

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Nailma de Jesus Martins

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS DE ÓXIDO DE
ZINCO (ZnO) COM NITRETO DE CARBONO (C₃N₄) PARA APLICAÇÕES
FOTOCATALÍTICAS HETEROGÊNEAS**

Diamantina/MG

2020

Nailma de Jesus Martins

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS DE ÓXIDO DE
ZINCO (ZnO) COM NITRETO DE CARBONO (C₃N₄) PARA APLICAÇÕES
FOTOCATALÍTICAS HETEROGÊNEAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Química da Universidade Federal dos
Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito
para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão

Diamantina/MG

2020

Elaborada com dados fornecidos pelo(a) autor(a).

M386s Martins, Nailma de Jesus.
Síntese e caracterização de heteroestruturas de óxido de zinco (ZnO) com nitreto de carbono (C₃N₄) para aplicações fotocatalíticas heterogêneas / Nailma de Jesus Martins, 2020.
117 p.: il.

Orientador: Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão

Dissertação (Mestrado – Pós-Graduação em Química) -
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri,
Diamantina, 2020.

1.Fotocatálise. 2. Fotorredução. 3. Semicondutores. 4.
Heteroestruturas. 5. Síntese sol gel. I. Mourão, Henrique
Aparecido de Jesus Loures. II. Título. III. Universidade Federal
dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 540



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

NAILMA DE JESUS MARTINS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) COM NITRETO DE CARBONO (C₃N₄) PARA APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS HETEROGÊNEAS

Dissertação apresentada ao
MESTRADO EM QUÍMICA, nível de
MESTRADO como parte dos requisitos
para obtenção do título de MESTRA
EM QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Henrique
Aparecido De Jesus Loures Mourão

Data de aprovação 07/08/2020.

PROF. DR. HENRIQUE APARECIDO DE JESUS LOURES MOURÃO - UFVJM

PROF. DR. JOAO PAULO DE MESQUITA - UFVJM

DR. CAUE RIBEIRO DE OLIVEIRA - EMBRAPA

DIAMANTINA



Documento assinado eletronicamente por **Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Servidor**, em 07/08/2020, às 19:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **CAUE RIBEIRO DE OLIVEIRA, Usuário Externo**, em 09/08/2020, às 11:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Joao Paulo de Mesquita, Servidor**, em 09/08/2020, às 23:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0146006** e o código CRC **6BA08DC4**.

A Deus de infinita bondade e misericórdia que me guia e ilumina sempre. Aos meus pais Gildon e Nair pelos valores transmitidos.

Agradecimentos

A Deus pelas bênçãos derramadas sobre mim e por cumprir mais uma promessa em minha vida. Ao meu anjo da guarda, que sempre está ao meu lado, me protegendo, guiando e mostrando tudo que há de melhor nessa vida.

Aos meus pais Gildon e Nair, por todo amor, suporte, compreensão, nunca poderei retribuir de igual maneira o tanto que eles fizeram por mim, por mais que me esforce em minha infinita gratidão.

Ao meu orientador Prof. Henrique pelos ensinamentos, confiança e incentivo a minha jornada científica, pelo exemplo deixando-me valores que incorporei e os levarei sempre comigo.

Aos meus irmãos Gean e Alessandra à minha linda sobrinha Maria Julia por me darem uma razão a mais para seguir em frente.

A toda minha família e amigos que sempre me apoiaram e incentivaram.

Aos meus amigos Cassio, Luiza e Amanda por todo o companheirismo e por transformar um simples dia em um dia produtivo e animado.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta dissertação. Aqui citados ou não, sempre estarão em meu coração.

Ontem foi embora. Amanhã ainda não veio. Temos somente hoje, comecemos! Qualquer ato de amor, por menor que seja, é um trabalho pela paz.

Madre Teresa de Calcutá

“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica: a vontade.”

Albert Einstein

RESUMO

O enfrentamento dos problemas ambientais relacionados à contaminação de águas e do ar e a geração de energia renovável dependem do desenvolvimento de materiais mais eficientes, baratos, estáveis e de fácil utilização. A fotocatalise heterogênea com semicondutores vem sendo estudada para estas aplicações, no entanto, ainda existem desafios para tornar a fotocatalise heterogênea viável em um processo em larga escala. A associação de diferentes semicondutores formando uma heteroestrutura surge como uma ótima alternativa para se superar estes desafios, contudo, o próprio processo de obtenção de uma heteroestrutura é desafiador. Neste sentido, este trabalho apresenta um método considerado simples para a obtenção de fotocatalisadores heteroestruturados compostos por ZnO e g-C₃N₄. As partículas cristalinas de ZnO foram obtidas pelo método sol-gel hidrolítico, utilizando acetato de zinco como precursor sob pH controlado à temperatura ambiente, e o g-C₃N₄ (amostra denominada CN) foi obtido por policondensação térmica da melamina a 550 °C por 2 h. As heteroestruturas de ZnO:CN foram obtidas por precipitação de ZnO em dispersões contendo 15%, 50% e 85% da CN, que foram referidos como ZnO:CN_{15%}, ZnO:CN_{50%} e ZnO:CN_{85%}, respectivamente. As amostras sintetizadas apresentaram ambas as fases desejadas, ZnO cristalino na fase wurtzita e g-C₃N₄, em composições semelhantes às esperadas. As heteroestruturas mostraram espectros com bandas de absorção deslocadas para a região visível e menores valores de *band gap* que o ZnO puro devido à presença de g-C₃N₄ nas heteroestruturas, o que torna este material interessante para aplicações fotocatalíticas no visível ou sob radiação solar. Além disso, as heteroestruturas de ZnO:CN foram ativas para degradar o fármaco amilorida (AML) sob irradiação visível e ultravioleta. A amostra ZnO:CN_{50%} apresentou o melhor desempenho, atribuída à formação de mais heterojunções entre ZnO e g-C₃N₄, provavelmente formando uma heteroestrutura tipo II. As heteroestruturas também foram aplicadas em testes de conversão de CO₂ onde apresentou fotorredução em produtos de valor agregados como monóxido de carbono, metano e etileno. A associação dos dois semicondutores resultou em maior estabilidade do fotocatalisador, o que é extremamente importante para aplicações fotocatalíticas em larga escala, especialmente no caso do uso do ZnO que geralmente apresenta estabilidade dependente do pH.

Palavras-Chave: Fotocatálise; Fotorredução; Semicondutores; Heteroestruturas; Síntese sol-gel; Óxido de zinco; Nitreto de carbono grafítico.

ABSTRACT

The combat of environmental problems related to the contamination of water and air, and the generation of renewable energy depends on the development of more efficient, cheap, stable and easy-to-use materials. The heterogeneous photocatalysis with semiconductors has been studied for these applications, however, there are still challenges to make heterogeneous photocatalysis viable in a large-scale process. The association of different semiconductors forming a heterostructure appears as a great alternative to overcome these challenges, however, the process of obtaining a heterostructure itself is challenging. In this sense, this work presents a simple method for obtaining heterostructured photocatalysts composed of ZnO and g-C₃N₄. The crystalline particles of ZnO were obtained by the hydrolytic sol-gel method, using zinc acetate as a precursor under controlled pH at room temperature, and g-C₃N₄ (sample called CN) was obtained by thermal polycondensation of melamine at 550 °C for 2 h. The ZnO:CN heterostructures were obtained by ZnO precipitation in dispersions containing 15%, 50% and 85% of the CN, which were referred to as ZnO:CN_{15%}, ZnO:CN_{50%} and ZnO:CN_{85%}, respectively. The synthesized samples presented both the desired phases, crystalline ZnO in the wurtzite phase and g-C₃N₄, in compositions similar to those expected. The heterostructures showed spectra with absorption bands displaced to the visible region and lower band gap values than pure ZnO due to the presence of g-C₃N₄ in the heterostructures, which makes this material interesting for photocatalytic applications in the visible or under solar radiation. In addition, the ZnO:CN heterostructures were active to degrade the drug amiloride (AML) under visible and ultraviolet irradiations. The ZnO:CN_{50%} sample showed the best performance, attributed to the formation of more heterojunctions between ZnO and g-C₃N₄, probably in a type II heterostructure. The heterostructures were also applied in CO₂ conversion tests where they showed photoreduction in value added products such as carbon monoxide, methane and ethylene. The combination of the two semiconductors resulted in greater stability of the photocatalyst, which is extremely important for large-scale photocatalytic applications, especially in the case of the use of ZnO, which generally presents pH-dependent stability.

Keywords: Photocatalysis; Photoreduction; Semiconductors; Heterostructures; Sol-gel synthesis; Zinc oxide; Graphitic carbon nitride.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação dos níveis de energia de um ou vários átomos próximos.	30
Figura 2 - Estrutura de bandas de energia possíveis para alguns materiais sólidos.	31
Figura 3 - Distribuição da energia do espectro solar.	32
Figura 4 – Estruturas cristalinas do ZnO A) Sal Gema B) Esfarelita C) Wurtzita; As esferas em cinza representam os átomos de zinco e na cor preta são os átomos de Oxigênio.....	36
Figura 5 – Representação da estrutura hexagonal de ZnO.	36
Figura 6 – Mecanismo de policondensação para obtenção de g-C ₃ N ₄ através do precursor melamina.	40
Figura 7 – Unidades triazina e heptazina para formação do g-C ₃ N ₄	41
Figura 8 – Processo fotocatalítico heterogêneo com semicondutores.	44
Figura 9: Ilustração do mecanismo de fotorredução de CO ₂	48
Figura 10: Ilustrações sobre os tipos de heteroestruturas contendo dois semicondutores.	51
Figura 11: Estratégias de síntese de heteroestruturas (A) Crescimento simultâneo (B) Fases pré formadas (C) Crescimento de uma fase sobre uma segunda fase pré-formada.	53
Figura 12: Mecanismo de síntese do ZnO.	57
Figura 13: Patamares de calcinação do g-C ₃ N ₄	58
Figura 14: Mecanismo de síntese das amostras puras e heteroestruturas.	59
Figura 15: (A) Fotorreator utilizado na fotodegradação (B) Estrutura molecular da amilorida.	65
Figura 16: Ilustração do sistema utilizado na fotorredução do CO ₂	66
Figura 17: Padrões DRX das amostras sintetizadas. Os picos principais são identificados pelos índices de Miller das fases cristalina de ZnO e g-C ₃ N ₄	69
Figura 18: A) Ilustração das unidades heptazínicas B) e o empilhamento de camadas do g-C ₃ N ₄	71
Figura 19: (A) Curvas de TG apresentando a porcentagem de massa em função da temperatura. No final de cada curva de TG é apresentada a massa total perdida (B) a primeira derivada das curvas de perda de massa pela temperatura (%/°C).	73
Figura 20: Espectros de FTIR obtidos dos precursores e das amostras sintetizadas.	75

Figura 21: (A) Espectros de refletância difusa UV-vis (B) gráfico de Tauc (na inserção) para a transição (A) direta e (B) indireta, obtida a partir de dados de espectros de refletância difusa UV-vis.....	77
Figura 22: Imagens MEV das amostras sintetizadas: A) g-C₃N₄ B) ZnO C) ZnO:CN_{15%} D) ZnO:CN_{50%} E) ZnO:CN_{85%}.....	79
Figura 23: (A) Imagens TEM e (B) HRTEM da amostra de ZnO:CN_{50%}. Inserção em (B) uma visão ampliada da imagem HRTEM para uma nanopartícula representativa de ZnO.....	80
Figura 24: (A) Imagem obtida por MEV para amostra de ZnO:CN_{50%} (B) - (E) análise de mapeamento de EDS obtida da região ilustrada em (A) para elementos C, N, Zn e O.	81
Figura 25: Espectro de UV-Vis da fotodegradação da amilorida sobre radiação UV A) fotólise B) g- C₃N₄ C) ZnO D) ZnO:CN_{15%} E) ZnO:CN_{50%} F) ZnO:CN_{85%}.....	82
Figura 26: Espectro de UV-Vis da fotodegradação da amilorida sobre radiação visível A) fotólise B) g- C₃N₄ C) ZnO D) ZnO:CN_{15%} E) ZnO:CN_{50%} F) ZnO:CN_{85%}.....	83
Figura 27: Curvas de fotodegradação da AML sob irradiação (A) UV (B) Visível (C) Linearização da curva de fotodegradação sob irradiação UV.	85
Figura 28: Os efeitos dos inibidores na eficiência de degradação da AML com fotocatalisador de ZnO:CN_{50%} sob irradiação de luz visível.....	88
Figura 29: Ilustração esquemática da fotodegradação usando as heteroestruturas sintetizadas sob-irradiação visível.....	89
Figura 30: Estabilidade do fotocatalisador de ZnO:CN_{50%} (barra vermelha) durante três ciclos de fotodegradação AML. Fotólise direta de AML (barra preta) também foi apresentada para comparação.....	90
Figura 31: Produtos da fotorredução catalítica do CO₂ após 6 h de reação na fase gasosa	92
Figura 32: Ilustração da fotorredução de CO₂ usando as heteroestruturas sintetizadas	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Energia de <i>band gap</i> de alguns materiais sólidos a 300K.....	34
Tabela 2 - Resumo dos métodos de obtenção de óxido de zinco.....	38
Tabela 3- Conversão de CO ₂ e os respectivos potenciais de redução vs. NHE, a pH 7 em solução aquosa.....	47
Tabela 4- Conversão de CO ₂ em diferentes solventes.....	49
Tabela 5. Tamanhos de cristalito (D_{hkl}) calculados usando a equação de Scherrer.	72
Tabela 6. A área de superfície específica (S.S.A.) dos materiais sintetizados.	74
Tabela 7. A energia de <i>band gap</i> dos materiais sintetizados.....	78
Tabela 8: Valores das constantes de velocidade para a reação de fotodegradação da amilorida (AML) na presença dos catalisadores sintetizados.	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍGLAS

Å- Angstrom

BC- Banda de Condução

BET- Teoria de Adsorção Multimolecular

BV- Banda de Valência

DRS- Espectroscopia de reflectância difusa

DRX- Difração de raio X

e⁻ - Elétrons

E- Energia

E_F- Energia de Fermi

E_g- Energia de *Band Gap*

eV- electrón-volt

f(E)- probabilidade de um estado estar ocupado

FTIR- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

h- Hora

h⁺- Lacunas ou buracos

HRTEM- Microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução

J- Joule

K- Kelvin

K_b- Constante de Boltzman

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

OM- Orbital Molecular

MET- Microscopia eletrônica de transmissão

T- Temperatura

TG- Termogravimetria

UV- Ultravioleta

SUMÁRIO

RESUMO	13
ABSTRACT	15
PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO.....	25
1. INTRODUÇÃO	27
2. REFERÊNCIAL TEÓRICO	29
2.1 Propriedades elétricas dos materiais	29
2.2 Materiais Semicondutores.....	33
2.3 Óxido de Zinco (ZnO).....	34
2.4 Nitreto de Carbono grafítico (g-C ₃ N ₄).....	39
2.5 Processos oxidativos avançados	42
2.6 Fotorredução de CO ₂	45
2.7 Obtenção e aplicações de heteroestruturas de semicondutores em processos fotocatalíticos.....	50
3. OBJETIVOS	55
3.1 Objetivo Geral	55
3.2 Objetivos Específicos.....	55
4. PROCEDIMENTO DE PESQUISA	57
4.1 Preparo e síntese das amostras	57
4.2 Técnicas de caracterização dos materiais sólidos.....	59
4.2.1 Difração de raio-X (DRX)	59
4.2.2 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	60
4.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	61
4.2.4 Termogravimetria (TG).....	62
4.2.5 Área superficial (BET).....	62
4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	63
4.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	63

4.3	Testes de fotodegradação do fármaco amilorida	64
4.4	Testes de Fotorredução do CO ₂	66
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	Materiais sintetizados e caracterizações.....	69
5.2	Propriedade fotocatalítica dos materiais sintetizados na degradação de compostos orgânicos.....	81
5.3	Fotorredução do CO ₂ utilizando os materiais sintetizados	90
6.	CONCLUSÕES	95
7.	PERSPECTIVAS	97
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO

MARTINS, N. J.; GOMES, I. C. H.; SILVA, G. T. S. T.; TORRES, J. A.; AVANSI, W.; RIBEIRO, C.; MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; Facile preparation of ZnO:g-C₃N₄ heterostructures and their application in amiloride photodegradation and CO₂ photoreduction; Journal of Alloys and Compounds; 156798; 2020; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156798>;

MARTINS, N. J.; FERREIRA, M. A.; GOMES, I. C. H.; BUENO, R. T.; ROCHA, S. L. M.; MOURÃO, H. A. J. L.; Síntese, caracterização e avaliação do potencial fotocatalítico de heteroestruturas de ZnO:g-C₃N₄ sob radiação visível; XXVIII CONEEQ; 2019.

MARTINS, N. J.; SILVA, G. T. S. T.; JUNIOR, W. A.; OLIVEIRA, C. R.; MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; Preparation of ZnO/g-C₃N₄ heterostructures for the photodegradation of amiloride under visible light; XVIII Brazilian MRS Meeting; 2019.

MARTINS, N. J.; SILVA, G. T. S. T.; JUNIOR, W. A.; OLIVEIRA, C. R.; MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; Preparação de heteroestruturas de ZnO/g-C₃N₄ para a fotodegradação de amilorida sob luz visível; VIII Encontro da Química; 2019.

SOUZA, J. S.; MARTINS, N. J.; MOURÃO, H. A. J. L.; Efeito da carga de superfície de óxidos metálicos no processo de adsorção de corantes; VIII Encontro da Química; 2019;

MARTINS, N. J.; FERREIRA, M. A.; MOURÃO, H. A. J. L.; Obtenção de materiais a base de SrTiO₃/C₃N₄ visando aplicações fotocatalíticas; VI Semana da Integração: Ensino, Pesquisa e Extensão da UFVJM; 2018.

FERREIRA, M. A.; MARTINS, N. J.; BUENO, R. T.; GOMES, I. C. H.; MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; Estudo da formação de heteroestruturas com os semicondutores de SrTiO_3 e C_3N_4 e suas aplicações em fotocatalise heterogênea; VII Encontro da Química; 2018;

FERREIRA, M. A.; MARTINS, N. J.; BUENO, R. T.; GOMES, I. C. H.; MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; Síntese e caracterização de heteroestruturas óxido de zinco (ZnO) com nitreto de carbono (C_3N_4) para aplicações fotocatalíticas; VII Encontro da Química; 2018;

FERREIRA, M. A.; MARTINS, N. J.; BUENO, R. T.; GOMES, I. C. H.; MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; Síntese sonoquímica de heteroestruturas $\text{SrTiO}_3/\text{C}_3\text{N}_4$ e avaliação fotocatalítica na degradação de compostos orgânicos sob radiação visível; VII Encontro da Química; 2018;

1. INTRODUÇÃO

Ao longo da história, a busca por uma melhor qualidade de vida foi se traduzindo em consumo, e conseqüentemente na geração de grandes quantidades de resíduos. Um dos principais impactos ao meio ambiente está relacionado à resistência à degradação dos resíduos químicos persistentes. Esses compostos possuem alta massa molar e estrutura complexa, podendo ser ou não tóxicos. O lançamento destes compostos no ecossistema aquático pode causar problemas como poluição visual causado por compostos coloridos como os corantes, bem como a possibilidade de eutrofização (HOFFMANN et al., 1995).

Outro grande problema caracterizado pelo crescimento do consumo de energia está relacionado às emissões de poluentes provenientes da queima. A concentração de gás carbônico (CO₂) na atmosfera tem aumentado e é apontado como causador e agravador do aquecimento global. Como consequência, se torna necessário desenvolver tecnologias para minimizar o impacto causado por estes resíduos lançados no meio ambiente tanto na fase aquosa quanto líquida (WANG et al., 2018).

Investigações sobre os materiais fotocatalíticos com potencial para a degradação de poluentes orgânicos em efluentes e a conversão de CO₂ em produtos como gás metano e metanol mitigando sua alta concentração atmosférica são de grande importância para a comunidade científica (ZHENG et al., 2007; SILVA et al., 2017; XIONG et al., 2019).

Os semicondutores são considerados materiais promissores para tais aplicações, pois suas propriedades eletrônicas e estruturais permitem a transferência de carga e a geração de espécies reativas responsáveis pelas reações de oxirredução no meio heterogêneo (BUENO et al., 2019). A eficiência de conversão desses processos depende essencialmente da capacidade de absorção de luz, geração e separação de portadores de carga fotogerados, adsorção e difusão de moléculas, entre outros (XU et al., 2019; XIAO et al., 2019). Entre vários semicondutores, o óxido de zinco (ZnO) tem sido amplamente estudado para aplicação em fotocatalise devido às suas excelentes propriedades (HAMID et al., 2017). Contudo, esse óxido é tradicionalmente sintetizado por processos térmicos, seja em altas temperaturas (acima da temperatura ambiente) ou em alta pressão, a fim de obter a fase cristalina (BYZYNSKI et al., 2018; WOJNAROWICK et al., 2018; SILVA et al., 2017). Essas condições não apenas tornam o processo sintético mais difícil e caro, mas também podem diminuir a área superficial específica que é muito importante para a catálise.

