem com cátions, com a diferença que os heteroátomos servem também como condutores, repositórios de elétrons e podem agir como sítios ativos, se estiverem na superfície. A ação de átomos metálicos como condutores e repositórios de elétrons aumenta o tempo de recombinação, devido ao seu caráter condutivo que facilita a separação de cargas, e reduz a taxa de fotocorrosão, devido à transferência de elétrons para o metal, enquanto a atuação como sítio ativo aumenta a atividade fotocatalítica (WENG, 2019).

Materiais carbonosos (g-C₃N₄, r-GO) possuem alta estabilidade química e térmica, além de serem bons condutores. Por esses motivos, o acoplamento com materiais carbonosos aumenta a separação de cargas e bloqueia fisicamente a passagem do O₂ por meio do efeito de impedimento estérico, reduzindo a fotocorrosão. O acoplamento com outros semicondutores adequados (TiO₂, Co₃O₄, WS₂) produz recombinação entre parte das vacâncias do CdS e os elétrons do outro semicondutor, fenômeno que não só suprime a fotocorrosão como também aumenta a separação de cargas e, conseqüentemente, a eficiência fotocatalítica (WENG, 2019). O compósito de nanopartículas de CdS depositadas em nanofilmes de WS₂, por exemplo, exhibe comportamento autorregenerativo quando atuando fotocataliticamente em soluções com Na₂S e Na₂SO₃ dissolvidos (ZHONG, 2016).

Outros métodos empregados são o uso de agentes de sacrifício, que são oxidados no lugar do CdS, e o nano-recobrimento com outros materiais não-isolantes, impondo uma barreira física entre o CdS e o meio reacional. Devido à escala nanométrica dessa barreira, os fótons conseguem ultrapassá-la e provocar a geração de cargas no CdS. As cargas fotogeradas são então transferidas ao outro material e, na superfície, entram em contato com o meio reacional (WENG, 2019). A maior desvantagem do nano-recobrimento é a alta tecnologia necessária para controlar esses processos nanométricos, mesmo em escala laboratorial, o que inviabiliza qualquer tentativa de implementação de produção de materiais nano-recobertos em escala industrial. De forma similar, o custo contínuo com agentes de sacrifício também encarece o processo, não sendo viável em escala industrial.

Outra dificuldade no uso de CdS para fotocatalise é que, assim como ZnS, ele possui alta reatividade com oxigênio gasoso em altas temperaturas, produzindo

produtos oxidados com menor atividade fotocatalítica. Ao aquecer uma mistura de CdS hexagonal e cúbico, não há muita alteração composicional antes de 400 °C. A partir dessa temperatura, há predominância da fase hexagonal e pequena formação de sulfatos intermediários (CdSO_4 e CdS_2O_7). Aos 700 °C, há desaparecimento quase completo de todo o CdS e a fase predominante é o Cd_3SO_6 . A partir de 800 °C, há aparecimento de picos característicos de CdO (TRENCZEK-ZAJAC, 2019). Outras fontes reportam o início da formação de CdO a cerca de 400 °C (MATICIUC, 2014). O ZnS hexagonal (wurtzita) se oxida a partir de aproximadamente 560 °C, formando diretamente ZnO, enquanto ZnS cúbico (esfalerita) se oxida a partir de aproximadamente 500 °C, formando intermediários (ZnSO_4 e $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$) e formando somente ZnO puro a partir de aproximadamente 870 °C (SCHULTZE, 1995).

3.5 Géis de Carbono

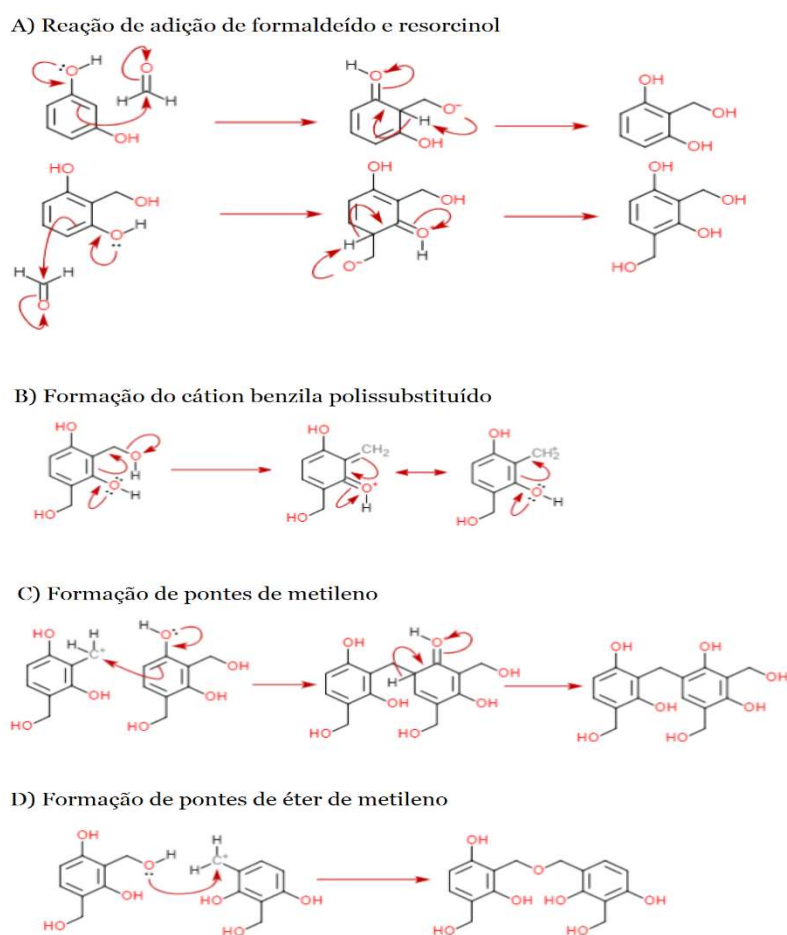
Géis de carbono são materiais porosos compostos de partículas primárias interligadas de forma que uma estrutura de rede tridimensional seja criada (REY-RAAP, 2017). A esses materiais tem sido dada grande atenção por suas características, tais como elevada área superficial, estrutura porosa e, conseqüentemente, por suas amplas aplicações em áreas como adsorção de poluentes (e purificação de água), catálise e separação de gases (CASTRO-GUTIÉRREZ, 2019).

O primeiro gel de carbono patenteado foi relatado em 1989, com síntese via policondensação sol-gel de resorcinol (1,3-benzenodiol) e formaldeído, formando géis de resorcinol-formaldeído (RF), precursores de géis de carbono (RODRIGUES, 2013). A metodologia consiste em causar uma reação de polimerização na qual um reagente líquido gradualmente se condensa a partir de uma suspensão de partículas coloidais sólidas (sol), criando uma rede tridimensional porosa formada por cadeias poliméricas em meio líquido (gel). Os géis RF podem ser formados por catálise ácida ou básica, com diferenças pequenas no mecanismo. A formação dos géis se inicia por reações de adição entre o resorcinol e o formaldeído (Figura 8A), gerando monômeros metilol-resorcinol que então passam a polimerizar, tanto através da

abstração da hidroxila dos grupos metilol (Figura 8B), dando origem a cátions benzil polissubstituídos, que podem então reagir com outros anéis benzênicos por substituição eletrofílica, formando pontes de metileno (Figura 8C), quanto através da formação de pontes de éter de metileno (Figura 8D). As reações ocorrem em cadeia, formando uma rede polimérica tridimensional (REY-RAAP, 2017; MORAES, 2019).

Os géis orgânicos devem ser então secados e carbonizados para a obtenção de géis de carbono. A secagem elimina o solvente do gel, gerando uma estrutura porosa, enquanto os diferentes métodos de secagem impactam na estrutura do gel resultante de maneiras diferentes, determinando o tipo de gel de carbono gerado após carbonização (RODRIGUES, 2013).

Figura 8 - Reações envolvidas na formação de géis RF com mecanismos simplificados

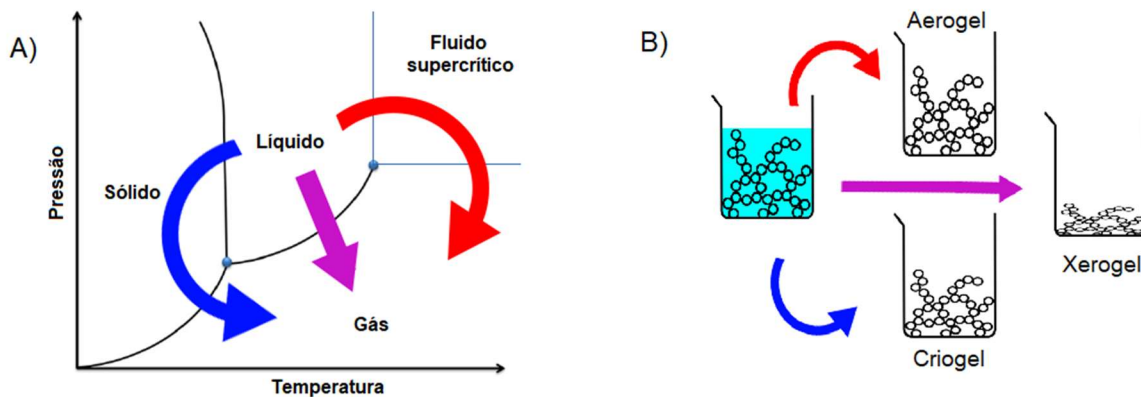


Fonte: próprio autor.

Xerogéis são materiais porosos com colapso e/ou encolhimento da rede tridimensional em comparação ao gel de origem e são gerados por secagem evaporativa (setas roxas na Figura 9), já que o aumento da temperatura e a formação de uma fase gasosa alteram a tensão superficial do solvente e geram interfaces gás-líquido, gerando stress mecânico interno que leva a estrutura tridimensional do gel a colapsar. Possuem menor área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros que os géis gerados por outros métodos de secagem, mas em contrapartida possuem custo de fabricação inferior (RODRIGUES, 2013).

Criogéis são materiais com elevada área superficial e elevado volume de mesoporos, gerados por liofilização (congelamento e sublimação do solvente do gel, setas azuis na Figura 9). Aerogéis são materiais com elevada área superficial (da ordem de $1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e alta porosidade ($>80\%$) e baixa presença de macroporos, mas em contrapartida são os géis de carbono mais caros de se produzir. São materiais gerados por secagem supercrítica (setas vermelhas na Figura 9), ou seja, elevação da temperatura do solvente acima do ponto crítico e, após atingido o ponto crítico, gradual redução na pressão da câmara, de forma que o solvente supercrítico se torne gasoso, mantendo estrutura do gel praticamente intacta, devido à ausência de interfaces gás-líquido (RODRIGUES, 2013; REY-RAAP, 2017).

Figura 9 - Métodos de secagem de géis de carbono e os respectivos impactos na rede tridimensional.



Fonte: próprio autor.

Os géis orgânicos secos devem ser então carbonizados, ou seja, aquecidos em alta temperatura em atmosfera inerte, dando origem aos géis de carbono. Durante

esse processo, ocorre a pirólise (decomposição térmica) do precursor, que resulta na eliminação de grupo orgânicos sob forma de vapor, gerando uma estrutura de alto teor de carbono. A atmosfera inerte é necessária uma vez que a presença de oxidantes leva à oxidação térmica do gel, gerando elevada perda de massa de carbono (RODRIGUES, 2013).

Os géis de tanino-formaldeído têm se mostrado uma alternativa viável aos géis RF, devido ao baixo custo do tanino e sua reatividade química com formaldeído ser similar com a reatividade do resorcinol, uma vez que taninos são compostos polihidroxifenólicos que possuem anéis de resorcinol (entre outros) em sua estrutura química. Géis de carbono preparados com taninos como precursores tem sido de interesse em diferentes áreas de pesquisa, possuindo aplicabilidade em diversas áreas multidisciplinares, como isolamento térmico, adsorção de contaminantes e eletroquímica (BRAGHIROLI *et al.*, 2019).

3.6 Degradação de poluentes orgânicos persistentes

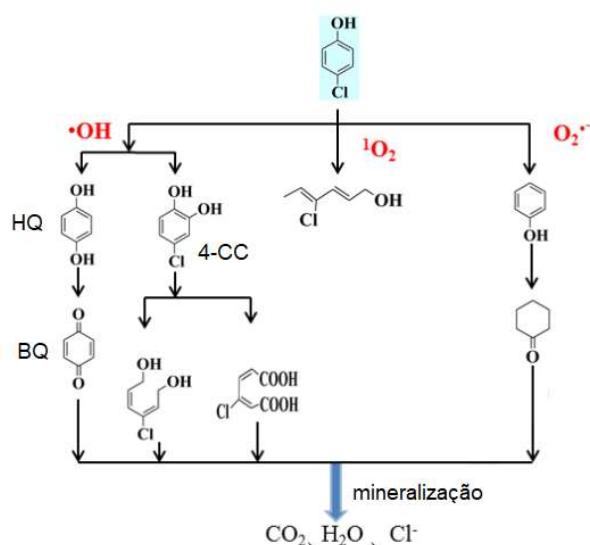
Poluentes orgânicos persistentes (POPs) são substâncias químicas que despertam preocupação global devido ao seu potencial para transporte de longo alcance, persistência no meio ambiente, capacidade de bioacumulação e biomagnificação em ecossistemas, assim como pelos seus significativos impactos negativos na saúde humana e no meio ambiente. Os POPs mais comumente encontrados são substâncias organocloradas, geralmente utilizadas como pesticidas (como o DDT) ou provenientes de efluentes industriais (como bifenis policlorados e dibenzofuranos policlorados). Humanos são expostos aos POPs de diversas maneiras, que variam desde alimentos ingeridos ao ar inalado. A exposição humana a POPs pode ocasionar aumento do risco de câncer, distúrbios de natureza reprodutiva, alterações no sistema imunológico, distúrbios neurológicos e comportamentais, alterações no sistema endócrino e aumento de doenças congênitas (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2020).

Clorofenóis são uma classe de substâncias tóxicas na qual átomos de cloro são adicionados a moléculas de fenol. Clorofenóis possuem forte odor e sabor, descritos como medicinais, podendo ser percebidos na água em concentrações que

variam de partes por milhão (ppm) a partes por bilhão (ppb), dependendo do clorofenol específico, sendo as concentrações típicas de clorofenóis no ar e na água na ordem de partes por trilhão (ppt). Clorofenóis, especialmente o 4-clorofenol (4-CP), já tiveram uso como desinfetantes antissépticos e podem ser degradados no meio ambiente por fotólise, ainda que a uma taxa reduzida, por exemplo, 0,022% de 4-CP presente no ar é degradado por fotólise por hora de iluminação solar, formando hidroquinona e oligômeros polifenólicos (DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, PUBLIC HEALTH SERVICE, 1999).

A degradação fotocatalítica com partículas de TiO_2 se mostrou uma forma viável de alcançar alto grau de remoção de 2-clorofenol (2-CP) em água, causando o desaparecimento quase completo do 2-CP com apenas algumas horas de irradiação. No entanto, a mineralização dos intermediários reacionais gerados (como pirocatecol) demanda um maior tempo de exposição (KU, 1996). O 4-CP tem sido empregado como molécula modelo para degradação fotocatalítica de halogenetos orgânicos (BÍBOVÁ, 2019), tendo inclusive mecanismos de degradação conhecidos, com geração de benzoquinona (BQ), hidroquinona (HQ) e 4-clorocatecol (4-CC) como principais intermediários gerados (THEURICH, 1996; GUÉRIN, 2015).

Figura 10- Mecanismo de degradação de 4-CP por diferentes espécies ativas e principais intermediários gerados.



O mecanismo de degradação do 4-CP depende das espécies ativas usadas no processo, com a produção de BQ, HQ e 4-CC gerados no processo fotocatalítico sendo intermediários típicos da oxidação de 4-CP por radical hidroxila. Já o uso de radical superóxido gera fenol como intermediário e o uso de oxigênio molecular *singlet* cliva uma das ligações do carbono hidroxilado, abrindo o anel aromático e produzindo 4-clorohexa-2,4-dien-1-ol (LEI, 2021).

4 Metodologia

O tanino comercial utilizado neste trabalho (PHENOTAN AP) foi fornecido pela TANAC S.A. e possui custo reduzido frente ao custo do resorcinol. Este extrato de acácia negra é modificado quimicamente para potencializar sua reatividade e performance em termos de viscosidade, resistência mecânica e resistência a umidade, se tratando de um derivado hidrossolúvel de proantocianidinas, sendo rico portanto em anéis de resorcinol e pirogalol. Xerogéis de tanino-formaldeído similares ao do presente trabalho têm sido usados com sucesso como suportes fotocatalíticos para uma gama de semicondutores (TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 e ZnO) (MORAES, 2018, 2019, 2020).

4.1 Preparo de semicondutores puros

O óxido de zinco foi preparado pela dissolução de 8,24 g de ZnCl_2 em 50 mL de água (solução A). Uma segunda solução (solução B) foi preparada pela dissolução de 6,78 g de KOH em 50 mL de água. A solução B foi então adicionada à solução A e o semicondutor formado foi filtrado, lavado com água deionizada até obter $\text{pH}=7$ e isenção de íons cloreto e seco em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ até massa constante. Posteriormente, o ZnO foi calcinado em rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. até $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos na presença de atmosfera de N_2 .

A isenção de íons cloreto foi detectada através da testagem da água de lavagem com nitrato de prata, uma vez que a presença de cloretos no material pode gerar fases cristalinas indesejadas ao processo fotocatalítico, como o hidroxicloreto de zinco.

O CdS foi preparado pela dissolução de 4 g de CdCl_2 em 20 mL de água (solução C). Uma segunda solução (solução D) foi preparada pela dissolução de 4,21 g de Na_2S em 20 mL de água. A solução D foi então adicionada a solução C e o semicondutor formado foi filtrado, lavado com água deionizada até obter $\text{pH}=7$ e

isenção de íons cloreto e seco em estufa a 100 °C até massa constante. Posteriormente, o CdS foi calcinado em rampa de 10 °C/min. até diferentes temperaturas (400-700 °C), onde o tratamento térmico foi mantido por 30 minutos nas respectivas temperaturas desejadas na presença de atmosfera de N₂.

4.2 Preparo dos compósitos ternários XC/ZnO/CdS

O sol orgânico foi preparado a temperatura ambiente pela mistura de 8,24 g de ZnCl₂ e uma massa determinada de PHENOTAN AP com 50 mL de água (solução A). Uma segunda solução (solução B) foi preparada pela dissolução de 6,78 g de KOH em 50 mL de água. Uma massa determinada de CdS preparado foi então adicionada à solução A, sendo a mistura resultante mantida a 25 °C sob agitação magnética durante 10 min. Após total dissolução do PHENOTAN AP na solução aquosa, um volume determinado de formaldeído a 37% foi adicionado à solução A. Por fim, a solução B foi adicionada à solução A e o material formado foi filtrado, lavado com água deionizada até obter pH=7 e isenção de íons cloreto e seco em estufa a 100 °C até massa constante.

