

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

JADE BARBARA FERREIRA DE FREITAS

**Avaliação fotocatalítica do compósito xerogel de carbono/ZnO/ZnS na
fotodegradação de 4-clorofenol em reator em batelada**

Lorena – SP

2020

JADE BARBARA FERREIRA DE FREITAS

Avaliação fotocatalítica do compósito xerogel de carbono/ZnO/ZnS na
fotodegradação de 4-clorofenol em reator em batelada

Monografia apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena – Universidade de
São Paulo como requisito parcial para a
conclusão do curso de graduação em
Engenharia Química.

Orientador: Profª. Drª. Liana
Alvares Rodrigues

Versão Original

Lorena – SP

2020

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)

Freitas, Jade Barbara Ferreira de
Avaliação fotocatalítica do compósito xerogel de
carbono/ZnO/ZnS na fotodegradação de 4-clorofenol em
reator em batelada / Jade Barbara Ferreira de
Freitas; orientadora Liana Alvares Rodrigues. -
Lorena, 2020.
56 p.

Monografia apresentada como requisito parcial
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia
Química - Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo. 2020

1. Fotocatálise. 2. óxido de zinco. 3.
Semicondutores. 4. Xerogel de carbono/zno/zns. I.
Título. II. Rodrigues, Liana Alvares, orient.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Maria de Lourdes e Luiz Carlos, por terem me dado todo o suporte financeiro e apoio psicológico para a conclusão da etapa mais importante da minha vida.

Agradeço aos meus irmãos por sempre terem acreditado em mim em cada etapa desse curso, e aos demais familiares, por estarem sempre presentes e por me ajudarem da forma que lhes foi possível.

Agradeço à Universidade de São Paulo, por abrir todas as possibilidades e horizontes de carreira e formação acadêmica, fazendo a minha experiência universitária extraordinária.

Agradeço aos professores e funcionários da EEL-USP, por cada suporte e ensinamento, e também pela competência e pelo trabalho excepcional. Em especial, agradeço a presidente de Comissão de Graduação Elisângela de Moraes, por ter acreditado no meu potencial e merecimento na transição entre cursos de Engenharia Bioquímica para Engenharia Química e suporte para a realização do intercâmbio acadêmico. Agradeço à Liana Rodrigues por ter aceitado me orientar neste trabalho, por toda paciência e ajuda, e também agradeço ao seu aluno de doutorado Nicolas Perciani por toda dedicação e explicação neste período.

Agradeço, por fim, a Deus por cada dia que me permitiu aprender e me dedicar para que fosse possível concluir o curso que será a base para minha profissão. Muito obrigada!

RESUMO

FREITAS, Jade Barbara Ferreira de. **Avaliação fotocatalítica do compósito xerogel de carbono/ZnO/ZnS na fotodegradação de 4-clorofenol em reator em batelada.** 2020. 56p. Monografia (Graduação) – Curso de Engenharia Química. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

A crescente crise da poluição ambiental proveniente do desenvolvimento industrial e humano desencadeou o interesse por métodos ecológicos para degradar poluentes ambientais. A tecnologia de fotodegradação, como uma abordagem simples e verde, despertou grande interesse de pesquisadores interessados em resolver este problema. Nos últimos anos, muitos esforços têm sido feitos na exploração de fotocatalisadores de luz visível altamente eficazes e alternativos para solucionar o problema da poluição mundial. Nesse contexto, este trabalho desenvolveu fotocatalisadores híbridos à base de óxido de zinco, sulfeto de zinco e xerogel de carbono, visando aumentar a eficiência quântica do processo de degradação de poluentes orgânicos persistentes (POPs). Esta é a maior inovação tecnológica, considerando que o efeito catalítico deste sistema ternário nunca foi estudado na literatura. O óxido de zinco foi escolhido por apresentar propriedades como a habilidade de absorver uma boa parte do espectro solar, apresentar uma superfície reativa pelo maior número de sítios de reação e gerar radicais de forma eficiente. Para melhorar a eficiência do ZnO, fez-se necessário intensificar a excitação do semicondutor sob irradiação visível e diminuir a recombinação do par elétron/vacância, sendo o semicondutor sulfeto de zinco (ZnS) selecionado para tal fim. O uso do xerogel de carbono justifica-se por sua excelente condutividade elétrica, elevada área superficial e porosidade. A espectroscopia por refletância difusa foi a técnica empregada para determinação da energia de gap das amostras. A morfologia, a análise elementar, a estrutura cristalina dos materiais e a estrutura química foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva e difratometria de raios X, respectivamente. A ação fotocatalítica do material foi avaliada utilizando o composto orgânico 4-clorofenol como referência nos testes de degradação, sendo determinada por espectroscopia no UV-Visível. A microscopia eletrônica de varredura mostra que os ternários apresentam uma estrutura composta por partículas com formato de placas recobertas por partículas nodulares. As análises de difratometria de raios X demonstram que os materiais ternários apresentam como principal característica a estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco (wurtzita). Foi possível concluir que zinco, carbono, oxigênio e enxofre encontram-se distribuídos homogeneousmente na superfície dos materiais. Corrobora-se que a incorporação do sulfeto de zinco e do xerogel de carbono ao óxido de zinco aumenta o seu espectro de absorção. Todos os materiais apresentaram atividade fotocatalítica quando submetidos à radiação solar, sendo que os materiais calcinados a temperaturas de 600 °C e 700°C apresentam melhor resultado para o processo de fotodegradação.

Palavras chave: Fotocatálise, óxido de zinco, semicondutores, xerogel de carbono/ZnO/ZnS.

ABSTRACT

FREITAS, Jade Barbara Ferreira de. **Photocatalytic evaluation of the carbon xerogel / ZnO / ZnS composite in the photodegradation of 4 chlorophenol in a batch reactor.** 2020. 56p. Monograph (Undergraduate) – Chemical Engineering Course – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

The growing crisis of environmental pollution resulting from industrial and human development has sparked interest in ecological methods to degrade environmental pollutants. Photodegradation technology, as a simple and green approach, has aroused great interest from researchers interested in solving this problem. In recent years, many efforts have been made to explore highly effective and alternative visible light photocatalysts to solve the problem of global pollution. In this context, this study hybrid photocatalysts were developed based on zinc oxide, zinc sulfide and carbon xerogel, aiming to increase the quantum efficiency of the process of degradation of persistent organic pollutants (POPs). This is the biggest technological innovation, considering that the catalytic effect of this ternary system has never been studied in the literature. Zinc oxide was chosen because it has properties such as the ability to absorb a good part of the solar spectrum, present a reactive surface for the largest number of reaction sites and generate radicals efficiently. To improve the efficiency of ZnO, it was necessary to intensify the excitation of the semiconductor under visible irradiation and decrease the recombination of the electron / vacancy pair, with the zinc sulfide (ZnS) semiconductor being selected for this purpose. The use of carbon xerogel is justified by its excellent electrical conductivity, high surface area and porosity. Diffuse reflectance spectroscopy was the technique used to determine the gap energy of the samples. The morphology, elementary analysis, the crystalline structure of the materials and the chemical structure were determined by scanning electron microscopy, dispersive energy spectrometry and X-ray diffraction, respectively. The photocatalytic action of the material was evaluated using the organic compound 4-chlorophenol as a reference in the degradation tests, being determined by UV-Visible spectroscopy. Scanning electron microscopy shows that the ternaries have a structure composed of particles in the shape of plates covered by nodular particles. X-ray diffraction analyzes show that ternary materials have the hexagonal crystalline structure of zinc oxide (wurtzite) as their main characteristic. It was possible to conclude that zinc, carbon, oxygen and sulfur are distributed homogeneously on the surface of the materials. It was corroborated that the incorporation of zinc sulfide and carbon xerogel to the oxide and zinc increases its absorption spectrum. All materials showed photocatalytic activity when subjected to solar radiation, and the materials calcined at temperatures of 600 °C and 700°C present better results for the photodegradation process

Keywords: Photocatalysis, zinc oxide, semiconductors, carbon xerogel/ZnO/ZnS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema genérico de fotocatálise a partir do semicondutor ZnO.....	20
Figura 2 - (A) sal-gema (cúbico), (B) blenda de zinco (cúbico) e (C) estrutura de wurtzita (hexagonal) modelos de ZnO	23
Figura 3 - Esquema de fotocatálise natural.	26
Figura 4 - Ilustrações esquemáticas de (a) sistema de esquema Z direto e (b) heterojunção do tipo II.	27
Figura 5 - Heterojunção ternária de g-C ₃ N ₄ /ZnS/SnS ₂	29
Figura 6 - Heterojunção ternária g-C ₃ N ₄ /ZnS/ZnO.	30
Figura 7 - A) Espectros de absorção para os ternários com variação na temperatura de calcinação; B) Gráfico de (Abs/λ) ² vs 1/λ para os mesmos materiais.	37
Figura 8 - Difratograma do material ternário XC/ZnO/ZnS.	39
Figura 9 - Micrografia eletrônica de varredura (50000x) para XC/ZnO/ZnS.....	40
Figura 10 - - Mapeamento EDS do ternário XC/ZnO/ZnS 7.5: A) MEV original (5000X); B) Distribuição de carbono; C) Distribuição de oxigênio; D) Distribuição de enxofre; E) Distribuição de zinco.	41
Figura 11 - Porcentagem de degradação dos ternários com variação na temperatura de calcinação dos semicondutores sob radiação solar.	42
Figura 12 - Resultados de adsorção para os materiais XC / ZnO / ZnS 7,5% calcinados a 400°C, 500°C, 600°C e 700°C.	44
Figura 13 - Gráfico logqe- qt versus t.	45
Figura 14 - Gráfico t versus (t/qt).	46
Figura 15 - Gráfico de qt versus t0,5.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Análise da taxa de degradação do ZnO à compostos orgânicos.	21
Tabela 2 - Valores de energia de gap para os materiais analisados.....	38
Tabela 3 - Análise da composição elementar dos materiais preparados por EDS.	40
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de 1 ^a ordem (radiação solar).	43
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos para adsorção de 4-clorofenol no compósito ternário (XC / ZnO / ZnS 7,5%) para o modelo pseudo-primeira ordem.	46
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos para adsorção de 4-clorofenol no compósito ternário (XC/ZnO/ZnS 7,5%) para o modelo pseudo-segunda ordem.	47
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para adsorção de 4-clorofenol no compósito ternário (XC/ZnO/ZnS 7,5%) para o modelo difusão intrapartícula.	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DFT	Teoria funcional de densidade
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectrômetria de energia dispersiva
HBCD	Hexabromociclododecano
IPEN	Rede Internacional de Eliminação de poluentes orgânicos persistentes
IR	Espectroscopia no infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NADP	Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato
OPP	2-fenilfenol
PBDEs	Éteres de difenilas polibromadas
PCBs	Bifenilas policloradas
PCDDs	Dibenzodioxinas policloradas
PCDFs	Dibenzodioxinas policloradas e furanos
PFOS	Ácido perfluorooctano sulfônico
PFOSF	Fluoreto de perfluorooctanosulfonila
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
POPS	Poluentes orgânicos persistentes
PS	Fotossistema
PS I	Fotossistema 1
PS II	Fotossistema 2
S1	Semicondutor 1
S2	Semicondutor 2
UV	Radiação ultravioleta
W	Watts
4CP	4-clorofenol
4FP	4-fluorofenol

LISTA DE SÍMBOLOS

c_b	Espessura da camada limite
C_e	Concentração ao final da adsorção
C_f	Concentração do 4-clorofenol no estado de equilíbrio
C_i	Concentração inicial do 4-clorofenol
C_0	Concentração inicial de contaminante
E_g	Energia do band gap
e^-	Elétron
e_{CB}^-	Elétron da banda de condução
e^-/h^+	Par elétron-lacuna
eV	Elétron-volt
E_g	Energia do band gap
E_{gap}	Gap óptico
$E(%)$	Percentual de remoção do poluente orgânico
ΔG	Energia de Gibbs
$h\nu$	Energia de incidência de fótons
h_{VB}^+	Vacância na banda de valência
h^+	Vacância positiva
K_{ad}	Constante de adsorção
k_{app}	Constante de pseudo-primeira ordem
k_{int}	Constante cinética do parâmetro de difusão intrapartícula
k_r	Velocidade específica de reação
k_1	Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de taxa do processo de adsorção de pseudo-segunda ordem
q_e	Massa do 4-clorofenol adsorvido no equilíbrio
q_t	Massa do 4-clorofenol adsorvido no tempo t
R^2	Coeficiente de correlação
α	α Coeficiente de absorção
λ	Comprimento de onda
λ_g	Comprimento de onda do gap de energia óptico
λ_{gap}	Comprimento de onda de maior absorção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Objetivos	13
1.1.1	Objetivo geral.....	13
1.1.2	Objetivos específicos.....	13
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1	Poluentes orgânicos persistentes clorados.....	14
2.2	Fotocatálise Heterogênea	16
2.3	Semicondutores a base de óxido e sulfeto de zinco	19
2.4	Heterojunção para sistemas fotocatalíticos	24
2.5	Materiais semicondutores ternários	28
3	METODOLOGIA	32
3.1	Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/ZnS	32
3.2	Caracterização.....	32
3.2.1	Estrutura cristalina.....	32
3.2.2	Morfologia	33
3.2.3	Espectroscopia por reflectância difusa	33
3.3	Avaliação da atividade e cinética do photocatalisador na degradação de 4-clorofenol e estudos cinéticos de adsorção.....	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1	Caracterização.....	36
4.1.1	Espectroscopia por reflectância difusa (DR).....	36
4.1.2	Difratometria de raios X (XRD)	38
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39
4.1.4	Espectrometria de dispersão de energia (EDS)	40
4.2	Avaliação fotocatalítica	42
4.3	Estudo cinético da adsorção do poluente orgânico 4-clorofenol	44
5	CONCLUSÃO	50
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento exponencial do consumo recursos fósseis, o aquecimento global e a crescente poluição do meio ambiente diversos estudos foram estimulados na área do uso de recursos renováveis. Nesse contexto, nos últimos anos pesquisadores concentraram seus estudos no desenvolvimento de novas tecnologias com intuito de resolver problemas relacionados à crescente crise energética e à poluição ambiental oriundas do consumo extensivo de fontes de energia não renováveis.