Por outro lado, o g-C₃N₄ é um semicondutor orgânico amplamente estudado em processos fotocatalíticos devido à sua boa estabilidade e energia de *band gap* (2,7 eV) (LI et al., 2019; TANG et al., 2019). No entanto, devido à sua alta taxa de recombinação elétron/buraco, na maioria dos casos, é acoplado a outro semicondutor. Quando o g-C₃N₄ está associado ao ZnO, o nível energético das bandas levam a uma estrutura eletrônica favorável para o processo fotocatalítico.

Uma alternativa para produção de fotocatalisadores heterogêneos ativados por UV-vis é a combinação de materiais, na forma de heteroestruturas, pois se pode criar um material com regiões ricas em elétrons e outras ricas em buracos. A heteroestrutura é responsável pela estabilização do metal ou óxido e pelo aumento da região de absorção se estendendo á radiação solar (LIN et al., 2019; SILVA et al., 2017). Embora as heterojunções entre ZnO e C₃N₄ não sejam novas (JUNG et al., 2019; SUN et al., 2019; HE et al., 2015), o método de impregnação sob condições de reação mais brandas pode fornecer boa migração de cargas fotogeradas como resultado da nucleação eficiente de nanopartículas de ZnO, sem perda de propriedades da superfície, entre outras.

Tendo em vista a importância relativa ao desenvolvimento de fotocatalisadores heterogêneos, descrevemos aqui um método fácil para sintetizar heteroestruturas de ZnO:g-C₃N₄ com diferentes proporções em massa de g-C₃N₄ (15%, 50% e 85%). As heteroestruturas sintetizadas foram caracterizadas por várias técnicas e aplicadas para a fotodegradação de amilorida e na fotorredução de CO₂.

2. REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 Propriedades elétricas dos materiais

O desenvolvimento de novos materiais micro e nanoestruturados é de grande importância em diferentes campos da ciência e da tecnologia. Os materiais sólidos possuem relação direta entre as propriedades apresentadas macroscopicamente com a sua microestrutura. Assim, durante a síntese do material alterar um ou mais parâmetros como disposição atômica, precursores, composição química e dimensão ocasiona em diferentes propriedades (GLEITER, 2000). Com propriedades melhoradas esses materiais podem apresentar maior eficiência em diversas aplicações como sensores, dispositivos eletrônicos, fotodetectores e catalisadores (MAYRINCK et al., 2014).

Uma das mais importantes propriedades físicas, de interesse tecnológico, dos sólidos é a condutividade elétrica dos materiais. Essa propriedade está relacionada com a capacidade de conduzir eletricidade e frequentemente está associada à condutividade térmica. Essas propriedades estão ligadas ao movimento dos elétrons no material e podem ser explicadas pela teoria de bandas dos sólidos (GLEITER, 2000; CALLISTER, 1997).

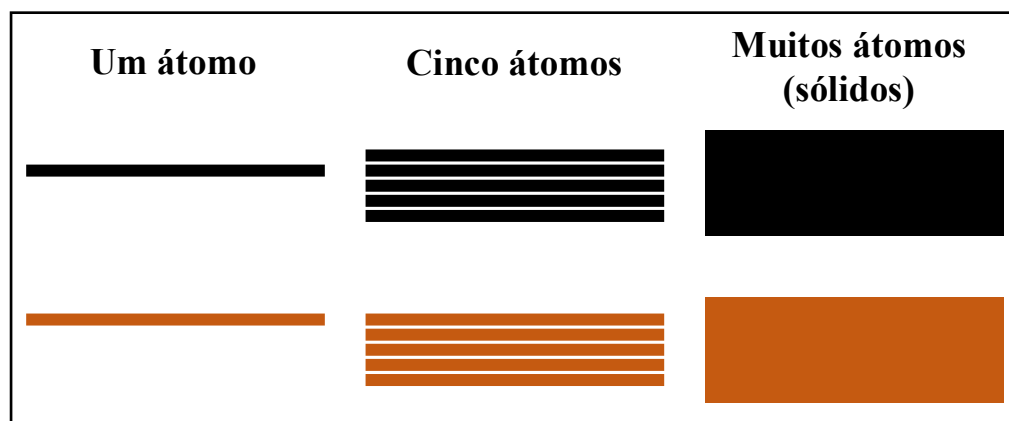
A origem das bandas em sólidos pode ser compreendida a partir de uma extensão da teoria do orbital molecular (TOM). No estado sólido as moléculas ou átomos não podem ser considerados como isolados devido o arranjo cristalino, assim, os elétrons dos átomos vizinhos se interagem e as funções de onda que descrevem os elétrons individuais se superpõem, somando e resultando no desdobramento de mais níveis de energia, seguindo o Princípio da Exclusão de Pauli (EISBERG & RESNICK, 1994).

Quando o número de átomos é muito grande (da ordem do número de Avogadro, 10^{23}), como ocorre em um sólido cristalino, esses níveis se tornam tão próximos uns dos outros que praticamente formam uma faixa contínua de energias permitidas aos elétrons. Essas faixas contínuas são chamadas de bandas de energia (FIG. 1).

Assim, mesmo em um sólido composto exclusivamente por átomos idênticos, os níveis de energia discretos dos átomos individuais (inicialmente iguais), dá lugar a um conjunto de bandas de energia, que correspondem aos possíveis estados quânticos dos elétrons no sólido (CALLISTER, 1997). Nos átomos isolados e nos sólidos cristalinos há

intervalos de energia entre os níveis eletrônicos que são proibidos para o elétron. Essas regiões são denominadas de pelo termo em inglês *band gap* (E_g) e normalmente é apresentado na unidade de elétron-volts (eV) (CALLISTER, 1997; EISBERG & RESNICK, 1994).

Figura 1 - Representação dos níveis de energia de um ou vários átomos próximos.



Fonte: (EISBERG & RESNICK, 1994). Adaptada.

A teoria do orbital molecular identifica duas principais bandas nos materiais, sendo a banda de maior energia que foi ocupado por elétrons e a primeira banda de maior energia desocupada por elétrons no estado fundamental (HOFFMANN et al., 1995). A banda ocupada é denominada de banda de valência (BV) nos sólidos inorgânicos e HOMO (*highest occupied molecular orbital*) nas moléculas orgânicas, a mesma analogia para a banda desocupada denominada de banda de condução (BC) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) (KITTEL, 2006; HALLIDAY et al., 2012).

A ocupação dos orbitais em bandas é ditada pela distribuição de Fermi-Dirac, um algoritmo estatístico sigmoidal semelhante à distribuição de Boltzmann, mas com a restrição de ocupação de apenas dois elétrons por nível (Equação 1). O nível de Fermi não corresponde necessariamente a um nível real, podendo se localizar no meio da banda proibida onde não há orbitais (BACCARO & GUTZ, 2018). É um parâmetro de suma importância na caracterização de materiais, pois, juntamente com o conhecimento sobre a estrutura, possibilita prever seu comportamento elétrico (BACCARO & GUTZ, 2018).

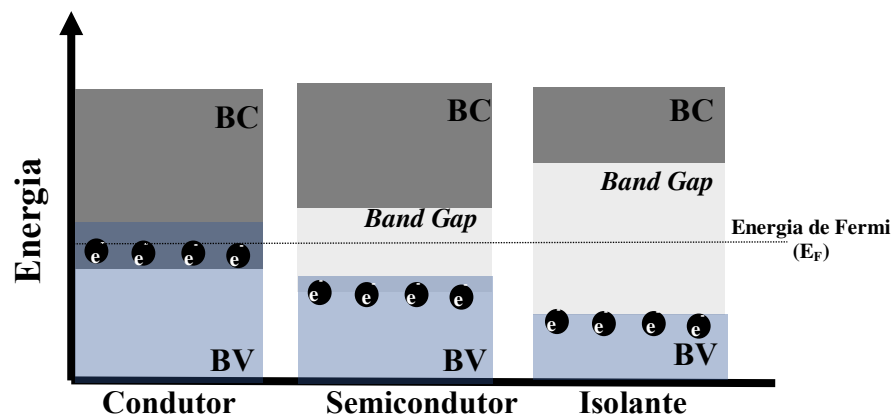
$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_F)}{k_B T}}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: $f(E)$ representa a probabilidade de um estado com energia “E” estar ocupado após o equilíbrio termodinâmico ser alcançado, E_F é a energia de Fermi (em J), k_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$) e T se refere a temperatura em Kelvin.

Conforme a Figura 2, o diagrama das bandas de energia permite classificar os materiais em três grupos de acordo com o posicionamento das BV e BC sendo estes: condutores, isolantes e semicondutores.

Nos materiais condutores (metais), há uma sobreposição da BV e BC, pois as bandas são largas e os níveis mais altos da BV são energeticamente comparáveis aos mais baixos da BC a 0 Kelvin, que resulta em E_g igual a zero. O E_F está localizado no extremo superior da banda de energia preenchida, neste caso, não há um custo energético adicional para mover um elétron da BV para a BC, e o material pode facilmente conduzir eletricidade (KITTEL, 2006; CALLISTER, 1997; BACCARO & GUTZ, 2018). Os elétrons da BV conseguem atingir a BC como estados termicamente acessíveis, de modo que à temperatura ambiente (298,15 K), a BC encontra-se parcialmente ocupada e a BV não completamente preenchida.

Figura 2 - Estrutura de bandas de energia possíveis para alguns materiais sólidos.



Fonte: Autoria própria.

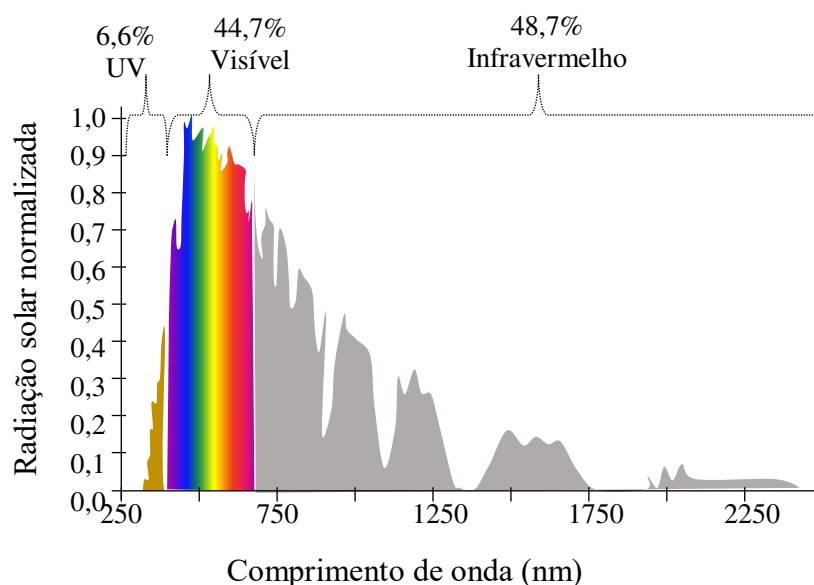
Nos materiais isolantes a BV está ocupada e a E_F encontra-se dentro da larga banda proibida, muito distante das bordas da BV e BC ou de qualquer estado com capacidade

de transporte de carga (BACCARO & GUTZ, 2018). Nesse caso, para os elétrons migrarem da BV para a BC é necessário fornecer uma quantidade de energia elevada ao material, provocando a quebra da rigidez dielétrica. Materiais como o plástico, vidro, e borracha são alguns exemplos de bons isolantes (EISBERG & RESNICK, 1994; KITTEL, 2006).

Os materiais semicondutores apresentam uma estrutura de banda de energia semelhante à dos isolantes diferindo na largura da banda proibida, pois nos semicondutores a E_g é bem menor ($E_g < 4$ eV) (BACCARO & GUTZ, 2018). No semicondutor, ao contrário do que acontece no isolante, existe uma probabilidade significativa de que a agitação térmica faça um elétron migrar da BV para a BC, após a excitação, transformam-se em transportadores de carga (e^-), assim como as vacâncias deixadas na BV, chamadas de lacunas ou buracos (h^+) (BACCARO & GUTZ, 2018).

A ativação do semicondutor pode acontecer também por radiação eletromagnética. A faixa de radiação do espectro eletromagnético com energia suficiente para a ativação de diversos semicondutores é denominada de luz ultravioleta e possui comprimento de onda menor do que 380 nm. Utilizando a relação Planck-Einstein (Equação 2) temos que a energia do fóton equivalente 380 nm é 3,26 eV. Essa faixa de excitação não é muito representativa no espectro solar, como pode ser visto na Figura 3, que mostra que menos de 7% da energia solar encontra-se nesse intervalo (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

Figura 3 - Distribuição da energia do espectro solar.



Fonte: LIOU, 2002; Adaptada.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: E é a energia do fóton (eV), h é a constante de Planck ($4,14 \times 10^{-15}$ eV.s), c é a velocidade da luz no vácuo e λ é o comprimento de onda do fóton. Como h e c são ambas constantes, a energia do fóton varia diretamente em relação ao comprimento de onda λ .

2.2 Materiais Semicondutores

Os semicondutores são sólidos ligados covalentemente que na temperatura de 0 K podem ser considerados isolantes, pois sua BV está ocupada e a BC está vazia sem possibilidade de ocupação nesta temperatura. Porém, a E_g é pequena o suficiente para que fatores externos como temperatura e absorção de luz, possam dar a elétrons da BV energia suficiente para que estes passem para a BC (JANG et al., 2012). Em termos macroscópicos, isso significa dizer que a resistência elétrica do material diminuirá. A condutividade elétrica no semicondutor é mensurável e aumenta com a temperatura, ao contrário dos condutores metálicos que tem sua condutividade reduzida com o aumento da temperatura (BACCARO & GUTZ, 2018).

As propriedades elétricas dos semicondutores são extremamente sensíveis à presença de impurezas, mesmo em pequenas concentrações. Os semicondutores intrínsecos não possuem impurezas na sua rede cristalina. Enquanto os semicondutores extrínsecos possuem algum dopante na sua estrutura que mesmo em baixas concentrações determinam as características elétricas do material (CALLISTER, 1997; SHRIVER & ATKINS, 2003).

Existem dois tipos de semicondutores extrínsecos, o do tipo p que são dopados com átomos que possuem déficit de elétrons na sua camada de valência, ou seja, o material formado será portador de carga positiva decorrente da quantidade de buracos gerados. Os semicondutores do tipo n são dopados com átomos que possuem em sua estrutura mais elétrons do que o número de elétrons do átomo principal formador da rede, ou seja, esse material será portador de carga negativa (BACCARO & GUTZ, 2018; CALLISTER, 1997). Existe ainda a junção de semicondutores chamada junção pn, quando um semicondutor do tipo p e outro do tipo n, estão em contato de modo que se forme uma junção de mudança gradativa na característica de condução (EISBERG & RESNICK, 1994).

Alguns exemplos de semicondutores são os óxidos metálicos tais como o TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 , SrTiO_3 entre outros (KITTEL, 2006; HALLIDAY et al., 2012; TERAN, 2014; JANG et al., 2012; MOURÃO & RIBEIRO, 2011). A Tabela 1 apresenta alguns materiais com a sua classificação eletrônica e E_g . Na Tabela 1 é possível observar o grande intervalo de E_g dos semicondutores em temperatura ambiente, onde aqueles que apresentam $E_g < 3,2$ eV podem ser ativados com radiação solar enquanto os outros são ativados apenas sob radiação UV.

Tabela 1- Energia de *band gap* de alguns materiais sólidos a 300K.

Material	Tipo	<i>Band gap</i> (eV)
Estanho (Sn)	Condutor	0,0
Chumbo (Pb)	Condutor	0,0
PbS	Semicondutor	0,4
CdS	Semicondutor	2,2
Nitreto de carbono (C_3N_4)	Semicondutor	2,7
Óxido de zinco (ZnO)	Semicondutor	3,2
Dióxido de titânio (TiO_2)	Semicondutor	3,2
SnO_2	Semicondutor	3,8
Diamante (C)	Isolante	5,5
Safira (Al_2O_3)	Isolante	9,9

Fonte: (BACCARO & GUTZ, 2018; FERREIRA, 2018). Adaptada.

2.3 Óxido de Zinco (ZnO)

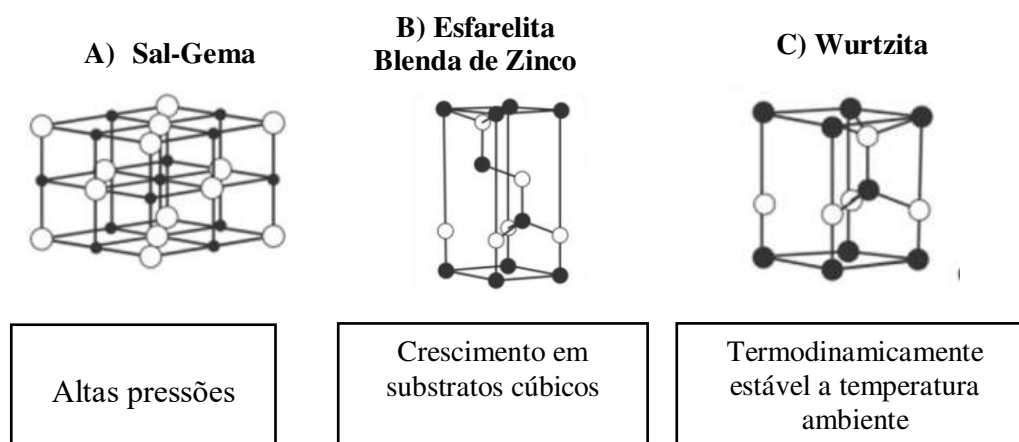
Um semicondutor de interesse para esse trabalho é o óxido de zinco (ZnO), pois é considerado promissor na área de nanotecnologia por apresentar propriedades elétricas, mecânicas, ópticas peculiares. Além disso, apresenta elevada condutividade térmica, boa

mobilidade eletrônica e baixo custo (MAYRINCK et al., 2014; EDALATI et al., 2016; HAMID et al., 2017). Este no estado de pó fino apresenta coloração branca, com densidade igual a $5,6 \text{ g.cm}^{-3}$ e apresenta caráter anfótero, ou seja pode sofrer reações químicas em valores drásticos de pH, sob condições alcalinas ou ácidas (ZHANG et al., 2009; DEGEN & KOSEC, 2000). O ZnO apresenta uma E_g da ordem de 3,37 eV à temperatura ambiente se apresentando insolúvel em água neutra, mas solúvel em soluções ácidas e básicas (ALIM et al., 2005; LOOK et al., 2002; LIU & ZENG, 2003). O ZnO também se destaca por uma ótima estabilidade térmica (ponto de fusão $1975 \text{ }^\circ\text{C}$) com uma energia de coesão por ligação de 7,52 eV. Também apresenta baixa citotoxicidade sendo utilizado em muitas aplicações medicinais como pomadas, cosméticos e dietéticos (MAYRINCK et al., 2014; RADZIMSKA & JESIONOWSKI, 2014; ALIM et al., 2005).

O ZnO é um semicondutor binário, encontrado naturalmente no mineral chamado zincita. O ZnO pode ser encontrado em três formas alotrópicas cristalinas sendo elas a forma cúbica sal-gema (FIG. 4A), esfarelita (FIG. 4B) e hexagonal wurtzita (FIG. 4C) em que a última é termodinamicamente mais estável (MORKOÇ & OZGUR, 2009; ONG et al., 2018). No cristal wurtzita de ZnO o ânion (O^{2-}) é ligado a um cátion (Zn^{+2}) nos vértices de um tetraedro (FIG. 5), essa coordenação tetraédrica é típica de uma ligação sp^3 covalente, mas estes materiais também apresentam um caráter substancial iônico (ALIM et al., 2005; HAMID et al., 2017). O caráter iônico do ZnO está no limite entre os semicondutores iônicos e covalentes, ou seja, sob condições de pressão hidrostática, os semicondutores desse grupo podem ter sua estrutura alterada para sal-gema. A estrutura blenda de zinco pode ser estabilizada somente por crescimento em substratos cúbicos e a estrutura sal gema (NaCl) pode ser obtida somente sob altas pressões (10 GPa) (MORKOÇ & OZGUR, 2009).

