

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

NICOLAS PERCIANI DE MORAES

Desenvolvimento de compósitos ternários ZnO/Bi₂O₃/Xerogel de carbono como
fotocatalisadores para a degradação de poluentes orgânicos persistentes

Lorena

2022

NICOLAS PERCIANI DE MORAES

Desenvolvimento de compósitos ternários ZnO/Bi₂O₃/Xerogel de carbono como fotocatalisadores para a degradação de poluentes orgânicos persistentes

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação de Biotecnologia Industrial na área de concentração de Biotecnologia industrial

Orientadora: Profa. Dra. Liana Alvares 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)

de Moraes, Nicolas Perciani
Desenvolvimento de compósitos ternários
ZnO/Bi₂O₃/Xerogel de carbono como fotocatalisadores
para a degradação de poluentes orgânicos persistentes
/ Nicolas Perciani de Moraes; orientadora Liana
Alvares Rodrigues - Versão Corrigida. - Lorena, 2022.
197 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de
Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo. 2022

1. Fotocatálise. 2. Óxido de zinco. 3. Xerogel de
carbono. 4. Óxido de bismuto. 5. Poluentes orgânicos
persistentes. I. Título. II. Rodrigues, Liana
Alvares, orient.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de expressar minha gratidão pelos recursos disponibilizados pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Processo 2018/16360-0) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) para este projeto. Gostaria também de agradecer à minha família, amigos e a todos que me ajudaram e apoiaram a escrever esta monografia. Finalmente, agradeço imensamente à minha orientadora, Liana, pois este trabalho não teria sido possível sem ela e sua valiosa orientação.

RESUMO

de MORAES, N. P. **Desenvolvimento de compósitos ternários ZnO/Bi₂O₃/Xerogel de carbono como fotocatalisadores para a degradação de poluentes orgânicos persistentes.** 2022. 197 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

Nesse trabalho foi explorado o desenvolvimento de fotocatalisadores de alta eficiência baseados em óxido de zinco, óxido de bismuto e xerogel de carbono para aplicação em processos fotocatalíticos sustentáveis empregando luz solar simulada e visível, visando a degradação de poluentes orgânicos persistentes (4-clorofenol e bisfenol-A) em efluentes aquáticos. A utilização dos semicondutores ZnO e Bi₂O₃ é justificada pela formação de heterojunções do tipo p-n, enquanto que a escolha do xerogel de carbono como co-catalisador é justificada por sua elevada condutividade elétrica, alta área superficial, porosidade controlável e possibilidade de síntese utilizando precursores obtidos de fontes renováveis e de baixo custo, como o tanino e a lignina. Para os fotocatalisadores, foi estudado o efeito das razões entre xerogel de carbono/ZnO e ZnO/Bi₂O₃, temperatura de calcinação, meio de síntese (aquoso ou alcoólico), rota de síntese (ácida ou básica) e diferentes precursores carbonosos (tanino, lignina e resorcinol) em suas propriedades estruturais e fotocatalíticas. No que tange aos materiais ZnO/Bi₂O₃/xerogel de carbono sintetizados utilizando tanino como precursor para o xerogel de carbono, foi determinado que a temperatura de calcinação é de suma importância para a atividade fotocatalítica obtida, devido à sua influência na estrutura final do compósito. A maior eficiência fotocatalítica foi verificada para o material calcinado a 600 °C, devido à formação das fases β-Bi₂O₃ e Bi⁰, que concomitantemente com o xerogel de carbono, promoveram um aumento na separação de cargas fotogeradas devido à formação de heterojunções entre as diferentes fases presentes na estrutura do material. Dentre as razões ZnO/Bi₂O₃ avaliadas (1-10%), a proporção intermediária de óxido de bismuto na estrutura do material (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%) resultou em uma maior eficiência de fotodegradação das moléculas de 4-clorofenol e bisfenol-A, sob ambas as radiações estudadas (solar e visível). Também foi verificado que as sínteses em meio alcoólico ou por rota ácida não levaram à melhoria da atividade fotocatalítica do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, devido às modificações estruturais e morfológicas não vantajosas observadas nos materiais resultantes, como a diminuição de área superficial e modificação nas razões entre as fases β-Bi₂O₃ e Bi⁰. Para os materiais sintetizados utilizando lignina, foi observado que um aumento na temperatura de calcinação para 700 °C resultou em materiais com maior atividade fotocatalítica, sendo que o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% apresentou a maior eficiência para a degradação dos poluentes avaliados. Novamente, a temperatura de calcinação foi um fator crítico para a formação de fases cristalinas baseadas em bismuto, responsáveis pela formação de heterojunções na estrutura do material. A adição de lignina também resultou em modificações morfológicas nos materiais compósitos, como a formação de partículas em forma de placas e aumento da área superficial específica. Finalmente, foram estudados fotocatalisadores produzidos utilizando resorcinol como precursor carbonoso, uma vez que essa molécula sintética é comumente utilizada para a produção de xerogéis de carbono. Foi verificado que os materiais ternários não obtiveram boa eficiência fotocatalítica para a degradação das moléculas avaliadas, uma vez que não houve sinergia apropriada entre os componentes do compósito, levando à baixa formação de fases cristalinas baseadas em bismuto e baixa área superficial específica.

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

ABSTRACT

de MORAES, N. P. **Development of ternary ZnO/Bi₂O₃/carbon xerogel composites as photocatalysts for the degradation of persistent organic pollutants**. 2022. 197 p. Thesis (Doctoral of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

In this work, the development of high efficiency photocatalysts based on zinc oxide, bismuth oxide and carbon xerogel was explored for application in sustainable photocatalytic processes using simulated sunlight and visible light, aiming at the degradation of persistent organic pollutants (4-chlorophenol and bisphenol-A) in aquatic effluents. The use of ZnO and Bi₂O₃ semiconductors is justified by the formation of p-n heterojunctions, while the choice of carbon xerogel as co-catalyst is justified by its high electrical conductivity, high surface area, controllable porosity and possibility of synthesis using precursors obtained from renewable and low-cost sources, such as tannin and lignin. For the photocatalysts, the effect of the ratios between carbon xerogel/ZnO and ZnO/Bi₂O₃, calcination temperature, synthesis medium (aqueous or alcoholic), synthesis route (acid or basic) and different carbon precursors (tannin, lignin and resorcinol) in their structural and photocatalytic properties was studied. Regarding the materials ZnO/Bi₂O₃/carbon xerogel synthesized using tannin as a precursor for carbon xerogel, it was determined that the calcination temperature is of paramount importance for the photocatalytic activity obtained, due to its influence on the final structure of the composite. The highest photocatalytic efficiency was verified for the material calcined at 600 °C, due to the formation of β-Bi₂O₃ and Bi⁰ phases, which concomitantly with the carbon xerogel, promoted an increase in the separation of photogenerated charges due to the formation of heterojunctions between the different phases present in the structure of the material. Among the ZnO/Bi₂O₃ ratios evaluated (1-10%), the intermediate proportion of bismuth oxide in the material structure (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%) resulted in a greater efficiency of photodegradation of 4-chlorophenol and bisphenol-A, under both studied radiations (solar and visible). It was also verified that the syntheses in alcoholic medium or by acid route did not lead to the improvement of the photocatalytic activity of the material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, due to the unfavorable structural and morphological changes observed in the resulting materials, such as the decrease in surface area and modification in the ratios between the β-Bi₂O₃ and Bi⁰ phases. For the materials synthesized using lignin, it was observed that an increase in the calcination temperature to 700 °C resulted in materials with higher photocatalytic activity, and the material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% presented the highest efficiency for the degradation of the evaluated pollutants. Again, the calcination temperature was a critical factor for the formation of bismuth-based crystalline phases, responsible for the formation of heterojunctions in the material's structure. The addition of lignin also resulted in morphological changes in the composite materials, such as the formation of plate-shaped particles and an increase in the specific surface area. Finally, photocatalysts produced using resorcinol as carbon precursor were studied, since this synthetic molecule is commonly used for the production of carbon xerogels. It was verified that the ternary materials did not obtain good photocatalytic efficiency for the degradation of the evaluated molecules, since there was no appropriate synergy between the composite components, leading to low formation of crystalline phases based on bismuth and low specific surface area.

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da ativação fotocatalítica de um semicondutor	26
Figura 2 - Propriedades eletrônicas de semicondutores aplicados em processos fotocatalíticos.....	29
Figura 3 - Esquemática da heterojunção semicondutor/metal	33
Figura 4 - Representação esquemática da heterojunção do tipo I	34
Figura 5 - Representação esquemática da heterojunção do tipo II	35
Figura 6 - Representação esquemática da heterojunção do tipo III.....	36
Figura 7 - Representação esquemática do mecanismo envolvido em uma heterojunção do tipo p-n.....	37
Figura 8 - Mecanismo de formação de géis de resorcinol-formaldeído utilizando catalisador básico.....	41
Figura 9 - Mecanismo de formação de géis de resorcinol-formaldeído utilizando catalisador básico.....	42
Figura 10 - Efeito da razão formaldeído/resorcinol (F/R) na morfologia de um xerogel de carbono: A) F/R = 2,2; B) F/R = 2,4; C) F/R = 2,6 e D) F/R = 2,8.....	43
Figura 11 - Influência do pH e diluição do meio reacional na morfologia de um xerogel de carbono.....	44
Figura 12 - A) Estrutura química de um flavan-3-ol; B) Estrutura simplificada de um tanino condensado.....	45
Figura 13 - Mecanismo genérico da reação entre tanino e formaldeído.....	46
Figura 14 - Influência do pH na estrutura de xerogéis de tanino-formaldeído.....	47
Figura 15 - Criogéis de lignina-celulose e suas características morfológicas	48
Figura 16 - Mecanismo de degradação fotocatalítica do 4-clorofenol	50
Figura 17 - Mecanismo de degradação fotocatalítica do bisfenol-A.....	50
Figura 18 - Difractogramas obtidos para os materiais com diferentes proporções de xerogel de carbono/semicondutor (XC/ZnO w) e para o óxido puro (ZnO)	63
Figura 19 - Ampliação dos difratogramas relativos ao XC/ZnO w na região entre 30 e 40°	64
Figura 20 - Espectros de infravermelho para os materiais XC/ZnO w e ZnO	65
Figura 21 - Espectros de absorção obtidos por refletância difusa para ZnO e XC/ZnO w	66
Figura 22 - Gráfico $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os materiais ZnO e XC/ZnO w.....	67

Figura 23 - Fotodegradação da molécula de 4-clorofenol realizada pelos materiais ZnO e XC/ZnO w (m= 0,1 g, V=0,5 L, C ₀ =10 mg L ⁻¹)	69
Figura 24 - Resultados de adsorção obtidos para os materiais calcinados a 600 °C (m= 0,1 g, V=0,5 L, C ₀ =10 mg L ⁻¹).....	71
Figura 25 - Resultados de fotodegradação para os materiais XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x% calcinados a diferentes temperaturas (m= 0,1 g, V=0,5 L, C ₀ =10 mg L ⁻¹ , Radiação solar)	72
Figura 26 - Resultados de fotodegradação para os materiais XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x% calcinados a diferentes temperaturas (m= 0,1 g, V=0,5 L, C ₀ =10 mg L ⁻¹ , Radiação visível)	76
Figura 27 - Resultados de degradação fotocatalítica da molécula bisfenol-A utilizando os materiais desenvolvidos: A) Radiação solar e B) Radiação visível (m= 0,1 g, V=0,5 L, C ₀ =10 mg L ⁻¹)	78
Figura 28 - Efeito da temperatura de calcinação na estrutura cristalina do material XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%	80
Figura 29 - Influencia da razão ZnO/Bi ₂ O ₃ na estrutura cristalina dos materiais XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x% calcinados a 600 °C	83
Figura 30 - Comparação entre os materiais XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% e ZnO calcinados a temperatura de 600 °C	85
Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura para os materiais: A) ZnO (50000x), B) ZnO (100000x), C) ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (500000x), D) ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (1000000x), E) XC/ZnO (50000x), F) XC/ZnO (100000x), G) XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (50000x) e H) XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (100000x).....	88
Figura 32 - Microscopia eletrônica de transmissão para o XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%: A)200000x e B)1500000x.....	89
Figura 33 - Distribuição elementar do material XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%: A) Microscopia eletrônica de varredura, B) Oxigênio, C) Zinco, D) Bismuto e E) Carbono	90
Figura 34 - Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para os materiais XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% e ZnO, calcinados a 600 °C	91
Figura 35 - Distribuição do tamanho de poros para os materiais XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% e ZnO, calcinados a 600 °C: A) Macro e mesoporos; B) Microporos.....	93
Figura 36 - Efeito da razão ZnO/Bi ₂ O ₃ no espectro de refletância difusa dos materiais (T _{cal} = 600 °C).....	94

Figura 37 - Gráfico $\left(\frac{\text{Abs}}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os materiais ZnO, XC/ZnO, ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% e XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%	95
Figura 38 - Efeito da temperatura de calcinação no espectro de absorção do material XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%	96
Figura 39 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X da amostra XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, calcinada em 600 °C.....	97
Figura 40 - Espectro infravermelho do material XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% calcinado a diferentes temperaturas.....	99
Figura 41 - Efeito da razão ZnO/Bi ₂ O ₃ no espectro de infravermelho dos materiais calcinados a 600 °C	100
Figura 42 - Espectro Raman da amostra XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, calcinada em 600 °C.....	100
Figura 43 - Espectro de absorção do sistema reacional durante o processo fotocatalítico empregando o material XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, calcinado a 600 °C.....	101
Figura 44 - Resultados dos testes de mecanismo fotocatalítico para os materiais XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% e ZnO, calcinados a 600 °C (Radiação Solar).....	102
Figura 45 - A) Testes de reciclo para o XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, calcinado a 600 °C; B) Testes de reprodutibilidade para os materiais (m= 0,1 g, V=0,5 L, C ₀ =10 mg L ⁻¹ , Radiação solar)	103
Figura 46 - Resultados dos testes de cronoamperometria para os materiais XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% e ZnO, calcinados a 600 °C (Radiação Solar).....	104
Figura 47 - Curvas de degradação obtidas pelos materiais sintetizados em meio alcoólico (m = 0,1 g, V = 0,5 L, C ₀ = 10 mg L ⁻¹ , Radiação solar)	105
Figura 48 - Curvas de degradação obtidas pelos materiais sintetizados em meio alcoólico (m = 0,1 g, V = 0,5 L, C ₀ = 10 mg L ⁻¹ , Radiação visível).....	107
Figura 49 - Difrátogramas de raios X dos materiais produzidos em meio alcoólico	109
Figura 50 - Microscopia eletrônica de varredura dos materiais: A) ZnO (EtOH); B) ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (EtOH); C) XC/ZnO (EtOH) e D) XC/ZnO- Bi ₂ O ₃ 5% (EtOH).....	111
Figura 51 - Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para os materiais preparados em meio alcoólico.....	112
Figura 52 - Distribuição do tamanho de poros para os materiais produzidos em meio alcoólico: A) Macro e mesoporos; B) Microporos	114
Figura 53 - Espectros de absorção dos materiais sintetizados em meio alcoólico	115

Figura 54 - Gráfico $\left(\frac{\text{Abs}}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os materiais sintetizados em meio alcoólico	116
Figura 55 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do material XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (EtOH)	117
Figura 56 - Espectro de infravermelho dos materiais sintetizados em meio alcoólico.....	118
Figura 57 - Espectro de absorção do sistema reacional durante o processo fotocatalítico empregando o material XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (EtOH)	119
Figura 58 - Testes de mecanismo para o XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (EtOH) (Radiação Solar)..	120
Figura 59 - Cronoamperometria para os materiais sintetizados em meio alcoólico (Radiação solar)	120
Figura 60 - A) Teste de reciclo para o material XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (EtOH); B) Teste de reprodutibilidade para os materiais sintetizados em meio alcoólico na fotodegradação da molécula 4-clorofenol	121
Figura 61 - Curvas de degradação obtidas pelos materiais sintetizados via rota ácida (m = 0,1 g, V = 0,5 L, C ₀ = 10 mg L ⁻¹ , Radiação solar)	122
Figura 62 - Curvas de degradação obtidas pelos materiais sintetizados via rota ácida (m = 0,1 g, V = 0,5 L, C ₀ = 10 mg L ⁻¹ , Radiação visível)	123
Figura 63 - Difractogramas dos materiais produzidos via rota ácida	125
Figura 64 - Microscopia eletrônica de varredura dos materiais: A) ZnO (A); B) ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (A); C) XC/ZnO (A) e D) XC/ZnO- Bi ₂ O ₃ 5% (A)	126
Figura 65 - Isotermas de adsorção obtidas para os materiais sintetizados via rota ácida .	128
Figura 66 - Distribuição do tamanho de poros para os materiais produzidos via rota ácida: A) Macro e mesoporos; B) Microporos	129
Figura 67 - A) Espectros de absorção dos materiais sintetizados via rota ácida; B) Gráfico $\left(\frac{\text{Abs}}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os materiais sintetizados via rota ácida	130
Figura 68 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do material XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (A).....	131
Figura 69 - Espectro de infravermelho dos materiais sintetizados via rota ácida.....	132
Figura 70 - Espectro de absorção do sistema reacional durante o processo fotocatalítico empregando o material XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (A)	133
Figura 71 - Resultados dos testes de mecanismo fotocatalítico para o material XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (A) (Radiação Solar).....	134
Figura 72 - Cronoamperometria para os materiais sintetizados via rota ácida (Radiação Solar).....	135

Figura 73 - A) Teste de reciclo para o material XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (A); B) Teste de reprodutibilidade para os materiais sintetizados via rota ácida na fotodegradação da molécula 4-clorofenol	135
Figura 74 - Difratoogramas de raios-X dos materiais XCL/ZnO w (T _{cal} = 600 °C)	136
Figura 75 - Espectros de infravermelho para os materiais XCL/ZnO w (T _{cal} = 600 °C) ..	137
Figura 76 - A) Espectros de absorção dos materiais XCL/ZnO w (T _{cal} = 600 °C); B) Gráfico $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os materiais XCL/ZnO w	138
Figura 77 - Curvas de degradação de 4-clorofenol obtidas pelos materiais XCL/ZnO w (m = 0,1 g, V = 0,5 L, C ₀ = 10 mg L ⁻¹ , Radiação solar)	139
Figura 78 - Resultados de fotodegradação para os materiais XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ x% calcinados a diferentes temperaturas (m= 0,1 g, V=0,5 L, C ₀ =10 mg L ⁻¹ , Radiação solar)	141
Figura 79 - Resultados de fotodegradação para os materiais baseados em lignina calcinados a 700 °C (m= 0,1 g, V=0,5 L, C ₀ =10 mg L ⁻¹ , Radiação visível).....	143
Figura 80 - Resultados de fotodegradação do bisfenol-A para os materiais baseados em lignina calcinados a 700 °C, sob radiação solar simulada e visível (m= 0,1 g, V=0,5 L, C ₀ =10 mg L ⁻¹)	144
Figura 81 - A) Difratoogramas de raios-X para o material XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% calcinado em diferentes temperaturas; B) Difratoogramas dos materiais ZnO, ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% e XCL/ZnO 1.0 (T _{cal} = 700 °C).....	145
Figura 82 - Microscopia eletrônica de varredura dos materiais: A) ZnO; B) ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%; C) XCL/ZnO 1.0; D) XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (T _{cal} = 700 °C)	147
Figura 83 - Isotermas de adsorção de N ₂ obtidas para os materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (T _{cal} = 700 °C).....	148
Figura 84 - Distribuição do tamanho de poros para os materiais dos materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (T _{cal} = 700 °C): A) Macro e mesoporos; B) Microporos	150
Figura 85 - A) Espectros de absorção para ZnO, XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (T _{cal} = 700 °C); B) Gráfico Abs λ^2 vs $1/\lambda$ para os materiais ZnO, XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (T _{cal} = 700 °C).....	151
Figura 86 - Espectros de infravermelho dos materiais ZnO, XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (T _{cal} = 700 °C)	152
Figura 87 - Espectros de XPS para o material XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, calcinado a 700°C	153

Figura 88 - Imagens de destruição elementar para o material XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%: A) MEV original; B) Zinco; C) Oxigênio; D) Carbono; E) Bismuto	154
Figura 89 - Espectro de absorção do sistema reacional durante o processo fotocatalítico empregando o material XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (T _{cal} = 700 °C, Radiação Solar).....	155
Figura 90 - Resultados de mecanismo para o XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (T _{cal} = 700 °C, Radiação Solar).....	156
Figura 91 - Cronoamperometria para os materiais sintetizados utilizando lignina (T _{cal} = 700 °C)	156
Figura 92 - A) Teste de reciclo para o material XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% na fotodegradação da molécula 4-clorofenol; B) Teste de reprodutibilidade para os materiais sintetizados na fotodegradação da molécula 4-clorofenol. (T _{cal} = 700 °C, Radiação Solar).....	157
Figura 93 - Difrátogramas de raios X dos materiais XCR/ZnO w calcinados a 600 °C...158	
Figura 94 - Espectros de infravermelho para os materiais XCR/ZnO, calcinados a 600 °C	159
Figura 95 - A) Espectros de absorção dos materiais XCR/ZnO, calcinados a 600 °C; B) Gráfico $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os materiais XCR/ZnO w	160
Figura 96 - A) Capacidade de adsorção da molécula de 4-clorofenol pelos materiais XCR/ZnO w; B) Curvas de degradação de 4-clorofenol obtidas pelos materiais XCR/ZnO w (m = 0,1 g, V = 0,5 L, C ₀ = 10 mg L ⁻¹ , Radiação solar)	161
Figura 97 - A) Resultados de fotodegradação do 4CP para os materiais XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ x% calcinados a 600 °C; B) Resultados de fotodegradação do 4CP para o material XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% calcinado a diferentes temperaturas (m= 0,1 g, V=0,5 L, C ₀ =10 mg L ⁻¹ , Radiação solar)	163
Figura 98 - Resultados de fotodegradação para os materiais baseados em resorcinol calcinados a 600 °C (m= 0,1 g, V=0,5 L, C ₀ =10 mg L ⁻¹ , Radiação visível).....	164
Figura 99 - Resultados de fotodegradação do bisfenol-A para os materiais feitos com resorcinol calcinados a 600 °C, sob radiação solar simulada e visível (m= 0,1 g, V=0,5 L, C ₀ =10 mg L ⁻¹)	166
Figura 100 - Difrátogramas de raios X do material XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% calcinado a diferentes temperaturas	167
Figura 101 - Microscopias eletrônicas de varredura (100000x) para: A) XCR/ZnO 0.5; B) XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (T _{cal} = 600 °C).....	168

Figura 102 - Isotermas de adsorção obtidas para os materiais: A) XCR/ZnO 0.5 e B) XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, (T _{cal} = 600 °C)	169
Figura 103 - Distribuição do tamanho de poros para os materiais dos materiais XCR/ZnO 0.5 e XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (T _{cal} = 600 °C): A) Macro e mesoporos; B) Microporos	171
Figura 104 - A) Espectro de refletância difusa para os materiais ZnO, XCR/ZnO 0.5 e XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, calcinados a 600 °C; B) Espectro de refletância difusa para o material XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% calcinado a diferentes temperaturas	172
Figura 105 - Espectro de infravermelho do material calcinado em diferentes temperaturas	173
Figura 106 - Espectros de XPS para o material XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, calcinado a 800°C	174
Figura 107 - Imagens de destruição elemental para o material XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, calcinado a 600 °C: A) MEV original; B) Zinco; C) Oxigênio; D) Carbono; E) Bismuto	175
Figura 108 - Espectro de absorção do sistema reacional durante o processo fotocatalítico empregando o material XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (T _{cal} = 600 °C, Radiação Solar)	176
Figura 109 - Testes de mecanismo para o XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (T _{cal} = 600 °C, Radiação Solar).....	177
Figura 110 - Cronoamperometria para os materiais sintetizados usando resorcinol (T _{cal} = 600 °C)	177
Figura 111 - A) Teste de reciclo para o material XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% na fotodegradação da molécula 4-clorofenol; B) Teste de reprodutibilidade para os materiais sintetizados na fotodegradação da molécula 4-clorofenol (T _{cal} = 600 °C, Radiação Solar).....	178

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de energia de gap calculados para os materiais ZnO e XC/ZnO w.....	68
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos obtidos pela utilização do modelo de pseudo-primeira ordem	70
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais testados ($k_{app} = [\text{min}^{-1}]$)	74
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais testados ($k_{app} = [\text{min}^{-1}]$, Radiação visível).....	77
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais testados ($k_{app} = [\text{min}^{-1}]$, Radiação visível).....	79
Tabela 6 - Proporções obtidas utilizando o método de refinamento de Rietveld	84
Tabela 7 - Tamanhos de cristalito aparentes para os materiais XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% e ZnO ($T_{calc} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$).....	86
Tabela 8 - Composição elementar do material XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%	90
Tabela 9 - Parâmetros morfológicos obtidos para os materiais XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% e ZnO, calcinados a 600 °C	92
Tabela 10 - Valores de energia de gap para ZnO, XC/ZnO, ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% e XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%	95
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos obtidos pela utilização do modelo de pseudo-primeira ordem	106
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos obtidos pela utilização do modelo de pseudo-primeira ordem	108
Tabela 13 - Parâmetros morfológicos obtidos para os materiais sintetizados em meio alcoólico.....	113
Tabela 14 - Valores de energia de gap calculados para os materiais sintetizados em meio alcoólico.....	116
Tabela 15 - Parâmetros cinéticos obtidos pela utilização do modelo de pseudo-primeira ordem	123
Tabela 16 - Parâmetros cinéticos obtidos pela utilização do modelo de pseudo-primeira ordem	124
Tabela 17 - Parâmetros morfológicos obtidos para os materiais sintetizados em meio alcoólico.....	128

Tabela 18 - Valores de energia de gap calculados para os materiais sintetizados em meio alcoólico.....	130
Tabela 19 - Valores de energia de gap calculados para os materiais ZnO e XC/ZnO w..	139
Tabela 20 - Parâmetros cinéticos obtidos pela utilização do modelo de pseudo-primeira ordem	140
Tabela 21 - Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais testados ($k_{app} = [\text{min}^{-1}]$).....	142
Tabela 22 - Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais testados ($k_{app} = [\text{min}^{-1}]$).....	143
Tabela 23 - Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais testados ($k_{app} = [\text{min}^{-1}]$).....	144
Tabela 24 - Proporções obtidas utilizando o método de refinamento de Rietveld	146
Tabela 25 - Parâmetros morfológicos obtidos para os materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% ($T_{cal} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$).....	149
Tabela 26 - Valores de energia de gap calculados para os materiais ZnO e XC/ZnO w..	160
Tabela 27 - Parâmetros cinéticos obtidos para os testes de fotodegradação utilizando os materiais XCR/ZnO w	162
Tabela 28 - Parâmetros cinéticos obtidos para os testes de fotodegradação utilizando os materiais XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%	164
Tabela 29 - Parâmetros cinéticos obtidos utilizando radiação visível para a degradação da molécula 4CP	165
Tabela 30 - Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais testados na degradação de BPA ($k_{app} = [\text{min}^{-1}]$).....	166
Tabela 31 - Proporções obtidas utilizando o método de refinamento de Rietveld	168
Tabela 32 - Parâmetros morfológicos obtidos para os materiais XCR/ZnO 0.5 e XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% ($T_{cal} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$).....	170
Tabela 33 - Valores de energia de gap calculados para os materiais ZnO e XC/ZnO w..	173

SUMÁRIO

1	Introdução	23
1.1	Justificativa e objetivo	23
1.2	Objetivos específicos	24
2	Revisão bibliográfica	25
2.1	Fotocatálise heterogênea	25
2.2	Semicondutores	27
2.3	Design de heterojunções	29
2.3.1	Heterojunção entre semicondutor e material carbonoso	30
2.3.2	Heterojunção entre semicondutor e metal	32
2.3.3	Heterojunção entre semicondutores	33
2.3.3.1	Heterojunção tipo I	33
2.3.3.2	Heterojunção tipo II	34
2.3.3.3	Heterojunção tipo III	35
2.3.3.4	Heterojunção entre semicondutores dos tipos p-n	36
2.4	Óxido de zinco (ZnO) e óxido de bismuto (Bi ₂ O ₃)	37
2.5	Xerogel de carbono	39
2.6	Poluentes orgânicos persistentes (POP's)	48
3	Materiais e métodos	51
3.1	Preparação dos fotocatalisadores utilizando tanino como precursor do xerogel de carbono	51
3.1.1	Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO para avaliação da razão ideal xerogel de carbono/semicondutor	51
3.1.2	Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi ₂ O ₃ para do efeito da razão ZnO/Bi ₂ O ₃ e da temperatura de calcinação	52
3.1.3	Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi ₂ O ₃ em meio alcoólico (etanol)	53
3.1.4	Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi ₂ O ₃ via rota ácida	54

3.2	Preparação dos fotocatalisadores utilizando lignina kraft como precursor do xerogel de carbono.....	55
3.2.1	Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO para avaliação da razão ideal xerogel de carbono/semicondutor	55
3.2.2	Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi ₂ O ₃ para estudo do efeito da razão ZnO/Bi ₂ O ₃ e da temperatura de calcinação	56
3.3	Preparação dos fotocatalisadores utilizando resorcinol como precursor para o xerogel de carbono.....	57
3.3.1	Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO para avaliação da razão ideal xerogel de carbono/semicondutor	57
3.3.2	Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi ₂ O ₃ para do efeito da razão ZnO/Bi ₂ O ₃ e da temperatura de calcinação	58
3.4	Caracterização.....	59
3.5	Testes fotocatalíticos.....	61
4	Resultados e discussão	63
4.1	Fotocatalisadores sintetizados utilizando tanino como precursor para o xerogel de carbono.....	63
4.1.1	Avaliação da razão xerogel de carbono/semicondutor	63
4.1.1.1	Caracterização dos materiais XC/ZnO w.....	63
4.1.1.1.1	Difratometria de raios x (XC/ZnO w).....	63
4.1.1.1.2	Espectroscopia de infravermelho (XC/ZnO w)	65
4.1.1.1.3	Espectroscopia de refletância difusa (XC/ZnO w)	66
4.1.1.2	Avaliação fotocatalítica dos materiais XC/ZnO w	68
4.1.2	Avaliação do efeito da razão ZnO/Bi ₂ O ₃ e da temperatura de calcinação nas propriedades do material XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%	70
4.1.2.1	Avaliação fotocatalítica dos compósitos XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%	71
4.1.2.2	Caracterização dos materiais XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%	79
4.1.2.2.1	Difratometria de raios X (XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	79

4.1.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) (XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	86
4.1.2.2.3 Espectroscopia de energia dispersiva (XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	90
4.1.2.2.4 Isotermas de adsorção de nitrogênio (XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	91
4.1.2.2.5 Espectroscopia de refletância difusa (XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	94
4.1.2.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	97
4.1.2.2.7 Espectroscopia de infravermelho e espectroscopia Raman (XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	98
4.1.2.2.8 Avaliação de mecanismo de reação e estabilidade (XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	101
4.1.3 Materiais preparados em meio alcoólico (etanol).....	105
4.1.3.1 Avaliação fotocatalítica (meio alcoólico).....	105
4.1.3.2 Caracterização dos materiais produzidos em meio alcoólico.....	108
4.1.3.2.1 Difratomia de raios X (meio alcoólico).....	108
4.1.3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (meio alcoólico).....	110
4.1.3.2.3 Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de poros (meio alcoólico).....	112
4.1.3.2.4 Espectroscopia de refletância difusa (meio alcoólico).....	114
4.1.3.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (meio alcoólico).....	116
4.1.3.2.6 Espectroscopia no infravermelho (meio alcoólico).....	118
4.1.3.2.7 Avaliação de mecanismo de reação e estabilidade (meio alcoólico).....	119
4.1.4 Materiais preparados via rota ácida.....	122
4.1.4.1 Avaliação fotocatalítica dos materiais produzidos via rota ácida de síntese.....	122
4.1.4.2 Caracterização dos materiais produzidos via rota ácida de síntese.....	124
4.1.4.2.1 Difratomia de raios X (rota ácida).....	124
4.1.4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (rota ácida).....	126
4.1.4.2.3 Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de poros (rota ácida).....	127
4.1.4.2.4 Espectroscopia de refletância difusa (rota ácida).....	130
4.1.4.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (rota ácida).....	131
4.1.4.2.6 Espectroscopia de infravermelho (rota ácida).....	132

4.1.4.2.6 Avaliação de mecanismo de reação e estabilidade (rota ácida).....	133
4.2 Fotocatalisadores sintetizados utilizando lignina kraft como precursor para o xerogel de carbono.....	136
4.2.1 Preparação do compósito xerogel de carbono/zno para avaliação da razão ideal xerogel de carbono/semicondutor (XCL/ZnO w)	136
4.2.1.1 Caracterização (XCL/ZnO w).....	136
4.2.1.1.1 Difratomia de raios X (XCL/ZnO w)	136
4.2.1.1.2 Espectroscopia de infravermelho (XCL/ZnO w).....	137
4.2.1.1.3 Espectroscopia de refletância difusa (XCL/ZnO w)	138
4.2.1.2 Avaliação fotocatalítica (XCL/ZnO w)	139
4.2.2 Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi ₂ O ₃ para do efeito da razão ZnO/Bi ₂ O ₃ e da temperatura de calcinação (XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%)	141
4.2.2.1 Avaliação fotocatalítica (XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%)	141
4.2.2.2 Caracterização (XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	145
4.2.2.2.1 Difratomia de raios X (XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%)	145
4.2.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	147
4.2.2.2.3 Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de poros (XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	148
4.2.2.2.4 Espectroscopia de refletância difusa (XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	151
4.2.2.2.5 Espectroscopia no infravermelho (XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	152
4.2.2.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%) ...	153
4.2.2.2.7 Espectroscopia de energia dispersiva (XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%)	154
4.2.2.2.8 Avaliação de mecanismo de reação e estabilidade (XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%)	155
4.3 Fotocatalisadores sintetizados utilizando resorcinol como precursor para o xerogel de carbono.....	157
4.3.1 Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO para avaliação da razão ideal xerogel de carbono/semicondutor (XCR/ZnO w).....	158
4.3.1.1 Caracterização (XCR/ZnO w).....	158
4.3.1.1.1 Difratomia de raios X (XCR/ZnO w)	158

4.3.1.1.2 Espectroscopia de infravermelho (XCR/ZnO w).....	159
4.3.1.1.3 Espectroscopia de refletância difusa (XCR/ZnO w).....	160
4.3.1.2 Avaliação fotocatalítica (XCR/ZnO w)	161
4.3.2 Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi ₂ O ₃ para do efeito da razão ZnO/Bi ₂ O ₃ e da temperatura de calcinação (XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	162
4.3.2.1 Avaliação fotocatalítica (XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	162
4.3.2.2 Caracterização (XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	167
4.3.2.2.1 Difractometria de raios X (XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%)	167
4.3.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	168
4.3.2.2.3 Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de poros (XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	169
4.3.2.2.4 Espectroscopia de refletância difusa (XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%)	171
4.3.2.2.5 Espectroscopia de infravermelho (XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%)	173
4.3.2.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%)...	174
4.3.2.2.7 Espectroscopia de energia dispersiva (XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	175
4.3.2.2.8 Avaliação de mecanismo de reação e estabilidade (XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ x%).....	176
5 Conclusão.....	181
Referências... ..	183
Apêndices.....	183

1 Introdução

1.1 Justificativa e objetivo

Atualmente, existe uma grande demanda científica no que tange o desenvolvimento de tecnologias limpas e eficientes para a remediação da poluição ambiental causada por resíduos industriais, devido ao aumento da consciência global sobre a conservação do meio ambiente e o valor dos processos industriais sustentáveis (Kang et al., 2017). A fotocatalise heterogênea tem se destacado como uma opção viável para a remediação de efluentes que contêm produtos químicos altamente tóxicos e pouco biodegradáveis. A conversão de substâncias químicas nocivas em substâncias não tóxicas, como água e CO₂, é um benefício dessa técnica em relação às abordagens tradicionais. Como resultado, o poluente é removido ao invés de ser transportado para outra fase, como é o caso dos processos de adsorção e floculação (Chang, 2016; Ma et al., 2017; Ng et al., 2017).

O mecanismo da fotocatalise heterogênea é iniciado pela fotoativação de um fotocatalisador, que é usualmente um semicondutor, por irradiação de luz. Essa ativação excita elétrons da banda de valência (BV) do semicondutor, transferindo-os para a sua banda de condução (BC), gerando assim vacâncias na BV e elétrons na BC. O par elétron/vacância fotogerado é responsável pela formação de radicais livres por meio de reações redox, como hidroxilas e superóxidos, que tem alta capacidade de degradação de moléculas orgânicas. Porém, tais radicais ativos não estarão disponíveis se o par elétron/vacância se recombinar, fator que diminui significativamente a eficiência do processo de fotodegradação de poluentes orgânicos. Adicionalmente, grande parte dos semicondutores possuem elevadas energias de ativação (energia de gap), apresentando atividade fotocatalítica somente sob radiações mais energéticas, como a ultravioleta. Para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico, devem ser desenvolvidas estratégias que dificultem a recombinação entre elétrons e vacâncias, promovam o aumento da área superficial do fotocatalisador (otimizando o processo de adsorção) e diminuam a energia do gap do semicondutor (Ge et al., 2019).

Nesse contexto, o desenvolvimento de heterojunções entre semicondutores tem atraído grande atenção da comunidade científica (Chang, 2016; Ma et al., 2017; Ng et al., 2017). Essa modificação é responsável pela criação de um campo elétrico interno na heterojunção entre os semicondutores, de modo que os pares elétron-vacância fotoinduzidos são eficientemente separados e transferidos, inibindo sua recombinação (Xi et al., 2017). No

entanto, ainda existem empecilhos para a aplicação de fotocatalisadores baseados na heterojunção entre semicondutores, tais como baixa área superficial e a baixa absorção de luz visível. Sendo assim, quando comparados com sistemas binários entre semicondutores, fotocatalisadores ternários baseados em semicondutores e materiais carbonosos são ainda mais promissores para a otimização da atividade fotocatalítica, uma vez que a matriz carbonosa pode ser responsável por aumentar a área superficial do composto, facilitar a transferência de elétrons e elevar a absorção de radiação visível (Chen et al., 2017; Ma et al., 2017).

Levando em consideração os tópicos abordados nos parágrafos anteriores, o objetivo geral deste trabalho é de desenvolver fotocatalisadores baseados nas heterojunções entre óxido de zinco/óxido de bismuto/xerogel de carbono para a aplicação eficiente em processos fotocatalíticos realizados sob iluminação natural, com foco em sua otimização estrutural para o consequente aumento de atividade fotocatalítica na degradação de poluentes orgânicos de elevada toxicidade (4-clorofenol e bisfenol-A) em efluentes aquosos.

1.2 *Objetivos específicos*

- a) Desenvolver uma rota de síntese para o fotocatalisador ZnO/Bi₂O₃/xerogel de carbono;
- b) Estudar o impacto do xerogel de carbono na cristalização dos óxidos;
- c) Estudar o impacto das razões semicondutor/xerogel de carbono e ZnO/Bi₂O₃ nas propriedades dos fotocatalisadores;
- d) Estudar o impacto do meio de síntese (aquoso ou alcoólico) nas propriedades dos fotocatalisadores;
- e) Estudar o impacto do tipo de catalisador (ácido ou básico) utilizado para as reações de policondensação/precipitação nas propriedades dos fotocatalisadores;
- f) Estudar o impacto de diferentes materiais precursores carbonosos nas propriedades dos fotocatalisadores (tanino, lignina e resorcinol);
- g) Estudar o impacto da temperatura de calcinação nas propriedades globais dos fotocatalisadores desenvolvidos;
- h) Estudar a fotodegradação dos poluentes 4-clorofenol e bisfenol A pelos fotocatalisadores desenvolvidos, sob luz solar simulada e luz visível.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Fotocatálise heterogênea

Nos últimos anos, o processo de oxidação avançado denominado fotocatalise heterogênea surgiu como um método alternativo particularmente interessante para a descontaminação de águas residuais contendo poluentes orgânicos com baixa biodegradabilidade. Vale lembrar que os processos de purificação comumente utilizados (adsorção e floculação) se baseiam na transferência de poluentes entre diferentes fases, de modo que etapas de processamento posteriores são necessárias para a remediação completa de tais poluentes. A fotocatalise heterogênea, por outro lado, surge como um processo capaz de promover a mineralização completa de moléculas em meio aquoso, gerando compostos atóxicos como água e dióxido de carbono (Hamilton et al., 2012; Kabra et al., 2004).

O mecanismo envolvido no processo de fotocatalise heterogênea é baseado na ativação de um fotocatalisador por uma fonte luminosa externa. Este fenômeno segue o mecanismo clássico do processo de catálise heterogênea, podendo ser dividido em 5 etapas principais (Muñoz-Batista e Luque, 2021):

- a) Transferência de moléculas do meio para a superfície do fotocatalisador;
- b) Adsorção de moléculas na superfície do fotocatalisador;
- c) Reação fotocatalítica;
- d) Dessorção dos produtos de reação;
- e) Transferência dos produtos da superfície do fotocatalisador para o meio.

Os fotocatalisadores comumente empregados neste tipo de processo são, em sua maioria, materiais classificados como semicondutores. Diferentemente de metais, essa classe de materiais apresenta uma zona de energia nula na qual não existem níveis de energia disponíveis para promover a recombinação de elétrons e buracos gerados pela fotoativação. Essa zona de energia nula, comumente denominada como banda proibida ou *bandgap*, está localizada entre o nível superior da banda de valência (BV) e o nível inferior da banda de condução (BC) de semicondutores. Portanto, quando o semicondutor é irradiado por uma fonte luminosa de energia adequada, os elétrons são promovidos diretamente da BV para BC. A energia necessária para que os elétrons sejam elevados para a banda de condução é chamada de energia de gap (Nasr et al., 2018; S. Wang et al., 2017).

Devido à promoção do elétron para a banda de condução, uma vacância é formada na banda de valência do fotocatalisador. Em seguida, o par elétron/vacância foto gerado pode seguir por duas rotas reacionais distintas (Byrne et al., 2018):

- Recombinação, onde o elétron fotoexcitado retorna à banda de valência, liberando energia térmica;
- Promover reações de oxidação ou redução envolvendo as moléculas adsorvidas na superfície do fotocatalisador.

A Figura 1 mostra uma esquematização do mecanismo envolvido no processo de ativação fotocatalítica.

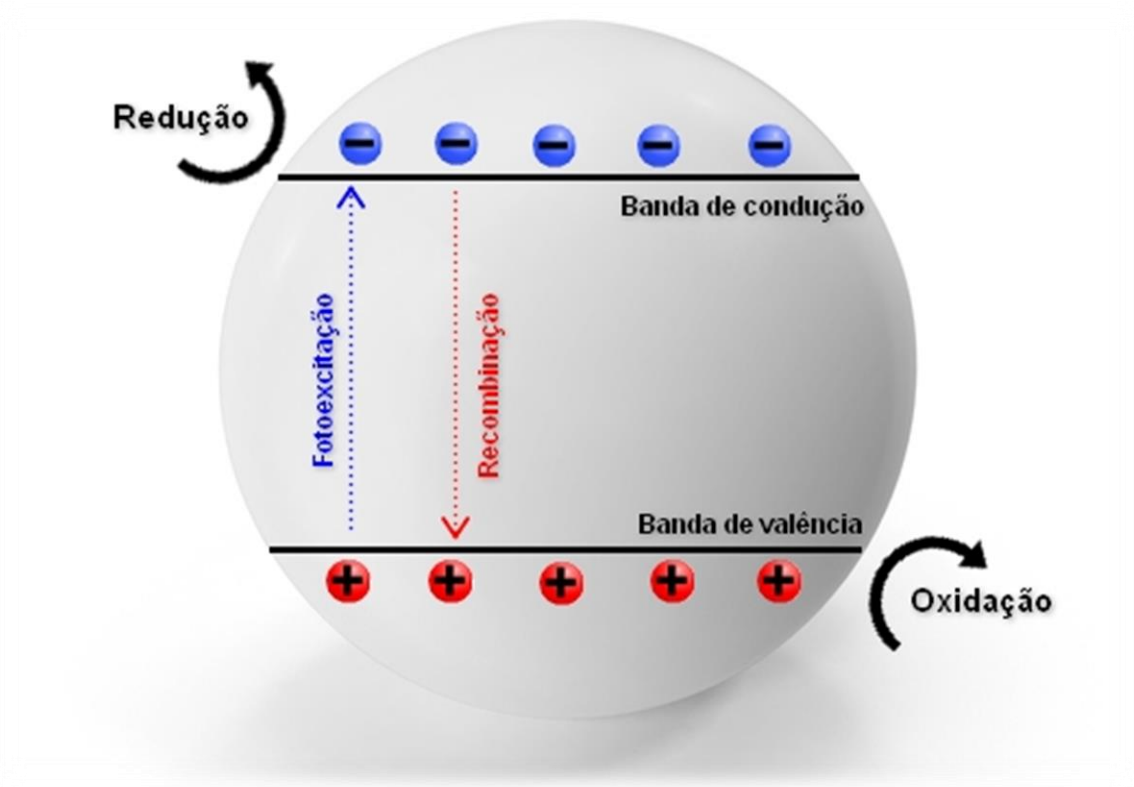
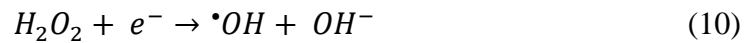
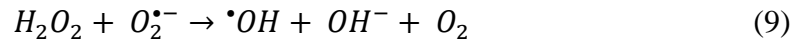
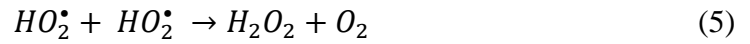
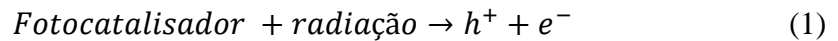


Figura 1 - Esquema da ativação fotocatalítica de um semicondutor

A formação de radicais ativos pela ativação fotônica do fotocatalisador é o principal fenômeno responsável pela fotodegradação de moléculas orgânicas em meio aquoso. Nesse âmbito, a vacância é responsável por promover a oxidação de moléculas de água adsorvidas na superfície do fotocatalisador, gerando o radical ativo conhecido como hidroxila ($\cdot OH$). O radical hidroxila é comumente reconhecido como o principal componente ativo em reações de fotodegradação, devido à sua alta capacidade de oxidação de moléculas orgânicas (Nosaka Y. e Nosaka A.Y., 2017). O elétron (e^-) foto gerado também pode causar a formação de radicais ativos junto a moléculasceptoras de elétrons, como o oxigênio adsorvido na

superfície do fotocatalisador, resultando no radical ativo conhecido como superóxido ($O_2^{\bullet-}$). É válido notar que a formação do composto conhecido como peróxido de hidrogênio também é relatada durante o processo de fotocatalise, de modo que esta molécula pode participar na formação posterior de radicais ativos (Moraes et al., 2020; Nosaka Y. e Nosaka A.Y., 2017; Zhang e Nosaka, 2014).

O processo de geração de radicais ativos pode ser proposto como uma combinação das Equações 1-10 (Nosaka Y. e Nosaka A.Y., 2017; Zhang e Nosaka, 2014):



É válido ressaltar também que a reação direta de moléculas orgânicas adsorvidas na superfície do fotocatalisador com as vacâncias formadas durante o processo de fotoexcitação é reportada na literatura, sendo esse fenômeno denominado como fotocatalise direta (Byzynski et al., 2018).

Ainda no que tange ao processo de fotoativação, pode-se isolar a recombinação das cargas fotogeradas como uma das maiores adversidades para a aplicação eficiente de um fotocatalisador na remediação de efluentes aquosos, uma vez que esse fenômeno reduz significativamente a probabilidade de formação de radicais ativos durante o processo e conseqüentemente, piora a eficiência global de fotodegradação (Byrne et al., 2018).

2.2 Semicondutores

Como citado na seção anterior, semicondutores são amplamente utilizados em processos fotocatalíticos. Nesse âmbito, um semicondutor deve apresentar características

particulares que aumentem sua viabilidade como fotocatalisador. Os principais requisitos que um potencial fotocatalisador deve atender podem ser identificados como (Bueno et al., 2019; Gaya, 2014; Li e Wu, 2015; Tamirat et al., 2016):

- a) Alta atividade fotocatalítica: A viabilidade da aplicação de um processo fotocatalítico depende diretamente da eficiência do fotocatalisador utilizado. Dessa forma, fotocatalisadores com alta atividade fotocatalítica são ideais para que um processo de alta eficiência seja atingido. Vale notar que a atividade fotocatalítica de semicondutores varia de acordo com o tipo de radiação utilizada e de sua estrutura eletrônica e, dessa forma, deve-se sempre levar em conta as características de cada processo para a escolha do fotocatalisador ideal;
- b) Estrutura de bandas: A posição das bandas eletrônicas de um fotocatalisador deve ser cuidadosamente avaliada, pois esta propriedade tem influência significativa na eficiência de um processo fotocatalítico. Uma reação de redução somente acontecerá se o potencial do nível inferior da banda de condução for mais negativo que o da espécie a ser reduzida. De maneira similar, a oxidação de uma espécie só ocorrerá se o potencial de redução da parte superior da banda de valência do semicondutor for mais positivo que o da espécie a ser oxidada;
- c) Fatores econômicos: A avaliação econômica de um processo fotocatalítico também é um fator de significativa importância para sua implementação. Dessa forma, fotocatalisadores de baixo custo e boa disponibilidade devem ser selecionados para garantir um processo com boa relação custo-benefício;
- d) Estabilidade e toxicidade: A reutilização do fotocatalisador empregado em um processo deve ser aplicada sempre que possível em processos industriais. Dessa forma, fotocatalisadores com alta estabilidade para reuso são ideais para aumentar a viabilidade de um processo. Da mesma forma, um fotocatalisador de elevada toxicidade dificilmente será empregado em processos fotocatalíticos, principalmente em processos baseados em descontaminação de efluentes;

Uma ampla gama de semicondutores é utilizada em aplicações fotocatalíticas, sendo em estudos preliminares ou em processos de maior porte. A Figura 2 relaciona os fotocatalisadores mais utilizados com sua estrutura eletrônica e energia de gap.

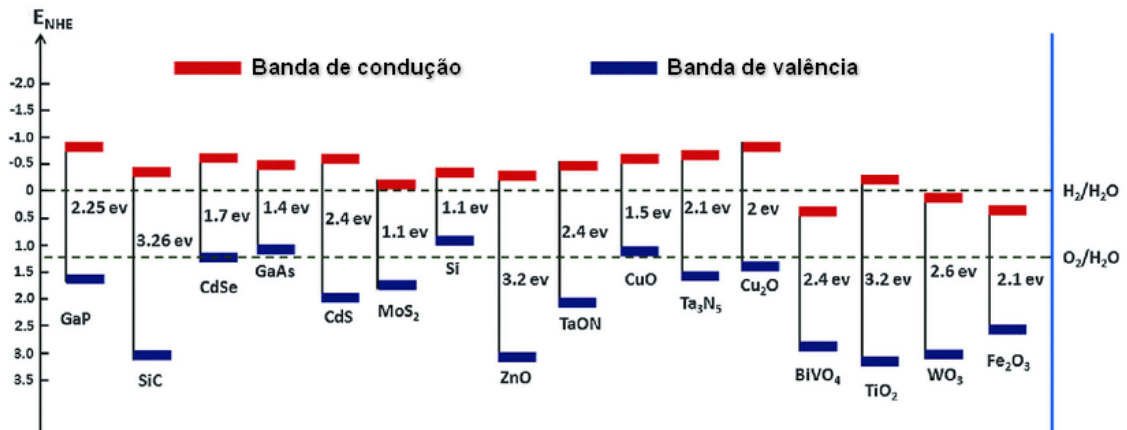


Figura 2 - Propriedades eletrônicas de semicondutores aplicados em processos fotocatalíticos (Tamirat et al., 2016)

O semicondutor conhecido como dióxido de titânio (TiO_2) é o fotocatalisador mais comumente utilizado em processos fotocatalíticos. Esse material apresenta alta eficiência fotocatalítica sob radiação ultravioleta, alta estabilidade, baixa toxicidade, baixo custo e posição de banda adequada para geração de radicais ativos em processos de fotodegradação de poluentes orgânicos (Nasr et al., 2018). Contudo, a viabilidade do uso do dióxido de titânio como fotocatalisador é limitada pela necessidade do uso de fontes artificiais de radiação ultravioleta, uma vez que somente 3-5% do espectro de irradiação solar é composto por esse tipo de radiação (Malato et al., 2009). Ademais, uma alta taxa de recombinação também diminui a efetividade do TiO_2 como fotocatalisador (Souza e Corio, 2013).

As desvantagens encontradas na aplicação do dióxido de titânio se estendem a maioria dos semicondutores disponíveis para uso em processos fotocatalíticos. Dessa forma, o estudo de modificações e novos fotocatalisadores é de grande importância para o desenvolvimento de processos fotocatalíticos de alta eficiência.

2.3 Design de heterojunções

O design de heterojunções tem emergido como uma das principais rotas para o aprimoramento da atividade fotocatalítica de semicondutores (Wang et al., 2014). No geral, esse tipo de modificação promove a separação eficiente das cargas fotogeradas durante o processo de fotocatalise, diminuindo o fenômeno de recombinação.

No que tange ao aumento da eficiência fotocatalítica de um semicondutor, os seguintes tipos de heterojunções podem ser destacados (Wang et al., 2014):

- a) Heterojunção entre semicondutor e metal;

- b) Heterojunção entre semicondutor e material carbonoso;
- c) Heterojunção entre semicondutores.

2.3.1 Heterojunção entre semicondutor e material carbonoso

Visando o processo de fotocatalise, matrizes carbonosas apresentam um conjunto de propriedades particularmente apropriadas para a formação de heterojunções com semicondutores:

- a) Elevada área superficial específica: Materiais carbonos apresentam, de maneira geral, uma alta área superficial específica. Essa propriedade, quando aplicada na criação de compósitos com semicondutores, leva a um aumento na interface disponível para propagação da reação fotocatalítica, além de potencializar a adsorção de moléculas na superfície do material desenvolvido (Wang et al., 2014);
- b) Elevada condutividade elétrica: A alta condutividade elétrica de matrizes carbonosas pode ser empregada para a captura de cargas geradas durante o processo fotocatalítico, diminuindo o fenômeno de recombinação e aumentando a eficiência do processo (Low et al., 2017; Wang et al., 2014);
- c) Alta absorção de radiação visível: Devido à baixa atividade fotocatalítica de semicondutores sob radiação visível, o desenvolvimento de heterojunções com materiais carbonosos pode ser aplicado para provocar um aumento na sensibilidade à radiação visível do compósito resultante (Bailón-García et al., 2017; Moraes et al., 2019);

No contexto destacado nesse trabalho, os suportes carbonosos mais utilizados são: partículas de carbono (“quantum dots”), óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanotubos de carbono (CNT) (Chen et al., 2017; Hafeez et al., 2018; Ng et al., 2017; Zhang et al., 2018).

Partículas de carbono foram utilizadas por Dai et al. (2014) para a criação de Bi_2O_3 poroso dopado com carbono. Os materiais obtidos apresentaram excelentes propriedades fotocatalíticas para a degradação do alaranjado de metila sob radiação visível, devido à sua maior sensibilidade à radiação visível e maior área superficial obtida. Ainda para a degradação do alaranjado de metila, Zou et al. (2018) estudaram o compósito ternário $\text{C}/\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$. O compósito apresentou baixa taxa de recombinação de cargas geradas e

baixa energia de gap, resultando em um desempenho fotocatalítico superior do compósito em relação aos seus componentes individuais. Nanopartículas de carbono, conhecidas como "carbon quantum dots", também são utilizadas para o aprimoramento de fotocatalisadores. Muthulingam et al. (2015) desenvolveram um fotocatalisador baseado em óxido de zinco e nanopartículas de carbono de alta eficiência para degradação de corantes orgânicos. A alta eficiência encontrada foi explicada pela captura de elétrons pelas nanopartículas de carbono e pela inibição da fotocorrosão do óxido de zinco por essas estruturas.

Compósitos ternários baseados em ZnO/TiO₂/CNT foram estudados por Liu et al. (2012) e Chen et al. (2018a). Em ambos os casos, a eficiência fotocatalítica dos compósitos se mostrou altamente superior. Os resultados obtidos são baseados na capacidade dos nanotubos de carbono de captar e transportar os elétrons gerados durante o processo fotocatalítico, diminuindo a recombinação entre elétron e vacância. Também foi verificado o aumento da absorção de radiação visível provocada pelo acoplamento do material carbonoso, essencial para a otimização do processo.

Ghorai et al. (2018) reportaram a criação de compósitos baseados em GO/Bi₂O₃/Nb₂O₅ para a degradação de 4-nitrofenol e 4-nitroanilina sob radiação solar. Os materiais ternários apresentaram atividade fotocatalítica superior aos binários e individuais, obtendo degradação completa dos poluentes em 15 min sob radiação solar. A maior capacidade de adsorção do óxido de grafeno e a facilitação da separação de cargas proveniente da junção entre as diferentes fases foram creditadas como responsáveis por este comportamento. Nesse mesmo contexto, Pei et al. (2017) estudaram o compósito GO/ZnO/TiO₂/Bi₂O₃ para a purificação fotocatalítica de gases. O compósito exibiu elevada área superficial, alta capacidade de absorção de radiação visível, baixa energia de gap e longo tempo de vida para o par elétron/vacância, o que resultou em uma maior capacidade de adsorção dos gases e em uma maior atividade fotocatalítica. Compósitos baseados em óxido de grafeno reduzido também são reportados na literatura, como o material estudado por Raghavan et al (2015). Este material, de composição rGO/ZnO/TiO₂, exibiu uma menor taxa de recombinação do que suas contrapartes binárias e individuais, confirmada pelo espectro de fluorescência dos compósitos. Desse modo, foi determinado que o óxido de grafeno reduzido captura e transporta os elétrons produzidos no processo fotocatalítico, facilitando a geração de radicais ativos e aumentando a eficiência quântica do processo.

2.3.2 Heterojunção entre semicondutor e metal

Também dentro do contexto de fotocatalise, a heterojunção formada entre semicondutores e metais é vantajosa devido à formação da chamada barreira de Schottky. Esse fenômeno é responsável pela criação de uma região de desbalanceamento elétrico na interface semicondutor/metal, onde os elétrons irão se deslocar de um material para o outro de modo a alinhar os níveis de energia de Fermi do semicondutor e do metal. Geralmente nesse tipo de heterojunção, metais possuem menores valores de energia de Fermi (E_f) e, dessa forma, o fluxo de elétrons se deslocará do semicondutor em direção à fase metálica, na região da heterojunção (Khan et al., 2015; Li et al., 2013; Wang et al., 2014). Dessa forma, um excesso de cargas negativas será gerado na fase metálica, enquanto que um excesso de vacâncias será observado no semicondutor. Além disso, metais nobres, como Au, Ag, Pt e Pd, apresentam o efeito denominado de ressonância plasmônica, onde elétrons da camada de valência são excitados pela irradiação de luz e podem ser transferidos para um semicondutor, onde serão utilizados em subseqüentes reações de oxirredução para a geração de radicais ativos. O fenômeno de ressonância em metais nobres é comumente ativado por radiação luminosa do comprimento visível, de modo que a dopagem com esses metais pode levar a um aumento da atividade fotocatalítica do semicondutor sob radiação natural (Khan et al., 2015; Li et al., 2013; Wang et al., 2014).

Tendo em vista os fenômeno descrito, é evidente que a heterojunção semicondutor/metal pode ser utilizada como uma armadilha de alta eficiência para os elétrons excitados durante o processo de ativação fotocatalítica, resultando na diminuição do processo de recombinação e, conseqüentemente, elevando a eficiência do fotocatalisador desenvolvido (Khan et al., 2015; Wang et al., 2014).

A Figura 3 ilustra a formação desse tipo de heterojunção.

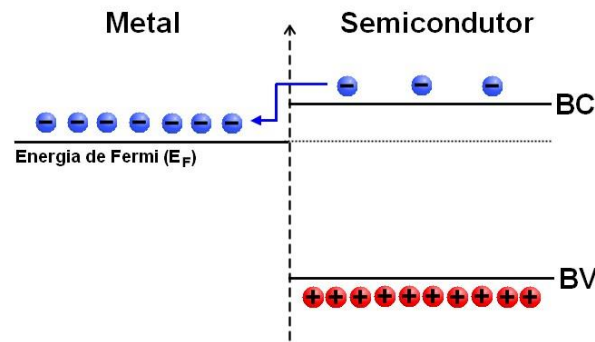


Figura 3 – Esquemática da heterojunção semicondutor/metal

Atualmente, os metais mais utilizados para esse tipo de modificação são: ouro (Au), prata (Ag), platina (Pt), paládio (Pd), cobre (Cu), níquel (Ni), titânio (Ti) e bismuto (Bi) (Kumaravel et al., 2019).

2.3.3 Heterojunção entre semicondutores

O desenvolvimento de heterojunções entre semicondutores tem sido extensivamente explorado na literatura devido à sua versatilidade e simplicidade. Utilizado da maneira correta, esse método pode ser eficientemente aplicado para o aprimoramento da atividade de fotocatalisadores, pois resulta em uma maior separação de cargas durante o processo fotocatalítico. De modo geral, quatro tipos de heterojunção entre semicondutores podem ser formadas, sendo elas (Low et al., 2017):

- a) Heterojunção do Tipo I;
- b) Heterojunção do Tipo II;
- c) Heterojunção do Tipo III;
- d) Heterojunção entre semicondutores dos tipos p-n.

2.3.3.1 Heterojunção tipo I

Para a avaliação da heterojunção formada, primeiro deve-se considerar a existência de dois semicondutores distintos, que serão chamados de Semicondutor A e Semicondutor B. Nesse tipo de heterojunção, a banda de condução (BC) do Semicondutor B terá um potencial de redução mais positivo que a do Semicondutor A, levando à transferência de elétrons do Semicondutor A para o Semicondutor B. Da mesma forma, a banda de valência (BV) do Semicondutor B apresentará um potencial de redução menor que a banda de

valência do Semicondutor A, levando ao acúmulo de cargas positivas na banda de valência do Semicondutor B (Low et al., 2017).

Pode-se ver que nesse tipo de heterojunção todas as cargas formadas tendem à se concentrar em somente um semicondutor. Dessa forma, não existe uma separação de cargas eficiente e, conseqüentemente, a atividade fotocatalítica do material não é aprimorada.

A Figura 4 mostra uma esquematização da formação da heterojunção do tipo I.

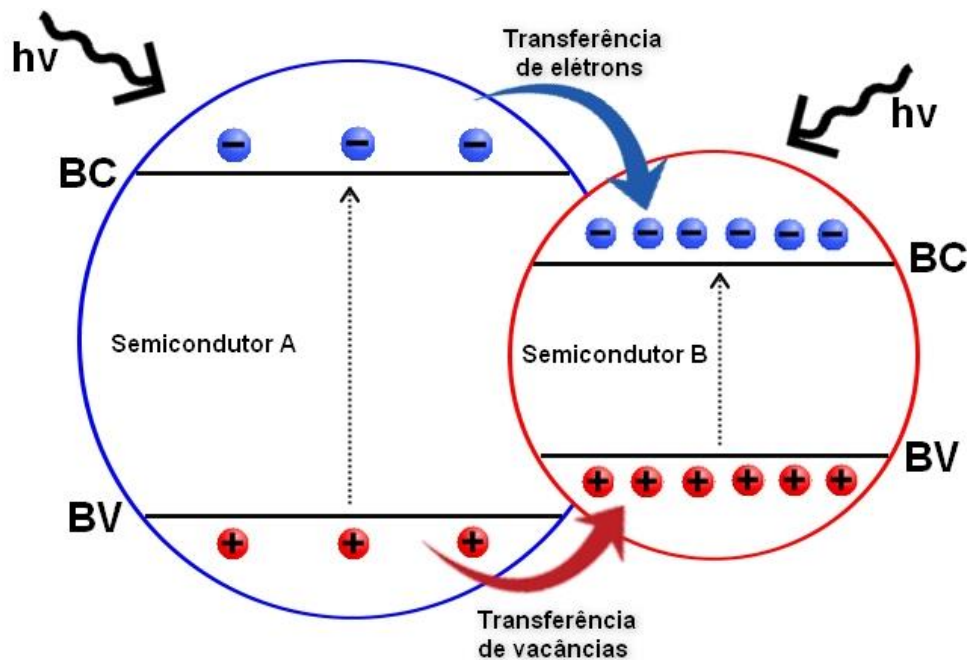


Figura 4 - Representação esquemática da heterojunção do tipo I

2.3.3.2 Heterojunção tipo II

Nesse tipo de heterojunção, a banda de condução (BC) do Semicondutor A se encontra em um potencial de redução mais negativo que a banda de condução do Semicondutor B, levando ao acúmulo de elétrons na banda de condução do Semicondutor B. Contudo, diferentemente do tipo I, a banda de valência do Semicondutor B tem um potencial de redução mais positivo que a banda de valência do Semicondutor A, levando ao acúmulo de vacâncias no Semicondutor A (Low et al., 2017; Xu et al., 2018). Dessa forma, existe a separação das cargas fotogeradas em diferentes semicondutores, o que leva à diminuição da recombinação entre o par elétron/vacância. Sendo assim, destaca-se a heterojunção do tipo II como uma estratégia efetiva para o aumento da atividade fotocatalítica de semicondutores.

A Figura 5 mostra uma esquematização da heterojunção do tipo II.

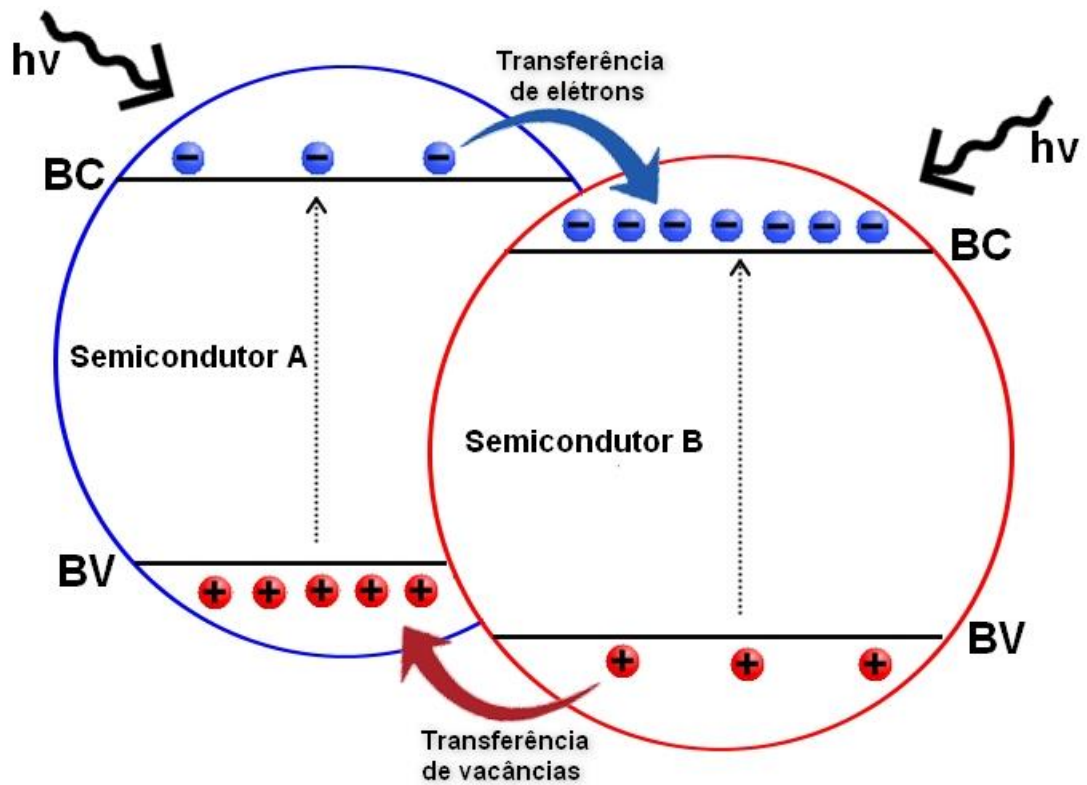


Figura 5 – Representação esquemática da heterojunção do tipo II

2.3.3.3 Heterojunção tipo III

Na heterojunção do tipo III, as bandas de vacância e de condução dos semicondutores não se sobrepõem, de modo que o transporte e acúmulo de cargas observados nos casos anteriores não podem ocorrer (Low et al., 2017). Dessa forma, esse tipo de heterojunção também não é efetivo no que tange ao aprimoramento da atividade fotocatalítica de semicondutores.

A Figura 6 mostra uma representação da heterojunção do tipo III.