Assim, um dos principais aspectos dos problemas ambientais relevantes para esse estudo é da degradação dos poluentes presentes na água (KANG et al., 2017). Ao longo dos anos, a literatura mostrou que a poluição da água é causada tanto por contaminantes de íons de metais pesados quanto por e poluentes orgânicos, como hormônios, corantes, aromáticos, pesticidas e compostos orgânicos persistentes clorados. Segundo Fox e Dulay (1993), estes poluentes orgânicos presentes nas águas residuais apresentam alta toxicidade, carcinogenicidade e degradação refratária o que implica riscos à saúde humana.

A fotodegradação pode ser vista como uma excelente tecnologia alternativa, simples e ecológica, uma vez que apresenta capacidade de enfrentar simultaneamente a crise energética e a contaminação ambiental a partir da energia solar (NIE et al., 2018). Nos últimos anos, muitos esforços focam na exploração de fotocatalisadores de luz visível altamente eficazes e alternativos devido a sua utilização de energia proveniente da luz solar (CHEN et al., 2017). O tratamento de compostos orgânicos tóxicos que podem ser biologicamente persistentes chamou a atenção de pesquisadores para a degradação fotooxidativa mediada por semicondutores.

O termo fotodegradação é geralmente usado para se referir à mineralização oxidativa completa, o qual é a conversão de compostos orgânicos em CO_2 , H_2O , NO_3^- e outros óxidos, halogenetos, fosfatos (FOX; DULAY, 1993). Dentro os compostos orgânicos citados o fenol e seus derivados clorados estão entre os poluentes orgânicos mais persistentemente encontrados nas águas residuais industriais, uma vez que são largamente utilizados em unidades petroquímicas, refinarias de petróleo, indústrias farmacêuticas e polímeros. Os

clorofenóis são uma classe notável de substâncias orgânicas persistentes. Efeitos adversos à saúde foram associados a esses compostos orgânicos como por exemplo: neurológicos, endócrinos, reprodutivos, imunológicos e comportamentais (KURIAN; NAIR, 2015).

Atualmente, as preocupações ambientais concentraram-se em uma extensa pesquisa sobre a remoção segura e eficaz de compostos orgânicos perigosos de correntes aquosas. De acordo com Fox e Dulay (1993) considera-se um processo ideal de tratamento de resíduos aquele que mineraliza completamente as espécies tóxicas presentes nos fluxos de resíduos, ausente de resíduos perigosos e economicamente viável.

Dentre os inúmeros tratamentos de resíduos em água, a classe de tratamentos biológicos demanda um longo tempo de permanência para que os microrganismos degradem o poluente, já que estes são afetados pela toxicidade do clorofenol; os tratamentos térmicos requerem uma emissão considerável de outros compostos perigosos e técnicas físico-químicas, que incluem processos de flocação, precipitação e outros, além do pós-tratamento para remover o poluente do ambiente recém contaminado (FOX; DULAY, 1993). Nesse contexto, a fotocatálise se mostra mais uma vez como uma tecnologia mais atraente e eficiente para a remoção de poluentes orgânicos da água.

A fotocatálise de semicondutores pode ser vista com maior interesse quando comparada com os métodos de oxidação química mais convencionais, uma vez que os semicondutores são baratos, não tóxicos e são capazes de uso prolongado sem perda substancial de atividade fotocatalítica. A possibilidade de que eles possam induzir seletivamente transformações redox sinteticamente úteis em compostos orgânicos específicos também aumenta a sua atratividade. Ademais, as partículas de semicondutores podem ser recuperadas por filtração, centrifugação ou imobilizadas em um reator de leito fluidizado retendo a maior parte de sua atividade nativa após repetidos ciclos catalíticos (FOX; DULAY, 1993).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi explorar o material híbrido xerogel de carbono/ZnO/ZnS, visando aumentar a eficiência quântica do processo de degradação de poluentes orgânicos persistentes através da fotocatálise heterogênea.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- Preparar e caracterizar xerogel de carbono/ZnO/ZnS;
- Avaliar a eficiência fotocatalítica dos materiais na degradação de 4-clorofenol em reator em batelada.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Poluentes orgânicos persistentes clorados

Poluentes orgânicos persistentes ou (POPs) são definidos como substâncias orgânicas sintéticas que persistem por um longo tempo no meio ambiente. Suas principais características físicas e químicas são a volatilidade, persistência, bioacumulação e toxicidade.

Os POPs são poluentes majoritários presentes em agrotóxicos, produtos químicos industriais como PCBs, bifenilos policlorados, PBDEs, PFOS e também como subprodutos de processos industriais (dioxinas e furanos). Esses poluentes podem ser transportados pelo ar, pela água, correntes oceânicas ou nos principais rios atravessando fronteiras internacionais, gerando efeitos danosos em ecossistemas naturalmente isolados que nunca entraram em contato ou produziram esse tipo de contaminante (GAJEWICZ; HARANCZYK; PUZYN, 2010; ALHARBI et al., 2018; KUMARI; BAHADUR; DUMÉE, 2020).

Por terem efeitos cumulativos na cadeia alimentar, essas substâncias causam riscos à saúde desenvolvendo doenças como interrupções da função da tireóide, defeitos no sistema imunológico, cânceres, rupturas endócrinas e desafios de desenvolvimento neurocomportamental e comportamental que levam à perda de diversidade genética (GAJEWICZ; HARANCZYK; PUZYN, 2010). Devido ao fato de os POPs serem altamente lipossolúveis e alguns serem solúveis em água, como o PFOS, estes apresentam forte tendências de bioacumulação em organismos que detêm metabolismo lento, isso justifica o fato desses contaminantes permanecerem por longos períodos em nosso corpo.

Além disso, as propriedades físico-químicas determinam o destino ambiental final dos POPs. Assim, essa situação chamou a atenção dos governos, organizações não-governamentais (ONGs) e comunidade científica para a avaliação e monitoramento da poluição ambiental causada por esse tipo de contaminante. Nesse contexto, o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), Comitê Intergovernamental de Negociação, Montreal, Canadá, Rede Internacional de Eliminação de POPs (IPEN) e Convênio de Estocolmo identificaram as substâncias majoritárias dos POPs que são éteres de aldrina, dieldrina, heptacloro, clordano, hexaclorobenzeno, mirex, endrina, clordecona, toxafeno, lindano, éter hexa e penta-bromodifenílico (éter

octabromodifenílico comercial), éter tetra e penta-bromodifenil etílico (pentabenzofenilbenzeno), pentabenzeno, bifenilos policlorados (PCBS), α- e β-hexaclorociclo-hexano, α e β-endossulfanos (endossulfão técnico e seus isômeros), ácido perfluorooctanossulfônico e seus sais (PFOS), fluoreto de perfluorooctanossulfonil (PFOSF), DDT, pentaclorobenzeno dibenzofuranos (PCDFS), dibenzo-pdioxinas policloradas (PCDDs), bifenilos policlorados (PCBS), hexaclorobutadieno, naftalenos clorados, hexabromociclododecano pentaclorofenol (HBCD), parafinas cloradas de cadeia curta (GAJEWICZ; HARANCZYK; PUZYN, 2010; ALHARBI et al., 2018; KUMARI; BAHADUR; DUMÉE, 2020).

Essas substâncias são divididas em quatro classes:

- a) Sujeitos a eliminação da produção e uso;
- b) Restritos na produção e uso;
- c) Produzidos involuntariamente;
- d) Produtos químicos sob investigação.

As comunidades internacionais estão trabalhando juntas para diminuir a produção, o uso e a liberação dessas moléculas. Os compostos organo-cloro tóxicos e bio-resistentes em sistemas aquosos também apresentam ameaça para a saúde humana e meio ambiente. Nesse contexto, faz-se necessário o estudo de alternativas que transformem esses contaminantes em espécies inofensivas. Nos últimos anos foram estudadas várias alternativas para a degradação de poluentes orgânicos solúveis como: tratamentos biológicos, térmicos e químicos. O 4-clorofenol, é um dos representantes da classe de contaminantes de clorofenóis no meio ambiente.

Esse poluente existe em águas residuais da indústria petroquímica, de corante, de papel e farmacêutica (YANG et al., 2019). Por apresentar alta toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade para mamíferos e organismos aquáticos, o 4-clorofenol foi registrado como poluente prioritário pela Decisão Européia 2455/2001 / EC e US Environmental Protection Agency (HOU et al., 2010; WANG et al., 2016). Assim, esse contaminante despertou atenção significativa da comunidade científica e governos para estudos de tecnologias

mais ecológicas e eficientes para a degradação e mineralização do 4-clorofenol em meio aquoso.

2.2 Fotocatálise Heterogênea

A definição de fotocatálise de acordo com Augugliaro et al. (2019), seguindo o Glossário de Termos usado em Fotocatálise e Catálise de Radiação é: A mudança na taxa de uma reação química ou de sua iniciação sob a ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha na presença de um fotocatalisador, que absorve a luz e está envolvido na transformação química dos reagentes da reação.

O fotocatalisador pode ser definido como uma substância capaz de produzir, por absorção de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha, transformações químicas dos reagentes da reação, entrando repetidamente em interações químicas intermediárias e regenerando sua composição química após cada ciclo de tais interações (AUGUGLIARO et al., 2019).

Nas reações de fotocatalíticas heterogêneas as etapas de reação são consideradas essencialmente químicas e físicas. A principal característica diferenciadora do processo catalítico quando comparado com a fotocatálise é que nessa reação o fotocatalisador é formado e sua atividade mantida pela absorção de radiação, enquanto no processo catalítico o catalisador está pronto para operar.

Os princípios da fotocatálise podem ser enunciados de acordo com a seguinte explicação: quando um elétron em uma banda de valência cheia de elétrons (BV) é excitado por fotoirradiação a uma banda de condução (BC), um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, proporcionando geração de uma lacuna na banda de valência (h^+) e de um excesso de elétrons na banda de condução (e^-).

A parte inferior da banda de condução do fotocatalisador deve estar localizada a um potencial de redução mais negativo que o potencial de redução das espécies químicas que serão reduzidas, enquanto que, a parte superior da banda de valência deve estar posicionada num potencial de redução mais positivo do que o potencial das espécies químicas que serão oxidadas (MELO; SILVA, 2011).

Esses elétrons e lacunas positivos geram redução e oxidação, respectivamente, de compostos adsorvidos na superfície de um fotocatalisador. A energia necessária para promover um elétron de BV para BC é chamada de energia do band gap (E_g).

O par elétron-lacuna (e^-/h^+) proveniente da fotoexcitação do semicondutor promove a formação de sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas (DE SOUZA; CORIO, 2013). Uma vez que os elétrons excitados da banda de condução e as vacâncias da banda de valência são separados eles podem seguir tais caminhos: se recombina e dissipam a energia recebida na forma de calor, ficam presos em estados metaestáveis ou reagem com espécies químicas adsorvidas na superfície do semicondutor através de reações de oxirredução (HOFFMANN et al., 1995).

A etapa inicial das reações fotocatalíticas é a absorção de radiação pelo catalisador, a qual não pode ser negligenciada devido ao fato de a irradiação modificar as propriedades da superfície do fotocatalisador (GELSON et al., 2017; LI et al., 2018a).

Por exemplo, a irradiação por UV pode causar a conversão da molhabilidade dos semicondutores como ZnO e TiO₂ de super-hidrofobicidade em super-hidrofilicidade, após essa etapa os materiais voltam gradualmente ao estado hidrofóbico quando deixados no escuro ou expostos à luz visível. Assim, a modificação das propriedades da superfície é considerada reversível, uma vez que os semicondutores retornam ao seu estado original quando a irradiação para (LI et al., 2015; AUGUGLIARO et al., 2019).

Depois que o sólido se transforma em um fotocatalisador pela absorção de luz a uma radiação apropriada, o processo fotocatalítico inicia-se quando os reagentes encontram a superfície externa do fotocatalisador para difundirem-se nos poros, serem absorvidos pelo fotocatalisador, foto-reagirem e reagirem.

As etapas de uma reação fotocatalítica genérica são:

- a) Difusão dos reagentes na superfície do fotocatalisador a partir da camada limite;
- b) Difusão de reagentes para o interior dos poros;
- c) Fotoadsorção de reagentes nos poros da superfície;

- d) Fotocatálise;
- e) Fotodesorção dos produtos da superfície dos poros;
- f) Difusão dos produtos da reação para o exterior dos poros;
- g) Difusão dos produtos para o meio que circunda o catalisador e depois para a camada limite.