O ZnO se configura naturalmente como um semicondutor intrínseco de tipo-n, ou seja, possui maior número de portadores de cargas negativas. Quando certas impurezas e/ou defeitos estão presentes na sua rede cristalina essa característica (tipo-n) pode ser modificada. E dependendo da natureza do dopante, o óxido de zinco pode apresentar-se como um semicondutor extrínseco do tipo-p (LOOK et al., 2002; MORKOÇ & OZGUR, 2009).

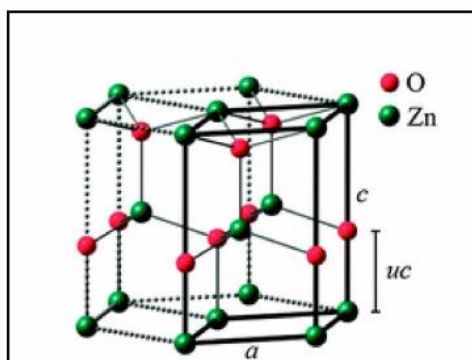
Figura 4 – Estruturas cristalinas do ZnO A) Sal Gema B) Esfarelita C) Wurtzita; As esferas em cinza representam os átomos de zinco e na cor preta são os átomos de Oxigênio.



Fonte: (MORKOÇ & OZGUR, 2009). Adaptada.

O ZnO na fase wurtzita consiste em uma estrutura hexagonal, com parâmetros de rede $a = b \neq c$, sendo $a = 3,252 \text{ \AA}$ e $c = 5,206 \text{ \AA}$ na razão $c/a = 1,633$ (MORKOÇ & OZGUR, 2009). E ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ que pertence ao grupo espacial cristalográfico P63mc, a célula unitária da wurtzita possui dois parâmetros de rede externos: o plano basal (a) e o plano uniaxial (c) e um parâmetro interno u , que descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo z (WANG, 2004). Esse tipo de estrutura pode ser descrita como uma série de planos cristalinos alternados, e são compostos por átomos de O^{2-} e Zn^{2+} coordenados tetraedricamente, e empilhados alternadamente em torno do eixo c . Uma representação esquemática da estrutura cristalina wurtzita é ilustrada na Figura 5 (MORKOÇ & OZGUR, 2009; WANG, 2004).

Figura 5 – Representação da estrutura hexagonal de ZnO.



Fonte: (MARINHO, 2017).

As superfícies polares do ZnO são muito estáveis e têm sido usadas para induzir a formação de novas nanoestruturas, com diferentes morfologias, principalmente unidimensionais, tais como nanobastões, agulhas, hélices, tubos, entre outras. Essa variedade de morfologias pode ser obtida pelo controle e ajuste dos parâmetros de síntese, tais como: rota sintética, pH, pressão, temperatura, uso de catalisadores e/ou substratos ou dopagem (MORKOÇ & OZGUR, 2009; WANG, 2004). O ZnO tem sido sintetizado por vários métodos, tais como, hidrotérmico, precursores poliméricos e sol-gel.

Um método bastante utilizado para a síntese de ZnO é o chamado método hidrotérmico. Essa rota é atrativa por apresentar uma variedade de parâmetros que podem ser ajustados para controlar as propriedades dos produtos finais tais como: concentração dos reagentes, pH, temperatura, pressão, uso de aditivos ou agentes complexantes (FONSECA, 2018).

Uma metodologia de síntese promissora na obtenção de óxidos metálicos é o método Pechini ou precursores poliméricos, essa técnica se apresenta viável, pois apresenta controle de estequiometria durante a síntese, além disso, o pó obtido pode apresentar a fase pura com morfologia interessante. O mecanismo de síntese se baseia na adição de um ácido hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico na solução com cátions metálicos, para que em seguida seja formado um complexo polimérico e conseqüentemente o óxido é obtido após a calcinação (LOPES et al., 2015; MAYRINCK et al., 2014; MOURÃO et al., 2009).

O método sol gel hidrolítico consiste na formação de um gel homogêneo que são compostos hidrolisados particulados no meio. Essa solução de complexo de zinco contém nos interstícios partículas ou nanopartículas coloidais com dimensões entre 1 e 100 nm. (SAVI et al., 2011; MOURÃO et al., 2009; MAYRINCK et al., 2014). O processo sol-gel permite boa homogeneidade, porém alguns fatores podem afetar o processo: tipo de precursor metálico, pH da solução, relação água precursor, temperatura, natureza do solvente e estabilidade. Variando esses parâmetros pode-se sintetizar partículas com tamanho controlado, morfologia e estado de aglomeração (MAYRINCK et al., 2014).

Como mostra a Tabela 2, ficam evidentes na literatura varias metodologias de síntese para o ZnO com propriedades aperfeiçoadas, como redução da energia mínima de ativação (E_g) com a ampliação da faixa de absorção de radiação e dimensões. Vale ressaltar que a maioria dos métodos utilizados demandam tempo elevado de síntese, equipamentos complexos, reagentes custosos, altas demandas energéticas como temperaturas elevadas e

também etapas adicionais no processo para a obtenção do semicondutor (BYZYNSKI et al., 2018; WOJNAROWICK et al., 2018; SILVA et al., 2017).

A alta demanda energética no processo de obtenção e/ou condições críticas de pressão e temperatura inviabiliza sua produção em alta escala. Essas condições não apenas tornam o processo sintético mais difícil e caro, mas também podem diminuir a área superficial específica que é muito importante para a catálise. Por ser um óxido anfotérico, o ZnO por mecanismos químicos ou de fotocorrosão pode se dissolver no meio reacional reduzindo sua eficiência fotocatalítica fica evidente assim a necessidade de métodos de síntese que aumentem a estabilidade desse semicondutor (KUMAR et al., 2019; ONG et al., 2018).

Tabela 2 - Resumo dos métodos de obtenção de óxido de zinco.

Método	Condições de Síntese	Finalidade	Referência
Hidrotérmico	Pressão de 30 a 50 MPa e temperatura de 250 a 300°C	Estudos sobre a estrutura e morfologia do ZnO	(DEM'YANETS et al., 2006)
Sol-Gel	Calcinação do gel à 650°C	Fotodegradação de fenol e ácido benzoico	(BRNHEBAL et al., 2013)
Pechini	Calcinação a temperaturas de 500, 600 e 700 °C	A fim de estudar a forma, distribuição e tamanho de partículas	(CHILITI et al., 2017)
	Calcinadas à temperaturas de 400°C e 800°C	Degradação de Corante	(CAVALCANTE et al., 2015)
Decomposição Térmica	Atmosfera controlada a 300°C	Análise estrutural e fotoluminescente	(ANDELMAN et al., 2005)

Fonte: Autoria própria.

No entanto, os métodos sintéticos à temperatura ambiente que aumentem a estabilidade do ZnO ainda requerem maiores estudos. Portanto, o desenvolvimento de um método de síntese de ZnO cristalino que pode ser usado em uma indústria em alta escala, que seja barato e fácil tornou-se alvo de interesse na ciência e na indústria.

2.4 Nitreto de Carbono grafítico (g-C₃N₄)

As primeiras publicações acerca do nitreto de carbono datam de 1971, mas foi a partir de 1991 que houve um aumento considerável de pesquisas e publicações (AISENBERG & CHABOT, 1971). Este semicondutor orgânico constitui-se essencialmente em um material formado por átomos de carbono, nitrogênio e eventuais átomos de hidrogênio residuais nos defeitos e terminações superficiais (KUMAR et al., 2018). Os nitretos de carbono, como são denominados atualmente, possuem inúmeros alótropos. Dentre eles, os mais conhecidos são o α -C₃N₄, β -C₃N₄, p-C₃N₄, c-C₃N₄ e g-C₃N₄ (KUMAR et al., 2018; THOMAS et al., 2008).

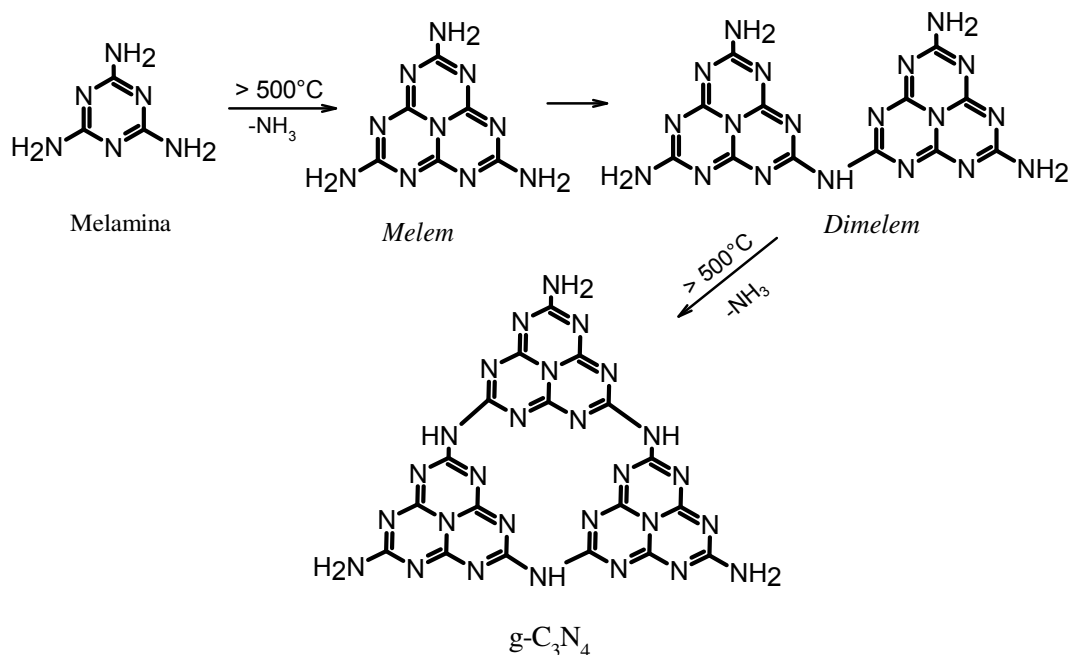
O g-C₃N₄ é um semicondutor tipo n, sendo considerado o alótropo mais estável em temperatura ambiente, livre de metais em sua estrutura, compatíveis com sistemas biológicos e não apresenta toxicidade (THOMAS et al., 2008; WANG et al., 2017). Além disso, esses materiais apresentam uma estabilidade térmica, em geral até 600 °C, podendo apresentar variações de acordo com a rota de síntese e o nível de polimerização da estrutura (DONG et al., 2014; LI et al., 2019). Apresentando estrutura similar à do grafeno, o g-C₃N₄ também apresenta estrutura em camadas, com planos contendo C e N com hibridização sp² e ligações π conjugadas (CAO et al., 2015; TANG et al., 2019).

O g-C₃N₄ pode ser obtido através de diversas técnicas tais como a deposição assistida por feixe de íons, pulverização catódica, adição de nitrogênio e policondensação térmica, sendo este o mais relatado na literatura (THOMAS et al., 2008; WANG et al., 2017). A policondensação térmica ou uma pirólise pode ser realizada utilizando diferentes precursores nitrogenados como a melamina, cianamida, ureia, dicianamida, entre outros, em diferentes temperaturas (FERREIRA et al., 2020; DONG et al., 2014). Ela ocorre através da reação de polimerização envolvendo a eliminação de pequenas moléculas em diferentes etapas e a resistência mecânica do produto da policondensação é proporcional ao tamanho da cadeia, portanto, quanto maiores forem as cadeias, maior será a resistência apresentada pelo material (FERREIRA, 2018; MAMBA & MISHRA, 2016).

A Figura 6 apresenta o mecanismo de policondensação para obtenção de g-C₃N₄ através do precursor melamina proposto por Dong et al., (2014) através da formação de estrutura do tipo heptazina. É possível observar que a formação de unidades aromáticas durante a decomposição é causada pela liberação de amônia (NH₃) ao longo do processo e

outros produtos intermediários como o *melem* ($C_6N_{10}H_6$) e o *dimelem* ($C_6N_9H_3$) também podem ser gerados (DONG et al., 2014; MAMBA & MISHRA, 2016; WANG et al., 2017).

Figura 6 – Mecanismo de policondensação para obtenção de g- C_3N_4 através do precursor melamina.

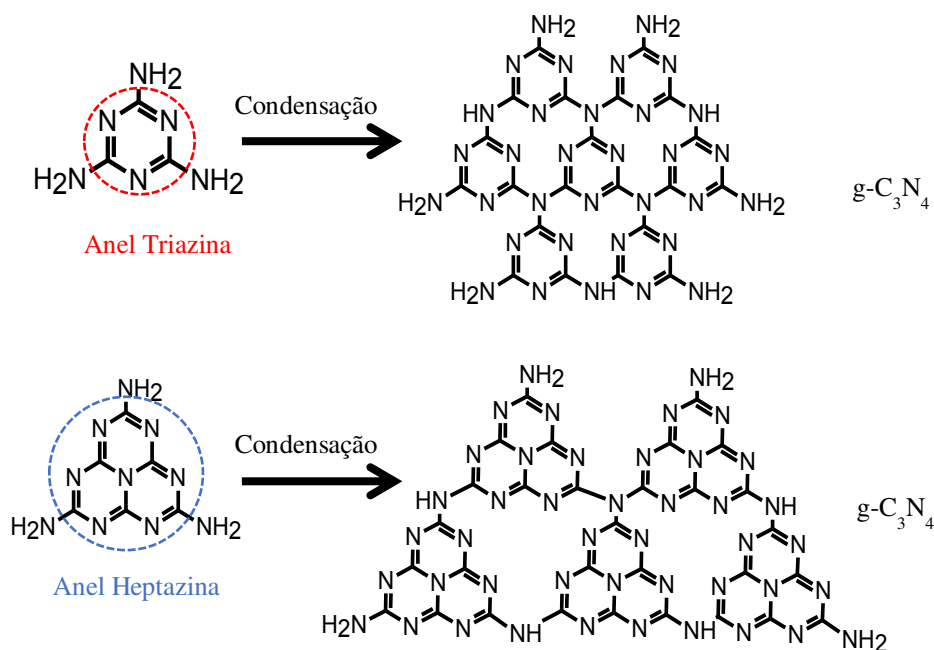


Fonte: (DONG et al., 2014). Adaptada.

A estrutura do g- C_3N_4 pode ser formada por dois blocos construtores, unidade de triazinas e heptazinas, Figura 7. A triazina é um anel de seis membros, contendo três átomos de carbono e três de nitrogênio e grupos de três anéis triazina são conectados por átomos de nitrogênio adicionais para formar os anéis heptazina (DONG et al., 2014; THOMAS et al., 2008). O sistema tem as subunidades unidas por um átomo de nitrogênio trigonal, sendo essa a forma mais estável de ligação entre os anéis. (KUMAR et al., 2018).

Durante a policondensação, as cadeias formadas podem apresentar certa uniformidade em algumas regiões que se deve a possibilidade das cadeias longas de polímeros sem ramificações se alinharem formando regiões uniformes e cristalinas no material (DONG et al., 2014). Esse empilhamento formado contribuiu para o aumento das forças intermoleculares, e com isso, confere ao material maior resistência e densidade (FERREIRA, 2018; VIGNESH et al., 2015).

Figura 7 – Unidades triazina e heptazina para formação do g-C₃N₄.



Fonte: (THOMAS et al., 2008). Adaptada.

A sua estrutura com os anéis aromáticos facilita a deslocalização dos elétrons π , permitindo assim um transporte eficiente de elétrons e uma rápida movimentação livre de elétrons (KUMAR et al., 2014). O g-C₃N₄ tem atraído grande atenção por apresentar uma E_g de aproximadamente 2,7 eV que permite absorção de luz na região do visível (400-460 nm) (CAO et al., 2015; FERREIRA et al., 2020; WANG et al., 2017). Considerando um eletrodo normal de hidrogênio (NHE) a BV do g-C₃N₄ possui +1,6 eV de energia enquanto a BC possui -1,1 eV, portanto a BC do g-C₃N₄ é extremamente negativa, logo os elétrons tendem a ter alta capacidade de redução (CAO et al., 2015). Assim esse material vem sendo estudado para inúmeras aplicações como a fotodegradação de poluentes, sínteses orgânicas, produção de hidrogênio, redução de CO₂, bioimagens e outros (ADHIKARI et al., 2015; CAO et al., 2015; DONG et al., 2014; YUAN et al., 2016; XIANG et al., 2011; KANG et al., 2012; LIU et al., 2012).

No entanto, o g-C₃N₄ em geral exibe uma área de superfície baixa e uma rápida recombinação de pares de elétrons/buracos fotogerados, o que reduz sua eficiência (LIN et al., 2019; SILVA et al., 2017). Algumas estratégias para aumentar a eficiência desse semicondutor têm sido exploradas como: modificações estruturais, dopagem com metais e ametais e produção de compósitos baseados em heterojunções (FERREIRA et al., 2020;

YUAN et al., 2016; QIN et al., 2017; KUMAR et al., 2014; KANG et al., 2012; LIU et al., 2012; SILVA et al., 2017).

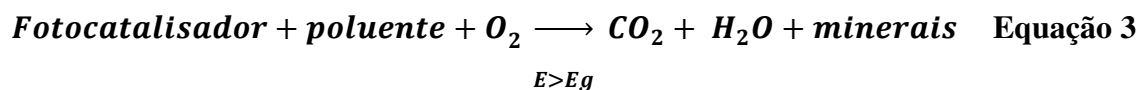
2.5 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) com semicondutores são processos físico-químicos que surgiram por volta de 1972 como uma fonte de produção de hidrogênio e oxigênio a partir da oxidação da água pela irradiação de uma suspensão de TiO_2 (FUJISHIMA & HONDA, 1972). Os POAs vêm sendo estudados como uma alternativa no tratamento de efluentes contaminados. A fotocatalise com semicondutores em descontaminação de efluentes foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983), onde foi estudada a degradação de tricloroetileno e clorofórmio para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 (PRUDEN & OLLIS, 1983). A partir desse fato, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de muitos grupos de pesquisadores em todo mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de degradação de poluentes. Estes têm sido utilizados no tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos, que são muitas das vezes misturas constituídas por substâncias tóxicas recalcitrantes de difícil degradação, o que inviabiliza os tratamentos biológicos (BRNHEBAL et al., 2013; DANESHVAR et al., 2004).

Os POAs apresentam algumas vantagens como: transformam materiais em produtos biodegradáveis; podem ser combinados com outros processos de pré e pós-tratamentos; geralmente consomem menos energia, com isso diminuindo o custo de operação; apresenta grande poder oxidante, com elevadas taxas de reação (mineralizam rapidamente o poluente); quando usada à carga de oxidante suficiente, fazem a mineralização total do contaminante evitando a formação de subprodutos; quase sempre melhoram as características organolépticas da água tratada (ISECKE, 2015; GIAHI et al., 2012).

A degradação do poluente pode ocorrer através de fotólise direta em que a luz é a única fonte capaz de destruir o contaminante, ou através da geração de agentes oxidantes, como os radicais com potenciais suficientes para mineralizar matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (HOFFMANN et al., 1995).

O processo global de fotodegradação total de um composto orgânico a partir de semicondutores, quando ocorre a oxidação completa, pode ser representado pela Equação 3:



O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) tem sido identificado e relatado como o principal agente oxidante na fotocatalise e possui um potencial padrão de redução de $E^0 = 2,73$ V. Este radical vem atuando na oxidação de uma grande variedade de substâncias (PELIZZETTI & MINERO, 1993; LIU et al., 2012; PELAEZ et al., 2012; SILVA et al., 2017). A oxidação é o processo de perda de elétrons e o aumento consequente de seu número de oxidação (NOX). A produção desta espécie química oxidante pode ser via luminosa, química, térmica ou utilizando outra forma de energia (MOURÃO et al., 2009).

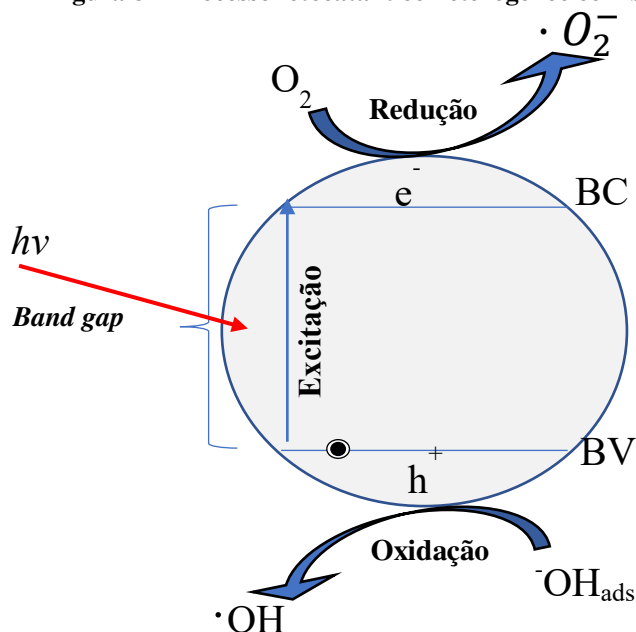
Os POAs podem ocorrer em meios homogêneos ou heterogêneos conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida. Na fotocatalise homogênea podem ser citados sob irradiação a utilização de ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em presença de íons de ferro em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e na fotocatalise heterogênea utilizando-se semicondutores sob irradiação em suspensão como catalisadores (BRNHEBAL et al., 2013; DANESHVAR et al., 2004; KANG et al., 2012).