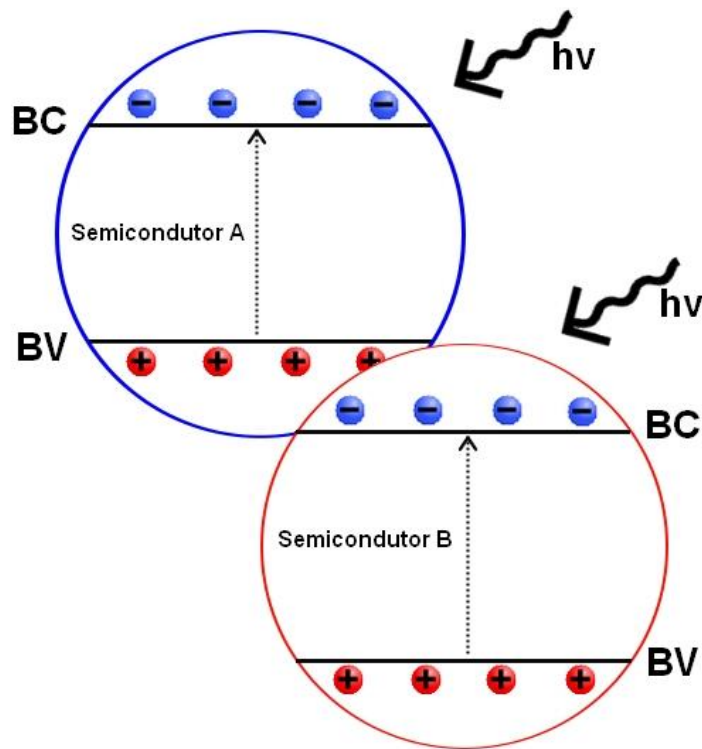


Figura 6 - Representação esquemática da heterojunção do tipo III

2.3.3.4 Heterojunção entre semicondutores dos tipos p-n

De maneira geral, quando semicondutores do tipo p (com excesso de cargas positivas) do tipo n (com excesso de cargas negativas) entram em contato, uma região eletricamente carregada é gerada na interface localizada entre os materiais devido à difusão de elétrons e vacâncias entre os semicondutores. Quando os semicondutores são irradiados com luz, as cargas fotogeradas podem ser rapidamente separadas pela ação do campo elétrico presente na heterojunção entre os materiais. Os elétrons gerados fluem para a banda de condução (BC) do semicondutor do tipo n, enquanto as vacâncias formadas são transferidas para a banda de valência (BV) do semicondutor do tipo p (Low et al., 2017). Dessa forma, devido à separação das cargas fotogeradas, a atividade fotocatalítica do material desenvolvido será aprimorada.

A Figura 7 mostra uma representação do processo global envolvido na heterojunção do tipo p-n.

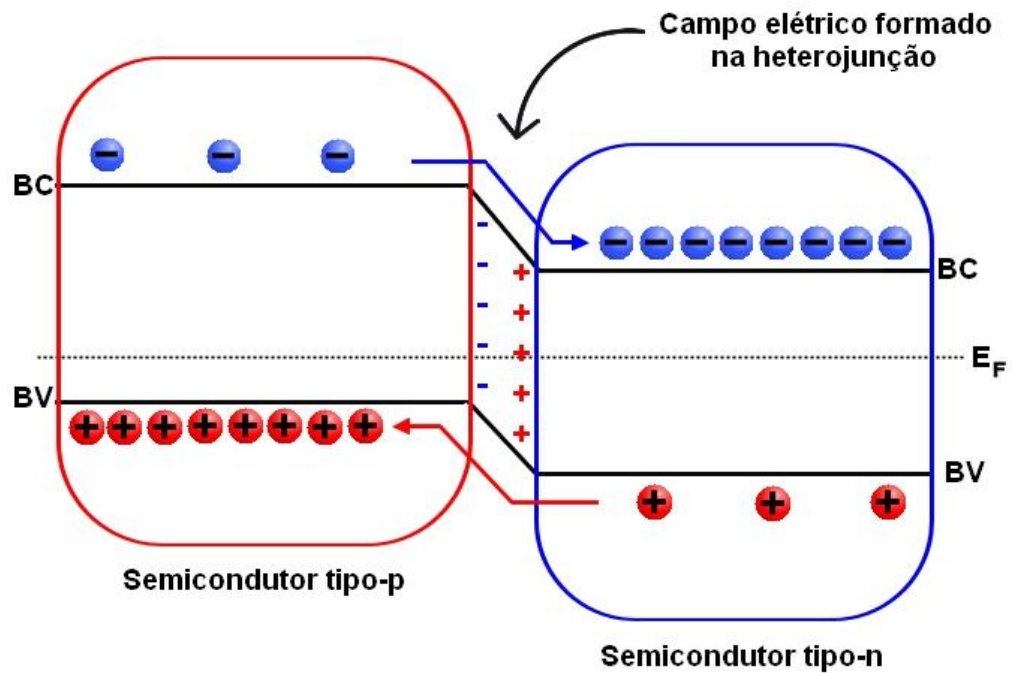


Figura 7 - Representação esquemática do mecanismo envolvido em uma heterojunção do tipo p-n

2.4 Óxido de zinco (ZnO) e óxido de bismuto (Bi_2O_3)

Dentre os semicondutores aplicados no processo de fotocatalise heterogênea, o óxido de zinco (ZnO) pode ser classificado como um dos fotocatalisadores de maior relevância, junto ao dióxido de titânio. Esse material apresenta baixo custo de síntese, baixa toxicidade, alta mobilidade eletrônica e alta atividade fotocatalítica sob radiação ultravioleta, tendo uma energia de gap de aproximadamente 3,3 eV (Elamin e Elsanousi, 2013; Pirhashemi et al., 2018)

O óxido de zinco apresenta três estruturas cristalinas, sendo elas: hexagonal (Wurtzita), cúbica (Blenda de zinco) e rocksalt. A estrutura conhecida como Wurtzita é a de mais comum ocorrência entre as estruturas citadas, devido à sua maior estabilidade termodinâmica em condições ambientes (Ali et al., 2018).

Contudo, o óxido de zinco apresenta altas taxas de recombinação e baixa atividade fotocatalítica quando submetido à radiação visível, o que diminui significativamente sua viabilidade para processos fotocatalíticos utilizando luz natural. Além disso, o óxido de zinco é susceptível à fotocorrosão durante o processo de fotocatalise, o que se mostra como uma barreira considerável à sua aplicação.

Ainda no contexto de fotocatalise, o semiconductor conhecido como óxido de bismuto (Bi_2O_3) tem atraído significativa atenção da comunidade científica, devido às suas propriedades particularmente adequadas ao fenômeno de fotoexcitação. Esse óxido possui uma estrutura eletrônica singular, tendo um estreito intervalo de energia de gap, alta permissividade dielétrica, alta fotocondutividade e fotoluminescência e atividade fotocatalítica sob radiação visível. Além disso, é um material de fácil preparo e relativo baixo custo, sendo amplamente utilizado nas áreas de sensores, supercondutores e materiais cerâmicos funcionais (Chen et al., 2018; Maji et al., 2012; Wang et al., 2017).

O óxido de bismuto também é notável pelo seu polimorfismo, possuindo cinco estruturas cristalinas distintas: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclínica), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal), $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (cúbica), $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (triclinica) e $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (cúbica) (Leontie et al., 2002; Yilmaz et al., 2012). Dentre estas, somente as estruturas $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ são estáveis em baixas temperaturas sob condições normais, de modo que as fases restantes se apresentam como estruturas metaestáveis sob altas temperaturas. Cada uma dessas estruturas cristalinas apresenta propriedades físicas distintas, de modo que cada um dos polimorfos apresenta uma energia de gap distinta. As fases estáveis, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, apresentam valores de energia de gap de 2,85eV e 2,2eV. Contudo, a fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ requer alto gasto energético para sua preparação, uma vez que é estável somente em temperaturas entre 730 e 850 °C (Leontie et al., 2002).

Eberl e Kisch (2008) reportaram que a fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ possui significativa atividade fotocatalítica para a decomposição de 4-clorofenol sob radiação visível, devido à sua baixa energia de gap. Zhao et al. estudou a eficiência do óxido de bismuto para a degradação do composto bisfenol-A sob radiação visível, verificando que o óxido é um fotocatalisador eficiente para a degradação deste poluente orgânico devido à sua habilidade de propagar o mecanismo fotocatalítico por meio de buracos de elétron (Peng et al., 2014).

Contudo, o óxido de bismuto ainda apresenta uma altíssima taxa de recombinação das cargas geradas pelo processo de fotoexcitação, o que diminui significativamente sua eficiência fotocatalítica. Sendo um semiconductor do tipo p, o desenvolvimento de heterojunções com o óxido de zinco (tipo n) é uma estratégia interessante para o desenvolvimento de um fotocatalisador com alta eficiência fotocatalítica (Medina et al., 2018; Wang et al., 2019; Yi et al., 2015).

Neste contexto, Wang et al. (2015) produziram heterojunções $\text{ZnO}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ por reação em estado sólido, demonstrando que o material composto pela junção dos dois óxidos é superior na descoloração de corantes sob radiação solar, quando comparado aos óxidos puros. Esse resultado foi explicado pela maior facilidade na separação das cargas geradas no

processo fotocatalítico. Também foi ressaltada a influência da quantidade de α - Bi_2O_3 nas propriedades morfológicas dos materiais obtidos. Resultados similares foram obtidos por Medina et al. (2018), que verificaram a superioridade do material $\text{ZnO}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ na degradação de Índigo-carmin sob radiação visível. A degradação do corante rodamina-B pelo compósito de nanofibras de $\text{ZnO}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ também foi avaliada, de modo que, novamente, o compósito se mostrou altamente eficiente quando utilizado no processo de fotocatalise sob radiação visível (Yang et al., 2014).

Embora o acoplamento do Bi_2O_3 com ZnO resulte na melhoria do transporte e da separação das cargas fotogeradas pelas heterojunções formadas, fica evidente que a atividade fotocatalítica destes sistemas binários ainda não é suficientemente elevada, uma vez que esta é limitada pela: (i) reduzida absorção de luz visível, (ii) baixa área superficial e (iii) estrutura porosa inadequada (Chen et al., 2017; Miao et al., 2018; Wang et al., 2018). Uma forma de minimizar estes problemas é a construção de sistemas ternários através da incorporação de materiais carbonosos no sistema descrito anteriormente.

2.5 Xerogel de carbono

Como proposto na seção 2.3.1, o desenvolvimento de heterojunções entre semicondutores e matrizes carbonosas é uma estratégia interessante para o aumento da eficiência de um fotocatalisador. Nesse contexto, o material conhecido como xerogel de carbono surge como uma alternativa particularmente viável para a formação de compósitos voltados para aplicação fotocatalítica, uma vez que possui uma gama de propriedades adequadas à otimização do mecanismo fotocatalítico, tais como (Canal-Rodríguez et al., 2018; Moraes et al., 2019):

- a) Elevada condutividade elétrica, permitindo a captura de elétrons formados durante o processo de fotoexcitação;
- b) Elevada área superficial, resultando em um aumento na interface disponível para as etapas de adsorção e reação fotocatalítica;
- c) Versatilidade de síntese, uma vez que diferentes tipos de xerogel podem ser obtidos empregando diferentes condições de síntese e precursores;

Comumente, xerogéis de carbono são obtidos pela secagem evaporativa do gel obtido na reação de policondensação em meio líquido entre resorcinol e formaldeído com um catalisador ácido ou básico. O resorcinol é um composto benzênico com grupos hidroxila ligados nas posições 1 e 3. Desta forma, o resorcinol age como um monômero tri-funcional

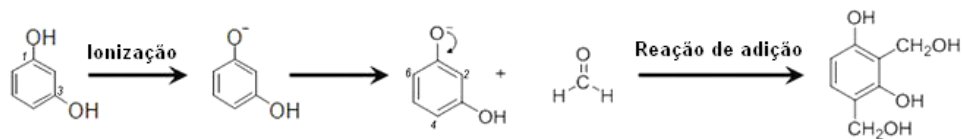
durante a reação de polimerização, sendo capaz de adicionar a molécula de formaldeído nas posições 2, 4 e 6 do seu anel benzênico. Independentemente do tipo de catalisador utilizado na reação de policondensação, as moléculas de resorcinol irão sofrer um processo de reticulação através de grupos superficiais, resultando em um gel composto por agregados de partículas nanométricas (Pekala et al., 1992).

Na literatura pertinente a essa classe de materiais, a rota de síntese empregando catalisador básico é a mais utilizada. Essa reação de policondensação consiste de duas etapas principais (Canal-Rodríguez et al., 2018):

- a) Reação de adição: Primeiramente, na presença de catalisador básico, existe a formação do ânion resorcinol pela abstração do hidrogênio presente nos grupos hidroxilas da molécula. Esse ânion apresenta reatividade superior à molécula de resorcinol original, favorecendo a adição das moléculas de formaldeído na estrutura aromática por meio de uma reação de hidroximetilação. A formação desse derivado hidroximetil é necessária para que a segunda etapa da reação ocorra.
- b) Reação de condensação: As moléculas resultantes da primeira etapa de reação perdem um grupo hidroxila, gerando um cátion benzil. Esse cátion irá então reagir com o anel aromático de outra molécula de resorcinol, interligando-os por meio de ligações metileno e éter-metileno. A condensação das moléculas de resorcinol irá então resultar na nucleação de nódulos poliméricos, que irão se agregar e interconectar em meio aquoso, dando origem à estrutura tridimensional conhecida como gel de carbono.

A Figura 8 mostra o mecanismo envolvido no processo de formação de géis de carbono via catalise básica.

1. Adição



2. Condensação

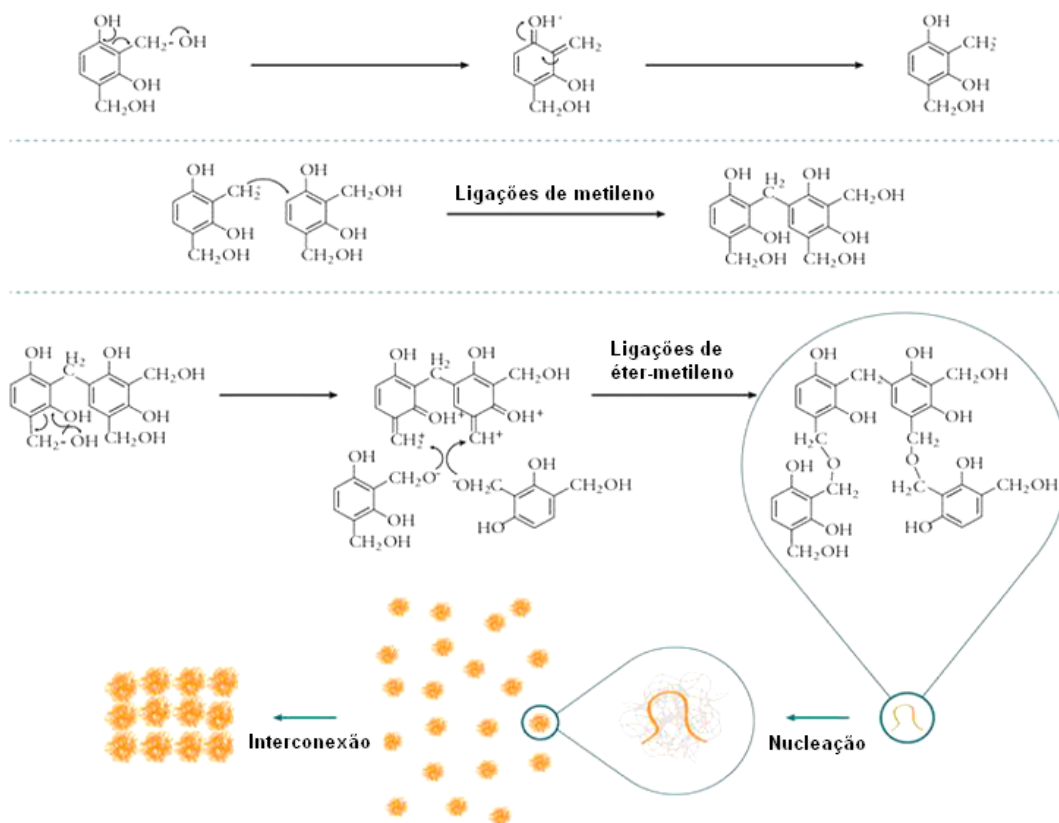


Figura 8 – Mecanismo de formação de géis de resorcinol-formaldeído utilizando catalisador básico (Modificado de Canal-Rodríguez et al., 2018)

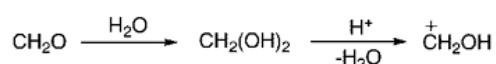
Diferentemente da rota utilizando catalisador básico, que é iniciada pela formação do ânion resorcinol, a reação de policondensação de géis de carbono utilizando catalisador ácido é iniciada pela protonação da molécula de formaldeído, gerando o cátion formaldeído. Em seguida, o cátion formaldeído irá atacar a molécula de resorcinol na posição 2, 4 ou 6, levando à sua hidroximetilação. Em seguida, ocorre a protonação de grupos hidroximetílicos, gerando o grupo CH_2OH_2^+ . A partir desse momento, a reação pode seguir dois caminhos distintos (Mulik et al., 2007):

- O carbono do grupo CH_2OH_2^+ é diretamente atacado por outra molécula de resorcinol, dando origem a ligações de metileno
- O grupo OH_2^+ pode ser considerado como um grupo lábil, sendo removido facilmente da estrutura da molécula. Esse processo dá origem às moléculas

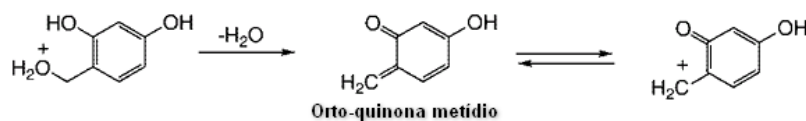
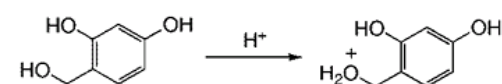
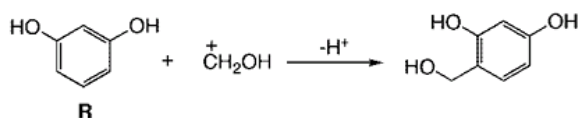
intermediárias de orto-quinona metídeo. Esse tipo de molécula é consideravelmente instável e, de modo similar à rota alcalina, pode reagir com outras moléculas de resorcinol, também dando origem às ligações de metileno.

A Figura 9 mostra um esquema do mecanismo da reação de formação do gel sob catalisador ácido.

1. Protonação do formaldeído



2. Ataque nucleofílico



3. Condensação

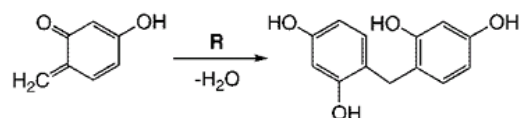
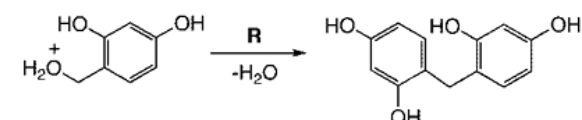


Figura 9 - Mecanismo de formação de géis de resorcinol-formaldeído utilizando catalisador básico (Modificado de Mulik et al., 2007)

Independente do catalisador utilizado, os parâmetros de síntese são de extrema importância para a obtenção de um xerogel com propriedades adequadas. Os seguintes parâmetros podem ser isolados como os de maior importância em uma síntese desse tipo de gel (Canal-Rodríguez et al., 2018; Yoon et al., 2019):

- a) Efeito do pH: O pH do meio reacional, assim como o catalisador utilizado, tem uma influência significativa na estrutura final do compósito. A literatura reporta a formação de partículas de menor tamanho em valores de pH

elevados, devido à maior velocidade de formação de ânions resorcinol, que dão origem à uma maior quantidade de nódulos no início da reação;

- b) Efeito da concentração: O aumento da concentração de resorcinol resulta em uma maior interconexão dos clusters formados durante o processo de policondensação. Dessa forma, quanto menor a concentração de resorcinol utilizada, maior será a segregação dos nódulos formados durante a síntese. A razão entre as concentrações de resorcinol e formaldeído também tem influência na estrutura do material final. Uma maior concentração de formaldeído resulta em xerogéis com menor tamanho de partícula devido ao aumento da velocidade da reação de policondensação;
- c) Meio de síntese: A síntese de xerogéis de carbono em diferentes meios resulta em materiais com propriedades significativamente distintas. Como um exemplo, a preparação de xerogéis em meio alcoólico resulta em um material formado por partículas de maior uniformidade. Contudo, a reação de policondensação ocorre de maneira mais lenta e o encolhimento do material durante processos de tratamento térmico é mais elevado, quando comparado ao material preparado em meio aquoso (Qin e Guo, 2001).

As Figuras 10 e 11 exemplificam o efeito dos parâmetros de síntese na estrutura final do xerogel de carbono sintetizado pela policondensação da molécula de resorcinol com formaldeído.

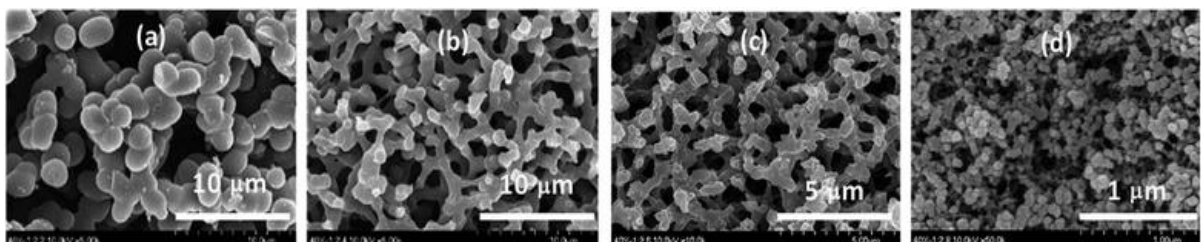


Figura 10 - Efeito da razão formaldeído/resorcinol (F/R) na morfologia de um xerogel de carbono: A) F/R = 2,2; B) F/R = 2,4; C) F/R = 2,6 e D) F/R = 2,8 (Yoon et al., 2019)

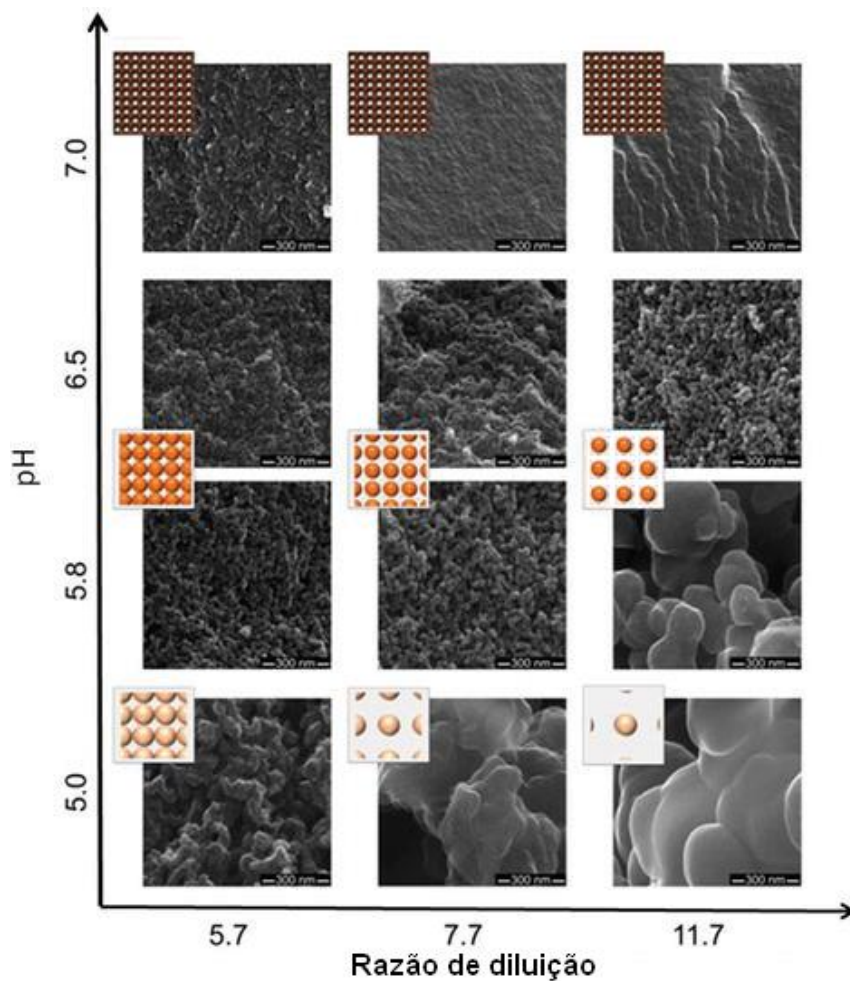


Figura 11 - Influencia do pH e diluição do meio reacional na morfologia de um xerogel de carbono (Modificado de Canal-Rodríguez et al., 2018).

Embora a produção de xerogéis de carbono seja baseada em um tipo de secagem simples e de baixo custo (secagem evaporativa), o custo da molécula de resorcinol é relativamente alto (450 R\$/kg, 98%, Sigma-Aldrich). Uma solução para esse problema é o uso de moléculas de origem natural como precursor carbonoso, aumentando a viabilidade da síntese de xerogéis no que tange aspectos econômicos e ecológicos (Amaral-Labat et al., 2013; Grischechko et al., 2013; Yang et al., 2017).

Nesse contexto, os taninos condensados surgem como uma alternativa interessante para a molécula de resorcinol na síntese de xerogéis de carbono. Os taninos condensados podem ser extraídos de diversas plantas, tendo como função principal a proteção contra predadores e agentes patógenos (Girard e Bee, 2020). Essa molécula é formada pela ligação de duas ou mais unidades flavan-3-ol, podendo apresentar diferenças estruturais significativas de acordo com a fonte da qual foi extraída (Queiroz et al., 2005).

A Figura 12 mostra a estrutura de um flavonoide e uma representação simplificada de um tanino condensado.

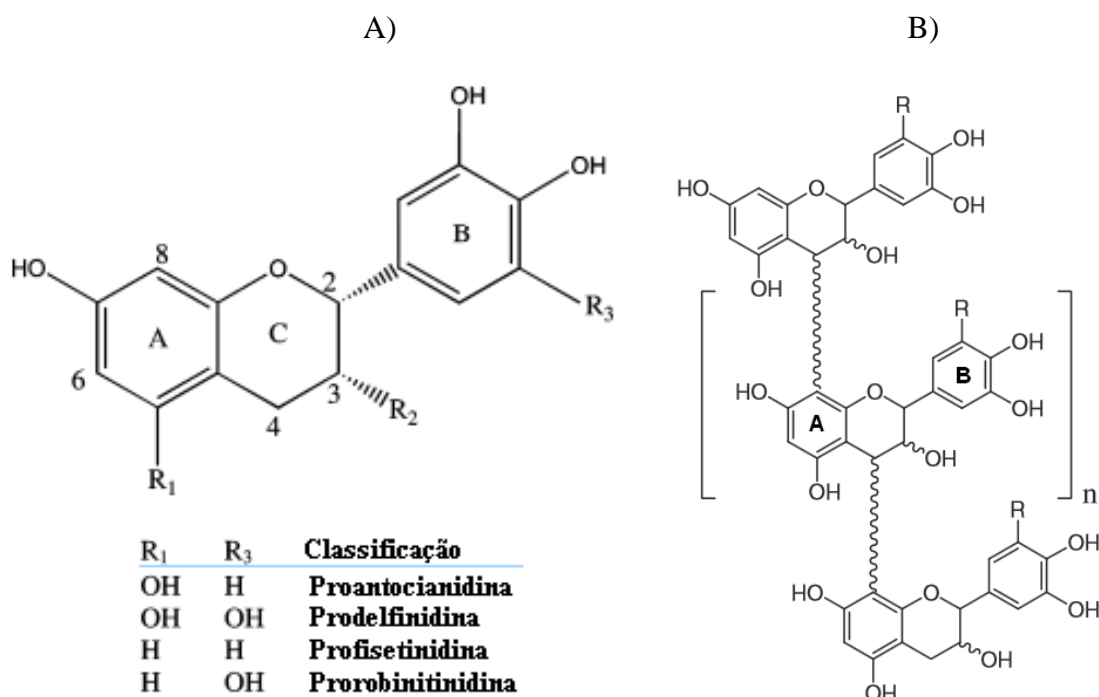
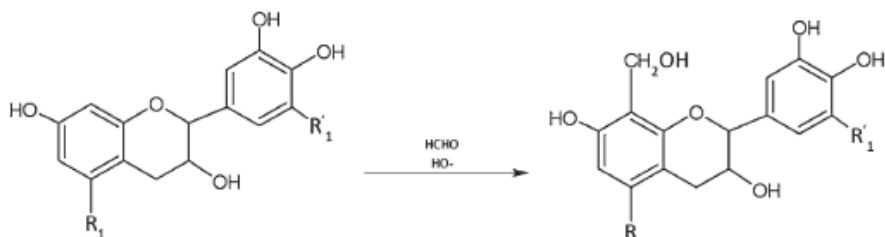


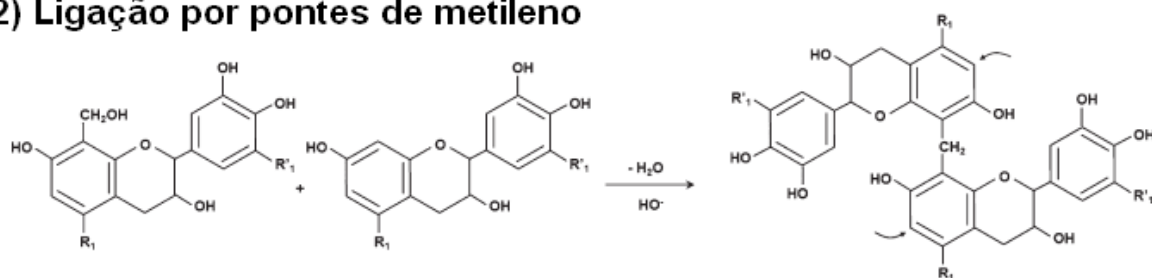
Figura 12 – A) Estrutura química de um flavan-3-ol; B) Estrutura simplificada de um tanino condensado (Modificado de Schofield et al., 2001)

Devido à estrutura hidróxifenólica apresentada pelos taninos condensados, assim como sua solubilidade em água, esse material apresenta reatividade similar à do resorcinol para reações de policondensação na presença de formaldeído (Amaral-Labat et al., 2012; Szcurek et al., 2011). O mecanismo envolvido na formação de géis de tanino-formaldeído é similar ao observado no sistema resorcinol-formaldeído. O início da reação se dá pela hidroximetilação da molécula de flavonoide em seu anel aromático A, preferencialmente adicionando o formaldeído na posição orto do anel devido à sua maior reatividade (Braghiroli et al., 2019). Em seguida, a reação prossegue pela policondensação dos derivados hidroximetilados por meio de ligações de metileno ou éter-metileno, dando origem à clusters nanométricos que, ao se interconectarem, irão formar a estrutura tridimensional do gel de tanino-formaldeído. A Figura 13 mostra o mecanismo de formação do gel de tanino-formaldeído.

1) Hidroximetilação



2) Ligação por pontes de metileno



3) Ligação por pontes de éter-metileno

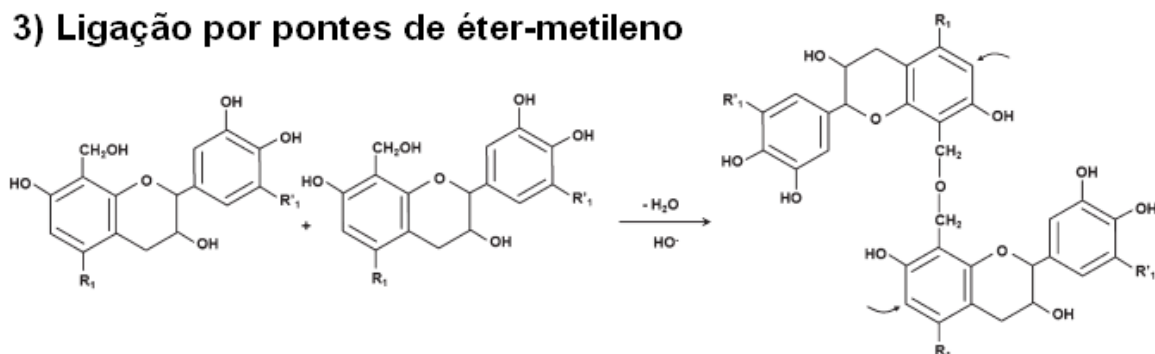


Figura 13 - Mecanismo genérico da reação entre tanino e formaldeído (Modificado de Beltrán-Heredia et al., 2012)

Assim como observado para os géis de carbono sintetizados com resorcinol, os géis baseados em tanino também sofrem grandes mudanças estruturais de acordo com os parâmetros de síntese escolhidos. A Figura 14 exemplifica a modificação do xerogel de tanino-formaldeído preparado em diferentes condições de pH.

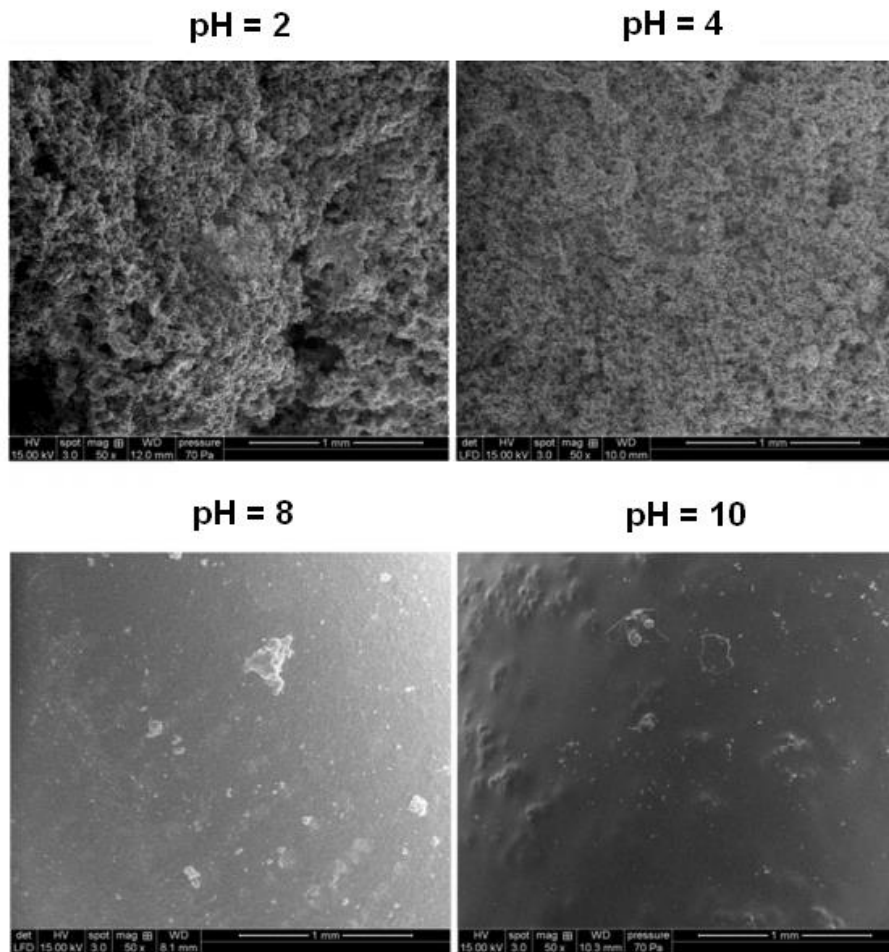


Figura 14 - Influência do pH na estrutura de xerogéis de tanino-formaldeído (Modificado de Amaral-Labat et al., 2013)

Géis de carbono baseados em lignina também são uma solução interessante, no que tange ao alto custo dos materiais precursores. A lignina é um polímero fenólico reticulado que pode ser encontrado em tecidos vegetais, geralmente obtido como material de queima na indústria de papel. Sendo a maior fonte natural de polifenóis, é reportado na literatura o potencial uso desse composto para a produção de géis de carbono de baixo custo (Ciolacu et al., 2012; Grishechko et al., 2013; Yang et al., 2017).

Yang et al. (2017) reportaram a formação de géis de lignina-formaldeído utilizando ligninas obtidas do processo Kraft e por processamento organosolv. Os autores propõem um mecanismo de policondensação similar ao encontrado na produção de géis de resorcinol-formaldeído, de modo que a reação de policondensação é iniciada pela hidroximetilação da lignina pela molécula de formaldeído. Os resultados indicam que os materiais produzidos com lignina Kraft apresentam maior área superficial e volume de poros. Contudo, os

materiais produzidos com lignina organosolv apresentaram tempos de gelação significativamente menores.

Wang et al. (2016) descreveram uma metodologia para produção de criogéis de carbono utilizando lignina e celulose, de modo que a celulose teria a função de agente de adesão. A síntese foi baseada na solubilização dos materiais em um líquido iônico (Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio), seguida pela precipitação por troca de solvente. A ligação entre as moléculas de lignina e celulose foi creditada à formação de interações de hidrogênio durante a etapa de precipitação. Os materiais produzidos apresentam baixa densidade, boas propriedades mecânicas e possibilidade de controle morfológico por modificações na razão entre lignina e celulose. A Figura 15 mostra uma representação dos materiais obtidos por Wang et al. (2016).

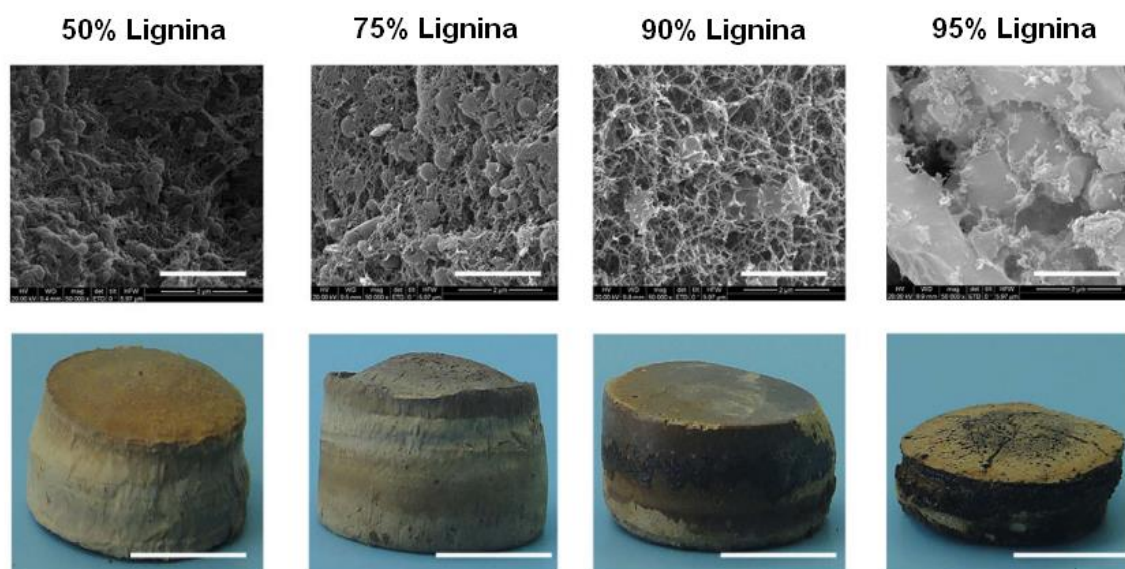


Figura 15 - Criogéis de lignina-celulose e suas características morfológicas (Modificado de Wang et al. 2016)

2.6 Poluentes orgânicos persistentes (POP's)

No contexto de tratamento de efluentes, a classe de compostos conhecida como poluentes orgânicos persistentes (POP's) é formada por moléculas com elevada resistência à processos de degradação naturais, de modo que a remediação de efluentes contendo tais moléculas é de altíssima importância para que processos industriais sejam aplicados de maneira ecologicamente correta. Ademais, POP's apresentam baixa solubilidade em água e

elevada solubilidade em lipídeos, levando à sua bioacumulação no organismo de seres vivos (Lee et al., 2016; Maynez-Navarro e Sánchez-Salas, 2018).

Dentre os variados tipos de POP's, os clorofenóis podem ser isolados como uma classe de poluentes de alta representatividade, uma vez que sua liberação em efluentes aquáticos é comum em processos industriais relacionados à produção de plásticos e pesticidas. Esses compostos são controlados por diversas agências de controle ambiental, como a Environmental Protection Agency (EPA – Estados Unidos da América) e a European Union Decision, devido aos possíveis efeitos adversos resultantes de contaminação severa em seres humanos, englobando riscos neurológicos, endócrinos, reprodutivos e imunológicos (Kurian e Nair, 2015). Dentre as moléculas do grupo de clorofenóis, o composto conhecido como 4-clorofenol se tornou um padrão para avaliar a eficiência de processos de remediação fotocatalítica de efluentes aquosos (Zouzelka et al., 2016). Essa molécula apresenta $pK_a = 9,43$, ou seja, se encontra não ionizada em valores de pH menores que 9,43, o que dificulta sua remoção de efluentes aquosos por processos baseados em interações de caráter eletrostático, como o processo de adsorção (Jia et al., 2001).

O bisfenol A (BPA) é uma molécula usualmente empregada na indústria de plásticos para a síntese de policarbonatos translúcidos e resinas epóxi (Reddy et al., 2018). Tendo uma ampla liberação em águas residuais industriais, esse composto recentemente chamou a atenção da comunidade global devido aos seus potenciais efeitos negativos à saúde de seres humanos (Doong e Liao, 2017). O BPA pode ser relacionado à perturbações no sistema endócrino de seres humanos, além de ser um potencial agente cancerígeno (Lin et al., 2016). Embora apresente um tempo de meia-vida relativamente curto, essa molécula pode ser agrupada na classe de poluentes orgânicos persistentes devido à sua liberação elevada em efluentes industriais (Haffner e Schechter, 2014). De maneira similar ao 4-clorofenol, o BPA apresenta $pK_a = 9,3$, se apresentando na forma não ionizada em condições onde $pH < pK_a$ (Ntsendwana et al., 2012).

No que tange à remediação de efluentes industriais contendo os compostos citados acima, a fotocatalise heterogênea se mostra como uma alternativa particularmente efetiva, devido à sua capacidade de transformar tais poluentes em compostos atóxicos (Doong e Liao, 2017). Os mecanismos de degradação fotocatalítica propostos pela literatura para o 4-clorofenol e bisfenol-A se encontram nas Figuras 16 e 17, respectivamente (Myilsamy et al., 2016; Reddy et al., 2018).

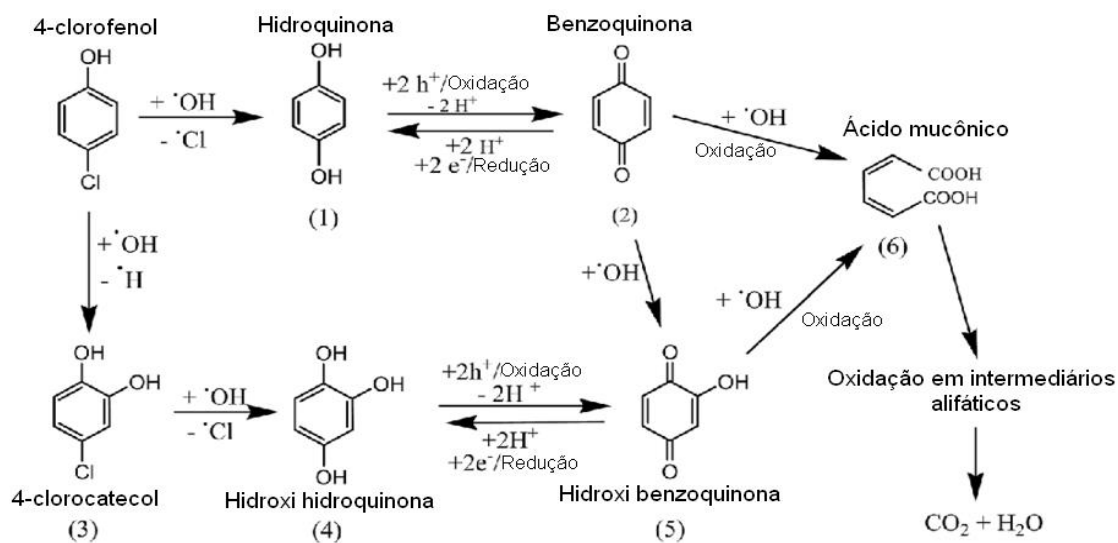


Figura 16 - Mecanismo de degrada\u00e7\u00e3o fotocatal\u00edtica do 4-clorofenol (Modificado de Myilsamy et al., 2016).

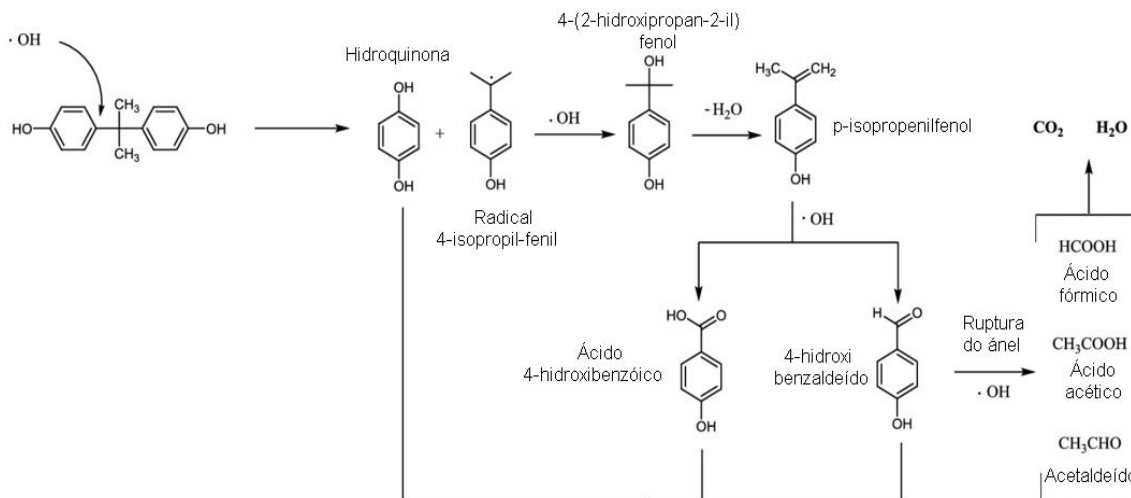


Figura 17 - Mecanismo de degrada\u00e7\u00e3o fotocatal\u00edtica do bisfenol-A (Modificado de Reddy et al., 2018).

3 Materiais e métodos

3.1 *Preparação dos fotocatalisadores utilizando tanino como precursor do xerogel de carbono*

3.1.1 *Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO para avaliação da razão ideal xerogel de carbono/semicondutor*

Primeiramente, 20 g de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 98% m/m) e 50 mL de água deionizada foram acrescentados em um béquer de vidro, sob temperatura ambiente. Em sequência, foram acrescentadas massas pré-determinadas de tanino de acácia negra (PHENOTAN BS) e solução de formol (37% m/m), sendo o sistema mantido sob agitação magnética até a completa dissolução do tanino. Em paralelo, foi preparada uma solução aquosa de 50 mL com 9 g de hidróxido de potássio (KOH, 85% m/m). A solução de KOH foi então adicionada à solução precursora, que foi conservada em agitação magnética por 15 min. O precipitado resultante foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa (100°C, 24 h). O material foi então macerado e peneirado (325 mesh), sendo em seguida adicionado a um cadinho fechado e calcinado em atmosfera inerte de nitrogênio em temperatura de 300 °C por 1 hora, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A razão xerogel de carbono/semicondutor foi modificada pelo uso de diferentes massas de tanino (PHENOTAN BS) e formaldeído na síntese dos compósitos. Esses materiais foram nomeados XC/ZnO w, sendo w a massa de tanino empregada na síntese do material, em gramas.

As massas de reagentes utilizadas na rota de síntese dos materiais são relacionadas a seguir:

- a) XC/ZnO 1.0: Dissolve-se 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 1 g de PHENOTAN BS e 1 mL de formol em 50 mL de água deionizada. Em seguida, acrescenta-se solução aquosa de 50 mL contendo 9 g de KOH;
- b) XC/ZnO 2.0: Dissolve-se 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 2 g de PHENOTAN BS e 2 mL de formol em 50 mL de água deionizada. Em seguida, acrescenta-se solução aquosa de 50 mL contendo 9 g de KOH;

- c) XC/ZnO 3.0: Dissolve-se 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 3 g de PHENOTAN BS e 3 mL de formol em 50 mL de água deionizada. Em seguida, acrescenta-se solução aquosa de 50 mL contendo 9 g de KOH;
- d) XC/ZnO 4.0: Dissolve-se 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 4 g de PHENOTAN BS e 4 mL de formol em 50 mL de água deionizada. Em seguida, acrescenta-se solução aquosa de 50 mL contendo 9 g de KOH;
- e) ZnO: Dissolve-se 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ em 50 mL de água deionizada. Em seguida, acrescenta-se solução aquosa de 50 mL contendo 9 g de KOH.

3.1.2 Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi₂O₃ para do efeito da razão ZnO/Bi₂O₃ e da temperatura de calcinação

Tendo definido a razão ideal entre xerogel de carbono/semicondutor (obtida na seção 4.1.1.2), os estudos do efeito da temperatura de calcinação e da razão ZnO/Bi₂O₃ nas propriedades dos materiais foram realizados.

Para a síntese desses materiais, primeiramente, 1 mL de ácido nítrico (HNO_3 , 63% m/m) foi adicionado em um béquer, junto a uma massa pré-definida de nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 98% m/m). Após a dissolução do $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 50 mL de H_2O e 20 g de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 98% m/m) foram adicionados ao sistema, sob agitação. Após essa etapa, 1 g de tanino de acácia negra (PHENOTAN BS) e 1 mL de formol foram adicionados ao béquer. Finalmente, 50 mL de uma solução de KOH (85% m/m) $3,2 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados à mistura, que foi mantida em agitação por mais 15 minutos. O precipitado resultante foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa (100°C , 24 h). O material foi então macerado e peneirado (325 mesh), sendo em seguida adicionado a um cadinho fechado e calcinado em atmosfera inerte de nitrogênio em múltiplas temperaturas (300°C , 400°C , 500°C e 600°C) por 1 hora, com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

A razão xerogel de ZnO/Bi₂O₃ foi modificada pela adição de maiores quantidades de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ durante a síntese proposta. Esses materiais são nomeados XC/ZnO-Bi₂O₃ x%, sendo x% a porcentagem mássica teórica de óxido de bismuto (Bi₂O₃) no compósito, em relação ao óxido de zinco.

As massas de reagentes utilizadas na rota de síntese dos materiais são relacionadas a seguir:

- a) XC/ZnO-Bi₂O₃ 1%: Dissolve-se 0,113 g de Bi(NO₃)₃ em 1 mL de HNO₃. Posterior adição de 50 mL de H₂O, 20 g de Zn(NO₃)₂, 1 g de PHENOTAN BS e 1,0 mL de formol. Acrescenta-se 50 mL de solução 3,2 mol L⁻¹ de KOH;
- b) XC/ZnO-Bi₂O₃ 2.5%: Dissolve-se 0,288 g de Bi(NO₃)₃ em 1 mL de HNO₃. Posterior adição de 50 mL de H₂O, 20 g de Zn(NO₃)₂, 1 g de PHENOTAN BS e 1,0 mL de formol. Acrescenta-se 50 mL de solução 3,2 mol L⁻¹ de KOH;
- c) XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%: Dissolve-se 0,592 g de Bi(NO₃)₃ em 1 mL de HNO₃. Posterior adição de 50 mL de H₂O, 20 g de Zn(NO₃)₂, 1 g de PHENOTAN BS e 1,0 mL de formol. Acrescenta-se 50 mL de solução 3,2 mol L⁻¹ de KOH;
- d) XC/ZnO-Bi₂O₃ 7.5%: Dissolve-se 0,911 g de Bi(NO₃)₃ em 1 mL de HNO₃. Posterior adição de 50 mL de H₂O, 20 g de Zn(NO₃)₂, 1 g de PHENOTAN BS e 1,0 mL de formol. Acrescenta-se 50 mL de solução 3,2 mol L⁻¹ de KOH;
- e) XC/ZnO-Bi₂O₃ 10%: Dissolve-se 1,249 g de Bi(NO₃)₃ em 1 mL de HNO₃. Posterior adição de 50 mL de H₂O, 20 g de Zn(NO₃)₂, 1 g de PHENOTAN BS e 1,0 mL de formol. Acrescenta-se 50 mL de solução 3,2 mol L⁻¹ de KOH;
- f) ZnO-Bi₂O₃ 5%: Dissolve-se 0,592 g de Bi(NO₃)₃ em 1 mL de HNO₃. Posterior adição de 50 mL de H₂O e 20 g de Zn(NO₃)₂. Acrescenta-se 50 mL de solução 3,2 mol L⁻¹ de KOH;

3.1.3 Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi₂O₃ em meio alcoólico (etanol)

Utilizando as proporções ideais de xerogel de carbono e óxido de bismuto determinadas nas seções 4.1.1.2 e 4.1.2.1, o meio de síntese do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% foi modificado de água para etanol. Para isso, 1 mL de ácido nítrico (HNO₃, 63% m/m) foi adicionado em um béquer, junto à 0.592 g de nitrato de bismuto (Bi(NO₃)₃, 98% m/m). Após a dissolução do Bi(NO₃)₃, 50 mL de etanol (99% m/m) e 20 g de nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂, 98% m/m) foram adicionados ao sistema, sob agitação. Subsequentemente, foram adicionados 1 g de tanino (PHENOTAN BS) e 1 mL de formol (37% m/m), sob agitação constante até a completa dissolução do tanino. Em paralelo, 9 g de hidróxido de potássio (KOH, 85% m/m) foram dissolvidos em uma solução de etanol de 50 mL. Essa solução foi então acrescida à mistura precursora, que foi mantida sob agitação magnética por 15 min. O precipitado resultante foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa (100°C, 24 h). O material foi então macerado e peneirado (325 mesh), sendo em seguida adicionado a um cadinho fechado e calcinado em atmosfera inerte de nitrogênio em

temperatura de 600 °C por 1 hora, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Esse material foi denominado XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH).

Os materiais binários (XC/ZnO (EtOH) e ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH)), assim como o óxido de zinco puro (ZnO (EtOH)), foram preparados utilizando a mesma metodologia proposta no parágrafo acima. Para isso, os seguintes reagentes foram utilizados:

- a) ZnO (EtOH): Dissolve-se 20 g de Zn(NO₃)₂ em 50 mL de etanol. Acrescenta-se solução de 50 mL contendo 9 g de KOH;
- b) XC/ZnO (EtOH): Dissolve-se 20 g de Zn(NO₃)₂, 1 g de PHENOTAN BS e 1 mL de formol em 50 mL de etanol. Acrescenta-se solução de 50 mL contendo 9 g de KOH;
- c) ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH): Dissolve-se 0,592 g de Bi(NO₃)₃ em 1 mL de HNO₃. Posterior adição de 50 mL de etanol e 20 g de Zn(NO₃)₂. Acrescenta-se solução de 50 mL contendo 9 g de KOH;

3.1.4 Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi₂O₃ via rota ácida

Uma rota utilizando catalisadores ácidos também foi desenvolvida para o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, visando modificar as propriedades finais do material. Sendo assim, 1 mL de ácido nítrico (HNO₃, 63% m/m) foi adicionado em um béquer, junto à 0.592 g de nitrato de bismuto (Bi(NO₃)₃, 98% m/m). Após a dissolução do Bi(NO₃)₃, 50 mL de água deionizada e 20 g de nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂, 98% m/m) foram adicionados ao sistema, sob agitação. Posteriormente, foram adicionados 1 g de tanino de acácia negra (PHENOTAN BS) e 1 mL de formol (37% m/m), sob agitação constante até a completa dissolução do tanino. Em paralelo, foi confeccionada uma solução aquosa de 50 mL contendo 10 g de ácido oxálico (99% m/m) e 2 mL de ácido nítrico (HNO₃, 63% m/m). A solução ácida foi então acrescida à mistura precursora, sendo conservada sob agitação magnética por 15 min. O precipitado resultante foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa (100°C, 24 h). O material foi macerado e peneirado (325 mesh), sendo em seguida adicionado a um cadinho fechado e calcinado em atmosfera inerte de nitrogênio em temperatura de 600 °C por 1 hora, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Esse material foi denominado XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A).

Os materiais binários (XC/ZnO (A) e ZnO-Bi₂O₃ 5% (A)), assim como o óxido de zinco puro (ZnO (A)), foram preparados utilizando a mesma metodologia proposta no parágrafo acima. Para isso, os seguintes reagentes foram utilizados:

- a) ZnO (A): Dissolve-se 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ em 50 mL de H_2O . Acrescenta-se solução de 50 mL contendo 10 g de ácido oxálico e 2 mL de HNO_3 ;
- b) XC/ZnO (A): Dissolve-se 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 1 g de PHENOTAN BS e 1 mL de formol em 50 mL de H_2O . Acrescenta-se solução de 50 mL contendo 10 g de ácido oxálico e 2 mL de HNO_3 ;
- c) ZnO- Bi_2O_3 5% (A): Dissolve-se 0,6 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em 1 mL de HNO_3 . Posterior adição de 50 mL de H_2O e 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Acrescenta-se solução de 50 mL contendo 10 g de ácido oxálico e 2 mL de HNO_3 ;

3.2 *Preparação dos fotocatalisadores utilizando lignina kraft como precursor do xerogel de carbono*

Para o desenvolvimento deste novo tipo de compósito, as razões entre semicondutor/xerogel de carbono e ZnO/ Bi_2O_3 foram reavaliadas, tomando como indicadores as massas de precursor carbonoso (1 g) e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (0.592 g) determinadas na avaliação da síntese baseada em tanino. A temperatura de calcinação inicial foi de 600 °C, devido ao fato de que essa temperatura foi definida como ideal na síntese utilizando tanino.

3.2.1 *Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO para avaliação da razão ideal xerogel de carbono/semicondutor*

Primeiramente, 20 g de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 98% m/m) e 50 mL de água deionizada foram acrescentados em um béquer de vidro, sob temperatura ambiente. Em paralelo, foi feita uma solução aquosa de 50 mL contendo 8 g de hidróxido de potássio (KOH, 85% m/m) e quantidades pré-definidas de lignina Kraft (Suzano S.A.) e celulose microcristalina (Wang et al., 2016), que foi mantida sob agitação por 30 min. Essa segunda mistura foi então acrescida à solução de nitrato de zinco, que foi conservada sob agitação magnética por mais 15 min. O precipitado resultante foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa (100°C, 24 h). O material foi então macerado e peneirado (325 mesh), sendo em seguida adicionado a um cadinho fechado e calcinado em atmosfera inerte de nitrogênio em temperatura de 600 °C por 1 hora, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A razão xerogel de carbono/semicondutor foi modificada pelo uso de diferentes massas de lignina Kraft e celulose microcristalina durante a rota de síntese. Esses materiais são nomeados XCL/ZnO w, sendo w igual a soma das massas de lignina e celulose utilizadas na preparação do compósito, em gramas.

As massas de reagentes utilizadas na rota de síntese dos materiais são relacionadas a seguir:

- a) XCL/ZnO 0.5: Dissolve-se 20 g de $Zn(NO_3)_2$ em 50 mL de água. Acrescenta-se solução de 50 mL contendo 8 g de KOH, 0,375 g de lignina e 0,125 g de celulose;
- b) XCL/ZnO 1.0: Dissolve-se 20 g de $Zn(NO_3)_2$ em 50 mL de água. Acrescenta-se solução de 50 mL contendo 8 g de KOH, 0,75 g de lignina e 0,25 g de celulose;
- c) XCL/ZnO 1.5: Dissolve-se 20 g de $Zn(NO_3)_2$ em 50 mL de água. Acrescenta-se solução de 50 mL contendo 8 g de KOH, 1,12 g de lignina e 0,38 g de celulose;

3.2.2 Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi₂O₃ para estudo do efeito da razão ZnO/Bi₂O₃ e da temperatura de calcinação

Tendo definido a razão ideal xerogel de carbono de lignina/semicondutor (seção 4.2.1.2), os estudos do efeito da temperatura de calcinação e da razão ZnO/Bi₂O₃ nas propriedades dos materiais foram realizados.

Para a síntese desses materiais, primeiramente, 1 mL de ácido nítrico (HNO₃, 63% m/m) foi adicionado em um béquer, junto a uma massa pré-definida de nitrato de bismuto (Bi(NO₃)₃, 98% m/m). Após a dissolução do Bi(NO₃)₃, 50 mL de H₂O e 20 g de nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂, 98% m/m) foram adicionados ao sistema, sob agitação. Em paralelo, foi feita uma solução aquosa (50 mL) com 8 g de KOH, 0,75 g de lignina Kraft e 0,25 g de celulose microcristalina, que foi mantida sob agitação por 30 min. Essa mistura foi então acrescida à solução de nitrato de zinco e bismuto, que foi então conservada sob agitação magnética por 15 min. O precipitado resultante foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa (100°C, 24 h). O material foi então macerado e peneirado (325 mesh), sendo em seguida adicionado a um cadinho fechado e calcinado em atmosfera inerte de nitrogênio em diferentes temperaturas (600 °C e 700 °C) por 1 h, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A razão de ZnO/Bi₂O₃ foi modificada pela adição de maiores quantidades de Bi(NO₃)₃ durante a rota de síntese. Esses materiais são nomeados XCL/ZnO-Bi₂O₃ x%,

sendo x% a porcentagem mássica teórica de óxido de bismuto (Bi_2O_3) no compósito, em relação ao óxido de zinco.

As massas de reagentes utilizadas na rota de síntese dos materiais são relacionadas a seguir:

- a) XCL/ZnO- Bi_2O_3 1%: Dissolve-se 0,11 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em 1 mL de HNO_3 . Posterior adição de 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e 50 mL de água. Acrescenta-se 50 mL da mistura contendo 8 g de KOH, 0,75 g de lignina e 0,25 g de celulose;
- b) XCL/ZnO- Bi_2O_3 2.5%: Dissolve-se 0,288 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em 1 mL de HNO_3 . Posterior adição de 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e 50 mL de água. Acrescenta-se 50 mL da mistura contendo 8 g de KOH, 0,75 g de lignina e 0,25 g de celulose;
- c) XCL/ZnO- Bi_2O_3 5%: Dissolve-se 0,592 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em 1 mL de HNO_3 . Posterior adição de 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e 50 mL de água. Acrescenta-se 50 mL da mistura contendo 8 g de KOH, 0,75 g de lignina e 0,25 g de celulose;
- d) XCL/ZnO- Bi_2O_3 7.5%: Dissolve-se 0,911 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em 1 mL de HNO_3 . Posterior adição de 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e 50 mL de água. Acrescenta-se 50 mL da mistura contendo 8 g de KOH, 0,75 g de lignina e 0,25 g de celulose;

3.3 Preparação dos fotocatalisadores utilizando resorcinol como precursor para o xerogel de carbono

Para essa nova classe de materiais, a razão entre semicondutor/xerogel de carbono e ZnO/ Bi_2O_3 foi novamente reavaliada, tomando como indicadores as massas de precursor carbonoso (1 g) e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (0.592 g) determinados na avaliação da síntese baseada em tanino. Da mesma forma, a temperatura de calcinação inicial foi de 600 °C, de modo que essa temperatura foi definida como ideal na síntese utilizando tanino.

3.3.1 Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO para avaliação da razão ideal xerogel de carbono/semicondutor

Primeiramente, 20 g de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 98% m/m) e 50 mL de água deionizada foram acrescentados em um béquer de vidro, sob temperatura ambiente. Em sequência, foram acrescentadas massas pré-determinadas de resorcinol (99% m/m) e solução de formol (37% m/m), sendo o sistema mantido sob agitação magnética até a completa

dissolução do resorcinol. Em paralelo, foi feita uma solução de 9 g de KOH em 50 mL de água deionizada. Essa solução básica foi então adicionada à solução precursora, que foi conservada em agitação magnética por 60 min. O precipitado resultante foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa (100°C, 24 h). O material foi então macerado e peneirado (325 mesh), sendo em seguida adicionado a um cadinho fechado e calcinado em atmosfera inerte de nitrogênio em temperatura de 600 °C por 1 hora, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A razão xerogel de carbono/semicondutor foi modificada pelo uso de diferentes massas de resorcinol e formol na síntese dos compósitos. Esses materiais são nomeados XCR/ZnO w, sendo w a massa de resorcinol empregada na síntese do material, em gramas.

As massas de reagentes utilizadas na rota de síntese dos materiais são relacionadas a seguir:

- a) XCR/ZnO 0.25: Dissolve-se 20 g de Zn(NO₃)₂, 0,25 g de resorcinol e 0,25 mL de formol em 50 mL de água. Acrescenta-se solução aquosa de 50 mL contendo 9 g de KOH;
- b) XCR/ZnO 0.5: Dissolve-se 20 g de Zn(NO₃)₂, 0,5 g de resorcinol e 0,5 mL de formol em 50 mL de água. Acrescenta-se solução aquosa de 50 mL contendo 9 g de KOH;
- c) XCR/ZnO 1.0: Dissolve-se 20 g de Zn(NO₃)₂, 1 g de resorcinol e 1 mL de formol em 50 mL de água. Acrescenta-se solução aquosa de 50 mL contendo 9 g de KOH;
- d) XCR/ZnO 1.5: Dissolve-se 20 g de Zn(NO₃)₂, 1,5 g de resorcinol e 1,5 mL de formol em 50 mL de água. Acrescenta-se solução aquosa de 50 mL contendo 9 g de KOH;

3.3.2 Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi₂O₃ para avaliação do efeito da razão ZnO/Bi₂O₃ e da temperatura de calcinação

Tendo definido a razão ótima xerogel de carbono/semicondutor (seção 4.3.1.2) para os materiais sintetizados com resorcinol, a avaliação do efeito da temperatura de calcinação e da razão ZnO/Bi₂O₃ e nas propriedades dos materiais foi realizada.

Para a síntese desses materiais, primeiramente, 1 mL de ácido nítrico (HNO₃, 63% m/m) foi adicionado em um béquer, junto a uma massa pré-definida de nitrato de bismuto (Bi(NO₃)₃, 98% m/m). Após a dissolução do Bi(NO₃)₃, 50 mL de H₂O e 20 g de nitrato de

zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 98% m/m) foram adicionados ao sistema, sob agitação. Após essa etapa, 0,5 g de resorcinol e 0,5 mL de formol foram adicionados ao béquer. Após a dissolução do resorcinol, 50 mL de uma solução de contendo 9 g de KOH (85% m/m) foram adicionados à mistura, que foi mantida em agitação por mais 60 minutos. O precipitado resultante foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa (100°C , 24 h). O material foi então macerado e peneirado (325 mesh), sendo em seguida adicionado a um cadinho fechado e calcinado em atmosfera inerte de nitrogênio em múltiplas temperaturas (600°C , 700°C , e 800°C) por 1 hora, com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

A razão xerogel de $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ foi modificada pela adição de maiores quantidades de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ durante a síntese dos materiais. Eles são nomeados $\text{XCR}/\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ x%, sendo x% a porcentagem mássica teórica de óxido de bismuto (Bi_2O_3) no compósito.

As massas de reagentes utilizadas na rota de síntese dos materiais são relacionadas a seguir:

- a) $\text{XCR}/\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 1%: Dissolve-se 0,11 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em 1 mL de HNO_3 . Posterior adição de 50 mL de H_2O , 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0,5 g de resorcinol e 0,5 mL de formol. Acrescenta-se solução de 50 mL contendo 9 g de KOH;
- b) $\text{XCR}/\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 2.5%: Dissolve-se 0,288 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em 1 mL de HNO_3 . Posterior adição de 50 mL de H_2O , 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0,5 g de resorcinol e 0,5 mL de formol. Acrescenta-se solução de 50 mL contendo 9 g de KOH;
- c) $\text{XCR}/\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 5%: Dissolve-se 0,592 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em 1 mL de HNO_3 . Posterior adição de 50 mL de H_2O , 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0,5 g de resorcinol e 0,5 mL de formol. Acrescenta-se solução de 50 mL contendo 9 g de KOH;
- d) $\text{XCR}/\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 7.5%: Dissolve-se 0,911 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em 1 mL de HNO_3 . Posterior adição de 50 mL de H_2O , 20 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0,5 g de resorcinol e 0,5 mL de formol. Acrescenta-se solução de 50 mL contendo 9 g de KOH.

3.4 Caracterização

Os materiais sintetizados foram então caracterizados utilizando as seguintes técnicas: espectroscopia de refletância difusa (RD), difratometria de raios X (DRX), isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho.