Para compreender o fenômeno de fotocatálise também pode-se analisar a variação da energia livre de Gibbs que é o parâmetro que indica o caráter espontâneo de uma reação. Segundo Augugliaro et al. (2019) as reações com alteração negativa da energia de Gibbs, $\Delta G < 0$, ocorrem de forma espontânea. No entanto, grande parte das reações exigem maior energia de ativação para ocorrer, isso significa que essas apresentam uma variação positiva da energia livre de Gibbs, $\Delta G > 0$. Nesse caso, a termodinâmica determina que não ocorram com uma extensão significativa, a menos que exista uma fonte de energia externa, podendo ser fornecida por fôtons, como no caso da fotossíntese natural excitada pela luz solar ou fornecida por elétrons, como ocorre na síntese eletroquímica. Assim, a cinética das reações não espontâneas é comumente lenta, mas a presença de um fotocatalisador irradiado abre um caminho que faça essas reações ocorrerem rapidamente. Portanto, a fotocatálise heterogênea pode conduzir essas reações químicas, um exemplo da literatura é a conhecida quebra da água em hidrogênio e oxigênio (AUGUGLIARO et al., 2019).

As tecnologias de fotocatálise consistem na oxidação fotocatalítica e redução fotocatalítica. O fenômeno ocorre pela irradiação por luz de energia suficiente para que pares de elétrons-lacunas sejam gerados no fotocatalisador de semicondutores, onde os lacunas fotogerados atuam como oxidantes fortes, formando intermediários de radicais hidroxila que podem catalisar a degradação de poluentes orgânicos estáveis (ZOUZELKA et al., 2016). Ou seja, devido à exposição à luz do sol, a energia solar pode ser utilizada por fotocatalisadores para degradar poluentes orgânicos, reduzir o CO_2 em combustíveis solares de hidrocarbonetos renováveis e também produzir hidrogênio pela quebra da água (NIE et al., 2018).

Assim, o desafio mais importante é a preparação de fotocatalisadores que sejam sensíveis à luz solar, apresentem potenciais de redução e de oxidação

apropriados para a redução da água em H_2 e também que ocorra a oxidação dos poluentes orgânicos em compostos atóxicos.

No entanto, as aplicações práticas mostram que a eficiência fotocatalítica de um semicondutor de componente único é considerada relativamente baixa, principalmente devido à recombinação rápida de pares elétron-lacunas fotogerados, ou seja, um fotocatalisador de componente único com elevado band gap não é capaz de gerar elétrons e vacâncias em comprimentos de onda menos energéticos (solar e visível), enquanto que os com band gap estreito possuem elevada recombinação do par elétron-lacuna, diminuindo a eficiência da fotocatálise (FENG et al., 2017). Sendo assim, para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico se faz necessário o desenvolvimento de materiais ou de modificações que: (i) Dificiltem a recombinação do par elétron-lacunas; (ii) Aumentem a área superficial do catalisador, aumentando a adsorção da molécula orgânica na superfície do mesmo, etapa imprescindível para a fotodegradação da mesma e (iii) Diminuam a energia de gap do semicondutor (FOX; DULAY, 1993).

2.3 Semicondutores a base de óxido e sulfeto de zinco

O óxido de zinco tem adquirido destaque por apresentar vantagens como sua alta fotossensibilidade, não toxicidade, baixo custo, alta energia de ligação e atividade fotocatalítica competitiva (DONG et al., 2018). Além disso, o ZnO mostra-se como alternativa para substituição do TiO_2 (fotocatalisador mais utilizado), por possuir melhor desempenho na descontaminação de efluentes aquosos, devido à maior eficiência na geração de H_2O_2 , maiores taxas de reação, mineralização, maior número de sítios ativos e alta reatividade superficial (ELAMIN; ELSANOUI, 2013).

Pelo fato de o ZnO ser um material que apresenta compatibilidade com organismos vivos, isso resulta na possibilidade de aplicações que não gerem riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

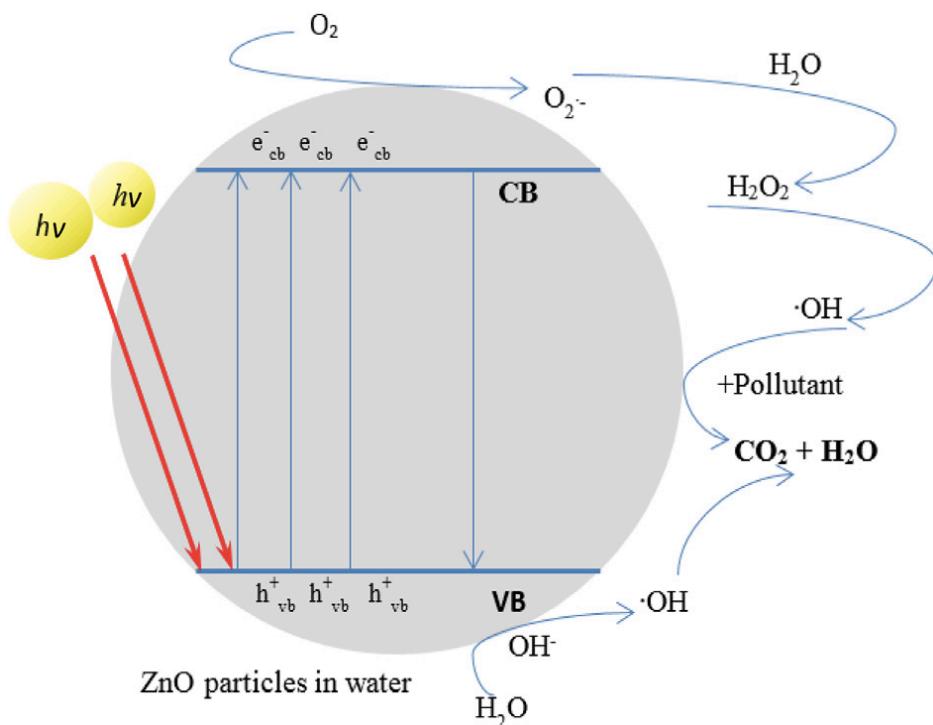
O ZnO é um semicondutor que apresenta intervalo de banda de cerca de 3,37 eV e energia de ligação de 60 meV, sendo essa sua maior vantagem, pois permite ao material ter uma capacidade de absorver uma ampla gama de espectros solares e mais comprimentos de luz do que alguns óxidos metálicos semicondutores (LEE et al., 2016). Também, o ZnO absorve uma fração maior de espectro de luz que o TiO_2 , com pico de absorção máxima em 425 nm.

Devido ao *band gap* largo do ZnO e fotocorrosão, ocorre a recombinação rápida de cargas fotogeradas o que causa uma baixa eficiência photocatalítica, sendo necessário ampliar sua absorção para a região visível para que seja possível atuar como um photocatalisador eficiente sob irradiação da luz solar (DONG et al., 2018).

Para melhorar o desempenho photocatalítico desse material sob irradiação solar, várias estratégias têm sido empregadas, como dopagem, nanoestruturação, acoplamento com semicondutores e materiais à base de carbono. Suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas podem ser melhoradas no seu uso em nanoscalas (LEE et al., 2016).

A Figura 1 mostra um esquema genérico da reação de photocatálise a partir do ZnO como semicondutor, também é apresentada a sequência de reações desse processo.

Figura 1 - Esquema genérico de photocatálise a partir do semicondutor ZnO.



Fonte: Lee et al. (2016).

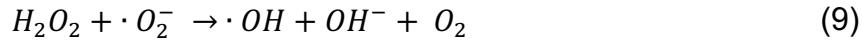
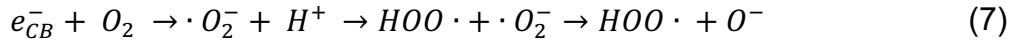
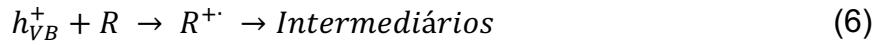
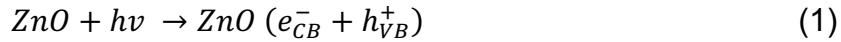
A Tabela 1 mostra a taxa de degradação de compostos orgânicos persistentes relevantes para este estudo.

Tabela 1- Análise da taxa de degradação do ZnO à compostos orgânicos.

Poluente	Condições de experimento	Taxa de degradação	Referência
4-clorofenol (4CP)	Lâmpada UV-A de 6 W, ZnO $\frac{1}{4}$ 2 g / L, C0 $\frac{1}{4}$ 50 mg / L	4CP foi completamente degradado após 180 min de irradiação.	Gaya et al., 2009
4-fluorofenol (4FP)	4 Lâmpada média Hg de 8 W, luz intensidade $\frac{1}{4}$ 1,381 10 3 Einstein L 1 s 1, ZnO $\frac{1}{4}$ 2 g / L, C0 $\frac{1}{4}$ 100 mg / L	A maior decomposição de 4FP foi observada em pH 7 com 0,0325 min - 1 em taxa.	Selvam et al., 2007
Fungicidas: 2-fenilfenol (OPP)	Lâmpada de mercúrio de alta pressão de 200 W ($>$ 300 nm), ZnO $\frac{1}{4}$ 2 g / L, C0 10 5,0 10 4 M	A maior parte da OPP foi removida após 7 h de irradiação com taxa $\frac{1}{4}$ 9,7 108 mol 1 L s - 1.	Khodja et al., 2001
Herbicidas: Metamitron	Lâmpada de 300 W (mistura de luzes, UV-A: UVB $\frac{1}{4}$ 13,6: 3), ZnO $\frac{1}{4}$ 2 g L 1, C0 $\frac{1}{4}$ 9 mg / L	Remoção de 100% foi observada em 240 minutos com taxa $\frac{1}{4}$ 0,0531 min - 1.	Mijin et al., 2009
Inseticidas: Diazinon	Lâmpada de 30 W (UV-C) Hg, intensidade da luz $\frac{1}{4}$ 11,2 Wm 2, ZnO $\frac{1}{4}$ 0,15 g / L, C0 $\frac{1}{4}$ L / L	O ZnO sintetizado foi superior à decomposição do diazinon em comparação ao ZnO comercial (Merck) com remoção de 80% em 80 minutos.	Daneshvar et al., 2007
Pesticidas: Dimetoato	Lâmpada de alta pressão Hg de 125 W ($>$ 290 nm), ZnO $\frac{1}{4}$ 0,1 g / L, C0 $\frac{1}{4}$ 10 mg / L	O desaparecimento completo do dimetoato foi observado em 60 minutos.	Evgenidou et al., 2005b
Farmacêuticos: Amoxicilina (AMX), Ampicilina (AMP), Cloxacilina (CLX)	6 W UV lamp (λ $\frac{1}{4}$ 365 nm), ZnO $\frac{1}{4}$ 0,5 g/L, C0 $\frac{1}{4}$ 100 mg/L	Sob condições de otimização em pH 11, foi possível remover 100% em 180 minutos com taxas $\frac{1}{4}$ 0,018, 0,015 e 0,029 min - 1	Elmolla and Chaudhuri, 2010

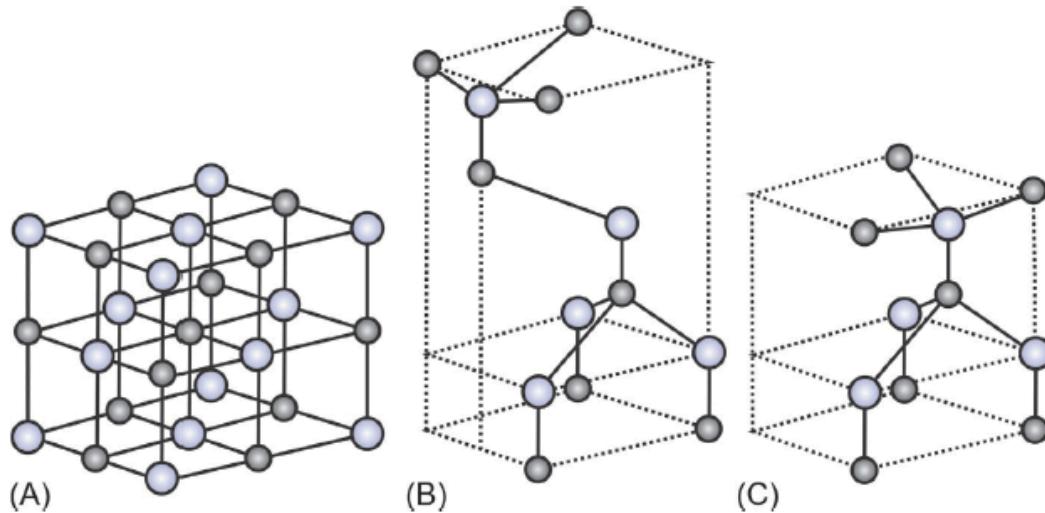
Fonte: Lee et al. (2016)

Segundo Lee et al. (2016), o processo de fotocatálise utilizando o ZnO como semicondutor apresenta a sequência de reações indicadas nas Equações 1-9.



O ZnO possui estruturas cristalinas bem definidas, em geral nas estruturas de sal-gema, blenda de zinco e wurtzita. A estrutura que possui maior estabilidade termodinâmica é a wurtzita entre as três estruturas mencionadas, também é a estrutura mais comum deste material (LEE et al., 2016). A Figura 2 mostra a célula unitária de estruturas de zinco: sal-gema, blenda de zinco e wurtzita.

Figura 2 - (A) sal-gema (cúbico), (B) blenda de zinco (cúbico) e (C) estrutura de wurtzita (hexagonal) modelos de ZnO.



Fonte: Grabowska et al. (2018).

A coordenação tetraédrica pertencente a estrutura de wurtzita forma uma simetria polar ao longo do eixo hexagonal, essa propriedade induz aos efeitos de piezoelectricidade e polarização espontânea desse cristal de wurtzita do ZnO (KONG; WANG, 2003; HUGHES; WANG, 2004; LEE et al., 2016). O efeito da polarização influencia no crescimento do cristal durante o processo de síntese das nanoestruturas de ZnO, sendo assim uma das variáveis mais importantes a ser considerada no estudo desse material (WANG, 2004; LEE et al., 2016).