A Figura 8 apresenta as principais etapas do processo de fotocatalise heterogênea envolvendo semicondutores, processo relacionado ao assunto abordado neste trabalho. Onde ocorre a transição de um elétron da BV para BC, o sítio (h^+) formado na BV poderá oxidar moléculas de água (ou grupos hidroxilas) adsorvida na superfície do semicondutor gerando o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (MOURÃO et al., 2009).

A energia necessária no processo fotocatalítico para excitar o elétron deve ser igual ou superior à E_g do semicondutor e a radiação capaz de ativar a maioria dos semicondutores mais estudados em fotocatalise (ex: TiO_2 , ZnO , entre outros) é a ultravioleta, que apresenta comprimento de onda menores que 385 nm com fótons de alta energia. Logo, o desenvolvimento de novos materiais que permitam utilizar a radiação visível, ao invés da

ultravioleta, implicaria em diminuir a quantidade de energia necessária para o processo, viabilizando-o economicamente e sustentavelmente (KUMAR et al., 2014).

Figura 8 – Processo fotocatalítico heterogêneo com semicondutores.



Fonte: Autoria própria.

A eficiência da fotocatalise depende da capacidade do elétron em realizar as reações redox subsequentes ou recombinar (NOGUEIRA & JARDIM, 1998; MOURÃO et al., 2009). Quando o elétron recebe energia suficiente para sair da BV e ir para a BC, ele pode ser abstraído por aceptores de elétrons na BC, impedindo que o elétron e o buraco se recombinem. A presença de O_2 durante o processo fotocatalítico como receptor de elétrons pode reduzir a taxa de recombinação potencializando a produção de espécies reativas. Caso aconteça a recombinação ao retornar a origem ocorrerá a liberação da energia investida em forma de calor e não dará sequência ao processo de oxirredução (MOURÃO et al., 2009).

A variedade de semicondutores que podem participar dos processos fotocatalíticos devido a sua estrutura eletrônica é grande. O TiO_2 e o ZnO tem sido os mais utilizados devido a várias propriedades, baixo custo, possibilidade de reutilização, ausência de toxicidade, entre outras (DANESHVAR et al., 2004; PELIZZETTI & MINERO, 1993).

Apesar de ser comprovado o potencial desses processos, a fotocatalise com semicondutores em escala maior ainda exige maiores estudos para torná-los competitivos em

comparação a processos convencionais. Apesar de haver vários estudos sobre fotocatalise heterogênea, ainda é pequeno o número de estações de tratamento de efluentes que utilizam a fotoxidação catalítica com aproveitamento de luz solar. Na literatura pode se encontrar a Plataforma Solar de Almería na Espanha, em escala piloto, com área superficial do coletor solar de 384 m² e volume do fotorreator de 0,50 m³, considerado o maior laboratório de aplicações de energia solar da Europa (MALATO et al., 2016). Na Alemanha e nos Estados Unidos é possível encontrar algumas estações experimentais com vazão de 1 a 6 m³/h. A Volkswagen instalou uma planta piloto para pós tratamento fotocatalítico de efluente na cidade de Wolfsburg, na Alemanha. A instalação é operada em batelada com recirculação, com área total irradiada de 27,6 m² (ISECKE, 2015).

Neste sentido, se faz necessário modificar estes semicondutores para que apresentem maior absorção na região visível a fim de que sejam ativos em uma região mais ampla do espectro eletromagnético. Várias metodologias têm sido estudadas para se alcançar essa ativação como as heteroestruturas de semicondutores (WANG et al., 2014). Por exemplo, novos fotocatalisadores, que apresentem maior absorção na região do visível, são necessários para o desenvolvimento da fotocatalise utilizando luz solar.

2.6 Fotorredução de CO₂

A utilização de energia nas sociedades modernas de hoje baseia-se na combustão de combustíveis carbonosos, sendo predominantes os três combustíveis fósseis: carvão, petróleo e gás natural. A oxidação ou combustão completa de qualquer substância orgânica à base de carbono produz CO₂, contudo sua alta emissão e acúmulo tem causado diversos problemas ambientais como o agravamento do efeito estufa (BUENO et al., 2019; GUO et al., 2016). O dióxido de carbono (CO₂) é um gás ligeiramente tóxico, incolor e inodoro, pouco reativo, sendo 1,4 vezes mais pesado que o ar, evapora a -78 °C a pressão atmosférica e pode interagir de forma violenta com bases fortes, especialmente em altas temperaturas. O CO₂ serve como fonte de carbono para a fotossíntese das plantas tendo assim um papel importante no ciclo do carbono da Terra (GRAVES, 2010; KARAMIAN & SHARIFNIA, 2016).

No intuito de reduzir a sua concentração na atmosfera algumas técnicas podem ser empregadas como: redução das emissões, por meio de tecnologias menos poluentes,

reflorestamento, aproveitamento do CO₂ como matéria-prima, captura com estocagem e aplicação por meio da conversão do CO₂ em produtos de interesse industrial (GRAVES, 2010; GUO et al., 2016).

Uma tecnologia que vem sendo estudada é a redução fotocatalítica do CO₂, a qual é capaz de converter este gás em produtos de maior valor agregado, tais como metano, monóxido de carbono, metanol, entre outros. O CO é o primeiro produto da fotorredução de CO₂, que possui uma grande variedade de usos industriais, como a síntese de *Fischer-Tropsch* ou síntese de metanol (KARAMIAN & SHARIFNIA, 2016). Na fase líquida à formação de ácido carbônico, carbonato e espécies de bicarbonato que levam à produção de HCOOH, o HCOOH é o principal intermediário na formação do CH₃OH que é bastante utilizado nas indústrias químicas, sendo um importante solvente industrial (KARAMIAN & SHARIFNIA, 2016; GUO et al., 2016).

Contudo, a conversão do gás carbônico é mais complicada devido à estabilidade termodinâmica da molécula (conversão CO₂ em CO de $\Delta G = - 400 \text{ kJ.mol}^{-1}$), com configuração linear com duas ligações duplas entre átomos de carbono e oxigênio, sua fotorredução em hidrocarbonetos requer alta energia para que ocorra a quebra das ligações C=O e forme ligações C-H (ZHENG et al., 2007; XIONG et al., 2019; GUO et al., 2016). Além das limitações termodinâmicas e cinéticas, a grande diferença de energia entre LUMO e HOMO (13,7 eV), e a afinidade eletrônica do CO₂ ($-0,6 \pm 0,2 \text{ eV}$) torna a molécula praticamente inativa a reações (KARAMIAN & SHARIFNIA, 2016).

Algumas reações relacionadas à fotorredução de CO₂ e aos potenciais de redução correspondentes (vs. NHE, a pH 7 em solução aquosa) estão listados na Tabela 3, onde fica evidente que a fotorredução de CO₂ só é possível com entrada de energia (GUO et al., 2016; KARAMIAN & SHARIFNIA, 2016). Do ponto de vista termodinâmico a espontaneidade da reação pode ser avaliada através da equação de Gibbs (Equação 4) avaliando o potencial químico, onde a variação da energia de Gibbs negativa infere que a reação é espontânea. Avaliando a redução do CO₂ todas as reações possuem um potencial negativo acarretando uma energia de Gibbs positiva, logo essa reação não ocorre de forma espontânea evidenciando a necessidade do uso de catalisadores para que a reação ocorra (GUO et al., 2016).

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

Equação 4

Onde: n = número de mols de elétrons envolvidos na reação F = constante de Faraday (carga de um mol de elétrons) ΔE = potencial da reação

Tabela 3- Conversão de CO₂ e os respectivos potenciais de redução vs. NHE, a pH 7 em solução aquosa.

Produto Formado	Reação	E° Redução (V)
Monóxido de Carbono	$CO_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow CO + H_2O$	-0,53
Ácido Metanoico	$CO_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow HCOOH$	-0,61
Formaldeído	$CO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow HCHO + H_2O$	-0,48
Metanol	$CO_2 + 6e^- + 6H^+ \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-0,38
Metano	$CO_2 + 8e^- + 8H^+ \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-0,24
Etileno	$2CO_2 + 8H_2O + 12e^- \rightarrow C_2H_4 + 12OH^-$	-0,34

Fonte: (GUO et al., 2016). Adaptada.

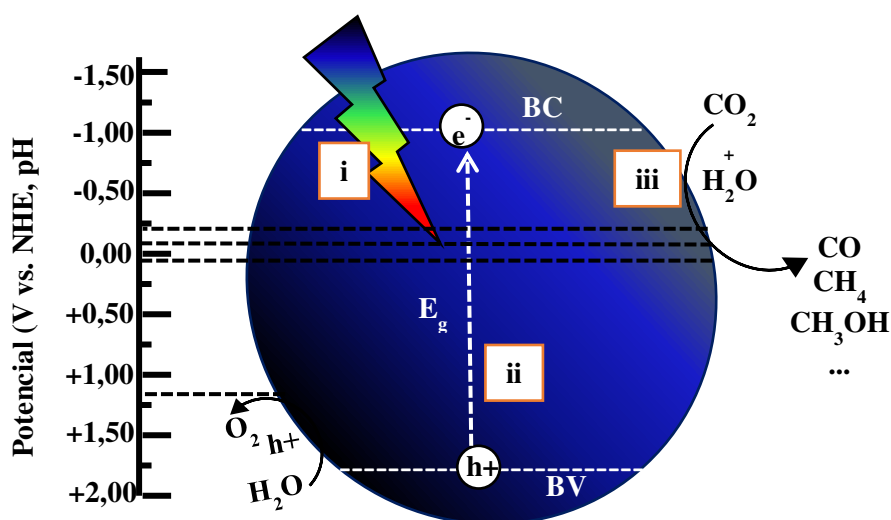
A fotorredução catalítica de CO₂ é uma vertente das pesquisas em fotocatalise, e é demonstrada como um método viável para ativar e converter CO₂ em produtos químicos úteis. O mecanismo pelo qual ocorre a reação de fotorredução catalítica de CO₂ ainda não está definitivamente esclarecido, pois existem ramificações que conduzem a diversos produtos ao mesmo tempo, existindo divergências entre os vários pesquisadores do assunto (GUO et al., 2016; KARAMIAN & SHARIFNIA, 2016; GRAVES, 2010; XIONG et al., 2019).

A adsorção de CO₂ na superfície do fotocatalisador diminui sua barreira energética, pois a estrutura linear do CO₂ sofre distorções que diminuem o nível do LUMO. Assim a molécula de CO₂ fica susceptível a transferência de elétrons do fotocatalisador iniciando as reações de redução (KARAMIAN & SHARIFNIA, 2016).

A Figura 9 esquematiza o mecanismo de fotorredução de CO₂ utilizando a superfície de um semiconductor como catalizador em uma interface sólido-líquido ou sólido-gás e envolvem três etapas:

- i) O semiconductor é ativado pela radiação e os elétrons são excitados da BV para BC.
- ii) Os elétrons e buracos migram na superfície do semiconductor.
- iii) O CO_2 adsorvido na superfície reage com os elétrons e buracos se reduzindo e produzindo hidrocarbonetos como CH_4 .

Figura 9: Ilustração do mecanismo de fotorredução de CO_2 .



Fonte: Autoria própria.

As reações de redução do CO_2 envolvem principalmente a transferência de um elétron ou próton, rompendo as ligações $\text{C}=\text{O}$ e criando novas ligações $\text{C}-\text{H}$. Dependendo do número e potencial dos portadores de carga que participam da reação química, das condições de operação e do tipo de redutor, a distribuição dos produtos finais pode ser diferente (GUO et al., 2016; KARAMIAN & SHARIFNIA, 2016).

Os principais produtos da fotorredução do CO_2 : metano (CH_4), metanol (CH_3OH), ácido fórmico (Ácido metanoico, CH_2O_2), eteno (C_2H_4), etano (C_2H_6), monóxido de carbono (CO), formol (Metanal, CH_2O). Também foram produzidos em alguns sistemas, o ácido oxálico (ácido etanodióico), o acetaldeído (etanal), acetona (propanona), etanol, álcoois superiores e hidrocarbonetos superiores. Dentre eles, metano e o metanol são os produtos que estão presentes na maioria dos estudos sobre a fotorredução do CO_2 (GRAVES, 2010; GUO

et al., 2016; KARAMIAN & SHARIFNIA, 2016; XIONG et al., 2019; WANG et al., 2019; MOHAPATRA & PARIDA, 2016).

Um ponto importante na fotorredução de CO_2 é a escolha do solvente utilizado pois o mesmo atua como agente redutor e dependendo do solvente utilizado o mecanismo segue para diferentes vias de reações. De acordo com Karamian e Sharifinia (2016) a fotorredução em meio aquoso leva a acidificação do meio, assim o fotocatalisador utilizado deve apresentar estabilidade em condições extremas de pH. Ainda em seu estudo Karamian e Sharifinia (2016) investiga diferentes solventes e os principais produtos a serem obtidos os principais resultados estão expostos na Tabela 4:

Tabela 4- Conversão de CO_2 em diferentes solventes.

Meio de Reação	Principal Produto Formado
Água	Fase Gasosa: CH_4 Fase Líquida: CH_3OH
H_2	CH_4
CH_4	Produtos mais pesados como: C_2H_4 , CH_3COCH_3 e CH_3COOH
Álcoois	HCOOH e H_2O

Fonte: (KARAMIAN & SHARIFNIA, 2016). Adaptada.

Em meio aquoso pode se observar a formação de hidrogênio e devido ao potencial de redução de separação das moléculas de H_2O a produção de H_2 ocorre antes da fotorredução de CO_2 (Equação 5). O potencial de redução positivo da água evidencia uma reação espontânea quando aplicado o potencial químico de Gibbs. Assim uma competição entre redução de água para H_2 e redução de CO_2 para hidrocarbonetos é assim inevitável (Fig. 10). Embora a quantidade de hidrogênio possa ser desejada em outros processos, a formação de H_2 deve ser minimizada, se não eliminada, de modo a aumentar a eficiência de fotorredução de CO_2 em hidrocarbonetos (GUO et al., 2016).



Para se obter resultados de fotorredução significativos e potencializados alguns desafios devem ser superados, como por exemplo, o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes, seletivos e estáveis; elucidar o mecanismo de reação afim de aumentar a seletividade dos produtos de maior interesse e contornar problemas como energia necessária para ativação.

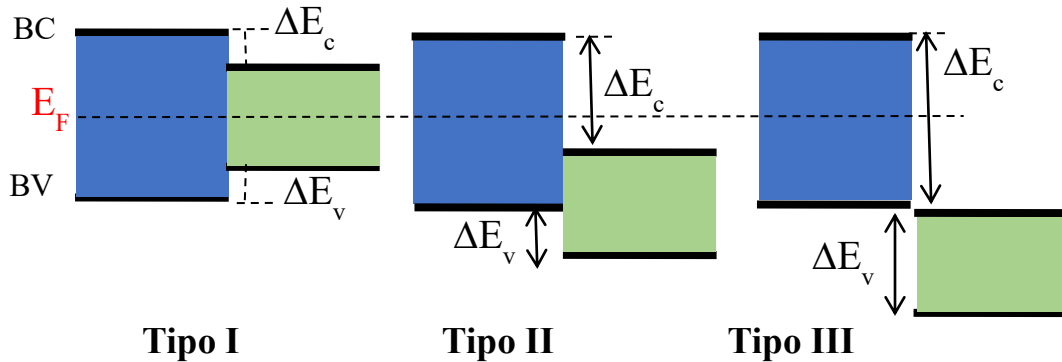
Com isso em mente, o desenvolvimento de fotocatalisadores com potencial fotocatalítico para a conversão de CO₂ em produtos de menor valor agregado com gasto energético são de grande importância para a comunidade científica (ZHENG et al., 2007; SILVA et al., 2017; XIONG et al., 2019).

2.7 Obtenção e aplicações de heteroestruturas de semicondutores em processos fotocatalíticos

Pesquisas envolvendo a combinação de compostos de diferentes propriedades em um único material tem se tornado importante devido à possibilidade de melhores desempenhos quando comparados aos compostos individuais. Uma forma de associar diferentes materiais é na forma de heteroestrutura. De acordo com Mendonça, (2014) heteroestruturas são sistemas nos quais dois materiais possuem uma interface em comum, que possibilite um alinhamento das BC e BV com mudanças positivas em suas propriedades.

As heteroestruturas podem ser classificadas em três diferentes tipos I, II e III dependendo da relação entre as bandas de energia dos materiais que as compõem, tal como ilustrado na Figura 10 (WANG et al., 2013). Recentemente, diversas categorias de heteroestrutura vêm sendo fabricadas, como: heteroestrutura de semicondutor-semicondutor, metal-semicondutor, materiais do grupo de carbono-semicondutor e mais recente é a heteroestrutura de multicomponentes, usando mais de dois materiais ao mesmo tempo (WANG et al., 2014). A interface entre os materiais podem alterar diversas propriedades como, por exemplo, reduzir a taxa de recombinação do par elétron-buraco ou ainda ampliar a faixa de absorção de energia (WANG et al., 2014; WANG et al., 2013).

Figura 10: Ilustrações sobre os tipos de heteroestruturas contendo dois semicondutores.



Fonte: (BUENO et al., 2019). Adaptada.

Onde: ΔE_c é a variação da energia entre as BC dos dois semicondutores e ΔE_v é a variação da energia entre as BV dos dois semicondutores.

Cada heteroestrutura apresenta propriedade eletrônica única que pode favorecer uma aplicação específica. Pode-se inferir assim que o comportamento de uma heteroestrutura de semicondutores depende E_g , da afinidade eletrônica e das posições relativas das BC e BV dos semicondutores constituintes (WANG et al., 2013; LOW et al., 2017). Para a heteroestrutura do tipo I, a BC e a BV de um dos semicondutores são respectivamente superior e inferior às bandas correspondentes do outro semicondutor. Portanto, sob irradiação, os e^- e h^+ se acumulam nos níveis das BC e BV do semicondutor com menor E_g . Na heteroestrutura do tipo II, a migração de cargas foto geradas pode ocorrer em sentidos opostos, isto é, os e^- são acumulados em um semicondutor, enquanto os h^+ são acumulados no outro semicondutor (WANG et al., 2009; LOW et al., 2017). Esse fenômeno ocorre devido à relação entre as bandas dos semicondutores, e principalmente devido aos seus níveis de Fermi (WANG et al., 2013; BUENO et al., 2019). Essa separação espacial impede a rápida recombinação das cargas foto geradas. Já na estrutura da heteroestrutura do tipo III não há sobreposição das bandas (BUENO et al., 2019; LOW et al., 2017).

Devido às suas características positivas, o acoplamento em heteroestrutura do tipo II tem sido extensivamente estudado em diferentes combinações de semicondutores, entre eles $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{BiPO}_4$, $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$, $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$, ZnO/SnO_2 , $\text{SrTiO}_3:\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{SrTiO}_3/\text{C}_3\text{N}_4$ dentre várias outras (BUENO et al., 2019; FERREIRA et al., 2020; ZHENG et al., 2007; ZHAO et

al., 2009; TROQUE et al., 2018; SILVA et al., 2017; WANG et al., 2013; LIU et al., 2018). Essas heteroestruturas têm sido aplicadas em diversas áreas tais como processos fotoquímicos dando ênfase para fotocatalise heterogênea onde a heteroestrutura é ativada através de radiação com energia igual ou superior a Eg.