4.3 Estudo do efeito do teor de CdS nos compósitos

O ponto de referência para o início da síntese dos materiais ternários foi um material com 0,5 g de PHENOTAN AP, 0,5 mL de formaldeído 37%, calcinado a 600 °C, baseado em resultados anteriores do grupo de pesquisa. Foi sintetizada uma família de materiais com variação no teor de sulfeto a partir desse material referência.

A composição do compósito ternário foi variada no teor mássico de CdS. Para tanto, foi realizada a adição de diferentes massas de CdS (equivalentes a 1%, 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 15% e 20% da massa total de semicondutores formada) na solução de origem. O material resultante foi então testado quanto à sua eficiência

fotocatalítica, sendo que o material com maior eficiência foi usado como referência para variação da temperatura de calcinação.

4.4 Estudo do efeito da temperatura de calcinação nos compósitos

O compósito ternário foi submetido a rampa de aquecimento de 10 °C/min. e então calcinado em atmosfera de nitrogênio por 30 minutos a diferentes temperaturas (300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C), a fim de verificar qual temperatura produz melhor eficiência fotocatalítica. O melhor material foi então usado como referência para variação do teor de tanino.

4.5 Estudo do efeito do teor de tanino nos compósitos

A composição do compósito ternário foi variada no teor de tanino, sendo realizada a adição de diferentes massas de tanino (0,5 g, 1,0 g, 2,0 g e 3,0 g) na solução de origem (solução A, com 50 mL). O material resultante foi então testado quanto à sua eficiência fotocatalítica, sendo que o material com maior eficiência foi usado como referência.

4.6 Caracterização

Os materiais preparados foram caracterizados a partir de técnicas como espectroscopia por reflectância difusa (RD), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (IR), espectroscopia Raman, isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

4.6.1 Espectroscopia por reflectância difusa

A espectroscopia por reflectância difusa é uma técnica amplamente utilizada para determinação de *band gap* de materiais (MAKUŁA *et al.*, 2018). O equipamento utilizado para este fim foi um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, equipado com uma esfera de integração, com intervalo de aquisição entre 220 nm a 800 nm e sulfato de bário como material de referência.

4.6.2 Difractometria de Raios X

A cristalografia (ou difratometria) de raios X é uma técnica que permite a obtenção de dados sobre a cristalinidade do material, como parâmetro de rede e estrutura cristalina, sendo utilizada para identificação de fases cristalinas em amostras, podendo ser usada também para análise semi-quantitativa da composição de diferentes fases em uma mesma amostra (CULLITY, 1978). Foi usado um difratômetro de raios X da marca PANalytical modelo Empyrean, com tubo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha$), operando a 40 kV e 30 mA, com passo de 0,013 ° em 2θ e tempo de aquisição de 29,07 s/passos no intervalo de 10 a 80° em 2θ .

4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia

A microscopia eletrônica de varredura permite tanto a observação topográfica da amostra, através de elétrons secundários, quanto a detecção de diferentes, através de elétrons retroespalhados (UL-HAMID, 2018). A técnica, no entanto, não é capaz de identificar diferentes fases. O equipamento usado foi um microscópio eletrônico de varredura equipado com um canhão de emissão de campo (FEG-SEM), modelo TESCAN MIRA 3.

A espectroscopia por dispersão de energia é uma técnica possível em alguns microscópios eletrônicos, permitindo que, através da emissão de raios X, diferentes

elementos possam ser identificados dentro da amostra (UL-HAMID, 2018). Para esse fim, foi utilizado um espectrômetro de dispersão de energia Oxford, modelo Swift ED3000 acoplado ao microscópio eletrônico de varredura supracitado.

4.6.4 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia com radiação infravermelha é uma técnica com o uso consagrado na área orgânica, devido à sua capacidade de detectar presença de grupos funcionais e diferenciar diferentes tipos de ligação entre elementos (SILVERSTEIN, 1998). As amostras foram analisadas em um espectrômetro Perkin Elmer modelo Frontier, com cristal de diamante, torque de 100 N, operando na região de 4.000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

4.6.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de análise comumente empregada em compostos orgânicos, uma vez que depende da absorção e emissão de radiação causada por excitação eletrônica. Esse efeito é mais pronunciado em substâncias orgânicas devido à hibridização atômica, que gera níveis de energia discretos, permitindo inclusive a diferenciação, no carbono, entre ligações sp^2 e ligações sp^3 (FERRARO *et al.*, 2003). O equipamento usado foi um espectrômetro HORIBA LabRAM HR Evolution, com laser de $\lambda=532\text{ nm}$. O espectro foi obtido no intervalo entre 50 cm^{-1} e 2.000 cm^{-1} , com tempo de aquisição de 30 s.

4.6.6 Isotermas de adsorção-dessorção

Isotermas de adsorção-dessorção são utilizadas para medir a distribuição de poros, bem como os tamanhos médios de poros e área superficial de materiais. Existem algumas formas de calcular essas informações com base em dados

experimentais, dentre as quais se destacam o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para cálculo de área superficial e o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para cálculo da distribuição do tamanho de poros. As isotermas foram obtidas usando um analisador V-Sorb 2800P da Gold APP Instruments, com as amostras pré-tratadas a 120 °C por 2h.

4.6.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma técnica que consiste na irradiação de uma amostra por raios X de energia conhecida sob alto vácuo, causando a abstração de elétrons excitados, cujas energias são medidas. A partir da energia cinética dos elétrons e a energia dos raios X, é possível calcular a energia de ligação dos elétrons abstraídos, permitindo a detecção de elementos e seus respectivos estados de ligação através das energias eletrônicas. Os espectros de XPS foram obtidos usando um analisador esférico VSW HA-100 com radiação Al-K α . Os espectros de alta resolução foram obtidos sobre pressão máxima de $2 \cdot 10^{-8}$ mbar, com energia de passo de 44 eV.

4.7 Avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais

A atividade catalítica foi analisada por espectroscopia no UV-Visível em comprimento de onda de 224 nm. Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados em reator em batelada encamisado, conectado a banho termostático (Figura 11). Para cada teste, uma massa de 0,1 g do fotocatalisador foi adicionada em 500 mL de solução de 4-clorofenol com concentração de 10 mg/L sob agitação. A solução agitada foi mantida no escuro até que o equilíbrio de adsorção fosse atingido. Ao final de cada período, as amostras foram filtradas em filtros descartáveis de 0,22 μ m e a concentração de poluente orgânico no filtrado foi determinada utilizando um espectrofotômetro UV-Visível, em comprimento de onda característico (224 nm).

Figura 11- Exemplo de reator montado para funcionamento com luz visível.



Fonte: próprio autor.

A quantidade de 4-clorofenol adsorvida no fotocatalisador foi calculada pela diferença entre a quantidade inicial e a quantidade total em solução no equilíbrio. Após atingido o equilíbrio de adsorção-dessorção, a solução foi exposta à radiação de uma fonte de luz artificial. A eficiência fotocatalítica dos materiais foi avaliada sob radiação solar (lâmpada Osram Ultra-Vitalux 300 W, simula a luz solar) e sob radiação visível (lâmpada Osram PowerStar 400 W, com filtro UV). A reação fotocatalítica foi monitorada durante 5 h, sendo a concentração das espécies em solução determinadas espectrofotometricamente em intervalos que variaram desde 15 minutos a 30 minutos, dependendo da etapa cinética da adsorção e da fotodegradação.

Após a conclusão dos demais testes, o melhor material encontrado foi submetido a testes de reciclo e investigação sobre qual a espécie ativa na reação de degradação.

4.8 Teste de reciclo do melhor material

Os testes de reciclo consistiram na execução de múltiplos testes fotocatalíticos simultaneamente.

Inicialmente foram realizados cinco testes, com retirada de amostras antes do início do tempo de irradiação, a fim de determinar a concentração inicial, e após o tempo de irradiação, a fim de determinar a capacidade degradativa do fotocatalisador. Após o fim da primeira rodada de testes, os reatores foram esvaziados em um sistema de microfiltração, a fim de recuperar o máximo de catalisador possível das soluções. O catalisador foi então secado em estufa a 100 °C por 24 horas e os testes foram repetidos da mesma forma, com o uso de um reator a menos a cada ciclo de testes.

4.9 Mecanismo de ação da atividade fotocatalítica dos materiais sobre o 4-clorofenol

A influência das espécies ativas na degradação fotocatalítica foi determinada ao se testar o melhor material ternário e os materiais unários, a fim de poder comparar os dados do melhor material com seus componentes.

Para cada investigação, foi feito um teste fotocatalítico conforme o padrão já descrito, com a adição de um agente sequestrante (*scavenger*), de acordo com a espécie ativa que se desejasse investigar: íon cromato para elétrons, íon oxalato para vacâncias, isopropanol para radicais hidroxila e purga da solução reacional com N₂ para radical superóxido. Os testes foram então monitorados por 180 minutos.

5 Resultados e discussão

O desenvolvimento deste trabalho foi feito em cinco etapas diferentes. Na primeira etapa, foi feito um estudo sobre o efeito da temperatura de calcinação na eficiência fotocatalítica do CdS, para verificar a possibilidade de decomposição térmica do sulfeto ou outra interferência da temperatura na atividade fotocatalítica.

As próximas três etapas foram relacionadas ao desenvolvimento do material ternário. Após a finalização dos estudos referentes à atividade fotocatalítica do CdS, foi preparado o material ternário.

Na segunda etapa, foi testado o efeito do teor de sulfeto na atividade fotocatalítica do material. O melhor material obtido nesta etapa foi utilizado como referência para a terceira etapa, na qual foi variada apenas a temperatura de calcinação. O melhor material obtido na terceira etapa foi então utilizado como base para a quarta etapa, na qual foi avaliado o efeito do teor de tanino nas propriedades do material ternário.

Na última e quinta etapa, foi feita a comparação entre as propriedades do melhor material ternário e as do ZnO e CdS.

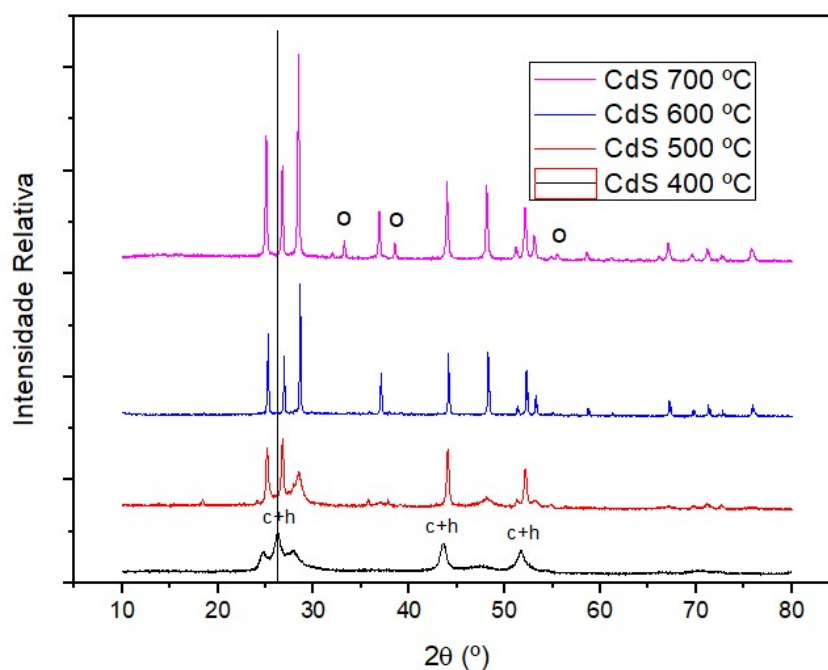
Os materiais foram nomeados de acordo com o teor de PHENOTAN AP usado, com a porcentagem de CdS presente, com a temperatura de calcinação e, quando necessário, com alguma notação especial, precedidas pela sigla XZC (abreviação de XC/ZnO/CdS). Como exemplo, um material feito com 3,0 g de PHENOTAN AP e 1% de CdS é denominado XZC 3.0 1%, enquanto um material feito com 0,5 g de PHENOTAN AP, 2,5% de CdS e calcinado a 300 °C é denominado XZC 0.5 2,5% 300.

5.1 Estudo do efeito da temperatura nas propriedades do CdS

5.1.1 Difração de Raios X

O difratograma da amostra sem calcinação não foi incluído, uma vez que a amostra é amorfa. No difratograma do CdS calcinado a 400 °C (Figura 12), há definição de três picos próximos em 24,7°, 26,1° e 27,9° e dois picos em 43,5° e 51,7°. Os picos em 24,7° e 27,9° são característicos dos planos (100) e (101), respectivamente, da fase hexagonal do CdS, enquanto os picos em 26,1°, 43,5° e 51,7° são resultado da sobreposição dos picos gerados pelos planos (111), (220) e (311) da fase cúbica, com os picos gerados pelos planos (002), (110) e (112) da fase hexagonal, respectivamente (HEIBA, 2015).

Figura 12- Difratogramas de Raios X das amostras de CdS calcinadas em diferentes temperaturas.



Fonte: próprio autor.

O difratograma do CdS tratado a 500 °C (Figura 12) apresenta picos mais estreitos, indicando o crescimento de cristalitos (TRENCZEK-ZAJAC, 2019). Além disso, os picos são deslocados para a direita, indicando o aumento do ângulo de difração e, conseqüentemente, a diminuição do parâmetro de rede do material. Picos adicionais característicos da fase hexagonal do CdS também começam a ser visíveis em 48° (correspondente ao plano (103)), ao redor de 52° (plano (200) em 51,3°, plano (201) em 53,1° e plano (004) em 54,8°) e entre 65° e 75° (planos (203), (210), (211) e (114), em ordem crescente de ângulo) (HEIBA, 2015). Além disso, pode ser observado um aumento composicional da fase hexagonal pelo aumento da intensidade de difração dos picos 25,1° e 28,4° em relação ao pico 26,8° (TRENCZEK-ZAJAC, 2019).

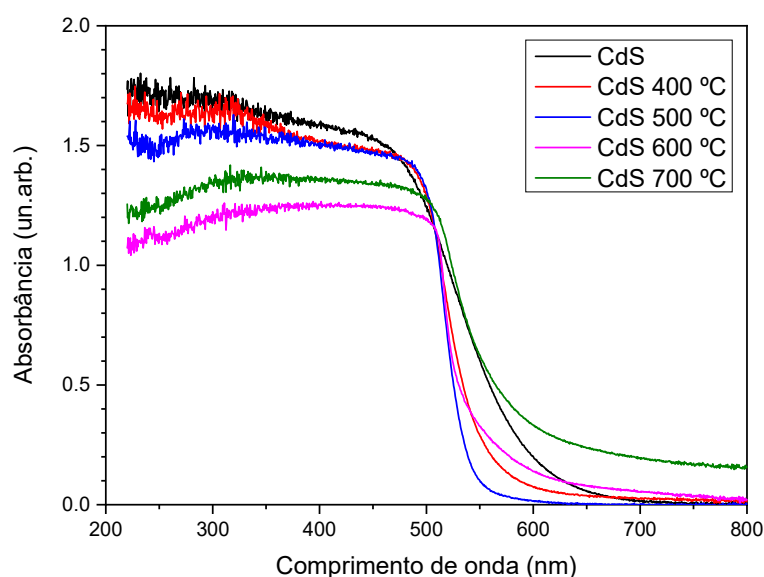
A 600 °C, a mudança composicional fica clara com a alteração da proporção de intensidade entre os três picos que estão localizados entre 25° e 30°. O pico a 26,9° pode ser gerado tanto pela fase hexagonal quanto pela fase cúbica, sendo sua intensidade resultado da soma das intensidades das fases individuais. A redução da intensidade desse pico em relação aos picos mais próximos demonstra a maior presença da fase hexagonal em detrimento da fase cúbica (TRENCZEK-ZAJAC, 2019). Adicionalmente, pode-se observar a formação clara de picos a 37,0°, 48,3°, 51,3°, 53,2° e 58,7°, além dos picos menores em ângulos maiores que 60°, sendo todos os novos picos característicos da fase hexagonal do CdS. Outras alterações que podem ser observadas são a diminuição da largura dos picos, indicando o crescimento de cristalitos, e o deslocamento dos picos para ângulos maiores, indicando diminuição do parâmetro de rede (TRENCZEK-ZAJAC, 2019; MORAES, 2019). O surgimento de picos quase imperceptíveis em 18,5°, 29,8° e 39,2° indica o surgimento de CdSO₄ em pequenas quantidades.

A 700 °C, aparecem picos característicos de CdO cúbico em 33,2°, 38,5° e 55,5°, correspondentes aos planos (111), (220) e (311), respectivamente (DAKHEL, 2016). Como consequência da presença do CdO cúbico, o parâmetro de rede aumenta e os picos são deslocados para a esquerda (os picos mais intensos estão localizados em 25,1°, 26,8° e 28,4° novamente).

5.1.2 Espectroscopia por reflectância difusa

A espectroscopia por reflectância difusa permite a obtenção de um gráfico de absorbância por comprimento de onda de radiação (Figura 13), o que é importante, já que o coeficiente de absorção de um material (comumente representado como $\alpha(\nu)$) não é constante ao longo do espectro eletromagnético. Em particular, materiais semicondutores apresentam um aumento significativo na sua capacidade de absorção de radiação à medida que a energia da radiação se aproxima ao *band gap* (MAKUŁA, 2018).

Figura 13-Espectros de absorção das amostras de CdS calcinadas em diferentes temperaturas.



Fonte: próprio autor.

No entanto, a relação entre o coeficiente de absorção e a energia da radiação incidente ($h\nu$) não é linear, dependendo do tipo de transição eletrônica que ocorre no material, conforme a relação de Tauc (equação 19). Para semicondutores com transições eletrônicas diretas, como o ZnO e o CdS, o valor de γ é 0,5 (MAKUŁA, 2018).

$$[\alpha(\nu) \cdot h\nu]^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \quad (19)$$

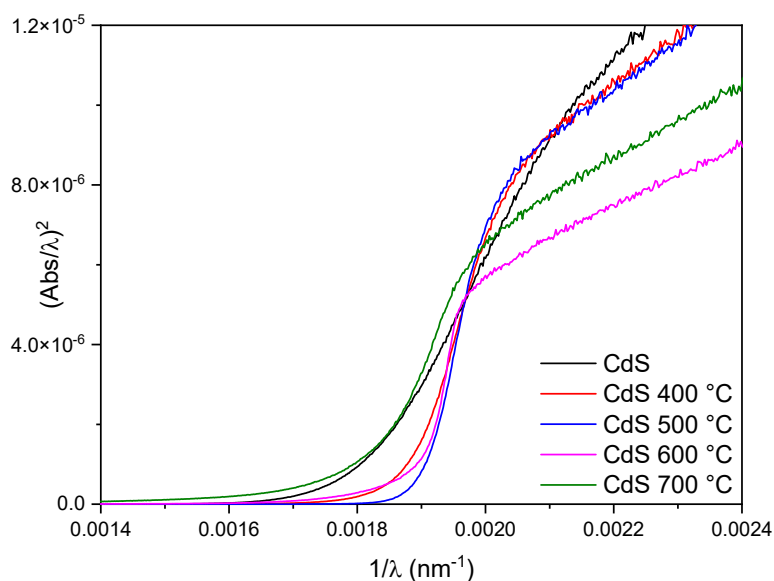
A lei de Beer-Lambert pode ser usada para manipular a equação 19, de maneira que seja obtida uma relação equivalente entre a absorbância (representada como $Abs(\lambda)$) e o comprimento de onda (λ) da radiação incidente. Usando essa relação, plota-se um gráfico de Tauc, que pode ser utilizado para encontrar o *band gap* graficamente (GHOBADI, 2013).

$$\left[\frac{Abs(\lambda)}{\lambda}\right]^{\frac{1}{\gamma}} = B_1 \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g}\right) + B_2 \quad (20)$$

O gráfico de Tauc é dotado de uma região linear inclinada onde há aumento da absorção de radiação, correspondente à equação 20. O comprimento de onda (e consequentemente energia) da radiação correspondente ao *band gap* (λ_g) pode ser então encontrado ao extrapolar a reta da região linear do gráfico de Tauc. Em materiais híbridos, há a possibilidade de absorção em energias menores que E_g causada por outro componente, o que torna necessária a extrapolação da linha de base, de forma que o *band gap* calculado não seja subestimado devido à maior absorção, em energias menores, do material em relação ao semicondutor puro. O valor do *band gap*, portanto, é calculado a partir do cruzamento entre as retas extrapoladas da linha de base e da relação de Tauc, tendo o inverso do comprimento de onda como correspondente ao valor das abcissas do ponto encontrado (MAKUŁA, 2018).