A medida da isoterma de nitrogênio foi realizada a -196°C em um analisador de adsorção V-Sorb 2800 (Gold APP Instruments). Antes das análises os materiais foram previamente degaseificados sob vácuo a 120°C . A área superficial específica foi determinada através do método BET. O volume total de poros foi estimado utilizando a pressão relativa de $P/P_0 \sim 0,99$.

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X para identificação das fases cristalinas geradas e otimização do processo de síntese. Os resultados foram obtidos em um difratômetro PANalytical X'Pert PRO MPD 3060 utilizando radiação de cobre, na faixa entre 20 e 70° (tamanho de passo = $0,013^{\circ}$; velocidade de varredura = $0,06$ s por passo). Um padrão LaB_6 foi usado para descontar o alargamento instrumental. O software FullProf Suite foi utilizado para a realização do refinamento de Rietveld.

A morfologia da superfície dos materiais foi avaliada por meio de um microscópio eletrônico de varredura TESCAN MIRA 3, com canhão de emissão de campo acoplado (FEG-SEM). As micrografias eletrônicas de transmissão foram obtidas utilizando um microscópio JEOL JEM-2100 LaB_6 operando em 200 kV, equipado com uma câmera digital Gatan 2K. A espectroscopia de energia dispersiva foi realizada em um espectrômetro modelo INCA Energy (Oxford) acoplado a um MEV do modelo HITACHI TM-3000.

A espectroscopia no infravermelho foi realizada empregando um espectrômetro Perkin Elmer modelo Frontier com sensor de refletância total atenuada universal (FTIR-UATR). As medições foram realizadas entre 4000 e 450 cm^{-1} com 16 varreduras por amostra. A espectroscopia Raman foi realizada em um equipamento HORIBA LabRAM HR Evolution com microscópio ótico. O espectro foi coletado na região entre 50 - 2000 cm^{-1} , utilizando um laser de comprimento de onda igual a 532 nm. A espectroscopia por refletância difusa foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, com uma esfera de integração modelo ISR2600 Plus acoplada e padrão de sulfato de bário.

Empregou-se um analisador esférico VSW HA-100 para obter os espectros XPS, utilizando radiação $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV). O equipamento foi configurado no modo de transmissão fixa com uma energia de passagem de 44 eV. Durante as medições, a pressão foi mantida abaixo de 2×10^{-8} mbar. As amostras foram depositadas em um suporte de amostras de aço inoxidável com fita de carbono e analisadas sem preparação adicional.

Testes de cronoamperometria foram realizados para avaliar a geração de fotocorrente dos materiais produzidos, utilizando um potenciostato Autolab Metrohm. A técnica da microcamada porosa foi utilizada para determinar a geração de fotocorrente de cada

material, quando submetido à radiação solar simulada (lâmpada OSRAM Ultravitalux 300W). Para tanto, uma fina camada de cada material foi depositada na superfície de um eletrodo de platina RDE (Pine Research, modelo AFE3T050PTPK). Uma lamina de platina foi usada como contra-eletrodo junto com um eletrodo de referência Ag/AgCl. Uma célula eletroquímica de quartzo de 200 mL foi usada, enquanto o eletrólito consistia de uma solução aquosa de sulfato de potássio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Os testes foram realizados aplicando um potencial de 0,8 V (vs AgCl) por 700s, com períodos de irradiação de luz de 60s.

3.5 Testes fotocatalíticos

Para a avaliação fotocatalítica, os testes foram conduzidos em um reator encamisado (10 cm de altura e 10 cm de diâmetro interno), mantido na temperatura de 25 °C pela passagem de água proveniente de um banho termostático (Apêndice 1). Para cada teste, 500 mL de solução de 4-clorofenol ou bisfenol-A (10 mg L^{-1}) e 0,1 g de fotocatalisador foram adicionados ao reator, que foi mantido sob agitação magnética para a dispersão uniforme do fotocatalisador na solução. A concentração das moléculas no sistema foi avaliada pela coleta de amostras em intervalos regulares, com medição realizada em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 no comprimento de 224 nm para ambas as moléculas (Di et al., 2017; Sasai et al., 2014). Anteriormente à iluminação, o sistema reacional foi mantido no escuro para a obtenção do equilíbrio adsorção-dessorção entre fotocatalisador e molécula contaminante. Este equilíbrio é atingido a partir do momento em que a concentração de contaminante no sistema se mantém constante, de modo que foi atingida a capacidade de adsorção máxima do fotocatalisador. A quantidade de contaminante adsorvido (q_e) foi calculada empregando a seguinte relação (Equação 11):

$$q_e = \frac{(C'_0 - C_0) \times V}{m} \quad (11)$$

Onde: q_e representa a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), C'_0 a concentração inicial de contaminante, C_0 a concentração ao final da adsorção, V o volume da solução e m a massa de fotocatalisador utilizada.

Subsequentemente, o sistema reacional foi exposto à iluminação artificial, onde diferentes tipos de radiação foram utilizados (solar e visível). A lâmpada utilizada para a simulação do espectro de emissão da luz solar foi a Osram Ultra Vitalux 300 W, enquanto que a lâmpada escolhida como fonte de radiação visível foi a Osram Powerstar 400 W, com

filtro UV. A fotodegradação das moléculas orgânicas foi conduzida por 300 min, e a concentração determinada em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 como descrito anteriormente. A eficiência de degradação das moléculas contaminantes foi avaliada utilizando a Equação 12.

$$\text{Eficiência de degradação (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (12)$$

Sendo: C_0 a concentração de contaminante no equilíbrio de adsorção e C a concentração em um dado tempo t .

O mecanismo fotocatalítico de geração de radicais foi avaliado utilizando a metodologia de agentes sequestrantes, ou “*scavengers*”, que tem a função de bloquear uma determinada espécie ativa durante o processo de fotocatalise. Utilizando a mesma metodologia para a avaliação fotocatalítica, testes na presença de isopropanol (scavenger para $\cdot OH$), nitrogênio (inibidor de $O_2^{\cdot -}$, $0,3 \text{ L min}^{-1}$), oxalato de sódio (scavenger para h^+ , $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e cromato de potássio (scavenger para e^- , $0,025 \text{ mol L}^{-1}$) foram realizados (Moraes et al., 2020).

4 Resultados e discussão

4.1 Fotocatalisadores sintetizados utilizando tanino como precursor para o xerogel de carbono

4.1.1 Avaliação da razão xerogel de carbono/semicondutor

Nessa seção foi avaliado o efeito da quantidade de xerogel de carbono nas propriedades estruturais e fotocatalíticas do composto xerogel de carbono/óxido de zinco (calcinados a temperatura de 300 °C). Dessa forma, a proporção ótima entre matriz carbonosa e semicondutor para desenvolvimento do material XC/ZnO-Bi₂O₃ x% foi definida. Vale ressaltar que os materiais avaliados nessa seção foram produzidos em meio aquoso por rota alcalina.

4.1.1.1 Caracterização dos materiais XC/ZnO w

4.1.1.1.1 Difratometria de raios x (XC/ZnO w)

A Figura 18 exibe os difratogramas obtidos para os materiais XC/ZnO w e ZnO.

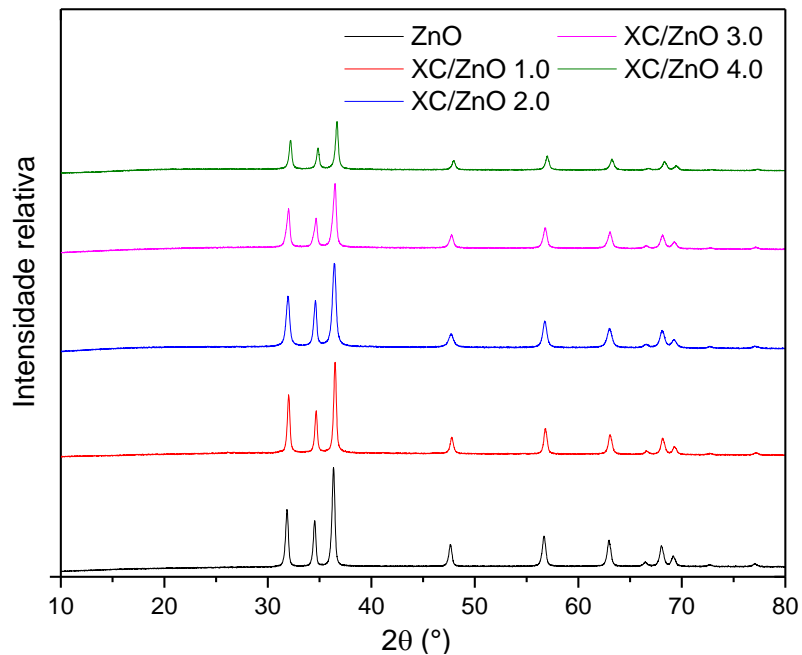


Figura 18 - Difratomogramas obtidos para os materiais com diferentes proporções de xerogel de carbono/semicondutor (XC/ZnO w) e para o óxido puro (ZnO)

Os perfis encontrados para os difratogramas dos materiais ZnO e XC/ZnO w correspondem à estrutura hexagonal do óxido de zinco, habitualmente nomeada de Wurtzita (Moezzi et al., 2016). Os picos equivalentes a esta estrutura estão localizados nos ângulos 2θ de: $31,8^\circ$, $34,4^\circ$, $36,3^\circ$, $47,5^\circ$, $56,6^\circ$, $62,9^\circ$, $66,6^\circ$, $68,0^\circ$, e $69,2^\circ$, que podem ser relacionados, respectivamente, aos planos de reflexão: (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) e (2 0 1).

A Figura 19 mostra uma ampliação dos difratogramas obtidos, na região compreendida entre 30° e 40° .

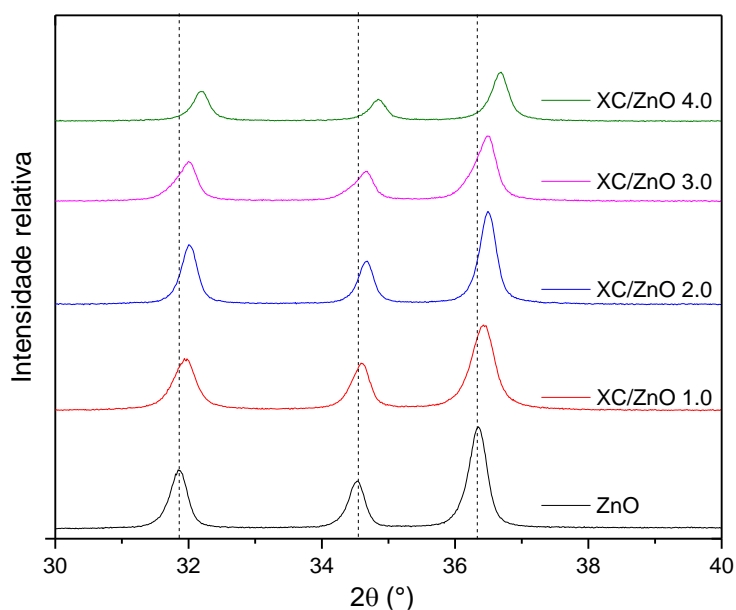


Figura 19 - Ampliação dos difratogramas relativos ao XC/ZnO w na região entre 30° e 40°

Observando a Figura 19, nota-se que a expansão da quantidade de xerogel de carbono presente nos compósitos gera um deslocamento nos picos relacionados à estrutura do óxido de zinco. Esse tipo de comportamento pode ser relacionado à distorção da estrutura do óxido de zinco pela inserção de um novo átomo ou molécula em sua rede cristalina (Taziwa et al., 2017). Sendo assim, o deslocamento obtido indica que o xerogel de carbono está conectado à estrutura cristalina do óxido de zinco. Resultados similares foram obtidos por Moraes et al. (2019), que confirmaram a incorporação da matriz carbonosa na estrutura do óxido utilizando espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

4.1.1.1.2 Espectroscopia de infravermelho (XC/ZnO w)

A Figura 20 exibe os espectros de infravermelho obtidos para o ZnO e para os materiais XC/ZnO w.

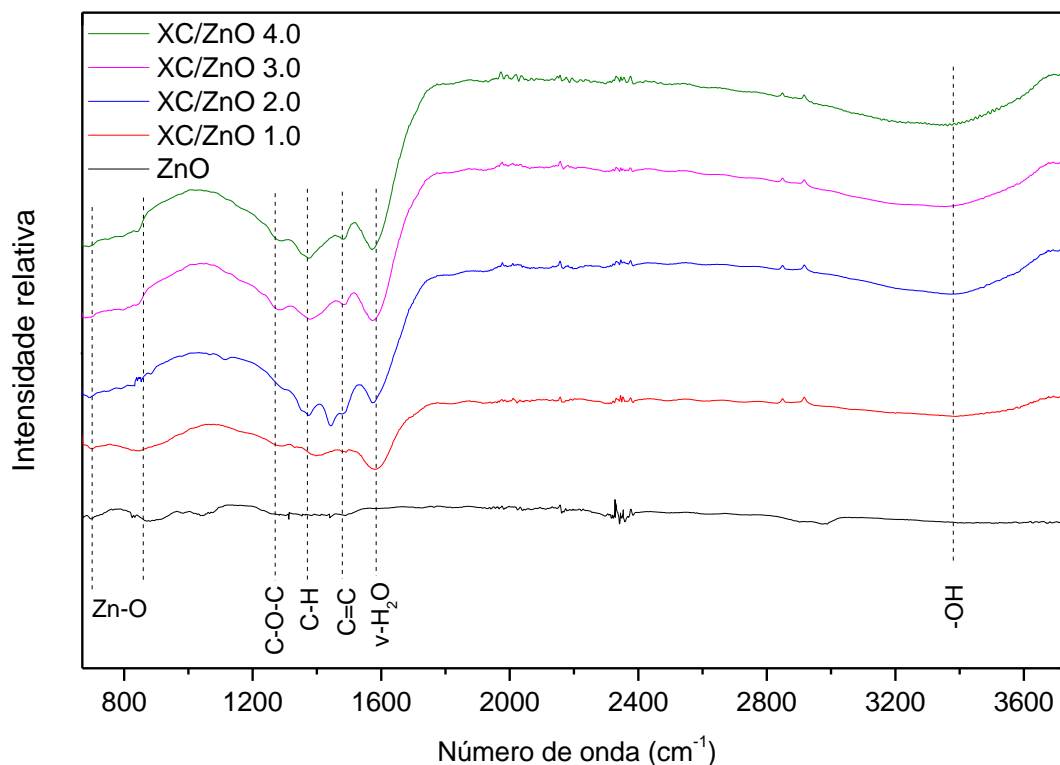


Figura 20 - Espectros de infravermelho para os materiais XC/ZnO w e ZnO

Para todos os materiais, a banda entre 3000 e 3500 cm^{-1} pode ser associada às ligações de hidrogênio existentes nos grupos carboxila, grupos fenólicos e água adsorvida. As bandas localizadas nas posições de 900 e 720 cm^{-1} estão ligadas à vibração de estiramento do grupo Zn-O-Zn (Qin et al., 2014). Para os compósitos, as bandas em 1440 e 1500 cm^{-1} estão relacionadas, respectivamente, ao estiramento C-H de grupos $-\text{CH}_2$ e às ligações C=C dos anéis aromáticos da estrutura do tanino. A banda próxima de 1200 cm^{-1} pode ser associada à presença de ligações na forma de pontes éter-metileno (C-O-C), provavelmente formadas durante a policondensação do xerogel de carbono (Jamil et al., 2017; Lopes et al., 2014). Finalmente, a banda localizada em 1620 cm^{-1} é característica da presença de água adsorvida na superfície dos compósitos (Wang et al., 2013).

4.1.1.1.3 Espectroscopia de refletância difusa (XC/ZnO w)

A Figura 21 mostra os espectros de absorção para os materiais XC/ZnO w e ZnO.

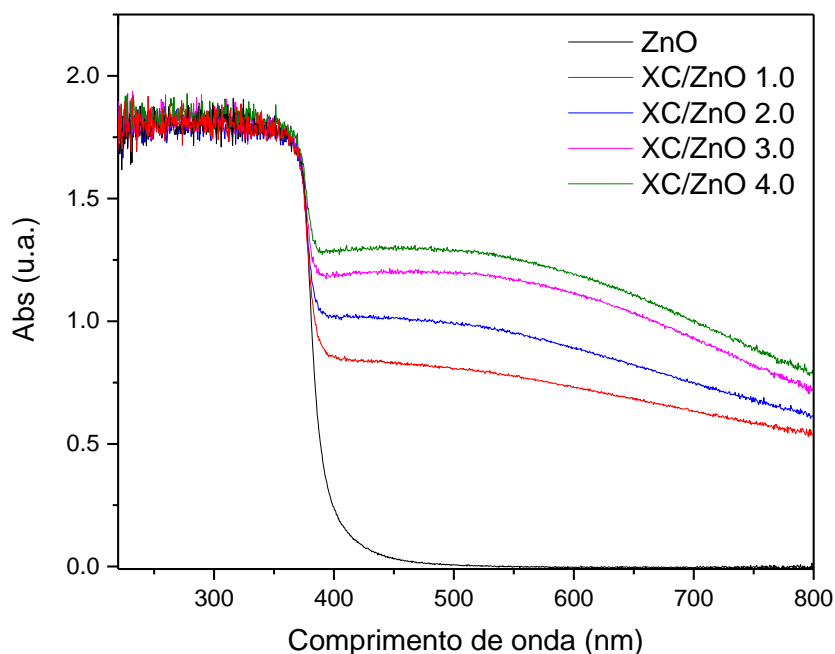


Figura 21 - Espectros de absorção obtidos por refletância difusa para ZnO e XC/ZnO w

Nota-se que o comportamento do óxido de zinco puro difere significativamente dos compósitos produzidos. Pode-se notar que o óxido puro apresenta sua característica banda de absorção para comprimento de onda menores que 420 nm, enquanto que os compósitos produzidos apresentam capacidade de absorção de radiação para toda a faixa de comprimentos de onda testada. Fica evidente também que essa nova capacidade de absorção de radiação menos energética está intrinsecamente ligada ao xerogel de carbono, uma vez que uma maior quantidade desse material resulta em uma maior capacidade de absorção. Dessa forma, é possível que os compósitos apresentem atividade fotocatalítica superior ao óxido de zinco quando submetidos a radiação solar, uma vez que estes materiais apresentam uma sensibilidade superior à radiação visível.

A energia de gap desses materiais pode ser calculada empregando a metodologia desenvolvida por Ghobadi (2013). Nesse método, a equação de Tauc (Equação 13) é modificada, gerando uma relação que permite o cálculo direto da energia de gap de um material (Equação 14) (Ghobadi, 2013).

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{gap})^m \quad (13)$$

$$\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^{1/m} = B_1 \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{gap}}\right) + B_2 \quad (14)$$

Na Equação 13 tem-se que α corresponde ao coeficiente de absorção do material, $h\nu$ à energia da radiação incidente e m é uma constante relacionada ao tipo de transição observada no material, onde o valor $m = 1/2$ é utilizado para transições diretas e $m = 2$ para transições indiretas.

Já na Equação 14, Abs é representativo da absorção de um determinado comprimento de onda (λ) pelo material; λ_{gap} representa o comprimento de onda relacionado à energia de bandgap, B_1 e B_2 são constantes e m , devido à presença de transições diretas, deve ser considerado como $m = 1/2$.

A partir da Equação 14, o valor de $1/\lambda_{gap}$ é estimado pela extrapolação da região linear da curva $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^{1/m}$ para o ponto $\frac{1}{\lambda} = 0$ (Ghobadi, 2013).

A Figura 22 mostra os resultados obtidos pela metodologia descrita acima.

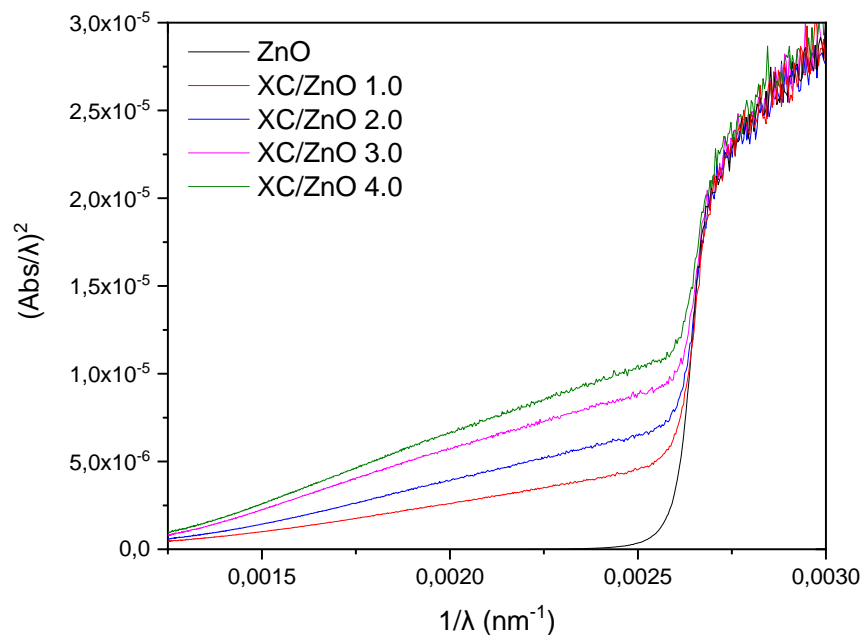


Figura 22 - Gráfico $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os materiais ZnO e XC/ZnO w

Com o valor de $1/\lambda_{gap}$ definido, utiliza-se a Equação 15 para calcular a energia de gap dos materiais (Moraes et al., 2019):

$$E_{gap} \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda_{gap}} \quad (15)$$

Onde: E_{gap} = Energia de gap (eV) e λ_{gap} = Comprimento de onda relativo à energia de gap.

A Tabela 1 mostra os valores de energia de gap para os materiais ZnO e XC/ZnO w.

Tabela 1 - Valores de energia de gap calculados para os materiais ZnO e XC/ZnO w

Material	$1/\lambda_{gap}$	E_{gap} (eV)
ZnO	0,002611	3,241
XC/ZnO 1.0	0,002601	3,225
XC/ZnO 2.0	0,002601	3,225
XC/ZnO 3.0	0,002599	3,223
XC/ZnO 4.0	0,002594	3,215

De acordo com a Tabela 1, o acoplamento entre o xerogel de carbono e o óxido de zinco provocou uma leve redução da energia de gap do óxido puro. Dessa forma, é esperado que o material compósito apresente melhor atividade sob radiação solar que o ZnO. Esse resultado concorda com a distorção da rede cristalina do óxido de zinco observada na seção 3.1.1.1, já que a mudança da energia de gap pode ser ligada à dopagem da rede cristalina de um semicondutor (An et al., 2016).

4.1.1.2 Avaliação fotocatalítica dos materiais XC/ZnO w

Os testes fotocatalíticos para avaliação do efeito da razão xerogel de carbono/semicondutor foram realizados utilizando radiação solar simulada para degradação da molécula 4-clorofenol. Como descrito na metodologia, o teste fotocatalítico só foi iniciado quando o equilíbrio adsorção-dessorção entre contaminante e fotocatalisador foi obtido. Contudo, os materiais aqui testados não apresentaram capacidade de adsorção apreciável da molécula de 4-clorofenol.

Dessa forma, a Figura 23 apresenta os resultados de fotodegradação da molécula de 4-clorofenol utilizando os materiais XC/ZnO w e ZnO sob radiação solar simulada.

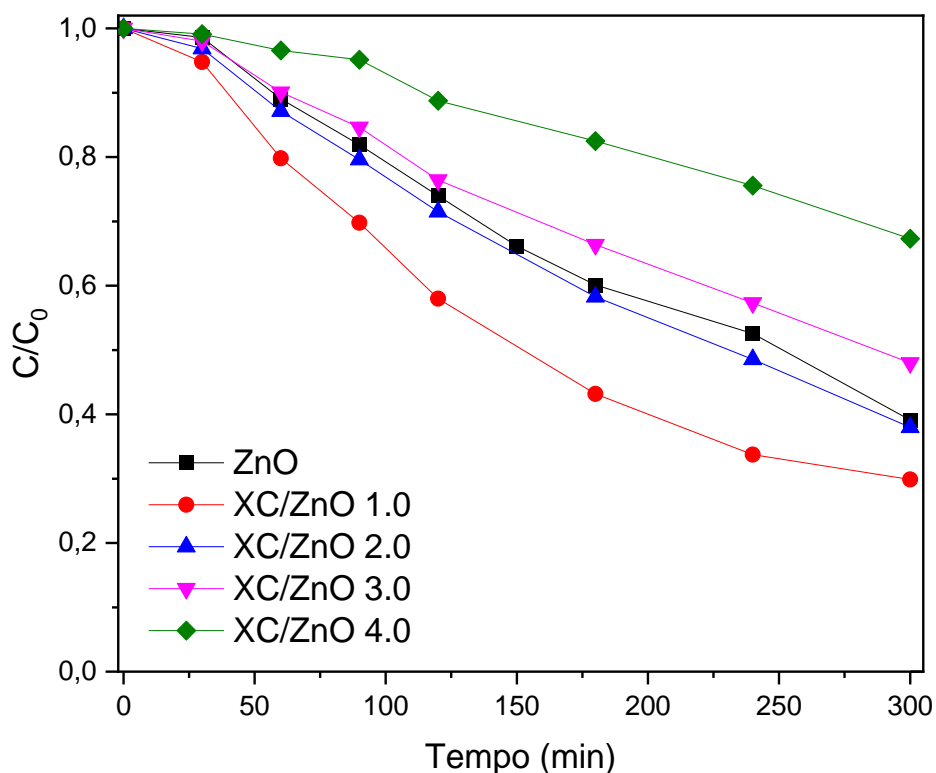


Figura 23- Fotodegradação da molécula de 4-clorofenol realizada pelos materiais ZnO e XC/ZnO w ($m=0,1$ g, $V=0,5$ L, $C_0=10$ mg L⁻¹, Radiação solar simulada)

A Figura 23 mostra que o material XC/ZnO 1.0 apresentou a melhor atividade fotocatalítica entre os materiais testados, superando a atividade obtida pelo óxido de zinco puro. Esta melhora pode ser associada à redução da taxa de recombinação resultante de uma melhor eficiência de transporte e separação de cargas fotogeradas promovida pela incorporação do xerogel de carbono (Ma et al., 2015; Zhao et al., 2016). Além disso, esse resultado pode ser atribuído ao menor valor de energia de gap do material, que aumenta sua eficiência sob radiações menos energéticas presentes na fonte luminosa utilizada. O material XC/ZnO 2.0 apresentou atividade similar ao óxido de zinco, enquanto que os materiais com maior quantidade de carbono se mostram inferiores no que tange à degradação do 4-clorofenol. Isso pode ser explicado pela menor quantidade de semiconductor presente nesses compósitos, que foi insuficiente para propagar o mecanismo de fotocatalise eficientemente (Moraes et al., 2018, 2019).

No que tange à análise cinética dos dados obtidos, o modelo cinético simplificado de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Equação 16) é frequentemente usado para descrever a cinética de reações fotocatalíticas (Moraes et al., 2019).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t \quad (16)$$

Sendo: C_0 a concentração encontrada no início do processo de fotodegradação e k_{app} a constante de velocidade aparente da reação. O valor de k_{app} pode ser encontrado pelo cálculo da inclinação da reta obtida no gráfico $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ versus t .

A Tabela 2 mostra os parâmetros cinéticos obtidos pela adequação dos dados reacionais ao modelo cinético proposto.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos obtidos pela utilização do modelo de pseudo-primeira ordem

Material	Degradação (%)	k_{app} (min⁻¹)	R²
ZnO	61	0,0029	0,987
XC/ZnO 1.0	71	0,0043	0,985
XC/ZnO 2.0	63	0,0030	0,986
XC/ZnO 3.0	53	0,0023	0,981
XC/ZnO 4.0	33	0,0018	0,983

Os parâmetros mostram que o modelo cinético utilizado é apropriado para descrever a cinética das reações fotocatalíticas realizadas, uma vez que os valores R^2 estão próximos de 1. Ademais, o compósito XC/ZnO 1.0 pode ser tomado como fotocatalisador de maior eficiência, uma vez que o valor de sua constante velocidade é superior entre os materiais testados.

Dessa forma, para a avaliação do material XC/ZnO-Bi₂O₃ x% a proporção de carbono a ser utilizada ficará definida como a mesma empregada na produção do material XC/ZnO 1.0, onde 1 g de tanino foi adicionado durante a rota de síntese.

4.1.2 Avaliação do efeito da razão ZnO/Bi₂O₃ e da temperatura de calcinação nas propriedades do material XC/ZnO-Bi₂O₃ x%

Nessa seção, primeiramente foi avaliada a atividade fotocatalítica dos materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x% desenvolvidos, de modo a determinar os valores ótimos da razão ZnO/Bi₂O₃ e da temperatura de calcinação para a maximização da atividade fotocatalítica dos compósitos desenvolvidos. Após essa etapa, foi conduzida uma extensa caracterização dos materiais produzidos, de modo a elucidar os resultados obtidos nos testes fotocatalíticos. Novamente, vale ressaltar que os materiais nessa seção foram produzidos em meio aquoso

por rota alcalina. O efeito de rota de síntese e solvente nas propriedades dos materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x% será mostrado em seções posteriores, utilizando os valores ótimos da razão ZnO/Bi₂O₃ e da temperatura de calcinação definidos na atual seção.

4.1.2.1 Avaliação fotocatalítica dos compósitos XC/ZnO-Bi₂O₃ x%

A princípio, é necessário evidenciar que a temperatura máxima de calcinação possível para os materiais nessa seção foi de 600 °C, uma vez que o tratamento térmico acima dessa temperatura levava à oxidação da fase carbonosa e heterogeneidade entre os materiais.

Antes dos testes fotocatalíticos, a adsorção da molécula de 4-clorofenol foi avaliada para os materiais produzidos. A temperatura de calcinação teve influência nas propriedades adsorptivas dos materiais produzidos, sendo que somente os materiais calcinados a 600 °C apresentaram adsorção mensurável da molécula. A Figura 24 mostra os resultados de adsorção obtidos para os materiais calcinados a 600 °C.

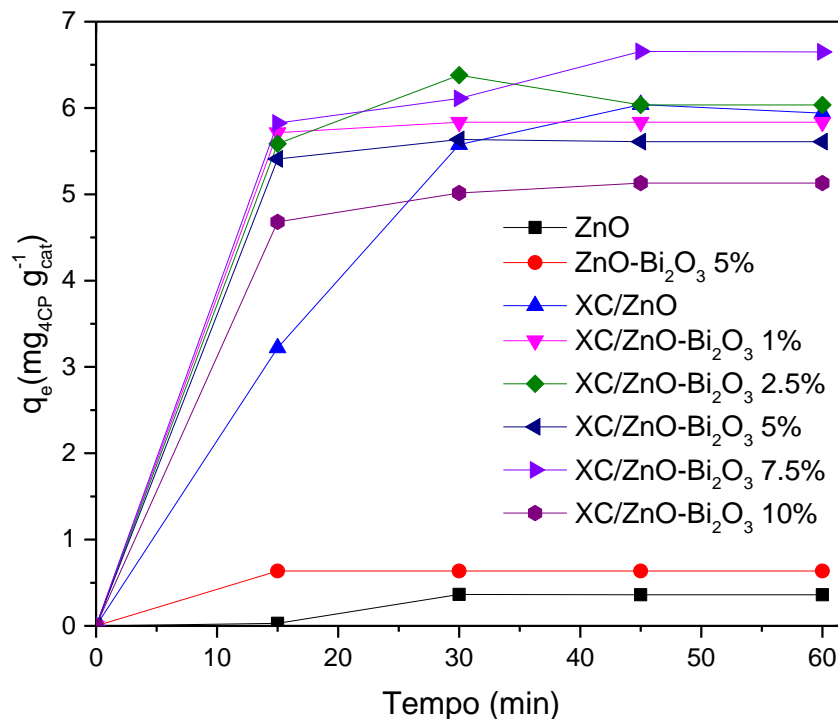


Figura 24 - Resultados de adsorção obtidos para os materiais calcinados a 600 °C (m= 0,1 g, V=0,5 L, C₀=10 mg L⁻¹)

Observa-se que os materiais sem carbono em sua composição apresentaram adsorção praticamente nula do 4-clorofenol. O material XC/ZnO e os XC/ZnO-Bi₂O₃ x%

apresentaram capacidades de adsorção similares, implicando que a adição de bismuto e a razão ZnO/Bi₂O₃ tem pouca influência na capacidade de adsorção de 4CP dos materiais.

Tendo determinado o tempo de equilíbrio de adsorção-dessorção para os materiais, os testes fotocatalíticos foram então realizados.

A Figura 25 mostra os resultados de fotodegradação da molécula 4-clorofenol obtidos utilizando os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x% sob radiação solar simulada, variando os parâmetros de temperatura de calcinação e razão ZnO/Bi₂O₃.

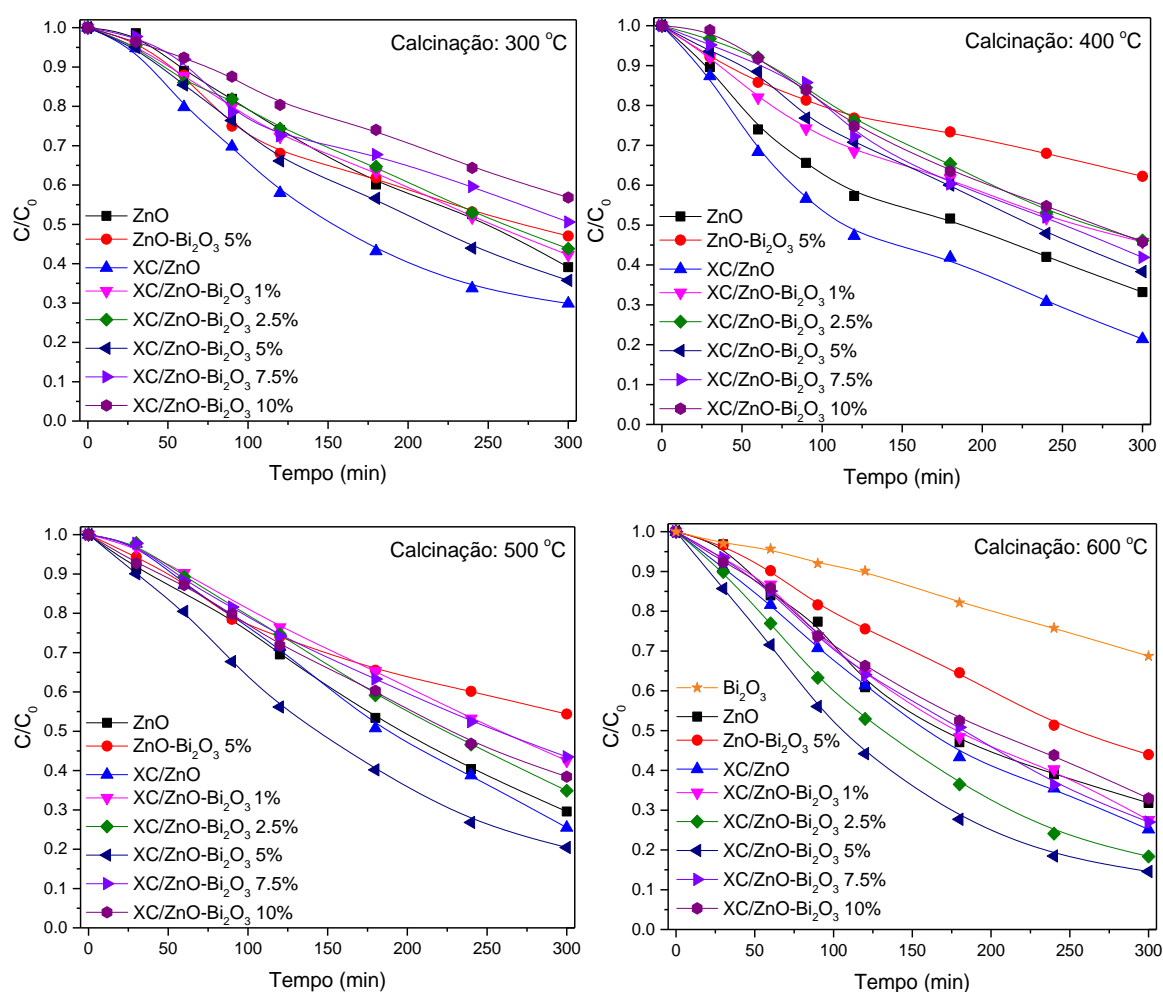


Figura 25 - Resultados de fotodegradação para os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x% calcinados a diferentes temperaturas ($m=0,1$ g, $V=0,5$ L, $C_0=10$ mg L⁻¹, Radiação solar)

Primeiramente, pode-se notar que o material XC/ZnO apresenta a maior atividade fotocatalítica nas temperaturas de calcinação de 300 e 400 °C. Nessa faixa de temperatura, pode-se ver que a adição da fase de bismuto não acarretou em melhorias nas propriedades fotocatalíticas dos materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x%, sendo a atividade desses materiais

inferiores às apresentadas pelo material binário de xerogel de carbono e pelo óxido de zinco. Nota-se também que a proporção de maior eficiência entre os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x% foi a de 5% de Bi₂O₃. Aplicando essa mesma proporção para o material binário (ZnO-Bi₂O₃ 5%), verifica-se que a eficiência desse material em relação ao composto XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% é consideravelmente inferior, implicando que o carbono tem papel fundamental na eficiência fotocatalítica do material XC/ZnO-Bi₂O₃ x%.

Contudo, observa-se que para as temperaturas de 500 e 600 °C a adição da fase de bismuto resultou em uma melhora significativa na atividade fotocatalítica dos materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x% em relação ao XC/ZnO. Vê-se que o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% promoveu a maior degradação da molécula de 4-clorofenol nas temperaturas de 500 e 600 °C, obtendo aproximadamente 85% de degradação da molécula de 4-clorofenol quando calcinado a 600 °C. Dessa forma, fica claro que a fotoatividade dos materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x% depende fortemente da temperatura de calcinação empregada, assim como da razão ZnO/Bi₂O₃ utilizada. Os dados também evidenciam que o material binário ZnO-Bi₂O₃ 5% continua apresentando degradação inferior em temperaturas de calcinação mais altas, confirmando que a incorporação do xerogel de carbono ao material é de suma importância para o aumento da atividade fotocatalítica do compósito XC/ZnO-Bi₂O₃ x%.

Ademais, vê-se que o óxido de bismuto puro ($T_{\text{cal}} = 600$ °C) apresentou a menor capacidade de degradação da molécula de 4-clorofenol sob radiação solar entre os materiais testados, provavelmente devido à sua alta taxa de recombinação das cargas fotogeradas, concordando com dados existentes na literatura relacionada às propriedades fotocatalíticas desse material (Benyamina et al., 2019; Medina et al., 2018; Wang et al., 2015).

Como descrito na seção 4.1.2., a cinética de fotodegradação da molécula de 4-clorofenol foi ajustada utilizando o modelo cinético de primeira ordem descrito na Equação 16. Os dados cinéticos obtidos estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais testados ($k_{app} = [\text{min}^{-1}]$)

Material	T = 300 °C			T = 400 °C			T = 500 °C			T = 600 °C		
	<i>Degradação</i> (%)	k_{app}	R^2	<i>Degradação</i> (%)	k_{app}	R^2	<i>Degradação</i> (%)	k_{app}	R^2	<i>Degradação</i> (%)	k_{app}	R^2
ZnO	61	0,0033	0,973	67	0,0038	0,974	71	0,0036	0,981	69	0,0037	0,983
ZnO-Bi₂O₃ 5%	53	0,0020	0,978	48	0,0017	0,965	46	0,0022	0,979	57	0,0026	0,983
XC/ZnO	71	0,0043	0,985	79	0,0046	0,978	75	0,0044	0,969	75	0,0044	0,991
XC/ZnO-Bi₂O₃ 1%	58	0,0027	0,991	55	0,0027	0,984	58	0,0029	0,976	73	0,0042	0,982
XC/ZnO-Bi₂O₃ 2,5%	57	0,0026	0,990	54	0,0025	0,979	66	0,0032	0,964	82	0,0058	0,992
XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%	65	0,0030	0,992	62	0,0034	0,989	80	0,0052	0,989	86	0,0069	0,997
XC/ZnO-Bi₂O₃ 7,5%	50	0,0022	0,980	49	0,0027	0,980	57	0,0031	0,985	73	0,0041	0,986
XC/ZnO-Bi₂O₃ 10%	44	0,0018	0,988	45	0,0025	0,979	62	0,0030	0,987	68	0,0036	0,993

Os coeficientes de correlação (R^2) encontrados confirmam que o modelo cinético proposto descreve satisfatoriamente o sistema estudado, uma vez que os valores obtidos se encontram próximos de 1.

Em relação à velocidade das reações estudadas, pode-se ver na Tabela 3 que os materiais ZnO e XC/ZnO não apresentam variações significativas em seus valores de constante de velocidade aparente (k_{app}) com a variação da temperatura de calcinação, indicando que este fator não tem influência significativa na eficiência fotocatalítica desses materiais. Os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x%, por outro lado, apresentam uma forte relação entre temperatura de calcinação e k_{app} , de modo que um aumento da temperatura do tratamento térmico ocasiona um aumento significativo na eficiência fotocatalítica dos materiais. Nota-se que, quando calcinado na temperatura de 600 °C, o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% obteve o maior valor de k_{app} entre todos os testes realizados, sendo este 1,6 vezes maior do que valor encontrado para o XC/ZnO e 1,9 vezes maior que o valor encontrado para o ZnO puro.

Dessa forma, fica evidente que a temperatura de calcinação utilizada para a produção dos materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x% é intrinsecamente relacionada à atividade fotocatalítica final, de modo que esse parâmetro provavelmente está ligado a modificações estruturais e morfológicas benéficas ao processo de ativação fotônica. Esse efeito será avaliado de maneira detalhada na seção de caracterização dos materiais produzidos.

Em seguida, de modo a estudar a sensibilidade dos materiais desenvolvidos à radiação menos energética, testes foram realizados sob radiação visível. A Figura 26 mostra os resultados de fotodegradação da molécula 4-clorofenol obtidos utilizando os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x% sob radiação visível, variando os parâmetros de temperatura de calcinação e razão ZnO/Bi₂O₃.

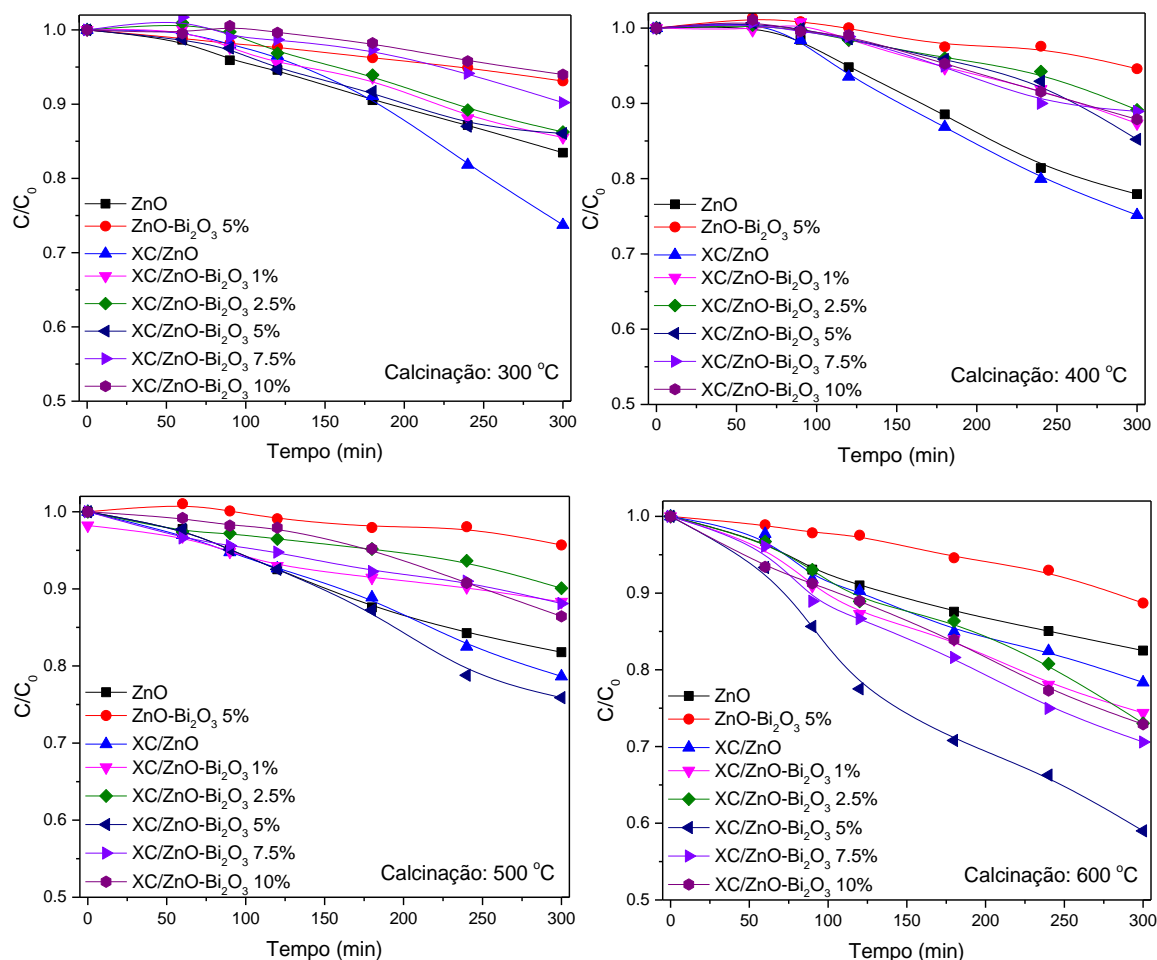


Figura 26 - Resultados de fotodegradação para os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x% calcinados a diferentes temperaturas ($m = 0,1$ g, $V = 0,5$ L, $C_0 = 10$ mg L⁻¹, Radiação visível)

Nota-se que o comportamento obtido para os testes fotocatalíticos realizados sob radiação visível foi similar ao obtidos nos testes solares, sendo que os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x% apresentaram capacidade de degradação superior quando calcinados a temperaturas mais altas. Novamente, o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a 600 °C apresentou a melhor capacidade de degradação do 4-clorofenol, confirmando a temperatura de calcinação de 600 °C e a razão ZnO/Bi₂O₃ desse material como ideais para a maximização da atividade fotocatalítica do material XC/ZnO-Bi₂O₃ x%. O óxido de bismuto puro não apresentou atividade fotocatalítica mensurável no teste fotocatalítico sob radiação visível.

A cinética de degradação dos testes realizados sob radiação visível também foi avaliada utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem. Os resultados se encontram na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais testados (k_{app} = $[\text{min}^{-1}]$, Radiação visível)

Material	T = 300 °C			T = 400 °C			T = 500 °C			T = 600 °C		
	Degradação (%)	k_{app}	R^2	Degradação (%)	k_{app}	R^2	Degradação (%)	k_{app}	R^2	Degradação (%)	k_{app}	R^2
ZnO	17	0,0008	0,997	23	0,0011	0,994	19	0,0009	0,986	18	0,0008	0,982
ZnO-Bi₂O₃ 5%	7	0,0002	0,989	6	0,0003	0,944	5	0,0002	0,979	12	0,0004	0,963
XC/ZnO	27	0,0012	0,962	26	0,0012	0,998	24	0,0010	0,969	23	0,0009	0,977
XC/ZnO-Bi₂O₃ 1%	15	0,0003	0,987	13	0,0006	0,962	12	0,0005	0,960	25	0,0010	0,987
XC/ZnO-Bi₂O₃ 2,5%	14	0,0007	0,994	11	0,0005	0,955	10	0,0004	0,962	27	0,0011	0,975
XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%	14	0,0007	0,975	15	0,0007	0,959	25	0,0011	0,985	41	0,0018	0,981
XC/ZnO-Bi₂O₃ 7,5%	10	0,0004	0,963	12	0,0006	0,969	12	0,0005	0,989	30	0,0012	0,988
XC/ZnO-Bi₂O₃ 10%	7	0,0003	0,988	13	0,0006	0,987	14	0,0005	0,947	28	0,0011	0,995

Novamente, os valores de R^2 se aproximam do valor unitário, indicando um bom ajuste ao modelo cinético proposto. O comportamento dos valores de k_{app} é similar ao encontrado para os testes sob radiação solar, sendo os valores máximos encontrados para os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x% na temperatura de calcinação de 600 °C.

Tendo determinado os valores ideais para a razão ZnO/Bi₂O₃ e temperatura de calcinação, o estudo da degradação da molécula de bisfenol-A foi avaliado. Para esses testes, o material utilizado foi o XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a 600 °C, que apresentou a melhor capacidade de degradação da molécula de 4-clorofenol.

Primeiramente, nenhum material testado apresentou adsorção significativa da molécula de bisfenol-A. Sendo assim, os testes fotocatalíticos foram realizados, sob radiação solar simulada e radiação visível, utilizando a mesma metodologia empregada nos testes anteriores. Os resultados obtidos estão expostos na Figura 27.

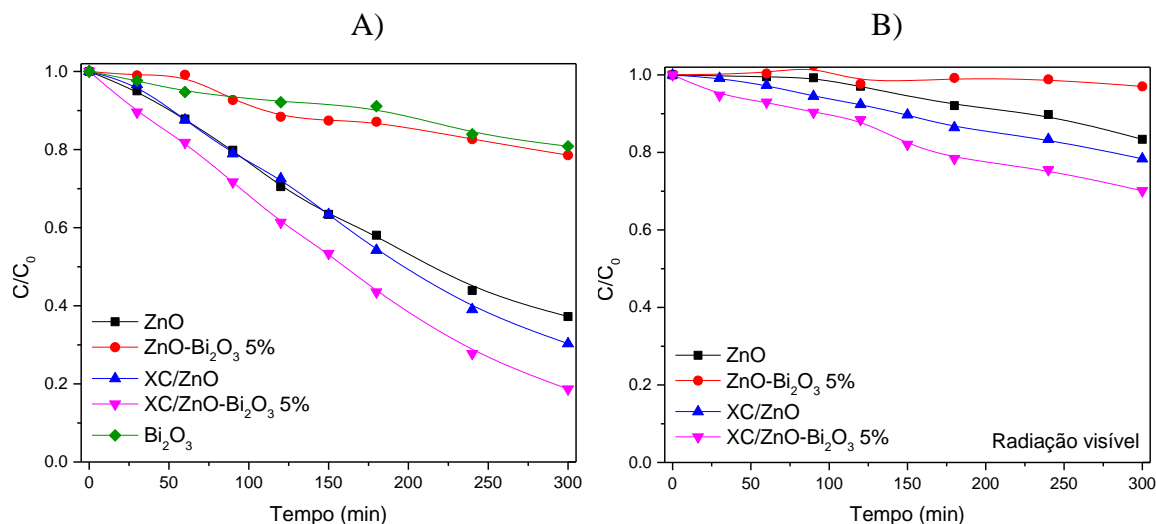


Figura 27 - Resultados de degradação fotocatalítica da molécula bisfenol-A utilizando os materiais desenvolvidos: A) Radiação solar e B) Radiação visível ($m=0,1$ g, $V=0,5$ L, $C_0=10$ mg L⁻¹)

Pode-se ver que, para a degradação da molécula de bisfenol-A, o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a 600 °C apresentou as melhores eficiências para os dois tipos de radiação testadas. O comportamento exibido foi similar ao obtido para a molécula de 4-clorofenol, mostrando que a eficiência superior do material desenvolvido se mantém para diferentes tipos de moléculas orgânicas.

Os resultados da análise cinética dos resultados acima se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais testados ($k_{app}=[\text{min}^{-1}]$, Radiação visível)

Material	Radiação Solar			Radiação Visível		
	Degradação (%)	k_{app}	R^2	Degradação (%)	k_{app}	R^2
ZnO	60	0,0032	0,982	18	0,007	0,951
ZnO-Bi₂O₃ 5%	22	0,0008	0,977	2	-	-
XC/ZnO	71	0,0036	0,966	23	0,0009	0,979
XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%	82	0,0050	0,962	27	0,0014	0,981
Bi₂O₃	19	0,0007	0,977	-	-	-

Os dados mostram uma boa adequação ao modelo proposto e evidenciam a superioridade do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, que obteve valores de constante de velocidade aparente significativamente superiores aos materiais binários e ao ZnO puro, para ambas as radiações testadas.

4.1.2.2 Caracterização dos materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x%

Nesta seção foram avaliadas as propriedades estruturais, morfológicas e óticas dos materiais desenvolvidos, de modo a elucidar os resultados obtidos nos testes fotocatalíticos realizados. O efeito da razão ZnO/Bi₂O₃ foi avaliada para os materiais calcinados a 600 °C, que apresentaram a melhor resposta fotocatalítica. Da mesma forma, o efeito da temperatura de calcinação foi avaliado utilizando o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, que obteve a melhor eficiência fotocatalítica entre as razões ZnO/Bi₂O₃ testadas.

4.1.2.2.1 Difractometria de raios X (XC/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 28 mostra a influência da temperatura de tratamento térmico nas propriedades do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%.

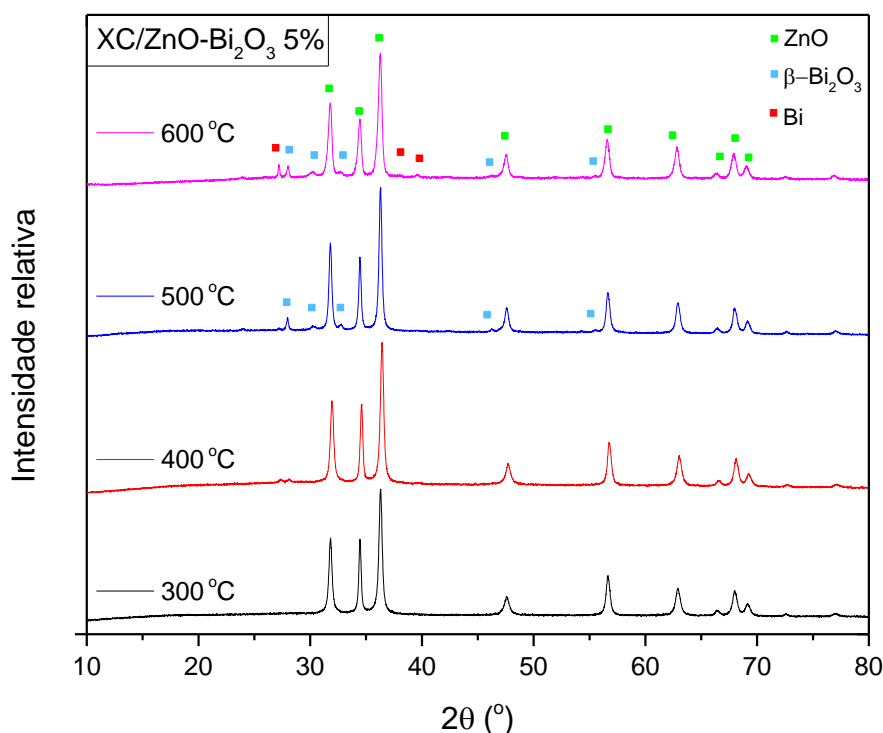


Figura 28 - Efeito da temperatura de calcinação na estrutura cristalina do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%

Analisando a Figura 28, fica claro que a temperatura de calcinação tem influência significativa na estrutura cristalina dos materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x% preparados.

Primeiramente, vê-se que para as temperaturas de 300 e 400 °C somente a fase relacionada ao óxido de zinco hexagonal (Wurtzita) está presente. Novamente, os picos relativos à essa fase podem ser observados nos ângulos 2θ de: 31,8°, 34,4°, 36,3°, 47,5°, 56,6°, 62,9°, 66,6°, 68,0°, e 69,2°, com os planos de reflexão correspondentes: (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) e (2 0 1) (Moraes et al., 2019). Está evidente que o processo de calcinação empregado não foi capaz de cristalizar de maneira significativa nenhuma estrutura ordenada baseada no bismuto presente na amostra.

Estruturas amorfas apresentam alto nível de desordem entre seus átomos, o que leva à criação de uma grande quantidade de defeitos estruturais distribuídos na matriz do material. No processo fotocatalítico, esses defeitos podem funcionar como centros de recombinação das cargas fotogeradas, o que diminui significativamente a atividade catalítica do material preparado (Li et al., 2017; Zhang et al., 2019). Xiao et al. (2013) reportaram que a fase β -Bi₂O₃ apresentou atividade fotocatalítica superior quando calcinada em temperaturas elevadas, de modo que a baixa cristalinidade do material obtida em temperaturas baixas causou uma queda brusca na atividade do material. Dessa forma, fica explicado o efeito negativo provocado pela adição de bismuto nos materiais calcinados a menores temperaturas

(Figuras 25 e 26), uma vez que a alta taxa de recombinação provocada pelos defeitos estruturais da fase amorfa de bismuto foi a responsável pela diminuição da atividade fotocatalítica dos materiais.

Na temperatura de calcinação de 500 °C, observa-se que uma nova fase está presente. Esta fase corresponde a estrutura tetragonal β -Bi₂O₃. Os picos relativos à essa fase podem ser encontrados nas posições 2θ de: 28°, 30,3°, 32,75°, 46,3° e 55,6°; com os respectivos planos de reflexão: (2 2 1), (3 1 1), (4 0 0), (4 0 2) e (6 2 1) (Liu et al., 2013).

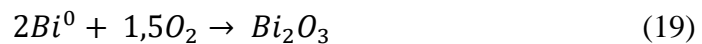
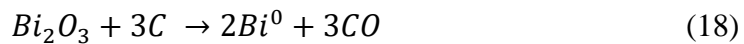
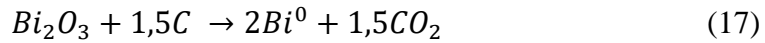
A fase β -Bi₂O₃ é reportada como uma fase metaestável do óxido de bismuto, que se transforma na fase α -Bi₂O₃ quando resfriada. Contudo, o xerogel de carbono presente na estrutura do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% pode ser responsável pela estabilização dessa fase em baixas temperaturas, pois essa fase carbonosa já foi reportada como responsável pela modificação e estabilização estrutural da fase TT do óxido de nióbio em baixas temperaturas (Moraes et al., 2018).

Do ponto de vista do processo fotocatalítico, a formação da fase β -Bi₂O₃ é benéfica à atividade fotocatalítica do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, uma vez que, dentre as fases existentes do óxido de bismuto, a fase β -Bi₂O₃ foi reportada como a de maior eficiência fotocatalítica, devido à sua baixa energia de gap (2.4 eV) (Xiao et al., 2013).

Ainda analisando processo fotocatalítico, a heterojunção entre semicondutores do tipo n (ZnO) e do tipo p (β -Bi₂O₃) está relacionada a um aumento significativo na eficiência fotocatalítica de semicondutores. Como exemplificado anteriormente, quando semicondutores do tipo n e p estão em contato uma região eletricamente carregada é formada na heterojunção entre os materiais, devido à transferência de cargas entre os semicondutores. Quando esses semicondutores são irradiados com fótons de energia maior que sua energia de gap, as cargas fotogeradas (par elétron/vacância) são facilmente separadas pela ação do campo elétrico presente na heterojunção entre os semicondutores. Devido a este fenômeno, os elétrons são transferidos para a banda de condução do semicondutor do tipo n e as vacâncias são transferidas para a banda de valência do semicondutor do tipo p. Dessa forma, uma diminuição da recombinação do par elétron/vacância é gerada, aumentando a atividade fotocatalítica do material desenvolvido (Wang et al., 2014). Sendo assim, o efeito da heterojunção p-n entre o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de bismuto (β -Bi₂O₃) foi responsável pelo aumento na atividade fotocatalítica dos materiais calcinados na temperatura de 500 °C, como evidenciado pelas Figuras 25 e 26.

Finalmente, para a temperatura de calcinação de 600 °C, pode-se ver que três fases cristalinas distintas estão presentes na estrutura do material. Além das fases relacionadas ao óxido de zinco hexagonal e ao óxido de bismuto tetragonal, identificam-se picos relativos à fase romboédrica do bismuto metálico. Esses picos estão localizados nas posições 2θ de: 27,2°, 38,1° e 39,7°; com os respectivos planos de reflexão: (0 1 2), (1 0 4) e (1 1 0).

A presença da fase de bismuto metálico pode ser explicada pela redução da fase β - Bi_2O_3 na presença de carbono em altas temperaturas. Esse tipo de comportamento é reportado na literatura e pode ser expresso pelas Equações 17 à 19 (Sarafraz et al., 2019; Zhang et al., 2018).



As Equações 17 e 18 representam a redução do óxido de bismuto em atmosferas ricas e pobres em oxigênio, respectivamente. Ambas são endotérmicas e espontâneas na faixa de temperatura entre 200 e 1300 °C. A Equação 19 representa a oxidação do bismuto metálico formado na presença de oxigênio, que regenera o óxido de bismuto reduzido. Essa reação é exotérmica e espontânea na faixa de temperatura entre 25 e 1300 °C (Sarafraz et al., 2019). Contudo, como o processo de tratamento térmico foi realizado em atmosfera de nitrogênio, a oxidação do bismuto metálico formado foi inibida.

A incorporação da fase de bismuto metálico ao fotocatalisador também é vantajosa para a otimização da eficiência fotocatalítica do material, uma vez que a heterojunção entre metal e semicondutor leva à formação da chamada barreira Schottky. Essa barreira consiste em uma região carregada na heterojunção entre semicondutor e metal, de modo que na interface entre os materiais elétrons fluem do material de maior energia de Fermi (semicondutor) para o material de menor energia de Fermi (metal). Dessa forma, os elétrons foto gerados são transferidos do semicondutor para a fase metálica, inibindo a recombinação do par elétron/vacância (Wang et al., 2014). A literatura relacionada ao fenômeno reporta o aumento da eficiência de ambos óxido de zinco e óxido de bismuto pela dopagem estrutural com bismuto metálico, devido à sua habilidade de capturar elétrons formados no processo fotocatalítico, que é comparável ao efeito obtido por metais nobres, como ouro e platina (Patil et al., 2016; Tian et al., 2016; Wang et al., 2014; Zhang et al., 2018).

Dessa maneira, pode-se relacionar a elevada atividade fotocatalítica do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a 600 °C à 3 tipos de heterojunção, que ocorrem simultaneamente na matriz do fotocatalisador:

- i) Heterojunção semicondutor/material carbonoso entre ZnO/ β -Bi₂O₃ e xerogel de carbono;
- ii) Heterojunção do tipo p-n entre os semicondutores ZnO e β -Bi₂O₃;
- iii) Heterojunção do tipo metal-semicondutor devido à dopagem com bismuto metálico.

A Figura 29 mostra o efeito da razão ZnO/Bi₂O₃ na estrutura cristalina dos materiais calcinados a 600 °C.

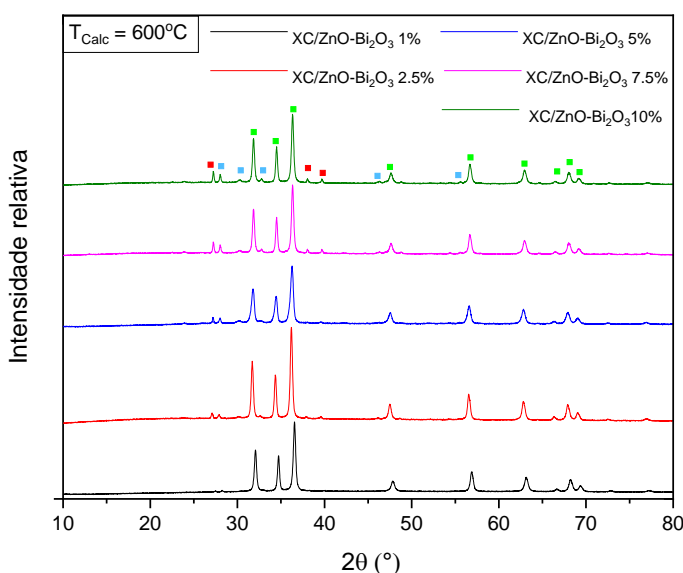


Figura 29 - Influencia da razão ZnO/Bi₂O₃ na estrutura cristalina dos materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x% calcinados a 600 °C

De acordo com a Figura 29, observa-se que o comportamento encontrado para os materiais com diferentes razões ZnO/Bi₂O₃ é similar ao encontrado para o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, avaliado anteriormente. Dessa forma, pode-se identificar 3 fases presentes na estrutura cristalina dos materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x%: fase hexagonal do óxido de zinco, fase tetragonal do óxido de bismuto e fase romboédrica do bismuto metálico.

De modo a investigar as frações mássicas de cada componente cristalino presente no fotocatalisador, foi realizado o ajuste dos difratogramas pelo método de refinamento de Rietveld. Os dados obtidos para cada material estão expostos na Tabela 6.

Tabela 6 - Proporções obtidas utilizando o método de refinamento de Rietveld

Material	ZnO (% m/m)	Bi₂O₃ (% m/m)	Bi (% m/m)	χ^2
XC/ZnO-Bi₂O₃ 2.5%	98,39	0,86	0,75	6,01
XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%	97,68	1,42	1,00	5,92
XC/ZnO-Bi₂O₃ 7.5%	95,99	2,18	1,83	5,11
XC/ZnO-Bi₂O₃ 10%	93,90	3,34	2,76	5,07

De acordo com a Tabela 6, nota-se que a quantidade de óxido de bismuto e bismuto é proporcional ao aumento de nitrato de bismuto utilizado na síntese inicial, como esperado. Também se observa que a quantidade de óxido de bismuto nas amostras é sempre superior à quantidade de bismuto metálico, de modo que a razão global entre essas fases é de aproximadamente 0,55 Bi₂O₃/0,45 Bi⁰.

A literatura reporta que, de maneira isolada, o óxido de bismuto apresenta fotoatividade inferior ao óxido de zinco, devido a uma maior taxa de recombinação entre as cargas fotogeradas nesse semicondutor (Benyamina et al., 2019; Medina et al., 2018; Wang et al., 2015). Dessa forma, a razão ideal entre ZnO e Bi₂O₃ deve favorecer o efeito das heterojunções na atividade fotocatalítica do material sem que o aumento na porcentagem de óxido de bismuto influencie negativamente a atividade do compósito. Sendo assim, nesse trabalho a proporção utilizada no material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% provou-se ideal para maximizar o efeito benéfico da modificação proposta.

A Figura 30 mostra uma comparação entre os difratogramas dos materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi₂O₃ 5% e ZnO, todos calcinados a temperatura de 600 °C.

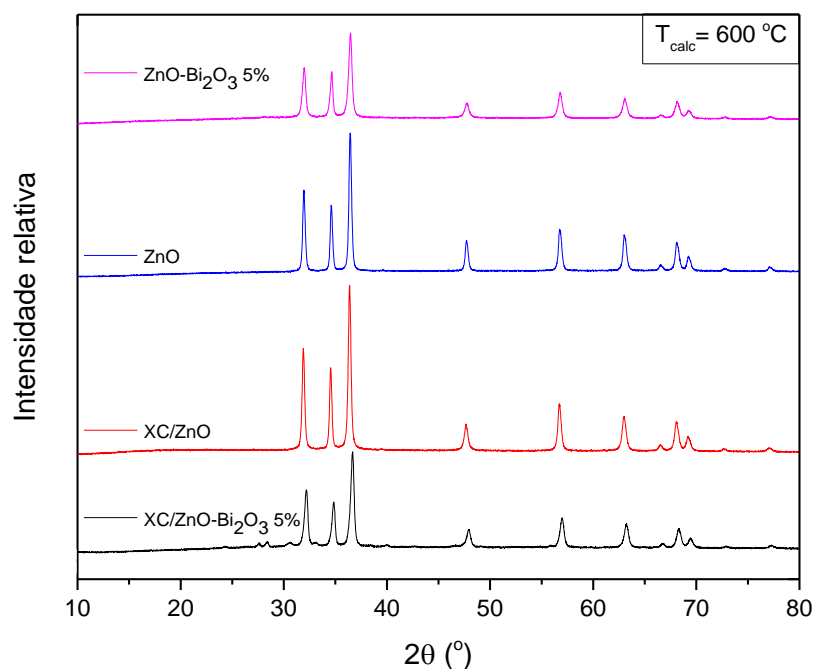


Figura 30- Comparação entre os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi₂O₃ 5% e ZnO calcinados a temperatura de 600 °C

Analisando a Figura 30, vê-se que os materiais XC/ZnO e ZnO apresentaram somente os picos relativos ao óxido de zinco de estrutura hexagonal, como esperado. Contudo, pode-se ver também que o material ZnO-Bi₂O₃ 5% não apresentou nenhum pico relativo às fases de bismuto presentes no material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, indicando que toda a fração mássica contendo bismuto se encontra em estado amorfo. Como discutido anteriormente, o alto número de defeitos desse tipo de estrutura leva a uma alta taxa de recombinação de cargas fotogeradas, o que diminui a eficiência fotocatalítica do material. Esse fator, somado com a inexistência de heterojunções carbono/semicondutor no material, explica a péssima atividade fotocatalítica do material ZnO-Bi₂O₃ 5% em todos os testes fotocatalíticos realizados. Ademais, fica clara a importância da adição do xerogel de carbono ao material, uma vez que este foi claramente responsável pela cristalização e estabilização das fases de bismuto presentes nos materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ x%.