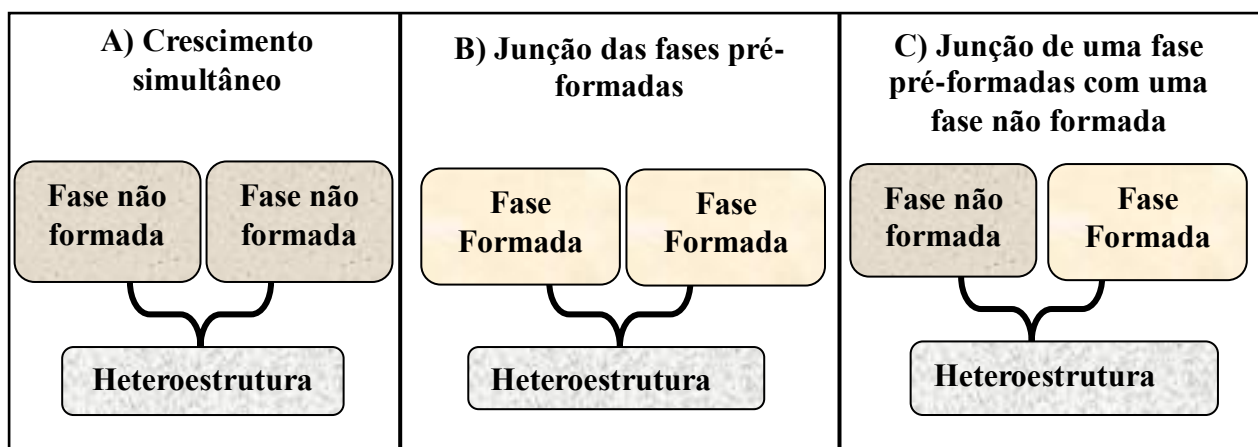
Um dos desafios mais importantes no desenvolvimento de heteroestruturas eficientes para aplicações distintas é definir quais semicondutores devem ser combinados para exibir uma vida útil maximizada e maior eficiência na aplicação. Entretanto, obter experimentalmente heteroestruturas efetivas entre estes semicondutores apresenta certas dificuldades, pois a condição ideal de obtenção (ex.: pH, temperatura, etc.) de um semicondutor pode ser inapropriada para a obtenção do outro (WANG et al., 2013). Nesse sentido, são necessários grandes esforços para desenvolver métodos de síntese para obter heteroestruturas com junções apropriadas e que apresentem as propriedades físico-químicas desejadas (LOW et al., 2017). Vários métodos têm sido testados na síntese de heteroestruturas tais como os métodos sol-gel, dos precursores poliméricos e hidrotérmico (WANG et al., 2009; WANG et al., 2011).

Várias estratégias de síntese têm sido estudadas e possuem peculiaridades como, por exemplo, o crescimento simultâneo de duas fases no meio reacional, onde a principal vantagem é necessidade de apenas uma etapa de síntese o que viabiliza uma produção em escala industrial (FIG. 11 A) (WANG et al., 2013). Contudo esse processo além de requerer que as fases sejam formadas em condições similares, pode levar à formação de fases segregadas, dopagem indesejada, além do baixo controle morfológico. Também é possível obter heteroestruturas usando fases pré-formadas e a principal vantagem desse método é o controle morfológico e estrutural envolvido na síntese de partículas de uma única fase, que podem ser usadas como blocos de construção para formar heteroestruturas (FIG. 11 B). Outra estratégia de síntese é o crescimento de uma fase sobre uma segunda fase pré-formada, onde se minimiza a ocorrência de dopagem e proporciona um elevado controle da composição e da morfologia de pelo menos uma das fases constituintes da heteroestrutura (FIG. 11 C) (BUENO et al., 2019; WANG et al., 2013).

TROQUE et al., (2018) sintetizaram heteroestruturas a base de titanato-ferritas pelo método hidrotérmico, a estratégia de síntese utilizada foi o crescimento de uma fase sobre uma segunda fase pré-formada. Esses materiais foram aplicados em processos de foto-Fenton, as heteroestruturas $\text{SrTiO}_3:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{SrTiO}_3:\text{NiFe}_2\text{O}_4$ foram testadas na degradação

do corante rodamina B, utilizando luz visível, onde o sistema $\text{SrTiO}_3:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ apresentou a melhor atividade fotocatalítica degradando 82% do corante.

Figura 11: Estratégias de síntese de heteroestruturas (A) Crescimento simultâneo (B) Fases pré formadas (C) Crescimento de uma fase sobre uma segunda fase pré-formada.



Fonte: Autoria própria.

Outro estudo de fotodegradação da rodamina B foi realizado onde fotocatalisadores heteroestruturados de $\text{SnO}_2:\text{TiO}_2$ foram sintetizados com a combinação das técnicas de eletrofição com o método hidrotérmico, a estratégia de síntese utilizada foi o crescimento de uma fase (SnO_2) sobre uma segunda fase pré-formada TiO_2 . Sua melhoria fotocatalítica foi atribuída a maior separação das cargas fotogeradas e a interface da heteroestrutura do tipo II foram identificadas por imagens de microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HRTEM) (WANG et al., 2009).

As heteroestruturas foram aplicadas na geração de energias renováveis e limpas como a produção de hidrogênio, Dong, *et al.* (2018) sintetizou uma heteroestrutura com $\text{ZnO}/\text{ZnS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ formando a junção através da dispersão em banho ultrassom das fases pré formadas. A heteroestrutura apresentou fotoatividade sobre radiação visível e o melhor desempenho fotocatalítico foi atribuído ao aumento da área superficial (DONG et al., 2018).

HE et al., (2015) avaliaram a eficiência de conversão de CO_2 utilizando heteroestruturas de $\text{ZnO}:\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetizadas pelo método de impregnação a estratégia de síntese empregada faz uso de uma fase já formada de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ com o precursor acetato de

zinco. Após a calcinação as caracterizações evidenciaram uma heteroestrutura do tipo II que apresentaram melhor desempenho de fotorredução de CO_2 quando comparado aos materiais primitivos.

Wang, *et al.* (2011) relatou que a dissolução fotoinduzida e a fotocorrosão do ZnO foi inibida ao transferir os buracos da BV do ZnO para o g- C_3N_4 , essa heteroestrutura foi sintetizada usando fases pré-formadas pelo método de dispersão em monocamada com ZnO comercial (WANG et al., 2011), esse resultado evidencia o aumento na estabilidade dos materiais quando associados em uma heteroestrutura do tipo II.

Fica evidente que nos estudos de materiais o desenvolvimento de heteroestruturas com propriedades aprimoradas é relevante, a fim de obter maiores desempenhos fotocatalítico e que permita aplicações em grande escala. As heteroestruturas do tipo II de ZnO:g- C_3N_4 se mostraram muito eficientes na literatura, contudo, desenvolver métodos de síntese mais simples e que requerem menor demanda de energia (tratamento térmico para formar o ZnO cristalino) requer mais estudos.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo principal desse trabalho é sintetizar e caracterizar heteroestruturas de óxido de zinco (ZnO) com nitreto de carbono (g-C₃N₄) para aplicar em processos fotocatalíticos que envolvam distintas reações de oxidação e redução.

3.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos deste projeto podem ser citados os seguintes pontos:

- Síntese de ZnO pelo método sol gel hidrolítico em temperatura ambiente;
- Síntese de g-C₃N₄ por decomposição térmica dos precursores nitrogenados;
- Síntese das heteroestruturas contendo ZnO com g-C₃N₄ com diferentes proporções dos seus constituintes;
- Caracterização dos materiais sintetizados utilizando difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET), espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG), reflectância difusa (DRS), entre outras;
- Avaliação da eficiência dos materiais sintetizados em reações de fotodegradação de compostos orgânicos;
- Avaliação da eficiência dos materiais sintetizados em reações de fotorredução de CO₂;

4. PROCEDIMENTO DE PESQUISA

4.1 Preparo e síntese das amostras

Os produtos químicos utilizados na preparação dos materiais foram acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ISO FAR), melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH , Synth). Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional.

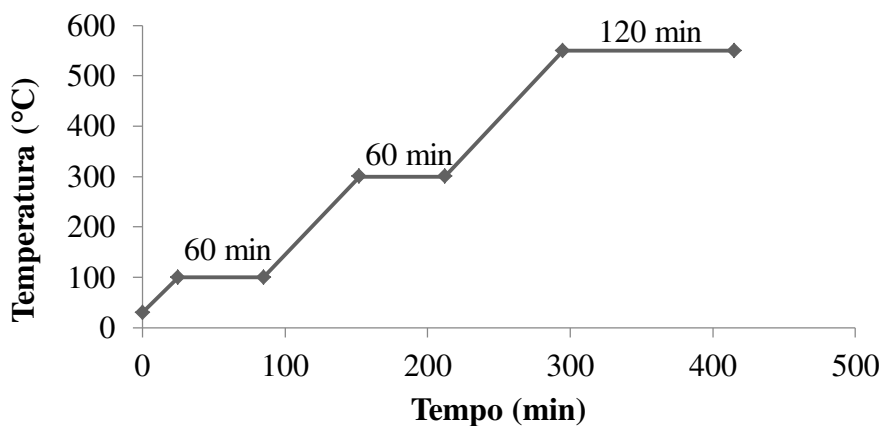
Em primeiro lugar, materiais puros foram sintetizados. O ZnO foi preparado pelo método hidrolítico sol-gel da seguinte forma: solução aquosa de NaOH de aproximadamente $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ foi adicionado à 40 mL da solução aquosa de acetato de zinco a cerca de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ sob agitação vigorosa até $\text{pH} = 10$, resultando em um precipitado branco de ZnO . Esta suspensão foi lavada com água destilada e utilizando centrifuga separou-se o sobrenadante para posteriormente secar o pó em chapa aquecedora (em cerca de $75 \text{ }^\circ\text{C}$) para produzir uma amostra seca de pó (FIG. 12).



Fonte: Autoria própria.

O g-C₃N₄ puro, denotado como CN, foi obtido por policondensação térmica da melamina a 550 °C por 2 h em mufla, seguindo os patamares de aquecimento da Figura 13 conforme reportado por Dong et al, 2014 e Ferreira et al, 2020 (FERREIRA et al., 2020; DONG et al., 2014).

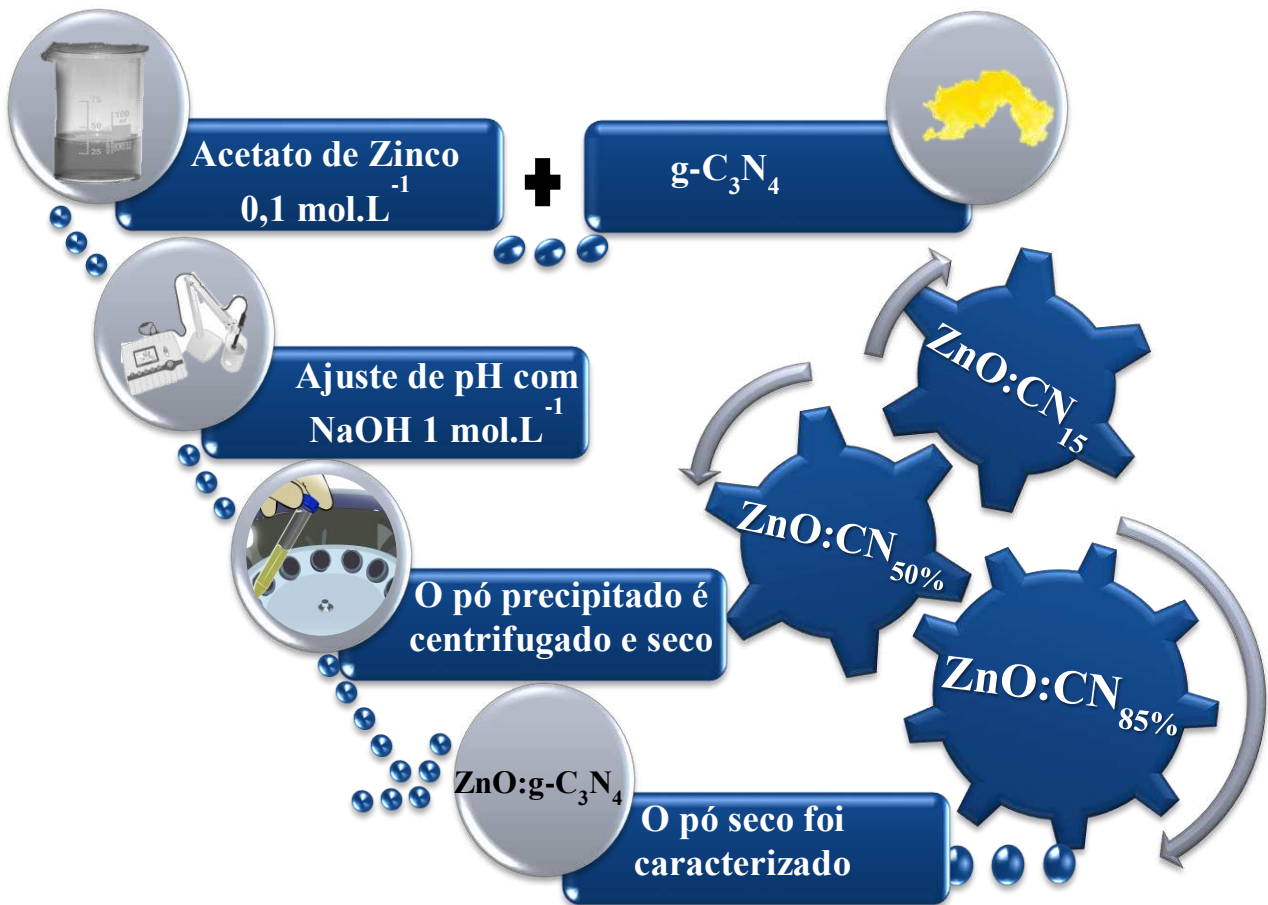
Figura 13: Patamares de calcinação do g-C₃N₄.



Fonte: Autoria própria.

As heteroestruturas de ZnO:g-C₃N₄ foram sintetizadas por um procedimento simples, como descrito na sequência. O g-C₃N₄ sintetizado foi disperso em 40 mL solução aquosa de acetato de zinco com 0,10 mol.L⁻¹. Depois disso, a solução aquosa de NaOH mol.L⁻¹ foi adicionada a esta dispersão sob agitação vigorosa até pH = 10. Assim, o ZnO precipita na dispersão de g-C₃N₄. Para obter heteroestruturas com diferentes quantidades de ZnO e g-C₃N₄, esse procedimento foi realizado com 15%, 50% e 85% de g-C₃N₄ em relação à massa teórica esperada de ZnO (FIG. 14). Essas amostras foram referidas como ZnO:CN_{15%}, ZnO:CN_{50%} e ZnO:CN_{85%}, respectivamente. Estas suspensões também foram lavadas e secas nas mesmas condições de ZnO puro para produzir as amostras de pó.

Figura 14: Mecanismo de síntese das amostras puras e heteroestruturas.



Fonte: Autoria própria.

4.2 Técnicas de caracterização dos materiais sólidos

4.2.1 Difração de raio-X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas utilizadas na caracterização de materiais sólidos, permite determinar as fases cristalinas, o grau de cristalinidade e a estrutura cristalina formadas nos materiais sintetizados. Através desta, também é possível identificar os planos cristalográficos, analisar indiretamente a dopagem em um material, estimar a medida de tamanhos de cristalito, entre outros (CULLITY & STOCK, 2001).

A difração ocorre quando um feixe de raios X incide sobre um material cristalino. Assim, se um feixe monocromático de raios X, com um comprimento de onda (λ), incidindo com um ângulo θ em um material no qual tenha conjuntos de planos espaçados, os feixes difratados podem promover interferências construtivas ou destrutivas entre os caminhos percorridos pelos feixes (CALLISTER, 1997). Quando as interferências são construtivas seguem a lei de Bragg, descrita pela Equação 6.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Equação 6}$$

Onde: n um número inteiro, λ o comprimento de onda, d a distância interplanar e θ é o ângulo em relação ao feixe incidido e difratado. A técnica de difração de raios X satisfaz a lei de Bragg.

A difração de raios X neste trabalho permitiu a identificação de fases presentes nos materiais sintetizados, planos de difração e cálculo do tamanho de cristalito. Algumas análises foram realizadas no Grupo de Eletroquímica e Química Ambiental (GEQAm) da UFVJM, utilizando fonte de radiação Cu (cobre) $K\alpha$ sob a voltagem de 40 (kv) e corrente de 30 (mA). As análises foram realizadas na unidade CNPDIA/EMBRAPA em São Carlos (SP), utilizando fonte de radiação Cu $K\alpha$ sob a voltagem de 30 (Kv) e corrente de 30 (mA), com variação de 2θ no intervalo de 5° a 80° graus em uma taxa de 2° graus por minuto em um difratômetro de raios X (Shimadzu, modelo XRD600).

4.2.2 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica usada para obter informações sobre grupos funcionais em estruturas orgânicas, através das ligações químicas. Ocorre a interação da radiação eletromagnética com átomos e moléculas presentes nas amostras analisadas. Neste estudo a FTIR foi utilizada para identificação de ligações químicas através de grupos superficiais como os grupos hidroxilas (-OH), sendo que a presença de OH está diretamente relacionadas à atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados (PAVIA et al., 2010; SILVA et al., 2017). As análises foram efetuadas utilizando-se um espectrômetro (VARIAN, modelo 640-IR FTIR Spectrometer) no

modo ATR, os espectros foram registrados de 4000 a 400 cm^{-1} em equipamento disponível no laboratório LIPEM VALE da UFVJM.

4.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS, sigla em inglês Diffuse Reflectance Spectroscopy) é uma técnica útil para determinação de E_g em amostras. No processo de reflectância difusa, o feixe de luz incidente penetra na superfície do material analisado, interagindo com a matriz e retorna à superfície após absorção parcial e vários espalhamentos. Simplificadamente ocorre incidência de luz sobre um material sólido e parte da luz pode ser retida pela superfície de forma regular, especular ou difusa.

Um modelo muito utilizado, o de Kubelka-Munk (MURPHY, 2006), foi desenvolvido para esta técnica e é baseado no pressuposto de que a reflectância difusa origina-se a partir da absorção e do espalhamento da luz por uma superfície (Equação 7).

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{s} \quad \text{Equação 7}$$

Onde: (R_∞) é a reflectividade difusa de uma camada de pó, α é a absortividade (ou coeficiente de absorção) em cm^{-1} e s é um fator de espalhamento.

A E_g foi estimada usando a equação de Tauc Equação 8 (VIEZBICKE et al., 2015):

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{Equação 8}$$

Onde: A é a constante de proporcionalidade, h é a constante de Planck, ν a frequência da luz, E_g a energia de *band gap*, α o coeficiente de absorção próxima à borda de absorção e n sendo o valor relacionado ao tipo de transição.

Com o rearranjo da equação, temos as Equações 9, 10 e 11:

$$\propto h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Equação 9}$$

$$\sqrt[n]{\propto h\nu} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 10}$$

$$(\propto h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 11}$$

A constante n , chamada fator de potência do modo de transição, depende da natureza do material, seja cristalino ou amorfo e o fóton em transição. Igualando $(\propto h\nu)^{\frac{1}{n}}$ a zero, temos que $h\nu = E_g$, e então, a energia de *band gap* pode ser obtida plotando um gráfico com os eixos $(\propto h\nu)^n$ ($h\nu$)ⁿ x ($h\nu$), e pela extrapolação de uma reta perpendicular à curva, até a intersecção do eixo de abscissas, onde $(\propto h\nu)^{\frac{1}{n}}$ é zero (HASSANIEN & AKL, 2016). Os espectros de DRS foram obtidos com um espectrofotômetro UV-vis Shimadzu UV-2600 na faixa de 300-700 nm no departamento de Física da UFSCar – São Carlos (SP).

4.2.4 Termogravimetria (TG)

A análise térmica por termogravimetria (TG) é uma técnica analítica que tem por objetivo avaliar quantitativamente a variação de massa por uma amostra e pode ser medida em função do tempo ou temperatura. As amostras sintetizadas neste trabalho foram avaliadas por TG em função da temperatura para verificar a quantidade de g-C₃N₄ e ZnO através da perda de massa relativa ao g-C₃N₄. Para isso, a análise foi feita em um equipamento (Shimadzu, TGA-50) com fluxo de ar de 60 mL.min⁻¹, a uma faixa de temperatura de 30 °C a 700 °C e em taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. A análise foi feita em equipamento disponível na unidade CNPDIA/EMBRAPA em São Carlos (SP).

4.2.5 Área superficial (BET)

As propriedades de superfícies são fundamentais para diversas áreas de pesquisas associadas à catálise. Uma das medidas fundamentais em relação a essas superfícies corresponde a sua área superficial específica. Em partículas sólidas essa área tem sido usualmente obtida através do método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller e

conhecido pelo nome de BET. Este procedimento utiliza dados referentes à adsorção de um gás, usualmente nitrogênio, e equações provenientes do processo de adsorção identificado pelo procedimento BET que fornece como resultado a área superficial específica (BRUNAUER et al., 1938). Os valores de área superficial específica (S.S.A) foram estimados de acordo com o método BET, usando dados de adsorção de N₂ obtidos em um equipamento Micromeritics ASAP-2020 disponível na unidade CNPDIA/EMBRAPA em São Carlos (SP).