Recentemente, sulfetos de metais de transição (em particular ZnS e CdS) têm sido estudados por deterem funções catalíticas consideradas únicas em comparação às do photocatalisador TiO_2 . A literatura considera que os nanocristais de ZnS (NCs) são excelentes photocatalisadores devido ao resultado da rápida geração de pares elétrons/lacuna por fotoexcitação e os potenciais de redução altamente negativos de elétrons excitados. Além disso, suas propriedades photocatalíticas atuam na produção fotorreductora de H_2 da água, na fotorredução de CO_2 e também na fototransformação de diversos substratos orgânicos (HU et al., 2005). A vantagem apresentada por este material é que na fotocatálise do ZnS não metalizado, sua fotorredução é irreversível, por transferência eletrônica de dois elétrons de substratos orgânicos. Ademais, os nanocristais desse material também podem ser utilizados como catalisadores eficazes para a evolução photocatalítica de H_2 e fotorredução de íons tóxicos sob irradiação de luz visível.

Uma aplicação considerada importante do ZnS é sua atuação como photocatalisador na proteção ambiental através da remoção de poluentes orgânicos e poluentes tóxicos da água. Os nanomateriais ZnS têm aplicações na degradação photocatalítica de poluentes orgânicos tais como corantes, p-nitrofenol e derivados de benzeno halogenado no tratamento de águas residuais. No entanto, os NCs do ZnS apresentam limitações na fotocatálise devido ao alto custo de sua produção em larga escala, não sendo economicamente viável, além das dificuldades na separação, recuperação e reciclagem em aplicações industriais. Entretanto, algumas pesquisas apontam para a possibilidade de materiais nanoporosos com altas proporções superfície-volume serem utilizados com sucesso em muitos sistemas de catálise, engenharia ambiental e sensores.

Alguns materiais nanoporosos com estruturas regulares, como nanofios porosos, nanotubos, esferas e nanopartículas foram utilizados com sucesso por métodos químicos ou físicos, mas apresentando modelos de alto custo e com baixo rendimento. Portanto, faz-se necessário o estudo sobre o desenvolvimento de métodos econômicos adequados para a síntese em larga escala de nanoestruturas nanoporosas de ZnS com alta atividade catalítica e fácil separação (HU et al., 2005).

2.4 Heterojunção para sistemas photocatalíticos

Pensando na melhora da eficiência photocatalítica, o estudo da estrutura de heterojunção criada entre semicondutores conectados aumentou o interesse das pesquisas relacionadas ao estudo da fotocatálise (CHANG, 2016). O campo elétrico interno que impulsiona os pares elétron/lacuna faz com que estes sejam fotoinduzidos e eficientemente separados e transferidos, o que inibe sua recombinação (FENG et al., 2017).

Entretanto, ainda existem muitos problemas para a aplicação dos photocatalisadores binários, tais como a fotocorrosão e a baixa absorção de luz solar e visível que deterioram o desempenho e impedem a reutilização do catalisador. Comparado com os sistemas binários semicondutor/semicondutor, os compostos ternários de semicondutor/semicondutor/carbono podem ser mais eficazes na melhoria do desempenho photocatalítico, uma vez que inibem a fotocorrosão, melhoram a adsorção, a transferência de elétrons e a absorção da luz solar e visível (TACHIBANA; VAYSSIERES; DURRANT, 2012; JIANG et al.,

2018). Nesse contexto, faz-se necessário o aprimoramento da separação das cargas fotogeradas do sistema fotocatalítico por meio de estratégias como o controle da morfologia.

De acordo com a literatura a construção da heterojunção de esquema Z em estado sólido foi estudada para promover a separação do par de elétrons-lacuna fotoinduzido e a capacidade redox dos materiais semicondutores. Nestes sistemas de esquema Z, um mediador de elétrons sólido com boa condutividade, incluindo nanopartículas de metal, grafeno e nanocarbono, foi introduzido no sistema para transportar carga (KURIAN; NAIR, 2015).

A busca pela aprimoramento de materiais para solucionar estes problemas levou a atenção dos pesquisadores para o estudo de nanoestruturas semicondutoras, uma vez que estas são sistemas ideais para explorar um grande número de novos fenômenos em nanoscalas e investigar a dependência do tamanho e da dimensionalidade de suas propriedades e aplicações potenciais (CHANG, 2016).

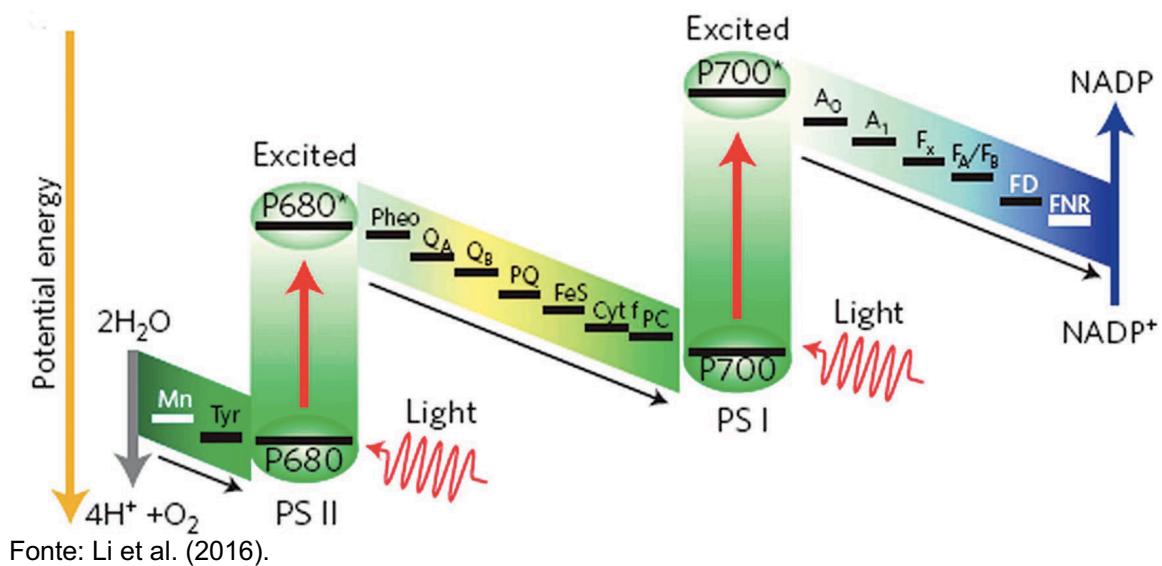
Os sistemas fotocatalíticos que formam heterojunções do tipo esquema Z são consideradas pela literatura como fotocatalisadores de alta eficiência devido às estruturas de bandas ajustáveis, à separação e transporte eficiente de elétrons-lacunas.

O desenvolvimento do sistema de esquema Z foi baseado na fotossíntese visando melhorar a atividade fotocatalítica a partir do acoplamento do fotocatalisador neste tipo de heterojunção (LI et al., 2016). Essa heterojunção permite expandir efetivamente a utilização da luz visível, melhorando a separação, o transporte de carga e eficiência das atividades fotocatalíticas. Nos fotossistemas naturais (PS I) e (PS II) ocorre a captação de energia solar e bombeamento de elétrons para um estado de energia mais alto (excitação), estes estão conectados em série com uma cadeia de transferência de elétrons, portanto são mediadores de elétrons.

De acordo com Li et al. (2016), os elétrons no PS II presentes na cadeia de transporte de elétrons reduzem a coenzima NADP + para NADP, o qual participa do processo de fixação de CO_2 no carboidrato na reação escura, e a oxidação da água ocorre em um cluster de óxido de cálcio de manganês no PS II (UMENA et al., 2011; TACHIBANA; VAYSSIERES; DURRANT, 2012; LI et al., 2016).

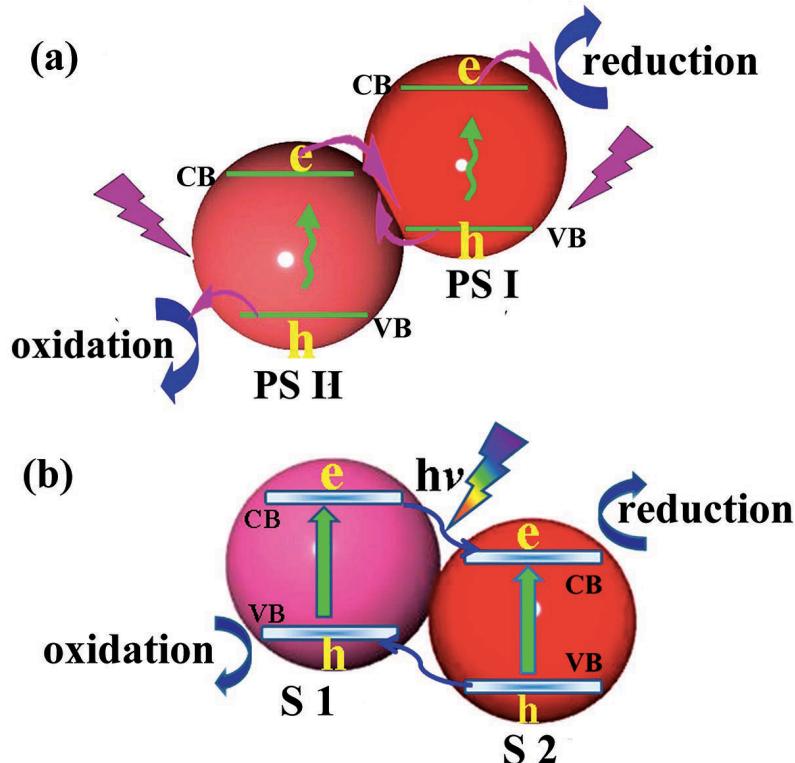
A eficiência da separação de carga no centro de reação da proteína PS I é próxima de 100%. Esse fotossistema, que envolve duas etapas de fotoexcitação, apresenta uma rota que está distribuída em um esquema Z, que é mostrada na Figura 3 (LI et al., 2016).

Figura 3 - Esquema de fotocatálise natural.



O sistema artificial do esquema-Z mimetiza a fotossíntese natural da planta e consiste em dois fotocatalisadores semicondutores conectados, que têm a função de manter elétrons e vacâncias com maior capacidade de oxidorredução em diferentes locais ativos. Em um sistema photocatalítico típico do esquema Z, dois fotocatalisadores diferentes são combinados usando um mediador de elétrons como mostrado na Figura 4 (LI et al., 2016).

Figura 4 - Ilustrações esquemáticas de (a) sistema de esquema Z direto e (b) heterojunção do tipo II.



Fonte: Li et al. (2016).

Fundamentalmente, nestes tipos de heterojunções, o potencial das bandas de condução (BC) e de valência (BV) de um material são inferiores aos do outro, permitindo o transporte de cargas fotogeradas de um semicondutor para o outro e aumentando eficiência de separação dessas cargas, resultando no maior tempo de recombinação do par elétron/lacuna e da eficiência photocatalítica (GELSON et al., 2017; LI et al., 2018b).

Segundo Li et al. (2016), neste tipo de sistema a separação efetiva dos transportadores de carga ocorre via reações recicláveis de oxidorredução dos mediadores redox. No entanto, sistemas de esquema Z com mediadores redox apresentam alguns efeitos negativos, como reações de retorno, absorção de luz visível dos mediadores redox e estabilidade a curto prazo. A literatura mostra que existem sistemas que geralmente anulam os problemas mencionados acima, os sistemas esquema Z com mediadores eletrônicos de estado sólido, que apresentam ausência de mediadores redox (LI et al., 2016).

Nos últimos anos, grande progresso foi alcançado na investigação de sistemas com esquema Z. No entanto, a reação photocatalítica é um processo considerado complexo, havendo muitos aspectos importantes que precisam de

mais pesquisas, que incluem o desenvolvimento de novos materiais photocatalíticos, o entendimento fundamental da separação e transporte de portadores de carga na interface e o entendimento das vias de reação photocatalíticas.

2.5 Materiais semicondutores ternários

Os materiais semicondutores ternários representam um grupo de photocatalisadores considerados promissores para fotocatálise de luz visível. Esse tipo de material pode apresentar diferentes conteúdos em suas heterojunções, que podem otimizar a fotoatividade sobre poluentes orgânicos resultando na degradação pela luz visível em comparação com as heterojunções binárias (DAI et al., 2019).

O sulfeto de zinco (ZnS) pode ser considerado como um dos materiais funcionais mais promissores pois apresenta características vantajosas como seu amplo gap de banda direta (3,67 eV), presença de superfícies polares, excelentes propriedades de transporte, boa estabilidade térmica e alta mobilidade elétrica. As propriedades físicas únicas resultam em várias nanoestruturas de ZnS, as quais induzem o ZnS com uma ampla gama de aplicações como menor densidade, maior área superficial específica e melhor permeabilidade em comparação aos nanofios, para aplicações relacionadas à superfície do óxido de ZnO tem-se mostrado a importância relevante como um material de óxido com um grande gap de banda direto (3,37 eV), o qual tem sido estudado devido as suas potencias aplicações (CHANG, 2016).

Atualmente, o ZnO é considerado como photocatalisador ideal pelo baixo custo de seus lacunas, que são não tóxicos, e fotogerados com ação oxidante na degradação de poluentes ambientais (SENAPATI; SRIVASTAVA; SINGH, 2012; PEI et al., 2014). No entanto, o ZnO exibe desempenho de fotoconversão limitado devido a sua capacidade de absorção de luz somente na região UV (LU et al., 2014). Também, o ZnO revela uma rápida recombinação dos pares de elétron/lacuna fotogerados para dificultar a comercialização do processo de degradação photocatalítica (HOFFMANN et al., 1995).