Conforme podemos observar na Figura 14, à medida que a temperatura de tratamento aumenta, a inclinação da região linear aumenta e, portanto, o *band gap* dos materiais também aumenta (de 2,25 eV no CdS sem tratamento a 2,32 no CdS 400°C, 2,36 no CdS a 500°C, 2,37 eV no CdS 600 °C), sendo o CdS 700 °C a exceção a essa tendência (2,27 eV). Esse efeito pode ser explicado pelo aumento da cristalinidade do material e recristalização dos grãos (TRENCZEK-ZAJAC, 2019). Os valores de *band gap* encontrados estão dentro do previsto pela literatura, entre 2,05 eV e 2,40 eV, já que a forma de síntese do CdS influencia o *band gap* do material sintetizado (TRENCZEK-ZAJAC, 2019).

Figura 14—Gráficos de Tauc para as amostras de CdS calcinadas em diferentes temperaturas.



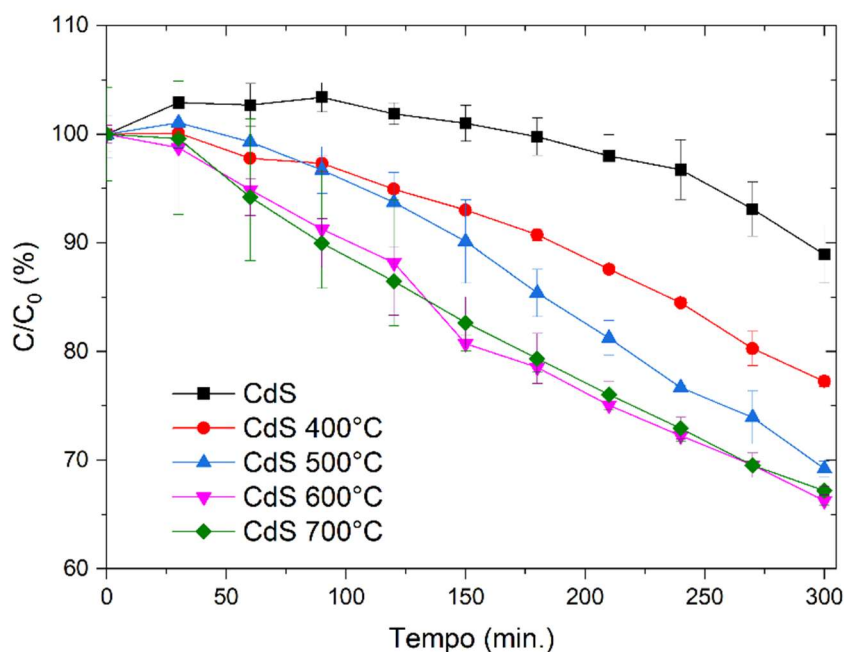
Fonte: próprio autor.

As amostras tratadas a 600 °C e 700 °C apresentaram linhas de base inclinadas, o oposto do que ocorreu nas amostras tratadas a temperaturas mais baixas, que possuem linha de base constante e igual a zero. Esse comportamento indica absorção de radiação de baixa energia, provavelmente devido à presença de impurezas causadas pela oxidação do CdS. O *band gap* máximo dentre as amostras foi de 2,37 eV na amostra tratada a 600 °C, com a diminuição do *band gap* na amostra tratada a 700 °C podendo ser atribuída à presença de CdO na amostra (TRENCZEK-ZAJAC, 2019).

5.1.3 Eficiência fotocatalítica

O efeito da temperatura na eficiência fotocatalítica do CdS foi verificado através de ensaios de degradação do 4-clorofenol, realizados em triplicata na presença dos fotocatalisadores sintetizados em diferentes temperaturas, sendo esses dados apresentados na Figura 15.

Figura 15- Efeito da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do CdS para degradação de 4-clorofenol sob luz solar artificial.



Fonte: próprio autor.

No início do monitoramento das reações, observa-se pontos com concentração aparente acima de 100% da concentração inicial. Esse efeito pode ser atribuído a duas hipóteses: primeiramente à alteração das propriedades dos materiais causada pela irradiação dos semicondutores, alterando a capacidade adsorptiva e, conseqüentemente, causando a dessorção de parte do 4-clorofenol que estava em equilíbrio de adsorção-dessorção no escuro; em segundo lugar, essa concentração aparente maior que 100% se deve à formação de compostos intermediários que também absorvem intensamente radiação na faixa dos 224 nm, como hidroquinona.

O modelo cinético geralmente empregado para descrever reações fotocatalíticas é o modelo de Langmuir-Hinshelwood (AISIEN, 2014). Esse modelo propõe que a taxa reacional depende de uma constante de reação propriamente dita e uma constante de adsorção dos reagentes, assim como da concentração dos reagentes. Para a fotocatalise, o composto de interesse a ser degradado é considerado o único reagente, apesar de sua degradação se dar pela ação de radicais

livres, de concentração aproximadamente igual a zero. Assim a reação pode ser expressa como:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_R \cdot k_{ads} \cdot C}{1 + k_{ads} \cdot C} \quad (21)$$

Onde r é a taxa de reação, C é a concentração de reagente, k_R é a constante de velocidade da reação e k_{ads} é a constante de velocidade de adsorção.

Quando a concentração de reagente é muito pequena, podemos considerar que $(1 + k_{ads} \cdot C) \cong 1$, o que permite simplificar a equação para uma equação de pseudo-primeira ordem e as constantes de velocidade para uma única constante aparente (denominada K_{apa}) (AISIEN, 2014).

$$-\frac{dC}{dt} = k_R \cdot k_{ads} \cdot C = K_{apa} \cdot C \quad (22)$$

Essa equação diferencial pode ser resolvida a fim de obter uma relação entre a concentração de reagente e o tempo e essa relação pode ser utilizada para encontrar o K_{apa} através de linearização (AISIEN, 2014). Quanto mais próximo de 1 o valor de R^2 , melhor é o ajuste dos dados à linearização.

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K_{apa} \cdot t \quad (23)$$

Com base nessa relação, foram encontradas as constantes de velocidade aparentes para o CdS (Tabela 1).

Não foi possível a determinação da cinética de degradação do CdS sem calcinação, uma vez que este material não apresentou variação apreciável na concentração de 4-CP durante as três primeiras horas de teste, o que indica baixa capacidade de degradar os intermediários gerados. Provavelmente, essa baixa

capacidade degradativa se deve à baixa geração de radicais hidroxila pelo CdS, além da alta presença da fase cúbica (indesejável para a fotocatalise). Outra possível explicação seria a formação de intermediários que absorvem em comprimentos de onda próximos ao do 4-CP e que não são facilmente degradados pelo CdS.

Tabela 1 - Dados cinéticos dos testes de degradação de 4-CP usando CdS como catalisador.

Material	Eficiência (%)	$k \cdot 10^3$ (min ⁻¹)	R ²
CdS	-	-	-
CdS 400°C	22.4	0.973	0.950
CdS 500°C	30.8	1.275	0.958
CdS 600°C	33.7	1.512	0.985
CdS 700°C	32.8	1.453	0.992

Fonte: próprio autor.

Em relação aos outros materiais, o ajuste ao modelo melhorou com a temperatura de calcinação, como evidenciado pelos diferentes R². Os valores de R² calculados para os materiais calcinados a 400 e 500°C não são satisfatórios devido ao aumento da concentração aparente de 4-CP na solução durante os primeiros minutos da reação. Este aumento pode ser atribuído principalmente à dessorção do 4-CP da superfície dos fotocatalisadores e à geração de intermediários capazes de maior absorção no comprimento de onda usado. Como este efeito afeta a determinação da cinética de degradação, não foram testados outros modelos cinéticos para estes materiais.

A calcinação se mostrou positiva para a eficiência fotocatalítica dos materiais, principalmente para o CdS 600 °C. O tratamento térmico provoca coalescimento de grãos, possivelmente reduzindo a área superficial do material e diminuindo a quantidade de defeitos cristalinos. Os defeitos cristalinos na superfície são benéficos ao processo fotocatalítico, uma vez que suas irregularidades facilitam o aprisionamento de elétrons na superfície do material, aumentando o tempo de recombinação de cargas e aumentando também a condutividade do semicondutor

na região superficial, devido ao excesso de elétrons (CUI *et al.*, 2013). No entanto, defeitos cristalinos são notoriamente facilitadores de corrosão, principalmente os defeitos superficiais e de contornos de grãos (LEHOCKEY *et al.*, 1997), sendo, portanto, também prejudiciais à atividade do CdS, uma vez que estes pontos de vulnerabilidade na estrutura são sítios onde a fotocorrosão ocorre de maneira mais veloz e se propaga com maior facilidade.

É viável, portanto, que a performance fotocatalítica e a fotocorrosão do CdS diminuam com o aumento da temperatura de calcinação, uma vez que a causa desses processos, os defeitos cristalinos — principalmente os superficiais, também diminuem com a recristalização do material. A melhora na performance do CdS 600 °C, se comparado ao CdS sem tratamento, pode ser explicada em parte pela formação, em pequena quantidade, de CdSO₄ na superfície do material, gerando a formação de heterojunção. Outros fatores benéficos à performance fotocatalítica do CdS 600°C são a baixa presença da fase cúbica do CdS (comparado a temperaturas de calcinação mais baixas), sendo uma das causas da redução da presença de defeitos.

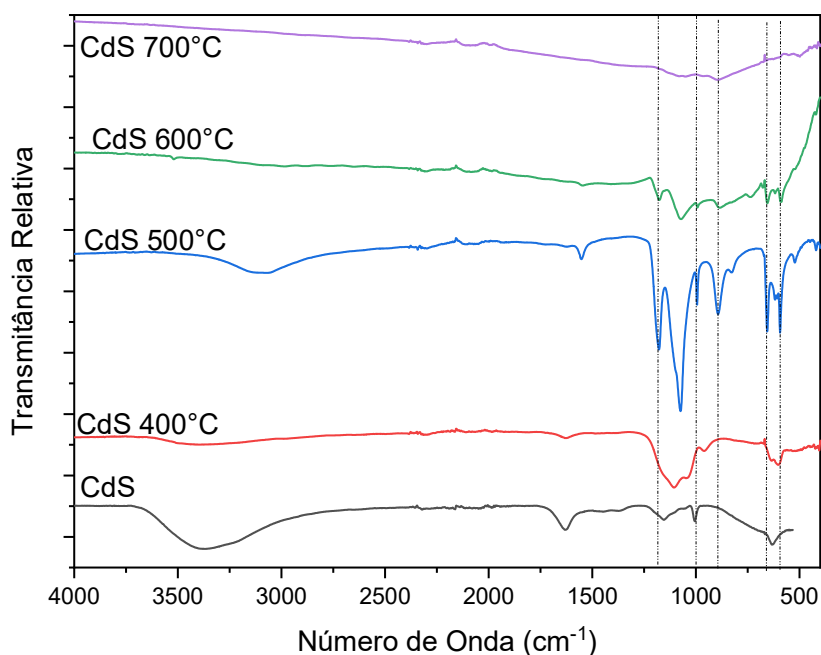
A atividade fotocatalítica com o aumento da temperatura de calcinação de 600 para 700°C aparenta uma leve piora, ainda que dentro da faixa de erro. Essa diferença é possivelmente atribuída à formação em pequenas quantidades de CdO que possui atividade inferior que a do CdS.

5.1.4 Espectroscopia no infravermelho

Os resultados de espectroscopia no infravermelho se encontram na Figura 16. As bandas centradas em 3.345 cm⁻¹ e 1.630 cm⁻¹ são bandas características de água, sendo típicas do estiramento entre as ligações O-H e da vibração torsional da água, respectivamente (RAO, 2011). O CdS sem calcinação apresenta picos característicos do estiramento da ligação Cd-S em 650, 1.020 e 1.050 cm⁻¹, além das bandas características da água (KIANI *et al.*, 2020; SABAH *et al.*, 2010; SUSHA *et al.*, 2018). Com a calcinação a 400°C, a amostra apresenta picos também

relacionados à ligação Cd-S em 590, 720, 960, 1.050 e 1.109 cm^{-1} (AL-BARADI *et al.*, 2020; GE *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2021), além das bandas típicas da água.

Figura 16- Espectros no infravermelho das amostras de CdS calcinadas em diferentes temperaturas.



Fonte: próprio autor.

O material calcinado a 500 °C apresenta bandas características da vibração simétrica do íon SO_4^{2-} , centradas em 980, 1.080 e 1.180 cm^{-1} (SABAH, 2010; SAHU, 1998; RAMASWAMY, 2010). Além disso, a maior intensidade das bandas entre 500 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , relacionadas à ligação Cd-S também é causada pela formação de CdSO_4 , causada pela oxidação do CdS (PARK, 2009). O surgimento de um pico em 895 cm^{-1} , relacionado à vibração torcional da água para fora do plano, também é evidência para a presença de sulfato, já que está relacionado à oxidação parcial do CdS (KUMAR, 2016). Como resultado, as bandas típicas da água são deslocadas para números de onda menores (SUSHA, 2018). Há também um pico relacionado às ligações S-S em 820 cm^{-1} (QUTUB, 2016).

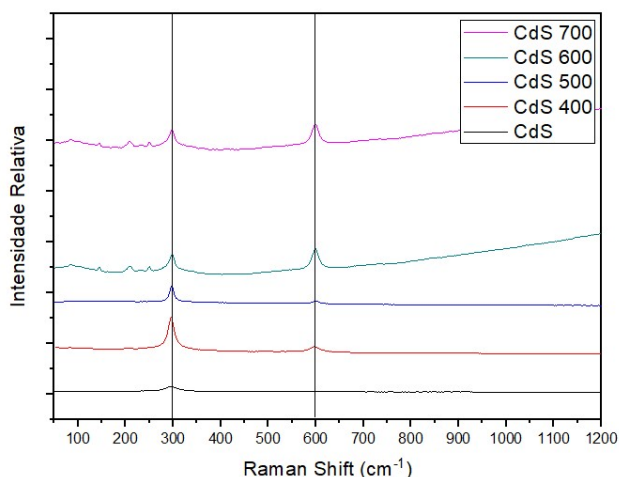
Para calcinação acima de 500 °C, todas as bandas do CdSO_4 são atenuadas, indicando sua conversão em CdO, cujo espectro infravermelho constitui-se apenas

de uma banda extremamente larga e sem definição. A atenuação é maior na amostra calcinada a 700 °C, indicando maior conversão a CdO que na amostra a 600 °C.

5.1.5 Espectroscopia Raman

Os resultados da espectroscopia Raman se encontram na Figura 17. Podemos observar que com o aumento da temperatura, dois picos (em aproximadamente 300 cm^{-1} e 600 cm^{-1}) ficam mais definidos, sendo esses picos correspondentes, respectivamente, ao primeiro e ao segundo sobretom dos fônons ópticos longitudinais (1LO e 2LO) do CdS (GAUTAM, 2017). O CdO e o CdSO₄ possuem pico mais intenso em aproximadamente 300 cm^{-1} também (KUMAR, 2013), não sendo possível verificar a formação destes por espectroscopia Raman devido à sobreposição com o pico de CdS. Os materiais calcinados acima de 500 °C também apresentaram picos abaixo de 300 cm^{-1} , em aproximadamente 216 cm^{-1} , 237 cm^{-1} e 255 cm^{-1} , característicos do CdS e relacionados ao espalhamento multi-fônon nos modos A1(TO) e E2H (ZHANG *et al.*, 2019). As amostras calcinadas acima de 500 °C também apresentam picos em aproximadamente 216, 237 e 255 cm^{-1} , típicos do CdS e relacionados aos modos A1(TO) e E2H do espalhamento multifônons (ZHANG, 2019).

Figura 17- Espectros de Raman das amostras de CdS calcinadas em diferentes temperaturas.

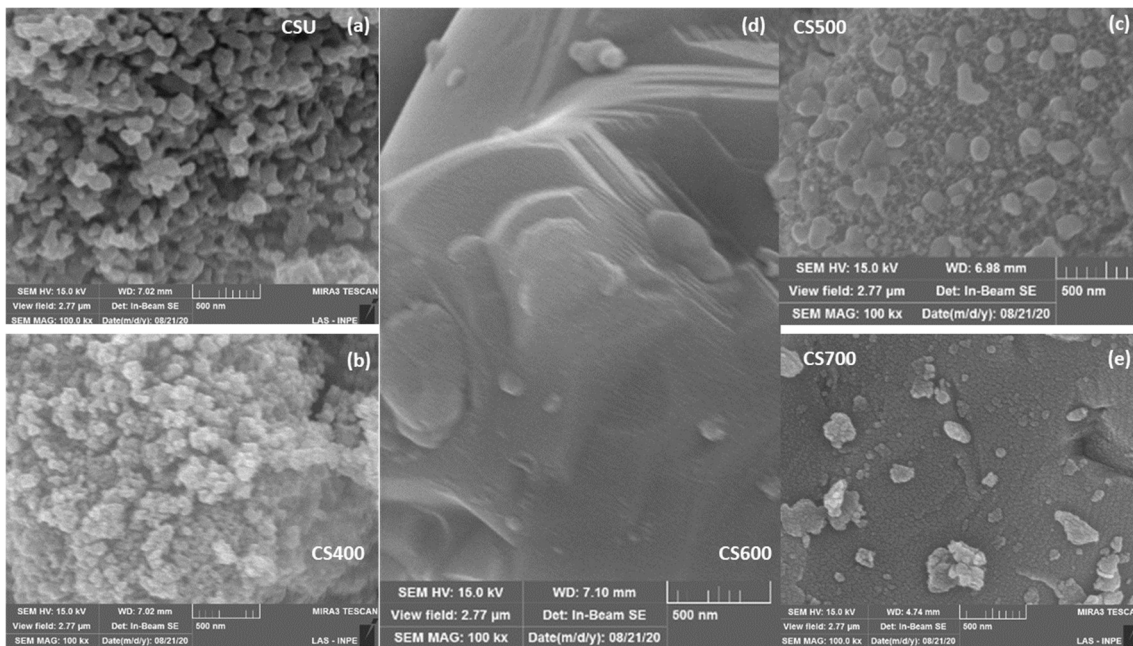


Fonte: próprio autor.