A literatura relacionada ao fenômeno da fotocatalise heterogênea reporta que o tamanho aparente do cristalito do óxido de zinco tem efeito sobre sua atividade fotocatalítica, sendo que uma maior eficiência fotocatalítica está ligada a presença de cristalitos de menor tamanho aparente (Pardeshi e Patil, 2009; Strauss et al., 2014).

Sendo assim, a relação de Scherrer (Equação 20) foi utilizada para estimar o tamanho de cristalito dos materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi₂O₃ 5% e ZnO (Bechambi et al., 2015).

$$L_c = 0,9\lambda/\beta_c \cos(\theta) \quad (20)$$

Onde L_c corresponde ao tamanho aparente do cristalito do material, λ é igual ao comprimento de onda de raios X emitidos pelo cobre ($\lambda_{Cu} = 1,54$ nm) e θ e β_c são iguais ao ângulo de difração e a largura à meia altura do pico (100), respectivamente.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Tamanhos de cristalito aparentes para os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi₂O₃ 5% e ZnO ($T_{calc} = 600$ °C)

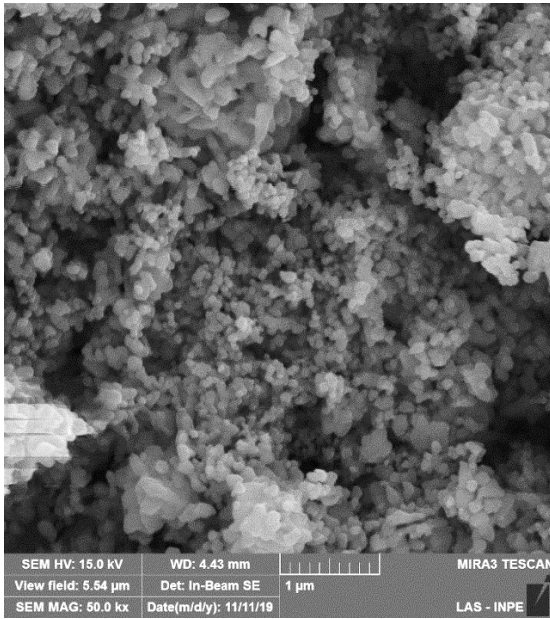
Material	β_c (rad)	L_c (nm)
XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%	0,00655	22,02
XC/ZnO	0,00494	29,17
ZnO-Bi₂O₃ 5%	0,00642	22,43
ZnO	0,00478	30,13

Nota-se que os materiais com bismuto em sua composição apresentaram uma redução significativa nos valores de tamanho aparente de cristalito da fase de óxido de zinco. Dessa forma, no que tange ao efeito dessa propriedade na eficiência fotocatalítica dos materiais, a adição de bismuto é benéfica ao material.

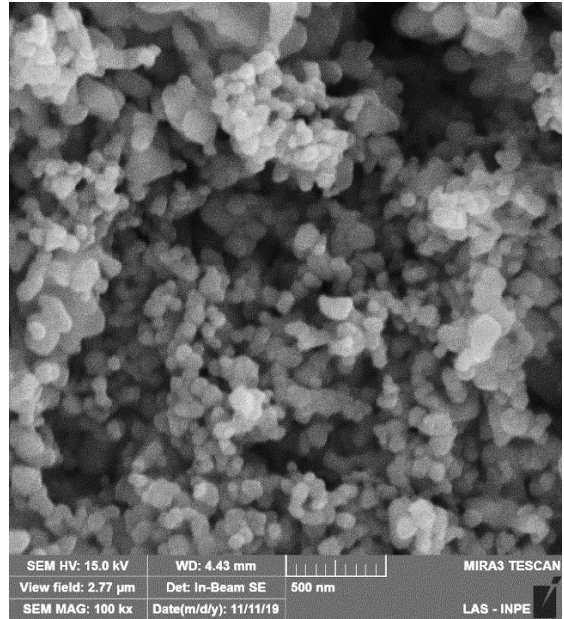
4.1.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) (XC/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 31 mostra as micrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura para os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi₂O₃ 5% e ZnO, todos calcinados a temperatura de 600 °C.

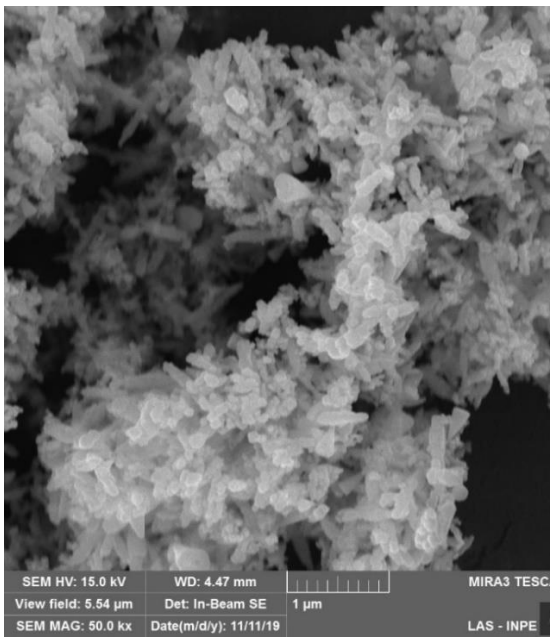
A)



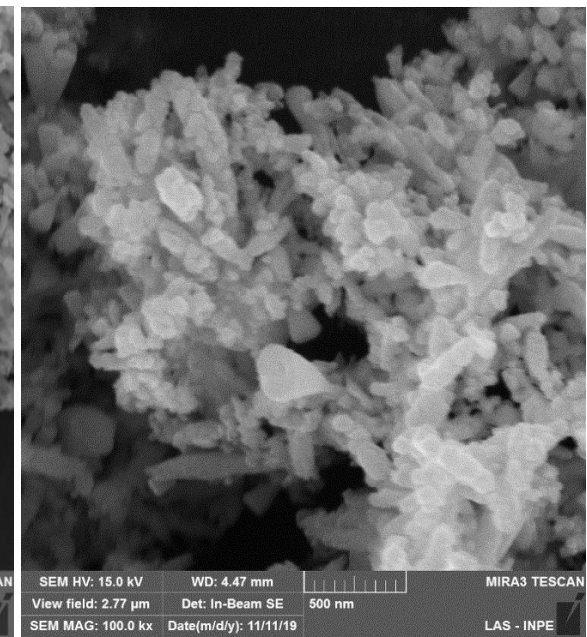
B)



C)



D)



continua

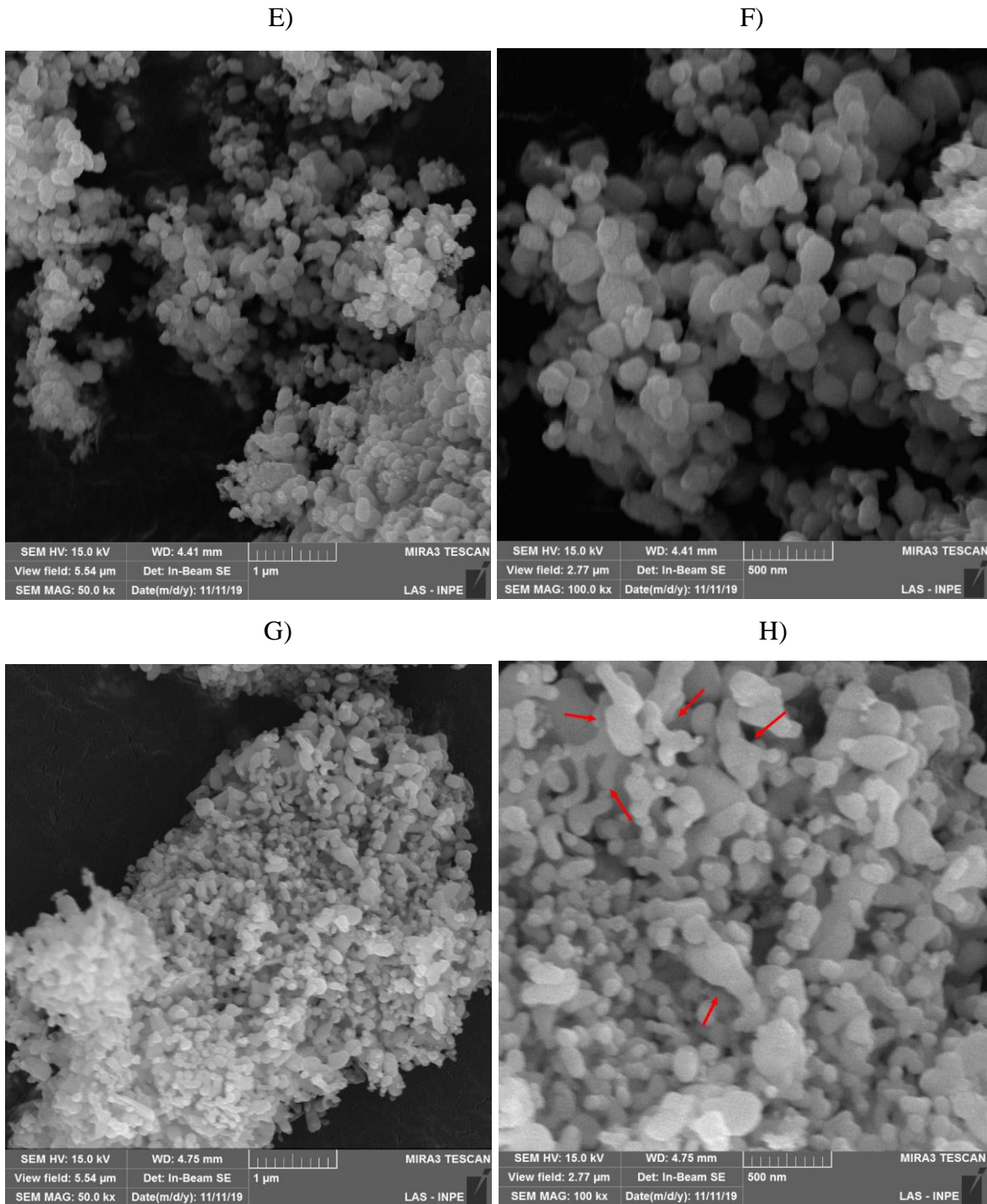


Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura para os materiais: A) ZnO (50000x), B) ZnO (100000x), C) ZnO-Bi₂O₃ 5% (500000x), D) ZnO-Bi₂O₃ 5% (100000x), E) XC/ZnO (50000x), F) XC/ZnO (100000x), G) XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (50000x) e H) XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (100000x)

Analisando as Figuras 31A e 31B, observa-se que o óxido de zinco (ZnO) produzido é formado por aglomerados de partículas de característica esférica, de aproximadamente 100 nm. O material XC/ZnO (Figuras 31E e 31F) mostra a mesma

morfologia, contudo, o tamanho das partículas obtidas é maior (≈ 150 nm), indicando a incorporação do xerogel de carbono ao semiconductor.

O material ZnO-Bi₂O₃ 5% é composto de partículas esféricas e bastonetes, evidenciando que a adição do bismuto a esse material afetou severamente a morfologia do óxido de zinco. Vê-se também que o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (Figuras 31G e 31H) é composto em sua maioria de partículas iguais às encontradas no material XC/ZnO. Contudo, partículas disformes (indicadas pelas setas vermelhas) podem ser observadas na superfície do material, indicando heterogeneidade na distribuição das fases presentes nesse material.

Para melhor avaliação da morfologia do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada. Os resultados obtidos se encontram na Figura 32.

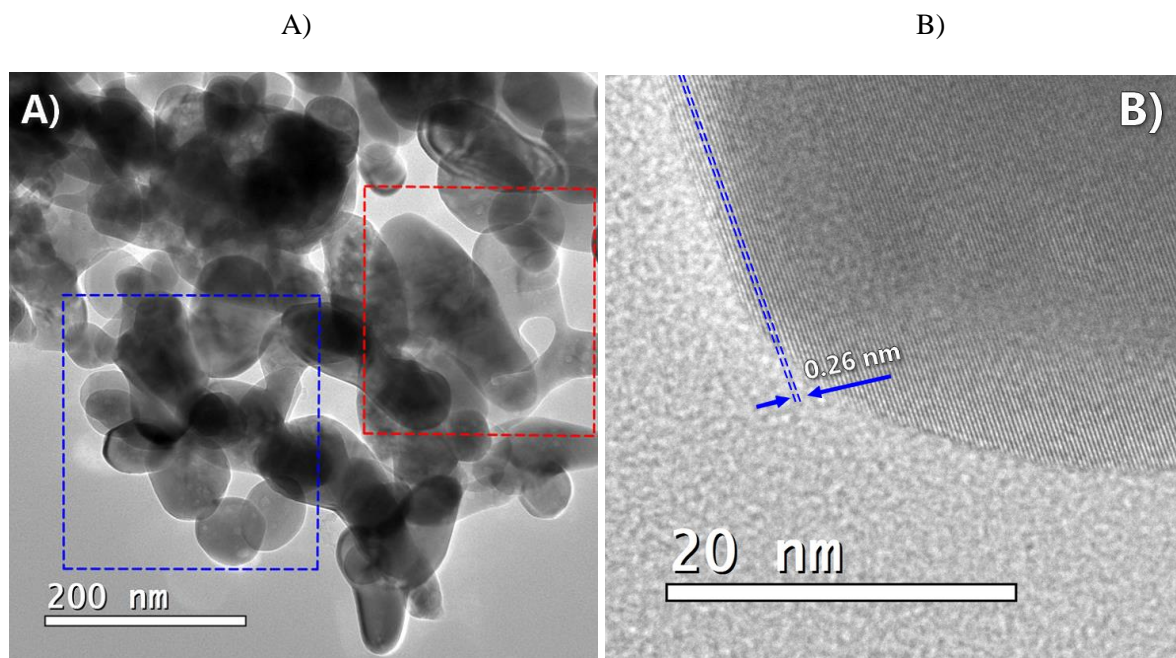


Figura 32 - Microscopia eletrônica de transmissão para o XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%: A)200000x e B)1500000x

Observa-se na Figura 32A que o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% é realmente composto por partículas de caráter esférico (destaque azul) e caráter disforme (destaque vermelho). Além disso, pode-se identificar a fase presente nas partículas esféricas como a hexagonal do óxido de zinco, uma vez que a micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução (Figura 32B) mostrou uma distância interplanar de 0.26 nm, que é característica do plano (0 0 2) da Wurtzita (Zhang et al., 2007).

4.1.2.2.3 Espectroscopia de energia dispersiva (XC/ZnO-Bi₂O₃ x%)

De modo a avaliar a composição e distribuição elementar do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, foi realizada o mapeamento elementar pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva. Os resultados são mostrados na Figura 33 e Tabela 8.

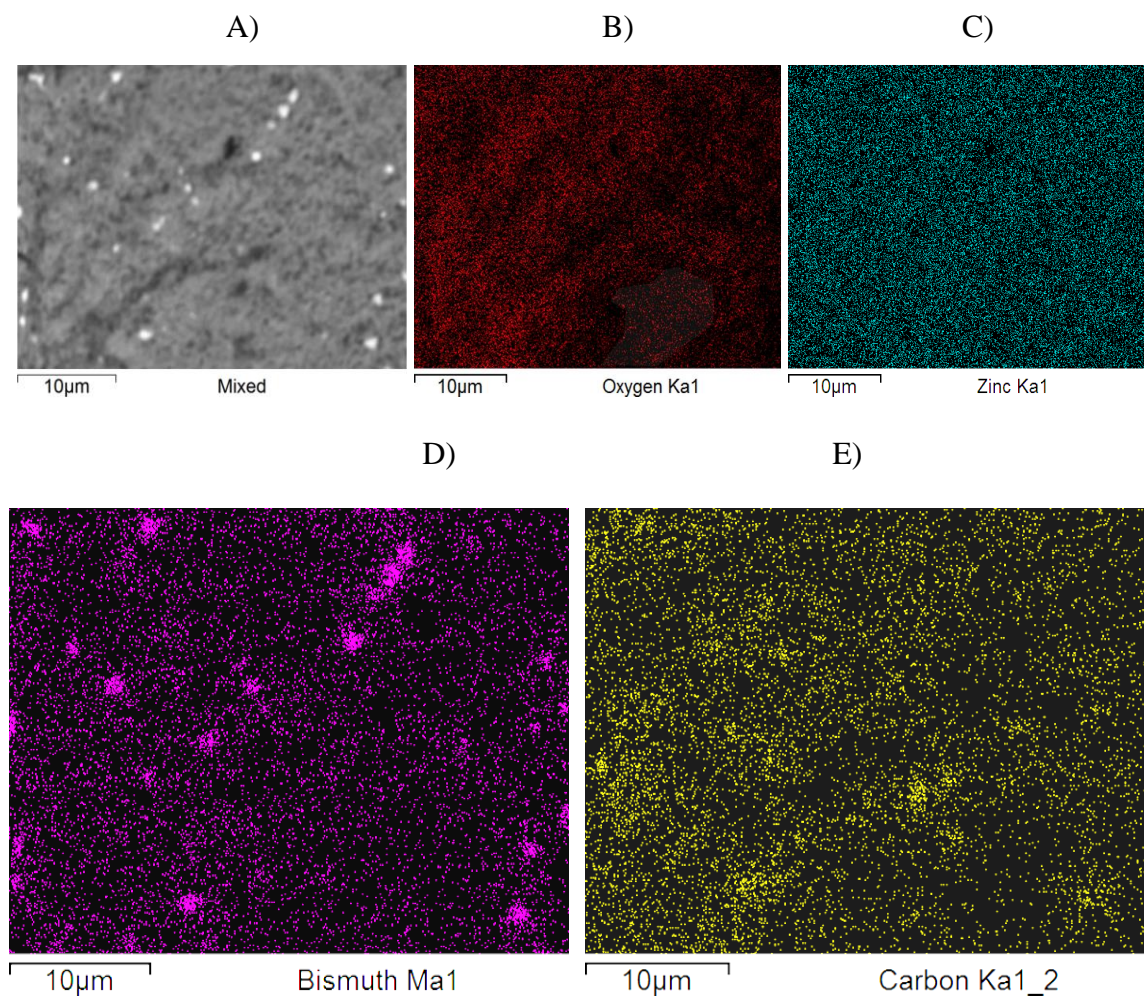


Figura 33 - Distribuição elementar do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%: A) Microscopia eletrônica de varredura, B) Oxigênio, C) Zinco, D) Bismuto e E) Carbono

Tabela 8 - Composição elementar do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%

Elemento	Fração mássica (%)	Fração atômica (%)
Carbono	10.160	26.802
Oxigênio	20.275	40.154
Zinco	67.541	32.738
Bismuto	2.024	0.307

Primeiramente, pode-se ver que a distribuição do elemento carbono indica que o xerogel de carbono está distribuído uniformemente na matriz do material. Esse comportamento garante ao compósito uma transferência de cargas otimizada entre heterojunções das fases semicondutor/carbono, aumentando a eficiência fotocatalítica do material (Moraes et al., 2019).

Em relação às fases Bi e Bi_2O_3 , notam-se pontos de alta concentração de bismuto distribuídos pelo material, junto de uma menor quantidade do elemento distribuída homogeneamente na superfície do compósito. Os pontos de alta concentração são observados na micrografia obtida como regiões de maior claridade, o que é um comportamento característico de metais depositados na superfície de semicondutores (Ahmed et al., 2019; Aziz et al., 2012; Pathak et al., 2019). Dessa forma, essas regiões correspondem a pontos concentrados da fase de bismuto metálico distribuídos pela matriz do compósito produzido, o que corrobora a heterogeneidade observada no formato das partículas do material $\text{XC}/\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 5%.

4.1.2.2.4 Isotermas de adsorção de nitrogênio ($\text{XC}/\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ x%)

A Figura 34 mostra as isotermas obtidas para os materiais $\text{XC}/\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 5%, XC/ZnO , $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 5% e ZnO , todos calcinados na temperatura de 600 °C.

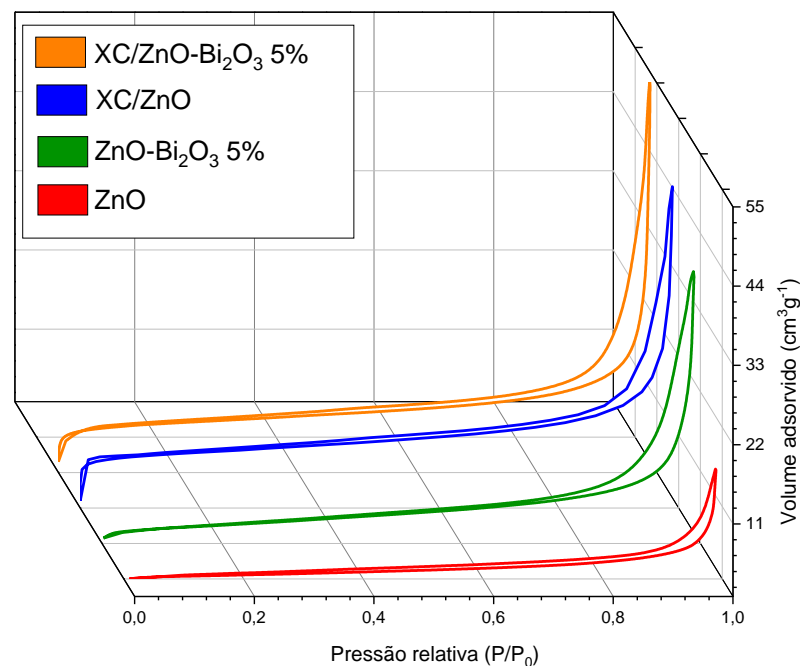


Figura 34 - Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para os materiais $\text{XC}/\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 5%, XC/ZnO , $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 5% e ZnO , calcinados a 600 °C

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), as isotermas encontradas para os materiais podem ser categorizadas como tipo IV-H3. Este tipo de isoterma, característica de materiais com mesoporos em forma de fenda compostos por aglomerados de partículas não rígidos, não tem limite de adsorção em valores P/P_0 elevados, como observado na Figura 34 (Alothman, 2012).

A área superficial específica dos materiais foi calculada usando a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET). No ponto de saturação ($P/P_0=0,99$), a quantidade adsorvida foi utilizada para calcular o volume total de poros. A abordagem t-plot foi usada para determinar a área e o volume dos microporos. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos.

Tabela 9 - Parâmetros morfológicos obtidos para os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi₂O₃ 5% e ZnO, calcinados a 600 °C

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Área de microporos (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)
XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%	27,11	15,91	0,086	0,0072
XC/ZnO	29,58	17,71	0,070	0,0082
ZnO-Bi₂O₃ 5%	12,20	1,01	0,060	0,0005
ZnO	5,14	0,70	0,025	0,0003

Primeiramente, verifica-se um aumento substancial na área superficial e no volume de poros do óxido de zinco (ZnO) com a inclusão do bismuto em sua estrutura (ZnO-Bi₂O₃ 5%). Esse resultado pode ser explicado pela diferença entre os raios iônicos do zinco e do bismuto (0,74 e 1,17 Å, respectivamente), fator este que pode causar imperfeições na estrutura cristalina, gerando texturização da superfície e um consequente aumento na área superficial dos materiais (Oliveira et al., 2019). O efeito de texturização da superfície pode ser verificado na micrografia do material, que apresentou uma mudança significativa em sua morfologia.

Observa-se também que a adição do xerogel de carbono acarretou um intenso aumento na área superficial e volume de poros do compósito XC/ZnO, com destaque para o aumento da quantidade de microporos na estrutura do material. Esse comportamento é esperado, pois o xerogel de carbono possui uma estrutura de alta área superficial e porosidade (Amaral-Labat et al., 2013). A adição de bismuto ao material provocou uma leve diminuição nos valores de área superficial específica e área de microporos. Nota-se que o

valor de área de microporos do material diminuiu na mesma intensidade que a área total, indicando que os microporos da rede de carbono foram preenchidos por algum componente. Provavelmente, as partículas de bismuto metálico formadas durante a calcinação bloquearam esses espaços, ocasionando o comportamento observado. Apesar desse resultado, vê-se que o volume de poros total do material aumentou, indicando um aumento na meso e macroporosidade do material pela adição de bismuto. Resultados similares foram obtidos por Zhu et al. (2020) pela adição de óxido de bismuto e bismuto metálico na produção de carvão ativado, que atribuíram o resultado à capacidade dessas fases de impedir o colapso dos poros formados durante o processo de calcinação.

A Figura 35 mostra a distribuição de tamanho de poros obtidas para os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi₂O₃ 5% e ZnO, calcinados a 600 °C.

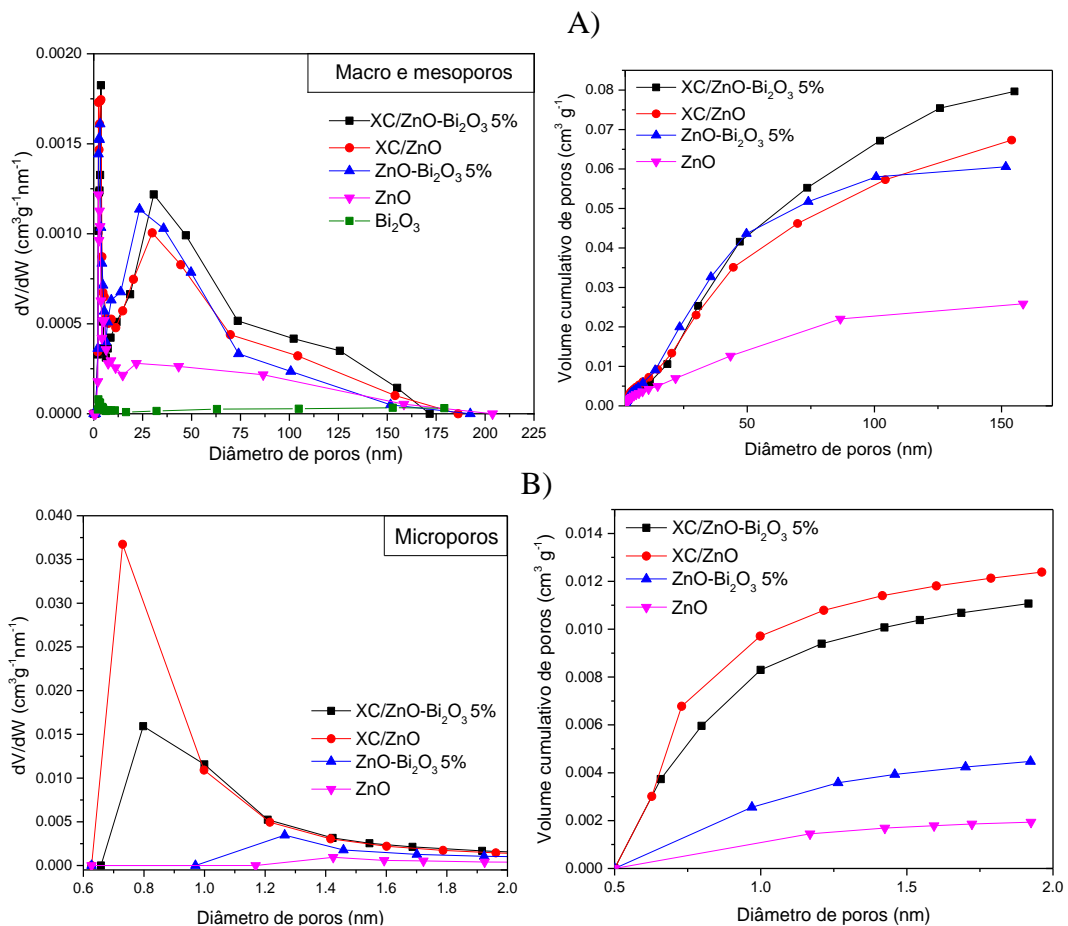


Figura 35 - Distribuição do tamanho de poros para os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi₂O₃ 5% e ZnO, calcinados a 600 °C: A) Macro e mesoporos; B) Microporos

Em relação à região de macro e mesoporos (Figura 35A), pode-se ver que a adição de carbono ao óxido de zinco (XC/ZnO) resultou no maior desenvolvimento da estrutura

porosa dos compósitos na região de diâmetros de poros entre 10 e 160 nm, enquanto a adição de bismuto provocou efeitos somente na região mesoporosa entre 10 e 75 nm. A distribuição do diâmetro de poros do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% refletiu uma combinação dos efeitos da adição de bismuto e carbono, exibindo uma estrutura porosa melhor desenvolvida na região de macro e mesoporos, com diâmetro de poros médio de 50 nm. Já no que tange aos microporos (Figura 35B), observa-se que os materiais sem carbono em sua composição apresentaram uma quantidade negligenciável de microporos com diâmetro entre 0,5 e 2 nm, enquanto que o material XC/ZnO apresentou uma região microporosa melhor desenvolvida, com diâmetro médio de microporos de 0,8 nm. Como esperado, o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% apresentou um menor desenvolvimento de microporos, quando comparado ao XC/ZnO, concordando com a redução de volume e área de microporos observada anteriormente.

4.1.2.2.5 Espectroscopia de refletância difusa (XC/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 36 mostra o efeito da razão ZnO/Bi₂O₃ no espectro de refletância difusa dos materiais.

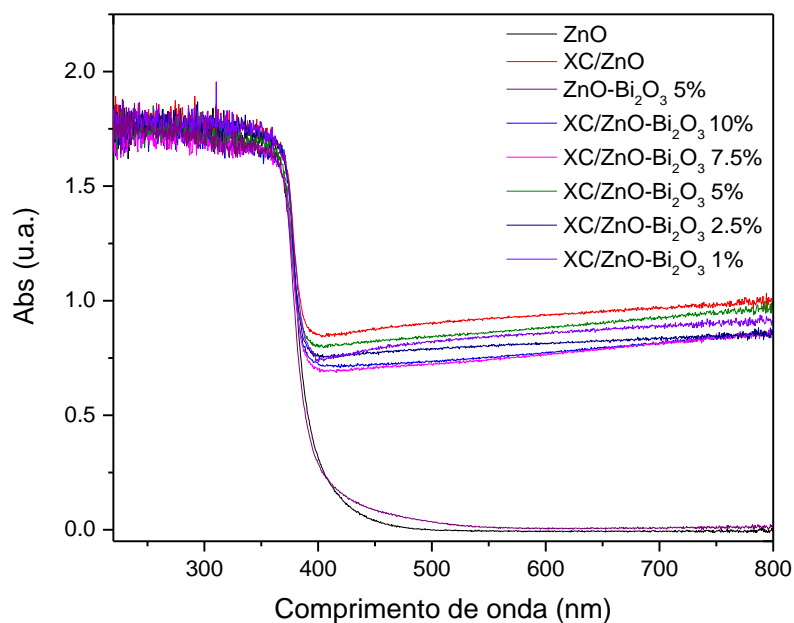


Figura 36 - Efeito da razão ZnO/Bi₂O₃ no espectro de refletância difusa dos materiais ($T_{\text{cal}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

De acordo com a Figura 36, vê-se que o material ZnO-Bi₂O₃ 5% apresentou um leve aumento em sua capacidade de absorção de radiação na região entre 400 e 500 nm, indicando que a adição do óxido de bismuto acarretou em um leve aumento da sensibilidade

à luz visível do material. Como visto anteriormente, os materiais com xerogel de carbono em sua composição apresentaram uma capacidade de absorção de radiação visível consideravelmente alta. A variação da razão ZnO/Bi₂O₃ não acarretou mudanças significativas no espectro de absorção dos materiais, uma vez que a absorção de radiação visível proveniente do carbono provavelmente mascarou a contribuição das fases de bismuto.

A metodologia descrita na seção 4.1.1.3 foi utilizada para determinar a energia de gap dos materiais. Os resultados se encontram na Figura 37 e Tabela 10.

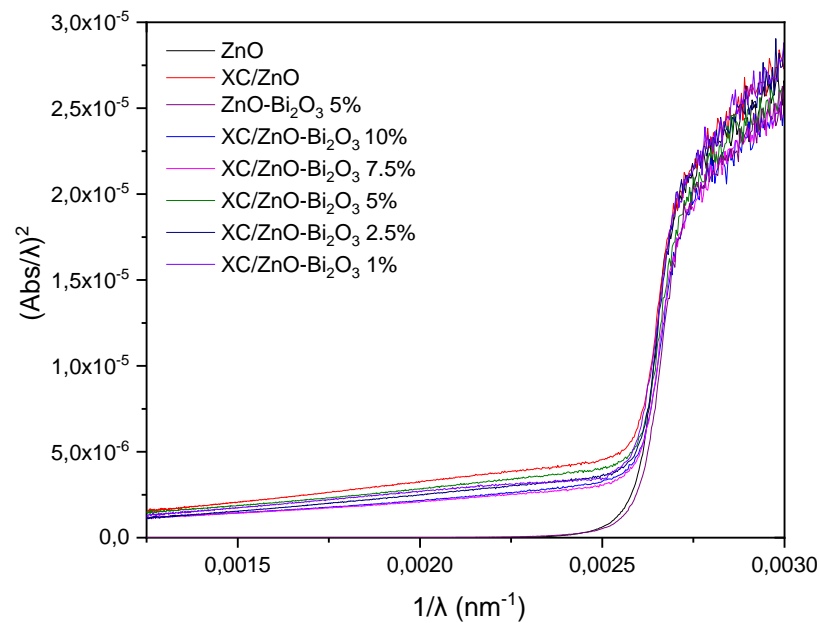


Figura 37 – Gráfico $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os materiais ZnO, XC/ZnO, ZnO-Bi₂O₃ 5% e XC/ZnO-Bi₂O₃ x%

Tabela 10 - Valores de energia de gap para ZnO, XC/ZnO, ZnO-Bi₂O₃ 5% e XC/ZnO-Bi₂O₃ x%

Material	$1/\lambda_{gap}$	E_{gap} (eV)	Material	$1/\lambda_{gap}$	E_{gap} (eV)
ZnO	0,002585	3,21	XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 2,5%	0,002566	3,18
XC/ZnO	0,002563	3,18	XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%	0,002568	3,18
ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%	0,002583	3,20	XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 7,5%	0,002567	3,18
XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 1%	0,002566	3,18	XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 10%	0,002570	3,19

Observa-se pelos valores obtidos que a adição das fases de bismuto ao compósito não gerou mudança significativa na energia de gap do material, sendo que este valor é ainda predominantemente relacionado às características eletrônicas do óxido de zinco, que possui

energia de gap de 3.2 eV. Como visto anteriormente, a adição de carbono provoca uma ligeira redução na energia de gap do compósito, o que favorece a atividade fotocatalítica do material quando submetido às radiações menos energéticas.

A Figura 38 mostra o efeito da temperatura de calcinação no espectro de refletância difusa do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%.

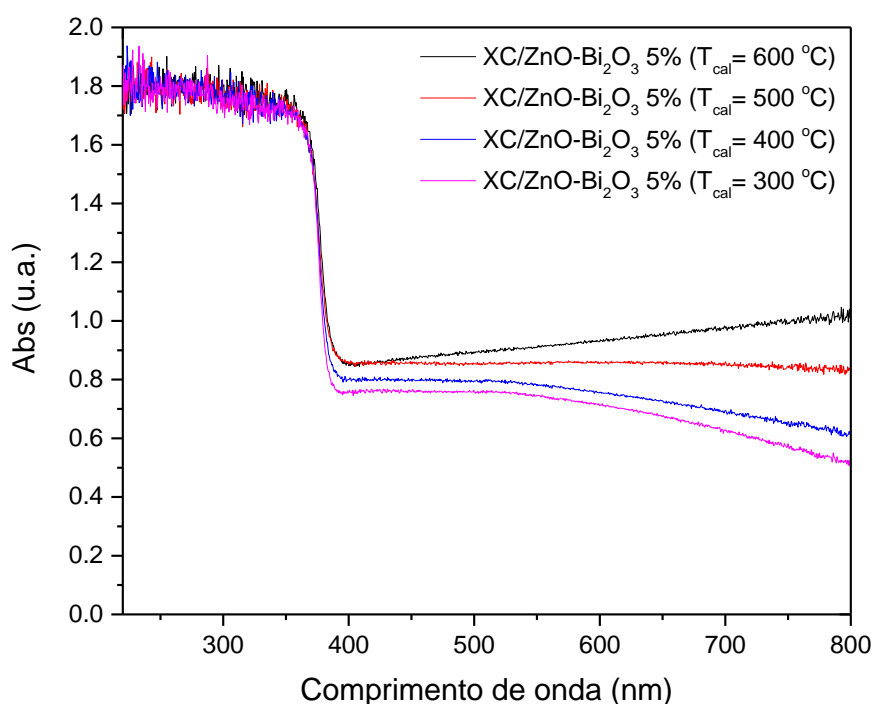


Figura 38- Efeito da temperatura de calcinação no espectro de absorção do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%

De acordo com a Figura 38, é claro que um aumento na temperatura de calcinação do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% está ligado a um aumento na absorção de radiação visível. Como a absorção de radiação na região visível está fortemente ligada ao xerogel de carbono, esse resultado indica que a técnica de calcinação empregada é particularmente útil para evitar a perda de carbono da matriz do compósito, uma vez que a perda do material carbonoso pelo tratamento térmico em altas temperaturas é reportada para materiais compósitos de xerogel de carbono calcinados em atmosfera natural (Moraes et al., 2019). Ademais, a literatura reporta que um aumento na capacidade de absorção de radiação visível de um material carbonoso está relacionada à facilitação da transferência de cargas em sua estrutura, o que facilitaria a dissipação das cargas geradas durante o processo de fotocatalise e, conseqüentemente, resultaria em uma maior eficiência fotocatalítica (Bunes et al., 2015; Micheal et al., 2019).

Em relação à energia de gap, a temperatura de calcinação não teve efeito significativo sobre os valores obtidos, de modo que o valor de aproximadamente 3.18 eV foi mantido em todas as temperaturas de calcinação testadas.

4.1.2.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XC/ZnO-Bi₂O₃ x%)

Para um estudo aprofundado da estrutura do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi realizada. A Figura 39 mostra os resultados obtidos para o material, calcinado a 600 °C.

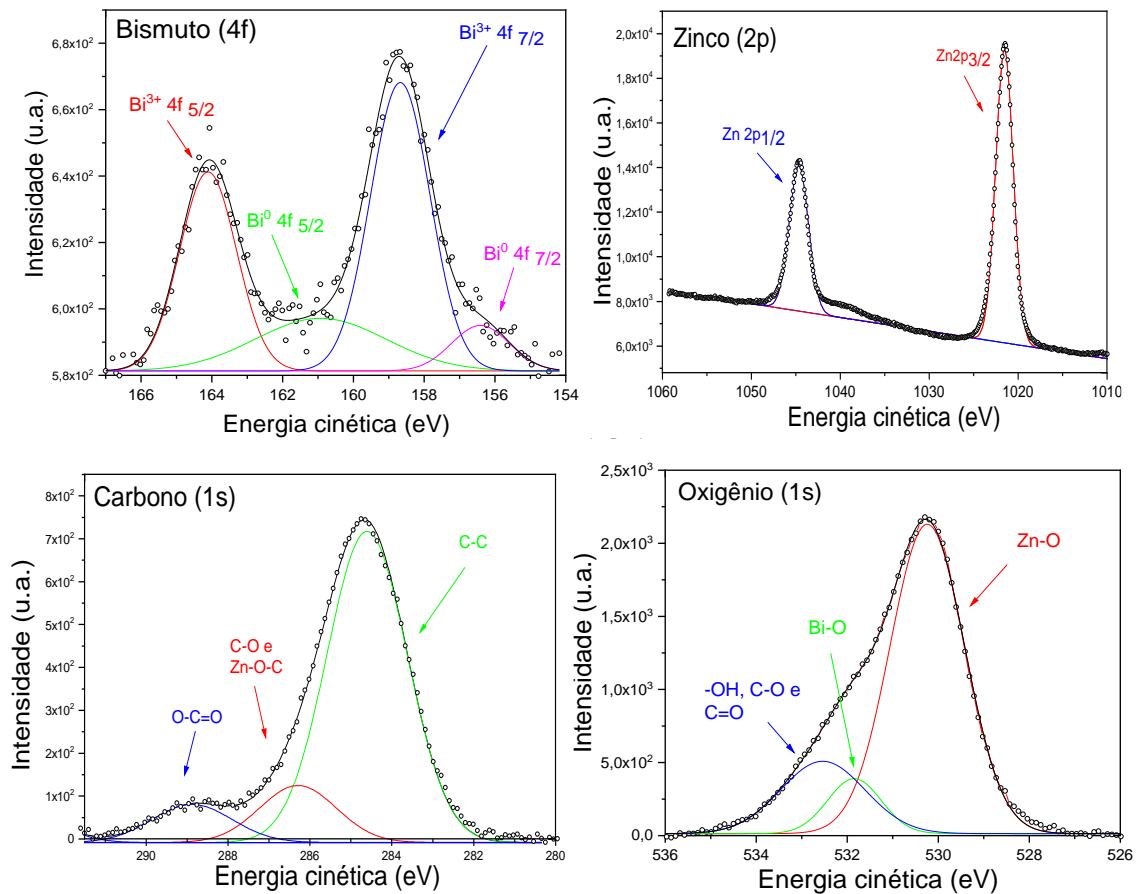


Figura 39 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X da amostra XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinada em 600 °C

Primeiramente, no que tange ao elemento bismuto, foi aplicado o método de deconvolução para identificar quatro picos distintos. Os dois picos de maior intensidade, localizados nas posições de 164 e 158,7 eV, são relacionados aos modos 4f_{5/2} e 4f_{7/2} do Bi³⁺,

respectivamente, característico da presença do óxido de bismuto na amostra (Verni et al., 2018). Os picos de menor intensidade, localizados em 161,4 e 156,6 eV, estão relacionados aos modos $4f_{5/2}$ e $4f_{7/2}$ do Bi^0 , respectivamente, confirmando a presença das duas fases de bismuto na matriz do XC/ZnO- Bi_2O_3 5% (Verni et al., 2018; Zhang et al., 2018).

Em relação ao zinco, os picos localizados em 1045 e 1021,3 eV são ligados à existência dos modos $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ do Zn^{2+} , corroborando a presença do óxido de zinco no material (Liang e Wang, 2018).

O espectro relativo ao elemento carbono pode ser deconvoluído em 3 picos. Os picos localizados em 285 e 289 eV são relacionados às ligações C-C e O-C=O, respectivamente, que estão presentes na estrutura do xerogel de carbono. Já o pico em 286,4 eV pode ser relacionado às ligações do tipo C-O na estrutura do material. A literatura relacionada à materiais compósitos de óxido de zinco e carbono sugere que este pico pode ser também relacionado à existência de ligações Zn-O-C, indicando a interação entre as fases de óxido de zinco e xerogel de carbono (Mishra et al., 2013; Moraes et al., 2019).

Finalmente, o espectro relativo ao oxigênio pode ser deconvoluído em 3 picos, sendo dois deles relativos à ligação presente nos óxidos que compõem o material (Zn-O e Bi-O) e um relativo às ligações e aos grupos funcionais presentes no xerogel de carbono (Kang et al., 2016; Moraes et al., 2019).

4.1.2.2.7 Espectroscopia de infravermelho e espectroscopia Raman (XC/ZnO- Bi_2O_3 x%)

A Figura 40 mostra os resultados de infravermelho obtidos para o material XC/ZnO- Bi_2O_3 5% calcinado a diferentes temperaturas.

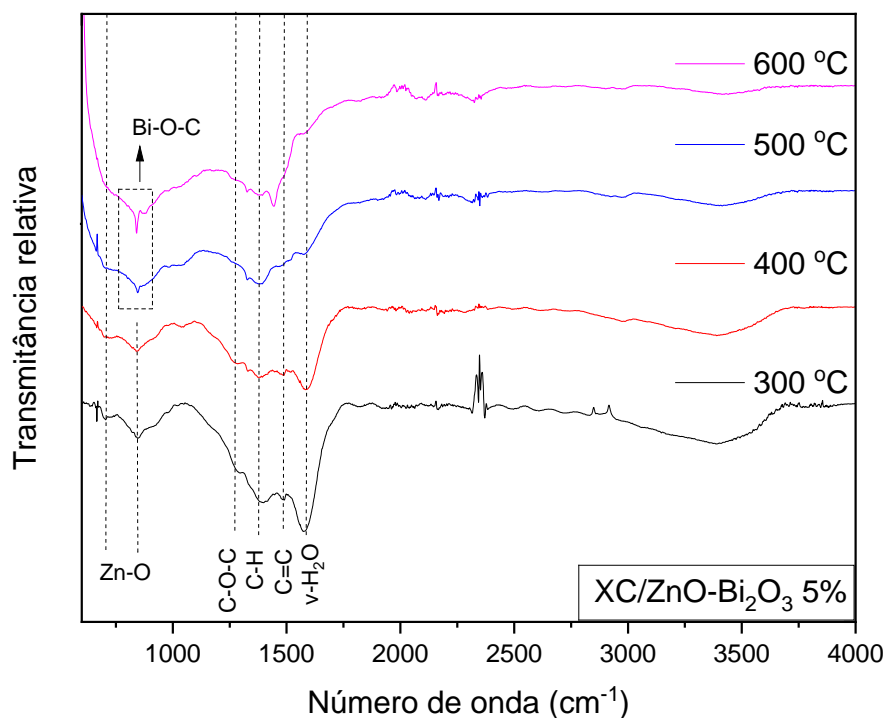


Figura 40 - Espectro infravermelho do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a diferentes temperaturas

Como visto na seção 4.1.1.2, a banda entre 3000 e 3500 cm^{-1} pode ser ligada à existência de ligações de hidrogênio em grupos carboxila, grupos fenólicos e água adsorvida, enquanto as bandas em 900 e 720 cm^{-1} podem ser ligadas ao estiramento da ligação Zn-O-Zn (Qin et al., 2014). Para os compósitos, as bandas em 1440 e 1500 cm^{-1} estão relacionadas, respectivamente, ao estiramento C-H de grupos -CH₂ e às ligações C=C em anéis aromáticos, presentes na estrutura do xerogel de carbono. Já a banda próxima de 1200 cm^{-1} sugere a formação de pontes éter-metileno (C-O-C) durante a policondensação do xerogel de carbono (Jamil et al., 2017; Lopes et al., 2014). Ademais, a banda localizada em 1620 cm^{-1} é característica da presença de água adsorvida na superfície dos compósitos (Wang et al., 2013). Finalmente, para os materiais calcinados a 500 e 600 °C surge uma banda fina próxima de 840 cm^{-1} , que é característica da ligação Bi-O-C, indicando interação entre a fase de óxido de bismuto e o xerogel de carbono presente no compósito (Wang et al., 2019).

A Figura 41 mostra o efeito da razão ZnO/Bi₂O₃ no espectro de infravermelho dos materiais calcinados a 600 °C.

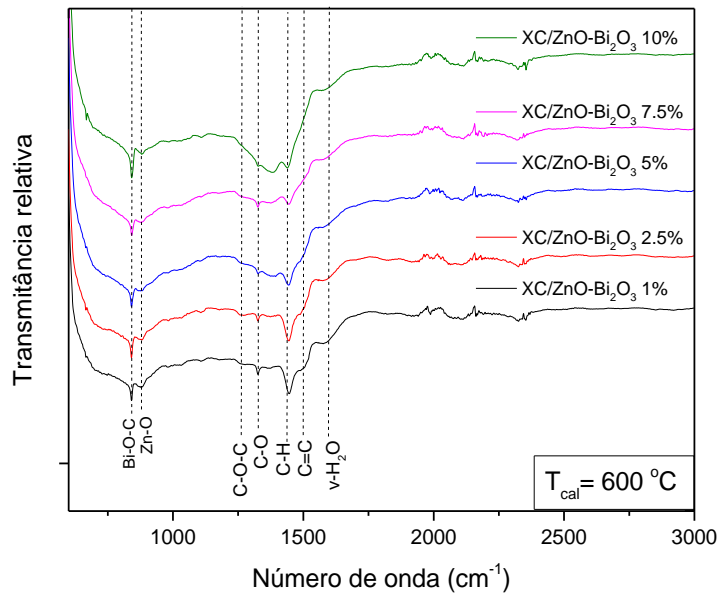


Figura 41 - Efeito da razão $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ no espectro de infravermelho dos materiais calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$

A Figura 41 mostra que a banda relativa à ligação Bi-O-C aumenta em intensidade com o aumento da proporção de óxido de bismuto no material, como esperado. As demais bandas estão relacionadas ao óxido de zinco e as ligações presentes no xerogel de carbono, como discutido anteriormente.

A Figura 42 mostra o espectro Raman para o material $\text{XC}/\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 5%, calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

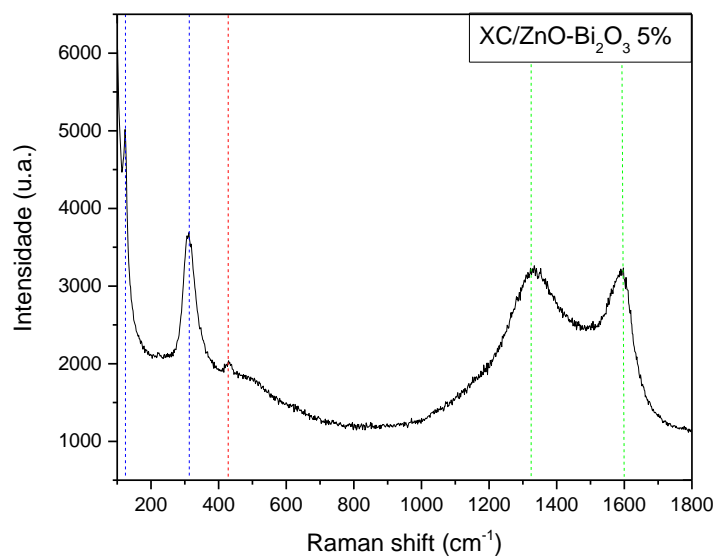


Figura 42 - Espectro Raman da amostra $\text{XC}/\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 5%, calcinada em $600\text{ }^\circ\text{C}$

No espectro obtido, os picos centrados em 127,5 e 310 cm^{-1} (identificados por linhas azuis), correspondem às vibrações encontradas na fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, enquanto que o pico identificado em 435 cm^{-1} corresponde ao modo de vibração E2 do óxido de zinco de estrutura hexagonal (Díaz-Guerra et al., 2017; Zhuo et al., 2008). O material também mostra duas bandas (indexadas por linhas verdes) centradas em 1380 e 1580 cm^{-1} , que podem ser correlacionadas às bandas D e G de uma estrutura carbonosa. A banda D representa o grau de desordem e quantidade de defeitos da estrutura, enquanto a banda G representa a presença da fase grafítica na estrutura carbonosa, podendo também ser relacionada ao tamanho do cristalito do grafite presente no material (Schwan et al., 1996).

4.1.2.2.8 Avaliação de mecanismo de reação e estabilidade (XC/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 43 mostra os espectros de absorção das amostras retiradas do meio reacional durante o processo fotocatalítico empregando o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado a 600 °C.

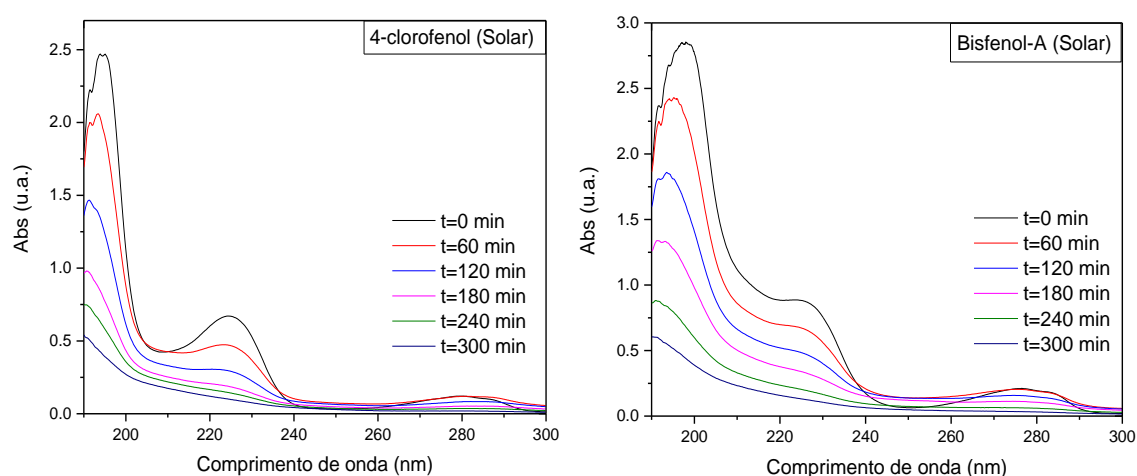


Figura 43 - Espectro de absorção do sistema reacional durante o processo fotocatalítico empregando o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado a 600 °C

Pode-se ver que, para os dois casos, há um leve aumento da absorção para os comprimentos de ondas entre 240 e 260 nm durante o experimento. Para o 4-clorofenol, esse comportamento é explicado pela criação do intermediário 4-clorocatecol, sendo que essa molécula absorve radiação no comprimento de onda de 246 nm (Elghniji et al., 2012). Para o bisfenol-A, o possível intermediário formado durante o processo é o ácido 4-hidroxibenzoico, que tem pico de absorção localizado em 256 nm (Rasmussen et al., 2016).

Dessa forma, pode-se identificar esses compostos como os intermediários principais formados durante o processo fotocatalítico. Vê-se também que ao final dos experimentos a existência desses compostos não é mais indicada nos espectros obtidos, indicando que os intermediários foram formados durante o processo e subsequentemente degradados.

De acordo com literatura, os principais radicais ativos formados devido ao efeito fotocatalítico são os radicais hidroxila ($\cdot OH$) e superóxido ($O_2^{\cdot -}$), além do par elétron (e^-)/vacância (h^+) formado pela excitação fotônica (Moraes et al., 2020). Dessa forma, para o estudo da influência dos radicais ativos formados durante o processo de fotodegradação das moléculas analisadas (4-clorofenol e bisfenol-A), testes com agentes sequestrantes (scavengers) foram realizados como descrito na seção 3.5. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 44.

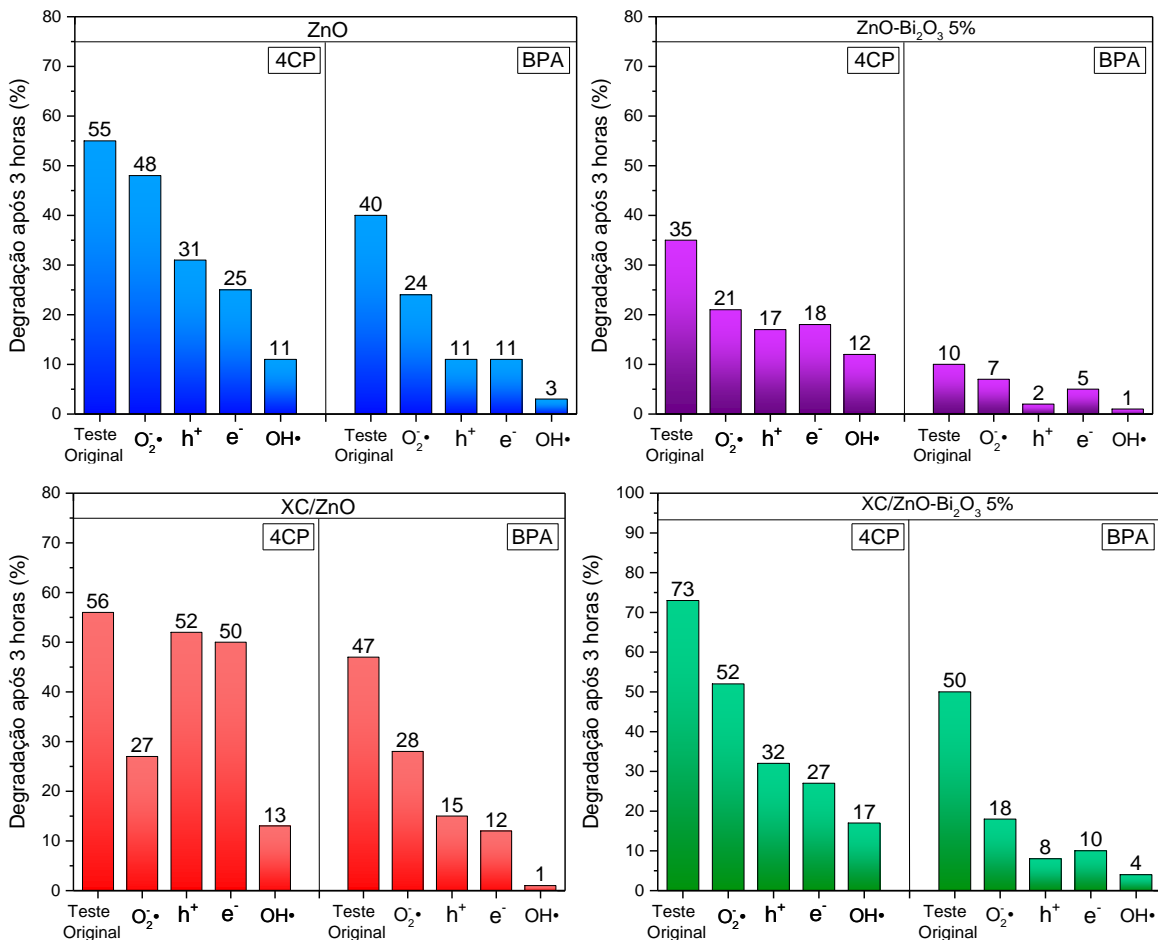
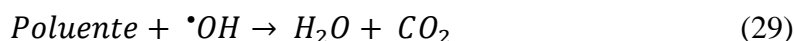
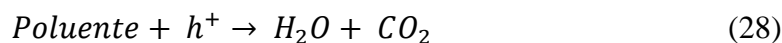
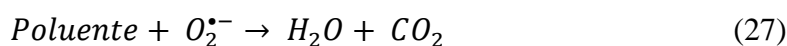
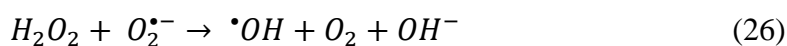
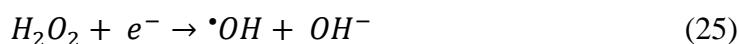
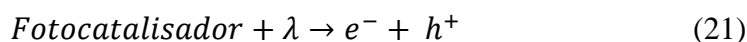


Figura 44 - Resultados dos testes de mecanismo fotocatalítico para os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi₂O₃ 5% e ZnO, calcinados a 600 °C (Radiação Solar)

Analisando os resultados obtidos, fica evidente que o radical hidroxila se mostra como o radical de maior influência para todos os materiais testados, uma vez que a adição

do isopropanol no sistema levou a maior queda de eficiência para todos os materiais, o que está de acordo com resultados encontrados na literatura (Moraes et al., 2019; Yang et al., 2015). O radical superóxido também contribui para a degradação dos poluentes, porém com menor intensidade. Tendo em vista os resultados obtidos, o seguinte mecanismo para geração de radicais pode ser proposto (Equações 21-29) (Nosaka Y. e Nosaka A.Y., 2017; Zhang e Nosaka, 2014).



A Figura 45-A mostra os resultados dos testes de reciclo para o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado a 600 °C, de modo que a mesma amostra de material foi utilizada em três ciclos fotocatalíticos, sendo lavada e seca entre cada ciclo. A Figura 45-B mostra os resultados para o teste de reprodutibilidade dos materiais, preparados em tréplica e utilizados para a degradação do 4-CP sob radiação solar simulada.

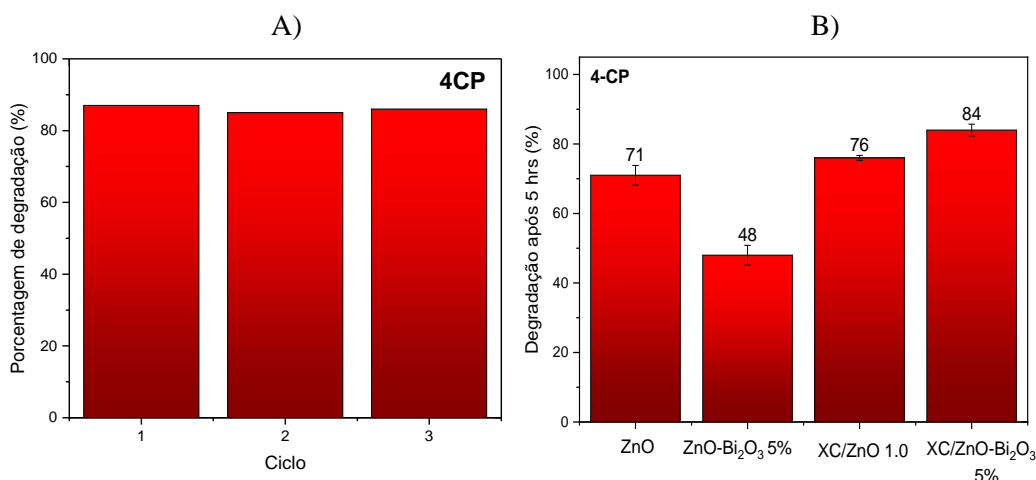


Figura 45 – A) Testes de reciclo para o XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado a 600 °C; B) Testes de reprodutibilidade para os materiais (m= 0,1 g, V=0,5 L, C₀=10 mg L⁻¹, Radiação solar)

Pode-se ver que o material testado manteve sua eficiência fotocatalítica durante os três ciclos propostos, indicando uma boa estabilidade do fotocatalisador para aplicações onde a reutilização se faz necessária. Além disso, os resultados atestam a repetibilidade da metodologia proposta para avaliação fotocatalítica dos materiais e a reprodutibilidade da síntese proposta, uma vez que os resultados aqui obtidos apresentam valores baixos de desvio padrão.

A Figura 46 mostra os resultados dos testes de cronoamperometria para os materiais desenvolvidos.

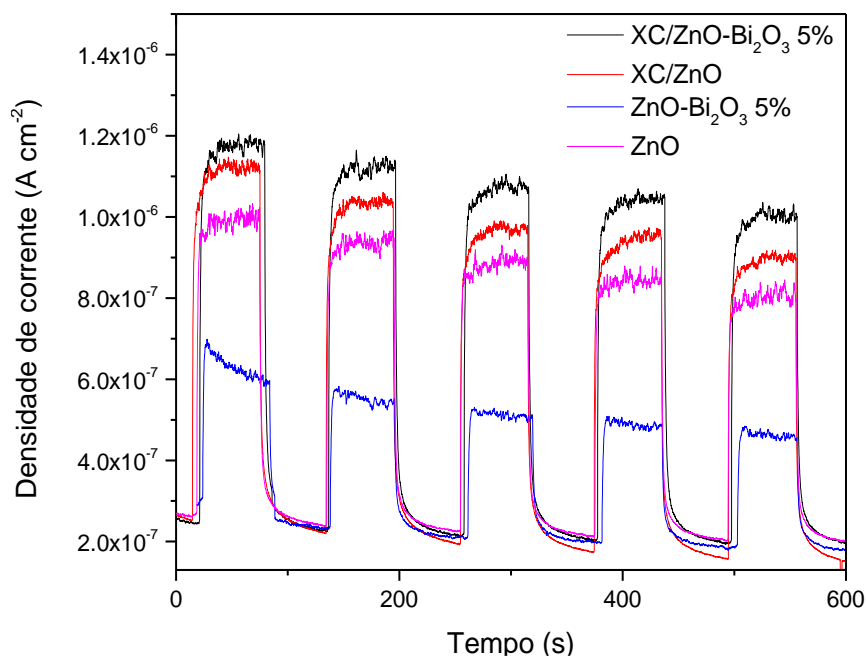


Figura 46 - Resultados dos testes de cronoamperometria para os materiais XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%, XC/ZnO, ZnO-Bi₂O₃ 5% e ZnO, calcinados a 600 °C (Radiação Solar)

De acordo com a Figura 46, o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% é capaz de gerar uma densidade de fotocorrente superior sob irradiação de luz solar simulada, o que pode ser relacionado ao aumento da sua eficiência fotocatalítica pelas modificações desenvolvidas. A recombinação do par elétron/vacância fotogerado é inversamente proporcional à geração da fotocorrente em um processo fotocatalítico (Lee et al., 2018; She et al., 2017). Portanto, pode-se dizer que as heterojunções formadas no material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% são responsáveis por diminuir a recombinação do par elétron/vacância durante o processo fotocatalítico, promovendo o aumento do transporte de carga e conseqüente aumento da eficiência fotocatalítica.

4.1.3 Materiais preparados em meio alcoólico (etanol)

Essa seção irá avaliar a atividade fotocatalítica e as caracterizações realizadas para os materiais produzidos em meio alcoólico. É válido ressaltar que esses materiais foram produzidos tomando os parâmetros ideais (temperatura de calcinação, teor de carbono e teor de bismuto) definidos anteriormente nas seções 4.1.1.2 e 4.1.2.1.

4.1.3.1 Avaliação fotocatalítica (meio alcoólico)

A Figura 47 mostra os resultados da degradação fotocatalítica dos poluentes 4-clorofenol (4-CP) e bisfenol-A (BPA) utilizando os materiais desenvolvidos, utilizando radiação solar simulada.

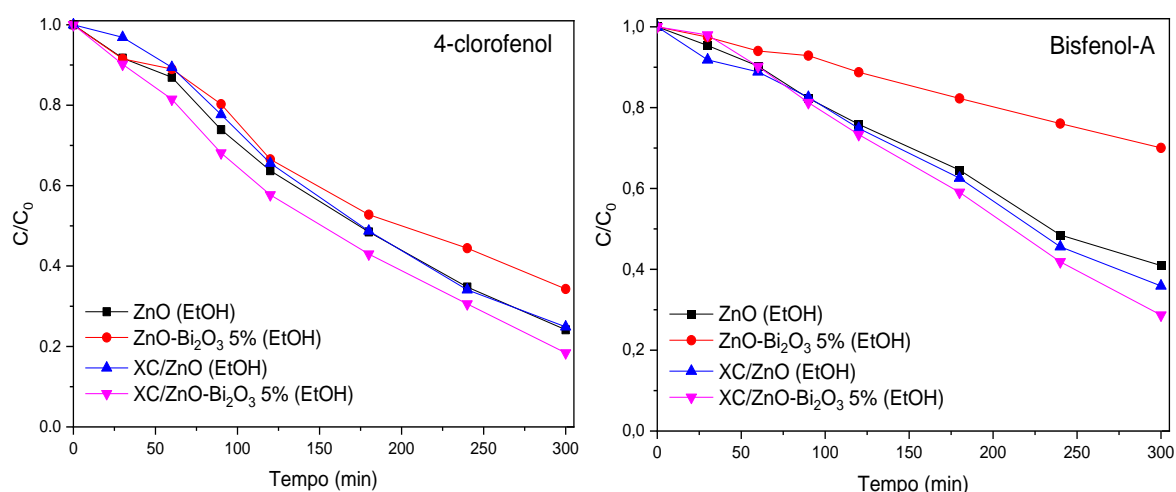


Figura 47 - Curvas de degradação obtidas pelos materiais sintetizados em meio alcoólico ($m = 0,1$ g, $V = 0,5$ L, $C_0 = 10$ mg L⁻¹, Radiação solar)

Primeiramente, é necessário evidenciar que nenhum dos materiais avaliados exibiu capacidade de adsorção significativa para as moléculas de 4-CP ou BPA. Sendo assim, a Figura 47 mostra que o comportamento obtido para os materiais sintetizados em meio de etanol é similar ao observado para os materiais produzidos em meio aquoso. O material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) apresentou a melhor capacidade de degradação dentre os materiais avaliados, obtendo 82% de degradação do 4-CP e 72% de degradação do BPA. Os materiais ZnO (EtOH) e XC/ZnO (EtOH) apresentaram atividades similares para a degradação das moléculas, enquanto que o material ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) apresentou a pior capacidade de degradação dentre os materiais testados.

Quando comparado ao material análogo produzido em meio aquoso (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%), o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) apresentou uma queda em sua capacidade de degradação das moléculas estudadas, uma vez que o material produzido em água obteve valores de degradação de 86% para o 4-CP e 81% para o BPA. Dessa forma, a síntese proposta aparentemente não é vantajosa para a produção do material proposto, uma vez que apresenta maior custo agregado e não leva ao aumento da atividade fotocatalítica do material.