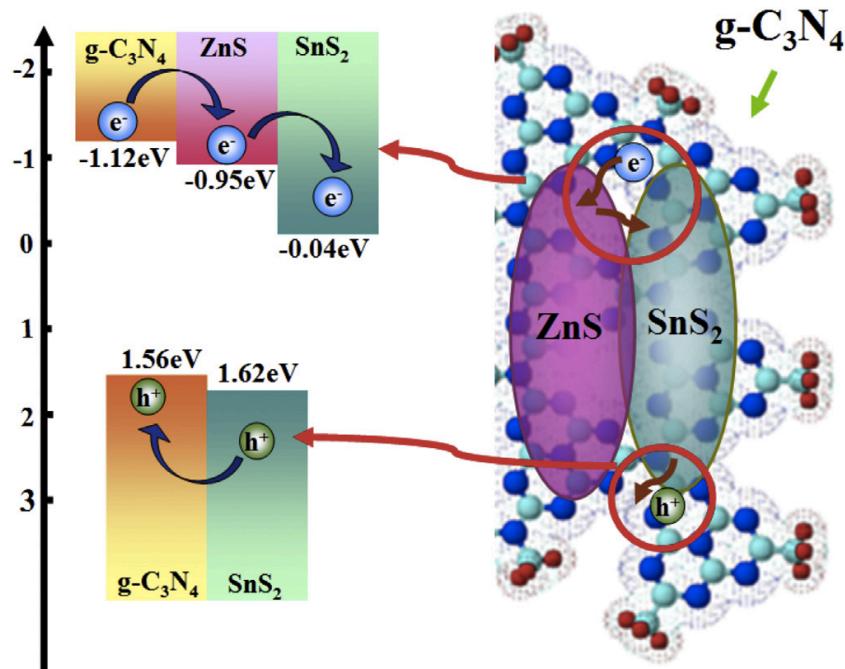
Assim, o ZnS apresenta-se como um material promissor para a fotocatálise, uma vez que seu comportamento está atribuído à rápida geração de pares de elétron/lacuna por fotoexcitação (HU et al., 2005; CHANG, 2016). Nos

últimos anos, materiais utilizando estruturas a partir de heterojunções de ZnO / ZnS chamaram a atenção dos pesquisadores devido à possibilidade de combinação de suas propriedades predominantes com um limiar de fotoexcitação mais baixo do que os componentes individuais e assim diminuindo a taxa de recombinação de pares de eletrôns-lacunas (YU et al., 2015).

O estudo de Dai et al. (2019), mostrou que a formação das heterojunções de g-C₃N₄/ZnS/SnS₂ pode melhorar a atividade photocatalítica se a correspondência entre a rede e o nível de energia entre os três semicondutores for satisfeita, o que causa uma separação eficiente de transportadores fotoinduzidos, resultando em alta fotodegradação de compostos orgânicos.

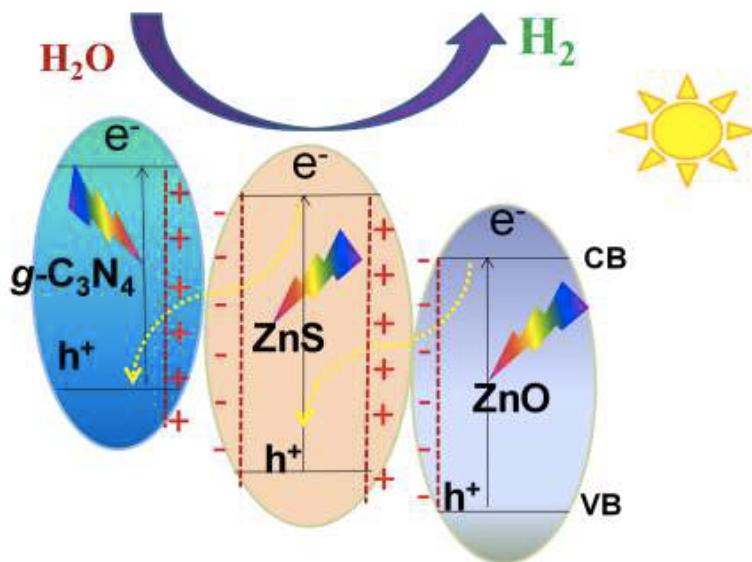
A Figura 5 mostra o esquema da heterojunção ternária apresentada no trabalho de Dai et al. (2019).

Figura 5 - Heterojunção ternária de g-C₃N₄/ZnS/SnS₂.



Fonte: Dai et al. (2019).

Novos projetos de photocatalisadores à base de óxido de zinco que envolvem modificações eficientes também podem melhorar a sensibilidade à luz visível. A Figura 6 demonstra um esquema de heterojunção ternária utilizando compostos a base de zinco.

Figura 6 - Heterojunção ternária $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnS}/\text{ZnO}$.

Fonte: Dong et al. (2018).

Pesquisas mostram que o acoplamento de semicondutores com o xerogel de carbono à base de tanino resulta em um aumento da eficiência photocatalítica desses materiais semicondutores (MORAES et al., 2018).

Além desse material não apresentar riscos ao meio ambiente, segundo o trabalho de Moraes et al. (2019) o xerogel de carbono à base de tanino detém algumas características interessantes tais como: a alta condutividade elétrica, área superficial elevada e baixo custo, favorecendo o interesse pelo uso desse material como suporte de catalisador. Compósitos de carbono / semicondutores têm sido relatados como photocatalisadores eficientes para a degradação de várias moléculas perigosas, como verde cianina, fluoresceína, 4-nitrofenol e 4-clorofenol (MUTHIRULAN; MEENAKSHISUNDARAM; KANNAN, 2013; MUTHULINGAM; LEE; UTHIRAKUMAR, 2015; MORAES et al., 2019).

Consequentemente, é provável que as heterojunções ternárias do tipo xerogel de carbono/ ZnO/ ZnS estudadas neste trabalho apresentem uma excelente atividade e estabilidade photocatalíticas além da versatilidade na degradação de compostos orgânicos. Nesse contexto, a avaliação da viabilidade do uso de photocatalisadores com heterojunções ternárias para a fotodegradação de 4-clorofenol utilizando radiação solar e visível torna-se necessária e promissora, uma vez que esta molécula orgânica persistente tornou-se um modelo para avaliar o mecanismo e a eficiência do processo de degradação

fotocatalítica, devido à sua baixa biodegradabilidade e elevada toxicidade (KURIAN; NAIR, 2015; ZOUZELKA et al., 2016).

3 METODOLOGIA

Este estudo foi baseado no método de pesquisa experimental, o qual é um método de pesquisa quantitativo que, segundo Gil (1987), consiste em determinar um objeto de estudo, selecionar as variáveis que seriam capazes de influenciá-lo, para que seja possível definir as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável induz no objeto. Neste trabalho foram realizados experimentos controlados em laboratório. As etapas de análise são descritas a seguir.

3.1 Preparação do compósito xerogel de carbono/ZnO/ZnS

O compósito ternário foi preparado pela adição de 1,35 g de ZnCl₂, 0,45 g de tanino e 0,2 mL de formaldeído em 10 mL de água (solução A). Uma segunda solução, solução B, foi preparada pela adição de 0,55 g de ZnS e de 0,25 g de KOH em 10 mL de água. A solução B foi adicionada à solução A e o semicondutor formado foi filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa a 100°C até massa constante. Posteriormente, o material resultante foi calcinado em forno mufla sob atmosfera inerte em diferentes temperaturas.

3.2 Caracterização

Os materiais preparados foram caracterizados por espectroscopia por reflectância difusa, difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

3.2.1 Estrutura cristalina

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X para identificação e otimização do processo de síntese. A difratometria de raios-X foi realizada no difratômetro Empyrean Alpha-1 com radiação CuK α , utilizando uma faixa de 10 a 80° com passo de 0,013° e velocidade de varredura de 0,06 s por passo. O alargamento experimental dos picos obtidos foi corrigido utilizando o padrão de LaB₆. Os parâmetros de rede foram calculados usando a técnica de refinamento de Rietveld no software FullProf Suite para cada amostra.

3.2.2 Morfologia

A morfologia da superfície dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) que foi realizada em um microscópio TESCAN MIRA 3, equipado com uma pistola de emissão de campo. A composição elementar de cada amostra foi obtida em um espectrômetro de dispersão de energia Oxford, modelo Swift ED3000 acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

3.2.3 Espectroscopia por reflectância difusa

A espectroscopia por refletância difusa foi utilizada para a determinação da energia de band gap dos photocatalisadores preparados. Os dados dos espectros de refletância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, acoplado a uma esfera integradora acoplada, na faixa de 220 a 800 nm.

3.3 Avaliação da atividade e cinética do photocatalisador na degradação de 4-clorofenol e estudos cinéticos de adsorção.

A atividade catalítica foi analisada por espectroscopia no UV-Visível. Os testes para a determinação da atividade photocatalítica foram realizados em reator em batelada encamisado. Massas conhecidas de photocatalisador (0,1 g) foram adicionadas em 500 mL de soluções de 4-clorofenol com concentrações conhecidas que foram mantidas no escuro até atingir o equilíbrio de adsorção. Ao final de cada período as amostras foram filtradas em filtros descartáveis de 0,22 µm e a concentração de corante no filtrado foi determinada utilizando um espectrofotômetro UV-Visível, em comprimento de onda característico (224 nm). A quantidade de poluente adsorvida no photocatalisador foi calculada pela diferença entre a quantidade inicial em solução e a quantidade total em solução no equilíbrio. Após a determinação do equilíbrio de adsorção-dessorção, as amostras foram expostas à radiação de uma fonte de luz artificial. Foi avaliada a eficiência photocatalítica dos materiais sob radiação solar (lâmpada Osram ultra-vitalux 300 W, simula a luz solar). A reação photocatalítica foi monitorada durante 5 h, sendo a concentração do poluente orgânico na solução determinada espectrofotometricamente em intervalos determinados conforme descrito

anteriormente. A eficiência de degradação foi calculada através da Equação (10) (YAN; LI; ZOU, 2010).

$$Eficiência\ de\ degradação\ (%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

Sendo: C_0 a concentração de corante inicial e C a concentração de corante num dado tempo t .

O estudo cinético das reações fotocatalítica pode ser realizado pelo modelo frequentemente utilizado para descrever a cinética dessas reações, que é proposto por Langmuir-Hinshelwood, que expressa a taxa de decomposição (r) de compostos orgânicos segundo a Equação 14 (MORAES et al., 2018).

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (14)$$

Onde, k_r representa a velocidade específica de reação; K_{ad} representa a constante de adsorção e C a concentração do corante em água em um dado tempo.

Quando aplicamos uma simplificação, negligenciando o denominador dessa equação e considerando que a concentração inicial é baixa, podemos considerar que a equação segue o modelo de pseudo-primeira ordem dado pela Equação 15 (MORAES et al., 2018).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r K_{ad} t = k_{app} t \quad (15)$$

Onde, k_{app} representa a constante de pseudo-primeira ordem (velocidade específica aparente da reação); C_0 a concentração ao final da adsorção. Essa constante pode ser encontrada pelo valor da inclinação da reta gerada pelo gráfico de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ pelo tempo.

O modelo cinético de adsorção é frequentemente estudado por um dos seguintes modelos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem ou difusão intrapartícula. O modelo de pseudo-primeira ordem pode ser descrito pela Equação 20 (RODRIGUES et al., 2011):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad (20)$$

Onde q_e e q_t são a massa do 4-clorofenol adsorvida no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e k_1 é a constante de taxa do processo de adsorção de pseudo-primeira ordem.

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser descrito matematicamente pela Equação (21) (RODRIGUES *et al.*, 2011):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (21)$$

Onde k_2 é a constante de taxa de pseudo-segunda ordem e q_e q_t foram descritos anteriormente. As constantes da Equação (21) podem ser determinadas graficamente por t versus (t/q_t) (RODRIGUES *et al.*, 2011).

O modelo de difusão intraparticula pode ser calculado pela Equação (22) (RODRIGUES *et al.*, 2011):

$$q_t = k_{int} \cdot t^{0,5} + c_b \quad (22)$$

Onde q_t é a massa de 4-clorofenol adsorvido no tempo t , k_{int} é uma constante cinética, a qual está diretamente relacionada com o parâmetro de difusão intrapartícula e c_b é a espessura da camada limite.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos nos testes de espectroscopia por reflectância difusa (DR), difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de dispersão de energia (EDS).

4.1.1 Espectroscopia por reflectância difusa (DR)

A Figura 7 A) ilustra os espectros de absorção para os ternários com variação na temperatura de calcinação. Todos os ternários absorvem energia em toda a faixa de comprimento de onda estudada. Nota-se que os materiais ternários calcinados a 600°C e 700 °C exibem uma maior capacidade de absorção em comprimentos de onda menos energéticos.

A energia de gap das amostras pode ser encontrada utilizando o espectro de absorção e relação de Tauc, o qual relaciona o coeficiente de absorção a energia de incidência de fótons (Equação 11) (MACEDO; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2015).

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{gap})^m \quad (11)$$

Onde E_{gap} é o gap óptico, B é uma constante, $h\nu$ é a energia de incidência de fótons, α é o coeficiente de absorção em que pode assumir diversos valores.