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação (DEDAVID et al., 2007).

As imagens da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG/SEM) foram obtidas usando um microscópio JEOL JSM-6701F, onde foi possível inferir informações sobre a morfologia superficial das amostras. E para completar essa análise foi realizada medida de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) usando um EDS Thermo-Noran equipado com um detector de Si acoplado ao microscópio JEOL JEM 2010, ambos equipamentos da Embrapa Instrumentação.

4.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Microscopia eletrônica de transmissão (MET, *Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica para a caracterização estrutural de materiais com dimensões nanométricas. Um microscópio eletrônico é constituído basicamente por um canhão de elétrons, lentes condensadoras, uma lente objetiva, lentes intermediárias, lentes projetoras e aberturas. Os

canhões mais utilizados são termiônicos e de emissão por efeito de campo. As lentes condensadoras formam um feixe de elétrons paralelo que é transmitido através da amostra. A lente objetiva produz a difração do cristal no seu plano focal e uma imagem real do cristal em seu plano imagem. Esta imagem (ou sua transformada de Fourier, difração) é magnificada pelo sistema de lentes intermediárias e finalmente projetada em um sistema de detecção. Atualmente, CCDs (*Charge-Coupled Devices*) são os detectores mais utilizados. Microscópios de transmissão típicos também são capazes de formar imagens com resolução espacial da ordem de angstroms (HRTEM, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*), o que permite a observação direta da estrutura cristalina no espaço real. Com isso, pode-se analisar a estrutura atômica com alta resolução espacial. Para que uma amostra possa ser analisada por MET é necessário que ela seja muito fina (com alguns nanômetros de espessura), limpa, condutora e estável sob a ação do feixe (WILLIAAMS & CARTER, 1996).

As imagens de MET e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) foram obtidas em um microscópio FEI Tecnai G2 F20 (LCE/UFSCar). Nessa técnica é possível obter informações sobre o material próximo à escala atômica, além da observação de defeitos cristalinos, determinação da fase cristalina, entre outras avaliações.

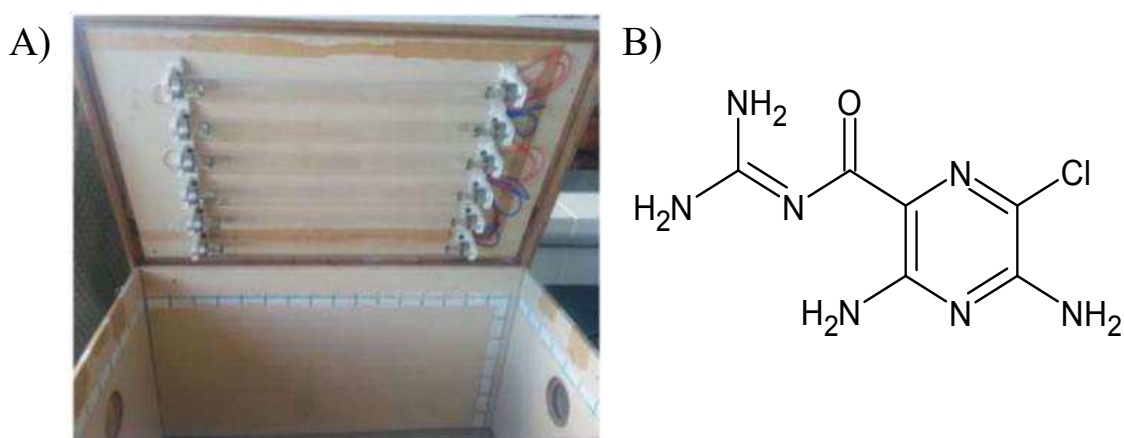
4.3 Testes de fotodegradação do fármaco amilorida

Os testes de fotodegradação da amilorida das amostras sintetizadas foram analisados em um fotorreator equipado com seis lâmpadas fluorescentes colocadas no topo do reator com emissão na faixa do ultravioleta ou visível. Este fotorreator foi conectado a um trocador de calor que mantinha a temperatura em torno de 20 °C (FIG. 15 A).

As suspensões aquosas foram obtidas por dispersão de 10 mg de cada fotocatalisador em 20 mL de soluções aquosas do fármaco amilorida (AML) a 10 mg.L⁻¹. Esse fármaco é um diurético, podendo ser encontrado em concentrações elevadas em efluentes hospitalares logo sua degradação facilitará a descontaminação de águas residuais. Sua estrutura molecular mostra a presença de grupos funcionais que podem ser atacados pelos radicais gerados no processo fotocatalítico (FIG. 15 B).

Antes do teste fotocatalítico, as suspensões eram previamente mantidas no escuro por 12 h para alcançar o equilíbrio de adsorção/dessorção. A redução da concentração de AML foi analisada em um espectrofotômetro de feixe duplo (equipamento Shimadzu UV 6300PC) a 285 nm em diferentes períodos. Todas as medidas foram realizadas em triplicata. A estabilidade do fotocatalisador sintetizado (ZnO:CN_{50%}) foi avaliada através da realização de três experiências de reuso após 260 min sob irradiação visível.

Figura 15: (A) Fotorreator utilizado na fotodegradação (B) Estrutura molecular da amilorida.



Fonte: Autoria própria.

As principais espécies ativas no processo de degradação fotocatalítica também foram investigadas através da adição de agentes inibidores ou sequestradores de radicais. São encontrados trabalhos que reportam o uso de marcadores para as espécies que são apontadas como protagonistas nos mecanismos de fotodegradação: radicais hidroxila, buracos, elétrons, radicais aniônicos superóxido.

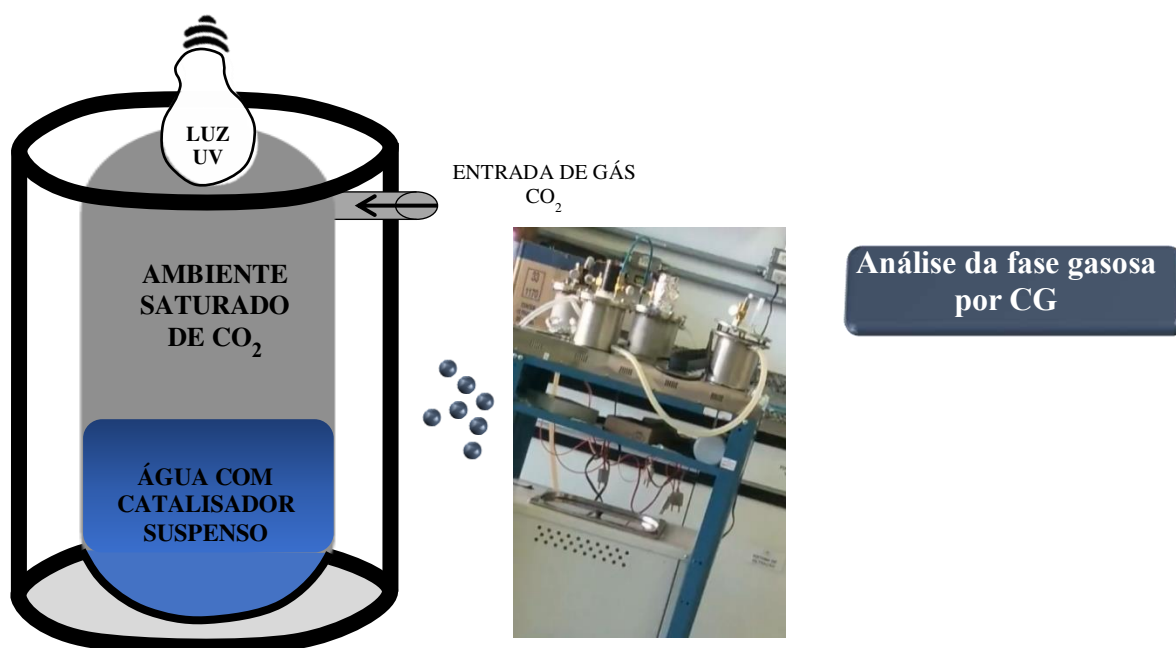
O álcool isopropílico tem sido o sequestrador de radicais hidroxila mais eficiente, por apresentar uma alta constante de velocidade de reação com o $\bullet\text{OH}$. Foi adicionado ao meio reacional álcool isopropílico a $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, afim de determinar se a oxidação é causada diretamente pelos buracos (h^+) ou pelo radical (PELIZZETTI & MINERO, 1993; DANESHVAR et al., 2004). A importância da participação da oxidação direta pelos buracos pode ser elucidada através da adição de espécies que interajam com eles preferencialmente ao substrato, assim foi adicionada a reação oxalato de sódio a 10 mmol.L^{-1} (PINTO et al., 2018).

A participação dos elétrons nos processos de foto-oxidação se relaciona com a capacidade de reduzir o oxigênio molecular presente no meio reacional à radical superóxido, porém também pode ocorrer a recombinação com os buracos, prejudicando o processo de oxidação. Assim foi adicionado ao meio brometo de potássio a 10 mmol.L^{-1} (GIAHI et al., 2012) a fim de inibir os elétrons de participarem do processo fotocatalítico.

4.4 Testes de Fotorredução do CO_2

A fotorredução de CO_2 foi realizada em um reator cilíndrico de aço coberto com vidro borossilicato com um volume total de 240 mL (FIG. 16). A reação ocorreu com 100 mg de catalisador suspensos em 100 mL de água destilada. Para saturar a água dentro do reator e expulsar o restante dos gases atmosféricos, borbulhou-se CO_2 no reator por 20 min no fluxo de 20 mL.min^{-1} . O reator foi então uniformemente aceso por dentro usando uma lâmpada UVC (PHILIPS 5W) protegida por um tubo de quartzo com um comprimento de onda máximo de 254 nm ($0,167 \text{ mW/cm}^2$).

Figura 16: Ilustração do sistema utilizado na fotorredução do CO_2 .



Fonte: Autoria própria.

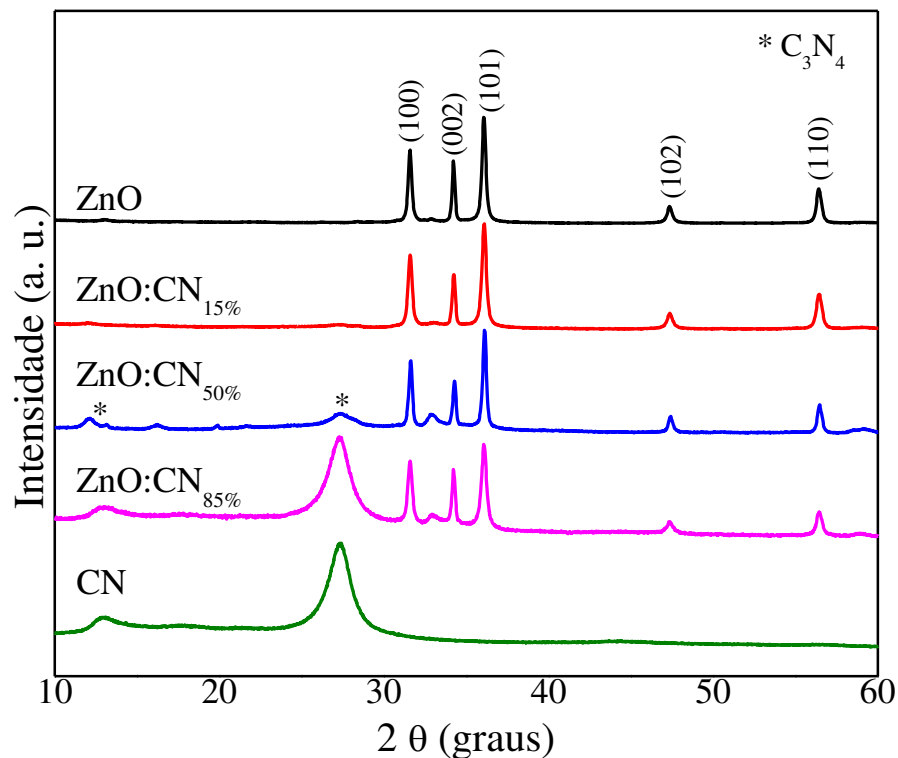
O desempenho fotocatalítico das amostras de ZnO, CN, ZnO:CN_{15%}, ZnO:CN_{50%} e ZnO:CN_{85%} foi monitorado por 6 h, coletando a amostra gasosa com uma seringa à prova d'água, que foi injetada em um cromatógrafo a gás (CG) para analisar a quantidade de CO, CH₄ e C₂H₄. Os ensaios brancos sem catalisador foram realizados para avaliar o efeito da fotólise e corrigir a formação total do produto por fotocatalise. Os produtos gasosos foram determinados por cromatografia gasosa (Varian, CP-3800) equipada com um detector de condutividade térmica (TCD) e um detector de ionização de chama (FID), utilizando uma coluna empacotada (HayeSep N (0,5 mx 1,8")) com fluxo de 30 mL.min⁻¹ de H₂, 300 mL.min⁻¹ de ar e 30 mL.min⁻¹ de N₂. A temperatura do injetor foi ajustada a 150 °C, enquanto as temperaturas do detector TCD e FID foram de 200 e 150 °C respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Materiais sintetizados e caracterizações

Todos os materiais sintetizados foram caracterizados por DRX, como mostrado na Figura 17. Os picos em 2θ que estão em 32° , 35° , 36° , 48° , 57° , 63° , 67° , 68° e 69° correspondem respectivamente aos planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201) do ZnO cristalino na fase hexagonal wurtzita [JCPDS nº 36-1451]. Esses picos bem definidos e de alta intensidade indicam alta cristalinidade da fase ZnO nas amostras de ZnO puro, ZnO:CN_{15%}, ZnO:CN_{50%} e ZnO:CN_{85%}.

Figura 17: Padrões DRX das amostras sintetizadas. Os picos principais são identificados pelos índices de Miller das fases cristalina de ZnO e g-C₃N₄.



Fonte: Autoria própria.

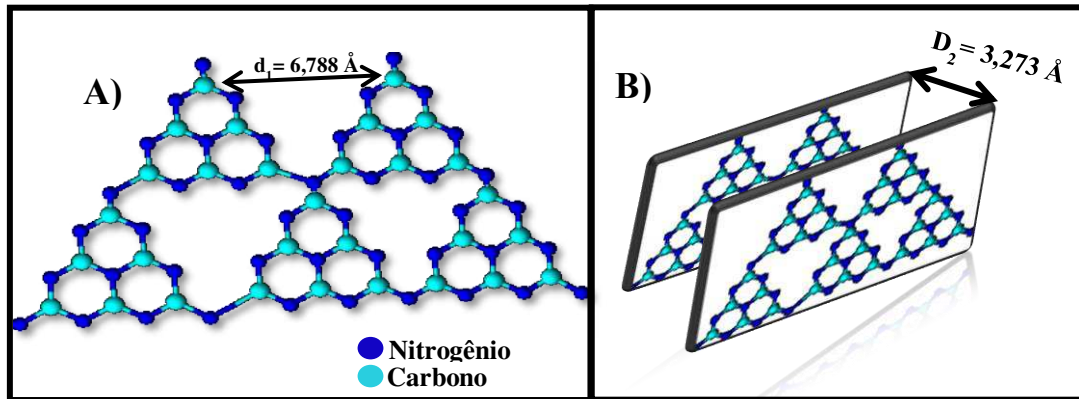
Durante a síntese a massa de g-C₃N₄ adicionada a solução de acetato de zinco foi diferente para cada heteroestrutura, no padrão cristalográfico dos compostos sintetizados fica evidente através da intensidade dos picos a proporção das fases presentes. Na heteroestrutura ZnO:CN_{15%} os picos relativos ao ZnO ficaram mais intensos enquanto na heteroestrutura ZnO:CN_{85%}, esses mesmos picos ficaram menos intensos. Esse resultado é de interesse quando comparado com outros estudos (MILÃO et al., 2012; LIU & ZENG, 2003; ZHENG et al., 2007; SILVA et al., 2017; BAI & LIU, 2010; YUAN et al., 2016; ADHIKARI et al., 2015), Adhikari et al., (2015) sintetizou ZnO cristalino usando ZnCl₂ como precursor em duas etapas de síntese com aquecimentos seguidos de 500 °C e 520 °C. Assim, fica evidente que a síntese de ZnO em solução aquosa à temperatura ambiente, sem qualquer tratamento térmico, foi eficiente para se obter o ZnO cristalino. Acredita-se que o pH da síntese (aproximadamente 10) e também o precursor do Zn (acetato de zinco) foram fatores críticos para alcançar esse objetivo.

Por outro lado, dois picos largos em 2θ aproximadamente a 13° e 27° com baixa cristalinidade foram atribuídos aos planos cristalográficos (100) e (002) do nitreto de carbono grafítico, g-C₃N₄ [JCPDS n° 87-1526]. Esses picos são oriundos das regiões com uniformidade formadas durante o processo de policondensação.

O pico de difração é menos intenso e alargado em $2\theta = 13^\circ$ e está relacionado à ordenação no plano (100). A Figura 18 A mostra que esse pico é resultado da separação das unidades heterocíclicas do g-C₃N₄ onde a distância que as separa é de 6,788 Å (CAO et al., 2015; THOMAS et al., 2008; NIU et al., 2012). O segundo pico de difração observado nas amostras é característico do empilhamento entre as camadas grafíticas de g-C₃N₄ com 3,273 Å de distância ilustrado na Figura 18 B, sendo este mais intenso em aproximadamente $2\theta = 27,25^\circ$ referente ao plano (002) (YUAN et al., 2016; WANG et al., 2017; KUMAR et al., 2018; CAO et al., 2015).

Os picos de g-C₃N₄ são mais intensos nos padrões de DRX das amostras g-C₃N₄, ZnO:CN_{50%} e ZnO:CN_{85%} o que evidencia a maior proporção de g-C₃N₄ presente na heteroestrutura. No entanto, na amostra com menor proporção em massa de g-C₃N₄ os picos em 13° e 27° não são perceptíveis.

Figura 18: A) Ilustração das unidades heptazínicas B) e o empilhamento de camadas do g-C₃N₄.



Fonte: Autoria própria.

Outra possibilidade é calcular o tamanho de cristalito D_{hkl} através dos parâmetros obtidos pelo padrão de raios X. O tamanho de cristalito pode ser estimado pela equação de Scherrer, descrita na Equação 12 (CULLITY & STOCK, 2001).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Equação 12}$$

Onde: D_{hkl} : Diâmetro médio dos cristalitos; K: Constante da forma das partículas, λ : Comprimento de onda da radiação; θ : Ângulo de difração; β : Largura na metade da altura do pico.

A Tabela 5 mostra os valores do tamanho de cristalito da fase ZnO calculados considerando forma esférica para os cristalitos e admitindo 0,9 como constante da forma das partículas. Foram utilizados os picos de difração dos planos (100), (002) e (101), das amostras sintetizadas. Os valores obtidos mostram que em todas as condições avaliadas obteve-se nanopartículas (dimensões em torno de 33 a 46 nm), sendo que o maior crescimento foi observado na amostra de ZnO e ZnO:CN_{50%} (40 nm e 41 nm respectivamente).

Aparentemente o ZnO cresce preferencialmente em uma direção específica, pois os tamanhos de cristalitos na direção perpendicular aos planos (002) foram os mais altos para cada amostra contendo o ZnO (ZnO, ZnO:CN_{15%}, ZnO:CN_{50%} e ZnO:CN_{85%}).

Tabela 5. Tamanhos de cristalito (D_{hkl}) calculados usando a equação de Scherrer.

Amostra	D_{hkl} (nm)			D_{hkl} (nm) Média
	(100)	(002)	(101)	
ZnO	39	46	34	40
ZnO:CN _{15%}	35	40	33	36
ZnO:CN _{50%}	38	45	41	41
ZnO:CN _{85%}	33	44	34	37
g-C ₃ N ₄	-	-	-	-

Fonte: Autoria própria.

Os materiais sintetizados também foram caracterizados por TG, como mostrado na Figura 19 (A e B). O TG foi utilizado para estimar a quantidade de g-C₃N₄ nas heteroestruturas, pois esse composto não é termicamente estável na faixa de 550-650°C enquanto o ZnO é completamente estável nessa faixa (DONG et al., 2014; WANG, 2004). Na Figura 19 A, é possível observar pequenas perdas de massa em baixas temperaturas (de cerca de 5%) nas amostras ZnO, ZnO:CN_{15%} e ZnO:CN_{50%}, provavelmente em relação à liberação de água (QIN et al., 2017; MOURÃO et al., 2013). Como a síntese ocorre em meio aquoso e sem tratamento térmico com aquecimento acima de 100 °C esse desprendimento de moléculas de água já era esperado.