Para uma melhor avaliação da viabilidade dos materiais obtidos, a análise cinética dos dados de fotodegradação foi realizada. Novamente, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresentado pela Equação 16 foi utilizado. A Tabela 11 mostra os parâmetros cinéticos obtidos.

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos obtidos pela utilização do modelo de pseudo-primeira ordem

Material	4-CP			BPA		
	Degradação (%)	k_{app} (min ⁻¹)	R ²	Degradação (%)	k_{app} (min ⁻¹)	R ²
ZnO (EtOH)	76	0,0044	0,988	60	0,0028	0,986
ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (EtOH)	66	0,0034	0,992	30	0,001	0,994
XC/ZnO (EtOH)	76	0,0043	0,986	65	0,0031	0,984
XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (EtOH)	82	0,0051	0,990	72	0,0037	0,981

Os dados obtidos se adequam de maneira satisfatória ao modelo proposto, uma vez que os valores do coeficiente de correlação (R²) estão próximos de 1. Além disso, o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) confirma sua posição como melhor fotocatalisador dentre os materiais produzidos em meio alcoólico, uma vez que apresenta os maiores valores de k_{app} observados. Em relação ao material produzido em água (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%), o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) obteve uma redução de aproximadamente 25% nos valores de k_{app} para a degradação do 4-CP e BPA, confirmando que a síntese proposta não leva à melhora da atividade fotocatalítica do composto proposto.

A Figura 48 mostra os resultados da degradação fotocatalítica dos compostos 4-clorofenol (4-CP) e bisfenol-A (BPA) utilizando os materiais desenvolvidos, utilizando radiação visível.

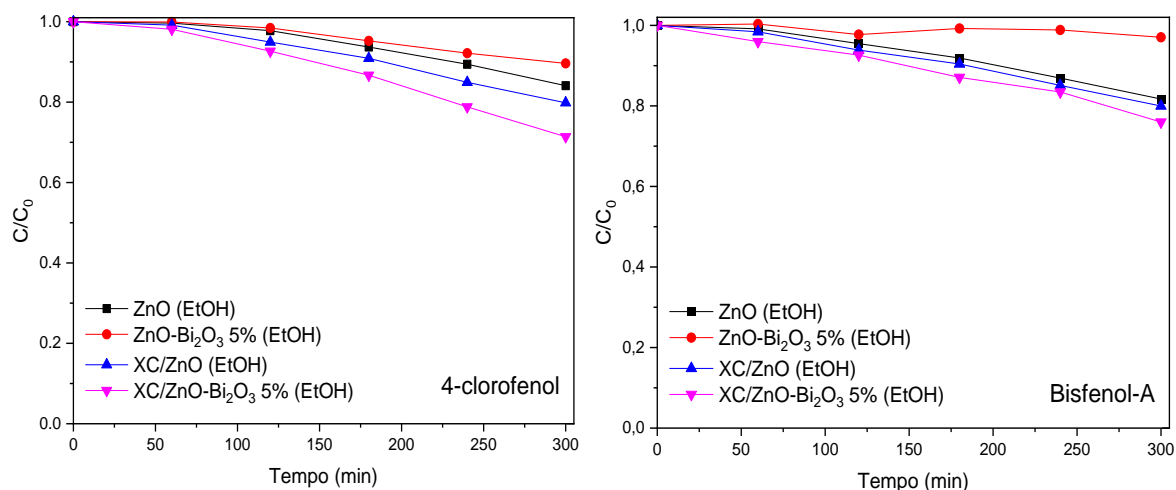


Figura 48 - Curvas de degradação obtidas pelos materiais sintetizados em meio alcoólico ($m = 0,1$ g, $V = 0,5$ L, $C_0 = 10$ mg L⁻¹, Radiação visível)

A Figura 48 mostra que o comportamento observado para os testes sob radiação solar simulada se repete para os testes realizados sob radiação visível. Sendo assim, o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) obteve a melhor fotodegradação dos poluentes analisados, dentre os materiais testados. Contudo, em comparação com os resultados obtidos para o material produzido em água (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%), houve uma drástica queda na eficiência obtida nos testes sob radiação visível. Utilizando o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH), a degradação obtida para o 4-CP sofreu uma redução de 30%, enquanto que a degradação obtida para o BPA foi reduzida em 20%. Dessa forma, fica claro que o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) possui uma menor atividade sob radiação visível que o material produzido em água, evidenciando o impacto negativo da síntese proposta nas propriedades fotocatalíticas do material.

Assim como anteriormente descrito, os parâmetros cinéticos para os testes mostrados na Figura 48 foram obtidos utilizando o modelo exibido na Equação 16. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos obtidos pela utilização do modelo de pseudo-primeira ordem

Material	4-CP			BPA		
	Degradação (%)	k_{app} (min ⁻¹)	R ²	Degradação (%)	k_{app} (min ⁻¹)	R ²
ZnO (EtOH)	16	0,0007	0,978	19	0,0007	0,986
ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (EtOH)	11	0,0005	0,987	3	-	0,994
XC/ZnO (EtOH)	20	0,0009	0,989	20	0,0008	0,991
XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (EtOH)	29	0,0013	0,985	25	0,0010	0,982

Novamente, os dados mostram um bom ajuste ao modelo proposto. O material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) exibiu os maiores valores de k_{app} dentre os materiais testados, confirmando sua superioridade. Em relação aos valores de k_{app} obtidos pelo material sintetizado em água (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%), houve uma redução de 30% para a degradação do 4CP e de 25% para a degradação do BPA, confirmando o impacto negativo da síntese em meio alcoólico na fotoatividade do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) quando submetido à radiação visível.

Dessa forma, a síntese em meio alcoólico não resultou em melhora das propriedades fotocatalíticas do composto proposto e, dessa forma, a síntese em meio aquoso deve ser considerada como ideal para a produção dos materiais avaliados neste projeto.

4.1.3.2 Caracterização dos materiais produzidos em meio alcoólico

4.1.3.2.1 Difractometria de raios X (meio alcoólico)

A Figura 49 exhibe os difratogramas de raios X dos fotocatalisadores preparados em meio alcoólico.

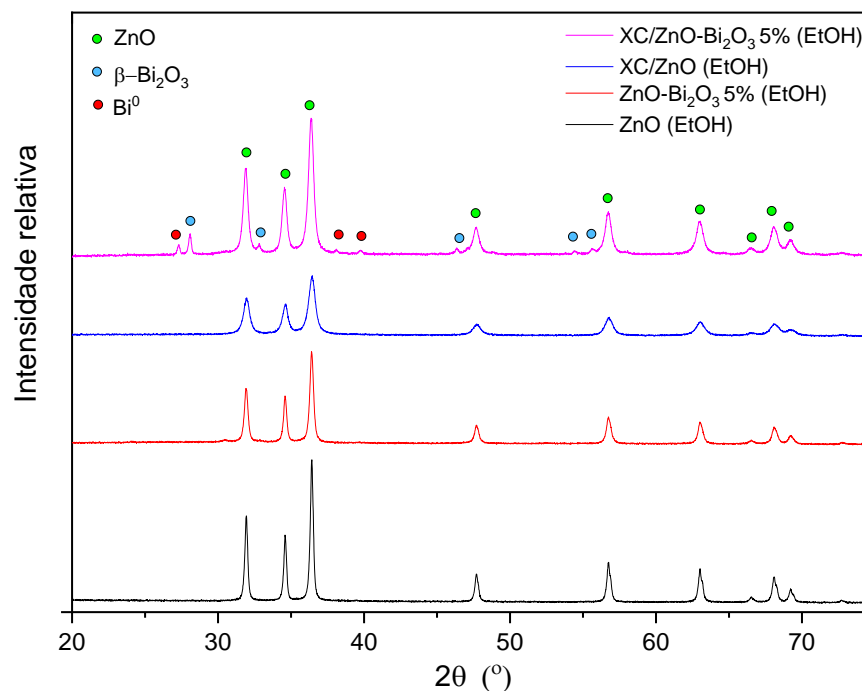


Figura 49 - Difratomogramas de raios X dos materiais produzidos em meio alcoólico

Os difratogramas dos materiais preparados em meio alcoólico apresentaram exatamente o mesmo comportamento observado para os materiais preparados em meio aquoso. Dessa forma, no material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) podem ser observadas 3 fases distintas:

- a) Estrutura hexagonal do óxido de zinco (Wurtzita). Os picos equivalentes à esta estrutura estão localizados nos ângulos 2θ de: $31,8^\circ$, $34,4^\circ$, $36,3^\circ$, $47,5^\circ$, $56,6^\circ$, $62,9^\circ$, $66,6^\circ$, $68,0^\circ$, e $69,2^\circ$, que podem ser relacionados, respectivamente, aos planos de reflexão: (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) e (2 0 1).
- b) Estrutura tetragonal β -Bi₂O₃. Os picos relativos à essa fase podem ser encontrados nas posições 2θ de: 28° , $30,3^\circ$, $32,75^\circ$, $46,3^\circ$ e $55,6^\circ$; com os respectivos planos de reflexão: (2 2 1), (3 1 1), (4 0 0), (4 0 2) e (6 2 1) (Liu et al., 2013);
- c) Estrutura romboédrica do bismuto metálico. Esses picos estão localizados nas posições 2θ de: $27,2^\circ$, $38,1^\circ$ e $39,7^\circ$; com os respectivos planos de reflexão: (0 1 2), (1 0 4) e (1 1 0).

Dessa forma, a atividade fotocatalítica superior desse material pode ser relacionada à existência de 3 tipos de heterojunção na estrutura do material, como descrito na seção 4.1.2.2.1.

Os materiais ZnO (EtOH) e XC/ZnO (EtOH) só apresentaram os picos relativos à estrutura hexagonal do óxido de zinco, como esperado. O material ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH), assim como o material análogo preparado em meio aquoso, não apresentou a formação de estruturas cristalinas baseadas em bismuto, indicando que a fase de óxido de bismuto formada se encontra em estado amorfo. Como discutido anteriormente, estruturas amorfas apresentam uma grande quantidade de defeitos estruturais que podem funcionar como centros de recombinação das cargas fotogeradas, o que pode diminuir significativamente a atividade catalítica do material preparado (Li et al., 2017; Zhang et al., 2019).

De modo a investigar as frações mássicas de cada componente cristalino presente no fotocatalisador XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH), foi realizado o ajuste dos difratogramas pelo método de refinamento de Rietveld. As frações calculadas foram de 97,5% de ZnO, 0,55% de Bi⁰ e 1,95% de β-Bi₂O₃. Em comparação com o material produzido em meio aquoso, a porcentagem encontrada de ZnO é a mesma, o que indica que a mesma quantidade de fases baseadas em bismuto foi incorporada no material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH). Contudo, a proporção entre Bi⁰ e β-Bi₂O₃ sofreu uma alteração significativa, uma vez que a porcentagem de Bi⁰ caiu pela metade. Dessa forma, fica evidente que a síntese em meio alcoólico provocou mudanças na estrutura do material, uma vez que a redução do óxido de bismuto em bismuto metálico pela ação do xerogel de carbono foi suprimida.

4.1.3.2.2 *Microscopia eletrônica de varredura (meio alcoólico)*

A Figura 50 mostra as microscopias eletrônicas de varredura para os materiais produzidos em meio alcoólico.

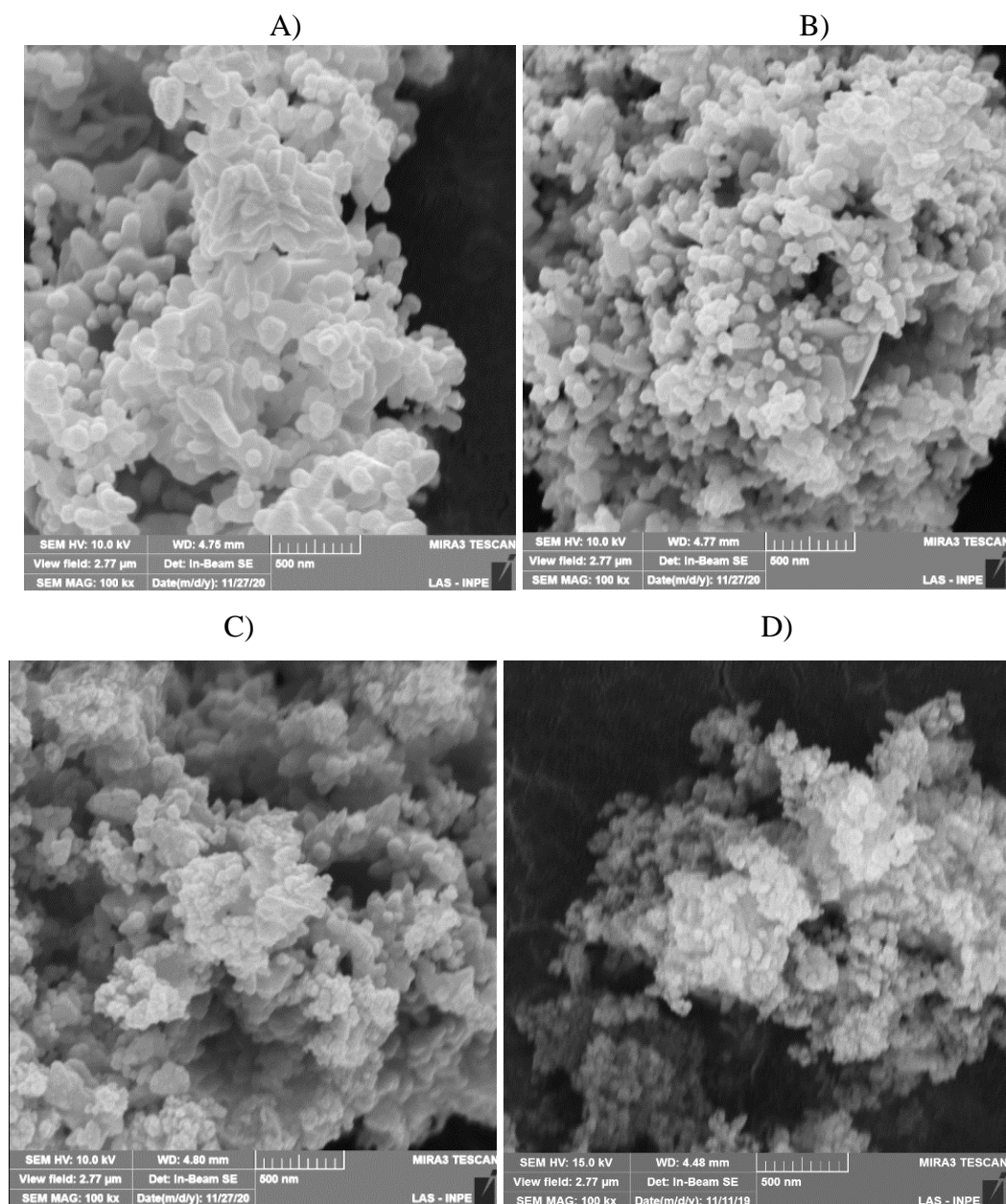


Figura 50 - Microscopia eletrônica de varredura dos materiais: A) ZnO (EtOH); B) ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH); C) XC/ZnO (EtOH) e D) XC/ZnO- Bi₂O₃ 5% (EtOH)

As micrografias exibidas na Figura 50 mostram que os materiais produzidos em meio alcoólico apresentam estrutura similar aos obtidos em meio aquoso (partículas nodulares com tendência esférica). Contudo, a adição de xerogel de carbono aos materiais resultou na diminuição do tamanho de partícula observado, comportamento contrário ao obtido em meio aquoso. Esse comportamento provavelmente irá levar ao aumento da área superficial específica desses materiais (XC/ZnO (EtOH) e XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH)) em relação aos produzidos em meio aquoso, sendo similar ao observado na literatura para este tipo de síntese (Moraes et al., 2020).

4.1.3.2.3 Isotermas de adsorção de N_2 e distribuição de poros (meio alcoólico)

A Figura 51 mostra as isotermas de adsorção obtidas para os materiais preparados em meio alcoólico.

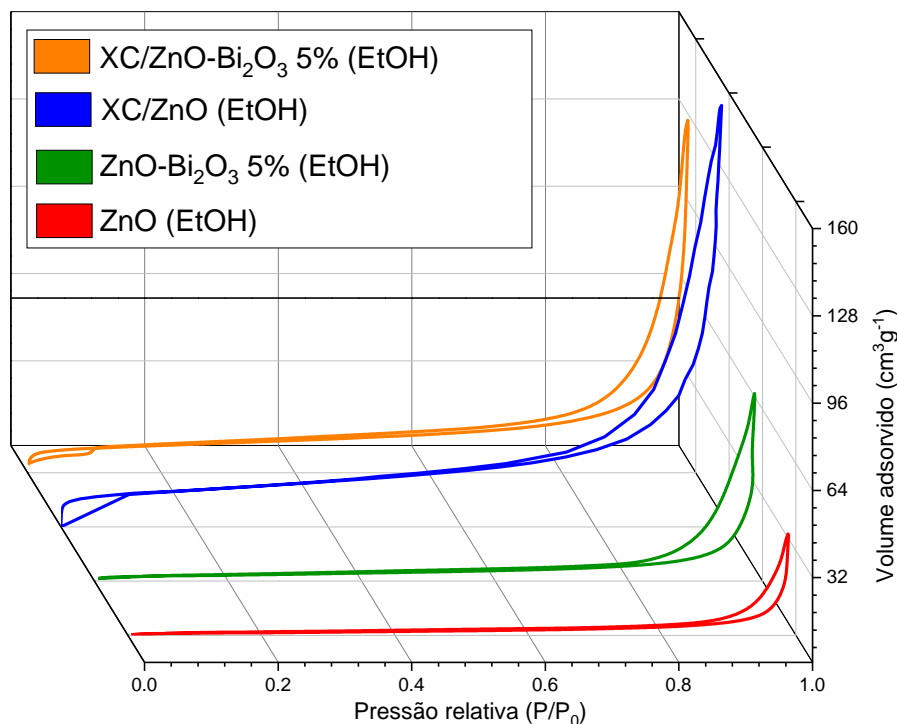


Figura 51 - Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para os materiais preparados em meio alcoólico

De maneira similar aos materiais produzidos em meio aquoso, as isotermas encontradas para os materiais podem ser categorizadas como tipo IV-H3. Como discutido na seção 4.1.2.2.4, esse tipo de isoterma é característica de materiais formados por aglomerados não-rígidos de partículas com poros em formato de fendas, não apresentando limite de adsorção em valores altos de P/P_0 (Allothman, 2012).

Novamente, a área superficial específica dos materiais foi calculada usando a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET), enquanto que o volume de N_2 adsorvido no ponto de saturação ($P/P_0=0,99$) foi utilizado para calcular o volume total de poros. A abordagem t-plot foi usada para determinar a área e o volume dos microporos. A Tabela 13 mostra os resultados obtidos.

Tabela 13 - Parâmetros morfológicos obtidos para os materiais sintetizados em meio alcoólico

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Área de microporos (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)
XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH)	37,61	15,68	0,20	0,0071
XC/ZnO (EtOH)	63,83	19,89	0,30	0,0093
ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH)	10,53	2,71	0,11	0,0013
ZnO (EtOH)	6,38	2,29	0,060	0,0011

Os parâmetros mostrados na Tabela 13 mostram que o comportamento relativo à área superficial e volume de poros dos materiais produzidos em meio alcoólico foi relativamente similar ao observado para os materiais produzidos em meio aquoso. Dessa forma, a adição de bismuto na composição do óxido de zinco resultou em um aumento significativo nos valores de área superficial e volume de poros, provavelmente devido à diferença entre os raios iônicos do zinco e do bismuto, como discutido na seção 4.1.2.2.4 (Oliveira et al., 2019).

A adição de xerogel de carbono aos materiais também causou um aumento significativo nos valores de área superficial específica e volume de poros dos materiais, principalmente no que tange à contribuição da região microporosa. Nota-se também que a adição de bismuto causou uma queda considerável na área superficial do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) em relação ao material XC/ZnO (EtOH), que é refletida no volume de poros do material, sugerindo que a região mesoporosa do xerogel de carbono foi preenchida pelas fases de bismuto. Esse comportamento pode estar conectado à piora da atividade fotocatalítica do material, uma vez que a queda observada na área superficial do material diminui a interface disponível para a propagação do efeito fotocatalítico. É válido ressaltar que a adição de bismuto ao material produzido em água (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%) não levou à queda significativa de área superficial observada para o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH).

A Figura 52 mostra a distribuição de poros dos materiais produzidos em meio alcoólico.

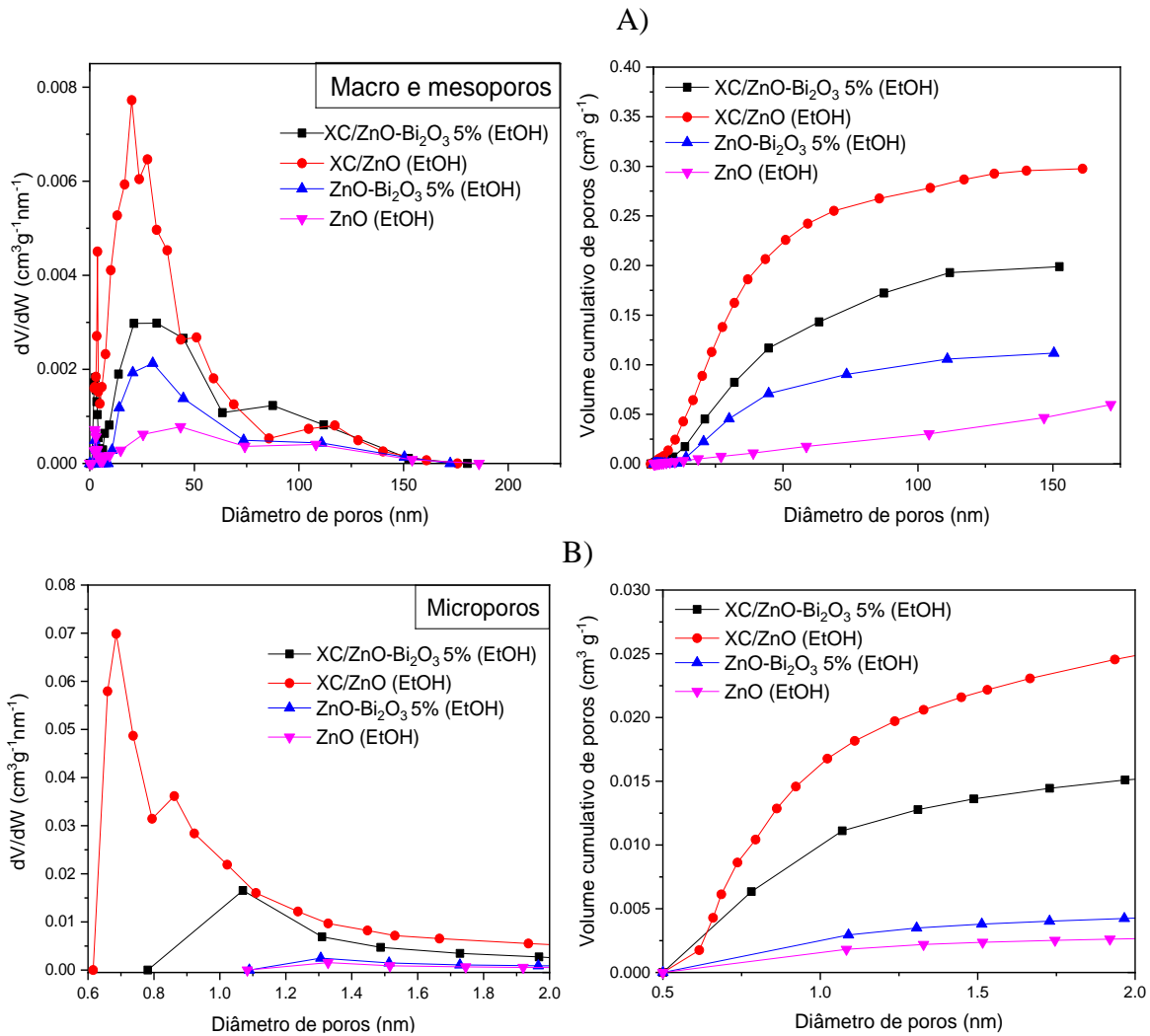


Figura 52 - Distribuição do tamanho de poros para os materiais produzidos em meio alcoólico: A) Macro e mesoporos; B) Microporos

A Figura 52 mostra que o material XC/ZnO (EtOH) possui uma estrutura porosa consideravelmente mais desenvolvida que os demais materiais avaliados, nas regiões micro e mesoporosa. Também fica claro que o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) teve sua estrutura porosa prejudicada pela adição de bismuto em sua composição, o que concorda com os dados de área superficial e volume de poros obtidos anteriormente.

4.1.3.2.4 Espectroscopia de refletância difusa (meio alcoólico)

A Figura 53 mostra os espectros de absorção dos materiais sintetizados em meio alcoólico, obtidos por espectroscopia de refletância difusa.

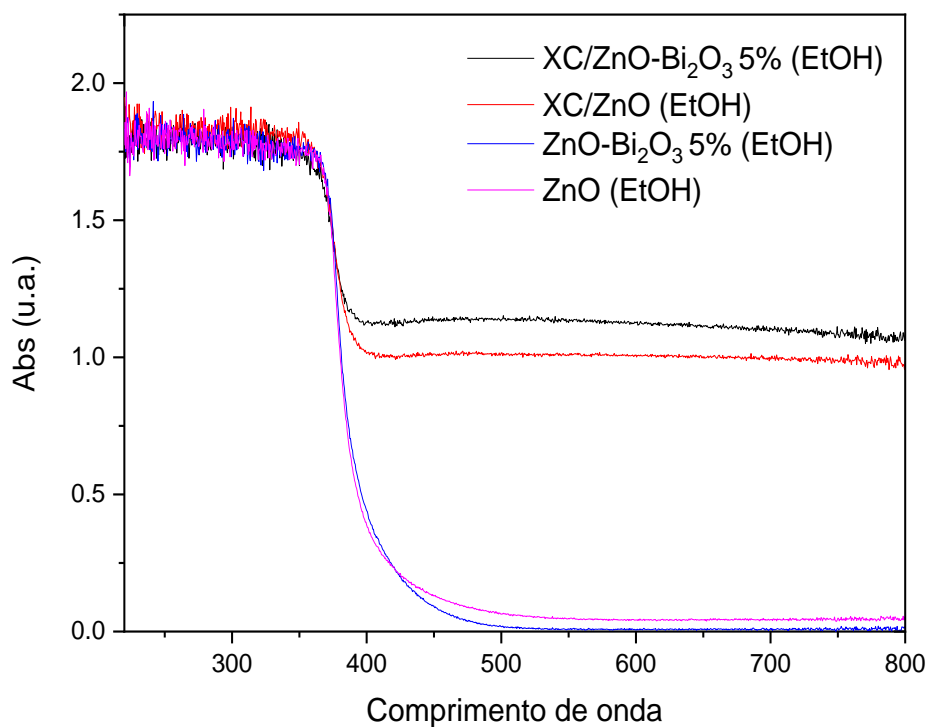


Figura 53 - Espectros de absorção dos materiais sintetizados em meio alcoólico

Os resultados da espectroscopia de refletância difusa mostram que os materiais ZnO (EtOH) e ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) apresentam absorção para comprimentos de onda menores que 420 nm, como esperado, sendo essa banda de absorção característica do óxido de zinco de estrutura hexagonal (Sousa et al., 2020). Os materiais com xerogel de carbono em sua composição mostram um aumento na capacidade de absorção de radiações menos energéticas ($420 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$), resultante da incorporação na fase carbonosa no compósito (Moraes et al., 2019).

Novamente, a metodologia proposta por Ghobadi (2013) foi utilizada para a determinação da energia de gap dos fotocatalisadores. A Figura 54 e a Tabela 14 mostram os resultados obtidos.

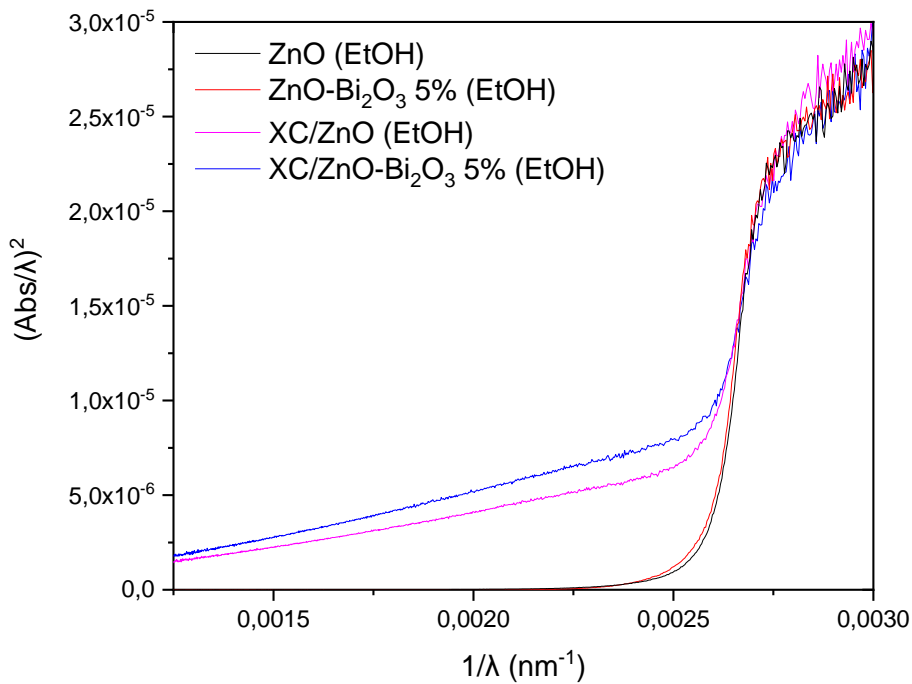


Figura 54 - Gráfico $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os materiais sintetizados em meio alcoólico

Tabela 14 - Valores de energia de gap calculados para os materiais sintetizados em meio alcoólico

Material	$1/\lambda_{gap}$	E_{gap} (eV)
ZnO (EtOH)	0,00259	3,21
ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (EtOH)	0,00259	3,21
XC/ZnO (EtOH)	0,00257	3,18
XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (EtOH)	0,00257	3,18

A Tabela 14 mostra que os valores de energia de gap obtidos sofreram uma leve redução com a adição do xerogel de carbono aos materiais, assim como observado para os materiais sintetizados em água, sugerindo que esses materiais apresentariam uma maior atividade sob radiação solar e visível, como observado na seção 4.1.3.1.

4.1.3.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (meio alcoólico)

A Figura 55 mostra os resultados da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH).

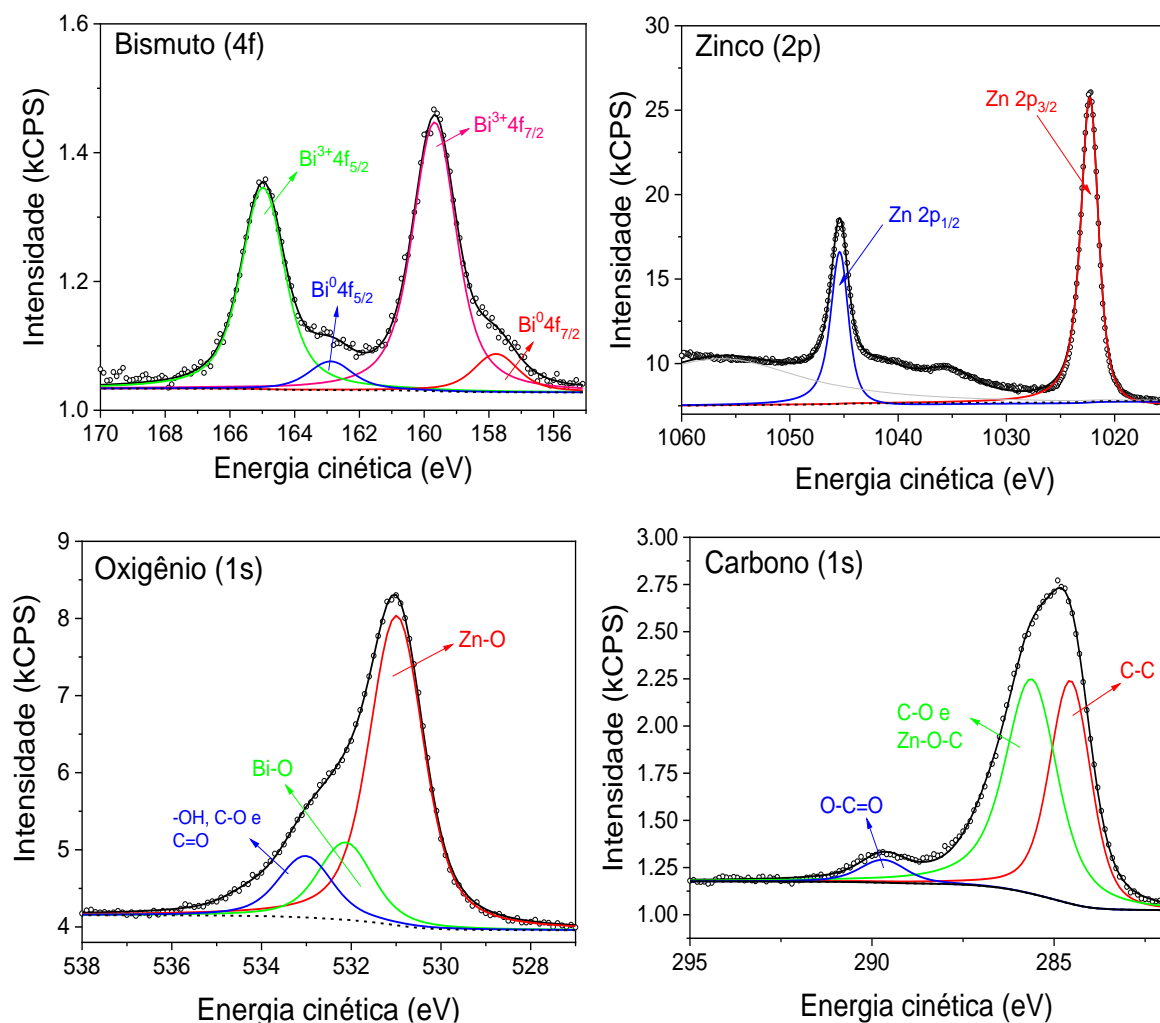


Figura 55 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH)

Os resultados obtidos na Figura 55 são similares aos obtidos para o material produzido em água (Figura 39). Sendo assim, o espectro do bismuto (4f) pode ser deconvoluído em 4 picos, onde os dois picos de maior intensidade são relacionados aos orbitais $4f_{5/2}$ (164 eV) e $4f_{7/2}$ (158,7 eV) do Bi^{3+} do óxido de bismuto na amostra (Verni et al., 2018) e os picos de menor intensidade são relacionados aos orbitais $4f_{5/2}$ (161,4 eV) e $4f_{7/2}$ (156,6 eV) do bismuto metálico (Bi^0) (Verni et al., 2018; Zhang et al., 2018). Para o zinco (2p), os picos dos orbitais $2p_{1/2}$ (1045 eV) e $2p_{3/2}$ (1021,3 eV) do Zn^{2+} podem ser observados, como esperado, devido à presença do óxido de zinco (Liang e Wang, 2018). Os picos deconvoluidos do espectro do carbono (1s) podem ser relacionados as ligações C-C (285 eV), O-C=O (289 eV) e a ligação C-O relacionada à formação de oxicarbonetos de zinco entre o xerogel de carbono e o óxido de zinco (286,4 eV) (Moraes et al., 2019). Finalmente, é possível identificar no espectro do oxigênio (1s) as ligações Zn-O (531 eV) e

Bi-O (532 eV) dos óxidos presentes no material, além de uma banda relativa aos grupos funcionais presentes no xerogel de carbono (Kang et al., 2016; Moraes et al., 2019).

4.1.3.2.6 Espectroscopia no infravermelho (meio alcoólico)

A Figura 56 mostra os espectros de infravermelho dos materiais sintetizados em meio alcoólico.

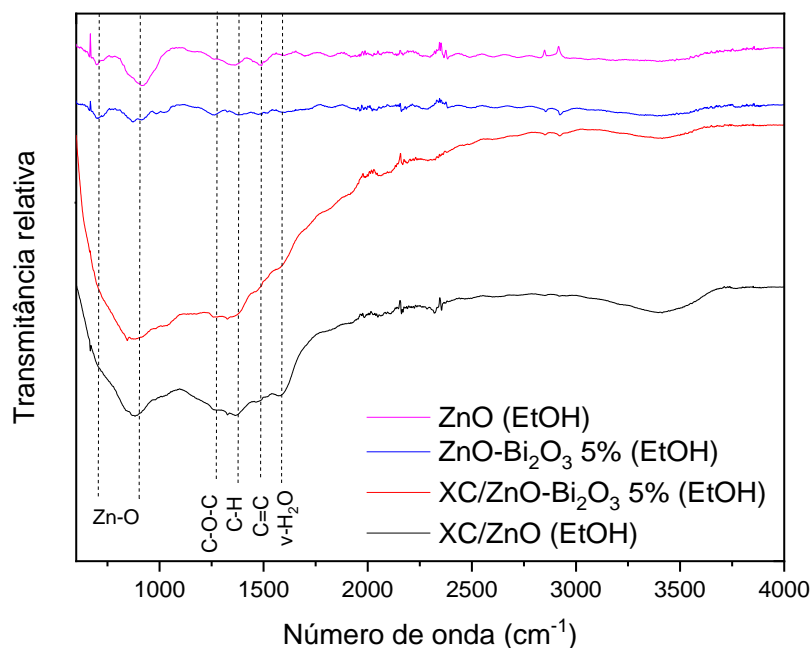


Figura 56 - Espectro de infravermelho dos materiais sintetizados em meio alcoólico

Os espectros obtidos mostram as mesmas bandas observadas para os materiais sintetizados em meio aquoso na seção 4.1.2.2.7. Sendo assim, os seguintes grupos podem ser identificados: ligações de hidrogênio existentes nos grupos carboxila, grupos fenólicos e água adsorvida ($3000-3500\text{ cm}^{-1}$, 1620 cm^{-1}), ligação Zn-O-Zn (904 e 722 cm^{-1}), estiramento C-H de grupos $-\text{CH}_2$ (1440 cm^{-1}), ligações C=C em anéis aromáticos (1500 cm^{-1}) e pontes éter-metileno (1200 cm^{-1}) (Jamil et al., 2017; Lopes et al., 2014; Qin et al., 2014; Wang et al., 2013). Em relação aos materiais produzidos em água, é notável que o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) não apresentou a banda relacionada à ligação Bi-O-C (840 cm^{-1}), indicando que a interação química entre a fase carbonosa e as fases de bismuto foi suprimida.

4.1.3.2.7 Avaliação de mecanismo de reação e estabilidade (meio alcoólico)

A Figura 57 mostra os espectros de absorção das alíquotas retiradas do meio reacional durante o processo fotocatalítico empregando o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH).

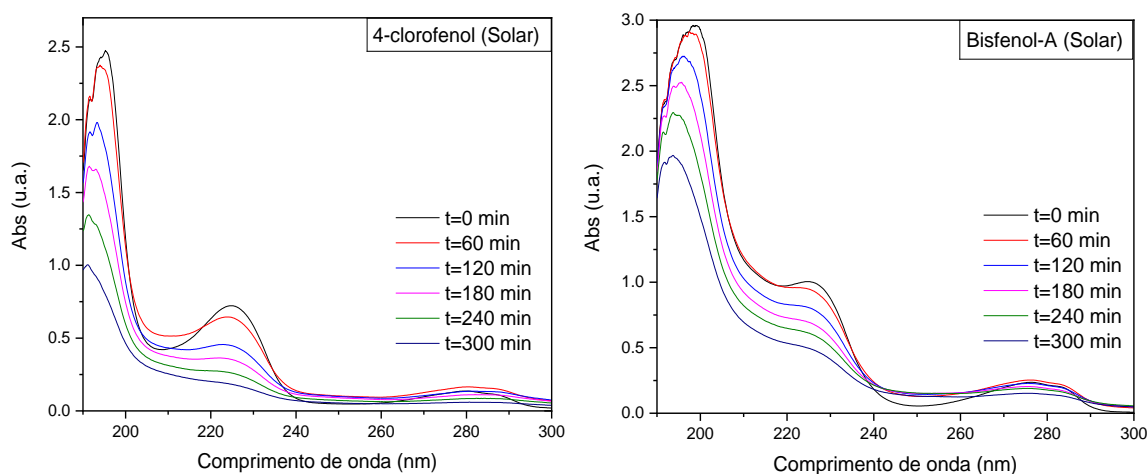


Figura 57 - Espectro de absorção do sistema reacional durante o processo fotocatalítico empregando o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH)

Assim como para os testes realizados com o material sintetizado em meio aquoso (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%), pode-se ver um aumento da absorção para os comprimentos de onda entre 240 e 260nm durante o experimento devido à formação dos intermediários 4-clorocatecol (para o 4-clorofenol) e ácido 4-hidroxibenzóico (para o bisfenol A) (Elghniji et al., 2012; Rasmussen et al., 2016). Contudo, o teste de fotodegradação do 4-clorofenol realizado com o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) também provocou um aumento de absorção na região em torno de 210 nm, indicando a formação e acúmulo do intermediário hidroquinona durante a reação fotocatalítica (Elghniji et al., 2012). Esse comportamento não foi observado no teste do material sintetizado em meio aquoso, indicando que o XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) é menos eficiente na degradação dos intermediários de reação formados durante o processo.

Como anteriormente, o estudo da influência dos radicais ativos formados durante o processo de fotodegradação das moléculas analisadas (4-clorofenol e bisfenol-A) pelo material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) foi realizado pela aplicação de agentes sequestrantes (scavengers), como descrito na seção 2.3. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 58.

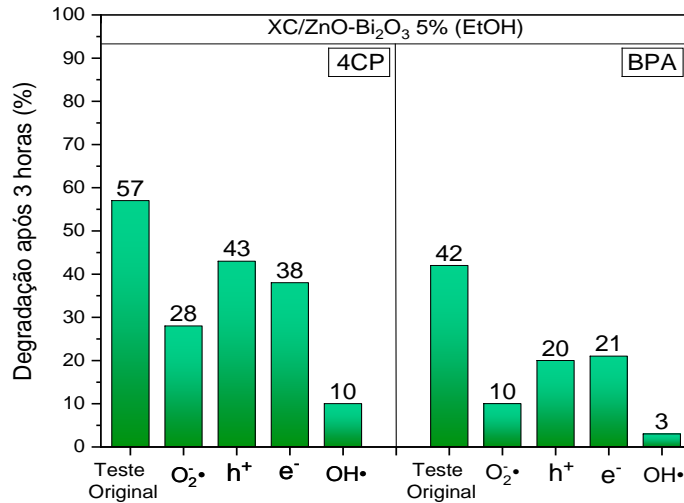


Figura 58 - Testes de mecanismo para o XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) (Radiação Solar)

Assim como para o material sintetizado em meio aquoso (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%), o mecanismo de degradação do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) é fortemente ligado à formação do radical hidroxila, o que está de acordo com resultados encontrados na literatura (Moraes et al., 2019; Yang et al., 2015). O radical superóxido também contribui para a degradação dos poluentes, porém com menor intensidade. Tendo em vista os resultados obtidos, o mesmo mecanismo proposto para o material sintetizado em meio aquoso pode ser aplicado para o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) (Equações 21-29).

A Figura 59 mostra os resultados obtidos para os testes de cronoamperometria para os fotocatalisadores produzidos em meio alcoólico.

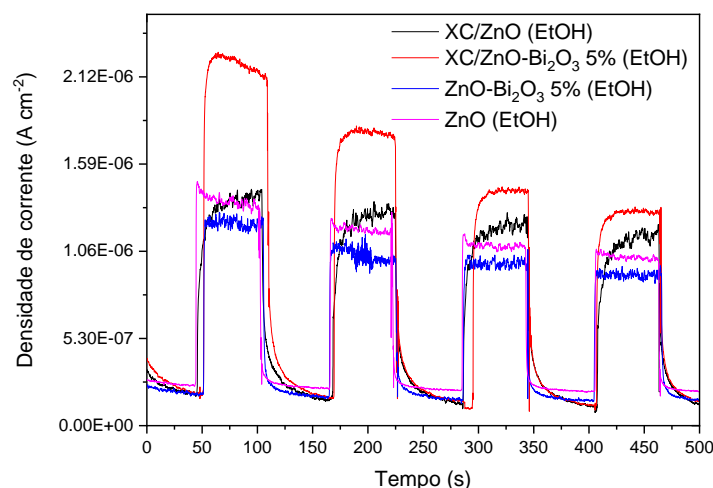


Figura 59 – Cronoamperometria para os materiais sintetizados em meio alcoólico (Radiação solar)

Considerando que uma maior geração de fotocorrente pode ser relacionada à menor taxa de recombinação das cargas geradas durante o processo fotocatalítico, os resultados

obtidos nos testes de cronoamperometria corroboram os resultados obtidos nos testes fotocatalíticos realizados, uma vez que o material com maior atividade fotocatalítica (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH)) obteve a maior geração de fotocorrente. Os materiais ZnO (EtOH) e XC/ZnO (EtOH) mostraram valores de fotocorrente similares, como esperado, e o material ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) apresentou a menor capacidade de geração de cargas quando submetido à radiação solar simulada.

Finalmente, testes de reciclo e reprodutibilidade foram realizados. Para o teste de reciclo, uma mesma amostra do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) foi empregada em três ciclos de fotodegradação, sendo lavada e seca entre cada ciclo. Para o teste de reprodutibilidade, os materiais foram sintetizados em tréplica e utilizados para a degradação da molécula de 4-clorofenol. Os resultados encontrados são exibidos na Figura 60.

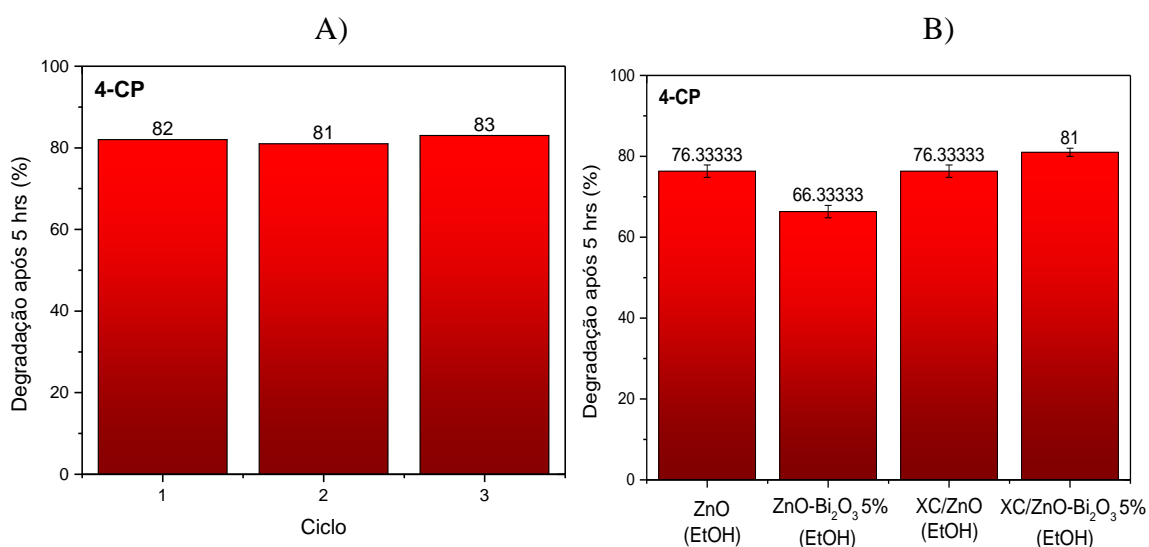


Figura 60 - A) Teste de reciclo para o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH); B) Teste de reprodutibilidade para os materiais sintetizados em meio alcoólico na fotodegradação da molécula 4-clorofenol

A Figura 60-A mostra que o XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) manteve sua eficiência fotocatalítica durante os três ciclos de degradação do 4-clorofenol, exibindo uma boa estabilidade para aplicações em situação de reuso. Já a Figura 60-B prova a reprodutibilidade dos materiais sintetizados em meio alcoólico, uma vez que o desvio padrão obtido para todos os materiais se encontra em torno de $\pm 1,5\%$. Considerando que a metodologia do teste fotocatalítico é a mesma para todos os testes exibidos na Figura 60, observa-se também que a metodologia empregada durante os testes pode ser reproduzida com boa confiabilidade.

4.1.4 Materiais preparados via rota ácida

Essa seção irá avaliar a atividade fotocatalítica e as caracterizações realizadas para os materiais produzidos via rota ácida, em meio aquoso. Novamente, é válido ressaltar que os materiais foram produzidos tomando os parâmetros ideais (temperatura de calcinação, teor de carbono e teor de bismuto) definidos anteriormente nas seções 4.1.1.2 e 4.1.2.1.

4.1.4.1 Avaliação fotocatalítica dos materiais produzidos via rota ácida de síntese

A Figura 61 mostra os resultados da degradação fotocatalítica dos compostos 4-clorofenol (4-CP) e bisfenol-A (BPA) utilizando os materiais desenvolvidos via rota ácida, utilizando radiação solar simulada.

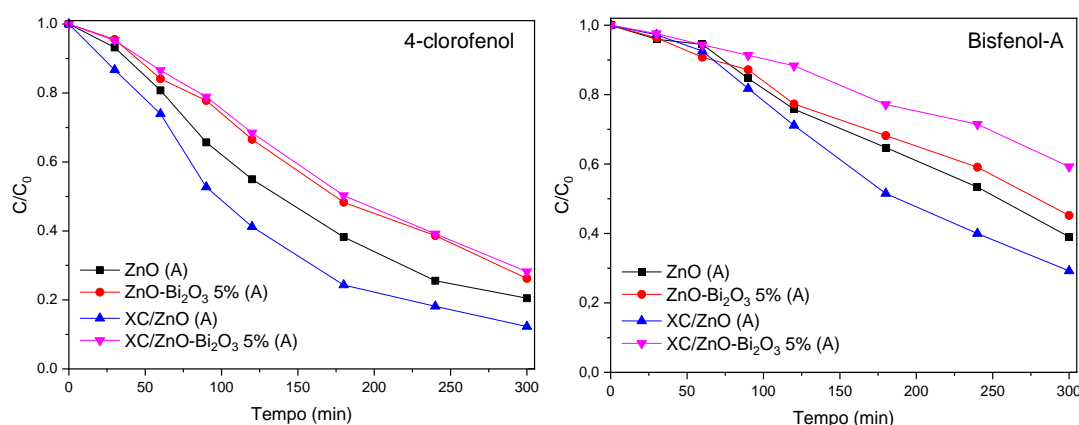


Figura 61 - Curvas de degradação obtidas pelos materiais sintetizados via rota ácida ($m = 0,1$ g, $V = 0,5$ L, $C_0 = 10$ mg L⁻¹, Radiação solar)

Primeiramente, no que tange à adsorção das moléculas de 4CP e BPA, os materiais XC/ZnO (A) e XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A) apresentaram capacidade de adsorção somente para a molécula 4CP, de aproximadamente 5 mg g⁻¹, enquanto que os materiais ZnO (A) e ZnO-Bi₂O₃ 5% (A) não apresentaram adsorção apreciável para nenhuma molécula. Os resultados obtidos para os materiais produzidos via rota ácida (Figura 61) mostram que a adição de bismuto aos materiais não foi vantajosa para sua atividade fotocatalítica, uma vez que os materiais ZnO-Bi₂O₃ 5% (A) e XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A) apresentaram os piores resultados de degradação, para ambos os poluentes. O material contendo somente xerogel de carbono e óxido de zinco (XC/ZnO (A)) apresentou uma considerável melhora em relação ao óxido de zinco puro, indicando que esta rota é vantajosa para a produção deste material binário.

Utilizando a mesma metodologia proposta na seção 4.1.1.2, os parâmetros cinéticos das reações de fotodegradação foram determinados. Os resultados se encontram na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros cinéticos obtidos pela utilização do modelo de pseudo-primeira ordem

Material	4-CP			BPA		
	Degradação (%)	k_{app} (min ⁻¹)	R ²	Degradação (%)	k_{app} (min ⁻¹)	R ²
ZnO (A)	79	0,0053	0,994	61	0,0031	0,986
ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (A)	74	0,0040	0,984	55	0,0023	0,989
XC/ZnO (A)	88	0,0065	0,996	71	0,0043	0,984
XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (A)	72	0,0039	0,988	41	0,0015	0,982

A Tabela 15 mostra que os resultados obtidos por essa classe de materiais também podem ser adequados ao modelo de pseudo-primeira ordem proposto na Equação 16, uma vez que os valores de R² se aproximam consideravelmente de 1. Os valores de k_{app} corroboram os resultados obtidos nos testes fotocatalíticos, evidenciando a queda de performance dos materiais contendo bismuto em sua composição. Como esperado, o material XC/ZnO (A) apresenta o maior valor de k_{app} , sendo este aproximadamente 20% maior que o obtido pelo óxido de zinco puro (ZnO (A)).

A Figura 62 mostra os resultados obtidos pelos materiais produzidos via rota ácida para a degradação do 4-CP e BPA sob radiação visível.

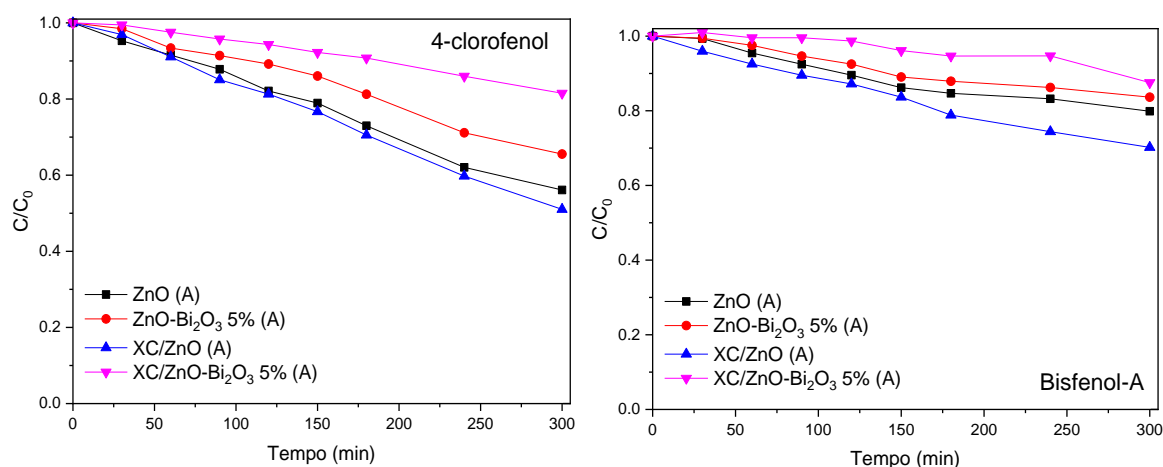


Figura 62 - Curvas de degradação obtidas pelos materiais sintetizados via rota ácida ($m = 0,1$ g, $V = 0,5$ L, $C_0 = 10$ mg L⁻¹, Radiação visível)

A Figura 62 mostra que os resultados obtidos utilizando radiação visível tem o mesmo comportamento observado para os testes realizados sob radiação solar simulada. Dessa forma, o material binário XC/ZnO (A) apresentou a maior eficiência de fotodegradação dos poluentes analisados. Os materiais contendo bismuto em sua composição mais uma vez apresentam uma piora significativa em sua atividade fotocatalítica, em comparação com os materiais sem bismuto em sua composição.

Novamente, os parâmetros cinéticos foram determinados utilizando a metodologia proposta na seção 4.1.1.2. Os resultados se encontram na Tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos obtidos pela utilização do modelo de pseudo-primeira ordem

Material	4-CP			BPA		
	Degradação (%)	k_{app} (min ⁻¹)	R ²	Degradação (%)	k_{app} (min ⁻¹)	R ²
ZnO (A)	45	0,0017	0,994	20	0,0008	0,986
ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (A)	30	0,0012	0,984	15	0,0006	0,983
XC/ZnO (A)	50	0,0021	0,996	30	0,0012	0,998
XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (A)	14	0,0007	0,988	11	0,0003	0,982

Os parâmetros cinéticos obtidos confirmam a validade do modelo proposto e a superioridade do material XC/ZnO (A) para a fotodegradação dos poluentes 4-CP e BPA sob luz visível, dentre os materiais analisados nessa seção.

Contudo, é válido notar que, apesar de sua boa eficiência fotocatalítica, o material XC/ZnO (A) não superou a atividade obtida pelo material otimizado em meio aquoso (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%) em nenhum dos testes. Dessa forma, a rota básica em meio aquoso se mostra como a mais adequada para a produção do híbrido proposto nesse trabalho.

4.1.4.2 Caracterização dos materiais produzidos via rota ácida de síntese

4.1.4.2.1 Difractometria de raios X (rota ácida)

A Figura 63 mostra os difratogramas obtidos para os materiais produzidos via rota ácida.

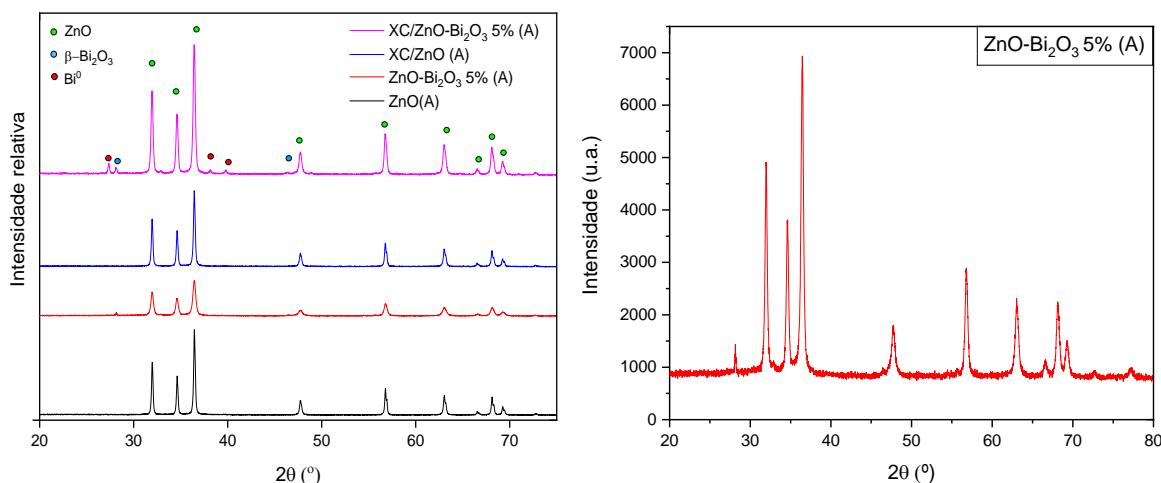
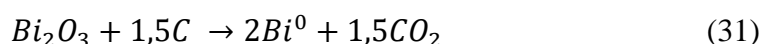
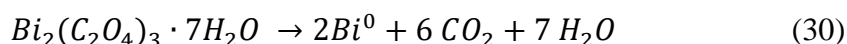


Figura 63 - Difratomogramas dos materiais produzidos via rota ácida

No que tange às fases presentes no material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A), novamente, as seguintes fases podem ser observadas:

- a) Estrutura hexagonal do óxido de zinco (Wurtzita).
- b) Estrutura tetragonal β-Bi₂O₃
- c) Estrutura romboédrica do bismuto metálico.

Contudo, as proporções verificadas entre as fases presentes nesse material sofreram uma divergência em relação aos materiais preparados anteriormente. Aplicando a técnica do refinamento de Rietveld ao material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A), foi determinado que a fase majoritária de bismuto é composta por bismuto metálico, ao contrário dos materiais preparados anteriormente, onde a fase de bismuto majoritária era o β-Bi₂O₃. Analisando as proporções obtidas para cada fase, tem-se 97,6% de óxido de zinco hexagonal, 1,5% de Bi⁰ e 0,9% de β-Bi₂O₃. Esse resultado pode ser relacionado ao mecanismo de degradação do oxalato de bismuto em atmosfera de nitrogênio. Neste mecanismo em particular, o oxalato de bismuto é degradado diretamente à bismuto metálico, segundo a Equação 30 (Roumanille et al., 2017):



A partir deste momento, um aumento de temperatura acima da temperatura de fusão do bismuto metálico (271,4 °C) leva a reação de oxidação do bismuto metálico à fase β-Bi₂O₃ na presença de oxigênio (Roumanille et al., 2017). Dessa forma, combinada com a

ação redutora do xerogel do carbono (Equações 31 e 32), fica claro que a atmosfera de N_2 utilizada durante a calcinação suprimiu a oxidação total do bismuto metálico presente, de modo que apenas uma fração dessa fase foi convertida em $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Em relação aos materiais ZnO (A) e XC/ZnO (A), somente a fase hexagonal do óxido de zinco é observada, como esperado. O material binário ZnO- Bi_2O_3 5% (A) apresentou somente os picos relativos à fase de óxido de bismuto, indicando que, no caso desse material, todo bismuto metálico formado foi posteriormente oxidado. Dessa forma, fica evidente a influência do xerogel de carbono para a existência da fase de bismuto metálico nos materiais produzidos via rota de síntese ácida.

4.1.4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (rota ácida)

A Figura 64 mostra as microscopias obtidas para os materiais sintetizados via rota ácida.

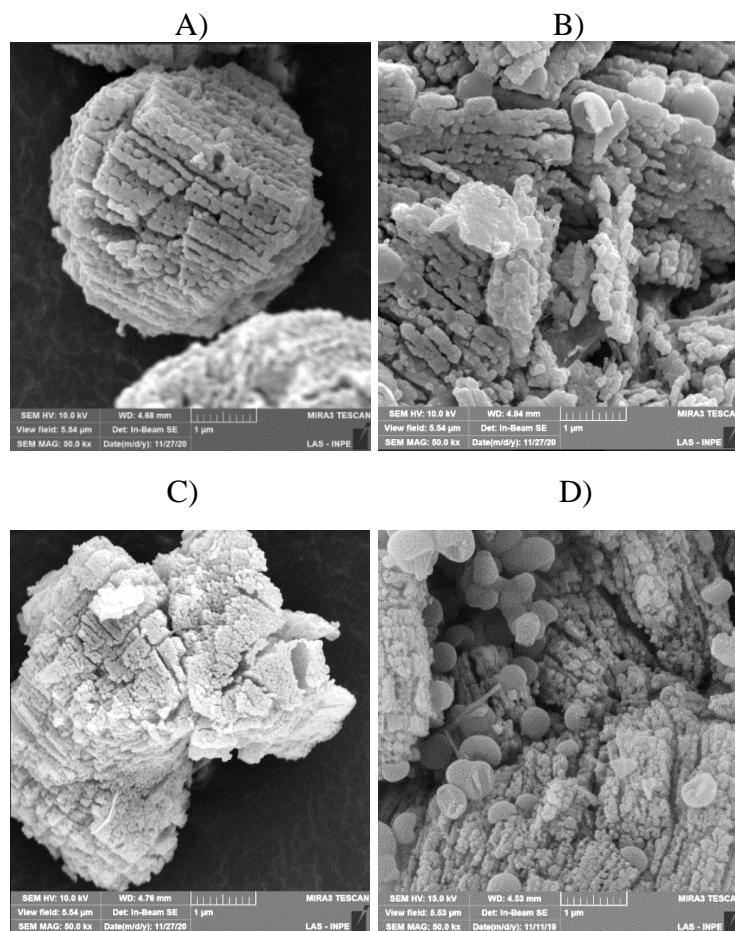


Figura 64 - Microscopia eletrônica de varredura dos materiais: A) ZnO (A); B) ZnO- Bi_2O_3 5% (A); C) XC/ZnO (A) e D) XC/ZnO- Bi_2O_3 5% (A)

As micrografias exibidas na Figura 64 mostram que as partículas dos materiais sintetizados via rota ácida são compostas de aglomerados poliédricos de nanopartículas esféricas. Essa morfologia é característica do óxido de zinco produzido pela degradação térmica em alta temperatura (600 °C) do oxalato de zinco formado durante a síntese proposta (Lucilha et al., 2016; Sabira e Muraleedharan, 2020). A adição de bismuto na composição dos materiais causa o surgimento de partículas esféricas distribuídas pela superfície dos compósitos ZnO-Bi₂O₃ 5% (A) e XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A), indicando que as fases baseadas em bismuto não estão interagindo de maneira significativa com o óxido de zinco formado. Essas esferas são características da formação de bismuto metálico e sua forma oxidada (β -Bi₂O₃) durante o processo de degradação do oxalato de bismuto sob temperaturas superiores a 300 °C (Roumanille et al., 2017). Fica claro também que as esferas de bismuto/óxido de bismuto recobrem uma região significativa da superfície dos materiais, principalmente do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A), o que pode ter levado à diminuição da atividade dos materiais, uma vez que a atividade do óxido de bismuto puro é reduzida quando comparada à do óxido de zinco, como visto na seção 4.1.2.1.

Já a adição do xerogel de carbono aos materiais resulta em uma clara diminuição do tamanho das nanopartículas que compõem os agregados poliédricos, principalmente no material XC/ZnO (A), o que pode ter levado à melhora atividade fotocatalítica como resultado do aumento da interface acessível para a fotoexcitação do material. Além disso, pode ser observado o estreitamento dos sulcos localizados entre as nanopartículas que compõem os materiais, quando comparados aos materiais sem carbono em sua composição.

4.1.4.2.3 Isotermas de adsorção de N₂ e distribuição de poros (rota ácida)

A Figura 65 mostra as isotermas de adsorção obtidas para os materiais sintetizados via rota ácida.

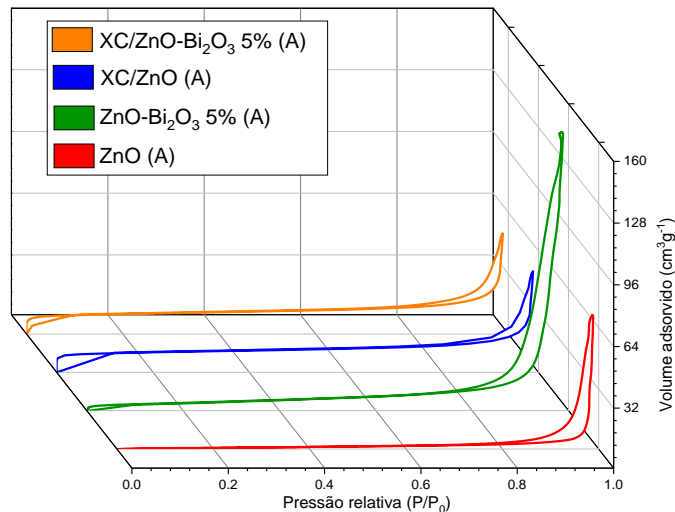


Figura 65 - Isotermas de adsorção obtidas para os materiais sintetizados via rota ácida

Novamente, os materiais sintetizados apresentam isotermas do tipo IV-H3, já que as isotermas observadas não demonstram limites de adsorção em altos valores de pressão relativa. Como discutido anteriormente, esse tipo de isoterma pode ser relacionada à materiais formados por aglomerados de partículas com poros em forma de fendas. Utilizando os dados obtidos, a área superficial específica dos materiais foi calculada usando a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET). No ponto de saturação ($P/P_0=0,99$), a quantidade adsorvida foi utilizada para calcular o volume total de poros. A abordagem t-plot foi usada para determinar a área e o volume dos microporos. A Tabela 17 mostra os resultados obtidos.

Tabela 17 - Parâmetros morfológicos obtidos para os materiais sintetizados em meio alcoólico

Material	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Área de microporos ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A)	27,30	18,39	0,063	0,0086
XC/ZnO (A)	38,10	26,42	0,082	0,012
ZnO-Bi₂O₃ 5% (A)	17,43	0,54	0,22	0,00027
ZnO (A)	5,30	0,60	0,11	0,00029

Os resultados mostram que a adição de bismuto ao óxido de zinco puro levou a um aumento significativo da área superficial do material (ZnO-Bi₂O₃ 5% (A)), indicando que a formação das esferas de óxido de bismuto levou ao aumento da estrutura de mesoporos do material. Como esperado, a adição do xerogel de carbono levou a um aumento significativo da área superficial do material XC/ZnO (A), principalmente na região microporosa. Já a

subsequente adição de bismuto levou a uma queda de área superficial, que foi refletida na área de microporos. Esse comportamento provavelmente está ligado ao consumo do xerogel de carbono no processo de redução do Bi_2O_3 ao Bi^0 , uma vez que nesse material a fase de Bi^0 se apresentou como majoritária sobre o Bi_2O_3 . É notável também que para os materiais XC/ZnO (A) e XC/ZnO- Bi_2O_3 5% (A), ligado ao aumento da área superficial microporosa, ocorre uma severa diminuição no volume de poros disponível nos materiais. Esse comportamento pode estar ligado à diminuição do tamanho das nanopartículas observada nas microscopias eletrônicas de varredura desses materiais, uma vez que é evidente o estreitamento do espaço disponível entre as partículas nos aglomerados observados.