Essa equação pode ser reescrita em função do comprimento de onda e simplificada para se tornar a Equação (12) (GHOBADI, 2013; MACEDO; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2015).

$$\left(\frac{Abs(\lambda)}{\lambda}\right)^{1/m} = B_1 \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{gap}}\right) + B_2 \quad (12)$$

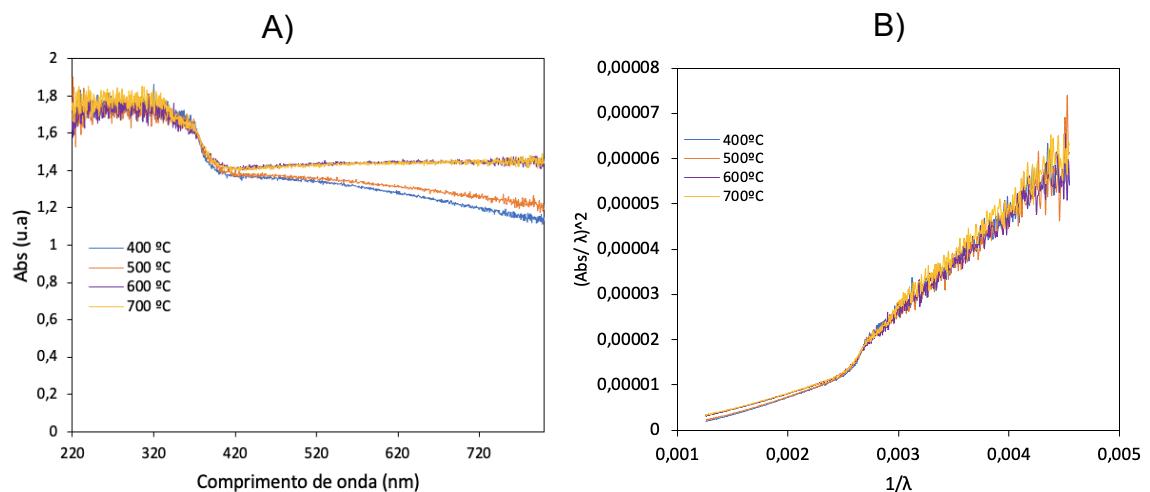
Onde $Abs(\lambda)$ representa a absorção correspondente a um comprimento de onda λ , B_1 e B_2 são constantes, λ_g é o comprimento de onda correspondente ao gap de energia óptico e m é um fator que pode assumir diversos valores. Nesse caso, m=1/2.

Para essa equação, o valor de $1/\lambda_{gap}$ pode ser encontrado pela curva formada por $\left(\frac{Abs(\lambda)}{\lambda}\right)^{1/m}$ e $\frac{1}{\lambda}$ para o valor da ordenada igual a zero (GHOBADI, 2013; MACEDO; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2015). Assim, o gap de energia pode ser calculado pela Equação 13.

$$E_{gap}(eV) = \frac{1240}{\lambda_{gap}} \quad (13)$$

Onde E_{gap} é a energia de gap (em elétrons-volts) e λ_{gap} é o comprimento de onda de maior absorção.

Figura 7 - A) Espectros de absorção para os ternários com variação na temperatura de calcinação; B) Gráfico de $(Abs/\lambda)^2$ vs $1/\lambda$ para os mesmos materiais.



Fonte: Própria autora.

A Figura 7 B) apresenta as curvas que relacionam $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^2$ e $\frac{1}{\lambda}$ para que seja possível o cálculo dos valores de $1/\lambda_{gap}$, os quais são necessários para o encontro da energia de gap das amostras pela Equação (13) apresentada anteriormente. A Tabela 2 mostra os valores de $1/\lambda_{gap}$ e E_{gap} para os materiais.

Tabela 2 - Valores de energia de gap para os materiais analisados

Material	$1/\lambda_{\text{gap}}$ (nm $^{-1}$)	E_{gap} (eV)
XC/ZnO/ZnS 400 °C	0,002646	3,28
XC/ZnO/ZnS 500 °C	0,002646	3,28
XC/ZnO/ZnS 600 °C	0,002646	3,28
XC/ZnO/ZnS 700 °C	0,002646	3,28

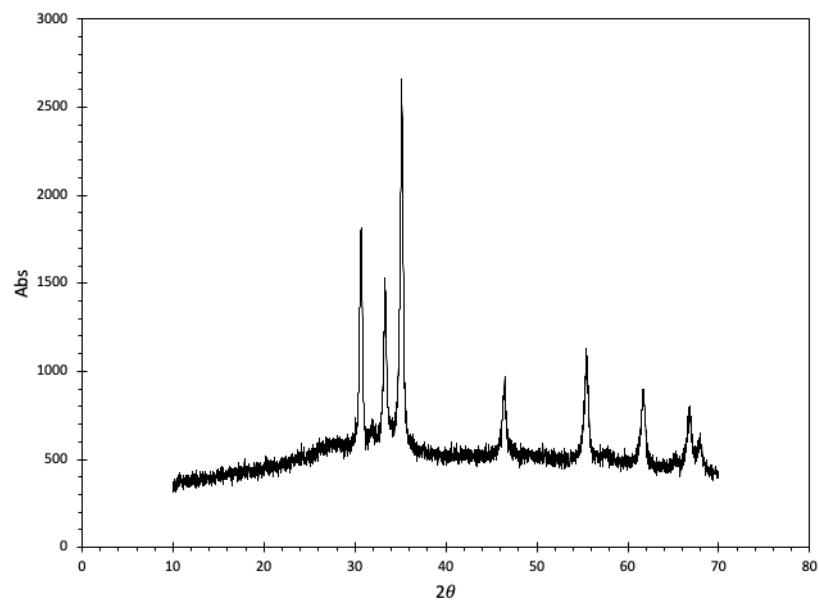
Fonte: Própria autora.

O ZnO apresenta gap de energia de aproximadamente 3,24 eV e o ZnS apresenta um gap de energia entre 3,5-3,8 eV (SÁENZ-TREVIZO *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2019). Os materiais carbonosos apresentam uma redução em seus valores, isso comprova o efeito sinérgico entre o ZnO, o ZnS e o xerogel de carbono. Esse resultado pode influenciar no melhor desempenho photocatalítico dos ternários quando estes forem submetidos a comprimentos de onda menos energéticos da radiação solar (MORAES, 2019).

4.1.2 Difratometria de raios X (XRD)

A atividade catalítica do material está fortemente ligada a sua estrutura cristalina, dessa forma fica clara a importância de sua identificação. Para determinar a estrutura cristalina do compósito ternário XC/ZnO/ZnS, testes de XRD foram realizados e os resultados são mostrados na Figura 8.

Figura 8 - Difratograma do material ternário XC/ZnO/ZnS.



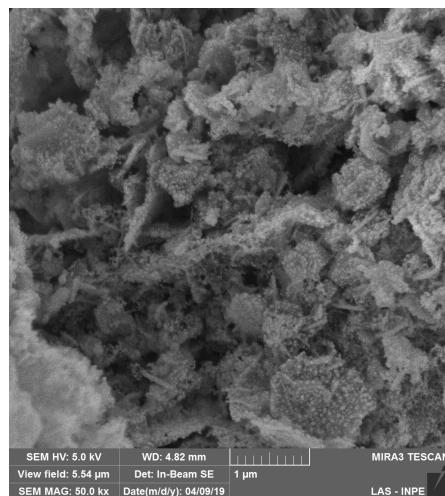
Fonte: Própria autora.

A presença do óxido de zinco na forma hexagonal foi confirmada pelo padrão de XRD do material a base de ZnO devido aos picos característicos da fase hexagonal de ZnO (wurzita) nos ângulos 2θ : 30.7° , 33.3° , 35.2° , 46.5° , 55.5° , 61.8° e 66.8° , que podem ser indexados aos planos de difração (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201), respectivamente (SOUZA *et al.*, 2020). O sulfeto de zinco está presente em quantidade inferior ao limite de detecção de difração de raios-X, portanto, os picos característicos para ZnS não estão aparentes na Figura 8.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 9 está representada a microscopia eletrônica do compósito ternário (XC/ZnO/ZnS).

Figura 9 - Micrografia eletrônica de varredura (50000x) para XC/ZnO/ZnS.



Fonte: Própria autora.

Observa-se que o material é composto por partículas com formato de placas, características do ZnO, recobertas por partículas nodulares de ZnS. Segundo Sousa *et al.* (2020) partículas do tipo placa observadas no material ternário podem ser consideradas benéficas para a atividade fotocatalítica das amostras, uma vez que os defeitos de borda podem atuar como estados intermediários de energia para os elétrons, diminuindo a recombinação das cargas fotogeradas.

4.1.4 Espectrometria de dispersão de energia (EDS)

A análise da composição elementar do ternário foi determinada por espectroscopia de energia dispersa, o mapeamento da composição química está demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Análise da composição elementar dos materiais preparados por EDS.

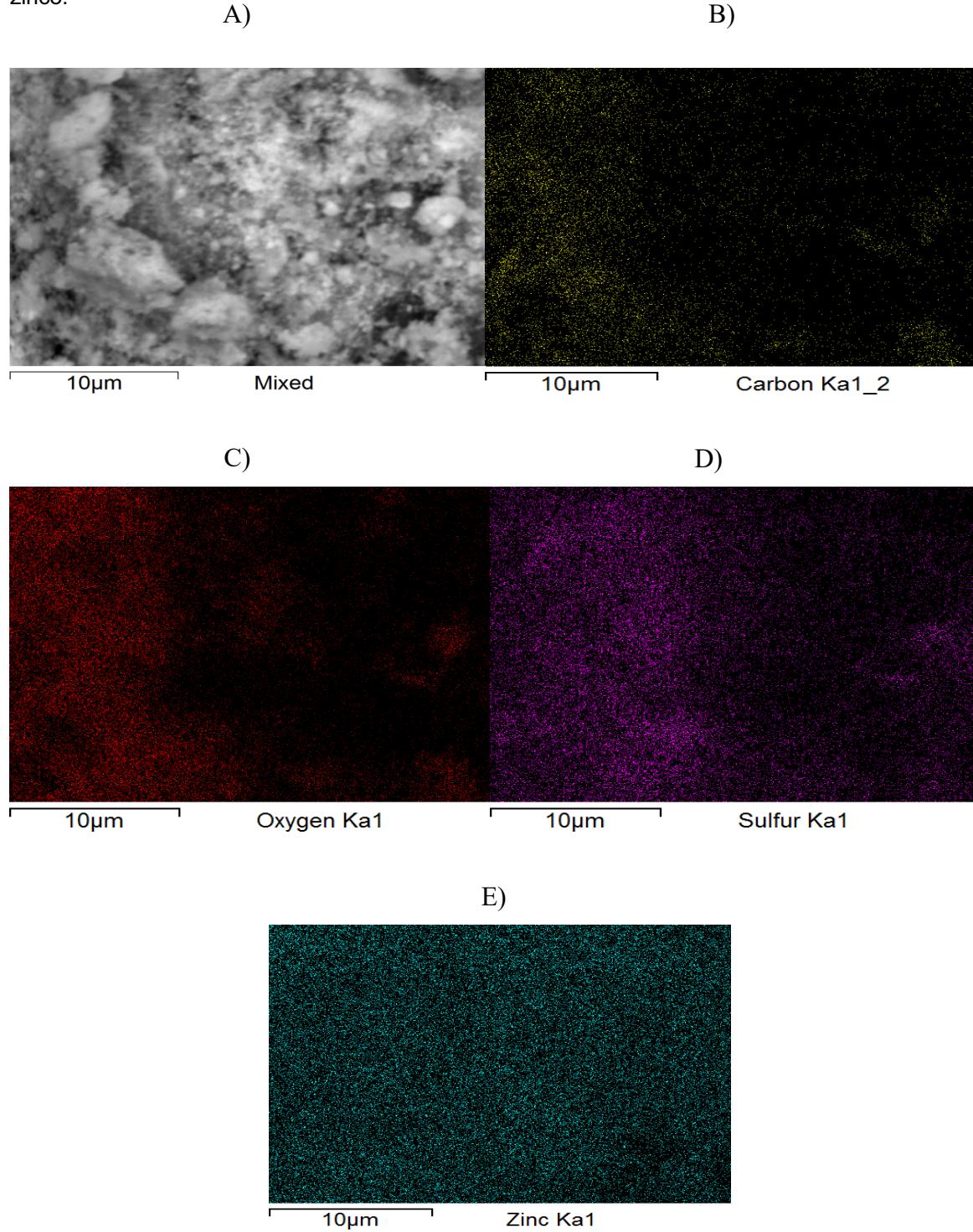
Material	Porcentagem atômica (%)			
	C	O	S	Zn
Ternário	32,866	35,914	4,325	26,895

Fonte: Própria autora.

Os resultados corroboram que todos os elementos propostos estão presentes nas amostras. A Figura 10 demonstra o mapeamento elementar do compósito ternário, pode ser observado que os elementos químicos: zinco, carbono, oxigênio e enxofre encontram-se distribuídos homogeneamente em sua

superfície. Essa propriedade é benéfica para o processo photocatalítico, pois aumenta a efetividade da transferência de elétrons.

Figura 10 - Mapeamento EDS do ternário XC/ZnO/ZnS 7.5: A) MEV original (5000X); B) Distribuição de carbono; C) Distribuição de oxigênio; D) Distribuição de enxofre; E) Distribuição de zinco.