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos materiais encontram-se reunidas na Figura 18. Podemos observar que o CdS não calcinado (Fig. 18-a) se apresenta como pequenas estruturas nodulares, com diâmetro médio aproximado de 100 nm. Estas partículas coalescem com o aumento da temperatura de calcinação. A 600°C (Fig. 18-d, em destaque), os glóbulos agregados não estão mais presentes, dando lugar a grandes configurações sólidas com faces bem definidas e superfície lisa. A 700°C, a superfície ainda é predominantemente lisa com presença de partículas menores depositadas, provavelmente devido à formação de CdO e CdSO₄ na superfície do CdS.

Figura 18- Micrografias das amostras de CdS com amplificação de 100.000 vezes: a) sem calcinação; b) calcinado a 400 °C; c) calcinado a 500 °C; d) calcinado a 600 °C; e) calcinado a 700°C. O material calcinado a 600°C está destacado para enfatizar sua superfície predominantemente lisa.

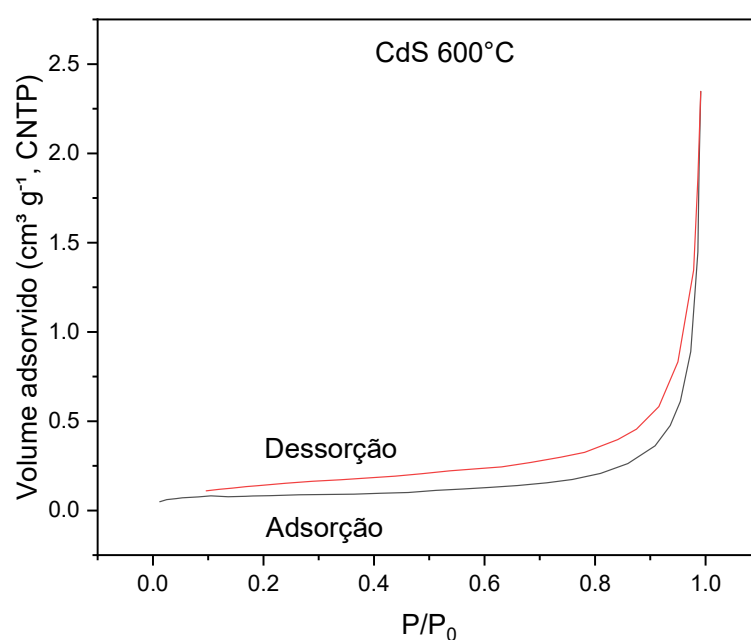


Fonte: DANTAS *et al.*, 2022.

5.1.7 Isotermas de adsorção-dessorção de N₂

A Figura 19 apresenta as isotermas de N₂ para o CdS calcinado a 600 °C. Esse material foi selecionado para esta análise por apresentar uma das melhores eficiências fotocatalíticas dentre os materiais derivados unicamente de CdS.

Figura 19- Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para o CdS calcinado a 600°C.



Fonte: próprio autor.

Essa curva pode ser classificada como isoterma do tipo IV com histerese tipo H3, conforme classificação da IUPAC. O tipo IV-H3 é caracterizado pela falta de limitações em adsorção a altas razões P/P_0 e é tida como típica de materiais constituídos por agregados não-rígidos de partículas em forma de placas, com poros em forma de fendas (ALOTHMAN, 2012).

O CdS calcinado a 600°C apresentou área superficial de 0,2787 m²/g, calculada por meio da metodologia de BET para razões de P/P_0 entre 0,05 e 0,21, volume de poros de 0,0036 cm³/g, calculado a $P/P_0=0,99$, e distribuição de tamanho de poros entre 2,04 nm e 222,79 nm, calculados pelo método BJH, com

tamanho de poro médio de 3,93 nm. Além disso, também apresentou melhor performance dentre os materiais oriundos da calcinação de CdS.

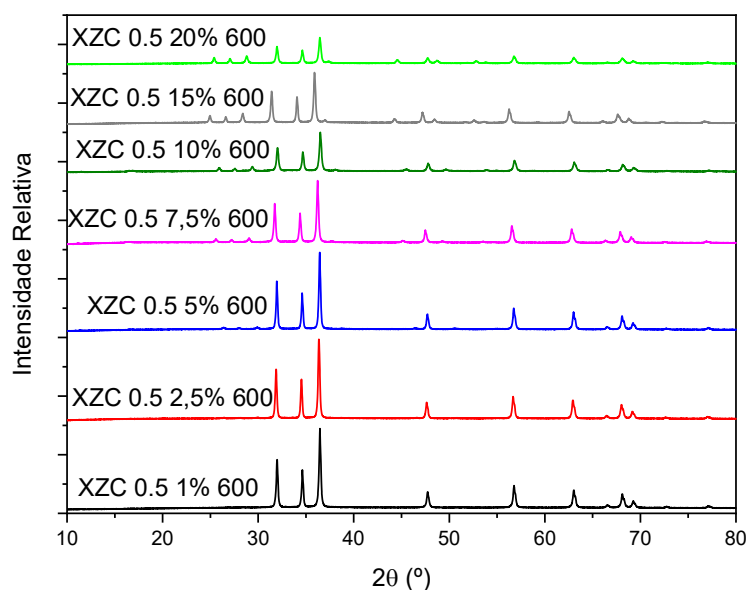
5.2 Efeito do teor de sulfeto em materiais ternários com 0,5 g de tanino calcinados a 600 °C

A condição inicial de 0,5 g de tanino e temperatura de 600 °C foi escolhida com base em resultados prévios do grupo de pesquisa. O teor de sulfeto dos materiais foi variado de 1% a 20% em relação à massa de ZnO. O uso de uma ampla gama de teores de sulfeto se deveu, inicialmente, a preocupação com a possibilidade de degradação térmica do CdS.

5.2.1 Difração de raios X

As amostras foram submetidas a difração de raios X e os resultados encontram-se compilados na Figura 20. Não há diferenças significativas entre os difratogramas dos materiais, com exceção do surgimento e intensificação graduais dos picos característicos de CdS hexagonal que aparecem com o aumento da concentração de sulfeto. Os ângulos dos picos do CdS variaram, com o pico (100) variando entre 24,97° (no material XZC 0.5 15% 600) e 26,35° (no material XZC 0.5 5% 600). Essa variação no ângulo implica na variação do parâmetro de rede, que pode ser causada principalmente pela formação de solução sólida com o ZnO e difusão de carbono na rede cristalina (GHOSH, 2017; MORAES, 2019). Os demais picos presentes nos difratogramas dos materiais são característicos da fase hexagonal do ZnO (MORAES, 2019).

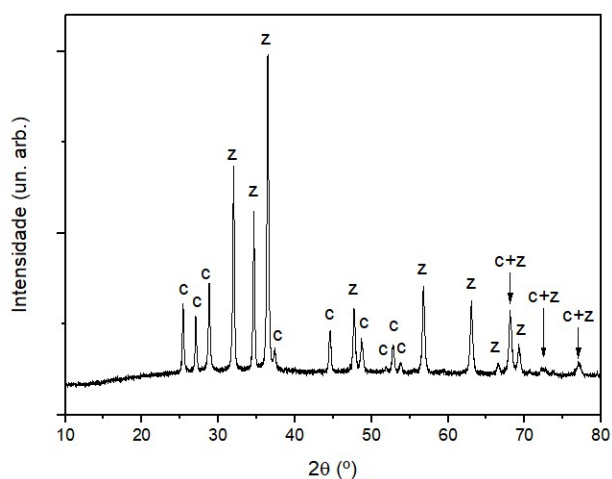
Figura 20- Difratomogramas de materiais ternários preparados com diferentes teores de CdS.



Fonte: próprio autor.

O difratograma do material XZC 0.5 20% 600 (Figura 21) foi escolhido para ser observado separadamente, já que os picos de CdS são mais visíveis nele que nos difratogramas de outros materiais. Foram destacados os picos de CdS hexagonal (c) e de ZnO hexagonal (z).

Figura 21- Difrátograma do XZC 0.5 20% 600 com fases indicadas nos picos.

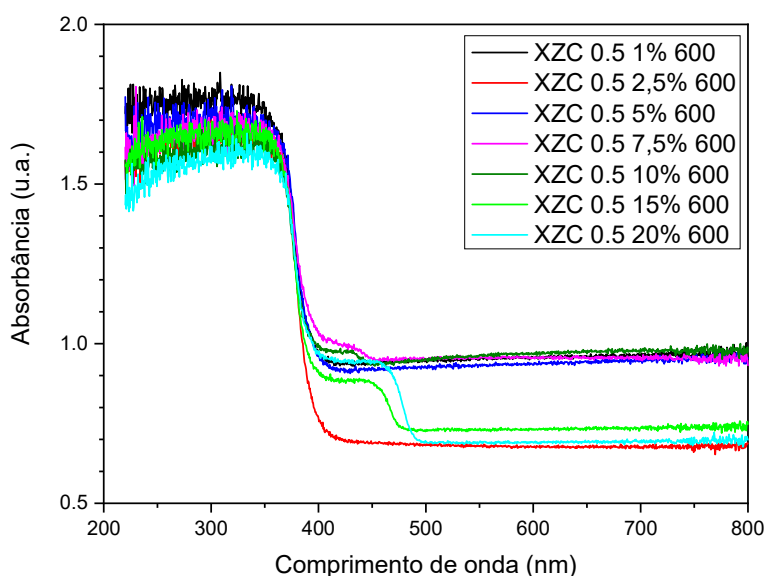


Fonte: próprio autor.

5.2.2 Espectroscopia por reflectância difusa

Os espectros de absorção dos materiais podem ser vistos na Figura 22 e os gráficos de Tauc estão reunidos na Figura 23. A maioria dos materiais apresenta absorvância mais alta, mesmo em comprimentos de onda maiores, com um significativo aumento da absorvância entre 350 nm e 400 nm, consistente com a existência de um *band gap* relativo ao ZnO. Os materiais com teores de CdS de 2,5%, 15% e 20% apresentam absorvância mais baixa em comprimentos de onda maiores.

Figura 22- Espectros de absorção dos materiais ternários preparados com diferentes teores de CdS.

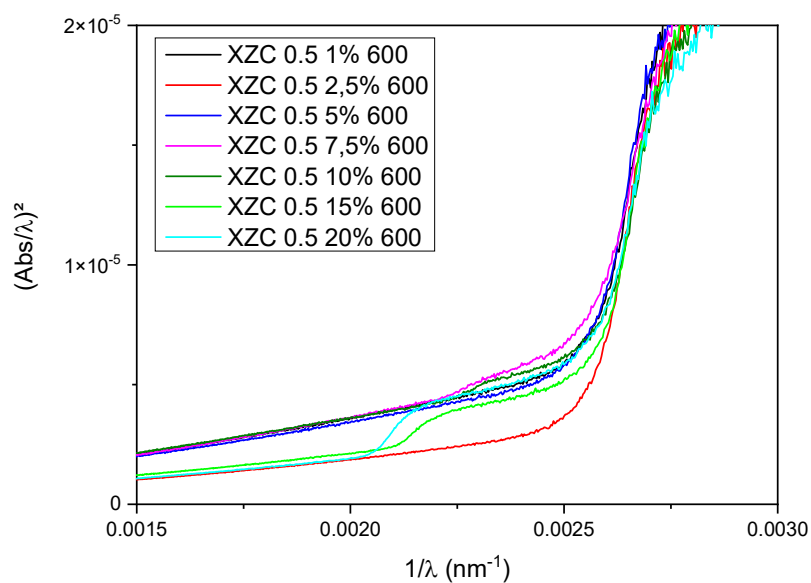


Fonte: próprio autor.

Os materiais com até 7,5% de teor de CdS apresentam apenas um *band gap*, com o surgimento de um segundo *band gap* em teores de 10% de CdS ou mais. Materiais com múltiplos *band gaps* são relativamente raros na literatura. Há uma tendência à diminuição da energia de *band gap* com o aumento do teor de sulfeto, exceto quando há o surgimento do segundo *band gap*. Essa tendência da diminuição das energias de *band gap* se mantém tanto para o *band gap* relativo ao ZnO, quanto para

o *band gap* relativo ao CdS, sendo os valores médios aproximados relativos ao primeiro e segundo *band gap* igual a $E_{g1}=3,2$ eV e $E_{g2}=2,6$ eV, respectivamente.

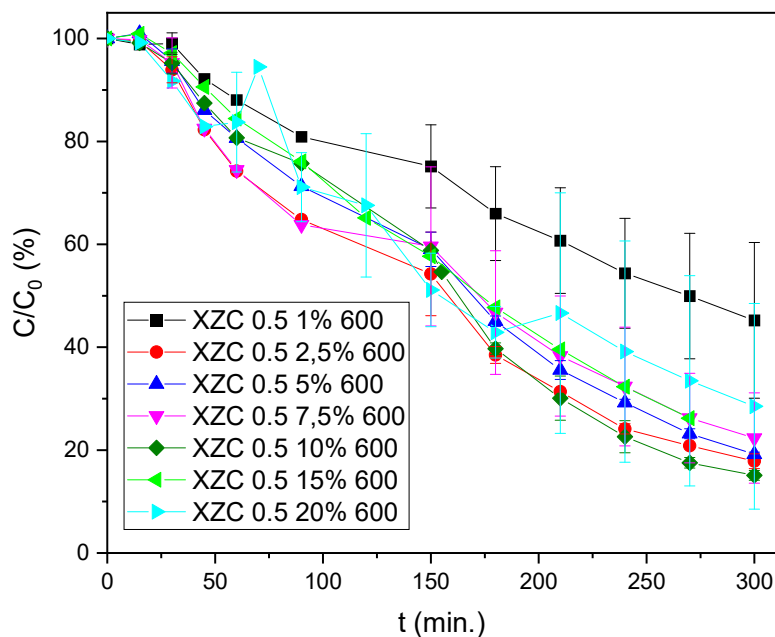
Figura 23- Gráficos de Tauc dos materiais ternários preparados com diferentes teores de CdS.



Fonte: próprio autor.

5.2.3 Eficiência fotocatalítica

O efeito do teor de CdS na atividade fotocatalítica do material ternário está ilustrado na Figura 24.

Figura 24- Efeito do teor de CdS na atividade fotocatalítica do material ternário.

Fonte: próprio autor.

Em testes preliminares, o material com melhor desempenho havia sido o XZC 0.5 20% 600, com constante de velocidade aparente igual a $6,897 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e eficiência fotocatalítica de 88%, no entanto, com a repetição de testes, pode-se observar a existência de heterogeneidades nesse material, fazendo o valor de degradação médio desse material cair para 72%. Sendo assim, seu uso como material-referência, portanto, foi descartado. O material XZC 0.5 10% 600, com constante de velocidade aparente igual a $6,566 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e eficiência fotocatalítica de 83%, além de apresentar a valor de degradação médio mais elevado, apresentou o menor desvio dentre todos os materiais testados e a maior absorção de luz. Por isso, o teor de 10% de CdS foi fixado como padrão para as próximas formulações. Todos os resultados médios após testes em triplicata encontram-se dispostos na Tabela 2.

Tabela 2- Dados cinéticos dos testes de degradação de 4-CP usando materiais ternários preparados com diferentes teores de CdS.

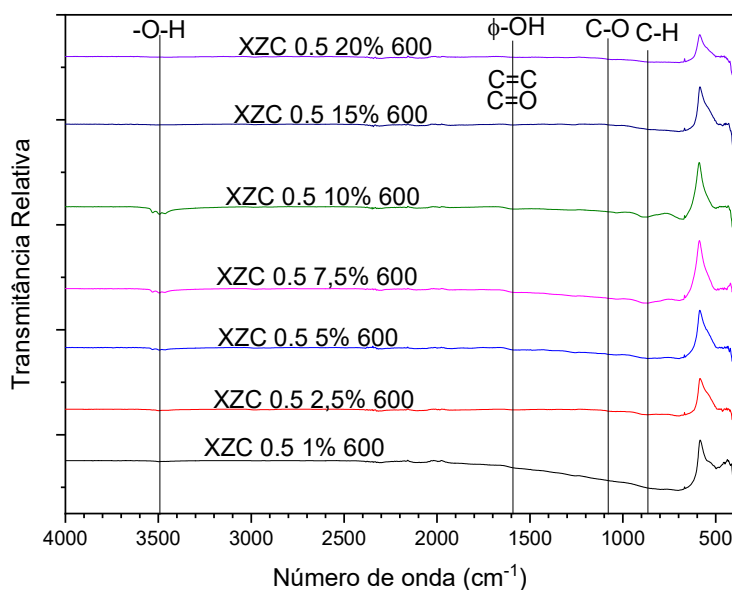
Material	Eficiência (%)	$k \cdot 10^3$ (min^{-1})	R^2
XZC 0.5 1% 600	55	2,667	0,988
XZC 0.5 2,5% 600	82	5,975	0,987
XZC 0.5 5% 600	81	5,581	0,980
XZC 0.5 7,5% 600	78	4,962	0,982
XZC 0.5 10% 600	83	6,566	0,958
XZC 0.5 15% 600	78	5,024	0,982
XZC 0.5 20% 600	72	4,247	0,968

Fonte: próprio autor.

5.2.4 Espectroscopia no infravermelho

Os resultados de espectroscopia no infravermelho se encontram na Figura 25. As bandas entre 3.300 cm^{-1} e 3.500 cm^{-1} são devido às vibrações da ligação O-H, sendo associadas a ligações (“pontes”) de hidrogênio e hidroxilas fenólicas. As bandas entre 1.500 cm^{-1} e 1.600 cm^{-1} podem ser atribuídas às hidroxilas fenólicas, ou vibrações de estiramento de ligações C=C e/ou C=O. Em aproximadamente 1.100 cm^{-1} , há banda característica de ligações C-O, provavelmente devido à presença de pontes de éter, e abaixo de 900 cm^{-1} , à banda de ligação C-H (LIU, 2017). Os picos na região de 400 e 900 cm^{-1} são característicos do ZnO (MORAES, 2019).

Figura 25- Resultados da espectroscopia no infravermelho para materiais ternários com variação no teor de sulfeto.



Fonte: próprio autor.