A Figura 66 mostra a distribuição de poros dos materiais produzidos via rota ácida.

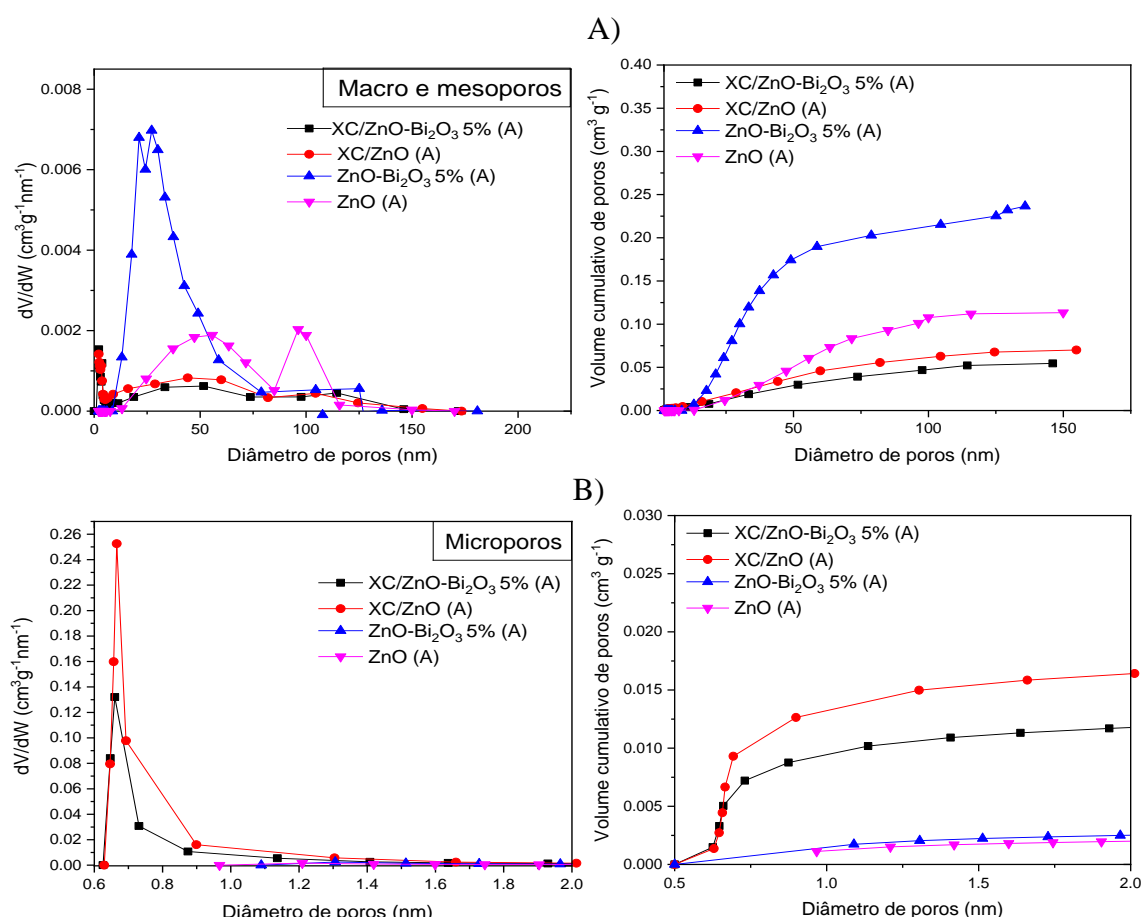


Figura 66 - Distribuição do tamanho de poros para os materiais produzidos via rota ácida: A) Macro e mesoporos; B) Microporos

Os resultados de distribuição de poros concordam com os parâmetros morfológicos obtidos na Tabela 17. Os materiais ZnO (A) e ZnO- Bi_2O_3 5% (A) apresentaram um maior desenvolvimento da região mesoporosa, o que pode ser correlacionado ao maior volume de poros observado nesses materiais. Já os materiais XC/ZnO (A) e XC/ZnO- Bi_2O_3 5% (A)

apresentaram um maior desenvolvimento na região microporosa, ligada à existência do xerogel de carbono e à diminuição das partículas observada nos materiais.

4.1.4.2.4 Espectroscopia de refletância difusa (rota ácida)

A Figura 67 mostra os espectros de absorção dos materiais produzidos via rota ácida, obtidos por espectroscopia de refletância difusa

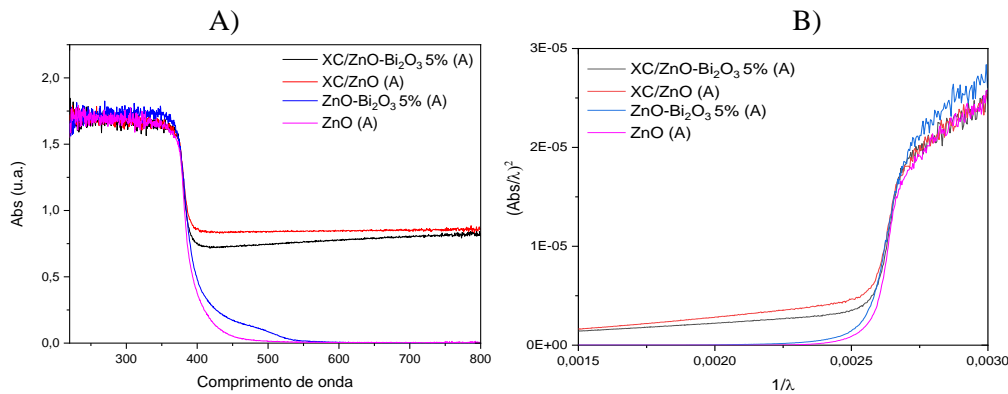


Figura 67 – A) Espectros de absorção dos materiais sintetizados via rota ácida; B) Gráfico $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os materiais sintetizados via rota ácida

Primeiramente, fica claro que o material ZnO-Bi₂O₃ 5% (A) apresenta uma nova banda de absorção, localizada entre 400 e 550 nm. Isso se deve a formação efetiva do óxido de bismuto na estrutura desse material, que não tinha sido observada nos materiais produzidos via rota básica. No que tange aos materiais com xerogel de carbono, o material XC/ZnO (A) apresenta uma absorção de radiação visível levemente superior ao material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A), o que concorda com a hipótese de que parte da estrutura carbonosa foi degradada no processo de redução do Bi₂O₃ no material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A).

Utilizando a metodologia proposta na seção 4.1.1.1.3, a energia de gap dos materiais foi calculada. Os resultados obtidos são exibidos na Tabela 18.

Tabela 18 - Valores de energia de gap calculados para os materiais sintetizados em meio alcoólico

Material	$1/\lambda_{gap}$	E_{gap} (eV)
ZnO (A)	0,00260	3,22
ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (A)	0,00254	3,13
XC/ZnO (A)	0,00258	3,19
XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (A)	0,00258	3,19

Os valores de energia de gap mostram que a formação da fase β - Bi_2O_3 levou a uma diminuição na energia de gap do material $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 5% (A), o que é esperado devido à energia de gap dessa fase do óxido de bismuto (2.4 eV) (Leontie et al., 2002). Ademais, a incorporação do xerogel de carbono nos materiais levou a uma leve diminuição da energia de gap dos materiais XC/ ZnO (A) e XC/ $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 5% (A), de maneira similar aos materiais preparados anteriormente.

4.1.4.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (rota ácida)

A Figura 68 mostra os resultados da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X para o material XC/ $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 5% (A).

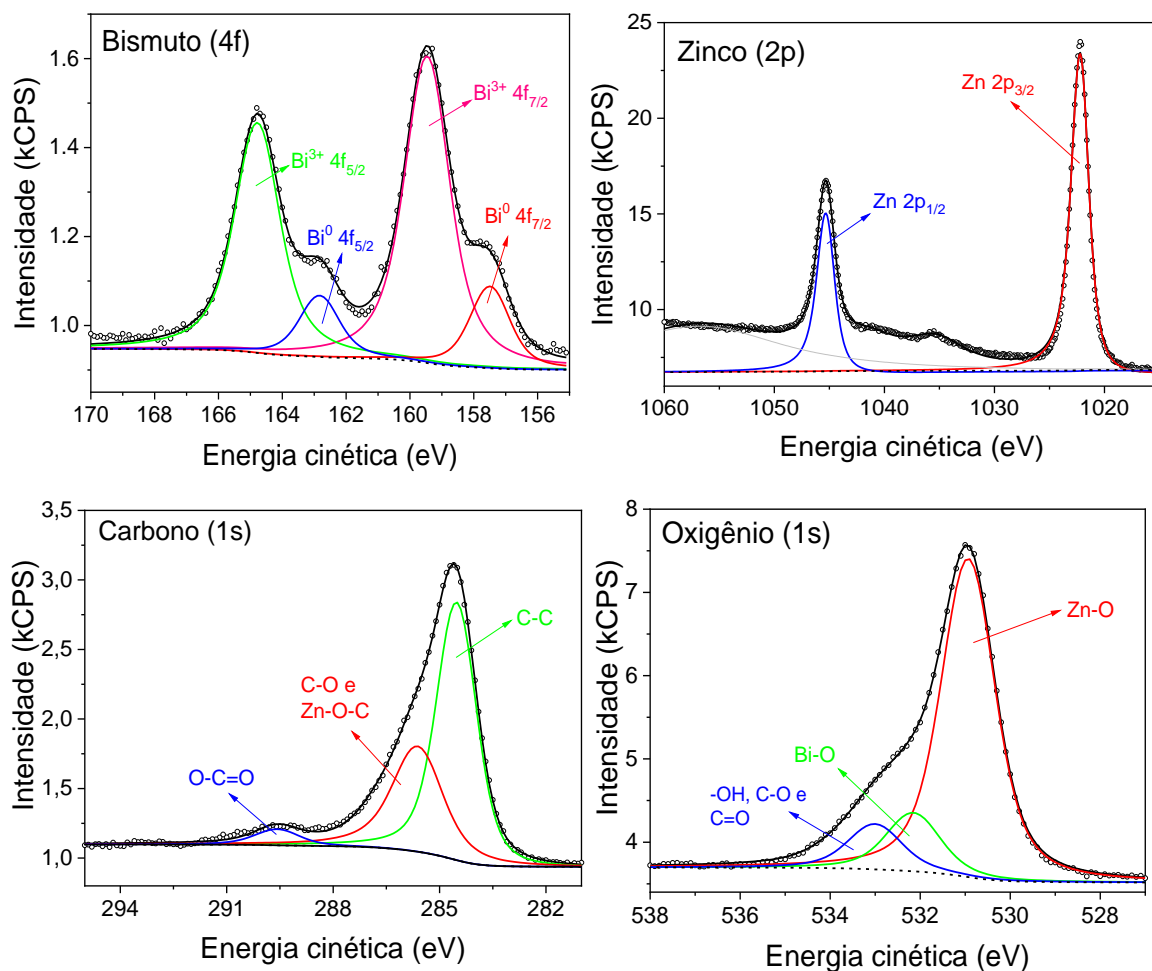


Figura 68 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do material XC/ $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 5% (A)

Observando a Figura 68, os picos observados são consistentes com os resultados obtidos para os materiais analisados anteriormente. Novamente, pode-se identificar os picos

relativos à estrutura do óxido de bismuto (164 e 158,7 eV) e ao bismuto metálico (161,4 e 156,6 eV) no espectro do bismuto (4f). Contudo, é válido frisar o aumento de intensidade dos picos relacionados à estrutura Bi^0 quando comparados aos materiais caracterizados anteriormente, o que concorda com a maior proporção dessa fase observada pelo refinamento dos dados de difratometria de raios X. Quanto aos demais espectros, a identificação dos picos observados pode ser descrita pela discussão proposta nas seções 4.1.2.2.6 e 4.1.3.2.5.

4.1.4.2.6 Espectroscopia de infravermelho (rota ácida)

A Figura 69 mostra os espectros de infravermelho dos materiais produzidos via rota ácida.

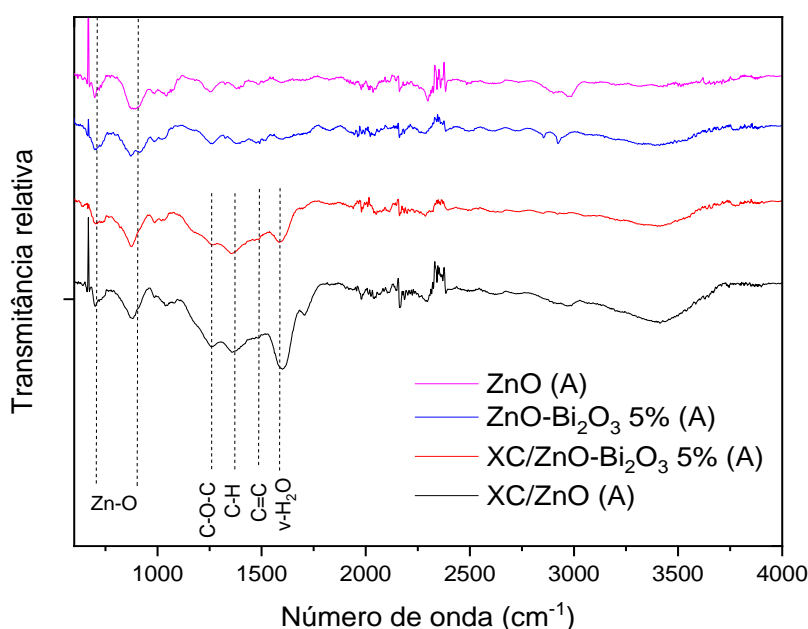


Figura 69 - Espectro de infravermelho dos materiais sintetizados via rota ácida

Novamente, as bandas observadas têm natureza similar às observadas para o material produzido via síntese com catalisador básico, descritas em detalhes na seção 4.1.2.2.7. Sendo assim, podem ser observadas as bandas relativas às ligações de hidrogênio e água adsorvida (3000-3500 cm^{-1} , 1620 cm^{-1}), ligação Zn-O-Zn (904 e 722 cm^{-1}), estiramento C-H de grupos $-\text{CH}_2$ (1440 cm^{-1}), ligações C=C em anéis aromáticos (1500 cm^{-1}) e pontes éter-metileno (1200 cm^{-1}) (Jamil et al., 2017; Lopes et al., 2014; Qin et al., 2014; Wang et al., 2013). O material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A) também não apresentou a banda relacionada à ligação Bi-O-C (840 cm^{-1}), concordando com a hipótese de que as fases de

bismuto produzidas estão depositadas na superfície dos materiais e não estão interagindo de maneira apropriada com o restante do material compósito.

4.1.4.2.6 Avaliação de mecanismo de reação e estabilidade (rota ácida)

A Figura 70 mostra os espectros de absorção das alíquotas retiradas do meio reacional durante o processo fotocatalítico empregando o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A).

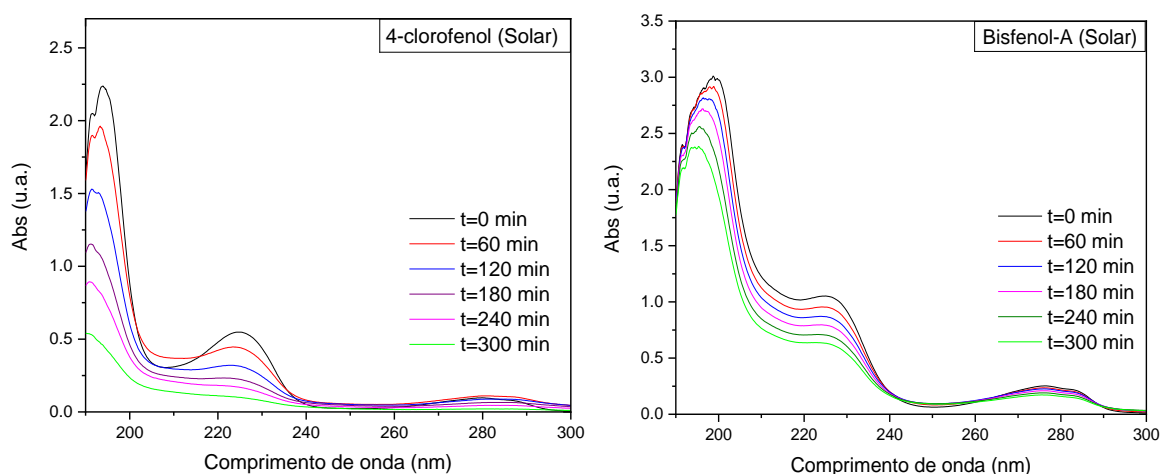


Figura 70 - Espectro de absorção do sistema reacional durante o processo fotocatalítico empregando o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A)

Como observado anteriormente, existe um aumento da absorção para os comprimentos de onda entre 240 e 260 nm durante o experimento, porém de menor intensidade quando comparado aos resultados anteriores. Como exposto anteriormente, esse resultado é causado pela degradação da molécula de 4-clorofenol no intermediário 4-clorocatecol durante o experimento, sendo que essa molécula absorve radiação no comprimento de onda de 246 nm (Elghniji et al., 2012). Utilizando a mesma lógica, a degradação do bisfenol-A levou ao acúmulo do intermediário ácido 4-hidroxibenzóico, que tem pico de absorção localizado em 256nm (Rasmussen et al., 2016). Assim como para o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH), o teste de fotodegradação do 4-clorofenol realizado com o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A) causou um aumento na intensidade de absorção na região em torno de 210 nm, indicando a formação e acúmulo do intermediário hidroquinona durante a reação fotocatalítica (Elghniji et al., 2012).

O estudo do mecanismo de geração de radicais ativos foi realizado para o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A) seguindo a metodologia proposta nas seções 3.5 e 4.1.2.2.8. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 71.

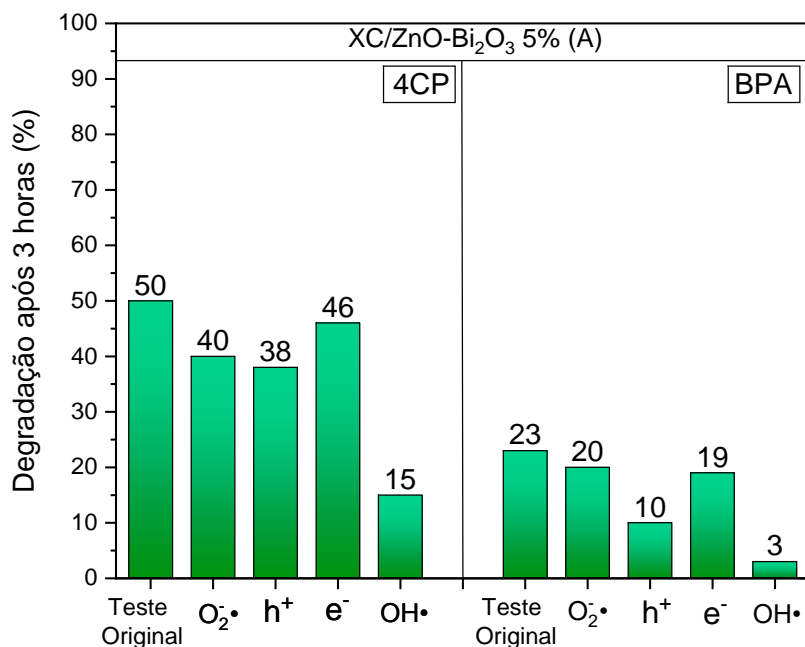


Figura 71 - Resultados dos testes de mecanismo fotocatalítico para o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A) (Radiação Solar)

Assim como para os testes de mecanismo avaliados anteriormente, é evidente que o mecanismo de degradação dos poluentes utilizando o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A) é dependente da formação do radical hidroxila para a degradação das moléculas 4CP e BPA. O radical superóxido também contribui para a degradação dos poluentes, porém com menor intensidade. Tendo em vista os resultados obtidos, o mesmo mecanismo proposto anteriormente para o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (Equações 21-29) pode ser utilizado para representar a formação de radicais livres durante a ativação fotocatalítica do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A) (Nosaka Y. e Nosaka A. Y., 2017; Zhang e Nosaka, 2014).

A técnica de cronoamperometria foi novamente utilizada para avaliar a capacidade de geração de carga dos materiais sintetizados via rota ácida. Os resultados se encontram na Figura 72.

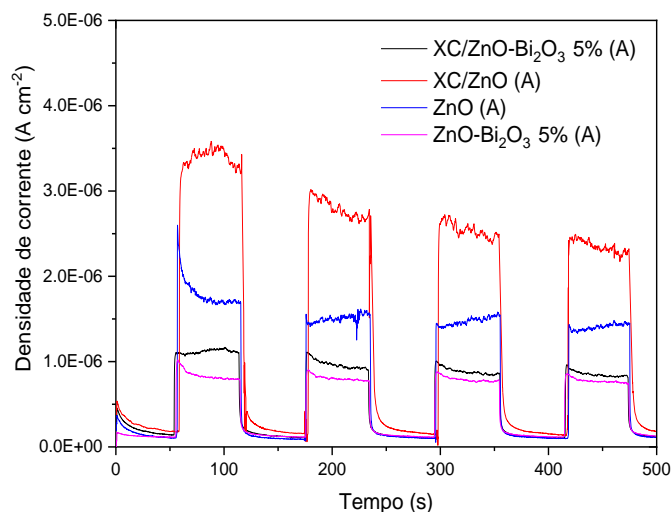


Figura 72 – Cronoamperometria para os materiais sintetizados via rota ácida (Radiação Solar)

Assim como no caso anterior, as densidades de corrente geradas pelos fotocatalisadores concordam com suas respectivas atividades fotocatalíticas. Dessa forma, o material XC/ZnO (A) apresentou a maior capacidade de geração de fotocorrente, enquanto que os materiais contendo bismuto em sua composição apresentaram os piores resultados, indicando que a adição de bismuto à essa classe de compósitos prejudicou a geração e transferência de cargas fotogeradas na matriz do material.

Assim como anteriormente, testes de reciclo e reprodutibilidade foram realizados para os materiais sintetizados via rota ácida. Para o teste de reprodutibilidade, os materiais foram sintetizados em tréplica e utilizados para a degradação da molécula de 4-clorofenol. Os resultados obtidos se encontram na Figura 73.

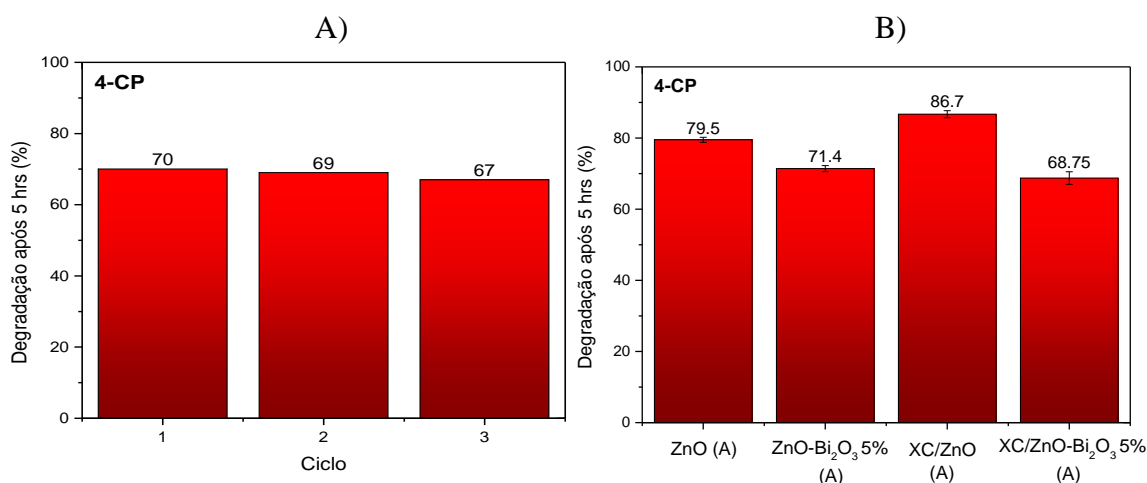


Figura 73 - A) Teste de reciclo para o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A); B) Teste de reprodutibilidade para os materiais sintetizados via rota ácida na fotodegradação da molécula 4-clorofenol

A Figura 73-A mostra que o XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (A) perdeu aproximadamente 3% de eficiência entre os três ciclos de degradação do 4-clorofenol, exibindo uma boa viabilidade para reuso. Já a Figura 73-B prova a reprodutibilidade dos materiais sintetizados via rota ácida, uma vez que o desvio padrão obtido para todos os materiais se encontra em torno de $\pm 1\%$.

4.2 Fotocatalisadores sintetizados utilizando lignina kraft como precursor para o xerogel de carbono

Essa seção avaliará as propriedades estruturais, morfológicas, óticas e fotocatalíticas dos materiais sintetizados utilizando lignina como material precursor da fase carbonosa. Para tanto, a síntese foi realizada em meio aquoso utilizando catalisador básico, sendo esta rota definida como ideal nos tópicos anteriores. Os valores de temperatura de calcinação e quantidade de carbono tiveram seus valores baseados nos parâmetros definidos para o material produzido com tanino.

4.2.1 Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO para avaliação da razão ideal xerogel de carbono/semicondutor (XCL/ZnO w)

4.2.1.1 Caracterização (XCL/ZnO w)

4.2.1.1.1 Difratomia de raios X (XCL/ZnO w)

A Figura 74 mostra os difratogramas para os materiais XCL/ZnO w ($T_{\text{cal}} = 600^\circ\text{C}$).

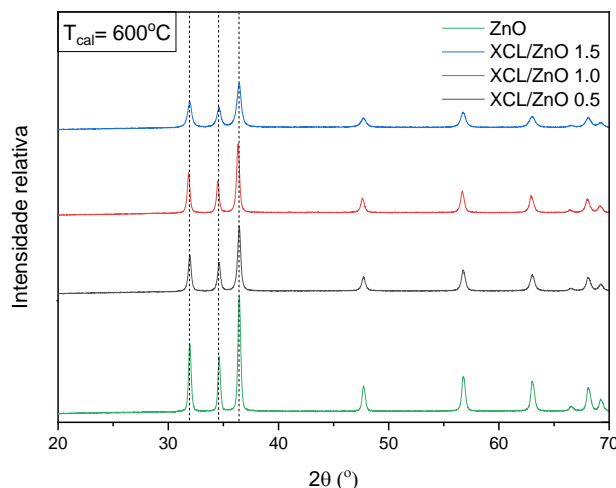


Figura 74 - Difratomias de raios-X dos materiais XCL/ZnO w ($T_{\text{cal}} = 600^\circ\text{C}$)

Como esperado, os difratogramas obtidos mostram que os materiais XCL/ZnO w possuem exclusivamente a fase hexagonal do óxido de zinco, que pode ser identificada pelos picos localizados em $2\theta = 31,8^\circ, 34,4^\circ, 36,3^\circ, 47,5^\circ, 56,6^\circ, 62,9^\circ, 66,6^\circ, 68,0^\circ, \text{ e } 69,2^\circ$, que podem ser relacionados, respectivamente, aos planos de reflexão: (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) e (2 0 1) (Moezzi et al., 2016).

Ademais, nenhum deslocamento dos picos foi observado para os materiais, ao contrário dos materiais sintetizados utilizando tanino. Esse comportamento indica uma menor interação entre a fase carbonosa e a fase inorgânica, de modo que o xerogel de carbono aparentemente não causou distorção apreciável na estrutura cristalina do óxido de zinco hexagonal. Esse comportamento pode ser ligado ao tamanho da estrutura da lignina Kraft, sendo consideravelmente maior que a do tanino hidrolisado utilizado, de modo que sua inserção na estrutura do ZnO deve ocorrer de maneira dificultada.

4.2.1.1.2 Espectroscopia de infravermelho (XCL/ZnO w)

A Figura 75 mostra os espectros de infravermelho obtidos para os materiais XCL/ZnO w.

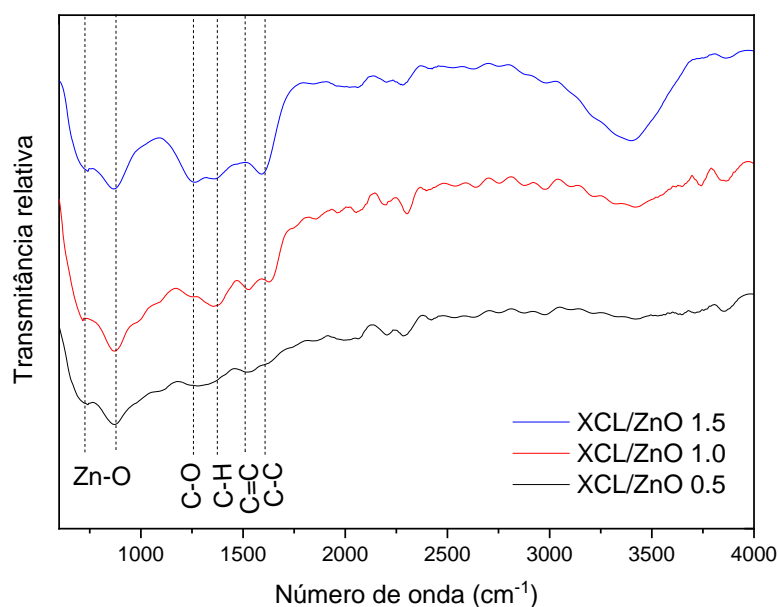


Figura 75 - Espectros de infravermelho para os materiais XCL/ZnO w ($T_{\text{cal}} = 600^\circ\text{C}$)

Assim como nos materiais produzidos anteriormente, as bandas localizadas em torno de $700 \text{ e } 900 \text{ cm}^{-1}$ são relativas às ligações Zn-O presentes no óxido de zinco (Qin et al., 2014). Em relação à fase carbonosa, a banda localizada perto de 1250 cm^{-1} pode ser

relacionada à ligações C-O presentes em álcoois secundários na estrutura da lignina, enquanto as bandas localizadas entre 1400 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} podem ser relacionadas ao estiramento de ligações C-H, C=C e C-C presentes na estrutura aromática da lignina (Ibrahim et al., 2019). Já a banda localizada em torno de 3000 cm^{-1} pode ser relacionada às ligações de hidrogênio existentes nos grupos carboxila, grupos fenólicos e água adsorvida, como discutido anteriormente (Moraes et al., 2019).

4.2.1.1.3 Espectroscopia de refletância difusa (XCL/ZnO w)

A Figura 76 mostra os espectros de absorção obtidos por espectroscopia de refletância difusa para os materiais XCL/ZnO w.

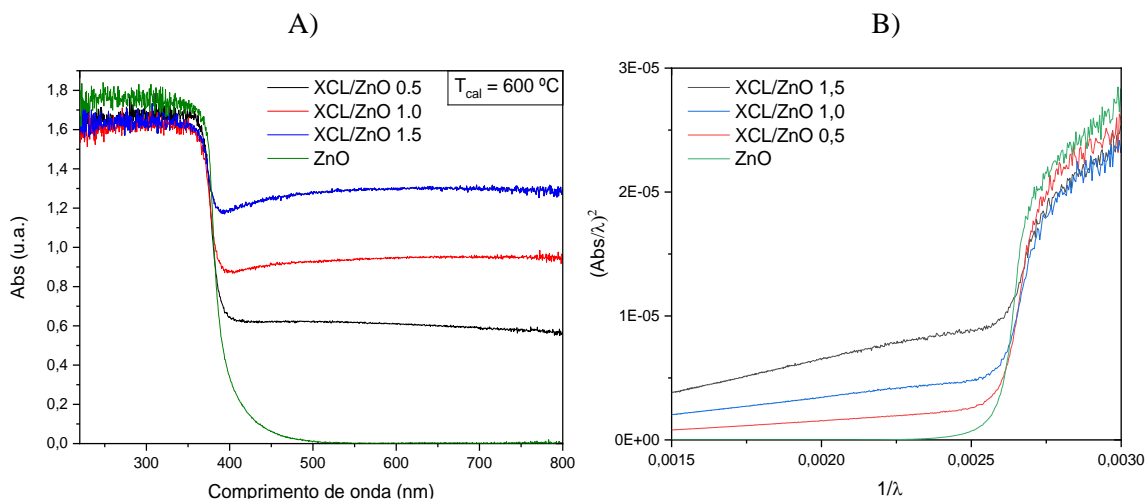


Figura 76 – A) Espectros de absorção dos materiais XCL/ZnO w ($T_{cal} = 600\text{ °C}$); B) Gráfico $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os materiais XCL/ZnO w

A Figura 76 mostra que um aumento na quantidade de lignina durante a síntese é diretamente proporcional à capacidade de absorção de radiação visível dos materiais, como esperado. Ademais, a banda de absorção do óxido de zinco ($\lambda < 420\text{ nm}$) também pode ser observada nos espectros obtidos, confirmando a existência das fases inorgânica e carbonosa nos materiais.

Utilizando a metodologia proposta na seção 4.1.1.1.3, a energia de gap dos materiais foi calculada. A Tabela 19 mostra os resultados obtidos.

Tabela 19 - Valores de energia de gap calculados para os materiais ZnO e XCL/ZnO w

Material	$1/\lambda_{gap}$	E_{gap} (eV)
ZnO	0,002592	3,215
XCL/ZnO 0.5	0,002590	3,211
XCL/ZnO 1.0	0,002587	3,208
XCL/ZnO 1.5	0,002587	3,208

Os resultados da Tabela 19 mostram que a adição do xerogel de lignina aos compósitos levou a uma leve variação na energia de gap dos materiais, de menor intensidade quando comparada aos valores observados para os materiais produzidos anteriormente. Esse resultado concorda com os difratogramas de raios X desses materiais, uma vez que a não incorporação do xerogel à estrutura cristalina do óxido de zinco resultou em modificação ótica de intensidade negligenciável no que tange à energia de gap dos compósitos.

4.2.1.2 Avaliação fotocatalítica (XCL/ZnO w)

A Figura 77 mostra os resultados da degradação da molécula de 4-clorofenol utilizando os materiais produzidos sob radiação solar simulada.

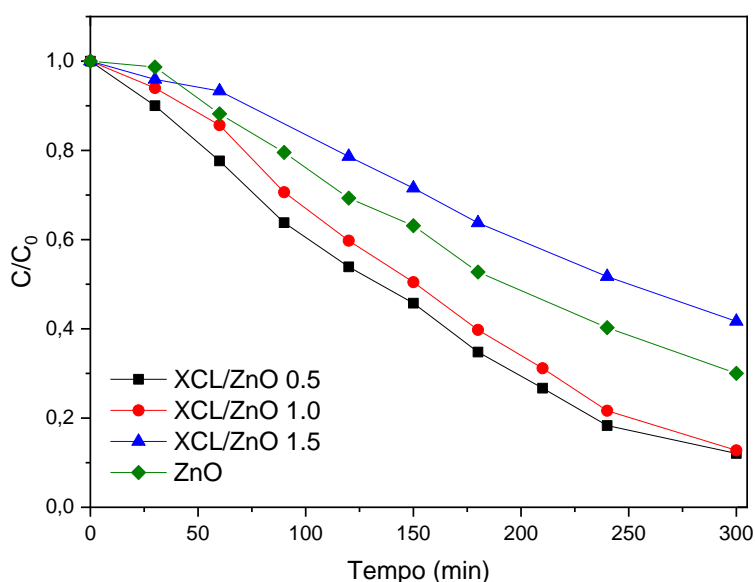


Figura 77 - Curvas de degradação de 4-clorofenol obtidas pelos materiais XCL/ZnO w ($m = 0,1$ g, $V = 0,5$ L, $C_0 = 10$ mg L⁻¹, Radiação solar)

Inicialmente, é válido apontar que somente o material XCL/ZnO 1.5 apresentou adsorção significativa da molécula de 4CP, aproximadamente 5.5 mg g⁻¹. Em relação à performance fotocatalítica, os dados obtidos mostram que os materiais XCL/ZnO 0.5 e XCL/ZnO 1.0 obtiveram comportamentos consideravelmente similares, ambos degradando em torno de 87% do 4-CP presente no meio em 5h. É notável a superioridade desses materiais ao óxido de zinco puro, que atingiu degradação de aproximadamente 70% após 5 h de teste. O material XCL/ZnO 1.5 apresentou a menor degradação entre os materiais avaliados, demonstrando que há um excesso de carbono na composição do material em relação à quantidade de óxido de zinco, componente responsável pelo efeito fotocatalítico.

A avaliação cinética dos testes realizados foi feita de acordo com a metodologia proposta na seção 4.1.1.2. Os resultados se encontram na Tabela 20.

Tabela 20 - Parâmetros cinéticos obtidos pela utilização do modelo de pseudo-primeira ordem

Material	Degradação (%)	k_{app} (min⁻¹)	R²
ZnO	69	0,0037	0,988
XCL/ZnO 0.5	88	0,0072	0,984
XCL/ZnO 1.0	88	0,0070	0,981
XCL/ZnO 1.5	58	0,0029	0,989

Os valores de R² obtidos mostram que o modelo se adequa satisfatoriamente aos dados de fotodegradação obtidos. Em relação aos valores de k_{app} , os materiais XCL/ZnO 0.5 e XCL/ZnO 1.0 atingiram os maiores valores entre os materiais avaliados, sendo os valores de k_{app} para estes materiais quase o dobro do obtido para o óxido de zinco puro. Considerando que a diferença foi mínima entre os materiais XCL/ZnO 0.5 e XCL/ZnO 1.0, a proporção ideal entre semicondutor/xerogel de carbono a ser utilizada nos próximos testes será tomada como a encontrada no material XCL/ZnO 1.0, uma vez que este possui uma quantidade maior da fase carbonosa baseada em lignina, de menor custo.

4.2.2 Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi₂O₃ para do efeito da razão ZnO/Bi₂O₃ e da temperatura de calcinação (XCL/ZnO-Bi₂O₃ x%)

Tendo definido a quantidade de xerogel de carbono ideal na seção 4.2.1, essa seção irá avaliar o efeito da razão ZnO/Bi₂O₃ e da temperatura de calcinação nas propriedades dos materiais XCL/ZnO-Bi₂O₃ x%.

4.2.2.1 Avaliação fotocatalítica (XCL/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 78 mostra os resultados obtidos para a fotodegradação do 4-clorofenol sob radiação solar simulada, utilizando os materiais desenvolvidos.

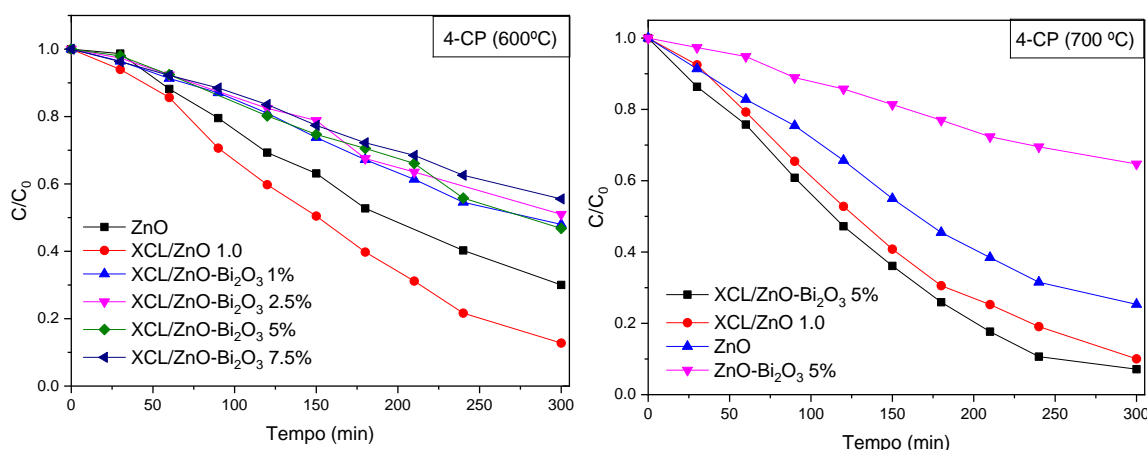


Figura 78 - Resultados de fotodegradação para os materiais XCL/ZnO-Bi₂O₃ x% calcinados a diferentes temperaturas (m= 0,1 g, V=0,5 L, C₀=10 mg L⁻¹, Radiação solar)

Primeiramente, é válido notar que, assim como os materiais baseados em tanino, os materiais contendo xerogel de carbono baseado em lignina apresentaram uma temperatura máxima de calcinação (700 °C), acima da qual o xerogel de carbono é completamente oxidado.

Para os materiais calcinados a 600 °C, a adição de bismuto causou uma drástica diminuição da eficiência fotocatalítica dos materiais, independentemente da quantidade de bismuto utilizada. Esse comportamento foi similar aos resultados obtidos nos materiais baseados em tanino calcinados em baixas temperaturas (XC/ZnO-Bi₂O₃ x%). Já nos materiais calcinados a 700 °C, o comportamento do material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% foi alterado, de modo que este material apresentou uma eficiência fotocatalítica superior para a degradação da molécula de 4-clorofenol, quando comparado ao XCL/ZnO 1.0 e ZnO. Esse

resultado indica que a temperatura de calcinação também tem influência significativa nas propriedades fotocatalíticas e estruturais dos materiais sintetizados utilizando lignina como precursor carbonoso.

A Tabela 21 mostra os parâmetros cinéticos obtidos utilizando os dados da Figura 78.

Tabela 21 – Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais testados ($k_{app} = [\text{min}^{-1}]$)

Material	T = 600 °C			T = 700 °C		
	Degradação (%)	R ²	k_{app}	Degradação (%)	R ²	k_{app}
ZnO	69	0,988	0,0037	78	0,989	0,0049
ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%	57	0,983	0,0026	33	0,995	0,0022
XCL/ZnO	88	0,981	0,0070	90	0,985	0,0077
XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 1%	53	0,987	0,0025	-	-	-
XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 2,5%	50	0,988	0,0023	-	-	-
XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%	54	0,989	0,0025	93	0,983	0,0093
XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 7.5%	45	0,991	0,0021	-	-	-

Os dados obtidos mostram que a razão ZnO/Bi₂O₃ teve pouca influência nos valores de k_{app} dos materiais XCL/ZnO-Bi₂O₃ x% calcinados a 600 °C. Já nos materiais calcinados a 700 °C, o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% apresentou o maior valor de k_{app} dentre os materiais testados, sendo aproximadamente 20% superior à velocidade específica aparente obtida pelo material XCL/ZnO 1,0 e 90% superior à obtida pelo óxido de zinco.

A Figura 79 mostra os resultados dos testes de degradação do 4-CP sob radiação visível para os materiais produzidos ($T_{cal} = 700$ °C).

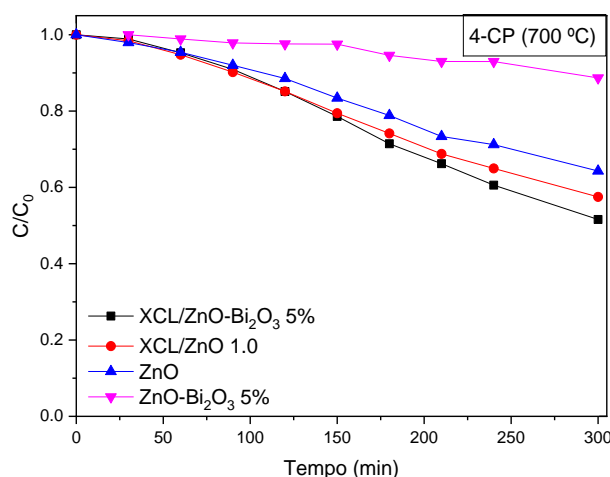


Figura 79 - Resultados de fotodegradação para os materiais baseados em lignina calcinados a 700 °C ($m=0,1$ g, $V=0,5$ L, $C_0=10$ mg L⁻¹, Radiação visível)

A Figura 79 mostra a atividade fotocatalítica dos materiais segue o padrão encontrado nos testes utilizando radiação solar simulada. Desta forma, o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a 700 °C continuou a apresentar a maior eficiência de degradação do 4-clorofenol dentre os materiais avaliados, indicando que esse material tem uma maior sensibilidade à fotoativação por radiação visível.

Os parâmetros cinéticos obtidos para os dados exibidos na Figura 79 se encontram na Tabela 22.

Tabela 22 – Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais testados ($k_{app} = [\text{min}^{-1}]$)

T = 700 °C			
Material	Degradação (%)	R ²	k_{app}
ZnO	38	0,983	0,0015
ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%	10	0,981	0,0004
XCL/ZnO	42	0,986	0,0019
XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%	49	0,987	0,0023

Observando os valores obtidos na Tabela 22, a superioridade do material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% sob radiação visível é confirmada, uma vez que o valor de k_{app} obtido por este material é o maior entre os materiais avaliados, sendo 20% maior que o obtido para o XCL/ZnO 1.0 e 50% maior que o obtido pelo ZnO.

A Figura 80 mostra os resultados obtidos para a degradação da molécula de bisfenol-A utilizando os materiais desenvolvidos calcinados na temperatura de 700 °C.

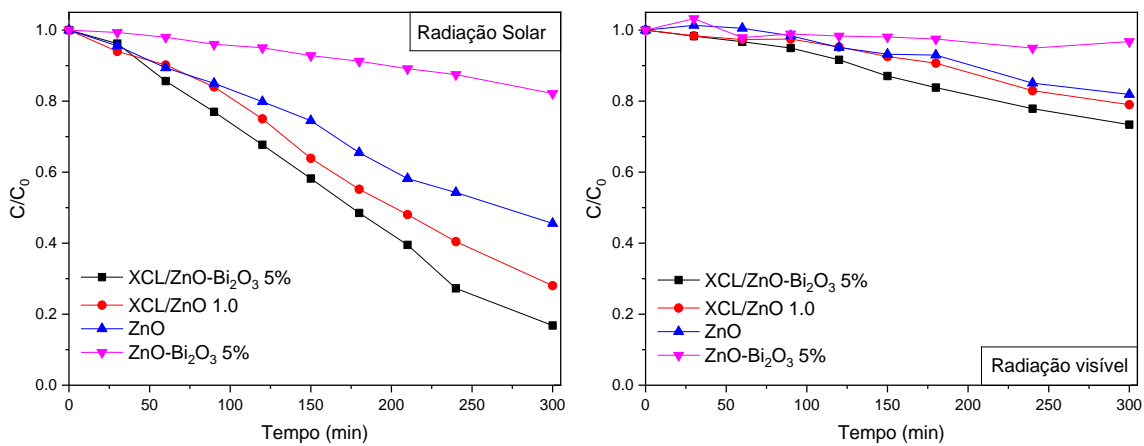


Figura 80 - Resultados de fotodegradação do bisfenol-A para os materiais baseados em lignina calcinados a 700 °C, sob radiação solar simulada e visível ($m=0,1$ g, $V=0,5$ L, $C_0=10$ mg L⁻¹)

A Figura 80 mostra que a superioridade do material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a 700 °C se mantém para a fotodegradação do poluente bisfenol-A, uma vez que o material apresentou a maior eficiência fotocatalítica nos dois tipos de radiação testados. Sob radiação solar simulada, a degradação do material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% foi 15% superior ao XCL/ZnO 1.0 e 50% superior ao ZnO puro, evidenciando que esse material pode ser utilizado com boa eficiência para a degradação do composto bisfenol-A em processos empregando luz natural.

A Tabela 23 exhibe os parâmetros cinéticos obtidos para a degradação do bisfenol-A utilizando os materiais baseados em lignina.

Tabela 23 – Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais testados ($k_{app} = [\text{min}^{-1}]$)

Material	Radiação Solar			Radiação Visível		
	Degradação (%)	k_{app}	R ²	Degradação (%)	k_{app}	R ²
ZnO	18	0,0027	0,989	19	0,0007	0,979
ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%	55	0,0009	0,991	4	-	-
XCL/ZnO	72	0,0042	0,985	22	0,0008	0,978
XCL/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%	84	0,0059	0,981	27	0,0013	0,988

Os dados mostram uma boa adequação ao modelo proposto ($R^2 \cong 1$) e evidenciam a superioridade do material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%, que obteve valores de k_{app} significativamente superiores aos obtidos pelos materiais XCL/ZnO 1.0 e ZnO (40% e 118%, respectivamente, para radiação solar simulada e 35% e 55%, respectivamente, para radiação visível).

4.2.2.2 Caracterização (XCL/ZnO-Bi₂O₃ x%)

4.2.2.2.1 Difratomia de raios X (XCL/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 81 mostra os difratogramas obtidos para o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado em diferentes temperaturas.

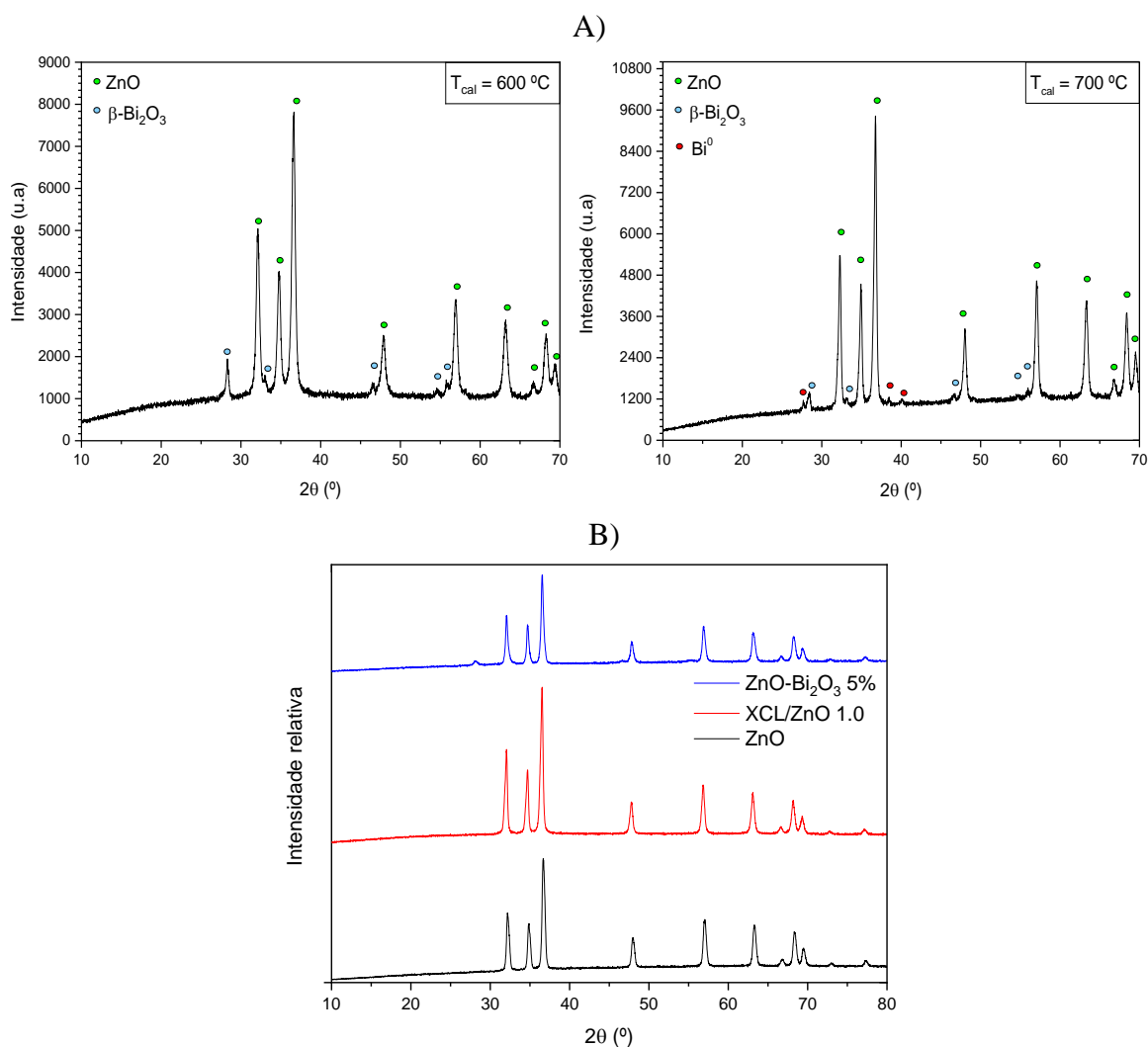


Figura 81 – A) Difratomogramas de raios-X para o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado em diferentes temperaturas; B) Difratomogramas dos materiais ZnO, ZnO-Bi₂O₃ 5% e XCL/ZnO 1.0 (T_{cal} = 700 °C)

Os resultados mostram que, assim como para os materiais produzidos com tanino, a temperatura de calcinação tem uma grande influência na estrutura final dos materiais.

Para o XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a 600 °C, nota-se a formação de duas fases:

- a) Estrutura hexagonal do óxido de zinco (Moezzi et al., 2016).
- b) Estrutura tetragonal β -Bi₂O₃ (Liu et al., 2013);

Já para o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a 700 °C, além das fases de ZnO e β -Bi₂O₃, surge também a estrutura romboédrica do bismuto metálico (Bi⁰).

Dessa forma, avaliando os resultados fotocatalíticos e os difratogramas obtidos, fica evidente que a formação da fase de bismuto metálico é essencial para o aumento da atividade fotocatalítica do material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%, uma vez que a heterojunção entre a fase metálica e as demais fases presentes no material provavelmente facilitará o transporte de cargas fotogeradas durante o processo fotocatalítico, diminuindo o fenômeno de recombinação do par elétron/vacância.

Em relação aos demais difratogramas, os materiais ZnO e XCL/ZnO 1.0 só apresentaram os picos do óxido de zinco hexagonal, como esperado. O material ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a 700 °C apresentou um leve pico relacionado à fase β -Bi₂O₃, indicando que essa fase ainda não foi cristalizada de forma significativa no material quando calcinado a 700 °C.

De modo a investigar as frações mássicas de cada componente cristalino presente no fotocatalisador XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%, foi realizado o ajuste dos difratogramas pelo método de refinamento de Rietveld. Os resultados se encontram na Tabela 24.

Tabela 24 - Proporções obtidas utilizando o método de refinamento de Rietveld

Material	ZnO (% m/m)	Bi ₂ O ₃ (% m/m)	Bi ⁰ (% m/m)	χ^2
XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% (T_{cal} = 600 °C)	97,4	2,6	-	2,73
XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% (T_{cal} = 700 °C)	97,7	1,7	0,6	3,86

Os resultados mostram que as proporções obtidas concordam com os valores observados para os materiais preparados previamente, com a fase de óxido de zinco sendo a fase majoritária com fração em torno de 97.5%. Observa-se que o material calcinado a 700 °C tem uma fração ligeiramente maior de óxido de zinco, provavelmente devido à decomposição do β -Bi₂O₃ para Bi⁰. Também é notável que o xerogel de carbono proveniente da lignina Kraft tem uma maior dificuldade em reduzir o óxido de bismuto em bismuto

metálico, uma vez que, além de necessitar de uma maior temperatura de calcinação, a fração de Bi^0 obtida é consideravelmente menor que a encontrada nos materiais sintetizados utilizando tanino e calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (XCL/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 82 mostra as microscopias eletrônicas de varredura para os materiais ZnO, ZnO-Bi₂O₃ 5%, XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

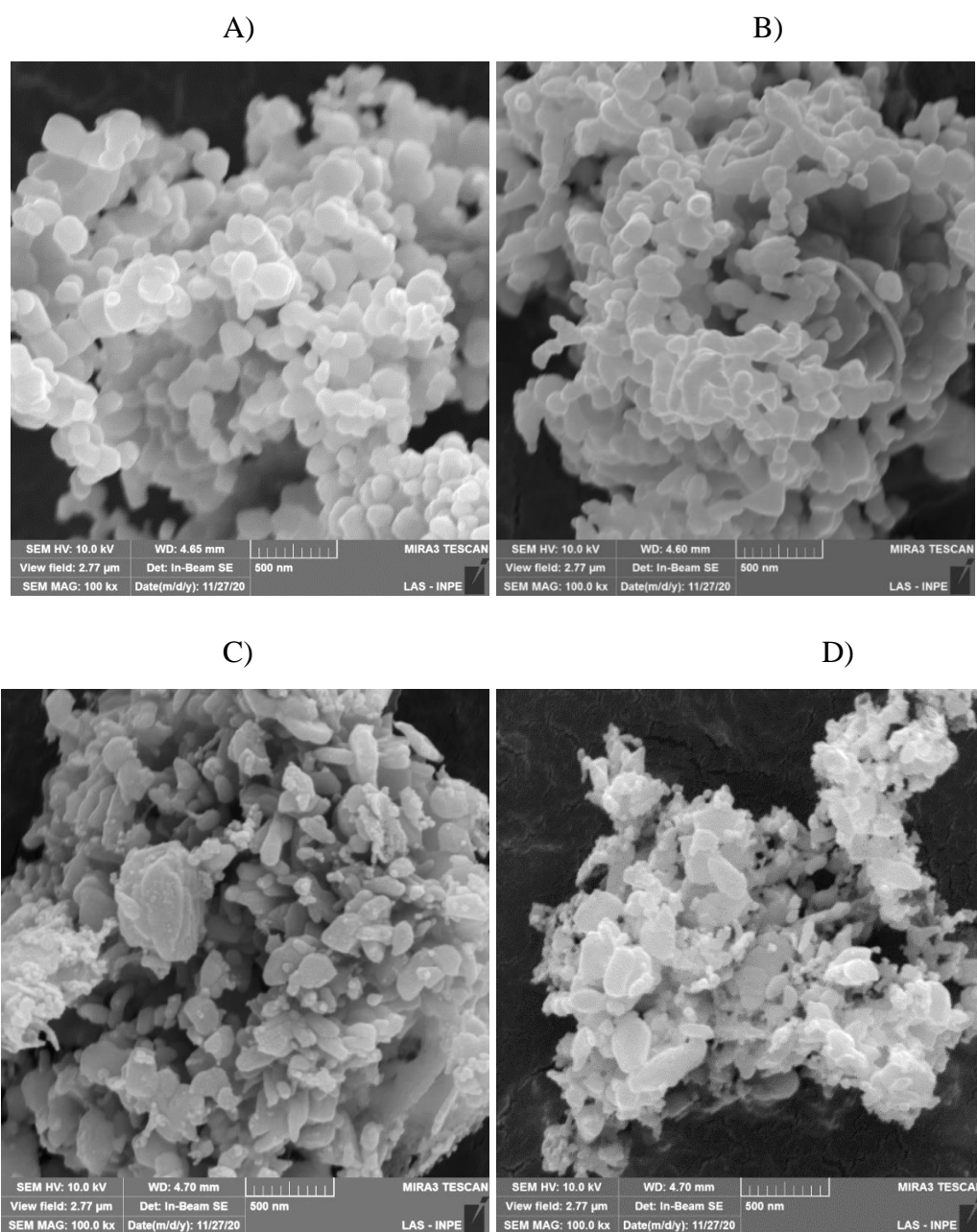


Figura 82 - Microscopia eletrônica de varredura dos materiais: A) ZnO; B) ZnO-Bi₂O₃ 5%; C) XCL/ZnO 1.0; D) XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% ($T_{\text{cal}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$)

A Figura 82-A mostra que a morfologia do óxido de zinco calcinado a 700 °C não foi alterada em relação ao material calcinado a 600 °C, sendo o material composto por aglomerados de partículas com tendência à esfericidade. Já a adição do xerogel de carbono baseado em lignina resultou em uma severa transformação na morfologia dos materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%, de modo que ambos os materiais contendo o xerogel de carbono são formados por uma mistura de partículas achatadas em formato de plaquetas e agregados de partículas de dimensões reduzidas (< 50 nm). Essa modificação morfológica provavelmente resultará em um aumento da superfície disponível para o processo de fotoexcitação e pode ser um dos fatores que levou à maior atividade fotocatalítica dos materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%.

4.2.2.2.3 Isotermas de adsorção de N₂ e distribuição de poros (XCL/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 83 mostra as isotermas de adsorção de N₂ obtidas para os materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinados a 700 °C.

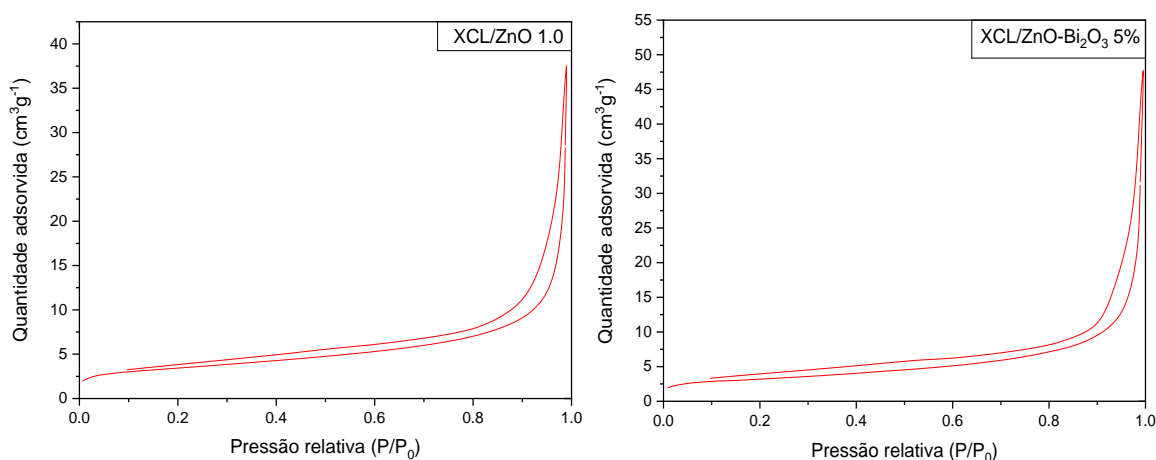


Figura 83 - Isotermas de adsorção de N₂ obtidas para os materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% (T_{cal} = 700 °C)

Assim como os materiais anteriores, os compostos XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% apresentam classificação IUPAC tipo IV-H3, característico de materiais compostos por aglomerados de partículas não rígidos com poros em formato de fendas.

Utilizando os dados obtidos, a área superficial e o volume de poros dos materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% foram calculados. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 25.

Tabela 25 - Parâmetros morfológicos obtidos para os materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% (T_{cal} = 700 °C)

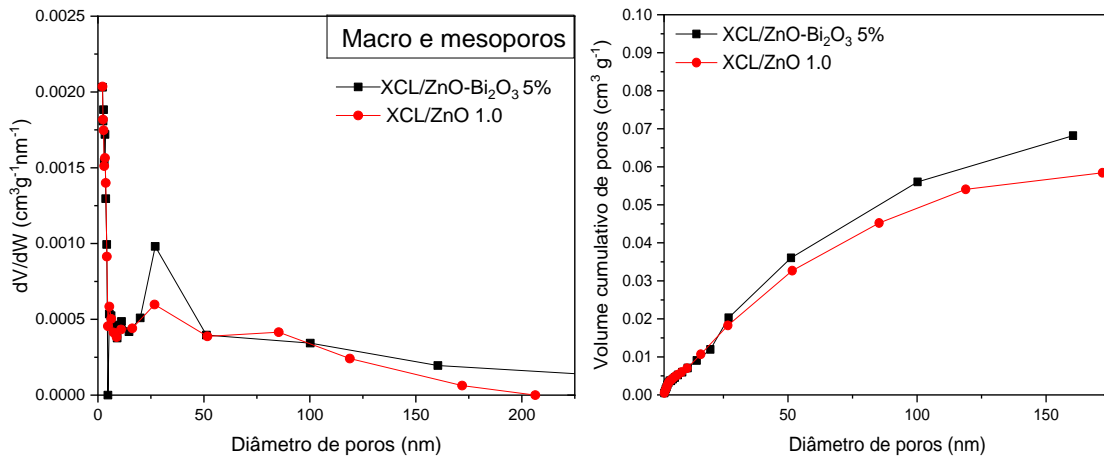
Material	Área superficial (m² g⁻¹)	Área de microporos (m² g⁻¹)	Volume de poros (cm³ g⁻¹)	Volume de microporos (cm³ g⁻¹)
XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%	11,15	2,45	0,075	0,0011
XCL/ZnO 1.0	12,15	2,46	0,059	0,0011
ZnO	5,17	2,84	0,033	0,0013

A Tabela 25 mostra que os parâmetros morfológicos obtidos para os materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% são consideravelmente similares, não havendo mudança significativa pela adição das fases de bismuto ao material. A única modificação observada mostra que o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% tem um maior volume de poros, o que deve estar relacionado a uma estrutura mesoporosa mais desenvolvida.

Em comparação com os materiais produzidos utilizando tanino como material precursor, é evidente que o xerogel de carbono produzido utilizando lignina possui uma estrutura microporosa menos desenvolvida, uma vez que a área de microporos obtida é aproximadamente 10 vezes menor do que a encontrada nos materiais contendo xerogel de carbono feito com tanino. Ainda assim, considerando a área superficial específica do óxido de zinco obtida (5,17 m² g⁻¹), é seguro afirmar que a adição do xerogel de carbono de lignina provocou um aumento na área superficial específica dos materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%, aumentando assim a interface disponível para o processo de fotocatalise.

A Figura 84 mostra a distribuição de poros dos materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinados a 700°C.

A)



B)

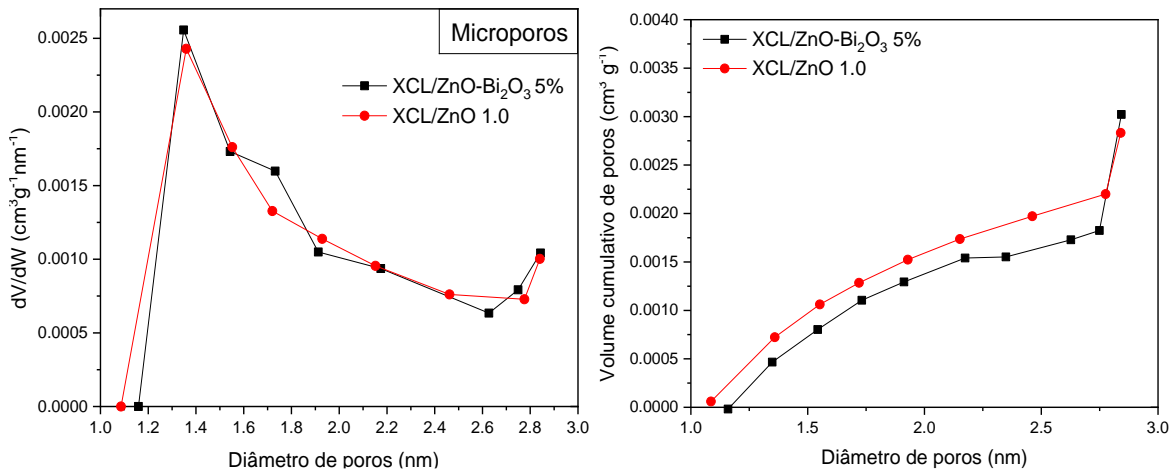


Figura 84 - Distribuição do tamanho de poros para os materiais dos materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% ($T_{\text{cal}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$): A) Macro e mesoporos; B) Microporos

Os resultados de distribuição de diâmetro de poros mostram que o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% tem uma estrutura mesoporosa ligeiramente mais desenvolvida que o material XCL/ZnO 1.0, o que concorda com maior volume de poros observado na Tabela 24. No que tange à região microporosa, os dois materiais apresentaram comportamentos similares, com valor médio de diâmetro de microporos de aproximadamente 1.5 nm.

4.2.2.2.4 Espectroscopia de refletância difusa (XCL/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 85 mostra os espectros obtidos pela técnica de espectroscopia de refletância difusa para os materiais avaliados nesta seção, calcinados a 700 °C.