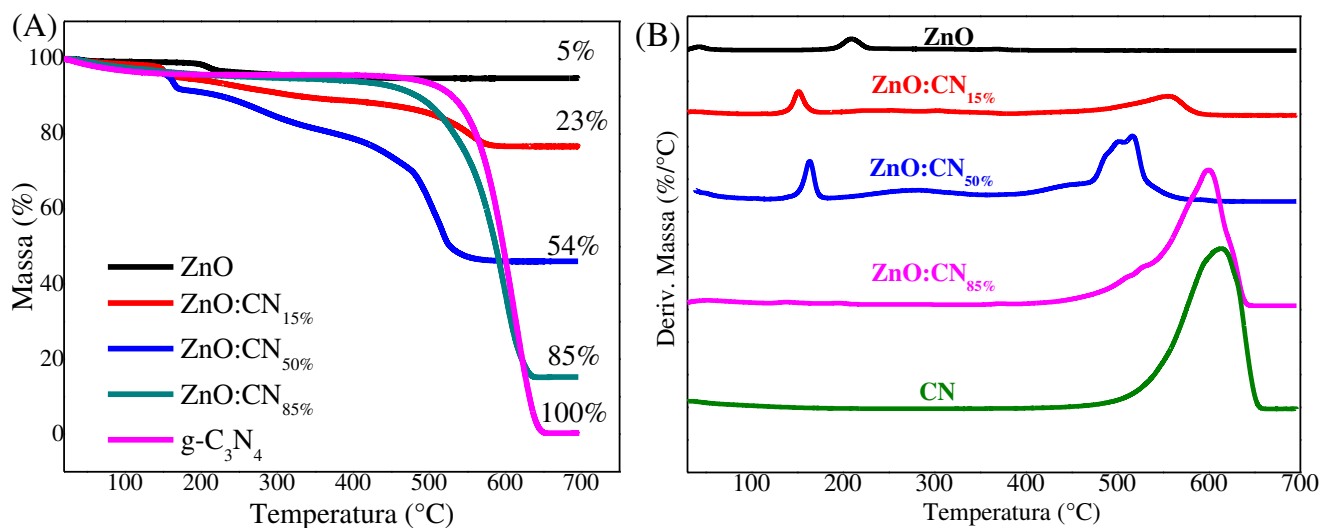
Portanto, considerando as perdas de massa observadas em baixas temperaturas e na faixa de temperatura do g-C₃N₄, é possível considerar que a massa restante é de ZnO. A heteroestrutura ZnO:CN_{50%} apresentou 44% g-C₃N₄ e é a heteroestrutura com maior diferença entre a massa esperada e a massa obtida. Por outro lado, as heteroestruturas ZnO:CN_{15%}, ZnO:CN_{85%} apresentaram aproximadamente 18% e 80%, respectivamente, de massa de g-C₃N₄. Assim, os resultados do TG indicam que as porcentagens de g-C₃N₄ de todas as amostras sintetizadas foram bastante semelhantes às utilizadas durante as sínteses.

Esse resultado prova que a metodologia aplicada, além de simples, também é muito útil na manutenção dos valores esperados de g-C₃N₄ nas heteroestruturas ZnO:g-C₃N₄. Na literatura é evidenciado que a manutenção e controle da massa final e da proporção desejada na heteroestrutura é um desafio nas metodologias de síntese, Ferreira et al., (2018) relatou dificuldades no controle da massa de g-C₃N₄ após a calcinação de melamina utilizando

o método dos precursores poliméricos, em que se observava a formação de heteroestruturas $\text{SrTiO}_3\text{:g-C}_3\text{N}_4$ apenas em proporções acima de 88% de melamina.

Na Figura 19 B, também é notado que os picos relativos à perda de massa para a decomposição de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ocorreram em temperaturas mais baixas para as heteroestruturas, especialmente para a amostra $\text{ZnO:CN}_{50\%}$. Uma possível explicação para essa observação é que o ZnO provavelmente agiu como um catalisador para a decomposição térmica do $\text{g-C}_3\text{N}_4$, pois a temperatura foi aumentada durante a análise de TG, comprovando o contato (heterojunção) entre essas. Esse recurso é interessante, pois a presença de heterojunções pode permitir a separação dos portadores de carga, tornando-os disponíveis para reações redox de superfície interessante para diferentes aplicações que serão discutidas neste trabalho (DONG et al., 2014; MAMBA & MISHRA, 2016).

Figura 19: (A) Curvas de TG apresentando a porcentagem de massa em função da temperatura. No final de cada curva de TG é apresentada a massa total perdida (B) a primeira derivada das curvas de perda de massa pela temperatura ($\%/\text{°C}$).



Fonte: Autoria própria.

A área superficial do fotocatalisador (S.S.A) é muito importante na eficiência do processo sendo assim uma motivação para a utilização de nanopartícula. A Tabela 6 mostra os valores da área superficial específica das amostras sintetizadas.

Tabela 6. A área de superfície específica (S.S.A.) dos materiais sintetizados.

Amostra	S.S.A. ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) (A_s)
ZnO	6
ZnO:CN _{15%}	15
ZnO:CN _{50%}	11
ZnO:CN _{85%}	21
g-C ₃ N ₄	19

Fonte: A autoria própria.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para investigar as composições químicas dos materiais obtidos. A Figura 20 mostra os espectros de FTIR obtidos de todas as amostras sintetizadas. O espectro de ZnO:CN_{85%} apresenta sinais de grupos funcionais semelhantes ao do espectro do g-C₃N₄ devido à sua alta quantidade de g-C₃N₄.

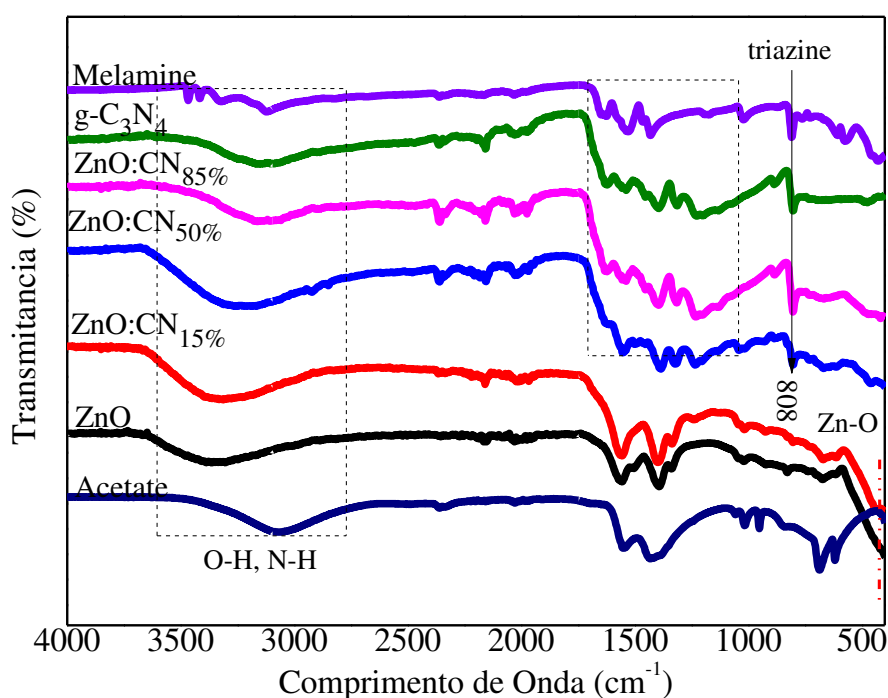
No intervalo de 1340 e 1640 cm^{-1} é possível identificar um grupo de sinais nas amostras CN, ZnO:CN_{85%} e ZnO:CN_{50%} que pode ser atribuída à vibração típica de alongamento das ligações C-N e C=N nos heterociclos do g-C₃N₄ (LE et al., 2017; KANG et al., 2012). Unidades de triazina podem ser identificadas no espectro na região de 808 cm^{-1} , como o g-C₃N₄ é formado por essas estruturas essa banda fina evidencia a sua presença nas heteroestruturas (LE et al., 2017; KUMAR et al., 2014; XIANG et al., 2011). Este pico foi observado nos espectros de melamina, CN, ZnO:CN_{85%} e ZnO:CN_{50%}.

O espectro do ZnO:CN_{15%} apresenta se muito parecido com o espectro do ZnO devido a menor quantidade de g-C₃N₄ em sua estrutura como indicado pelo TG e DRX. A banda na faixa de 500 a 400 cm^{-1} está relacionada ao modo de alongamento Zn-O na rede de ZnO (SILVA et al., 2017). Esses sinais estão presentes em amostras com altas porcentagens de ZnO: ZnO, ZnO:CN_{15%}.

Além disso, a intensidade da banda na faixa entre 3600-2750 cm^{-1} refere-se a vibrações O-H e/ou N-H (PAVIA et al., 2010). Isso pode ser visualizado na amostra de ZnO:CN_{85%}, onde as vibrações N-H são mais significativas e indicam uma ligeira mudança no pico mais nítido (ADHIKARI et al., 2015). A maior intensidade na amostra de ZnO:CN_{50%} pode provavelmente ser explicada pelas maiores contribuições de ambos, ou seja, a vibração

OH é causada principalmente pela presença de ZnO, enquanto a vibração N-H aparece principalmente como resultado da presença de g-C₃N₄. É importante ressaltar que nossos estudos anteriores demonstraram que os grupos superfície-OH desempenham um papel essencial na fotodegradação de poluentes orgânicos, especialmente se o radical hidroxila for a espécie ativa dominante do processo (SILVA et al., 2017; MOURÃO et al., 2014).

Figura 20: Espectros de FTIR obtidos dos precursores e das amostras sintetizadas.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 21 A mostra os espectros de UV-vis obtidos a partir de medidas de DRS dos materiais sintetizados. Esse resultado mostra o percentual de refletância do material. A fotoabsorção do ZnO em torno de 400 nm indica que a transição de um elétron da BV para BC ocorre na região do UV. O g-C₃N₄ apresenta um espectro mais restrito onde fica evidente sua fotoabsorção em comprimentos de onda maiores, sendo assim necessária uma quantidade menor de energia (radiação visível) para migrar um elétron da BV para BC. Esses resultados já eram esperados e estão consistentes com trabalhos anteriores (HE et al., 2015; JUNG et al., 2019; SUN et al., 2019; YUAN et al., 2016; ALIM et al., 2005).

As heteroestruturas sintetizadas apresentaram diferentes espectros de absorção onde é notável que a proporção de ZnO e g-C₃N₄ presente tem grande contribuição em suas propriedades ópticas. A heteroestrutura ZnO:CN_{85%} tem a maior proporção de g-C₃N₄ e apresentou uma absorção em comprimento de onda maior (região do visível) enquanto a heteroestrutura ZnO:CN_{15%} foi ativa em comprimentos de onda menores (mais próximo do UV).

Para o cálculo da E_g deve-se levar em consideração o tipo de transição eletrônica que ocorre no material. Materiais com E_g direto são aqueles em que o vetor de onda do nível mais alto da BV coincide com o vetor de onda do nível mais baixo da BC, permitindo a transição direta apenas pela absorção de fótons (BACCARO & GUTZ, 2018). Quando os níveis mencionados das bandas não coincidem no mesmo momento, o processo de fotoexcitação depende também da interação do elétron com um fônon (quantum de vibração da rede cristalina) para transferência de momento, reduzindo a probabilidade de ocorrência do fenômeno (BACCARO & GUTZ, 2018).

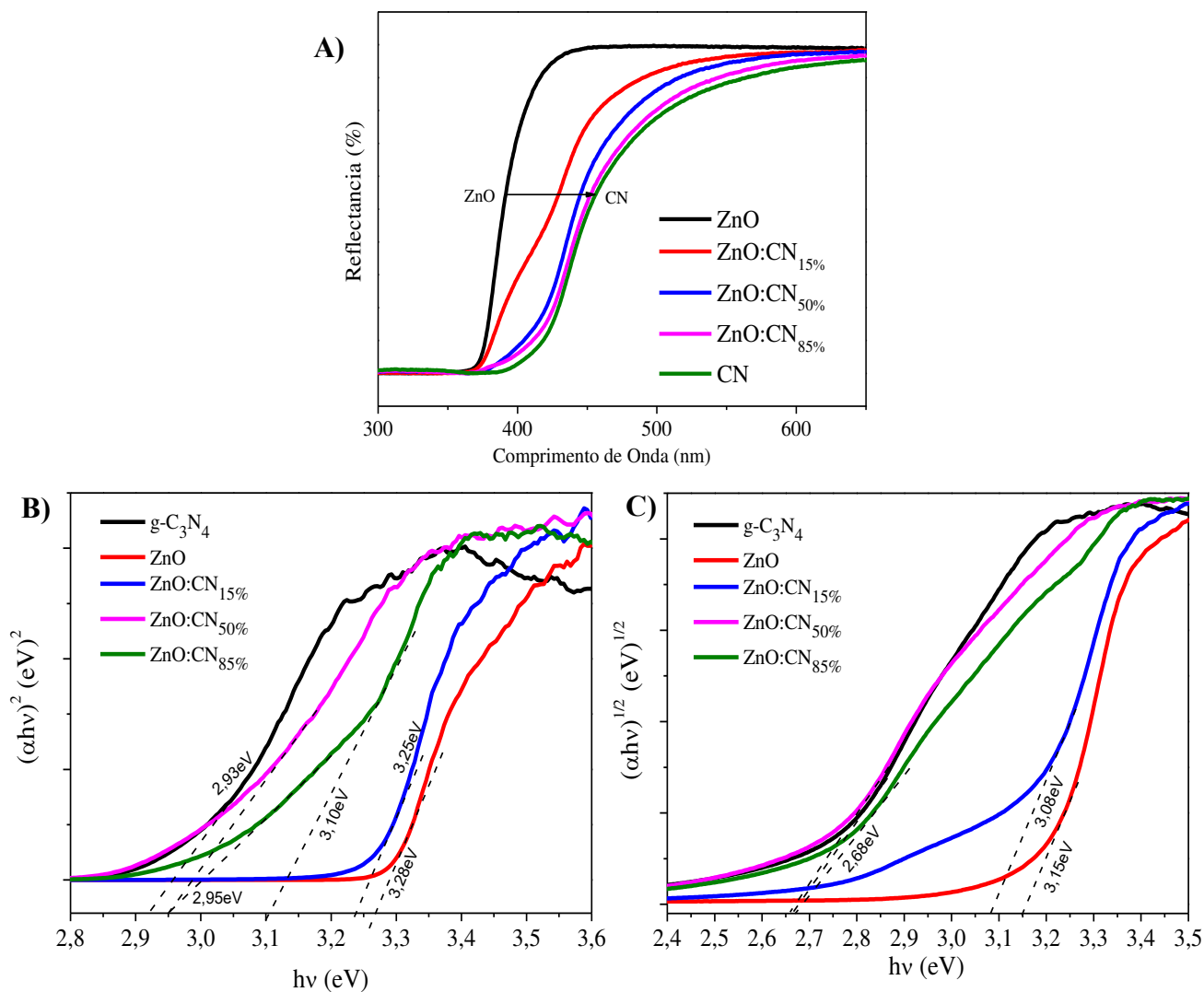
O semicondutor ZnO é descrito na literatura como um material de E_g direto, enquanto o g-C₃N₄ depende da unidade de formação e da posição das bandas apresentando em sua maioria E_g indireta (LIU, 2016). De acordo com Viezbicke et al., (2015) para identificar o correto tipo de transição em um material sintetizado é necessário plotar os gráficos de Tauc para transições direta e indireta para comparar qual fornece o melhor ajuste. A Figura 21 B mostra o gráfico de Tauc para os materiais sintetizados indicando uma transição direta e a Figura 21 C indicando uma transição indireta. Os valores de E_g dos materiais foram calculados com a extrapolação de uma reta perpendicular à curva, até a intersecção do eixo de abscissas e esses valores estão expostos na Tabela 7. A partir da análise dos gráficos e dos resultados apresentados na tabela, percebe-se que os valores de E_g estimados para o ZnO utilizando-se os diferentes modelos foram próximos, sendo ambos valores próximos ao valor reportado na literatura 3,27 eV) (VIEZBICKE et al., 2015).

Para o g-C₃N₄, o valor estimado está mais próximo ao valor da literatura (2,7 eV) considerando-se a transição do tipo indireta (THOMAS et al., 2008). Por outro lado, percebe-se uma dificuldade maior pra determinar a E_g quando o ZnO e o g-C₃N₄ estão associados, pois o ajuste mais adequado para o ZnO (direto) é diferente do g-C₃N₄ (indireto). Provavelmente há uma tendência de o ajuste indireto ficar mais adequado à medida que a quantidade de g-C₃N₄ aumenta, especialmente se considerarmos que o espectro da amostra

com maior quantidade de g-C₃N₄ (ZnO:CN_{85%}) não segue uma tendência esperada nos espectros diretos. De toda forma, independente do modelo usado, ambos demonstram que ocorreu a diminuição de *band gap* dos materiais heteroestruturados.

Os resultados do DRS, portanto, provaram que com o aumento da quantidade de g-C₃N₄ na amostra, a absorção de radiação é estendida em direção à região visível, pois ocorre a diminuição do valor de *band gap*. Assim, as heteroestruturas sintetizadas (especialmente ZnO:CN_{50%} e ZnO:CN_{85%}) apresentam grande potencial para serem aplicadas em processos fotocatalíticos utilizando-se radiação visível ou até mesmo radiação solar.

Figura 21: (A) Espectros de refletância difusa UV-vis (B) gráfico de Tauc (na inserção) para a transição (A) direta e (B) indireta, obtida a partir de dados de espectros de refletância difusa UV-vis.



Fonte: Autoria própria.

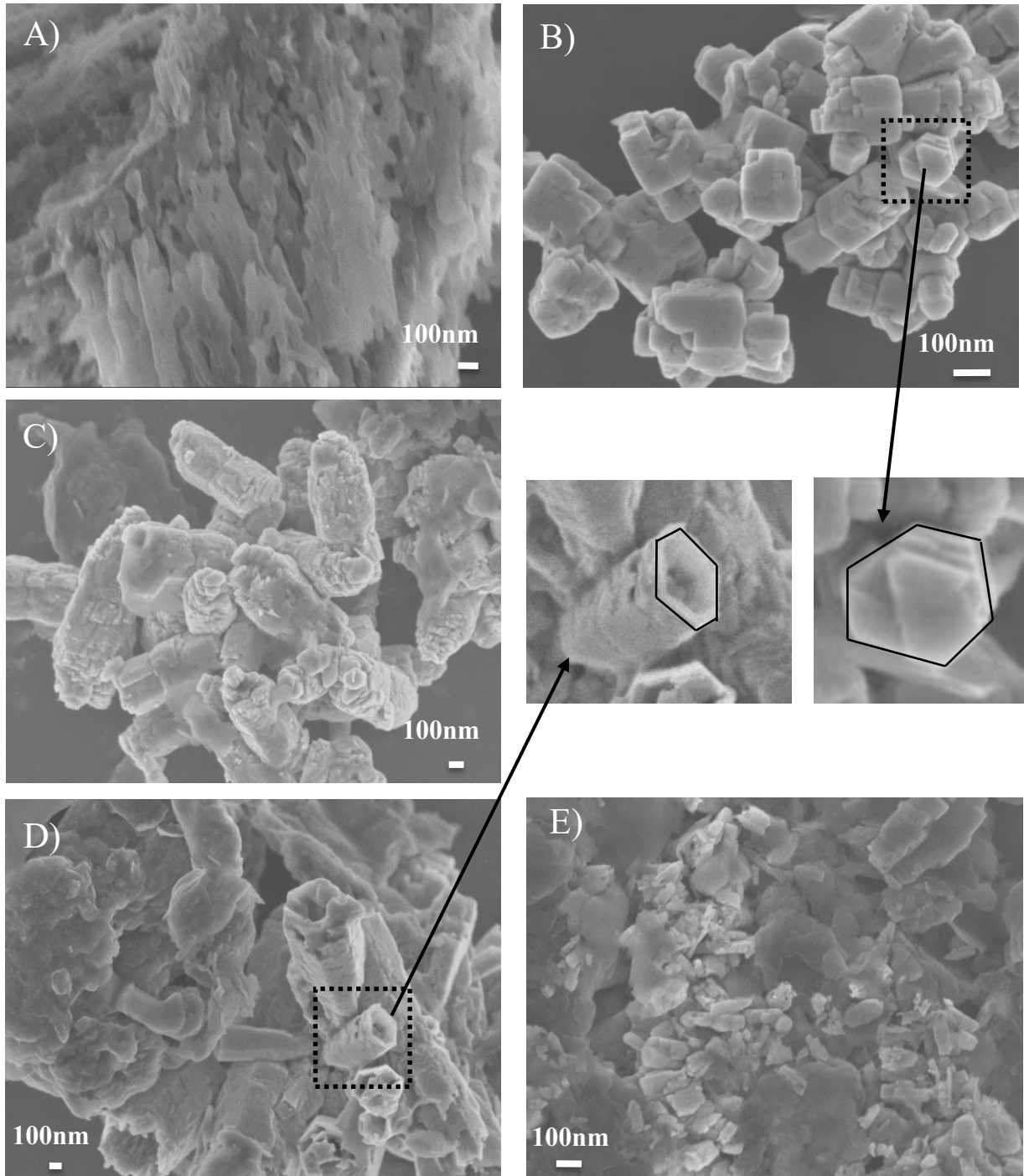
Tabela 7. A energia de *band gap* dos materiais sintetizados.