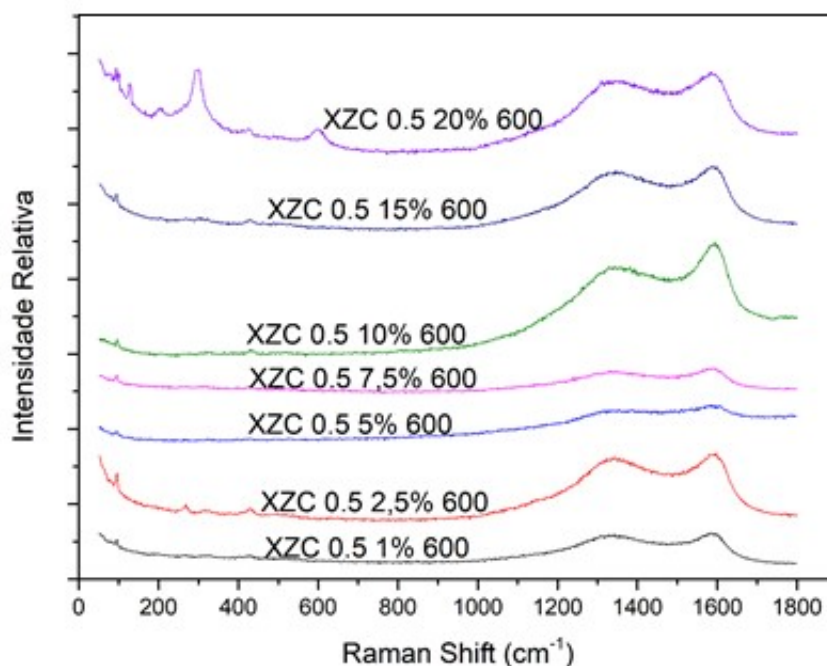
5.2.5 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos materiais se encontram reunidos na Figura 26. As bandas D e G do carbono são notoriamente visíveis em aproximadamente 1.350 cm^{-1} e 1.580 cm^{-1} , respectivamente. A banda G é causada por carbono hibridizado em ligações sp^2 sendo a principal banda encontrada em estruturas grafíticas. A banda D indica a presença de defeitos e desordem em estruturas grafíticas. A razão entre as intensidades das bandas D e G é comumente usada como uma medida da qualidade de materiais carbonosos (HODKIEWICZ, 2010).

A razão entre a intensidade das bandas D e G do carbono pode ser calculada pela deconvolução e integração dos picos das respectivas bandas, uma vez que a área é equivalente numericamente à intensidade do pico. Com isso em mente, foram calculados os valores de I_D/I_G dos materiais, apresentados na Tabela 3. De modo geral, o aumento no teor de sulfeto auxiliou a formação de estruturas grafíticas ordenadas, diminuindo a razão I_D/I_G . O material com maior nível de grafitização foi

o XZC 0.5 20% 600 e, portanto, esse material teoricamente possui melhor condutividade elétrica.

Figura 26- Espectros Raman dos materiais ternários com variação do teor de CdS.



Fonte: próprio autor.

Tabela 3- Valores das relações I_D/I_G para materiais com variação do teor de CdS.

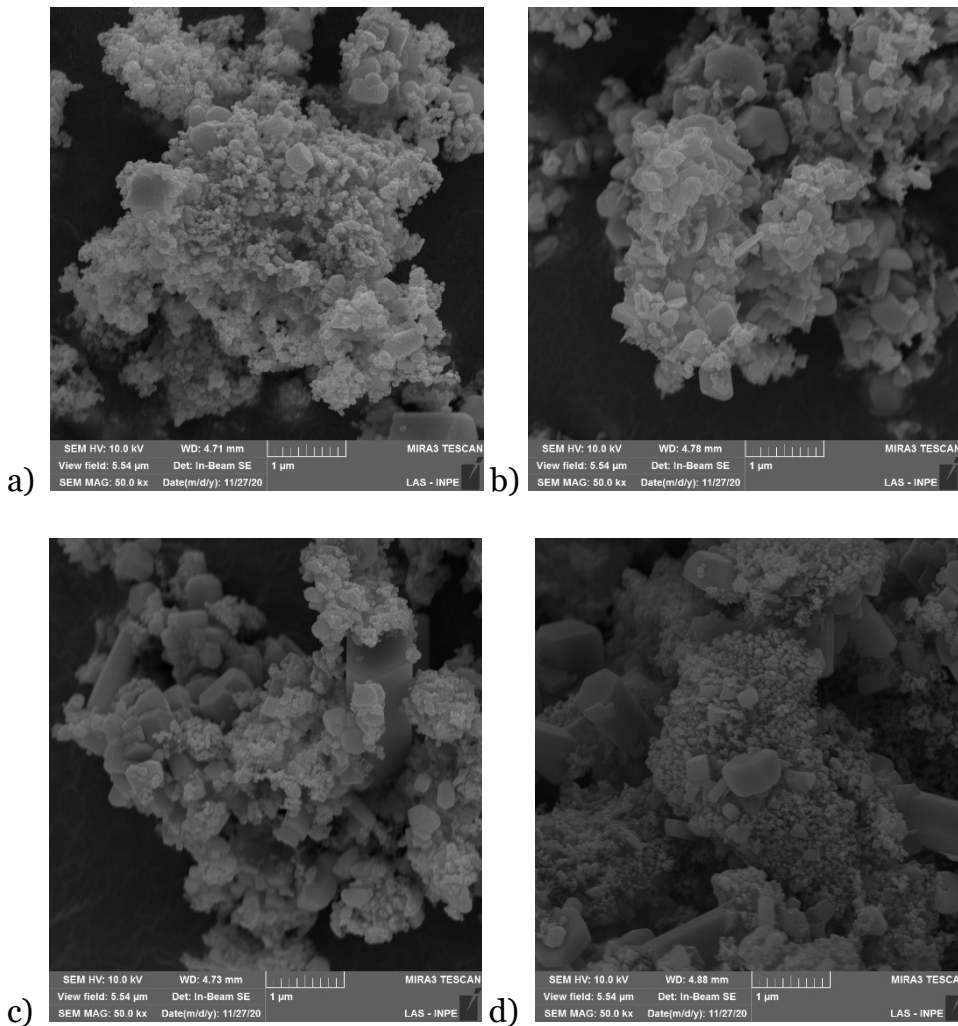
Material	I_D/I_G
XZC 0.5 1% 600	3,7955
XZC 0.5 2,5% 600	3,0863
XZC 0.5 5% 600	3,0366
XZC 0.5 7,5% 600	2,5031
XZC 0.5 10% 600	2,0310
XZC 0.5 15% 600	2,9727
XZC 0.5 20% 600	1,9521

Fonte: próprio autor.

5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

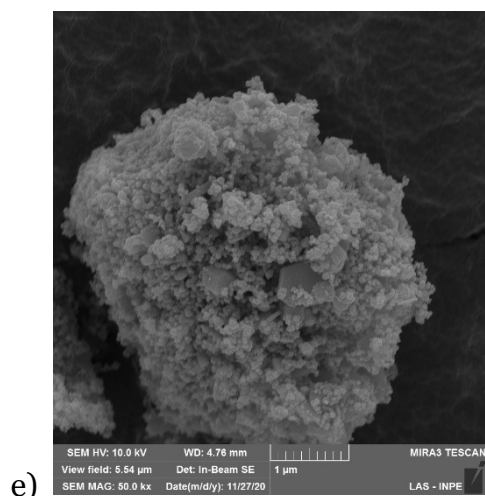
As micrografias dos materiais ternários com diferentes teores de CdS estão dispostas na Figura 27. Os materiais são compostos por uma mistura de pequenos nódulos com placas bem definidas. A morfologia dos materiais varia ligeiramente com a composição, como pode ser observado pelo aumento da presença de placas com o aumento do teor de CdS.

Figura 27- Micrografias com magnificação de 50.000 vezes dos materiais: a) XZC 0.5 1% 600; b) XZC 0.5 2,5% 600; c) XZC 0.5 5% 600; d) XZC 0.5 7,5% 600; e e) XZC 0.5 10% 600.



(continua)

(conclusão)



Fonte: próprio autor.

5.3 Efeito da temperatura de calcinação em materiais ternários com 0,5 g de tanino e 10% de sulfeto em suas formulações

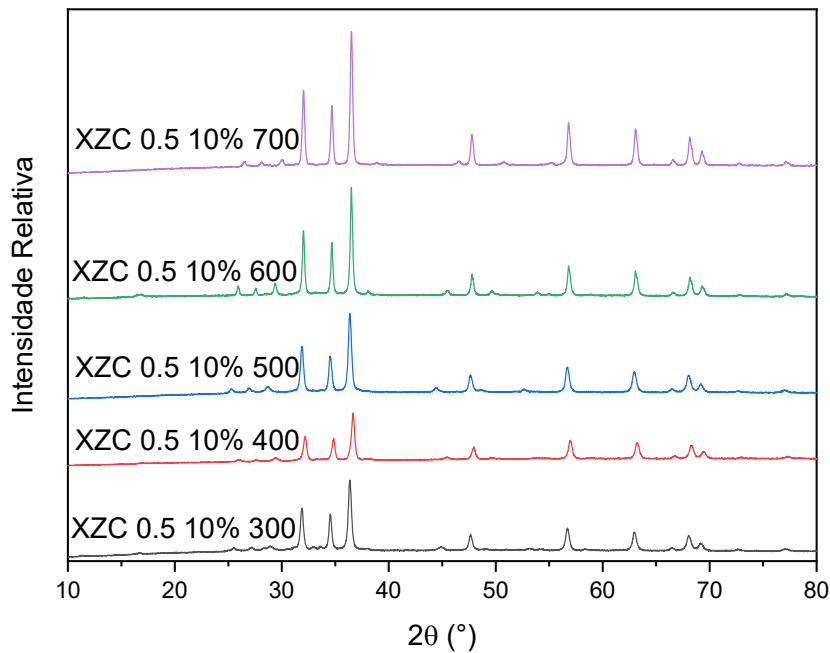
O material XZC 0.5 10% 600 apresentou uma das melhores eficiências fotocatalíticas dentre os materiais com variação de sulfeto e apresentou absorção de luz maior que o outro material de eficiência próxima, portanto esse material foi escolhido como ponto de referência para a variação de temperatura.

5.3.1 Difração de raios X

Os difratogramas dos materiais encontram-se reunidos na Figura 28, onde podemos observar que as variações entre os materiais são pequenas (todos apresentam picos característicos das fases hexagonais do CdS e do ZnO) e, de modo geral, restritas à diminuição da largura e ao aumento da intensidade dos picos com o aumento da temperatura de calcinação, que são indicativos de recristalização e os processos que ela acarreta (a diminuição da largura dos picos estando diretamente

relacionada ao crescimento dos cristalitos, por exemplo) (TRENCZEK-ZAJAC, 2019).

Figura 28- Difratomogramas dos materiais ternários calcinados em diferentes temperaturas.



Fonte: próprio autor.

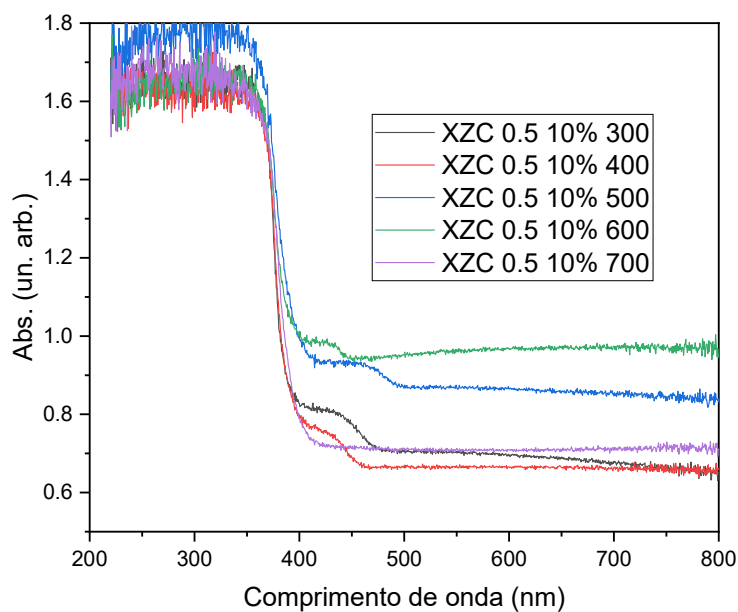
5.3.2 Espectroscopia por reflectância difusa

Os espectros de absorção dos materiais podem ser vistos na Figura 29 e os gráficos de Tauc estão reunidos na Figura 30. Não há correlação entre as temperaturas de calcinação e a absorbância dos materiais. Os materiais, em ordem crescente de absorbância para comprimentos de onda mais compridos, foram calcinados a 400 °C, 300 °C, 700 °C, 500 °C e 600 °C.

O efeito da temperatura nos *band gaps*, de modo geral, é diferente para a primeira e para a segunda energia de *band gap*: enquanto a energia de *band gap* maior (oriunda do ZnO no material) tende a diminuir com o aumento da temperatura de calcinação, o oposto ocorre com a menor energia de *band gap* (oriunda do CdS no material), que aumenta com o aumento da temperatura de

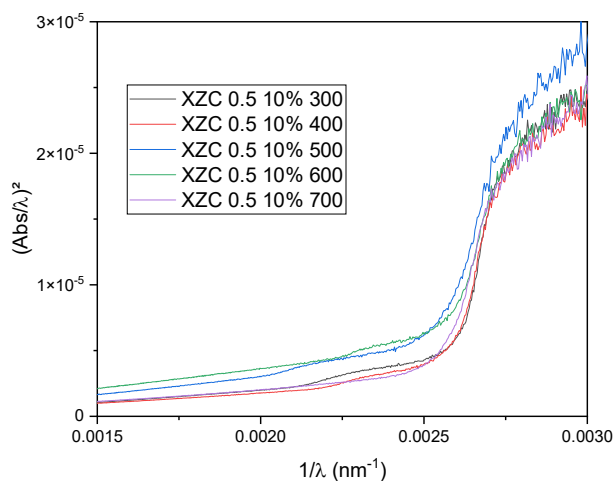
calcinação. O material calcinado a 700°C é uma exceção já que não é possível discernir dois band gaps distintos nele ($E_g=3,189\text{ eV}$), enquanto o material a 500°C é uma exceção, pois apresenta os menores *band gaps* dentro dessa gama de materiais ($E_{g1}=3,185\text{ eV}$ e $E_{g2}=2,469\text{ eV}$).

Figura 29-Espectros de absorção dos materiais XZC 0.5 10% calcinados em diferentes temperaturas.



Fonte: próprio autor.

Figura 30-Gráficos de Tauc dos materiais XZC 0.5 10% calcinados em diferentes temperaturas.



Fonte: próprio autor.

Para fins de comparação, o material XZC 0.5 10% 300 possui $E_{g1}=3,235$ eV e $E_{g2}=2,624$ eV, o material XZC 0.5 10% 400 possui $E_{g1}=3,235$ eV e $E_{g2}=2,718$ eV, enquanto o material XZC 0.5 10% 600 possui $E_{g1}=3,203$ eV e $E_{g2}=2,774$ eV. O material calcinado a 600 °C, além de tudo, apresenta a maior absorção de luz visível, o que contribui para seu desempenho na fotocatalíse.

5.3.3 Eficiência fotocatalítica

O efeito da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do XZC 0.5 10% 600 está ilustrado na Figura 31. O material com melhor eficiência foi novamente o XZC 0.5 10% 600, também apresentando melhor constante de velocidade aparente (Tabela 4). Curiosamente, o material calcinado a 500°C apresentou a pior atividade fotocatalítica.

Com base nos dados apresentados, a temperatura de 600°C foi escolhida como temperatura ótima para calcinação dos materiais.

Figura 31- Efeito da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do XZC 0.5 10% sobre 4-CP sob luz solar.

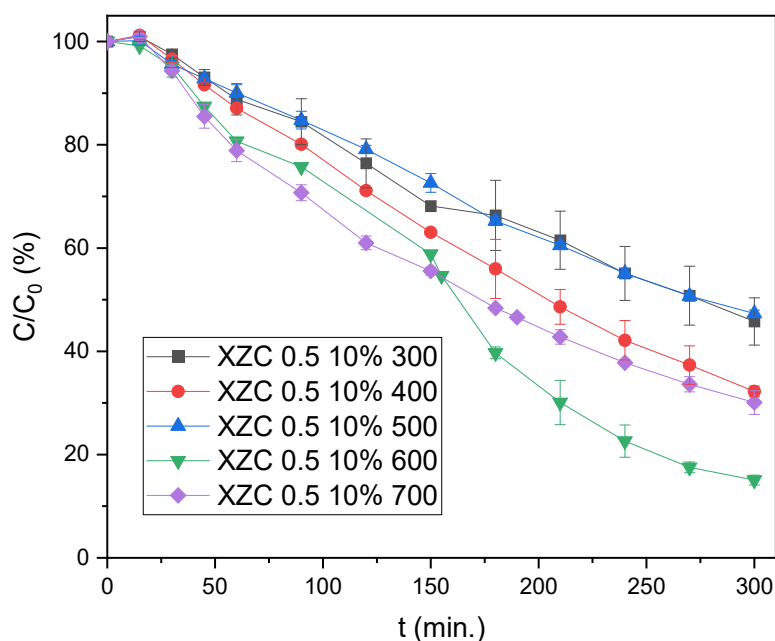


Tabela 4- Dados cinéticos dos testes de degradação de 4-CP do XZC 0.5 10% calcinado em diferentes temperaturas.

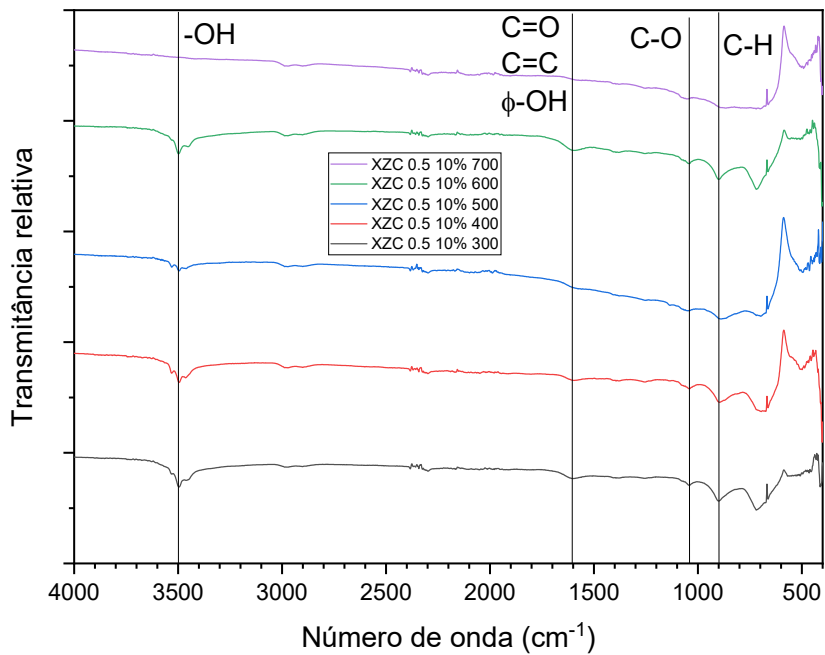
Material	Eficiência (%)	$k \cdot 10^3$ (min^{-1})	R^2
XZC 0.5 10% 300	54	2,657	0,993
XZC 0.5 10% 400	68	3,891	0,991
XZC 0.5 10% 500	53	2,608	0,994
XZC 0.5 10% 600	85	6,566	0,958
XZC 0.5 10% 700	70	4,168	0,998

Fonte: próprio autor.