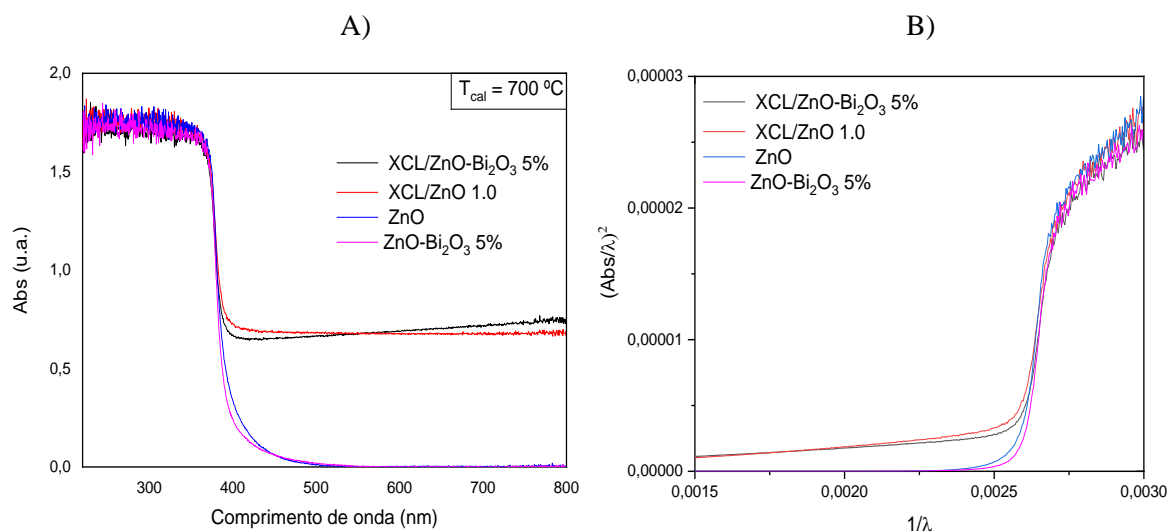


Figura 85 – A) Espectros de absorção para ZnO, XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% ($T_{\text{cal}} = 700$ °C); B) Gráfico $\left(\frac{\text{Abs}}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os materiais ZnO, XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% ($T_{\text{cal}} = 700$ °C)

Como esperado, a Figura 85 mostra que os materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% apresentam uma maior capacidade de absorver radiações de menor energia, quando comparados ao óxido de zinco puro. Como discutido anteriormente, esse comportamento é derivado da presença da fase carbonosa no material e pode levar à uma maior atividade dos compósitos quando submetidos à processos baseados em radiação natural (Santos et al., 2021).

Em relação à energia de gap das amostras, todos os materiais apresentaram o valor de 3.21 eV, indicando que as fases de bismuto e de carbono não ocasionaram mudança significativa na estrutura cristalina do óxido de zinco no que tange suas propriedades óticas (An et al., 2016).

4.2.2.2.5 Espectroscopia no infravermelho (XCL/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 86 mostra os espectros obtidos por meio de espectroscopia de infravermelho para os materiais ZnO, XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinados a 700 °C.

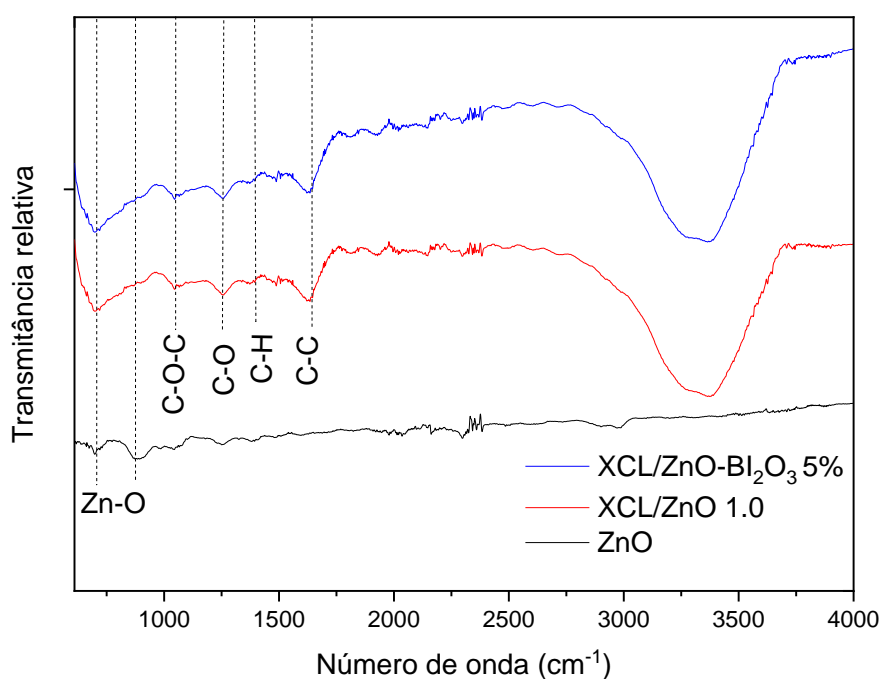


Figura 86 - Espectros de infravermelho dos materiais ZnO, XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% (T_{cal} = 700 °C)

Novamente, as bandas localizadas em torno de 700 e 900 cm⁻¹ são relativas às ligações Zn-O presentes no óxido de zinco (Qin et al., 2014). A banda localizada em torno de 3000 cm⁻¹ nos materiais contendo xerogel de carbono é relacionada às ligações de hidrogênio existentes nos grupos carboxila, grupos fenólicos e água adsorvida (Moraes et al., 2019). Ainda em relação à fase carbonosa, a banda localizada perto de 1250 cm⁻¹ pode ser relacionada à ligações C-O presentes em álcoois secundários na estrutura da lignina, enquanto as bandas localizadas próximas de 1400 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹ podem ser relacionadas ao estiramento de ligações C-H e C-C presentes na estrutura aromática da lignina, respectivamente (Ibrahim et al., 2019). Para os materiais XCL/ZnO 1.0 e XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinados a 700 °C também pode ser notada uma banda localizada perto de 1030 cm⁻¹, que é relacionada à presença de ligações do tipo éter C-O-C na estrutura carbonosa.

4.2.2.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XCL/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 87 mostra os resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X obtidos para o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado a 700°C.

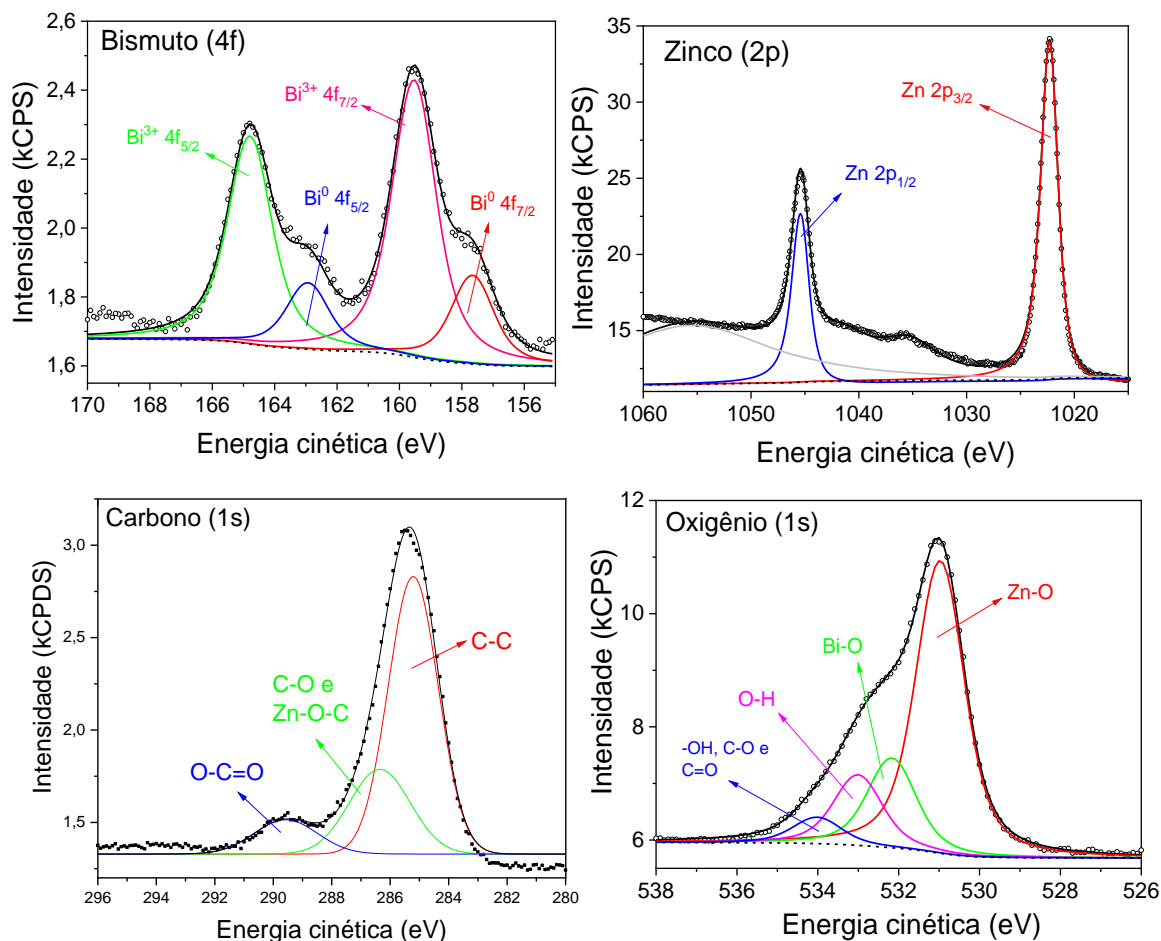


Figura 87 – Espectros de XPS para o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado a 700°C

Os espectros obtidos seguem o mesmo comportamento descrito anteriormente para os materiais produzidos com tanino, como discutido nas seções 4.1.2.2.6 e 4.1.3.2.5. Novamente, é possível confirmar a formação dos materiais de óxido de bismuto e bismuto metálico, assim como o óxido de zinco. A única diferença apreciável pode ser vista no surgimento do pico relacionado à ligações do tipo O-H no espectro do oxigênio 1s, provavelmente relacionado aos diversos grupos hidroxila distribuídos pela estrutura da lignina (Tian et al., 2015).

4.2.2.2.7 Espectroscopia de energia dispersiva (XCL/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 88 mostra as imagens de distribuição elementar obtidas por espectroscopia de energia dispersiva para o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%.

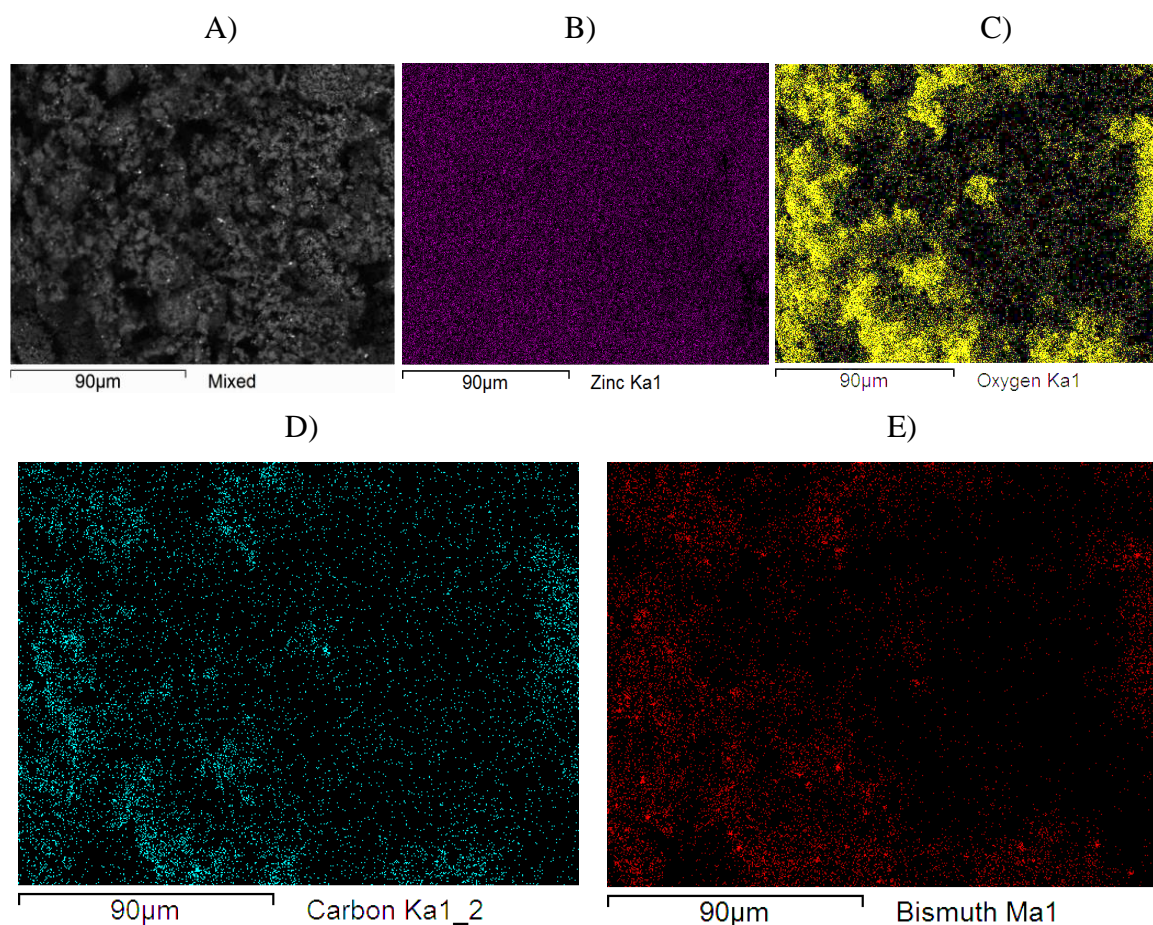


Figura 88 – Imagens de distribuição elementar para o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%: A) MEV original; B) Zinco; C) Oxigênio; D) Carbono; E) Bismuto

Observando a Figura 88, vê-se que o comportamento da distribuição elementar do material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% é similar ao obtido pelo material análogo produzido utilizando tanino como fonte carbonosa (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%). Dessa forma, pode-se afirmar todos os elementos estão distribuídos de maneira satisfatória pela superfície do material, o que favorece o transporte de cargas foto-geradas durante o processo fotocatalítico. Assim como anteriormente, pequenas regiões de concentração podem ser observadas para o bismuto, que podem ser correlacionadas com regiões de maior claridade na microscopia original. Esse comportamento é característico da formação de metais na superfície do material, indicando novamente que os pontos de concentração de bismuto são formados majoritariamente pela

fase composta de bismuto metálico (Ahmed et al., 2019; Aziz et al., 2012; Pathak et al., 2019).

4.2.2.2.8 Avaliação de mecanismo de reação e estabilidade (XCL/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 89 mostra os espectros de absorção do sistema reacional durante os processos de fotodegradação do 4-CP e BPA, sob radiação solar simulada, utilizando o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a 700 °C.

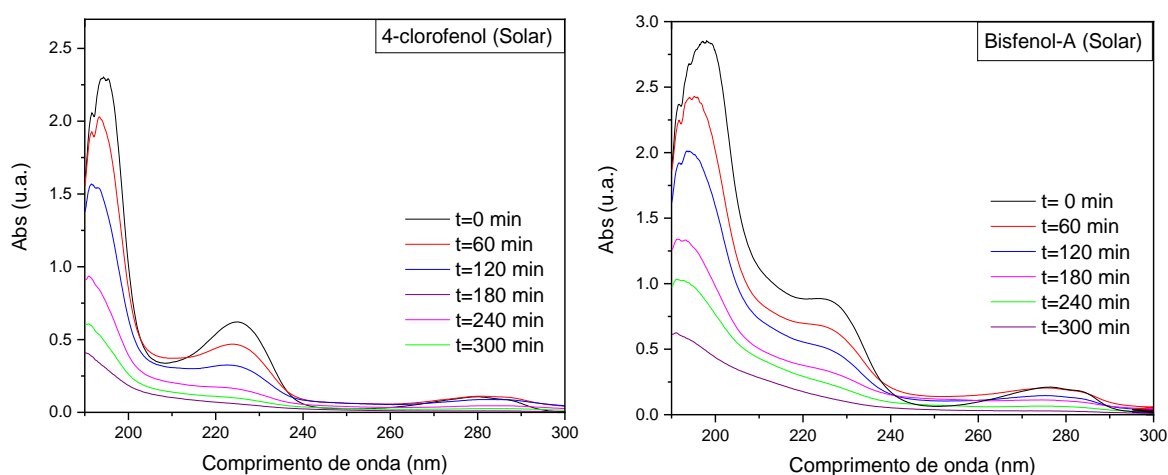


Figura 89 - Espectro de absorção do sistema reacional durante o processo fotocatalítico empregando o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% ($T_{\text{cal}} = 700$ °C, Radiação Solar)

A Figura 89 mostra que o comportamento observado nos espectros de absorção é o mesmo apresentado para os outros fotocatalisadores avaliados. Dessa forma, o aumento da absorção na faixa de comprimento de ondas entre 240 e 260 nm pode ser explicado pela formação dos intermediários 4-clorocatecol (para o teste com 4-CP) e ácido 4-hidroxibenzóico (para o teste com BPA) (Elghniji et al., 2012; Rasmussen et al., 2016). Já o aumento na intensidade de absorção na região em torno de 210 nm para o teste com 4-CP indica a formação intermediário hidroquinona durante a reação fotocatalítica (Elghniji et al., 2012).

A Figura 90 mostra os resultados obtidos para os testes de “scavengers” durante o processo de fotodegradação junto ao material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%, para avaliação da formação de radicais ativos.

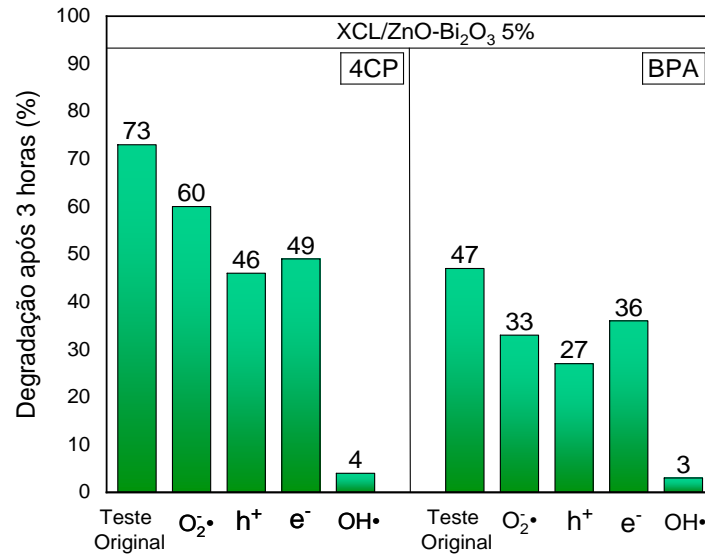


Figura 90 - Resultados de mecanismo para o XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% ($T_{\text{cal}} = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Radiação Solar)

Os resultados mostram que, novamente, o mecanismo de fotodegradação das moléculas de 4-CP e BPA são baseados principalmente na formação de radicais hidroxila durante o processo fotocatalítico, com influência de menor intensidade do radical superóxido. Dessa forma, o processo de formação de radicais livres durante a fotoexcitação do material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% também pode ser descrito pelas Equações 21-29 (Seção 4.1.2.2.8).

Assim como para os materiais avaliados nos tópicos anteriores, a técnica de cronoamperometria foi utilizada para avaliar a atividade dos materiais sob radiação solar simulada. Os resultados se encontram na Figura 91.

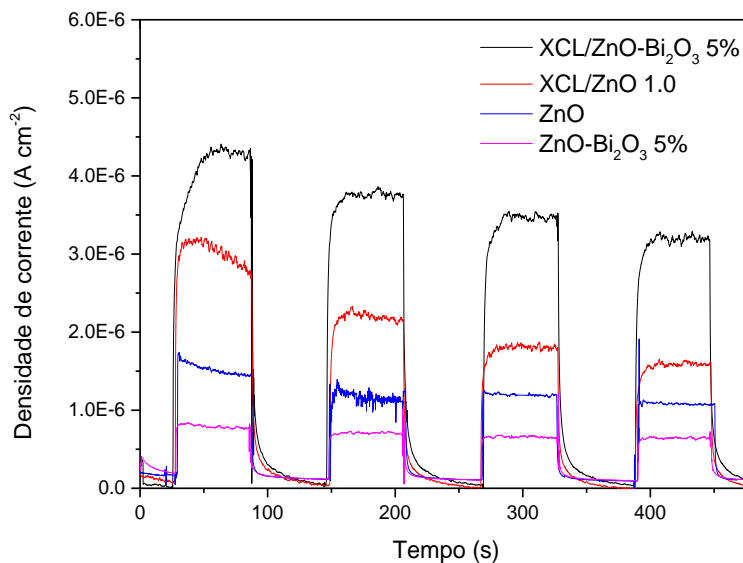


Figura 91 – Cronoamperometria para os materiais sintetizados utilizando lignina ($T_{\text{cal}} = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Os testes de cronoamperometria para os compósitos sintetizados utilizando lignina confirmam a superioridade do material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% como melhor fotocatalisador, quando calcinado a 700°. Dessa forma, fica evidente que a modificação com o xerogel de carbono baseado em lignina e com as fases de bismuto trabalharam de forma a facilitar a geração e transporte de cargas fotogeradas na matriz do compósito desenvolvido, elevando sua atividade fotocatalítica (Lee et al., 2018; She et al., 2017).

As capacidades de reutilização do material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% e reprodutibilidade também foram avaliadas. Os resultados se encontram na Figura 92.

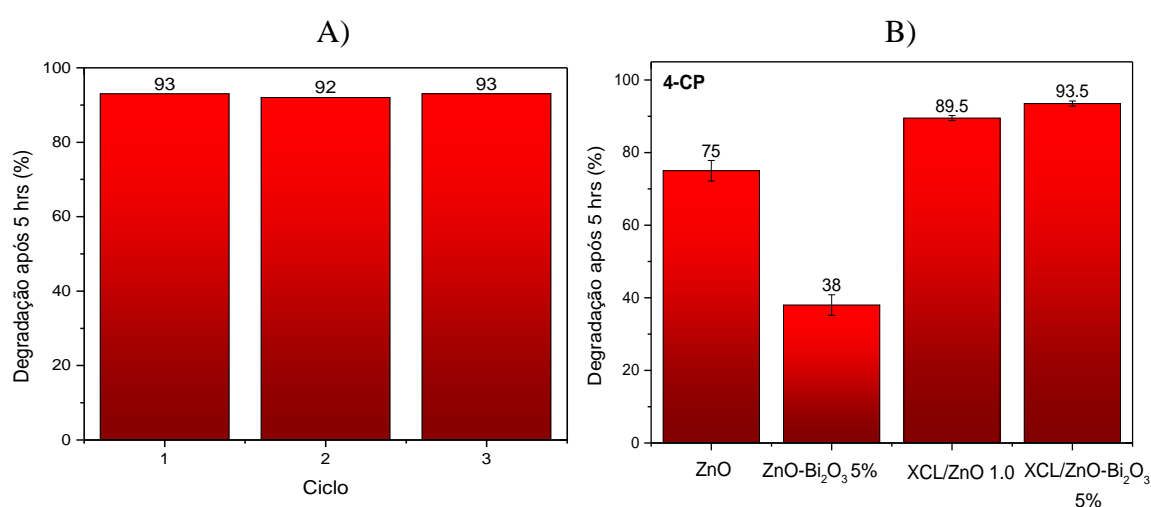


Figura 92 - A) Teste de reciclagem para o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% na fotodegradação da molécula 4-clorofenol; B) Teste de reprodutibilidade para os materiais sintetizados na fotodegradação da molécula 4-clorofenol. (T_{cal} = 700 °C, Radiação Solar)

A Figura 92-A mostra que o material XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% mantém sua atividade fotocatalítica durante 3 ciclos de degradação da molécula de 4-clorofenol, indicando boa estabilidade para utilização em múltiplos ciclos de reuso. Os testes de réplica mostram que a síntese dos materiais é reprodutível, uma vez que baixos valores de desvio padrão foram observados nos resultados obtidos.

4.3 Fotocatalisadores sintetizados utilizando resorcinol como precursor para o xerogel de carbono

Essa seção avaliará as propriedades estruturais, morfológicas, óticas e fotocatalíticas dos materiais sintetizados utilizando resorcinol como material precursor da fase carbonosa. Para tanto, a síntese foi realizada em meio aquoso utilizando catalisador

básico, sendo esta rota definida como ideal nos tópicos anteriores. Os valores de temperatura de calcinação e quantidade de carbono tiveram seus valores baseados nos parâmetros definidos para o material produzido com tanino.

4.3.1 Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO para avaliação da razão ideal xerogel de carbono/semicondutor (XCR/ZnO w)

4.3.1.1 Caracterização (XCR/ZnO w)

4.3.1.1.1 Difratomia de raios X (XCR/ZnO w)

A Figura 93 mostra os difratogramas de raios X obtidos para os compósitos XCR/ZnO w calcinados a 600 °C.

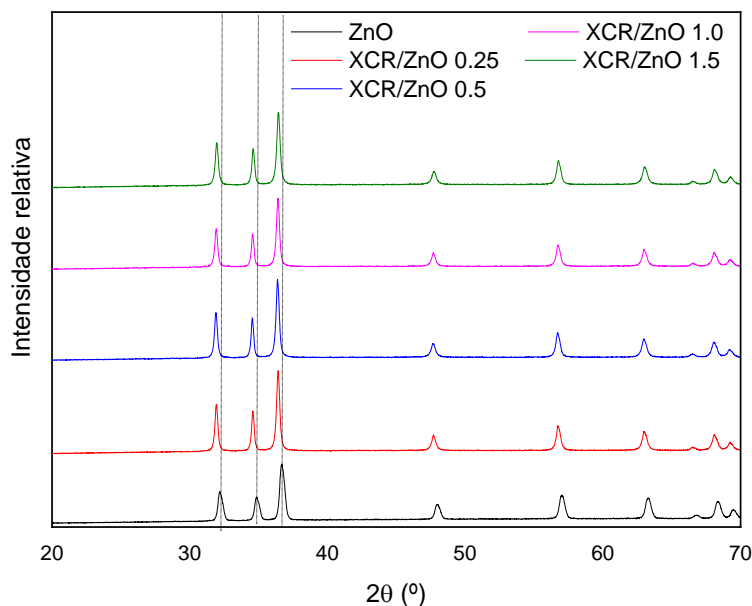


Figura 93 – Difratomias de raios X dos materiais XCR/ZnO w calcinados a 600 °C

Como esperado, os difratogramas obtidos (Figura 93) mostram que os compósitos sintetizados possuem unicamente a estrutura hexagonal do óxido de zinco. Esta estrutura pode ser identificada pelos sinais localizados próximos aos ângulos 2θ de: 31,8°, 34,4°, 36,3°, 47,5°, 56,6°, 62,9°, 66,6°, 68,0°, e 69,2°, relacionados aos respectivos planos de reflexão da estrutura hexagonal: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), e (201) (Muruganandham e Wu, 2008). Além disso, um leve deslocamento dos picos em direção a ângulos inferiores pode ser observado para os materiais contendo xerogel de carbono,

indicando que a fase carbonosa distorceu a estrutura original do óxido de zinco, assim como observado para os materiais sintetizados utilizando tanino como precursor carbonoso (Sousa et al., 2020).

4.3.1.1.2 Espectroscopia de infravermelho (XCR/ZnO w)

A Figura 94 exibe os espectros de infravermelho dos compósitos binários produzidos utilizando resorcinol como fonte carbonosa (XCR/ZnO w), calcinados na temperatura de 600 °C.

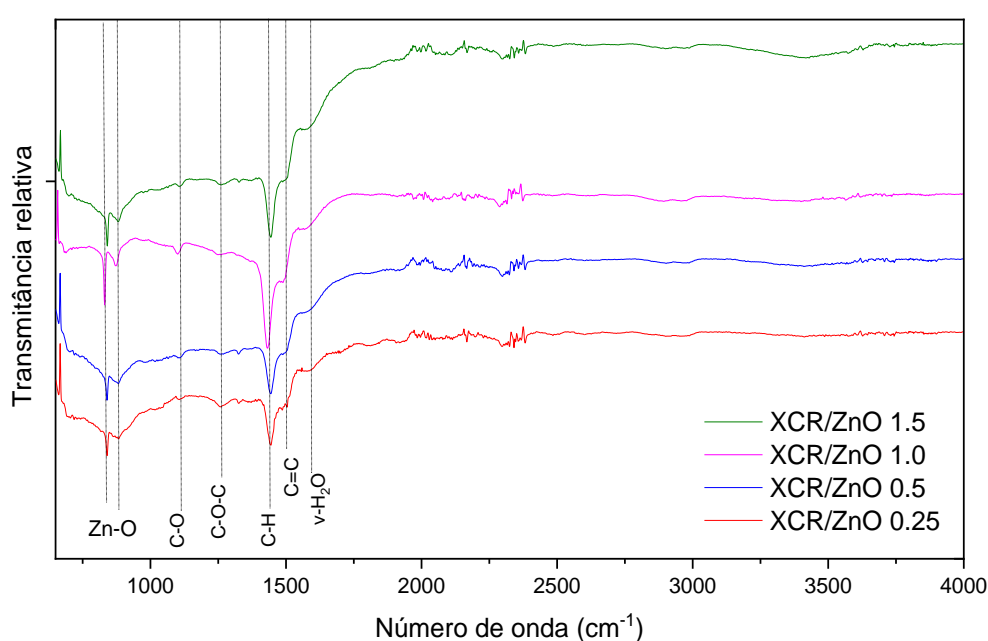


Figura 94 – Espectros de infravermelho para os materiais XCR/ZnO, calcinados a 600 °C

O comportamento observado para os materiais é e similar ao obtido para os materiais sintetizados utilizando tanino, como visto na seção 4.1.1.1.2. Dessa forma, os espectros podem ser interpretados da seguinte maneira: bandas localizadas próximas à 904 cm^{-1} e 722 cm^{-1} representam à ligação Zn-O-Zn, presente na estrutura do ZnO (Moraes et al., 2019); no que tange ao xerogel de carbono, as bandas próximas a 1400 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações C-H dos grupos -CH₂ e -CH₃ e C=C na estrutura aromática do xerogel, respectivamente, enquanto que as bandas próximas à 1100 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} podem ser relacionadas, respectivamente, à ligações C-O e pontes éter-metileno (C-O-C) criadas durante a reação de policondensação entre resorcinol e formaldeído (Jamil et al., 2017; Lopes et al., 2014).

4.3.1.1.3 Espectroscopia de refletância difusa (XCR/ZnO w)

A Figura 95 mostra os espectros de absorção dos materiais XCR/ZnO ($T_{cal} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) obtidos por espectroscopia de refletância difusa.

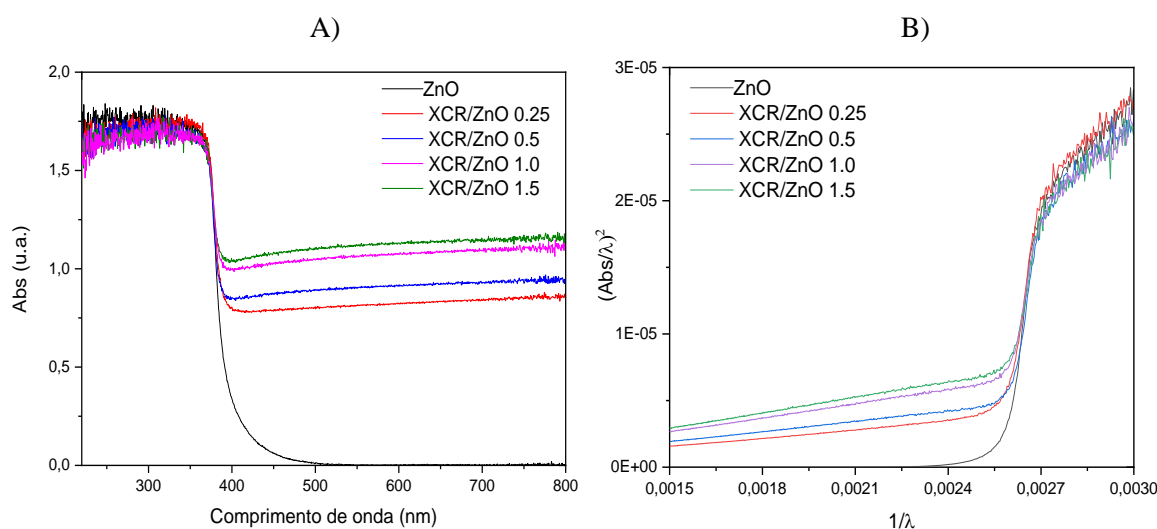


Figura 95 – A) Espectros de absorção dos materiais XCR/ZnO, calcinados a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$; B) Gráfico $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^2$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os materiais XCR/ZnO w

Assim como no restante dos materiais avaliados, é possível identificar a absorção de radiação ultravioleta do óxido de zinco ($\lambda < 420\text{ nm}$) e a absorção de radiação visível proveniente do xerogel de carbono. De maneira condizente com os resultados anteriores, a absorção de radiação visível está diretamente relacionada ao xerogel de carbono presente na amostra, uma vez que o aumento da quantidade de xerogel de carbono leva à expansão da capacidade de absorver radiação visível dos compósitos.

Assim como descrito na seção 4.1.1.1.3, a metodologia proposta por Ghobadi (2013) foi empregada para o cálculo da energia de gap dos materiais XCR/ZnO w. Os resultados se encontram na Tabela 26.

Tabela 26 - Valores de energia de gap calculados para os materiais ZnO e XC/ZnO w

Material	$1/\lambda_{gap}$	E_{gap} (eV)
ZnO	0,002592	3,215
XC/ZnO 0.25	0,002595	3,218
XC/ZnO 0.5	0,002584	3,205
XC/ZnO 1.0	0,002579	3,198
XC/ZnO 1.5	0,002576	3,195

A Tabela 26 mostra que para os materiais XCR/ZnO w também houve uma redução do valor de energia de gap relacionada ao aumento do teor de carbono, como observado para os materiais produzidos com tanino. Esse comportamento pode estar relacionado ao menor tamanho das moléculas de resorcinol e tanino, quando comparadas à estrutura da lignina, que deve facilitar sua inserção na estrutura do óxido de zinco e amplificar a modificação das propriedades óticas e estruturais dos compósitos.

4.3.1.2 Avaliação fotocatalítica (XCR/ZnO w)

A Figura 96 mostra os resultados de capacidade de adsorção e fotodegradação da molécula 4-clorofenol pelos materiais XCR/ZnO w sob radiação solar simulada.

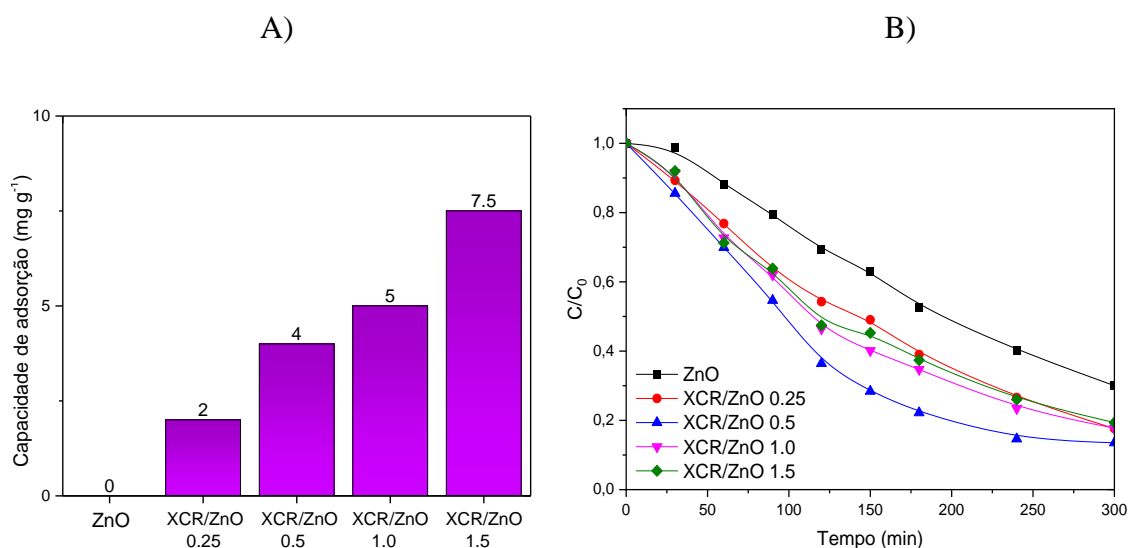


Figura 96 – A) Capacidade de adsorção da molécula de 4-clorofenol pelos materiais XCR/ZnO w; B) Curvas de degradação de 4-clorofenol obtidas pelos materiais XCR/ZnO w ($m = 0,1$ g, $V = 0,5$ L, $C_0 = 10$ mg L⁻¹, Radiação solar)

Primeiramente, percebe-se que a capacidade de adsorção da molécula de 4-clorofenol está intrinsecamente relacionada ao teor de carbono dos compósitos desenvolvidos, conforme esperado. Assim, o compósito com maior teor de carbono (XCR/ZnO 1.5) obteve a maior capacidade de adsorção (7,5 mg_{4cp} g_{cat}⁻¹). Os resultados fotocatalíticos mostram que todos os compósitos desenvolvidos apresentaram maior capacidade de fotodegradação do que o óxido de zinco puro, evidenciando o efeito benéfico do xerogel de carbono no contexto da otimização fotocatalítica, uma vez que as modificações causadas por sua incorporação se mostram adequadas para potencializar a resposta fotocatalítica do óxido de zinco sob radiação solar simulada. Além disso, o XCR/ZnO 0.5

obteve o melhor resultado de fotodegradação do 4-CP dentre os materiais desenvolvidos, indicando que a relação carbono xerogel/ZnO obtida neste compósito é ideal para promover a otimização da resposta fotocatalítica.

A avaliação cinética dos testes realizados com os materiais XCR/ZnO w foi novamente realizada utilizando o modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresentado na Equação 16. Os parâmetros obtidos se encontram na Tabela 27.

Tabela 27 - Parâmetros cinéticos obtidos para os testes de fotodegradação utilizando os materiais XCR/ZnO w

Material	Degradação (%)	k_{app} (min ⁻¹)	R ²
ZnO	69	0,0038	0,987
XC/ZnO 0.25	83	0,0054	0,995
XC/ZnO 0.5	87	0,0072	0,988
XC/ZnO 1.0	83	0,0059	0,997
XC/ZnO 1.5	81	0,0055	0,998

Como mostra a Tabela 27, os valores do coeficiente de correlação (R²) foram próximos a 1, indicando que o modelo cinético utilizado é adequado para descrever os resultados obtidos nas reações de fotodegradação. Além disso, confirma-se a superioridade do compósito XC/ZnO 0.5, que obteve o maior valor de k_{app} dentre os materiais avaliados nessa seção. Dessa forma, a composição do material XC/ZnO 0.5 será utilizada para a produção dos materiais contendo bismuto na próxima seção.

4.3.2 Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/Bi₂O₃ para do efeito da razão ZnO/Bi₂O₃ e da temperatura de calcinação (XCR/ZnO-Bi₂O₃ x%)

Tendo definido a quantidade de xerogel de carbono ideal na seção 4.3.1, essa seção irá avaliar o efeito da temperatura de calcinação e da razão ZnO/Bi₂O₃ e nas propriedades dos materiais XCR/ZnO-Bi₂O₃ x%.

4.3.2.1 Avaliação fotocatalítica (XCR/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 97-A mostra os resultados de fotodegradação da molécula de 4-clorofenol utilizando os materiais XCR/ZnO-Bi₂O₃ x%, calcinados a 600 °C, sob radiação solar

simulada. Já a Figura 97-B mostra os resultados de fotodegradação do 4CP para o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado em diferentes temperaturas.

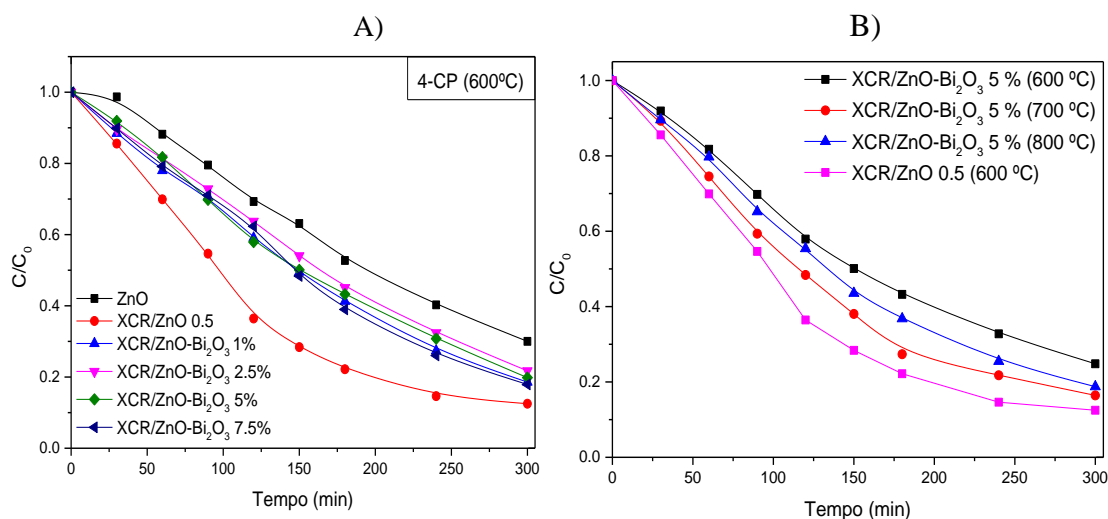


Figura 97 – A) Resultados de fotodegradação do 4CP para os materiais XCR/ZnO-Bi₂O₃ x% calcinados a 600 °C; B) Resultados de fotodegradação do 4CP para o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a diferentes temperaturas ($m = 0,1$ g, $V = 0,5$ L, $C_0 = 10$ mg L⁻¹, Radiação solar)

Primeiramente, todos os materiais XCR/ZnO-Bi₂O₃ x% apresentaram a mesma capacidade de adsorção de 4CP do material XCR/ZnO 0.5, em torno de 4 mg_{4cp} g_{cat}⁻¹. A Figura 97-A mostra que, em todos os casos, a adição de bismuto ao material XCR/ZnO 0.5 teve impacto negativo na capacidade de degradação do 4-clorofenol, de modo que todas as variações utilizadas obtiveram comportamento similar. Dessa forma, apesar dos materiais XCR/ZnO-Bi₂O₃ x% apresentarem performance superior ao ZnO puro, a atividade do material XCR/ZnO 0.5 mostra-se superior.

Analisando a Figura 97-B, nota-se que a variação na temperatura de calcinação do material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% levou à modificação de sua atividade fotocatalítica, de modo que a temperatura de calcinação de 700 °C levou à maior atividade dentre as temperaturas testadas. Contudo, nem mesmo o material calcinado a 700 °C obteve atividade superior ao material XCR/ZnO 0.5 calcinado a 600 °C, indicando que a adição de bismuto aos materiais preparados utilizando resorcinol como precursor do xerogel de carbono não é vantajosa.

A análise cinética dos testes demonstrados na Figura 97, utilizando o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 16), se encontra na Tabela 28.

Tabela 28 - Parâmetros cinéticos obtidos para os testes de fotodegradação utilizando os materiais XCR/ZnO-Bi₂O₃ x%

Material	Degradação (%)	k_{app} (min ⁻¹)	R ²
ZnO	70	0,0038	0,987
XC/ZnO 0.5	88	0,0072	0,988
XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 1%	82	0,0052	0,991
XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 2.5%	79	0,0049	0,989
XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%	81	0,0051	0,992
XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 7.5%	73	0,0053	0,987
XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (700 °C)	83	0,0063	0,994
XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (800 °C)	81	0,0055	0,996

A Tabela 28 confirma que a adição de bismuto ao material XCR/ZnO 0.5 não foi vantajosa em nenhum dos casos avaliados, uma vez que esse material apresentou o maior valor de k_{app} dentre os testes realizados. O melhor material contendo bismuto, XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% (700 °C), apresentou valor de k_{app} 15% inferior ao obtido pelo XCR/ZnO 0.5, evidenciando que a modificação proposta não é viável para esse tipo de material.

A Figura 98 mostra os resultados obtidos para a degradação do 4CP sob radiação visível para os materiais calcinados a 600 °C.

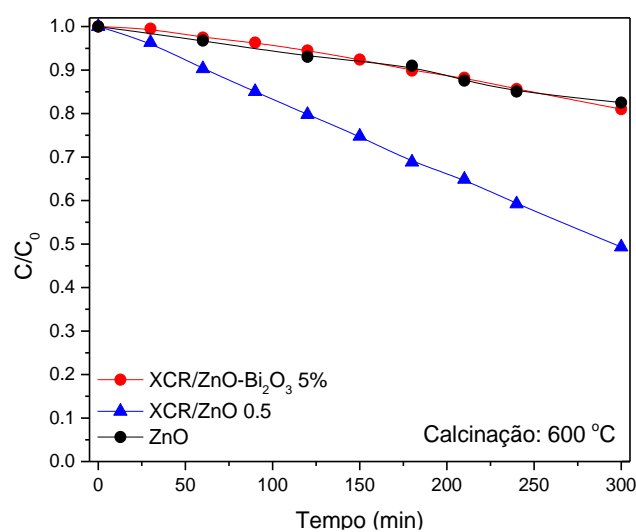


Figura 98 - Resultados de fotodegradação para os materiais baseados em resorcinol calcinados a 600 °C (m= 0,1 g, V=0,5 L, C₀=10 mg L⁻¹, Radiação visível)

A Figura 98 mostra que, como o esperado, o material XCR/ZnO 0.5 possui a melhor atividade fotocatalítica para a degradação do 4CP, dentre os materiais avaliados. O material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% possui virtualmente a mesma atividade que o óxido de zinco puro, indicando que as melhorias causadas pelo xerogel de carbono foram suprimidas pela adição do bismuto ao material, ao menos no que tange à fotoatividade do material sob radiação visível. Essa atividade suprimida para o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% pode ser um dos fatores responsáveis pela baixa atividade observada nos testes utilizando radiação solar simulada, uma vez que a maior parte dessa radiação se encontra no espectro visível.

A Tabela 29 apresenta os parâmetros cinéticos calculados para os testes realizados na Figura 98, utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem proposto anteriormente (Equação 16).

Tabela 29 – Parâmetros cinéticos obtidos utilizando radiação visível para a degradação da molécula 4CP

Material	Degradação (%)	k_{app} (min ⁻¹)	R ²
ZnO	17	0,0008	0,982
XC/ZnO 0.5	50	0,0020	0,993
XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%	18	0,0008	0,988

A Tabela 29 mostra que, como esperado, o óxido de zinco puro e o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% apresentam o mesmo valor de k_{app} , de 0,0008 min⁻¹. O material XCR/ZnO 0.5, por outro lado, apresenta valor de k_{app} aproximadamente 160% superior aos demais materiais avaliados na Figura 98. É válido salientar que o melhor material produzido utilizando tanino como precursor (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%) apresentou $k_{app} = 0,0018$ min⁻¹ para esse mesmo teste, enquanto que o melhor material produzido utilizando lignina (XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%) obteve $k_{app} = 0,0023$ min⁻¹. Dessa forma, fica contextualizado o fato de que o material XCR/ZnO 0.5 apresenta uma ótima atividade fotocatalítica quando comparado aos demais materiais avaliados nesse trabalho.

A Figura 99 mostra os resultados de degradação do bisfenol-A utilizando os materiais avaliados nessa seção, calcinados a 600 °C.

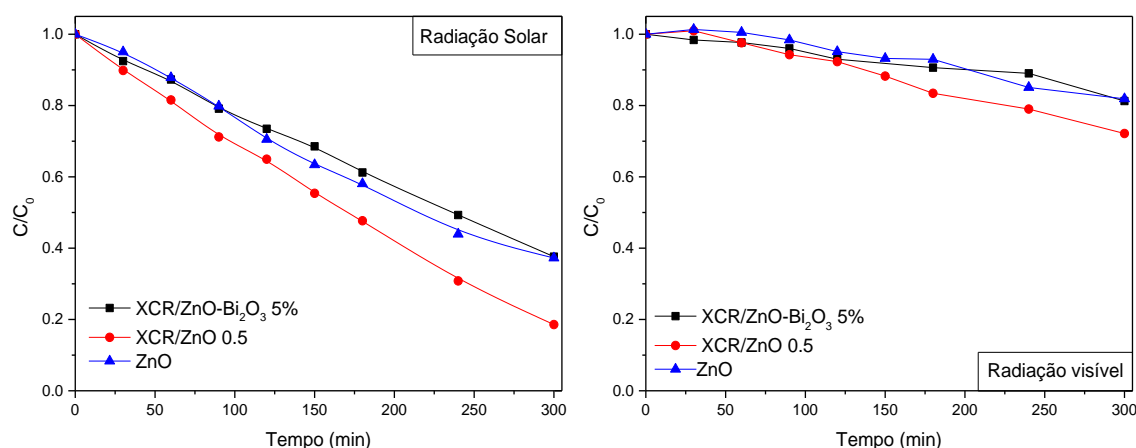


Figura 99 - Resultados de fotodegradação do bisfenol-A para os materiais feitos com resorcinol calcinados a 600 °C, sob radiação solar simulada e visível ($m= 0,1$ g, $V=0,5$ L, $C_0=10$ mg L⁻¹)

A Figura 99 mostra que a superioridade do material XCR/ZnO 0.5 foi mantida para a degradação da molécula bisfenol-A, em ambas radiações testadas. O material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% obteve virtualmente a mesma performance do óxido de zinco puro, indicando novamente que efeito benéfico do xerogel é suprimido pela adição de bismuto na composição do material.

Finalmente, a Tabela 30 mostra os parâmetros cinéticos obtidos para os testes de degradação do bisfenol-A, para ambas as radiações testadas, utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem proposto na Equação 16.

Tabela 30 – Parâmetros cinéticos para os materiais testados na degradação de BPA ($k_{app} = [\text{min}^{-1}]$)

Material	Radiação Solar			Radiação Visível		
	Degradação (%)	k_{app}	R ²	Degradação (%)	k_{app}	R ²
ZnO	62	0,0032	0,982	19	0,0007	0,951
XCR/ZnO 0.5	86	0,0048	0,986	29	0,0013	0,978
XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5%	61	0,0029	0,995	20	0,0007	0,993

Os resultados obtidos na Tabela 30 mostram que o XCR/ZnO 0.5 apresentou a maior constante de velocidade aparente entre os materiais avaliados, confirmando seu melhor desempenho para a degradação do BPA em ambas as radiações avaliadas. O desempenho do material XCR/ZnO 0.5, sob radiação solar, foi próximo do melhor material produzido utilizando tanino (XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, $k_{app} = 0,0050$ min⁻¹) e inferior ao obtido

pele melhor material produzido utilizando lignina (XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5%, $k_{app} = 0,0059 \text{ min}^{-1}$), contextualizando assim a atividade do material XCR/ZnO 0.5 no escopo desse trabalho.

4.3.2.2 Caracterização (XCR/ZnO-Bi₂O₃ x%)

4.3.2.2.1 Difractometria de raios X (XCR/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 100 mostra os difratogramas de raios X do material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado em diferentes temperaturas.

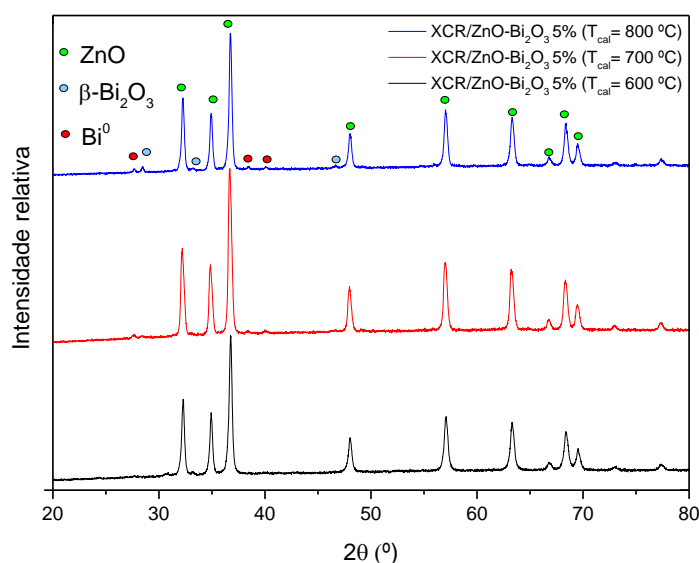


Figura 100 - Difratomogramas de raios X do material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a diferentes temperaturas

A Figura 100 mostra que, para o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, a cristalização das fases de bismuto observadas anteriormente aconteceu de maneira dificultada. Nota-se que nas temperaturas de 600 °C e 700 °C a presença das fases de β-Bi₂O₃ e Bi⁰ é quase negligenciável, com um leve sinal observado no difratograma do material calcinado a 700 °C nas posições 27,6° (Bi⁰) e 28,5° (β-Bi₂O₃). Somente na temperatura de 800 °C é possível identificar a formação de picos mais bem definidos, mas ainda assim de menor intensidade do que os verificados nos materiais analisados anteriormente. Dessa forma, como discutido anteriormente, a presença de fases amorfas de óxido de bismuto é prejudicial para a atividade fotocatalítica devido à formação de centros de recombinação para cargas fotogeradas, levando a uma menor eficiência quântica do processo de fotodegradação, como observado.

Utilizando o método de refinamento de Rietveld, a quantidade de cada fase nas amostras foi estimada. Os resultados se encontram na Tabela 31.

Tabela 31 - Proporções obtidas utilizando o método de refinamento de Rietveld

Material	ZnO (% m/m)	Bi ₂ O ₃ (% m/m)	Bi ⁰ (% m/m)	χ^2
XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (T _{cal} = 700 °C)	99,5	0,2	0,3	4,03
XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (T _{cal} = 800 °C)	98,4	1,3	0,3	3,96

O refinamento mostra que a quantidade de fases baseadas em bismuto cristalizadas é consideravelmente menor nos materiais XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% avaliados, quando comparadas as porcentagens observadas anteriormente ($\cong 2,5\%$). A diferença é ainda mais significativa considerando que uma temperatura de calcinação significativamente mais alta não foi capaz de promover a cristalização eficiente dessas fases. Dessa forma, é evidente que a ação do xerogel de carbono feito com resorcinol na cristalização das fases Bi⁰ e β -Bi₂O₃ tem menor impacto do que observado anteriormente para os xerogéis feitos com tanino e lignina.

4.3.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (XCR/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 101 mostra as microscopias de varredura capturadas para os materiais XCR/ZnO 0.5 e XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinados a 600 °C.

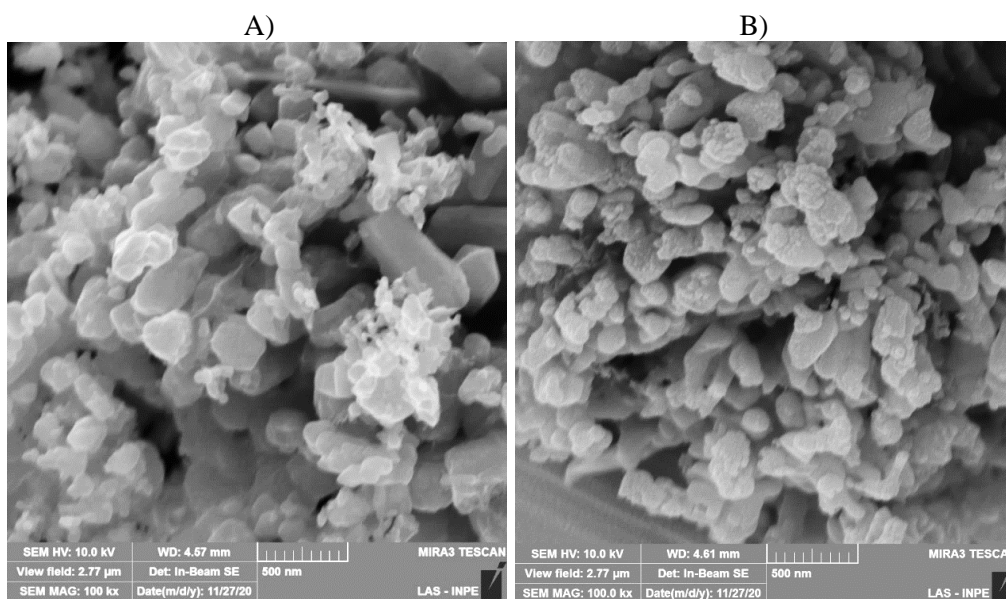


Figura 101 - Microscopias eletrônicas de varredura (100000x) para: A) XCR/ZnO 0.5; B) XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% (T_{cal} = 600 °C)

As micrografias obtidas na Figura 101 mostram que ambos os materiais XCR/ZnO 0.5 e XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% são constituídos de aglomerados de partículas nodulares sem forma definida. Contudo, no material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% pode ser notado que grande parte das partículas nodulares estão cobertas por uma fina camada de nanopartículas, indicando que as fases de bismuto se depositaram na superfície do material durante o processo de síntese e tratamento térmico. Considerando que o óxido de bismuto tem atividade fotocatalítica mais baixa que o óxido de zinco, esse comportamento pode também ter acarretado na perda de eficiência do material, uma vez que a ativação fotocatalítica é um processo majoritariamente superficial.

4.3.2.2.3 Isotermas de adsorção de N₂ e distribuição de poros (XCR/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 102 mostra as isotermas de adsorção obtidas para os materiais XCR/ZnO 0.5 e XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinados a 600 °C.

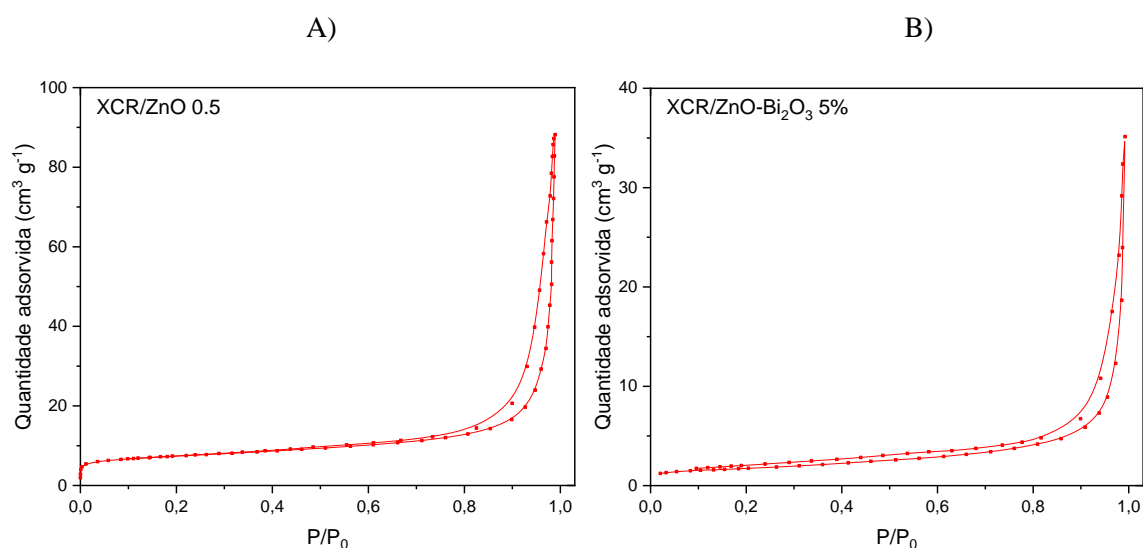


Figura 102 – Isotermas de adsorção obtidas para os materiais: A) XCR/ZnO 0.5 e B) XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, ($T_{\text{cal}} = 600$ °C)

A Figura 102 mostra que os materiais XCR/ZnO 0.5 e XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, assim como todos os materiais avaliados anteriormente, apresentam isotermas do tipo IV-H3 (IUPAC). A partir dos dados obtidos nas isotermas, a área superficial e o volume de poros dos materiais XCR/ZnO 0.5 e XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% foram calculados. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 32.

Tabela 32 - Parâmetros morfológicos obtidos para os materiais XCR/ZnO 0.5 e XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% (T_{cal} = 600 °C)

Material	Área superficial (m² g⁻¹)	Área de microporos (m² g⁻¹)	Volume de poros (cm³ g⁻¹)	Volume de microporos (cm³ g⁻¹)
XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%	6,08	0,93	0,054	0,0005
XCR/ZnO 0.5	25,38	10,07	0,136	0,0046
ZnO	5,14	0,70	0,025	0,0003

Primeiramente, pode-se notar que a adição do xerogel de carbono feito com resorcinol ao óxido de zinco puro levou a um aumento significativo nos parâmetros de área superficial específica e volume de poros, como esperado. Contudo, a natureza dessa modificação foi completamente suprimida pela adição subsequente das fases de bismuto ao material, de modo que a área superficial específica obtida pelo material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% é próxima do valor observado para o ZnO. Dessa forma, combinado as informações obtidas na microscopia eletrônica de varredura do material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, é razoável afirmar que as fases de bismuto depositadas na superfície do composto preencheram quase que completamente o sistema de poros do xerogel de carbono, levando à diminuição nos valores de área superficial específica e volume de poros observados. Sendo assim, o comportamento observado na Tabela 32 também pode ser relacionado à pior atividade fotocatalítica do material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, uma vez que a interface disponível para a adsorção de moléculas e propagação do mecanismo fotocatalítico foi severamente reduzida.

A Figura 103 mostra a distribuição de diâmetros de poros para os materiais XCR/ZnO 0.5 e XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado a 600 °C.

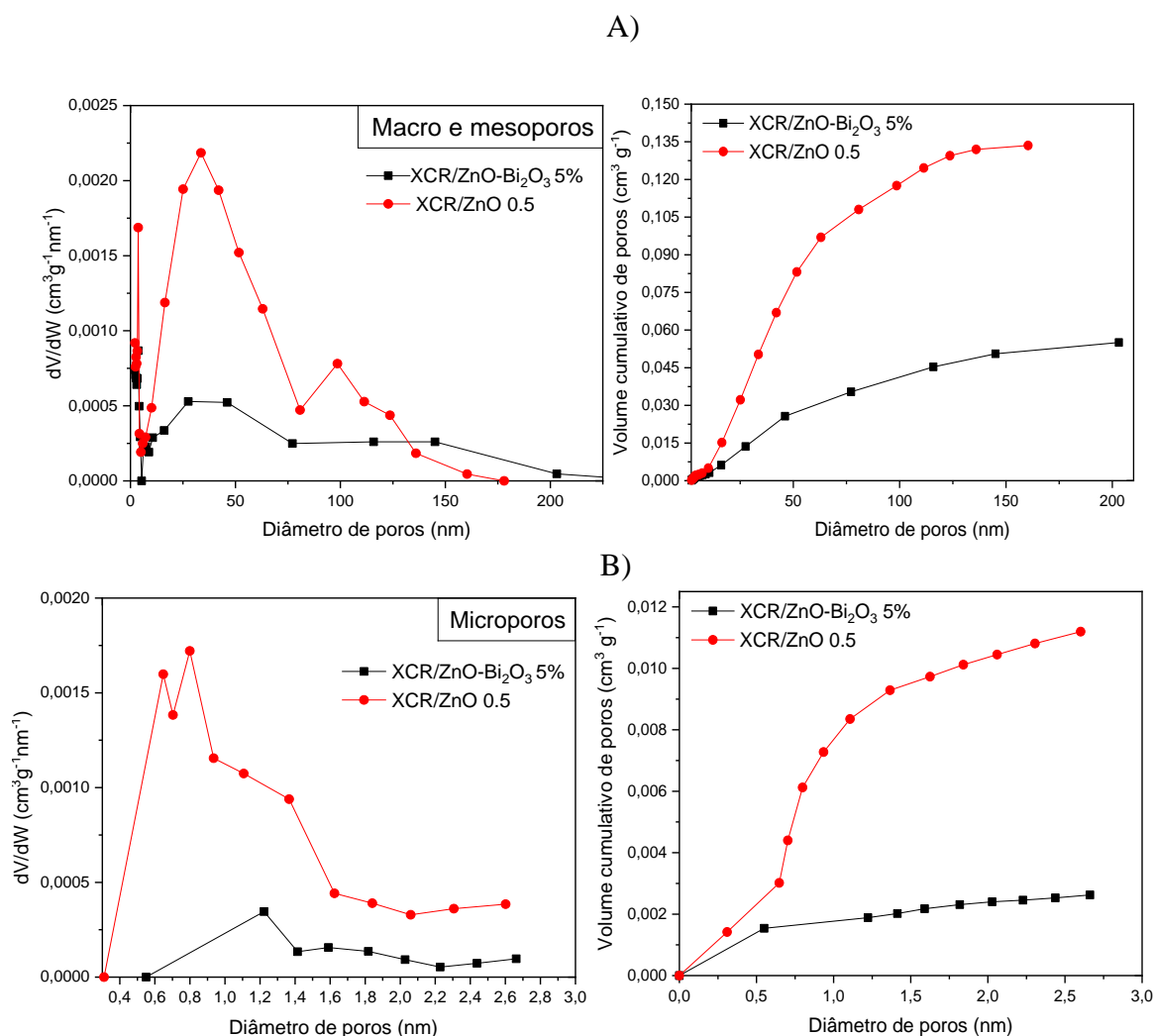


Figura 103 - Distribuição do tamanho de poros para os materiais dos materiais XCR/ZnO 0.5 e XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% ($T_{cal} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$): A) Macro e mesoporos; B) Microporos

A distribuição de diâmetros de poros dos materiais (Figura 103) confirma a inferioridade da estrutura porosa do material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%. Fica claro que o material XCR/ZnO 0.5 possui uma estrutura porosa muito mais desenvolvida e que a adição do bismuto ao material levou supressão desses poros em todo o intervalo de diâmetros de poros avaliado.

4.3.2.2.4 Espectroscopia de refletância difusa (XCR/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 104 mostra os espectros de absorção dos materiais avaliados nessa seção, obtidos por espectroscopia de refletância difusa.

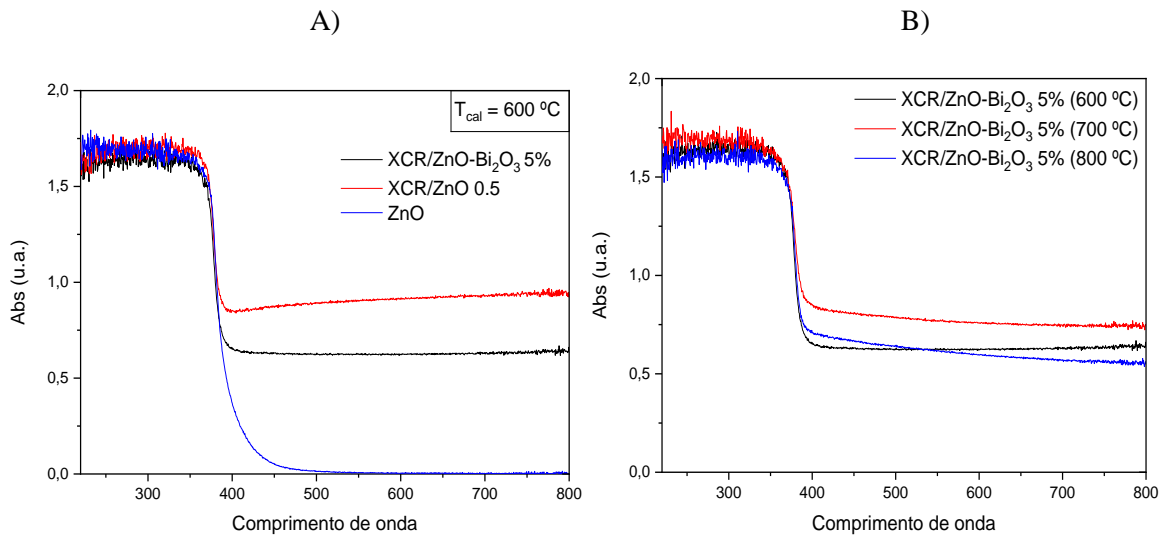


Figura 104 - A) Espectro de refletância difusa para os materiais ZnO, XCR/ZnO 0.5 e XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinados a 600 °C; B) Espectro de refletância difusa para o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a diferentes temperaturas

Os espectros obtidos mostram que, quando calcinado a 600°C, o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% apresenta uma capacidade de absorção de radiação visível consideravelmente menor que o material XCR/ZnO 0.5, sendo que ambos materiais foram sintetizados utilizando a mesma quantidade de precursor carbonosos (resorcinol). Isso pode indicar que a adição do bismuto ao material ocasionou uma perturbação na capacidade de absorção de luz do xerogel de carbono, o que também pode ter ocasionado uma perda em sua atividade fotocatalítica.

Em relação à variação da temperatura de calcinação, nota-se que a temperatura de 700 °C levou a um aumento na capacidade absorção de radiação pelo material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, se aproximando do comportamento exibido pelo XCR/ZnO 0.5 calcinado a 600 °C. Esse comportamento pode ter contribuído para a melhora da atividade do material observada na Figura 97-B. Já a temperatura de 800 °C levou a uma subsequente redução na absorção de radiação visível, o que provavelmente foi ocasionado pela perda de material carbonoso devido à oxidação sob alta temperatura de tratamento térmico.

Para o cálculo da energia de gap dos materiais, a metodologia exposta na seção 4.1.1.1.3 foi novamente aplicada. Os resultados se encontram na Tabela 33.