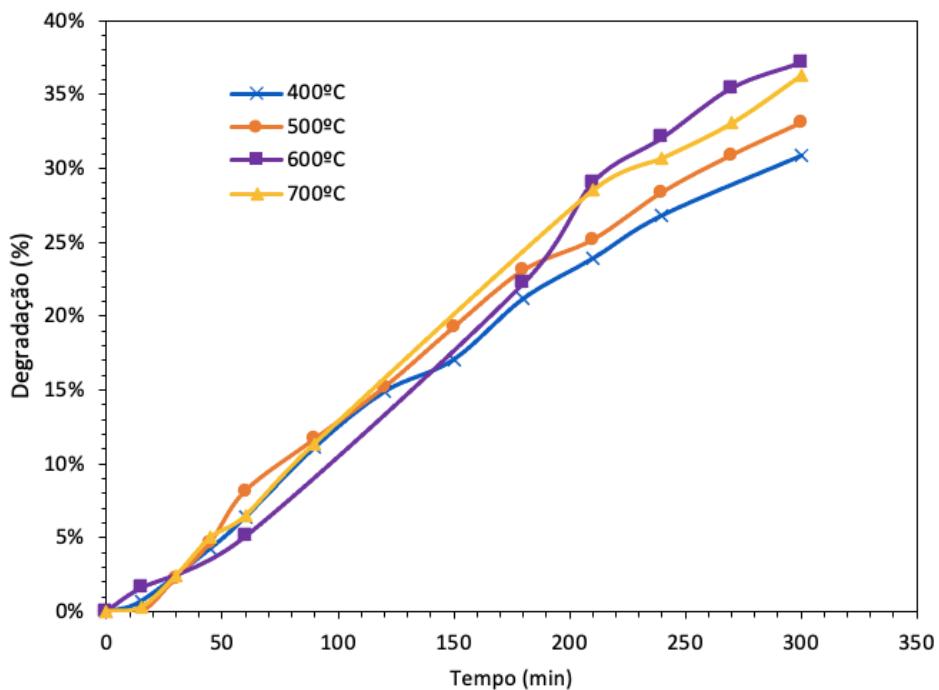


Fonte: Própria autora.

4.2 Avaliação fotocatalítica

As análises realizadas foram feitas com os compósitos de XC/ZnO/ZnS 7,5% com variação na temperatura dos semicondutores calcinados a 400°C, 500°C, 600°C e 700°C, respectivamente. Foi avaliada a capacidade de degradação, sob radiação solar, de cada material utilizando soluções de 4-clorofenol com concentração conhecida de 10 mg L⁻¹. A capacidade de degradação para cada composto está representada na Figura 11. Nos testes foram utilizados 0,5 L da solução e 0,1g do compósito.

Figura 11 - Porcentagem de degradação dos ternários com variação na temperatura de calcinação dos semicondutores sob radiação solar.



Fonte: Própria autora.

Pelos dados coletados, é possível perceber que os materiais ternários (XC/ZnO / ZnS 7,5%), no geral, apresentaram uma capacidade de fotodegradação pouco significativa, uma vez que esta é inferior a 50%, sendo o 37% o melhor desempenho no que tange a capacidade de degradação do composto 4-clorofenol. Segundo Sousa *et al.* (2020) o material ternário (XC / ZnO / g-C3N4 0,25%), desenvolvido de forma similar ao material estudado, apresentou 92% de atividade fotocatalítica. Esta resposta é cerca de 60% mais efetiva para a degradação do composto 4-clorofenol que a apresentada pelo ternário (XC / ZnO /

ZnS 7,5%). A efetividade da atividade fotocatalítica apresentada pelo compósito ternário (XC / ZnO / g-C₃N₄ 0,25%) pode ser atribuída ao aumento da área de superfície dos materiais modificados e à separação de carga aprimorada causada pelas heterojunções entre as fases do material. Na Figura 11 também pode-se observar que a capacidade de degradação dos materiais ternários aumenta quando a temperatura de calcinação aumenta.

Nota-se que o aumento de 100°C na temperatura de calcinação de 600°C para 700°C não influenciou no processo de degradação, uma vez que ambos materiais apresentam uma degradação de 37% e 36,9% respectivamente, o que pode ser considerado algo positivo, já que quanto mais alta a temperatura, maior será o gasto energético.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros cinéticos encontrados para os dados experimentais de todos os materiais testados para o modelo de 1^a ordem, sob radiação solar, citados anteriormente.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de 1^a ordem (radiação solar).

Material	Radiação	C ₀ (mgL ⁻¹)	1 ^a Ordem	
			K _{app} (min ⁻¹)	R ²
XC/ZnO/ZnS 400°C	Solar	10,000	0,0013	0,9981
XC/ZnO/ZnS 500°C	Solar	9,999	0,0014	0,9978
XC/ZnO/ZnS 600°C	Solar	10,000	0,0016	0,9955
XC/ZnO/ZnS 700°C	Solar	10,001	0,0022	0,9924

Fonte: Própria autora.

Os valores de parâmetros cinéticos dispostos na Tabela 4 evidenciam que todos os materiais se adequam à cinética de pseudo-primeira, já que todos apresentam o coeficiente de correlação (R²) muito próximo de 1.

4.3 Estudo cinético da adsorção do poluente orgânico 4-clorofenol

Nesta seção será avaliada a adsorção do composto 4-clorofenol nos materiais preparados. A quantidade de contaminante adsorvido (q_e) é determinada pela Equação (18) a seguir (MORAES, 2019).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (18)$$

Sendo: q_e a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), C_0 a concentração inicial de contaminante, C_e a concentração ao final da adsorção, V o volume da solução de contaminante (L) e m a massa de adsorvente (g).

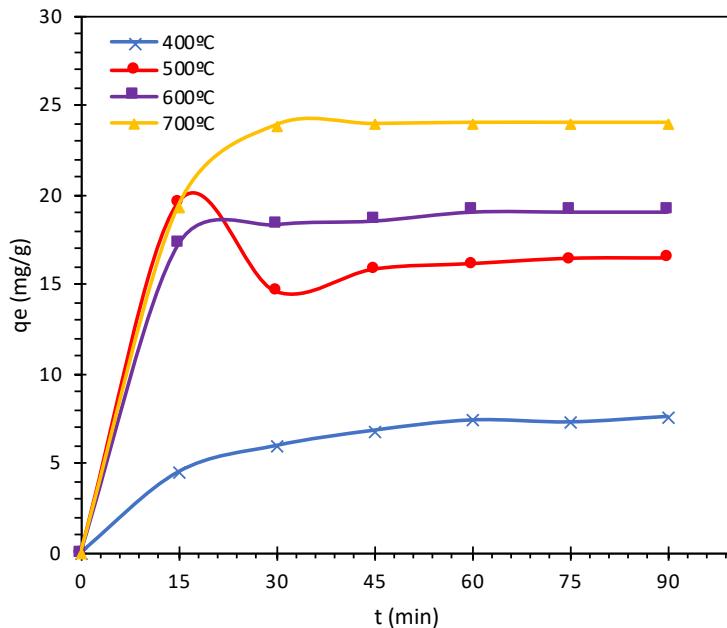
O percentual de remoção do poluente orgânico é determinado pela Equação (19) (MORAES, 2019).

$$E(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (19)$$

Onde C_i representa a concentração inicial do 4-clorofenol e C_f sua concentração no estado de equilíbrio.

A Figura 12 mostra a comparação da quantidade de contaminante adsorvido nos compósitos XC / ZnO / ZnS 7,5% calcinados a 400°C, 500°C, 600°C e 700°C.

Figura 12 - Resultados de adsorção para os materiais XC / ZnO / ZnS 7,5% calcinados a 400°C, 500°C, 600°C e 700°C.



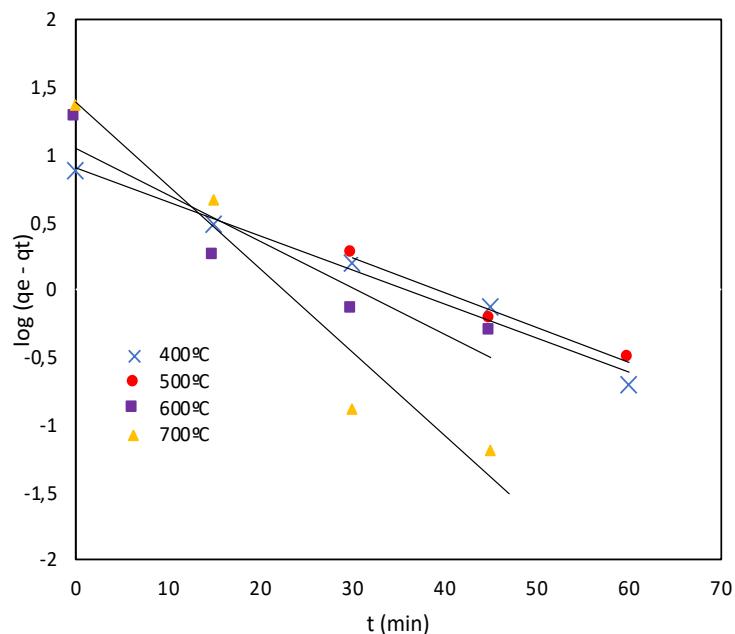
Fonte: Própria autora.

As curvas da Figura 12 indicam que o tempo necessário para atingir o equilíbrio termodinâmico foi de 30 minutos. O material calcinado a 700°C

apresentou 48% de eficiência no processo de adsorção, sendo este o melhor percentual de remoção para o composto 4-clorofenol. Pode-se observar que a adsorção do material aumentou com o aumento de temperatura de calcinação.

As constantes q_e e k_1 podem ser determinadas graficamente pela equação $\log(q_e - q_t)$ versus t , ilustrados na Figura (13), onde a inclinação está relacionada a k_1 e a interceptação é $\log(q_e)$ (RODRIGUES *et al.*, 2011).

Figura 13 - Gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t .



Fonte: Própria autora.

Os valores para a massa do 4-clorofenol adsorvido no equilíbrio (q_e), a constante cinética (K_1) e os valores para o coeficiente de correlação linear (R^2) relacionados à Equação (20) são exibidos na Tabela 5.

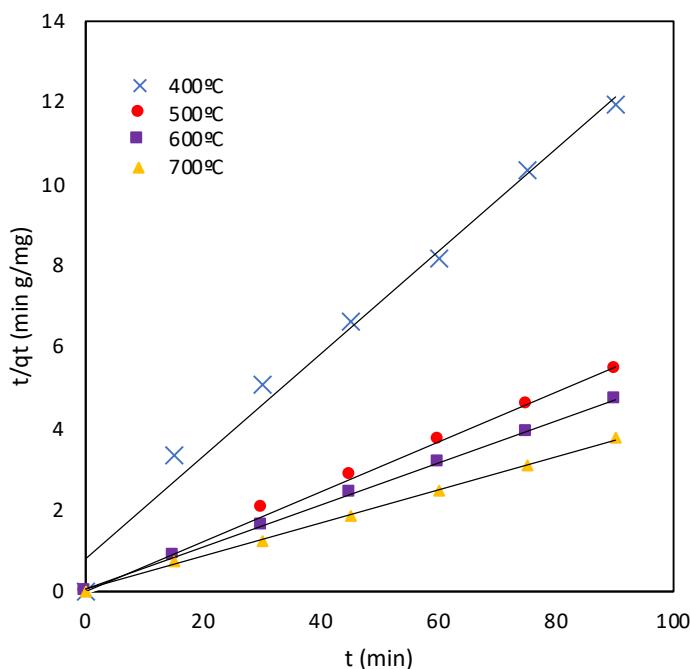
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos para adsorção de 4-clorofenol no compósito ternário (XC / ZnO / ZnS 7,5%) para o modelo pseudo-primeira ordem.

Material	q_e (mg g ⁻¹)	1°Ordem	
		K_1 (min ⁻¹)	R^2
XC/ZnO/ZnS 400°C	8,0500	0,0580	0,9801
XC/ZnO/ZnS 500°C	10,4399	0,0596	0,9809
XC/ZnO/ZnS 600°C	11,0687	0,0792	0,8704
XC/ZnO/ZnS 700°C	24,0491	0,1419	0,9426

Fonte: Própria autora.

A inclinação está relacionada ao valor de q_e , e a interceptação está relacionada a k_2 (referencia). O gráfico t versus (t/q_t) para a cinética pseudo-segunda ordem é ilustrado pela Figura (14).

Figura 14 - Gráfico t versus (t/q_t) .



Fonte: Própria autora.

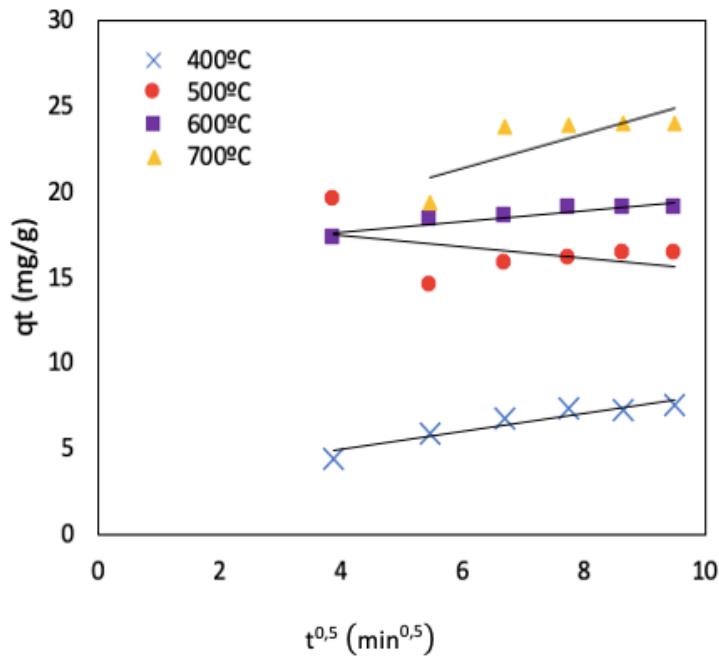
A Tabela 6 ilustra os valores para a massa do 4-clorofenol adsorvido no equilíbrio (q_e), a constante cinética (K_2) e os valores para o coeficiente de correlação linear (R^2) relacionados à Equação 21.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos para adsorção de 4-clorofenol no compósito ternário (XC/ZnO/ZnS 7,5%) para o modelo pseudo-segunda ordem.