5.3.4 Espectroscopia no infravermelho

Os resultados de espectroscopia no infravermelho se encontram na Figura 32. As mesmas bandas associadas aos materiais com variação do teor de sulfeto se apresentam aqui, porém existe uma clara correlação da variação da temperatura com a intensidade das bandas. Podemos observar a atenuação da intensidade com aumento da temperatura nas bandas de -OH entre 3.300 cm^{-1} e 3.500 cm^{-1} , sinalizando a eliminação de água do material.

Figura 32- Resultados da espectroscopia no infravermelho para variação de temperatura de calcinação dos materiais XZC 0.5 10%.



Fonte: próprio autor.

Com o aumento da temperatura de calcinação, houve também atenuação da intensidade da banda de C-O em aproximadamente 1.100 cm^{-1} , possivelmente devida à decomposição das pontes de éter instáveis (REY-RAAP, 2017). As bandas entre 1.500 cm^{-1} e 1.600 cm^{-1} tiveram atenuação e agravamento de intensidade com a temperatura de calcinação, que pode ser explicada pela existência de várias espécies contribuintes: a intensificação das bandas (de $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e de 500°C para $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$) pode ser explicada pela formação de ligações duplas C=C, enquanto a atenuação das bandas (de $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$) pode ser causada pela oxidação do material, causando eliminação de hidroxilas fenólicas e grupos carbonila.

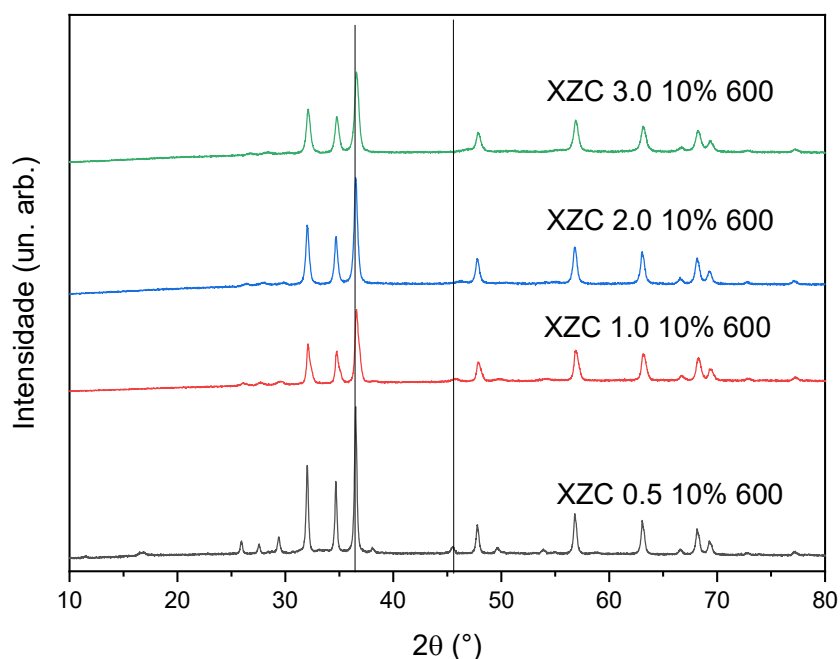
5.4 Efeito do teor de tanino em materiais ternários com 10% de sulfeto em sua composição e calcinados a 600 °C

A variação do teor de tanino causa uma série de alterações nas propriedades dos materiais. Com um maior teor de carbono, é esperado que a absorção de radiação seja maior e que a capacidade de armazenamento de energia do material também aumente, assim como a separação de cargas. No entanto, um maior teor de carbono significa um menor teor de semicondutor para uma mesma massa de fotocatalisador, fazendo com que seja necessário buscar uma proporção ótima de carbono, melhorando assim as propriedades dos fotocatalisadores sem reduzir excessivamente o teor de semicondutores nos materiais. O material XZC 0.5 10% 600 foi escolhido como ponto de referência para a variação do teor de sulfeto, em virtude do seu alto desempenho nas etapas anteriores.

5.4.1 Difração de raios X

Os difratogramas dos materiais encontram-se reunidos na Figura 33. Não há diferença estrutural significativa entre os materiais estudados. Entre o XZC 0.5 10% 600 e XZC 1.0 10% 600, ocorre notável alargamento de picos de CdS, indicativo da diminuição de tamanho de cristalitos, acompanhado de leve deslocamento dos picos de CdS para a direita, indicativo da diminuição do parâmetro de rede (provavelmente causado pela incorporação de carbono ou zinco na rede cristalina do CdS). Com o aumento do teor de carbono, essa tendência se intensifica, até que não seja possível distinguir a maioria dos picos de CdS no material XZC 3.0 10% 600. Não houve alteração nos picos de ZnO de nenhum dos materiais, a não ser um leve alargamento dos picos com o aumento do teor de carbono.

Figura 33- Difratogramas dos materiais ternários preparados com diferentes quantidades de tanino.



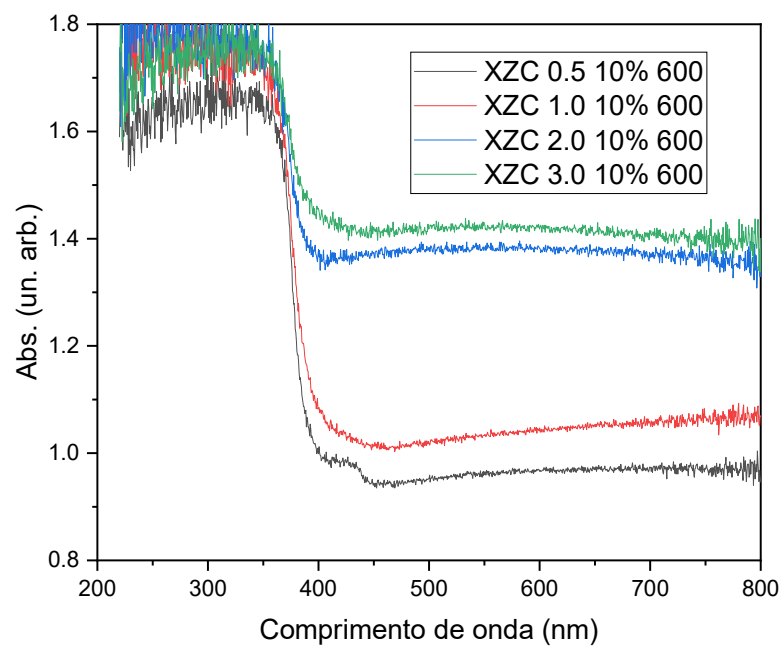
Fonte: próprio autor.

5.4.2 Espectroscopia por reflectância difusa

Os espectros de absorção dos materiais podem ser vistos na Figura 34 e os gráficos de Tauc estão reunidos na Figura 35. O aumento do teor de carbono causa diretamente o aumento na absorbância dos materiais em comprimentos de onda maiores, conforme esperado. O único material que apresentou duas claras transições na absorbância foi o material com o menor teor de carbono, sugerindo que os demais materiais apresentam apenas um *band gap*.

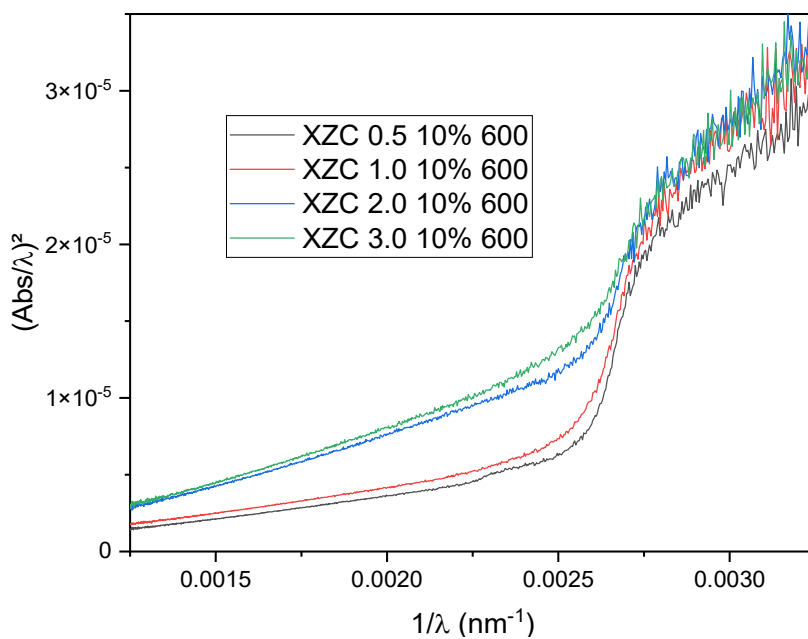
Não há uma tendência clara entre o teor de carbono e a energia de *band gap* dos materiais, no entanto constatou-se que todos os materiais (com exceção do XZC 0.5 10% 600) apresentam um único *band gap* e que todas as energias de *band gap* desses materiais se encontram na faixa de 3,18 eV a 3,24 eV, evidenciando que o teor de carbono não afetou significativamente este parâmetro.

Figura 34- Espectros de absorção de materiais ternários preparados com diferentes quantidades de tanino.



Fonte: próprio autor.

Figura 35- Gráficos de Tauc de materiais ternários preparados com diferentes quantidades de tanino.

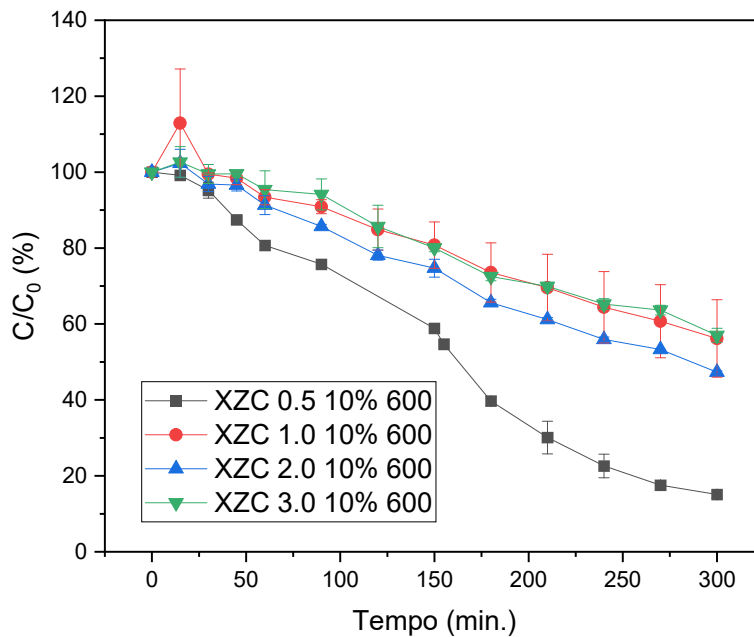


Fonte: próprio autor.

5.4.3 Eficiência fotocatalítica

O efeito da quantidade de tanino na atividade fotocatalítica do XZC 10% 600 está ilustrado na Figura 36, a partir de testes de degradação de 4-CP realizados em triplicata. Foi observada a redução da eficiência fotocatalítica e da constante de velocidade aparente dos materiais (Tabela 5) com o aumento do teor de tanino na síntese, sendo esse efeito causado pela diminuição da proporção mássica de semicondutor em relação à massa total do material (MORAES, 2019). Houve queda significativa da eficiência entre os materiais com 0,5 g e 1,0 g de tanino, o que não era esperado, já que a diferença entre os materiais é pequena.

Figura 36- Efeito da quantidade de tanino na atividade fotocatalítica do XZC 10% 600 sobre 4-CP sob luz solar.



Fonte: próprio autor.

Tabela 5-Dados cinéticos dos testes de degradação de 4-CP dos materiais ternários preparados com diferentes quantidades de tanino.

Material	Eficiência (%)	$k \cdot 10^3$ (min^{-1})	R^2
XZC 0.5 10% 600	85	6,566	0,958
XZC 1.0 10% 600	44	2,121	0,975
XZC 2.0 10% 600	53	2,594	0,991
XZC 3.0 10% 600	43	1,984	0,979

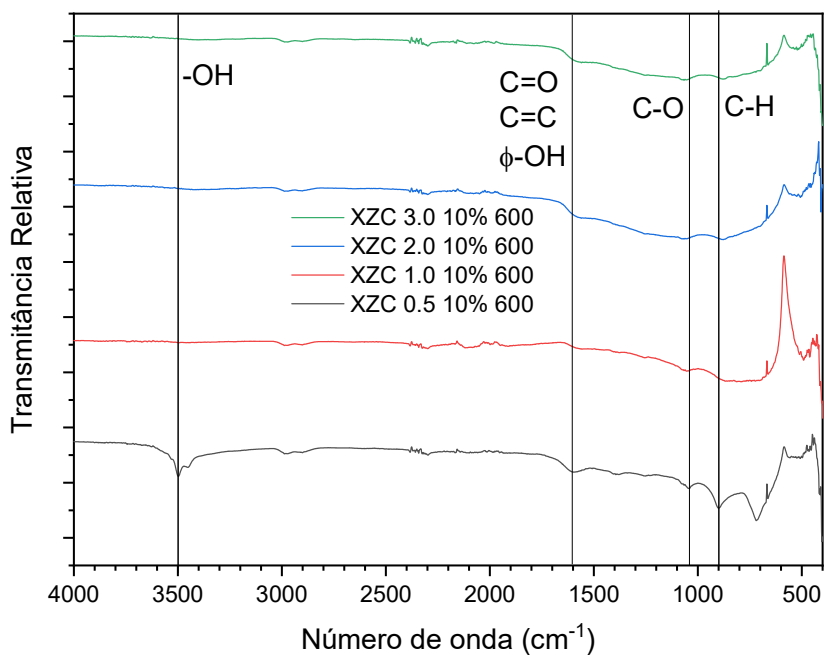
Fonte: próprio autor.

Por meio da análise dos dados, fica evidente que a melhor composição do material ternário é de 0,5 g de tanino e 10% de CdS, sendo 600°C a melhor temperatura de calcinação, uma vez que este material apresentou a maior atividade fotocatalítica dentre os materiais analisados.

5.4.4 Espectroscopia no infravermelho

Os resultados de espectroscopia no infravermelho se encontram na Figura 37. As mesmas bandas associadas aos materiais com variação do teor de sulfeto se apresentam nos materiais com variação do teor de tanino. Os materiais com menores teores de tanino apresentaram menor intensidade na banda de aproximadamente 1.600 cm^{-1} , com destaque para o material XZC 1.0 10% 600, que apresentou a menor intensidade. Os materiais com maiores teores de tanino apresentaram bandas de -OH e C-H menos intensas, sugerindo que o maior teor de tanino facilita a decomposição das pontes de éter e abstração de grupos lábeis, provavelmente através da formação de ligações duplas, reduzindo assim também a intensidade da banda relativa à ligação C-H e aumentando a intensidade da banda relativa à ligação C=C.

Figura 37- Resultados da espectroscopia no infravermelho para materiais com variação no teor de tanino.



Fonte: próprio autor.

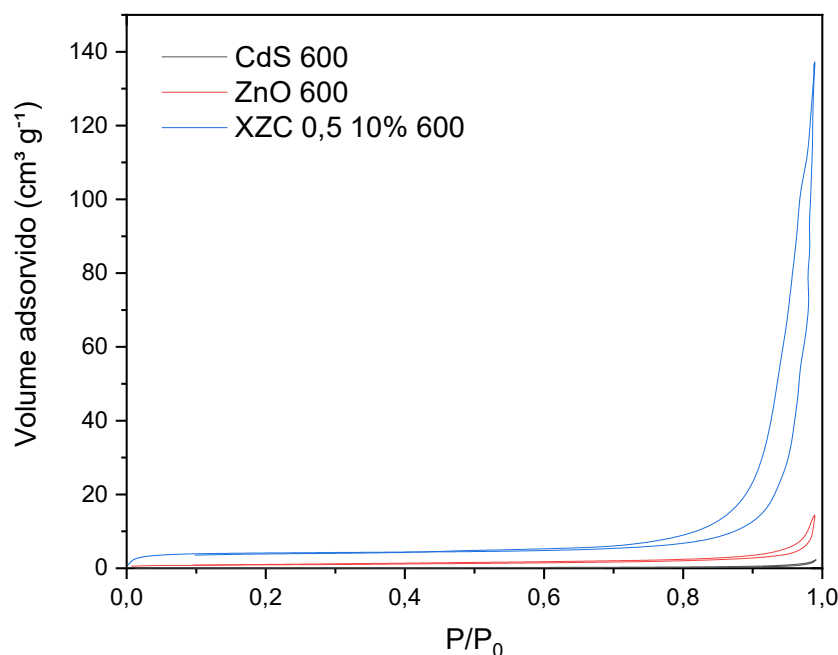
5.5 Comparação das propriedades fotocatalíticas do XZC 0.5 10% 600 com as dos materiais unários

Nesta seção, além da comparação das atividades fotocatalíticas dos materiais, serão apresentados alguns resultados adicionais de ensaios de caracterização realizados que são pertinentes para a melhor compreensão das propriedades e comportamentos dos materiais.

5.5.1 Isotermas de adsorção-dessorção de N_2

A Figura 38 apresenta as isotermas de N_2 do XZC 0.5 10% 600, CdS 600 e ZnO 600.

Figura 38- Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ do XZC 0.5 10% 600, CdS 600 e ZnO 600.



Fonte: próprio autor.

As curvas podem ser classificadas como isotermas de tipo IV com histerese tipo H3, indicando que o material é constituído por agregados não-rígidos de partículas em forma de placas, com poros em forma de fendas (ALOTHMAN, 2012).

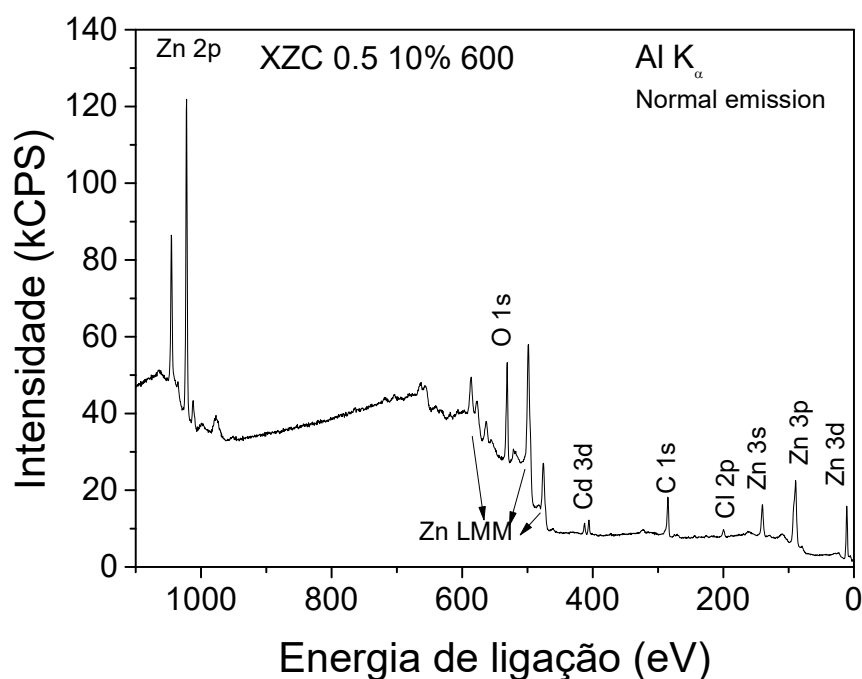
O CdS apresentou o menor volume de poros ($0,004 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e a menor área superficial ($0,28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) dentre os materiais testados. O ZnO apresentou volume de poros intermediário ($0,0023 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e área superficial iguala a $3,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O material ternário possui os maiores valores de volume de poros ($0,226 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e de área superficial ($14,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), o que se deve a presença de xerogel de carbono no material.