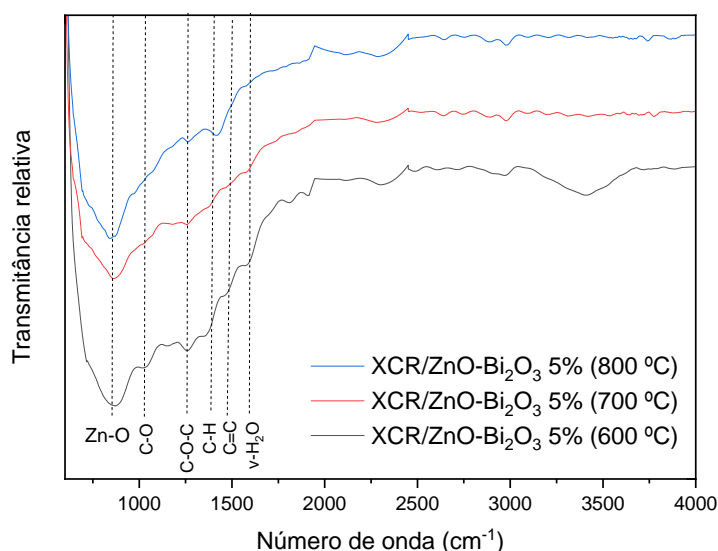
Tabela 33 - Valores de energia de gap calculados para os materiais ZnO e XC/ZnO w

Material	$1/\lambda_{gap}$	E_{gap} (eV)
ZnO	0,002592	3,215
XC/ZnO 0.5	0,002584	3,205
XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (600 °C)	0,002581	3,200
XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (700 °C)	0,002564	3,180
XCR/ZnO-Bi ₂ O ₃ 5% (800 °C)	0,002581	3,200

Os resultados obtidos mostram que o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado a 700 °C apresentou a menor energia de gap dentre as temperaturas testadas, concordando com seu melhor desempenho fotocatalítico. As demais temperaturas avaliadas resultaram em uma energia de gap similar à do compósito XCR/ZnO 0.5, de 3.2 eV.

4.3.2.2.5 Espectroscopia de infravermelho (XCR/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 105 mostra os espectros de infravermelho para o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% calcinado em diferentes temperaturas.

**Figura 105** - Espectro de infravermelho do material calcinado em diferentes temperaturas

O espectro obtido para os materiais é similar ao observado para os materiais XCR/ZnO w, e sua descrição em detalhes pode ser encontrada na seção 4.3.1.1.3. É notável que o aumento da temperatura de calcinação leva a perda de grupos superficiais do material, como evidenciado pelo desaparecimento da banda em torno de 3500 cm⁻¹ (grupos carboxila,

grupos fenólicos e água adsorvida) e da banda relativa à ligação C-O, em torno de 1100 cm^{-1} . É válido observar que essa classe de material também não apresentou o pico localizado em 840 cm^{-1} relativo à ligação Bi-O-C, indicando que a interação química entre o xerogel de carbono de resorcinol e as fases de bismuto foi baixa em comparação com os materiais produzidos utilizando tanino como fonte carbonosa.

4.3.2.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XCR/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 106 mostra os resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X obtidos para o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado a 800°C.

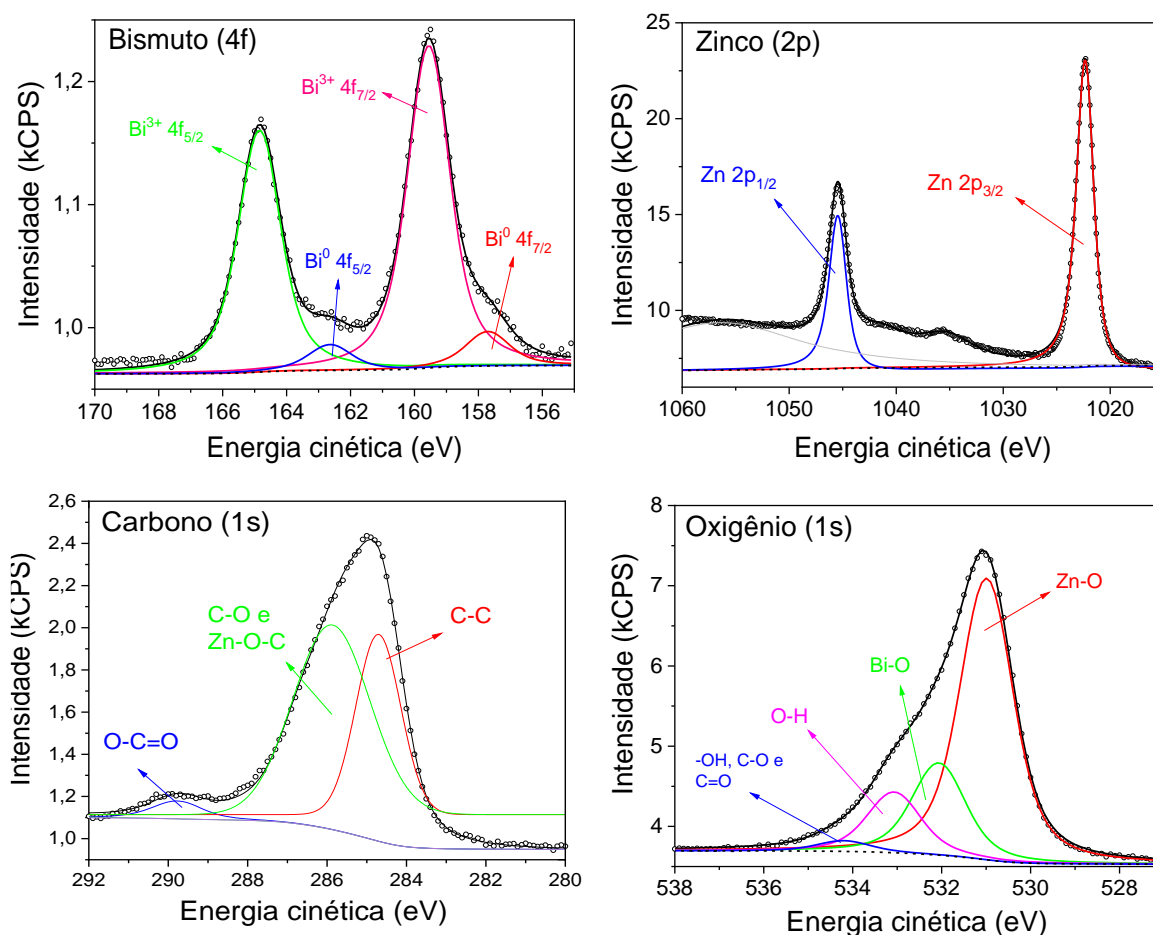


Figura 106 – Espectros de XPS para o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado a 800°C

A Figura 106 mostra que o espectro do material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado a 800°C, é similar aos exibidos anteriormente para os materiais produzidos utilizando tanino e lignina (Seções 4.1.2.2.6, 4.1.3.2.5, 4.1.4.2.5 e 4.2.2.2.6). Como esperado, nota-se a presença dos picos relativos às fases de bismuto metálico e β-Bi₂O₃, concordando com os

resultados obtidos na difratometria de raios-X relativos à formação das fases cristalinas de bismuto sob a temperatura de calcinação de 800 °C (Verni et al., 2018; Zhang et al., 2018). Também é possível identificar a presença do Zn^{2+} e das ligações Zn-O e Bi-O nos espectros obtidos, confirmando a formação dos óxidos no material (Kang et al., 2016; Moraes et al., 2019). Em relação à fase carbonosa, podem ser identificadas as ligações C-C, C-O, C-O-Zn e O-C=O, características do xerogel de carbono e de sua interação com o óxido de zinco (Mishra et al., 2013; Moraes et al., 2019).

4.3.2.2.7 Espectroscopia de energia dispersiva (XCR/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 107 mostra as imagens de distribuição elemental obtidas por espectroscopia de energia dispersiva para o XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado a 600 °C.

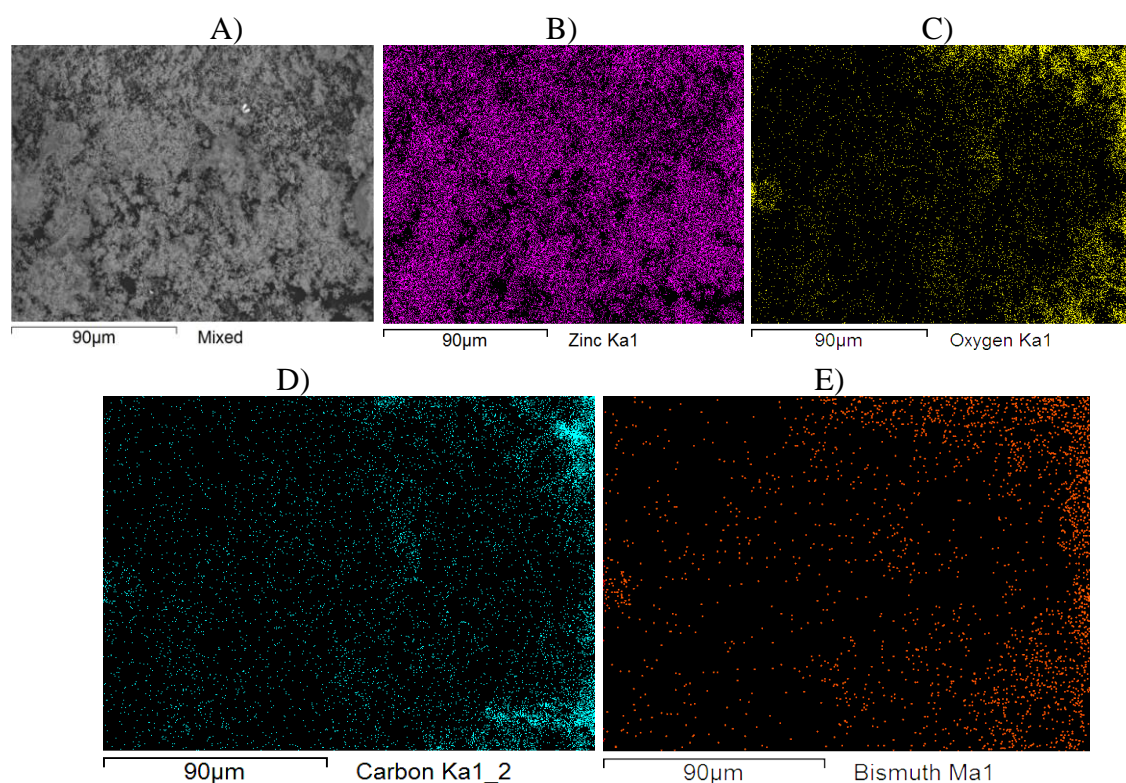


Figura 107 – Imagens de distribuição elemental para o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado a 600 °C: A) MEV original; B) Zinco; C) Oxigênio; D) Carbono; E) Bismuto

A Figura 107 mostra que todos os elementos analisados apresentam uma boa distribuição da superfície do material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado a 600 °C. Contudo, não é possível identificar pontos de concentração de bismuto metálico nas Figuras 107-A e 107-E, como observado anteriormente para os outros materiais. Esse comportamento

corroborar a ideia de que a temperatura de calcinação de 600 °C não foi suficiente para provocar a redução do óxido de bismuto em bismuto metálico no material sintetizado utilizando resorcinol como fonte carbonosa, indicando mais uma vez que a natureza do xerogel de carbono tem importância significativa na estrutura final dos compósitos desenvolvidos nesse trabalho.

4.3.2.2.8 Avaliação de mecanismo de reação e estabilidade (XCR/ZnO-Bi₂O₃ x%)

A Figura 108 mostra os espectros de absorção dos testes realizados para a fotodegradação do 4CP e BPA utilizando o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%.

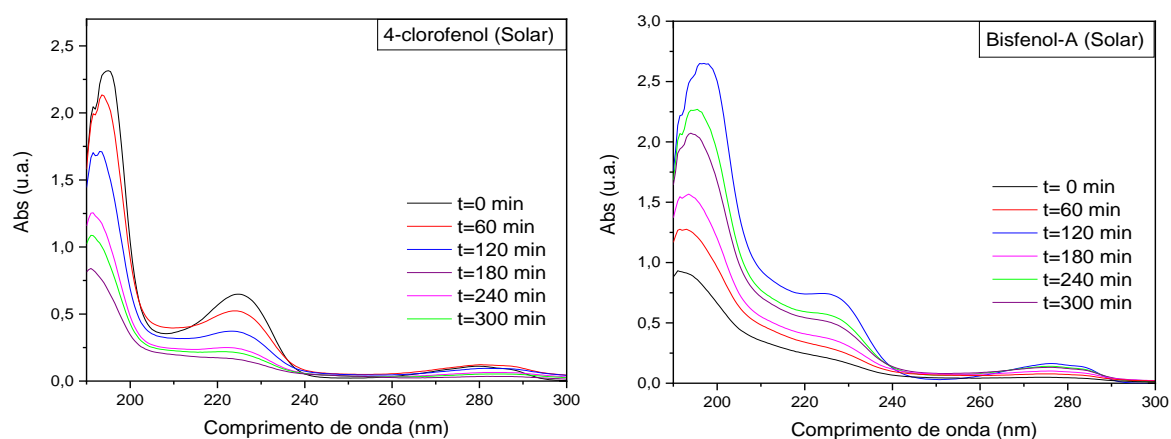


Figura 108 - Espectro de absorção do sistema reacional durante o processo fotocatalítico empregando o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% ($T_{\text{cal}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, Radiação Solar)

Primeiramente, quando comparado aos resultados anteriores, nota-se que houve um aumento de absorção na região entre 240 nm e 260 nm negligenciável para o sistema contendo 4-CP ao longo do experimento, indicando que a formação do intermediário 4-clorocatecol pode ter sido suprimida pela utilização do material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%. Por outro lado, a formação da hidroquinona, caracterizada pelo aumento de absorção na região entre 200 nm e 220 nm, continua a ser notada, indicando que esta molécula é o principal intermediário formado durante a degradação do 4-CP utilizando o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% (Elghniji et al., 2012). Já para o bisfenol-A, o comportamento observado é o mesmo verificado anteriormente, com um aumento de absorção na região entre 240 nm e 260 nm pela formação do intermediário ácido 4-hidroxibenzóico (Rasmussen et al., 2016).

A Figura 109 mostra os testes de scavengers para a determinação do mecanismo fotocatalítico utilizando o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5%, calcinado a 600 °C.

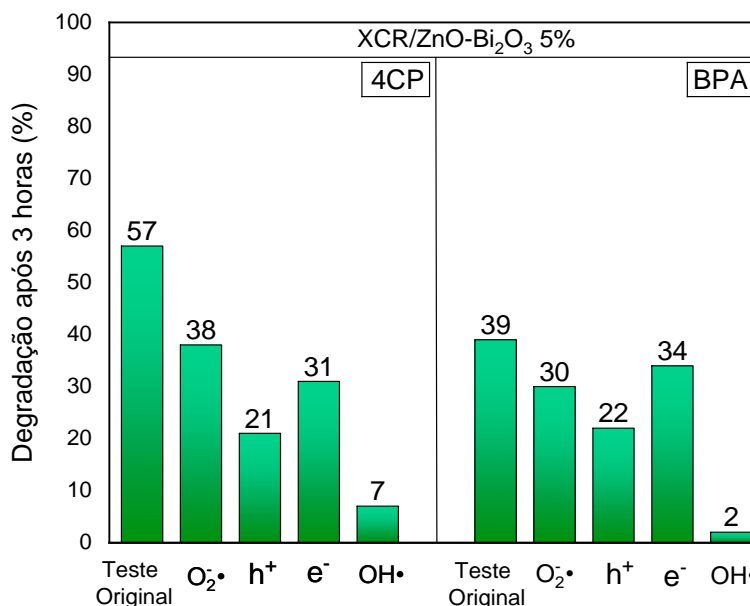


Figura 109 - Testes de mecanismo para o XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% (T_{cal} = 600 °C, Radiação Solar)

Os resultados de testes com scavengers mostram que a geração de radicais ativos pelo material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% é consistente com o comportamento verificado anteriormente para os materiais sintetizados com tanino e lignina. Dessa forma, a degradação das moléculas 4-CP e BPA se dá, primariamente, pela ação do radical hidroxila durante o experimento, sendo complementada de maneira menos expressiva pelo radical superóxido (Equações 21-29, Seção 4.1.2.2.8).

A técnica de cronoamperometria foi novamente utilizada para avaliar a geração de fotocorrente dos materiais. Os resultados se encontram na Figura 110.

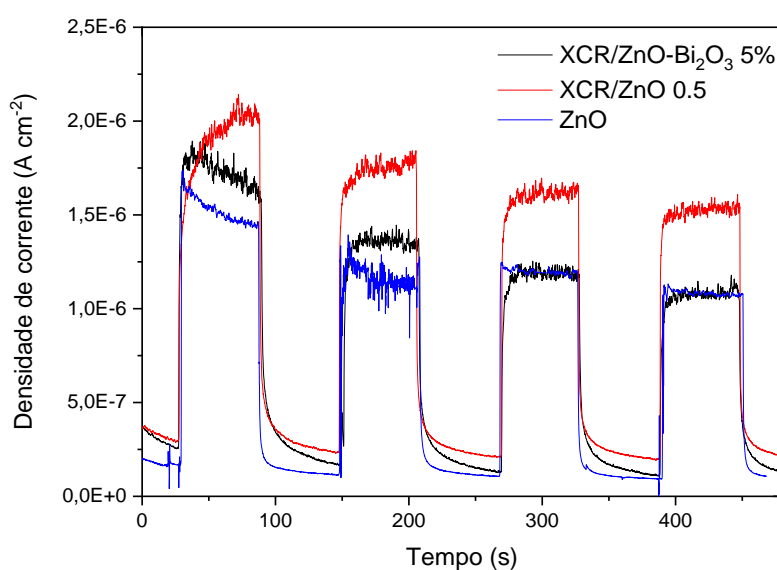


Figura 110 – Cronoamperometria para os materiais sintetizados usando resorcinol (T_{cal} = 600 °C)

A Figura 110 corrobora os resultados obtidos nos experimentos fotocatalíticos para os materiais avaliados nessa seção, de modo que o material XCR/ZnO 0.5 apresentou a maior capacidade de geração de fotocorrente quando submetido à radiação solar simulada. O material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% apresentou comportamento similar ao óxido de zinco puro, assim como verificado nos testes fotocatalíticos. Dessa forma, é válido indicar que o material XCR/ZnO 0.5 apresenta uma melhor capacidade de criação e transporte de cargas fotogeradas, o que levou à sua superioridade em termos de eficiência de fotodegradação das moléculas orgânicas avaliadas (Lee et al., 2018; She et al., 2017).

Finalmente, a aplicação em reuso do material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% foi avaliada, assim como sua reprodutibilidade de síntese, feita em tréplica. Os resultados se encontram na Figura 111.

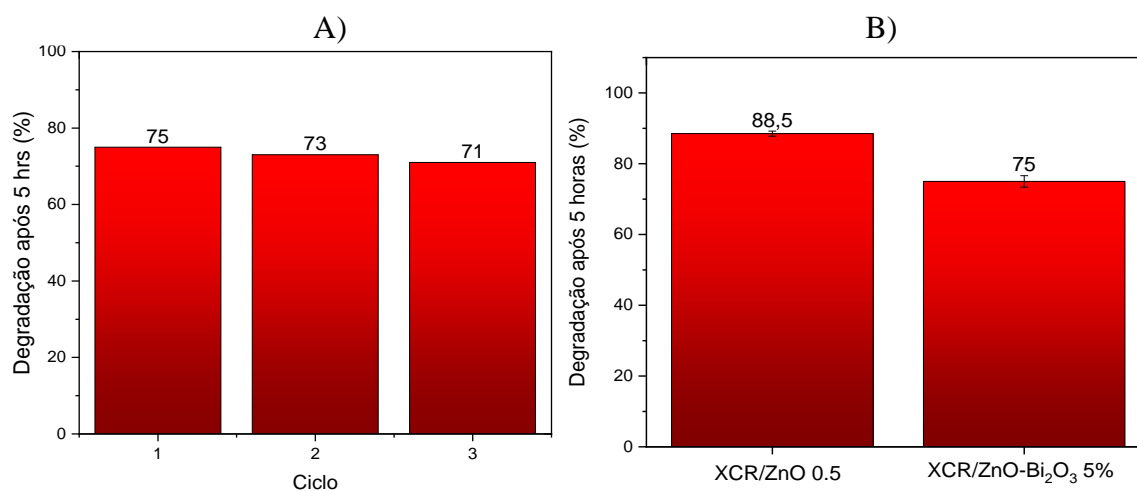


Figura 111 - A) Teste de reciclo para o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% na fotodegradação da molécula 4-clorofenol; B) Teste de reprodutibilidade para os materiais sintetizados na fotodegradação da molécula 4-clorofenol ($T_{cal} = 600$ °C, Radiação Solar)

Os testes de reciclo (Figura 111-A) para o material XCR/ZnO-Bi₂O₃ 5% mostram que o material tem uma boa capacidade de reuso, perdendo em torno de 2% de eficiência em cada ciclo de fotodegradação. A Figura 111-B demonstra que a síntese dos materiais utilizando resorcinol como fonte carbonosa também tem uma boa reprodutibilidade, uma vez que o erro obtido entre os testes foi consideravelmente baixo.

4.4 Comparação entre os materiais sintetizados

O Quadro 1 sumariza as propriedades estruturais, morfológicas e óticas para os materiais desenvolvidos nesse trabalho, assim como sua atividade fotocatalítica.

Quadro 1 - Influência das variáveis de síntese nas propriedades dos materiais preparados

Material	Fotocatálise	Propriedades
XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ (T _{cal} = 600 °C)	4CP Solar: 85% (k _{app} =0,0069 min ⁻¹) 4CP Visível: 42% (k _{app} =0,0018 min ⁻¹) BPA Solar: 82% (k _{app} =0,0050 min ⁻¹) BPA Visível: 30% (k _{app} =0,0014 min ⁻¹)	- Formação das fases β-Bi ₂ O ₃ e Bi ⁰ (0,55 Bi ₂ O ₃ /0,45 Bi ⁰); - Partículas com tendência à esfericidade junto a partículas disformes; - Aumento da área superficial em relação ao ZnO (430%), sem queda significativa devido à adição das fases de bismuto no material ternário, em relação ao XC/ZnO; - Presença de ligações Bi-O-C na estrutura; - Diminuição leve na energia de gap; - Boa distribuição dos elementos na superfície do material, com pontos de concentração de bismuto metálico.
XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ (EtOH) (T _{cal} = 600 °C)	4CP Solar: 82% (k _{app} =0,0051 min ⁻¹) 4CP Visível: 30% (k _{app} =0,0013 min ⁻¹) BPA Solar: 72% (k _{app} =0,0037 min ⁻¹) BPA Visível: 25% (k _{app} =0,0010 min ⁻¹)	- Formação das fases β-Bi ₂ O ₃ e Bi ⁰ (0,75 Bi ₂ O ₃ /0,25 Bi ⁰); - Partículas com tendência à esfericidade, de menor tamanho que o observado no ZnO (EtOH); - Aumento da área superficial em relação ao ZnO (470%), com queda significativa devido à adição das fases de bismuto no material ternário, em relação ao XC/ZnO (EtOH); - Diminuição leve na energia de gap.
XC/ZnO-Bi ₂ O ₃ (A) (T _{cal} = 600 °C)	4CP Solar: 70% (k _{app} =0,0039 min ⁻¹) 4CP Visível: 15% (k _{app} =0,0007 min ⁻¹) BPA Solar: 40% (k _{app} =0,0015 min ⁻¹) BPA Visível: 10% (k _{app} =0,0003 min ⁻¹)	- Formação das fases β-Bi ₂ O ₃ e Bi ⁰ (0,37 Bi ₂ O ₃ /0,63 Bi ⁰); - Aglomerados poliédricos de nanopartículas com partículas esféricas de β-Bi ₂ O ₃ /Bi ⁰ depositadas na superfície, indicando baixa interação entre as fases; - Aumento da área superficial em relação ao ZnO (A) (415%), com queda significativa devido à adição das fases de bismuto no material ternário, em relação ao XC/ZnO (A); - Diminuição leve na energia de gap.

continua

conclusão

<p>XCL/ZnO- Bi₂O₃</p> <p>(T_{cal} = 700 °C)</p>	<p>4CP Solar: 92% (k_{app}=0,0093 min⁻¹)</p> <p>4CP Visível: 47% (k_{app}=0,0023 min⁻¹)</p> <p>BPA Solar: 85% (k_{app}=0,0059 min⁻¹)</p> <p>BPA Visível: 29% (k_{app}=0,0013 min⁻¹)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Formação das fases β-Bi₂O₃ e Bi⁰ (0,76 Bi₂O₃/0,24 Bi⁰); - Modificação morfológica em relação ao ZnO, com partículas em forma de placas achatadas; - Aumento da área superficial em relação ao ZnO (100%), sem queda significativa devido à adição das fases de bismuto no material ternário, em relação ao XCL/ZnO; - Sem diminuição na energia de gap; - Boa distribuição dos elementos na superfície do material, com pontos de concentração de bismuto metálico.
<p>XCR/ZnO- Bi₂O₃</p> <p>(T_{cal} = 600 °C)</p>	<p>4CP Solar: 80% (k_{app}=0,0051 min⁻¹)</p> <p>4CP Visível: 15% (k_{app}=0,0008 min⁻¹)</p> <p>BPA Solar: 60% (k_{app}=0,0029 min⁻¹)</p> <p>BPA Visível: 12% (k_{app}=0,0006 min⁻¹)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Formação das fases β-Bi₂O₃ e Bi⁰ somente em temperaturas de calcinação mais altas, em baixa quantidade - Partículas nodulares sem forma definida - Baixo aumento da área superficial em relação ao ZnO (20%), com queda drástica devido à adição das fases de bismuto no material ternário, em relação ao XCR/ZnO; - Baixíssima diminuição na energia de gap; - Boa distribuição dos elementos na superfície do material, sem pontos de concentração de bismuto metálico.

O Quadro 1 mostra que os materiais feitos com tanino e lignina, utilizando meio aquoso e rota básica, obtiveram as melhores respostas fotocatalíticas dentre os materiais sintetizados, devido à suas propriedades particularmente adequadas, como área superficial, estrutura cristalina e distribuição elementar. O material sintetizado com tanino em meio alcoólico exibiu atividade intermediária, provavelmente devido à perda de área superficial causada pela adição das fases de bismuto. Já os materiais sintetizados com resorcinol e via rota ácida com tanino apresentaram as piores eficiências observadas para a degradação dos poluentes analisados. Isso se deve à estrutura morfológica inadequada dos materiais, à baixa interação entre fases no material sintetizado via rota ácida e à baixa formação de fases cristalinas de bismuto no material sintetizado com resorcinol como fonte carbonosa. Dessa forma, fica definido que as sínteses via rota básica em meio aquoso utilizando os precursores carbonosos tanino e lignina resultaram nos melhores materiais produzidos neste trabalho.

5 Conclusão

Primeiramente, no que diz respeito aos materiais sintetizados utilizando tanino como precursor para o xerogel de carbono (XC/ZnO-Bi₂O₃ w), conclui-se que a temperatura de calcinação é de extrema importância para a atividade fotocatalítica dos compósitos desenvolvidos, devido à sua influência na formação das fases cristalinas presentes na estrutura do material. A maior eficiência fotocatalítica foi verificada na temperatura de 600 °C, em virtude da formação das fases β-Bi₂O₃ e Bi⁰, que concomitantemente com o xerogel de carbono e o óxido de zinco presentes, promoveram um aumento na separação de cargas fotogeradas devido à formação de diferentes tipos de heterojunção entre fases na estrutura do material. Adicionalmente, a inclusão do xerogel de carbono levou ao aumento da área superficial específica dos materiais, um fator benéfico devido ao aumento da interface disponível para o desdobramento de processos superficiais. Dentre as razões ZnO/Bi₂O₃ avaliadas, a proporção intermediária de óxido de bismuto na estrutura do material (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%) resultou na maior eficiência de fotodegradação das moléculas de 4-clorofenol e bisfenol-A, sob radiação solar simulada e radiação visível.

No que tange os materiais sintetizados em meio alcoólico (etanol) e rota de catalise básica, foi demonstrado que o comportamento dos materiais obtidos é similar ao dos materiais produzidos em meio aquoso, com o material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) exibindo a maior atividade fotocatalítica entre suas contrapartes sintetizadas em etanol. Contudo, devido às suas características morfológicas e estruturais inferiores, a atividade fotocatalítica do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5% (EtOH) não foi superior à de seu equivalente sintetizado em meio aquoso (XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%), inviabilizando a rota de síntese em meio alcoólico. Para os materiais sintetizados via rota ácida em meio aquoso, vemos que a adição de bismuto ao compósito XC/ZnO (A) causou uma queda significativa em sua atividade fotocatalítica. Esse efeito foi provavelmente causado pela heterogeneidade do material XC/ZnO-Bi₂O₃ 5%(A), baixa interação entre as fases de bismuto e o restante do material, assim como sua menor área superficial e maior fração mássica de bismuto metálico.

Já a utilização de lignina como material carbonoso precursor do xerogel de carbono se mostrou como uma interessante alternativa para a produção do compósito proposto nesse trabalho. Primeiramente, foi demonstrado que o compósito XCL/ZnO 1.0 tem atividade fotocatalítica superior ao óxido de zinco, na temperatura de calcinação de 600 °C, o que evidencia o efeito benéfico dessa estrutura carbonosa nas propriedades do material. Em seguida, a avaliação da modificação na temperatura de calcinação mostrou que o material

XCL/ZnO-Bi₂O₃ 5% apresentou maior atividade quando calcinado a 700 °C, sendo superior a todos os outros materiais desenvolvidos nesse projeto. Essa maior atividade pode ser relacionada ao desenvolvimento das mesmas heterojunções observadas para os materiais produzidos com tanino (ZnO/Bi⁰/β-Bi₂O₃/Xerogel de carbono), assim como ao aumento de área superficial específica e à modificação morfológica observada, com a formação de partículas em formas de placas. Contudo, há de se notar que a eficiência obtida pelo material binário XCL/ZnO 1.0 calcinado em 700°C também foi significativamente elevada, o que pode indicar uma melhor relação custo/benefício para a aplicação deste material em processos fotocatalíticos, uma vez que as fases de bismuto implementadas requerem materiais precursores de alto custo.

O uso do resorcinol como material precursor para o xerogel de carbono também resultou no desenvolvimento de fotocatalisadores de interesse, no caso o material binário entre xerogel de carbono e óxido de zinco (XCR/ZnO 0.5), que apresentou boa capacidade de fotodegradação para as moléculas contaminantes avaliadas, comparável como os melhores materiais desenvolvidos utilizando lignina e tanino como precursores. A subsequente adição de bismuto a esse material não levou ao melhoramento de sua atividade fotocatalítica, o que pode ser relacionado à baixa área superficial específica obtida para esses materiais e também à baixa formação de fases cristalinas de bismuto, mesmo em altas temperaturas de calcinação, o que desfavoreceu a separação das cargas fotogeradas e a propagação de processos superficiais (adsorção e reação) durante o processo de ativação fotônica desses materiais.

Em relação às propriedades fotocatalíticas dos materiais obtidos, a técnica de cronoamperometria se provou útil para a corroboração das atividades fotocatalíticas observadas nos testes de degradação, uma vez que os resultados de geração de fotocorrente obtidos estão, em todos os casos, diretamente relacionados às atividades demonstradas pelos fotocatalisadores avaliados. Também foi averiguado que todos os fotocatalisadores avaliados levam a um mecanismo de fotodegradação de moléculas orgânicas majoritariamente baseado na geração do radical hidroxila, uma vez que este radical ativo apresenta alta capacidade oxidativa. Finalmente, foi demonstrado que todos os compósitos desenvolvidos têm boa estabilidade para reuso e reprodutibilidade de síntese, de modo que ambas essas propriedades são ideais para a aplicação dos fotocatalisadores desenvolvidos em processos de larga escala para a fotodegradação de poluente orgânicos persistentes.

Referências

- Ahmed, M.A., Abou-Gamra, Z.M., Alshakhanbeh, M.A., Medien, H., 2019. Control synthesis of metallic gold nanoparticles homogeneously distributed on hexagonal ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 12, 100217. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100217>
- Ali, A., Phull, A.R., Zia, M., 2018. Elemental zinc to zinc nanoparticles: Is ZnO NPs crucial for life? Synthesis, toxicological, and environmental concerns. *Nanotechnol. Rev.* 7, 413–441. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2018-0067>
- Allothman, Z.A., 2012. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials (Basel)*. 5, 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
- Amaral-Labat, G., Grishechko, L.I., Fierro, V., Kuznetsov, B.N., Pizzi, A., Celzard, A., 2013. Tannin-based xerogels with distinctive porous structures. *Biomass and Bioenergy* 56, 437–445. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.06.001>
- Amaral-Labat, G., Szczurek, A., Fierro, V., Stein, N., Boulanger, C., Pizzi, A., Celzard, A., 2012. Pore structure and electrochemical performances of tannin-based carbon cryogels. *Biomass and Bioenergy* 39, 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.019>
- An, Q., Wang, I., He, D., Yang, Y., Li, Y., Wu, J., 2016. Carbon wrapped and doped TiO₂ mesoporous nanostructure with efficient visible-light photocatalysis for NO removal. *Appl. Surf. Sci.* 391, 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.186>
- Aziz, M.A., Oyama, M., Kityk, I. V., 2012. Pump-probe third harmonic generation kinetics of gold nanoparticle-attached aluminum-doped zinc oxide substrate. *Mater. Lett.* 74, 226–228. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.108>
- Bailón-García, E., Elmouwahidi, A., Álvarez, M.A., Carrasco-Marín, F., Pérez-Cadenas, A.F., Maldonado-Hódar, F.J., 2017. New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization. *Appl. Catal. B Environ.* 201, 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.015>
- Bechambi, O., Sayadi, S., Najjar, W., 2015. Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: Effect of operational parameters and photodegradation mechanism. *J. Ind. Eng. Chem.* 32, 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.017>
- Beltrán-Heredia, J., Palo, P., Sánchez-Martín, J., Domínguez, J.R., González, T., 2012. Natural adsorbents derived from tannin extracts for pharmaceutical removal in water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 50–57. <https://doi.org/10.1021/ie201017t>
- Benyamina, I., Manseri, K., Mansour, M., Benalioua, B., Bentouami, A., Boury, B., 2019. New Bi₂O₃-ZnO composite deposited on glass wool. Effect of the synthesis method on photocatalytic efficiency under visible light. *Appl. Surf. Sci.* 483, 859–869.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.310>

- Braghiroli, F.L., Amaral-Labat, G., Boss, A.F.N., Lacoste, C., Pizzi, A., 2019. Tannin gels and their carbon derivatives: A review. *Biomolecules* 9, 587. <https://doi.org/10.3390/biom9100587>
- Bueno, R.T., Lopes, O.F., Carvalho, K.T.G., Ribeiro, C., Mouraõ, H.A.J.L., 2019. Heterostructured semiconductors: An approach about the main challenges for obtaining and application on environmental and energy photochemical processes. *Quim. Nova* 42, 661–675. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170372>
- Bunes, B.R., Xu, M., Zhang, Y., Gross, D.E., Saha, A., Jacobs, D.L., Yang, X., Moore, J.S., Zang, L., 2015. Photodoping and enhanced visible light absorption in single-walled carbon nanotubes functionalized with a wide band gap oligomer. *Adv. Mater.* 27, 162–167. <https://doi.org/10.1002/adma.201404112>
- Byrne, C., Subramanian, G., Pillai, S.C., 2018. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 3531–3555. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>
- Byzynski, G., Volanti, D.P., Ribeiro, C., Mastelaro, V.R., Longo, E., 2018. Direct photo-oxidation and superoxide radical as major responsible for dye photodegradation mechanism promoted by TiO₂-rGO heterostructure. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29, 17022–17037. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9799-0>
- Canal-Rodríguez, M., Menéndez, J.A., Arenillas, A., 2018. Carbon Xerogels: The Bespoke Nanoporous Carbons, in: *Porosity - Process, Technologies and Applications*. IntechOpen, Londres. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71255>
- Chang, Y.C., 2016. Complex ZnO/ZnS nanocable and nanotube arrays with high performance photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* 664, 538–546. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.010>
- Chen, F., Yang, Q., Wang, S., Yao, F., Sun, J., Wang, Y., Zhang, C., Li, X., Niu, C., Wang, D., Zeng, G., 2017. Graphene oxide and carbon nitride nanosheets co-modified silver chromate nanoparticles with enhanced visible-light photoactivity and anti-photocorrosion properties towards multiple refractory pollutants degradation. *Appl. Catal. B Environ.* 209, 493–505. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.026>
- Chen, P., Hu, X., Li, R., Li, D., Huang, Y., Chen, D., Chen, Z., 2018. Synthesis and Characterization of CNT/TiO₂/ZnO Composites with High Photocatalytic Performance. *Catalysts* 8, 151. <https://doi.org/10.3390/catal8040151>
- Chen, T., Hao, Q., Yang, W., Xie, C., Chen, D., Ma, C., Yao, W., Zhu, Y., 2018. A honeycomb multilevel structure Bi₂O₃ with highly efficient catalytic activity driven by bias voltage and oxygen defect. *Appl. Catal. B Environ.* 237, 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.044>
- Ciolacu, D., Oprea, A.M., Anghel, N., Cazacu, G., Cazacu, M., 2012. New cellulose-lignin hydrogels and their application in controlled release of polyphenols. *Mater. Sci. Eng.*

C 32, 452–463. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.11.018>

- Dai, G., Liu, S., Liang, Y., 2014. A simple preparation of carbon doped porous Bi₂O₃ with enhanced visible-light photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* 608, 44–48. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.097>
- Di, J., Chen, J., Ji, M., Zhang, Q., Xu, L., Xia, J., Li, H., 2017. Reactable ionic liquid induced homogeneous carbon superdoping of BiPO₄ for superior photocatalytic removal of 4-chlorophenol. *Chem. Eng. J.* 313, 1477–1485. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.045>
- Díaz-Guerra, C., Almodóvar, P., Camacho-López, M., Camacho-López, S., Piqueras, J., 2017. Formation of β-Bi₂O₃ and δ-Bi₂O₃ during laser irradiation of Bi films studied in-situ by spatially resolved Raman spectroscopy. *J. Alloys Compd.* 723, 520–526. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.263>
- Doong, R. an, Liao, C.Y., 2017. Enhanced visible-light-responsive photodegradation of bisphenol A by Cu, N-codoped titanate nanotubes prepared by microwave-assisted hydrothermal method. *J. Hazard. Mater.* 322, 254–262. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.065>
- Eberl, J., Kisch, H., 2008. Visible light photo-oxidations in the presence of α-Bi₂O₃. *Photochem. Photobiol. Sci.* 7, 1400–1406. <https://doi.org/10.1039/b811197a>
- Elamin, N., Elsanousi, A., 2013. Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity. *J. Appl. Ind. Sci.* 1, 32–35.
- Elghniji, K., Hentati, O., Mlaik, N., Mahfoudh, A., Ksibi, M., 2012. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO₂/UV system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity. *J. Environ. Sci.* 24, 479–487. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60659-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60659-6)
- Gaya, U.I., 2014. Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. *Springer Sci.* 9789400777, 1–213. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0>
- Ge, J., Zhang, Y., Park, S.J., 2019. Recent advances in carbonaceous photocatalysts with enhanced photocatalytic performances: A mini review. *Materials (Basel)*. 12. <https://doi.org/10.3390/ma12121916>
- Ghobadi, N., 2013. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. *Int. Nano Lett.* 3, 2. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-2>
- Ghorai, T.K., Sikdar, S., Das, S., Pathak, S., Pattanayak, S., Biswas, N., 2018. First Time Synthesis, Characterization and Synergistic Photocatalytic Effect of GO/Bi₂O₃/Nb₂O₅ Nanocomposites. *Mater. Today Proc.* 5, 9760–9770. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.164>
- Girard, M., Bee, G., 2020. Tannins as a potential alternative to antibiotics to prevent coliform diarrhea in weaned pigs. *Animal* 14, 95–107. <https://doi.org/10.1017/S1751731119002143>

- Grishechko, L.I., Amaral-Labat, G., Szczurek, A., Fierro, V., Kuznetsov, B.N., Pizzi, A., Celzard, A., 2013. New tannin-lignin aerogels. *Ind. Crops Prod.* 41, 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.052>
- Hafeez, H.Y., Lakhera, S.K., Bellamkonda, S., Rao, G.R., Shankar, M. V., Bahnemann, D.W., Neppolian, B., 2018. Construction of ternary hybrid layered reduced graphene oxide supported g-C₃N₄-TiO₂ nanocomposite and its photocatalytic hydrogen production activity. *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 3892–3904. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.048>
- Haffner, D., Schechter, A., 2014. Persistent Organic Pollutants (POPs): A Primer for Practicing Clinicians. *Curr. Environ. Heal. Reports* 1, 123–131. <https://doi.org/10.1007/s40572-014-0009-9>
- Hamilton, J.W.J., Entezari, M.H., Byrne, J.A., Seery, M.K., Dunlop, P.S.M., Nolan, N.T., O'Shea, K., Falaras, P., Dionysiou, D.D., Kontos, A.G., Pillai, S.C., Pelaez, M., 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B Environ.* 125, 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
- Ibrahim, M.N.M., Iqbal, A., Shen, C.C., Bhawani, S.A., Adam, F., 2019. Synthesis of lignin based composites of TiO₂ for potential application as radical scavengers in sunscreen formulation. *BMC Chem.* 13, 1–15. <https://doi.org/10.1186/s13065-019-0537-3>
- Jamil, M., Khan, Z.S., Ali, A., Iqbal, N., 2017. Studies on solution processed Graphene-Nb₂O₅ nanocomposite based photoanode for dye-sensitized solar cells. *J. Alloys Compd.* 694, 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.300>
- Jia, Z., Ramstad, T., Zhong, M., 2001. Medium-throughput pK_a screening of pharmaceuticals by pressure-assisted capillary electrophoresis. *Electrophoresis* 22, 1112–1118. [https://doi.org/10.1002/1522-2683\(200106\)22:6<1112::AID-ELPS1112>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1522-2683(200106)22:6<1112::AID-ELPS1112>3.0.CO;2-1)
- Kabra, K., Chaudhary, R., Sawhney, R.L., 2004. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 7683–7696. <https://doi.org/10.1021/ie0498551>
- Kang, S., Pawar, R.C., Pyo, Y., Khare, V., Lee, C.S., 2016. Size-controlled BiOCl–RGO composites having enhanced photodegradative properties. *J. Exp. Nanosci.* 11, 259–275. <https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1047420>
- Kang, S., Zhang, L., Yin, C., Li, Y., Cui, L., Wang, Y., 2017. Fast flash frozen synthesis of holey few-layer g-C₃N₄ with high enhancement of photocatalytic reactive oxygen species evolution under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 211, 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.050>
- Khan, M.R., Chuan, T.W., Yousuf, A., Chowdhury, M.N.K., Cheng, C.K., 2015. Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: Study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity. *Catal. Sci.*

- Technol. 5, 2522–2531. <https://doi.org/10.1039/c4cy01545b>
- Kumaravel, V., Mathew, S., Bartlett, J., Pillai, S.C., 2019. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. *Appl. Catal. B Environ.* 244, 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>
- Kurian, M., Nair, D.S., 2015. Heterogeneous Fenton behavior of nano nickel zinc ferrite catalysts in the degradation of 4-chlorophenol from water under neutral conditions. *J. Water Process Eng.* 8, e37–e49. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.10.011>
- Lee, J., Li, Z., Zhu, L., Xie, S., Cui, X., 2018. Ti³⁺ self-doped TiO₂ via facile catalytic reduction over Al(acac)₃ with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic activities. *Appl. Catal. B Environ.* 224, 715–724. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.057>
- Lee, K.M., Lai, C.W., Ngai, K.S., Juan, J.C., 2016. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Res.* 88, 428–448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
- Leontie, L., Caraman, M., Alexe, M., Harnagea, C., 2002. Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films. *Surf. Sci.* 507–510, 480–485. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01289-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01289-X)
- Li, J., Wu, N., 2015. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: A review. *Catal. Sci. Technol.* 5, 1360–1384. <https://doi.org/10.1039/c4cy00974f>
- Li, X., Sun, Y., Xiong, T., Jiang, G., Zhang, Y., Wu, Z., Dong, F., 2017. Activation of amorphous bismuth oxide via plasmonic Bi metal for efficient visible-light photocatalysis. *J. Catal.* 352, 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.025>
- Li, X.H., Baar, M., Blechert, S., Antonietti, M., 2013. Facilitating room-temperature Suzuki coupling reaction with light: Mott-Schottky photocatalyst for C-C-coupling. *Sci. Rep.* 3, 23–24. <https://doi.org/10.1038/srep01743>
- Liang, Y.C., Wang, C.C., 2018. Surface crystal feature-dependent photoactivity of ZnO-ZnS composite rods: Via hydrothermal sulfidation. *RSC Adv.* 8, 5063–5070. <https://doi.org/10.1039/c7ra13061a>
- Lin, F., Tudorache, M., Cojocaru, B., Cadigan, C., Richards, R., Parvulescu, V.I., Andrei, V., 2016. Enhanced photo-degradation of bisphenol pollutants onto gold-modified photocatalysts. *Catal. Today* 284, 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.009>
- Liu, X., Bian, W., Tian, C., 2013. Morphology, structure and optical properties of 3D Bi₂O₃ hierarchical architectures. *Mater. Lett.* 112, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.107>
- Liu, X., Pan, L., Lv, T., Sun, Z., Sun, C., 2012. Enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) by ZnO-TiO₂-CNTs composites synthesized via microwave-assisted reaction.

J. Mol. Catal. A Chem. 363–364, 417–422.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.07.019>

Lopes, O.F., Paris, E.C., Ribeiro, C., 2014. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 800–808.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.031>

Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A., 2017. Heterojunction Photocatalysts. *Adv. Mater.* 29. <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>

Lucilha, A.C., Da Silva, M.R., Ando, R.A., Dall'antonia, L.H., Takashima, K., 2016. ZnO and Ag-ZnO crystals: Synthesis, characterization, and application in heterogeneous photocatalysis. *Quim. Nova* 39, 409–414. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160041>

Ma, W., Chen, M., Jiang, D., Shao, L., Xiao, P., Li, D., 2017. Enhanced photocatalytic activity of graphitic carbon nitride/carbon nanotube/Bi₂WO₆ ternary Z-scheme heterojunction with carbon nanotube as efficient electron mediator. *J. Colloid Interface Sci.* 512, 693–700. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.074>

Ma, X., Chen, Y., Li, H., Cui, X., Lin, Y., 2015. Annealing-free synthesis of carbonaceous Nb₂O₅ microspheres by flame thermal method and enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Mater. Res. Bull.* 66, 51–58.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.02.005>

Maji, S.K., Mukherjee, N., Mondal, A., Adhikary, B., 2012. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ nanoparticles. *Polyhedron* 33, 145–149.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.11.017>

Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* 147, 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>

Maynez-Navarro, O.D., Sánchez-Salas, J.L., 2018. Focus on Zinc Oxide as a Photocatalytic Material for Water Treatment. *Int J Biorem Biodegrad* 106, 1–9.
<https://doi.org/10.29011/IJBB-106/100006>

Medina, J.C., Portillo-Vélez, N.S., Bizarro, M., Hernández-Gordillo, A., Rodil, S.E., 2018. Synergistic effect of supported ZnO/Bi₂O₃ heterojunctions for photocatalysis under visible light. *Dye. Pigment.* 153, 106–116.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.006>

Miao, X., Yue, X., Ji, Z., Shen, X., Zhou, H., Liu, M., Xu, K., Zhu, J., Yue, X., Ji, Z., Kong, L., Miao, X., Zhou, H., Zhu, G., Shah, S.A., Shen, X., 2018. Nitrogen-doped carbon dots decorated on g-C₃N₄/Ag₃PO₄ photocatalyst with improved visible light photocatalytic activity and mechanism insight. *Appl. Catal. B Environ.* 227, 459–469.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.057>

Micheal, K., Ayeshamariam, A., Devanesan, S., Bhuvaneshwari, K., Pazhanivel, T.,

- AlSalhi, M.S., Aljaafreh, M.J., 2019. Environmental friendly synthesis of carbon nanoplates supported ZnO nanorods for enhanced degradation of dyes and organic pollutants with visible light driven photocatalytic performance. *J. King Saud Univ. - Sci.* 32, 1081–1087. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2019.10.003>
- Mishra, D.K., Mohapatra, J., Sharma, M.K., Chattarjee, R., Singh, S.K., Varma, S., Behera, S.N., Nayak, S.K., Entel, P., 2013. Carbon doped ZnO: Synthesis, characterization and interpretation. *J. Magn. Mater.* 329, 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.09.058>
- Moezzi, A., Cortie, M., McDonagh, A., 2016. Transformation of zinc hydroxide chloride monohydrate to crystalline zinc oxide. *Dalt. Trans.* 45, 7385–7390. <https://doi.org/10.1039/c5dt04864h>
- Moraes, N.P. de, Bacani, R., da Silva, M.L.C.P., Campos, T.M.B., Thim, G.P., Rodrigues, L.A., 2018. Effect of Nb/C ratio in the morphological, structural, optical and photocatalytic properties of novel and inexpensive Nb₂O₅/carbon xerogel composites. *Ceram. Int.* 44, 6645–6652. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.073>
- Moraes, N.P. de, Bacetto, L.A., dos Santos, G.S., Pinto da Silva, M.L.C., Machado, J.P.B., Campos, T.M.B., Thim, G.P., Rodrigues, L.A., 2019. Synthesis of novel ZnO/carbon xerogel composites: Effect of carbon content and calcination temperature on their structural and photocatalytic properties. *Ceram. Int.* 45, 3657–3667. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.027>
- Moraes, N.P. de, Valim, R.B., da Silva Rocha, R., da Silva, M.L.C.P., Campos, T.M.B., Thim, G.P., Rodrigues, L.A., 2020. Effect of synthesis medium on structural and photocatalytic properties of ZnO/carbon xerogel composites for solar and visible light degradation of 4-chlorophenol and bisphenol A. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 584, 124034. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124034>
- Mulik, S., Sotiriou-Leventis, C., Leventis, L.N., 2007. Time-efficient acid-catalyzed synthesis of resorcinol-formaldehyde aerogels. *Chem. Mater.* 19, 6138–6144. <https://doi.org/10.1021/cm071572m>
- Muñoz-Batista, M.J., Luque, R., 2021. Heterogeneous photocatalysis. *ChemEngineering* 5, 341–357. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5020026>
- Muruganandham, M., Wu, J.J., 2008. Synthesis, characterization and catalytic activity of easily recyclable zinc oxide nanobundles. *Appl. Catal. B Environ.* 80, 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.006>
- Muthulingam, S., Lee, I.H., Uthirakumar, P., 2015. Highly efficient degradation of dyes by carbon quantum dots/N-doped zinc oxide (CQD/N-ZnO) photocatalyst and its compatibility on three different commercial dyes under daylight. *J. Colloid Interface Sci.* 455, 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.046>
- Myilsamy, M., Mahalakshmi, M., Subha, N., Rajabhuvaneswari, A., Murugesan, V., 2016. Visible light responsive mesoporous graphene-Eu₂O₃/TiO₂ nanocomposites for the efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *RSC Adv.* 6, 35024–35035.

<https://doi.org/10.1039/c5ra27541e>

- Nasr, M., Eid, C., Habchi, R., Miele, P., Bechelany, M., 2018. Recent Progress on Titanium Dioxide Nanomaterials for Photocatalytic Applications. *ChemSusChem* 11, 3023–3047. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800874>
- Ng, B.J., Putri, L.K., Tan, L.L., Pasbakhsh, P., Chai, S.P., 2017. All-solid-state Z-scheme photocatalyst with carbon nanotubes as an electron mediator for hydrogen evolution under simulated solar light. *Chem. Eng. J.* 316, 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.054>
- Nosaka, Y., Nosaka, A.Y., 2017. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chem. Rev.* 117, 11302–11336. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>
- Ntsendwana, B., Mamba, B.B., Sampath, S., Arotiba, O.A., 2012. Electrochemical detection of bisphenol a using graphene-modified glassy carbon electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 3501–3512.
- Oliveira, J.A., Reis, M.O., Pires, M.S., Ruotolo, L.A.M., Ramalho, T.C., Oliveira, C.R., Lacerda, L.C.T., Nogueira, F.G.E., 2019. Zn-doped Nb₂O₅ photocatalysts driven by visible-light: An experimental and theoretical study. *Mater. Chem. Phys.* 228, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.062>
- Pardeshi, S.K., Patil, A.B., 2009. Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechanochemical method. *J. Mol. Catal. A Chem.* 308, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.03.023>
- Pathak, T.K., Kroon, R.E., Craciun, V., Popa, M., Chifiriuc, M.C., Swart, H.C., 2019. Influence of Ag, Au and Pd noble metals doping on structural, optical and antimicrobial properties of zinc oxide and titanium dioxide nanomaterials. *Heliyon* 5. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01333>
- Patil, R.A., Wei, M.K., Yeh, P.H., Liang, J.B., Gao, W.T., Lin, J.H., Liou, Y., Ma, Y.R., 2016. Size-controllable synthesis of Bi/Bi₂O₃ heterojunction nanoparticles using pulsed Nd:YAG laser deposition and metal-semiconductor-heterojunction-assisted photoluminescence. *Nanoscale* 8, 3565–3571. <https://doi.org/10.1039/c5nr08417b>
- Pei, C.C., Kin Shing Lo, K., Leung, W.W.F., 2017. Titanium-zinc-bismuth oxides-graphene composite nanofibers as high-performance photocatalyst for gas purification. *Sep. Purif. Technol.* 184, 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.04.016>
- Pekala, R.W., Alviso, C.T., Kong, F.M., Hulsey, S.S., 1992. Aerogels derived from multifunctional organic monomers. *J. Non. Cryst. Solids* 145, 90–98. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80436-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80436-3)
- Peng, L., Gu, F.L., Xiao, X., Zhang, R.Q., Zhao, L., 2014. Visible-light photocatalytic mechanism of bisphenol-A on nano-Bi₂O₃: a combined DFT calculation and

- experimental study. *RSC Adv.* 4, 10343. <https://doi.org/10.1039/c3ra46783j>
- Pirhashemi, M., Habibi-Yangjeh, A., Rahim Pouran, S., 2018. Review on the criteria anticipated for the fabrication of highly efficient ZnO-based visible-light-driven photocatalysts. *J. Ind. Eng. Chem.* 62, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.01.012>
- Qin, G., Guo, S., 2001. Preparation of RF organic aerogels and carbon aerogels by alcoholic sol-gel process. *Carbon N. Y.* 39, 1935–1937. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00162-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00162-2)
- Qin, N., Xiang, Q., Zhao, H., Zhang, J., Xu, J., 2014. Evolution of ZnO microstructures from hexagonal disk to prismoid, prism and pyramid and their crystal facet-dependent gas sensing properties. *CrystEngComm* 16, 7062–7073. <https://doi.org/10.1039/c4ce00637b>
- Queiroz, C.R.A. dos A., Morais, S.A.L. de, Nascimento, E.A. do, 2005. Caracterização dos taninos da aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*). *Rev. Árvore* 26, 485–492. <https://doi.org/10.1590/s0100-67622002000400011>
- Raghavan, N., Thangavel, S., Venugopal, G., 2015. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by reduced graphene-oxide/titanium dioxide/zinc oxide ternary nanocomposites. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 30, 321–329. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.09.019>
- Rasmussen, H., Mogensen, K.H., Jeppesen, M.D., Sørensen, H.R., Meyer, A.S., 2016. 4-Hydroxybenzoic acid from hydrothermal pretreatment of oil palm empty fruit bunches – Its origin and influence on biomass conversion. *Biomass and Bioenergy* 93, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.07.024>
- Reddy, P.V.L., Kim, K.H., Kavitha, B., Kumar, V., Raza, N., Kalagara, S., 2018. Photocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous media: A review. *J. Environ. Manage.* 213, 189–205. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.059>
- Roumanille, P., Baco-Carles, V., Bonningue, C., Gougeon, M., Duployer, B., Monfraix, P., Le Trong, H., Tailhades, P., 2017. $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ Oxalates Thermal Decomposition Revisited. Formation of Nanoparticles with a Lower Melting Point than Bulk Bismuth. *Inorg. Chem.* 56, 9486–9496. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00608>
- Sabira, K., Muraleedharan, K., 2020. Exploration of the thermal decomposition of zinc oxalate by experimental and computational methods. *J. Therm. Anal. Calorim.* 142, 1315–1327. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09169-6>
- Santos, G.S. dos, Goes, C.M., de Sousa, J.G.M., de Moraes, N.P., Chaguri, L., Rodrigues, L.A., 2021. Evaluation of ZnO/Carbon Xerogel Composite as a Photocatalyst for Solar and Visible Light Degradation of the Rhodamine B Dye. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 21, 2292–2301. <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.18962>
- Sarafraz, M.M., Jafarian, M., Arjomandi, M., Nathan, G.J., 2019. Experimental

investigation of the reduction of liquid bismuth oxide with graphite. *Fuel Process. Technol.* 188, 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.02.015>

Sasai, R., Watanabe, R., Yamada, T., 2014. Preparation and characterization of titania- and organo-pillared clay hybrid photocatalysts capable of oxidizing aqueous bisphenol A under visible light. *Appl. Clay Sci.* 93–94, 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.023>

Schofield, P., Mbugua, D.M., Pell, A.N., 2001. Analysis of condensed tannins: A review. *Anim. Feed Sci. Technol.* 91, 21–40. [https://doi.org/10.1016/S0377-8401\(01\)00228-0](https://doi.org/10.1016/S0377-8401(01)00228-0)

Schwan, J., Ulrich, S., Batori, V., Ehrhardt, H., Silva, S.R.P., 1996. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *J. Appl. Phys.* 80, 440–447. <https://doi.org/10.1063/1.362745>

She, P., Yin, S., He, Q., Zhang, X., Xu, K., Shang, Y., Men, X., Zeng, S., Sun, H., Liu, Z., 2017. A self-standing macroporous Au/ZnO/reduced graphene oxide foam for recyclable photocatalysis and photocurrent generation. *Electrochim. Acta* 246, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.027>

Sousa, J.G.M. de, da Silva, T.V.C., de Moraes, N.P., Caetano Pinto da Silva, M.L., da Silva Rocha, R., Landers, R., Rodrigues, L.A., 2020. Visible light-driven ZnO/g-C₃N₄/carbon xerogel ternary photocatalyst with enhanced activity for 4-chlorophenol degradation. *Mater. Chem. Phys.* 256, 123651. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123651>

Souza, M.L. de, Corio, P., 2013. Effect of silver nanoparticles on TiO₂-mediated photodegradation of Alizarin Red S. *Appl. Catal. B Environ.* 136–137, 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.012>

Strauss, M., Pastorello, M., Sigoli, F.A., De Souza E Silva, J.M., Mazali, I.O., 2014. Singular effect of crystallite size on the charge carrier generation and photocatalytic activity of nano-TiO₂. *Appl. Surf. Sci.* 319, 151–157. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.071>

Szczurek, A., Amaral-Labat, G., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A., 2011. The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels. *Carbon N. Y.* 49, 2785–2794. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.005>

Tamirat, A.G., Rick, J., Dubale, A.A., Su, W.N., Hwang, B.J., 2016. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: A review of current progress and challenges. *Nanoscale Horizons* 1, 243–267. <https://doi.org/10.1039/c5nh00098j>

Taziwa, R., Meyer, E., Katwire, D., Ntozakhe, L., 2017. Influence of Carbon Modification on the Morphological, Structural, and Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized by Pneumatic Spray Pyrolysis Technique. *J. Nanomater.* 2017, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2017/9095301>

Tian, F., Zhao, H., Li, G., Dai, Z., Liu, Y., Chen, R., 2016. Modification with Metallic Bismuth as Efficient Strategy for the Promotion of Photocatalysis: The Case of

- Bismuth Phosphate. *ChemSusChem* 9, 1579–1585.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201600489>
- Tian, Z., Zong, L., Niu, R., Wang, X., Li, Y., Ai, S., 2015. Recovery and characterization of lignin from alkaline straw pulping black liquor: As feedstock for bio-oil research. *J. Appl. Polym. Sci.* 132. <https://doi.org/10.1002/APP.42057>
- Verni, G.A., Long, B., Gity, F., Lanius, M., Schüffelgen, P., Mussler, G., Grützmacher, D., Greer, J., Holmes, J.D., 2018. Oxide removal and stabilization of bismuth thin films through chemically bound thiol layers. *RSC Adv.* 8, 33368–33373.
<https://doi.org/10.1039/C8RA06840B>
- Wang, C., Xiong, Y., Fan, B., Yao, Q., Wang, H., Jin, C., Sun, Q., 2016. Cellulose as an adhesion agent for the synthesis of lignin aerogel with strong mechanical performance, Sound-absorption and thermal Insulation. *Sci. Rep.* 6, 1–9.
<https://doi.org/10.1038/srep32383>
- Wang, F., Wu, H.Z., Liu, C.L., Yang, R.Z., Dong, W.S., 2013. Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Nb₂O₅ catalyst in organic solvent. *Carbohydr. Res.* 368, 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2012.12.021>
- Wang, H., Liu, X., Wang, S., Li, L., 2018. Dual templating fabrication of hierarchical porous three-dimensional ZnO/carbon nanocomposites for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical activity. *Appl. Catal. B Environ.* 222, 209–218.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.012>
- Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Liu, J., Wang, X., 2014. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. *Chem. Soc. Rev.* 43, 5234–5244.
<https://doi.org/10.1039/c4cs00126e>
- Wang, Q., Zhang, C., Wu, H., Gao, Q., Duan, R., Chen, C., 2019. Fabrication of β -phase AgI and Bi₂O₃ co-decorated Bi₂O₂CO₃ heterojunctions with enhanced photocatalytic performance. *J. Colloid Interface Sci.* 547, 1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.088>
- Wang, S., Yun, J.H., Luo, B., Butburee, T., Peerakiatkhajohn, P., Thaweesak, S., Xiao, M., Wang, L., 2017. Recent Progress on Visible Light Responsive Heterojunctions for Photocatalytic Applications. *J. Mater. Sci. Technol.* 33, 1–22.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.11.017>
- Wang, X., Ren, P., Fan, H., 2015. Room-temperature solid state synthesis of ZnO/Bi₂O₃ heterojunction and their solar light photocatalytic performance. *Mater. Res. Bull.* 64, 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.037>
- Wang, Y., Li, Z., Yu, H., Guo, L., 2017. Controllable synthesis of metastable γ -Bi₂O₃ architectures and optical properties. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 64, 55–62.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.016>
- Xi, Q., Zhu, K., Cong, M., Liu, J., Hou, Y., Li, Z., Liu, P., Gu, Q., Wu, Z., Jin, X., Feng,

- B., 2017. Combination of ultrafast dye-sensitized-assisted electron transfer process and novel Z-scheme system: AgBr nanoparticles interspersed MoO₃ nanobelts for enhancing photocatalytic performance of RhB. *Appl. Catal. B Environ.* 206, 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.029>
- Xiao, X., Hu, R., Liu, C., Xing, C., Qian, C., Zuo, X., Nan, J., Wang, L., 2013. Facile large-scale synthesis of β -Bi₂O₃ nanospheres as a highly efficient photocatalyst for the degradation of acetaminophen under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 140–141, 433–443. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.037>
- Xu, B., Boshir, M., Zhou, J.L., Altaee, A., Xu, G., Wu, M., 2018. Graphitic carbon nitride based nanocomposites for the photocatalysis of organic contaminants under visible irradiation : Progress , limitations and future directions. *Sci. Total Environ.* 633, 546–559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.206>
- Yang, B.S., Kang, K.-Y., Jeong, M.-J., 2017. Preparation of lignin-based carbon aerogels as biomaterials for nano-supercapacitor. *J. Korean Phys. Soc.* 71, 478–482. <https://doi.org/10.3938/jkps.71.478>
- Yang, C., Li, Q., Tang, L., Xin, K., Bai, A., Yu, Y., 2015. Synthesis, photocatalytic activity, and photogenerated hydroxyl radicals of monodisperse colloidal ZnO nanospheres. *Appl. Surf. Sci.* 357, 1928–1938. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.140>
- Yang, Y., Xu, L., Su, C., Che, J., Sun, W., Gao, H., 2014. Electrospun ZnO/Bi₂O₃ nanofibers with enhanced photocatalytic activity. *J. Nanomater.* 2014, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/130539>
- Yi, S., Yue, X., Xu, D., Liu, Z., Zhao, F., Wang, D., Lin, Y., 2015. Study on photogenerated charge transfer properties and enhanced visible-light photocatalytic activity of p-type Bi₂O₃/n-type ZnO heterojunctions. *New J. Chem.* 39, 2917–2924. <https://doi.org/10.1039/c4nj01738b>
- Yilmaz, S., Turkoglu, O., Ari, M., Belenli, I., 2012. Electrical conductivity of the ionic conductor tetragonal (Bi₂O₃)_{1-x}(Eu₂O₃)_x. *Cerâmica* 57, 185–192. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132011000200009>
- Yoon, H.J., Lee, J.Y., Lee, J.S., Yoon, T.H., 2019. Monolithic carbon xerogel with co-continuous hierarchical porosity via one-step, template- and catalyst-free hydrothermal reaction with resorcinol and formaldehyde. *RSC Adv.* 9, 9480–9485. <https://doi.org/10.1039/C9RA00904C>
- Zhang, J., Nosaka, Y., 2014. Mechanism of the OH radical generation in photocatalysis with TiO₂ of different crystalline types. *J. Phys. Chem. C* 118, 10824–10832. <https://doi.org/10.1021/jp501214m>
- Zhang, L., Ghimire, P., Phuriragpitikhon, J., Jiang, B., Gonçalves, A.A.S., Jaroniec, M., 2018. Facile formation of metallic bismuth/bismuth oxide heterojunction on porous carbon with enhanced photocatalytic activity. *J. Colloid Interface Sci.* 513, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.011>

- Zhang, Q., Zeng, Y., Chen, D., Xie, Z., Feng, Y., Wang, F., Liu, G., Lv, W., 2018. Construction of carbon dots modified MoO₃/g-C₃N₄ Z-scheme photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of tetracycline. *Appl. Catal. B Environ.* 229, 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.011>
- Zhang, Y., Shi, L., Geng, Z., Ren, T., Yang, Z., 2019. The improvement of photocatalysis O₂ production over BiVO₄ with amorphous FeOOH shell modification. *Sci. Rep.* 9, 19090. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54940-2>
- Zhang, Z., Lu, M., Xu, H., Chin, W.S., 2007. Shape-controlled synthesis of zinc oxide: A simple method for the preparation of metal oxide nanocrystals in non-aqueous medium. *Chem. - A Eur. J.* 13, 632–638. <https://doi.org/10.1002/chem.200600293>
- Zhao, C., Liu, T., Yang, W., Xu, C., Tan, G., Su, Y., Xia, A., Ren, H., 2016. Fast interfacial charge transfer in α -Fe₂O_{3- δ} C _{δ} /FeVO_{4-x+ δ} C_{x- δ} @C bulk heterojunctions with controllable phase content. *Sci. Rep.* 6, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep38603>
- Zhu, N., Li, C., Bu, L., Tang, C., Wang, S., Duan, P., Yao, L., Tang, J., Dionysiou, D.D., Wu, Y., 2020. Bismuth impregnated biochar for efficient estrone degradation: The synergistic effect between biochar and Bi/Bi₂O₃ for a high photocatalytic performance. *J. Hazard. Mater.* 384, 121258. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121258>
- Zhuo, R.F., Feng, H.T., Liang, Q., Liu, J.Z., Chen, J.T., Yan, D., Feng, J.J., Li, H.J., Cheng, S., Geng, B.S., Xu, X.Y., Wang, J., Wu, Z.G., Yan, P.X., Yue, G.H., 2008. Morphology-controlled synthesis, growth mechanism, optical and microwave absorption properties of ZnO nanocombs. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/18/185405>
- Zou, H., Song, M., Yi, F., Wang, X., Bian, L., Li, W., Zhang, J., Pan, N., Zeng, P., 2018. Effect of sintering temperature on the photocatalytic activity of Carbon–Bi₂O₃–TiO₂ composite. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29, 2201–2208. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8133-6>
- Zouzelka, R., Kusumawati, Y., Remzova, M., Rathousky, J., Pauporté, T., 2016. Photocatalytic activity of porous multiwalled carbon nanotube-TiO₂ composite layers for pollutant degradation. *J. Hazard. Mater.* 317, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.056>

Apêndices

Apêndice A – Esquema do reator fotocatalítico e ilustração dos principais fotocatalisadores obtidos no presente trabalho