Material	q_e (mg g ⁻¹)	2°Ordem	
		K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
XC/ZnO/ZnS 400°C	7,9554	0,0190	0,9860
XC/ZnO/ZnS 500°C	16,3398	0,1528	0,9965
XC/ZnO/ZnS 600°C	19,2678	0,0503	0,9996
XC/ZnO/ZnS 700°C	24,3902	0,0300	0,9985

Fonte: Própria autora.

Os valores dos parâmetros k_{int} e c_b podem ser determinados por um gráfico de q_t versus $t^{0,5}$, onde k_{int} é a inclinação e c_b é a interceptação.

Figura 15 - Gráfico de q_t versus $t^{0,5}$.

Fonte: Própria autora.

A Tabela 7 ilustra os valores para a constante cinética (k_{int}) e os valores para o coeficiente de correlação linear (R^2) relacionados à Equação (22).

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para adsorção de 4-clorofenol no compósito ternário (XC/ZnO/ZnS 7,5%) para o modelo difusão intrapartícula.

Material	Difusão intrapartícula	
	K_{int} (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	R^2
XC/ZnO/ZnS 400°C	0,5350	0,9032
XC/ZnO/ZnS 500°C	-0,3212	0,1631
XC/ZnO/ZnS 600°C	0,3155	0,8648
XC/ZnO/ZnS 700°C	1,0015	0,5961

Fonte: Própria autora.

A conformidade entre os dados experimentais e o modelo previsto foi expressa pelos coeficientes de correlação (R^2). Um valor de R^2 relativamente alto

indica que o modelo que descreve com sucesso a cinética de adsorção do 4-clorofenol no compósito ternário (XC / ZnO / ZnS 7,5%) (RODRIGUES *et al.*, 2011).

Pode-se observar que o gráfico de t versus (t/q_t) (Figura 14) produz linhas retas para as concentrações iniciais de 4-clorofenol. O ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem fornece o melhor coeficiente de correlação (R^2), isso indica que o sistema de adsorção estudado pertence ao modelo cinético de segunda ordem.

5 CONCLUSÃO

Pela espectroscopia de difração de raios X foi demonstrado que os materiais ternários apresentam como principal característica a estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco (wurtzita) e que a quantidade de sulfeto não é suficiente para que seus três picos característicos estejam aparentes. Entretanto, pela espectroscopia de dispersão de energia foi possível concluir que sulfeto e o carbono também estão presentes nos materiais.

A microscopia eletrônica de varredura mostra que os ternários apresentam uma estrutura nodular e placa de dimensão nano. E a espectroscopia por reflectância difusa, confirmou que a incorporação do sulfeto e do xerogel de carbono ao óxido de zinco (formando um ternário) faz com que o espectro de absorção aumente significativamente.

Quanto a atividade catalítica foi possível observar que todos os materiais apresentaram atividade catalítica no espectro solar. Também foi possível avaliar que o aumento da temperatura de calcinação melhorou a atividade catalítica, sendo o melhor material o XC / ZnO / ZnS 7,5% calcinado a 600°C, apresentando benefícios quando ao gasto energético em comparação ao ternário calcinado a 700°C. Por fim, a melhor eficiência de adsorção foi de 48% (XC / ZnO / ZnS 7,5% calcinado a 700°C), apresentando o modelo cinético de segunda ordem para descrição da cinética de adsorção do 4-clorofenol no compósito ternário (XC / ZnO / ZnS 7,5%).

As perspectivas para estudos futuros relacionados ao desenvolvimento de materiais ternários utilizando a heterojunção xerogel de carbono/ZnO/ZnS podem ser a avaliação de proporções diferentes entre os materiais semicondutores e proporção de carbono, verificação da atividade fotocalítica após sua utilização, e análises dos compostos gerados após a reação de fotodegradação.

REFERÊNCIAS

ALHARBI, O. M. L. et al. **Health and environmental effects of persistent organic pollutants**. [s.l.] Elsevier B.V, 2018. v. 263

AUGUGLIARO, V. et al. **Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis**. [s.l.] Elsevier B.V., 2019.

CHANG, Y. C. Complex ZnO/ZnS nanocable and nanotube arrays with high performance photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 664, p. 538–546, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.010>>.

CHEN, F. et al. 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. **“Applied Catalysis B, Environmental”**, v. 209, p. 493–505, 2017.

DAI, K. et al. Band structure engineering design of g-C3N4/ZnS/SnS2 ternary heterojunction visible-light photocatalyst with ZnS as electron transport buffer material. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 778, p. 215–223, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.127>>.

DANESHVAR, N. et al. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 1, p. 91–98, 2007.

DE MORAES, N. P. et al. Effect of Nb/C ratio in the morphological, structural, optical and photocatalytic properties of novel and inexpensive Nb₂O₅/carbon xerogel composites. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6645–6652, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.073>>.

DE MORAES, N. P. et al. Synthesis of novel ZnO/carbon xerogel composites: Effect of carbon content and calcination temperature on their structural and photocatalytic properties. **Ceramics International**, v. 45, n. 3, p. 3657–3667, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.027>>.

DE SOUZA, M. L.; CORIO, P. Effect of silver nanoparticles on TiO₂-mediated photodegradation of Alizarin Red S. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136–137, p. 325–333, jun. 2013.

DONG, Z. et al. Double Z-scheme ZnO/ZnS/g-C₃N₄ ternary structure for efficient photocatalytic H₂ production. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 293–300, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.186>>.

ELAMIN, N.; ELSANOUSI, a. Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity. **Journal of Applied and Industrial Sciences**, v. 1, n. 1, p. 32–35, 2013.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1–3, p. 445–449, 2010.

EVGENIDOU, E.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I. Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 175, n. 1, p. 29–38, 2005.

FENG, B. et al. 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. **“Applied Catalysis B, Environmental”**, v. 206, p. 242–251, 2017.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water: Fundamentals and Applications**, v. 93, n. 1, p. 341–354, 1993. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cr00017a016>>.

GAJEWICZ, A.; HARANCZYK, M.; PUZYN, T. Predicting logarithmic values of the subcooled liquid vapor pressure of halogenated persistent organic pollutants with QSPR: How different are chlorinated and brominated congeners? **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 11, p. 1428–1436, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.041>>.

GAYA, U., Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. Springer Science & Business Media, 2013.

GAYA, U. I. et al. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 57–63, 2009.

GELSON, T. S. T. et al. g-C₃N₄ / Nb₂O₅ heterostructures tailored by sonochemical synthesis : Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation. **“Applied Catalysis B, Environmental”**, v. 216, p. 70–79, 2017.

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

GIL, Antonio Carlos. **Como Elaborar Projetos de Pesquisa**. São Paulo: Altas, 1987.

GRABOWSKA, E. et al. **Metal oxide photocatalysts**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

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

HOU, Y. et al. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by ZnFe₂O₄-modified TiO₂ nanotube array electrode under visible light irradiation. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 13, p. 5098–5103, 2010.

- HOUAS, A. et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. v. 31, p. 145–157, 2001.
- HU, J. S. et al. Mass production and high photocatalytic activity of ZnS nanoporous nanoparticles. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 8, p. 1269–1273, 2005.
- HUGHES, W. L.; WANG, Z. L. Formation of piezoelectric single-crystal nanorings and nanobows. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 21, p. 6703–6709, 2004.
- JIANG, D. et al. Enhanced photocatalytic activity of graphitic carbon nitride / carbon nanotube / Bi₂WO₆ ternary Z-scheme heterojunction with carbon nanotube as efficient electron mediator. v. 512, p. 693–700, 2018.
- KANG, S. et al. Fast flash frozen synthesis of holey few-layer g-C₃N₄ with high enhancement of photocatalytic reactive oxygen species evolution under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 211, p. 266–274, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcatb.2017.04.050>>.
- KHODJA, A. A. et al. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, n. 2–3, p. 231–239, 2001.
- KONG, X. Y.; WANG, Z. L. Spontaneous Polarization-Induced Nanohelices, Nanosprings, and Nanorings of Piezoelectric Nanobelts. **Nano Letters**, v. 3, n. 12, p. 1625–1631, 2003.
- KUMARI, P.; BAHADUR, N.; DUMÉE, L. F. Photo-catalytic membrane reactors for the remediation of persistent organic pollutants – A review. **Separation and Purification Technology**, v. 230, n. May 2019, p. 115878, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115878>>.
- KURIAN, M.; NAIR, D. S. Heterogeneous Fenton behavior of nano nickel zinc ferrite catalysts in the degradation of 4-chlorophenol from water under neutral conditions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. e37–e49, 2015.
- LEE, K. M. et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428–448, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>>.
- LI, C. et al. Highly efficient g-C₃N₄ / TiO₂ / kaolinite composite with novel three-dimensional structure and enhanced visible light responding ability towards ciprofloxacin and S. aureus. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, n. May 2017, p. 272–282, 2018a.

LI, C. et al. Highly efficient g-C₃N₄/TiO₂/kaolinite composite with novel three-dimensional structure and enhanced visible light responding ability towards ciprofloxacin and *S. aureus*. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 272–282, 2018b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.044>>.

LI, H. et al. Z-Scheme Photocatalytic Systems for Promoting Photocatalytic Performance: Recent Progress and Future Challenges. **Advanced Science**, v. 3, n. 11, 2016.

LI, J. et al. Reversibly light-switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity of hybrid ZnO/bamboo surfaces via alternation of UV irradiation and dark storage. **Progress in Organic Coatings**, v. 87, p. 155–160, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.028>>.

LU, Y. H. et al. A facile green antisolvent approach to Cu²⁺-doped ZnO nanocrystals with visible-light-responsive photoactivities. **Nanoscale**, v. 6, n. 15, p. 8796–8803, 2014.

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

MELO, M.; SILVA, L. Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1399–1406, 2011.

MIJIN, D. et al. A study of the photocatalytic degradation of metamitron in ZnO water suspensions. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 286–292, 2009.

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

MORAES, Nicolas Perciani de. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de poluentes orgânicos utilizando catalisador híbrido de óxido de zinco-xerogel de carbono**. 2019. 125 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

MUTHIRULAN, P.; MEENAKSHISUNDARAM, M.; KANNAN, N. Beneficial role of ZnO photocatalyst supported with porous activated carbon for the mineralization of alizarin cyanin green dye in aqueous solution. **Journal of Advanced Research**, v. 4, n. 6, p. 479–484, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2012.08.005>>.

MUTHULINGAM, S.; LEE, I. H.; UTHIRAKUMAR, P. 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. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 455, p. 101–109, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.046>>.

NIE, Y. C. et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants coupled with simultaneous photocatalytic H₂ evolution over graphene quantum dots/Mn-N-TiO₂/g-C₃N₄ composite catalysts: Performance and mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 227, p. 312–321, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.033>>.

PEI, Z. et al. Synergistic effect in polyaniline-hybrid defective ZnO with enhanced photocatalytic activity and stability. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 18, p. 9570–9577, 2014.

RAVICHANDRAN, L.; SELVAM, K.; SWAMINATHAN, M.. Effect of oxidants and metal ions on photodefluoridation of pentafluorobenzoic acid with ZnO. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 56, n. 2, p.192-198, ago. 2007. Elsevier BV.

RODRIGUES, Liana Alvares *et al.* Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chemical Engineering Journal**. Lorena, p. 49-57. ago. 2011.

SÁENZ-TREVIZO, Angélica *et al.* Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods. **Materials Research**, [S.L.], v. 19, n. 1, p. 33-38, 28 jul. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2015-0612>.

SENAPATI, S.; SRIVASTAVA, S. K.; SINGH, S. B. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of magnetically separable hexagonal Ni/ZnO nanostructure. **Nanoscale**, v. 4, n. 20, p. 6604–6612, 2012.

SOUSA, Juliana Giancoli Martins de *et al.* Visible light-driven ZnO/g-C₃N₄/carbon xerogel ternary photocatalyst with enhanced activity for 4-chlorophenol degradation. **Materials Chemistry And Physics**. Lorena, p. 1-14. dez. 2020.

TACHIBANA, Y.; VAYSSIERES, L.; DURRANT, J. R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting. **Nature Photonics**, v. 6, n. 8, p. 511–518, 2012.

UMENA, Y. *et al.* Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. **Nature**, v. 473, n. 7345, p. 55–60, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature09913>>.

WANG, M. *et al.* Fe₃O₄@β-CD nanocomposite as heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol (4-CP). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 188, p. 113–122, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.071>>.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics : Condensed Matter**, v. 16, p. 829–858, 2004.

YAN, S. C.; LI, Z. S.; ZOU, Z. G. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped g-C₃N₄ under visible light irradiation. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 26, n. 6, p. 3894–901, mar. 2010.

YANG, Z. et al. Novel Fenton-like system (Mg/Fe-O₂)for degradation of 4-chlorophenol. **Environmental Pollution**, p. 906–913, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.096>>.

YU, L. et al. Inhibition of photocorrosion and photoactivity enhancement for ZnO via specific hollow ZnO core/ZnS shell structure. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 453–461, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.055>>.

ZHOU, Qianlong *et al.* Visible light response and heterostructure of composite CdS@ZnS–ZnO to enhance its photocatalytic activity. **Journal Of Alloys And Compounds**. Qiqihar, p. 1-13. 6 set. 2019.

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