5.5.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Primeiramente, foi feito um espectro exploratório do material XZC 0.5 10% 600, encontrado na Figura 39. Nesse espectro, podemos observar a presença dos elementos Zn, O, Cd, C e traços de Cl, provavelmente de contaminação dos cloretos

usados na síntese. Curiosamente, não se observa um pico de S, que deveria estar presente em 161,5 eV, devido à baixa absorção e pequena quantidade desse elemento no material, sendo impossível distinguir esse pico do ruído. O uso da técnica de XPS apresenta duas importantes vantagens: o caráter não-destrutivo dessa técnica de caracterização, assim como a capacidade de detectar diferentes ligações entre os átomos possíveis, permitindo confirmar interações entre a matriz carbonosa e os semicondutores, por exemplo.

Figura 39- Espectro de varredura para o material XZC 0.5 10% 600.



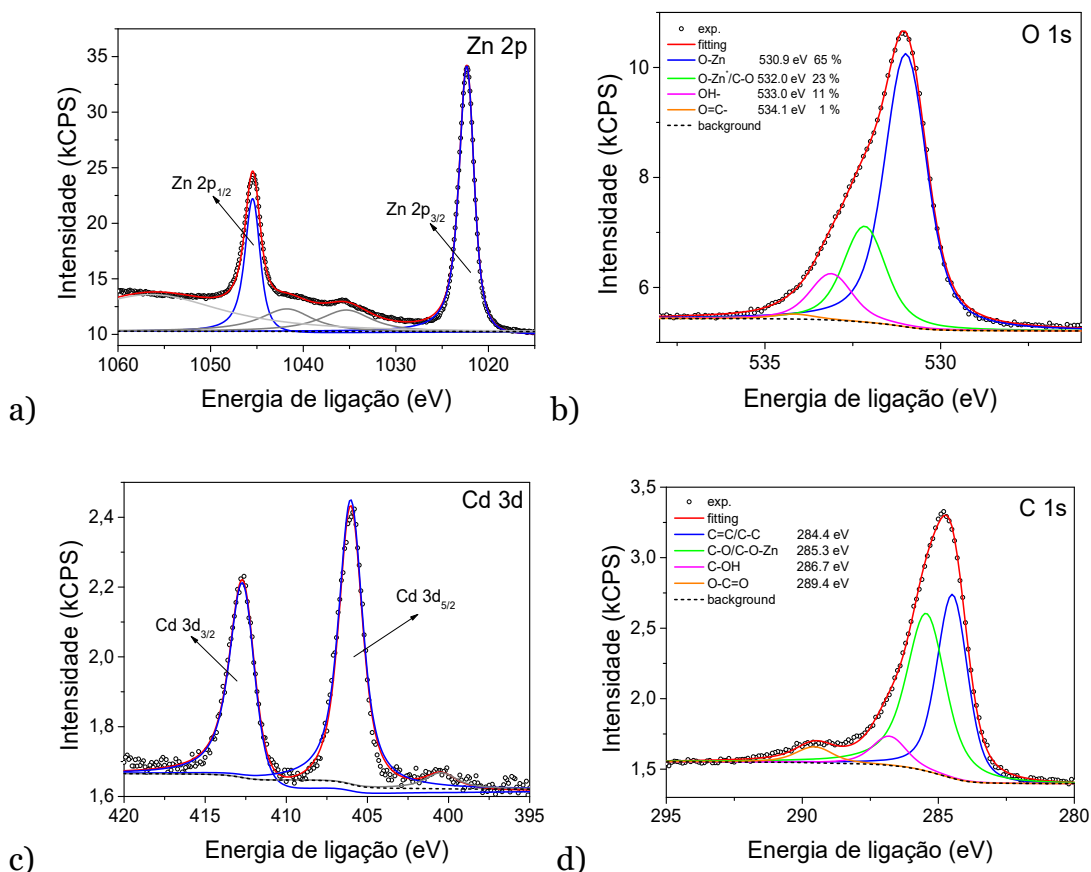
Fonte: próprio autor.

Os espectros em alta resolução, assim como a deconvolução dos picos para cada elemento encontram-se na Figura 40. A energia de um elétron pode variar dentro de um mesmo subnível devido a interações entre o spin eletrônico e o momento angular do orbital, fazendo com que o pico daquele subnível acabe se dividindo em dois picos (um *doublet*), como pode ser observado nos espectros de Zn (Fig.40-a) e Cd (Fig.40-c) (GRECZYNSKI, 2019).

No espectro de oxigênio (Fig.40-b), podemos observar que o oxigênio está principalmente ligado ao zinco e ao carbono, enquanto a presença de hidroxilas e

carbonilas é baixa. No espectro de carbono (Fig.40-d), observamos a alta presença de ligações simples ou duplas entre carbonos, assim como a baixa presença de grupos carboxílicos e de hidroxilas ligadas a carbono.

Figura 40- Espectros detalhados das energias dos subníveis: a) 2p do zinco; b) 1s do oxigênio; c) 3d do cádmio; d) 1s do carbono.



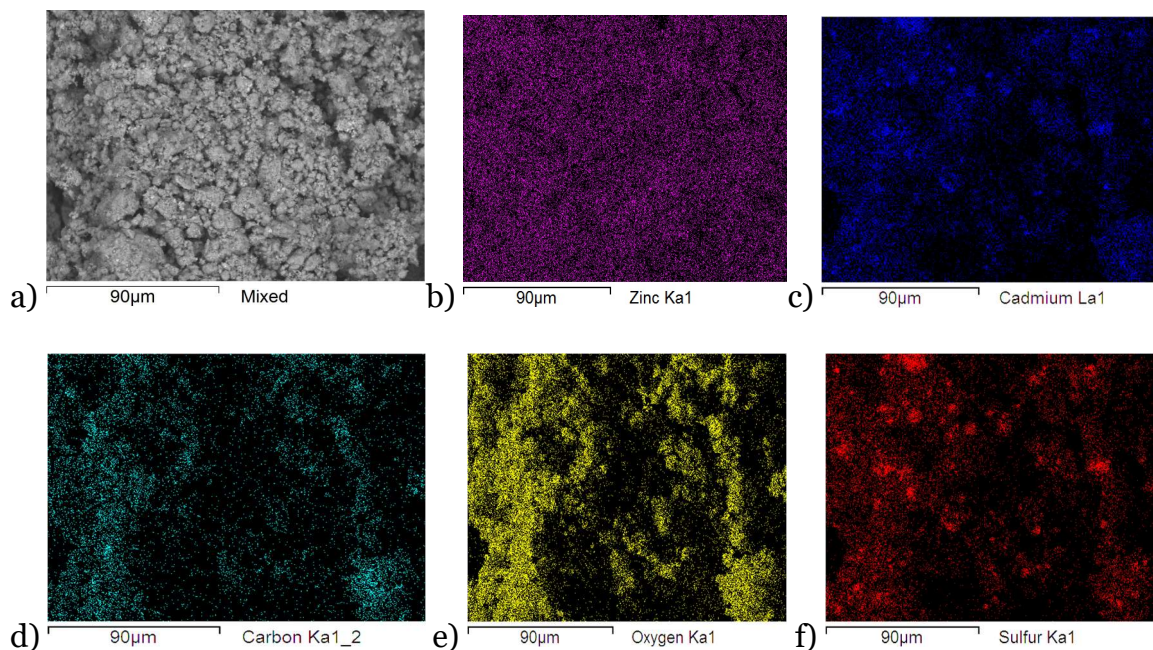
Fonte: próprio autor.

5.5.3 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) do XZC 0.5 10% 600

Como mostra a Figura 41, a distribuição elementar do XZC 0.5 10% 600 é consideravelmente homogênea, o que provavelmente facilitará a transferência de carga dentro da heterojunção formada entre as diferentes fases (LOW *et al.*, 2017). Além disso, alguns pontos de concentração de cádmio e enxofre podem ser observados, o que é esperado, pois o CdS não foi co-precipitado junto com o ZnO,

sendo adicionado à síntese na forma de pó; no entanto, obteve-se uma boa difusão dos elementos Cd e S por toda a superfície do composto, provavelmente devido ao processo de tratamento térmico empregado.

Figura 41- Distribuição elementar do material XZC 0.5 10% 600: a) MEV original; b) Zinco; c) Cádmiio; d) Carbono; e) Oxigênio; f) Enxofre.



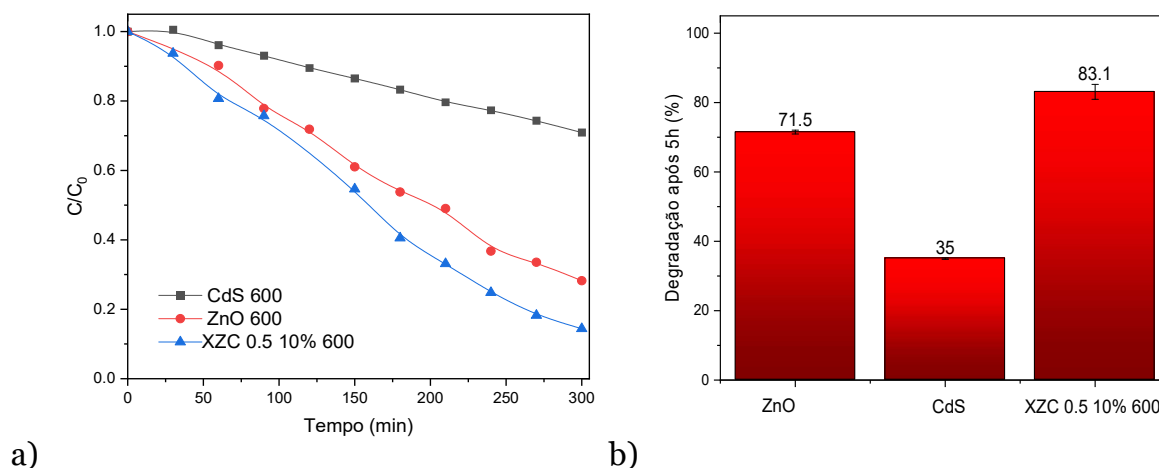
Fonte: próprio autor.

5.5.4 Comparação da atividade fotocatalítica do XZC 0.5 10% 600 com os materiais unários

Os resultados dos testes fotocatalíticos sob luz solar artificial são apresentados na Fig. 42-a. O material ternário apresentou o melhor desempenho fotocatalítico entre os materiais avaliados, degradando aproximadamente 83% do 4-clorofenol na solução após 5h. O ZnO apresentou uma eficiência de degradação de 70%, enquanto o CdS degradou 30% do 4-clorofenol. Esses resultados mostram os efeitos benéficos do acoplamento de xerogel de carbono e da solução sólida de CdS-ZnS formada na fotoatividade do ZnO, liderados pelo aumento da área superficial e pela formação de heterojunções de esquema Z entre os semicondutores.

Além disso, todos os materiais apresentaram boa reprodutibilidade para a degradação do 4-clorofenol, conforme mostrado na Fig. 42-b.

Figura 42- a) Ensaio fotocatalítico de luz solar para materiais CdS, ZnO e XZC 0.5 10% todos calcinados a 600 °C; b) Testes de reprodutibilidade.

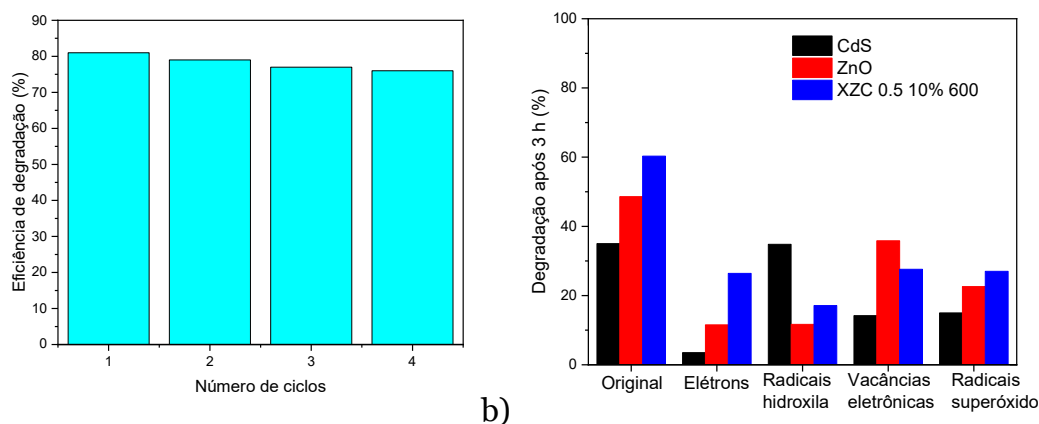


Fonte: próprio autor.

A eficiência fotocatalítica do material ternário para múltiplos ciclos de degradação de 4-clorofenol é mostrada na Fig. 43-a, enquanto o mecanismo de geração de radical ativo é avaliado na Fig. 43-b. Como pode ser visto na Fig. 43-a, o material ternário apresentou boa estabilidade a múltiplos ciclos fotocatalíticos, perdendo cerca de 5% de eficiência após quatro ciclos fotocatalíticos.

A partir dos testes de mecanismo (Fig. 43-b), pode-se notar que o álcool isopropílico suprime consistentemente a degradação de 4-CP fornecida pelo ZnO e material ternário, o que sugere que a via de degradação para esses materiais é mediada principalmente pela formação de radicais hidroxila. Por outro lado, no caso do CdS, o radical hidroxila não participa da degradação do 4-CP, pois o potencial de banda de valência do CdS (1,95 eV) é menor do que o necessário para a formação do radical hidroxila (2,32 eV) (NASIR *et al.*, 2020). Para o CdS, os elétrons desempenham um papel importante na degradação do 4-CP, atuando na formação do radical superóxido (responsável pela degradação do 4-CP) (NOSAKA, 2017).

Figura 43- a) Ensaio de reciclo do material ternário; b) Avaliação do mecanismo de formação de radicais ativos para o XZC 0.5 10% 600, ZnO 600 e CdS 600.

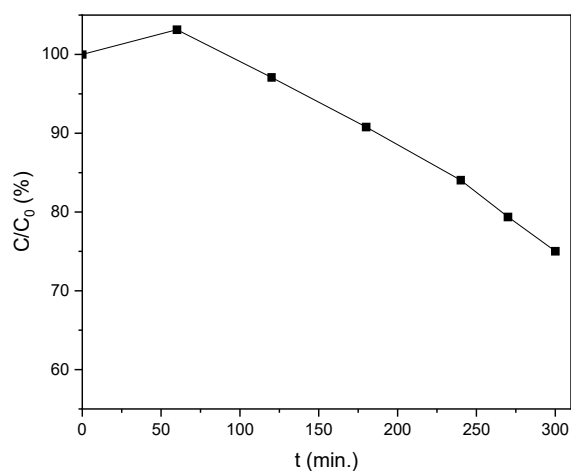


Fonte: próprio autor.

5.5.5 Atividade fotocatalítica do XZC 0.5 10% 600 sob luz visível

O resultado da degradação de 4-clorofenol sob luz visível se encontra na Figura 44. A degradação máxima obtida foi de 25%.

Figura 44- Degradação de 4-clorofenol sob luz visível promovida pelo material XZC 0.5 10% 600.



Fonte: próprio autor.

O aumento aparente de concentração se deve à formação de intermediários que também absorvem luz no comprimento de onda usado para monitorar a reação e a dessorção do 4-CP. Desta forma, não foi possível a identificação da cinética de degradação.

6 Conclusão

Os difratogramas confirmaram estrutura hexagonal do ZnO em todos os materiais e predominância da fase hexagonal do CdS sobre a fase cúbica do CdS, quando visível, uma vez que não é possível afirmar a eliminação da fase cúbica do CdS, devido aos picos coincidentes. Apesar de o XPS acusar contaminação por cloreto, não foi possível detectar por DRX a presença de uma fase de hidróxi-cloreto de zinco, prejudicial ao processo fotocatalítico.

Os materiais com 10% de sulfeto ou mais apresentaram dois *band gaps* diferentes (exceto o XZC 0.5 10% 700), algo relativamente raro na literatura. O segundo *band gap* se deve à grande presença de CdS e varia de maneira independente do primeiro *band gap*, quando variadas as condições de síntese do material. O aumento no teor de sulfeto pode ser benéfico à fotocatalise, mas também pode provocar inomogeneidades no material, dificultando sua reprodutibilidade.

Todos os materiais apresentaram atividade fotocatalítica, sendo o melhor desempenho apresentado pelo material XZC 0.5 10% 600, com 85% de degradação e baixa variabilidade entre diferentes testes. Dentre os materiais com baixo teor de tanino e calcinados a 600 °C, a pior eficiência foi dos materiais com 1% de sulfeto e 20% de sulfeto, com 55% de eficiência e 72% de eficiência, respectivamente, além de alta variabilidade entre diferentes testes. Os demais materiais nessa condição apresentaram degradação próxima ou superior a 80%.

O material ótimo foi produzido com 0,5 g de tanino, 10% de CdS e calcinado a 600°C.

REFERÊNCIAS

- AISIEN, F. A.; AMENAGHAWON, N. A.; EKPENISI, E. F. Photocatalytic decolourisation of industrial wastewater from a soft drink company. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 9, p. 11-16, 2014.
- ALOTHMAN, Z. A. Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, v. 5, p. 2874–2902, 2012.
- AL-BARADI, A.M. *et al.* Structural and optical characteristic features of RF sputtered CdS/ZnO thin films, **Chinese Physics B.**, v. 29, p. 1-7, 2020.
- BÍBOVÁ, H.; HYKRDOVÁ, L.; HOANG, H.; ELIÁŠ, M.; JIRKOVSKÝ, J. SiO₂/TiO₂ Composite Coating on Light Substrates for Photocatalytic Decontamination of Water. **Journal of Chemistry**, v.2634398, p. 1-11, 2019.
- BRAGHIROLI, F. L.; AMARAL-LABAT, G.; BOSS, A. F. N.; LACOSTE, C.; PIZZI, A. Tannin Gels and Their Carbon Derivatives: A Review. **Biomolecules**, v. 9, p. 587, 2019.
- CASSABOIS, G.; VALVIN, P.; GIL, B. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. **Nature Photonics**, v. 10, p. 262–266, 2016.
- CASTRO-GUTIÉRREZ, J.; PALAIMIENE, E.; MACUTKEVIC, J.; BANYS, J.; KUZHIR, P.; SCHAEFER, S.; FIERRO, V.; CELZARD, A. Electromagnetic Properties of Carbon Gels. **Materials**, v. 12, p. 4143, 2019.
- CHENG, L.; XIANG, Q.; LIAO, Y.; ZHANG, H. CdS-Based photocatalysts. **Energy & Environmental Science**, v. 11, p. 1362–1391, 2018.
- CUI, H.; LIU, H.; SHI, J. WANG, C. Function of TiO₂ Lattice Defects Toward Photocatalytic Processes: View of Electronic Driven Force. **Internation Journal of Photoenergy**, v. 2013, p. 1-17, 2013.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2nd ed. [s.l.]: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.
- DAKHEL, A. A.; ALNASER, W. E. Physicochemical, structural and induced ferromagnetic properties of Co-In-codoped CdO synthesised via Cd chloride:

significant effect of post-treatment hydrogen. **Bulletin of Materials Science**, v. 39, p. 1843-1850, 2016.

DANTAS, G. V. J.; MORAES, N. P.; BACANI, R.; RODRIGUES, L. A. Facile synthesis of cadmium sulfide and the effect of thermal annealing in N₂ atmosphere on its structural, morphological, chemical, and optical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 277, p.125492, 2022.

DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, PUBLIC HEALTH SERVICE. **Toxicological Profile For Chlorophenols**. Jul. 1999. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp107.pdf>. Acesso em: 5 abr. 2020.

ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. **Encyclopaedia Britannica**: band theory. Encyclopaedia Britannica inc., 2014. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/band-theory>. Acesso em: 25 mar. 2020.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Identification and Description of Mineral Processing Sectors and Waste Streams**. Abr. 2016. Disponível em: <https://archive.epa.gov/epawaste/nonhaz/industrial/special/web/pdf/id4-cad.pdf>. Acesso em: 5 abr. 2020.

FENOLL, J.; RUIZ, E.; HELLÍN, P.; FLORES, P.; NAVARRO, S. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyprodinil and fludioxonil in leaching water under solar irradiation. **Chemosphere**, v. 85, n. 8, p. 1262–1268, 2011.

FERRARO, J.R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C.W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2. ed. [s.l.]: Elsevier, 2003.

GAUTAM, M.; SHI, Z.; JAYATISSA, A. H. Graphene films as transparent electrodes for photovoltaic devices based on cadmium sulfide thin films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 163, p. 1-8, 2017.

GE, L.; ZUO, F.; LIU, J.; MA, Q.; WANG, C.; SUN, D.; BARTELS, L.; FENG, P. Synthesis and Efficient Visible Light Photocatalytic Hydrogen Evolution of Polymeric g-C₃N₄ Coupled with CdS Quantum Dots. **J. Phys. Chem. C.**, v. 116, p. 13.708–13.714, 2012.

GHOBADI, N. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p. 2-6, 2013.

GHOSH, S.; SARKAR, S.; DAS, B. K.; SEN, D.; SAMANTA, M.; CHATTOPADHYAY, K. K. Band edge tuned $Zn_xCd_{1-x}S$ solid solution nanopowders for efficient solar photocatalysis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, p. 29998–30009, 2017.

GRECZYNSKI, G.; HULTMAN, L. X-ray photoelectron spectroscopy: towards reliable binding energy referencing. **Progress in Materials Science**, v. 107, p. 100591, 2019.

GUÉRIN, V.-M.; ZOUZELKA, R.; BIBOVA-LIPSOVA, H.; JIRKOVSKY, J.; RATHOUSKY, J.; PAUपोर्टÉ, T. Experimental and DFT study of the degradation of 4-chlorophenol on hierarchical micro-/nanostructured oxide films. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168-169, p. 132-140, 2015.

HAN, C.; YANG, M.-Q.; WENG, B.; XU, Y.-J. Improving the Photocatalytic Activity and Anti-Photocorrosion of Semiconductor ZnO by Coupling with Versatile Carbon. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 16891–16903, 2014.

HEIBA, Z. K.; MOHAMED, M. B.; IMAM, N. G. Biphasic quantum dots of cubic and hexagonal Mn doped CdS; necessity of Rietveld analysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 618, p. 280-286, 2015.

HODKIEWICZ, J. Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy. **Thermo Fisher Scientific Inc.**, 2010. Disponível em: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/Application-Notes/D19504~.pdf>. Acesso em: 6 abr. 2020.

JAYASWAL, K.; SAHU, V.; GURJAR, B. R. Water Pollution, Human Health and Remediation. **Water Remediation**, p. 11–27, 2017.

JOHN, S. Different Types of in Light Emitting Diodes (LED) Materials and Challenges- A Brief Review. **International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology**, v. 6, p. 4418-4420, 2018.

KAVIL, J.; ALSHAHRIE, A.; PERIYAT, P. CdS sensitized TiO_2 nano heterostructures as sunlight driven photocatalyst. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 16, p. 24-30, 2018.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.

KIANI, M. *et al.* Novel Pt-Ag₃PO₄/CdS/Chitosan Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic and Biological Activities. **Nanomaterials**, v. 10, p. 2320, 2020.

KU, Y.; LEU, R.-M.; LEE, K.-C. Decomposition Of 2-Chlorophenol In Aqueous Solution By Uv Irradiation With The Presence Of Titanium Dioxide. **Water Research**, v. 30, p. 2569-2578, 1996.

KUMAR, S.; OJHA, A. K. Synthesis, characterizations and antimicrobial activities of well dispersed ultra-long CdO nanowires. **AIP Advances**, v. 3, p. 052109, 2013.

KUMAR, S.; SHARMA, J. K. Stable phase CdS nanoparticles for optoelectronics: a study on surface morphology, structural and optical characterization. **Materials Science-Poland**, v. 34, p. 368–373, 2016.

LEE, K. M.; LAI, C. W.; NGAI, K. S.; JUAN, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428–448, 2016.

LEHOCKEY, E. M.; PALUMBO, G.; LIN, P. BRENNENSTUHL, A. M. On the relationship between grain boundary character distribution and intergranular corrosion. **Scripta Materialia**, v. 36, p. 1211-1218, 1997.

LEI, M.; GAO, Q.; ZHOU, K.; GOGOI, P.; LIU, J.; WANG, J.; SONG, H.; WANG, S.; LIU, X. Catalytic degradation and mineralization mechanism of 4-chlorophenol oxidized by phosphomolybdic acid/H₂O₂. **Separation and Purification Technology**, v. 257, p. 117933, 2021.

LI, X.; YU, J.; JARONIEC, M. Hierarchical photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 2603-2636, 2016.

LIU, Y.; LIU, X.; DONG, W.; ZHANG, L.; KONG, Q.; WANG, W. Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism. **Scientific Reports**, v. 7, p. 12437, 2017.

LOW, J.; YU, J.; JARONIEC, M.; WAGEH, S.; AL-GHAMDI, A. A. Heterojunction Photocatalysts. **Advanced Materials**, v. 29, p. 1601694, 2017.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, p. 6814–6817, 2018.

MARCI, G.; PALMISANO, L. **Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives**. [s.l.] Elsevier B.V., 2019.

MATICIUC, N.; KUKK, M.; SPALATU, N.; POTLOG, T.; KRUNKS, M.; VALDNA, V.; HIIE, J. Comparative Study of CdS Films Annealed in Neutral, Oxidizing and Reducing Atmospheres. **Energy Procedia**, v. 44, p. 77–84, 2014.

MEISSNER, D.; BENNDORF, C.; MEMMING, R. Photocorrosion of cadmium sulfide: Analysis by photoelectron spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 27, p. 423–436, 1987.

MOHAMED, M. M. *et al.* Optimization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@Fe_3O_4$ incorporated N-TiO₂ as super effective photocatalysts under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 412, p. 668–682, 2017.

MORAES, N. P.; AZEREDO, C. A. S. H.; BACETTO, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; RODRIGUES, L. A. The effect of C-doping on the properties and photocatalytic activity of ZrO₂ prepared via sol-gel route. **Optik**, v. 165, p. 302–309, 2018.

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

MORAES, N. P.; TOREZIN, F. A.; DANTAS, G. V. J. *et al.* TiO₂/Nb₂O₅/carbon xerogel ternary photocatalyst for efficient degradation of 4-chlorophenol under solar light irradiation. **Ceramics International**, v. 46, p. 14505–14515, 2020.

NASIR, J. A.; REHMAN, Z. UR; SHAH, S. N. A.; KHAN, A.; BUTLER, I. S.; CATLOW, C. R. A. Recent developments and perspectives in CdS-based photocatalysts for water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, p. 20752–20780, 2020.

NEAMEN, D. **Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles**. 3rd ed. [s.l.]: McGraw-Hill, 2003.

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 117, p. 11302–11336, 2017.

OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY. **Solar Photovoltaic Cell Basics**. Agosto, 2013. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/solar/articles/solar-photovoltaic-cell-basics>. Acesso em: 5 abr. 2020.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 536–551, 2018.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **About POPs**. 2020. Disponível em: https://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemical-risks/pops/en/. Acesso em: 23 mar. 2020.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 041301, 2005.

PARK, K.; YU, H. J.; CHUNG, W. K.; KIM, B.-J.; KIM, S. H. Effect of heat-treatment on CdS and CdS/ZnS nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 4.315–4.320, 2009.

POZINA, G.; YANG, L. L.; ZHAO, Q. X.; HULTMAN, L.; LAGOUDAKIS, P. G. Size dependent carrier recombination in ZnO nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 97, p. 131909, 2010.

QU, S.; XIONG, Y.; ZHANG, J. Graphene oxide and carbon nanodots co-modified BiOBr nanocomposites with enhanced photocatalytic 4-chlorophenol degradation and mechanism insight. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 527, p.78-86, 2018.

QUTUB, N.; PIRZADA, B.M.; UMAR, K.; SABIR, S. Synthesis of CdS nanoparticles using different sulfide ion precursors: Formation mechanism and photocatalytic degradation of Acid Blue-29. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 808–817, 2016.

RAHMAN, M. F. *et al.* A novel synthesis and characterization of transparent CdS thin films for CdTe/CdS solar cells. **Applied Physics A**, v. 126, p. 145, 2020.

RAMASWAMY, V.; VIMALATHITHAN, R.M.; PONNUSAMY, V. Synthesis and Characterization of BaSO₄ Nano-particles Using Micro-emulsion Technique. **Advances in Applied Science Research**, v. 1, p. 197-204, 2010.

RAO, B. S.; KUMAR, B. R.; REDDY, V. R.; RAO, T. S. Preparation and Characterization of CdS Nanoparticles by Chemical Coprecipitation Technique. **Chalcogenide Letters**, v. 8, p. 177-185, 2011.

REY-RAAP, N.; ARENILLAS, A.; MENÉNDEZ, J. A. Carbon Gels and Their Applications: A Review of Patents. In: BETTOTTI, P. (ed.). **Submicron Porous Materials**. Springer, 2017.

RODRIGUES, Liana Alvares. **Síntese E Caracterização De Criogéis De Carbono Para Adsorção/Redução De Cromo (VI)**. 2013. 136f. Tese de Doutorado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

SABAH, A.; SIDDIQI, S. A.; ALI, A. Fabrication and Characterization of CdS Nanoparticles Annealed by using Different Radiations. **International Journal of Chemical, Materials and Biomolecular Sciences**, v. 3, p.82-89, 2010.

SAHU, N.; ARORA, M.K.; UPADHYAY, S.N.; SINHA, A.S.K. Phase Transformation and Activity of Cadmium Sulfide Photocatalysts for Hydrogen Production from Water: Role of Adsorbed Ammonia on Cadmium Sulfate Precursor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 4.682–4.688, 1998.

SCHULTZE, D.; STEINIKE, U.; KUSSIN, J.; KRETZSCHMAR, U. Thermal Oxidation of ZnS Modification Sphalerite and Wurtzite. **Crystal Research and Technology**, v. 30, p. 553-558, 1995.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 6th ed. [s.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1998.

SONI, E.; SONI, V.; D, A. Remotely Controlled Automated Street Lights: A Novel Approach towards IoT (Internet of Things). **International Journal of Science and Research**, abr. 2016.

SUSHA, N.; NANDAKUMAR, K.; NAIR, S. S. Enhanced photoconductivity in CdS/betanin composite nanostructures. **RSC Advances**, v. 21, p. 11.330-11.337, 2018.

TAHIR, M.; CAO, C.; BUTT, F. K.; IDREES, F.; MAHMOOD, N.; ALI, Z.; ASLAM, I.; TANVEER, M.; RIZWAN, M.; MAHMOOD, T. Tubular graphitic-C₃N₄: a prospective material for energy storage and green photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p.13949, 2013.

TERASAKI, I. Thermal Conductivity and Thermoelectric Power of Semiconductors. **Comprehensive Semiconductor Science and Technology**, v. 1, p. 326-358. 1st ed. [s.l.]: Elsevier B.V., 2011.

THEURICH, J.; LINDNER, M.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study. **Langmuir**, v. 12, p. 6368-6376, 1996.

TRENCZEK-ZAJAC, A. Thermally oxidized CdS as a photoactive material. **New Journal of Chemistry**, v. 43, p. 8892-8902, 2019.

UL-HAMID, A. **A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy**. Cham, Switzerland: Springer, 2018.

WENG, B.; QI, M.; HAN, C.; TANG, Z.; XU, Y. Photocorrosion Inhibition of Semiconductor-Based Photocatalysts: Basic Principle, Current Development, and Future Perspective. **ACS Catalysis**, v. 9, p. 4642-4687, 2019.

ZHANG, M.; SHAO, Z.; JIANG, T.; WU, X.; ZHANG, B.; ZHANG, X.; XIA, F.; JIE, J. Tuning Electrical and Raman Scattering Properties of Cadmium Sulfide Nanoribbons via Surface Charge Transfer Doping. **The Journal of Physical Chemistry C.**, v. 123, p. 15.794–15.801, 2019.

ZHONG, Y.; ZHAO, G.; MA, F.; WU, Y.; HAO, X. Utilizing photocorrosion-recrystallization to prepare a highly stable and efficient CdS/WS₂ nanocomposite photocatalyst for hydrogen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 199, p. 466–472, 2016.

ZHOU, Y.; WANG, J.; LIU, Q.; PENG, M.; ZHAO, Y.; LI, Q.; LIU, Y.; LIU, H.-B. Fabrication of cadmium indium sulfide/cadmium sulfide/polyoxo-titanium cluster

composite nanofibers with enhanced photocatalytic activity for nitrite degradation.
Separation and Purification Technology, v. 270, p. 118831, 2021.

Apêndice A

Lista de publicações do autor

DANTAS, Gustavo Viégas Jucá; MORAES, Nicolas Perciani de; ROCHA, Robson da Silva; de SIERVO, Abner; LANZA, Marcos Roberto de Vasconcelos; RODRIGUES, Liana Alvares. Synthesis and application of the ternary $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnO$ /carbon xerogel composite in the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Materials Research*, v. 25 (Supl. 2), 2022.

DANTAS, Gustavo Viégas Jucá; DE MORAES, Nicolas Perciani; BACANI, Rebeca; RODRIGUES, Liana Alvares. Facile synthesis of cadmium sulfide and the effect of thermal annealing in N_2 atmosphere on its structural, morphological, chemical, and optical properties. *Materials Chemistry and Physics*, v. 277, p. 125492, 2022.

MORAES, Nicolas Perciani De; BACETTO, Leticia Araújo; GOES, Clarice Moreira; DANTAS, Gustavo Viégas Jucá; SILVA, Maria Lucia Caetano Pinto Da; RODRIGUES, Liana Alvares. Desenvolvimento de compósitos ZnC_2O_4 /xerogel de carbono para degradação fotocatalítica de azul de metileno sob radiação solar. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 26, p. 44, 2021.

DE MORAES, Nicolas Perciani; ANSELMO, Rodrigo Barbosa; SARTOR, Luís Otávio; DANTAS, Gustavo Viégas Jucá; RODRIGUES, Liana Alvares; CHAGURI E CARVALHO, Livia. Spray drying as feasible processing technique to enhance the photocatalytic activity of the Nb_2O_5 /carbon xerogel composite. *Materials Letters*, v. 273, p. 127932, 2020.

DE MORAES, Nicolas Perciani; TOREZIN, Fernanda Azzoni; JUCÁ DANTAS, Gustavo Viégas; DE SOUSA, Juliana Giancoli Martins; VALIM, Ricardo Bertholo; DA SILVA ROCHA, Robson; LANDERS, Richard; DA SILVA, Maria Lucia Caetano Pinto; RODRIGUES, Liana Alvares. TiO_2/Nb_2O_5 /carbon xerogel ternary photocatalyst for efficient degradation of 4-chlorophenol under solar light irradiation. *Ceramics International*, v. 46, p. 14505-14515, 2020.

Participações em Congresso

DANTAS, G. V. J.; MORAES, N. P.; RODRIGUES, L. A. Degradação Fotocatalítica De 4-Clorofenol Sob Luz Solar E Visível Utilizando O Compósito CdS/ZnO /Xerogel De Carbono Como Catalisador. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO, 9., 2021, Online.

DANTAS, G. V. J.; GRANDO, G.P.; MORAES, N. P.; RODRIGUES, L. A. Efeito Da Salinidade E Do pH Na Fotodegradação De Poluentes Emergentes Utilizando Catalisadores A Base De Xerogel De Carbono E Bismuto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO, 9., 2021, Online.

MORAES, N. P.; BACETTO, L. A. ; GOES, C. M. ; DANTAS, G. V. J. ; SILVA, M. L. C. P. . Desenvolvimento de compósitos ZnC₂O₄/xerogel de carbono para degradação fotocatalítica de azul de metileno sob radiação solar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO, 8., 2019, São João Del Rei.

MORAES, N. P.; BACETTO, L. A. ; GOES, C. M. ; DANTAS, G. V. J. ; SILVA, M. L. C. P. ; RODRIGUES, L. A. . Compósito ZnO/Xerogel De Carbono Produzido Por Dispersão Para Degradação Fotocatalítica De Azul De Metileno Sob Luz Solar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO, 8., 2019, São João Del Rei.

FERNANDES, B. C. S.; GOES, C. M. ; MORAES, N. P. ; DANTAS, G. V. J. ; SILVA, M. L. C. P. ; RODRIGUES, L. A. . Degradação Fotocatalítica De 4-Clorofenol Utilizando Catalisador Híbrido Nb₂O₅/Xerogel De Carbono. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CARBONO, 8., 2019, São João Del Rei.

GOES, C. M.; BACETTO, L. A. ; MORAES, N. P. ; DANTAS, G. V. J. ; SILVA, M. L. C. P. ; RODRIGUES, L. A. . Desenvolvimento Do Compósito ZnO/Xerogel De Carbono Produzido Por Rota Ácida Para Aplicação Fotocatalítica Na Degradação De Azul De Metileno. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CARBONO, 8., 2019, São João Del Rei.

GOES, C. M.; SOUSA, J. G. M.; MORAES, N. P.; DANTAS, G. V. J. ; SILVA, M. L. C. P. ; RODRIGUES, L. A. Avaliação Das Propriedades Estruturais E Fotocatalíticas De Compósitos g-C₃N₄/ZnO/Xerogel De Carbono Sintetizados Com Diferentes Tipos De Tanino. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO, 8., 2019, São João Del Rei.

CHAGURI, L. C.; DANTAS, G. V. J.; ANTONIO NETO, M.; SOUZA, A. N.; RODRIGUES, L. A. Variação Das Condições De Processo De Secagem Por Spray Dryer, Para Obtenção De Precursores A Base De Nióbio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS ENEMP, 39., 2019, Belém.