Amostra	Energia de <i>band gap</i> transição Direta (eV)	Energia de <i>band gap</i> transição indireta (eV)
ZnO	3,28	3,15
ZnO:CN _{15%}	3,25	3,08
ZnO:CN _{50%}	2,93	2,68
ZnO:CN _{85%}	2,95	2,68
g-C ₃ N ₄	2,93	2,68

Fonte: Autoria própria.

As morfologias das amostras sintetizadas podem ser vistas na Figura 22. A micrografia do g-C₃N₄ (FIG. 22 A) demonstra que o pó sintetizado tem a típica morfologia do aglomerado lamelar (FERREIRA et al., 2020). A imagem da amostra de ZnO (FIG. 22 B) mostra partículas irregulares em forma de bastonete com comprimentos micrométricos e base hexagonal de aproximadamente 100 nm, como mostrado na vista inserida da Figura 22 B. Em contraste, a imagem representativa da amostra de ZnO:CN_{50%} (FIG. 22 C) revela a presença de partículas irregulares em forma de bastonete e materiais lamelares, indicando a presença de ZnO e g-C₃N₄, respectivamente. Além disso, a Figura 22 B também sugere que o método de síntese efetivamente causou boa nucleação de partículas de ZnO na superfície do g-C₃N₄, produzindo um contato íntimo entre elas, resultando na formação de heterojunções entre os semicondutores. Assim, as heteroestruturas mostraram morfologias semelhantes a uma mistura de seus componentes, especialmente para a amostra ZnO:CN_{50%}, composta por aproximadamente 50% de cada semicondutor, ZnO ou g-C₃N₄. Além disso, foi observado um grande número de partículas do tipo bastonetes na amostra ZnO:CN_{15%} devido à sua maior porcentagem de ZnO entre as heteroestruturas sintetizadas, enquanto a amostra ZnO:CN_{85%} apresentou uma presença muito menor de partículas do tipo bastonetes, como esperado devido à sua menor porcentagem de ZnO.

Figura 22: Imagens MEV das amostras sintetizadas: A) g-C₃N₄ B) ZnO C) ZnO:CN_{15%} D) ZnO:CN_{50%} E) ZnO:CN_{85%}.

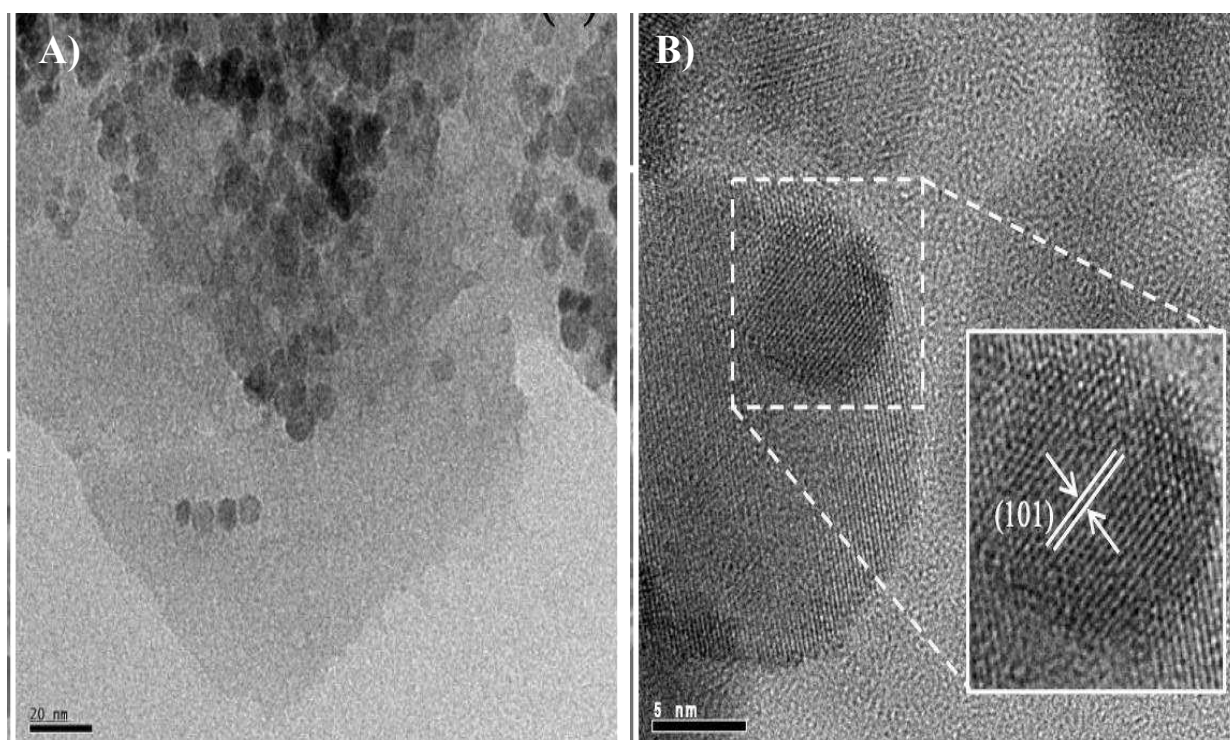


Fonte: Autoria própria.

Uma imagem TEM representativa da amostra de ZnO:CN_{50%} (FIG. 23 A) revela a existência de duas morfologias distintas: nanomateriais lamelares e esféricos/hexagonais. A

imagem HRTEM (FIG. 23 B) confirma que as nanoestruturas esféricas/hexagonais estão relacionadas à wurtzita hexagonal de ZnO, uma vez que mostrou uma distância entre camadas de 0,25 nm, que pode ser atribuída ao (101) plano cristalino dessa fase. Além disso, a Figura 24 traz uma análise de mapeamento EDS representativa (B-E) da região mostrada na Figura 24 A da amostra representativa de ZnO:CN_{50%}, que confirma a presença e a coexistência de elementos relacionados ao ZnO e g-C₃N₄, como C, N, Zn e O. Uma boa homogeneidade na distribuição de partículas de g-C₃N₄ e ZnO também pode ser observada nesta imagem.

Figura 23: (A) Imagens TEM e (B) HRTEM da amostra de ZnO:CN_{50%}. Inserção em (B) uma visão ampliada da imagem HRTEM para uma nanopartícula representativa de ZnO

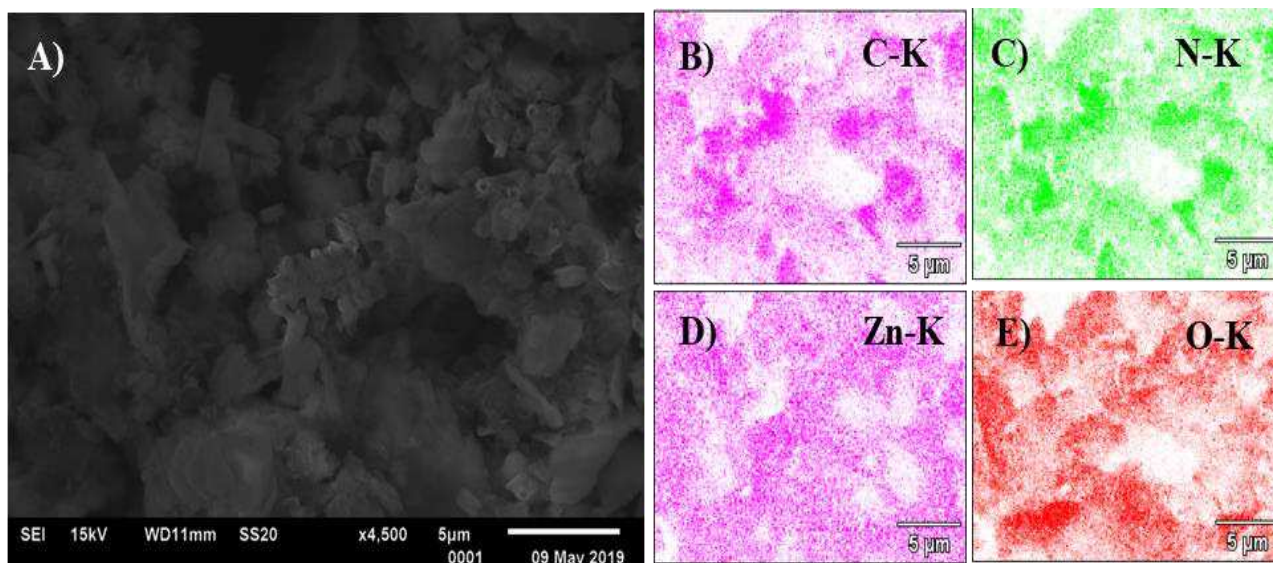


Fonte: Autoria própria.

Portanto, de acordo com nossos resultados MEV, TEM e EDS, foi possível concluir que as hastes de ZnO consistem em aglomerados formados por um grande número de nanopartículas de ZnO menores, dimensionadas entre 5-20 nm. Esse comportamento já foi observado por diferentes materiais, como o BiVO₄, onde uma partícula maior é composta por

partículas menores (LOPES et al., 2016). Também podemos inferir que as partículas de ZnO estão ligadas ao g-C₃N₄, formando assim uma interface comum entre ZnO e o g-C₃N₄.

Figura 24: (A) Imagem obtida por MEV para amostra de ZnO:CN_{50%} (B) - (E) análise de mapeamento de EDS obtida da região ilustrada em (A) para elementos C, N, Zn e O.



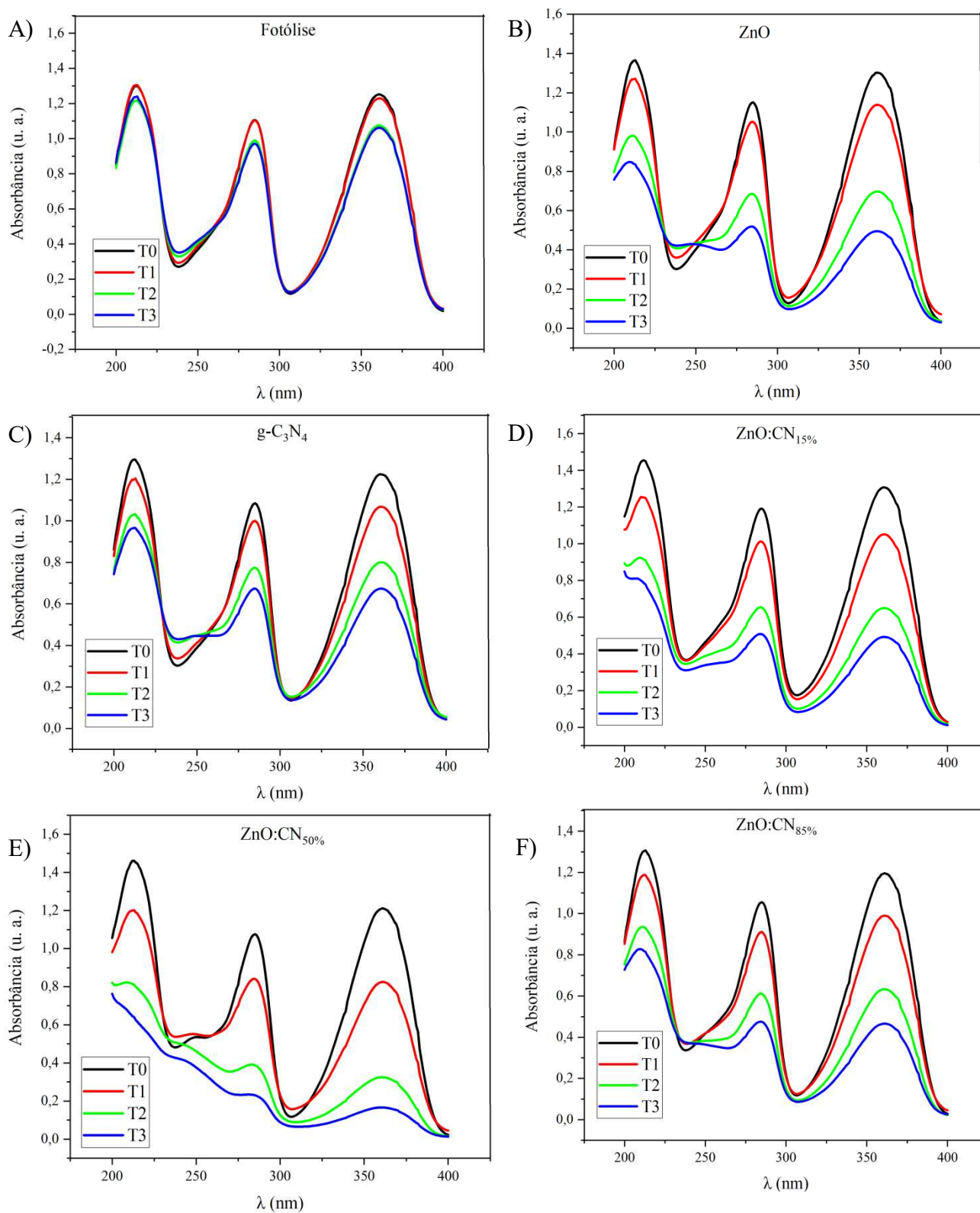
Fonte: Autoria própria.

5.2 Propriedade fotocatalítica dos materiais sintetizados na degradação de compostos orgânicos

Os testes de fotodegradação de compostos orgânicos foram realizados utilizando o fármaco amilorida como molécula controle. As Figuras 25 e 26 mostram os espectros UV-Vis após a irradiação em diferentes tempos. A análise no T0 é a solução sem contato com a radiação, para a radiação UV o T1 corresponde a 30 min de irradiação, T2 após 90 min e T3 a 150 min. Para a radiação visível T1 corresponde a 120 min, T2 a 240 min e T3 a 420 min.

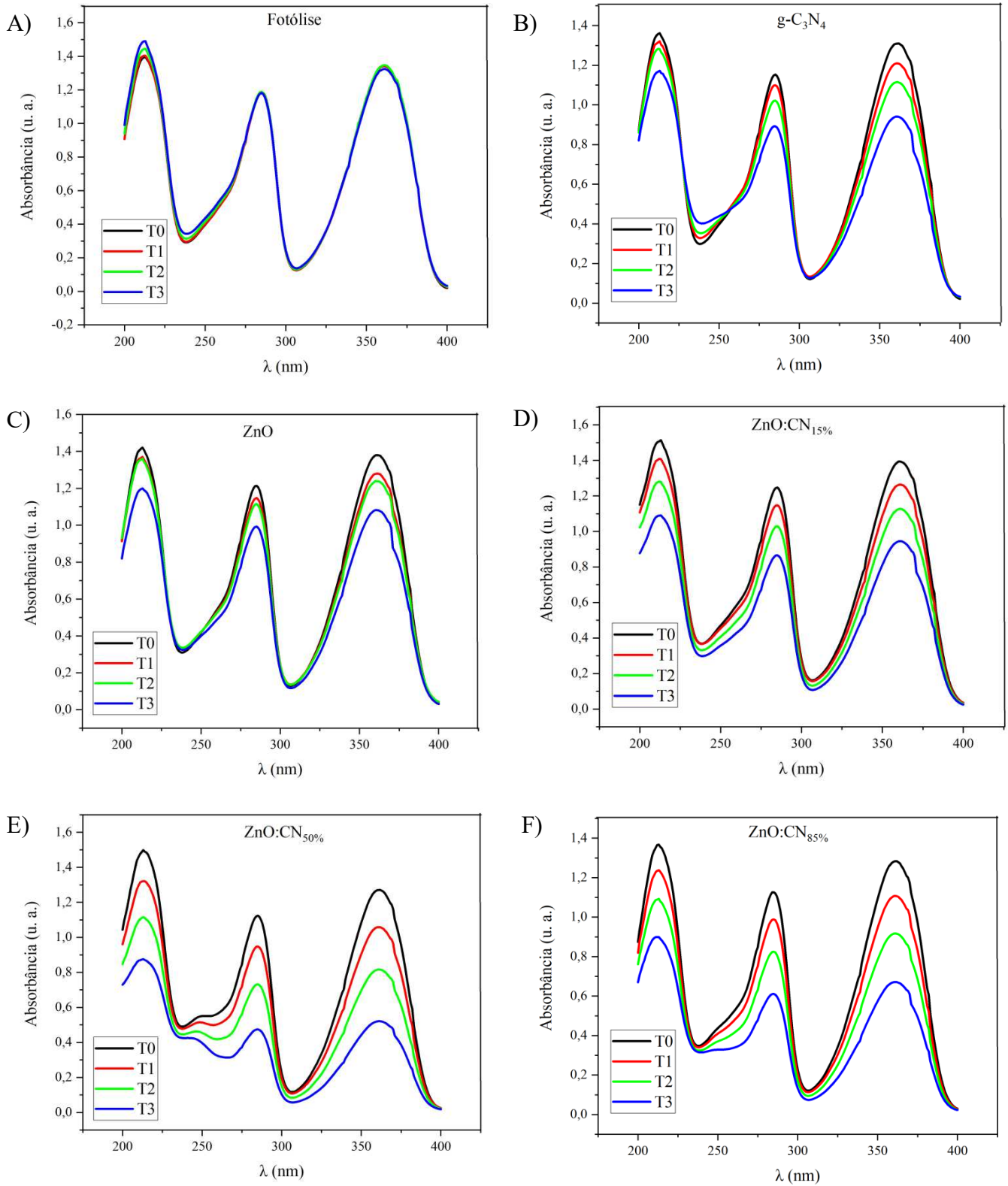
Com base nesses espectros é possível afirmar que o grupo cromógeno da amilorida responsável pela absorção no UV-Vis tem reduzido o que possivelmente é causado pela degradação da molécula. O pico em aproximadamente 285 nm foi utilizado como base para a avaliação da fotodegradação.

Figura 25: Espectro de UV-Vis da fotodegradação da amilorida sobre radiação UV A) fotólise B) g- C₃N₄ C) ZnO D) ZnO:CN_{15%} E) ZnO:CN_{50%} F) ZnO:CN_{85%}.



Fonte: Autorial própria.

Figura 26: Espectro de UV-Vis da fotodegradação da amilorida sobre radiação visível A) fotólise B) g-C₃N₄ C) ZnO D) ZnO:CN_{15%} E) ZnO:CN_{50%} F) ZnO:CN_{85%}.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 27 mostra as curvas de fotodegradação comparando a fotólise direta da amilorida (AML) em solução aquosa com a sua fotodegradação na presença de cada amostra sintetizada sob luz ultravioleta (FIG. 27 A) e visível (FIG. 27 B). A cinética de fotodegradação da amilorida é dada pela Equação 13 em que A é a concentração de fotocatalisador e B é a concentração de AML.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{Equação 13}$$

Onde: v é a velocidade da fotodegradação da AML, k constante de taxa e A e B são respectivamente as concentrações de AML e fotocatalisador no tempo t .

Na fotodegradação sobre radiação ultravioleta (FIG. 27 A) a concentração de fotocatalisador permanece inalterada enquanto a concentração de AML varia com o tempo, o termo A_0 é a concentração inicial. O perfil de fotodegradação evidencia uma cinética de primeira ordem e a equação de cinética foi linearizada como na Equação 14 e 15. Assim a constante k_p pode ser calculada pela inclinação da curva de fotodegradação linearizada (FIG. 28 C), os valores de k_p estão descritos na Tabela 8. Inserido na Figura 28 C os coeficientes de regressão linear (R) indicam que os dados experimentais tiveram um bom ajuste linear (quanto mais próximo de 1 mas apropriado o ajuste).

$$\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = \int_{t_0}^t -k_p dt \quad \text{Equação 14}$$

$$\ln \left[\frac{A}{A_0} \right] = -k_p \Delta t \quad \text{Equação 15}$$

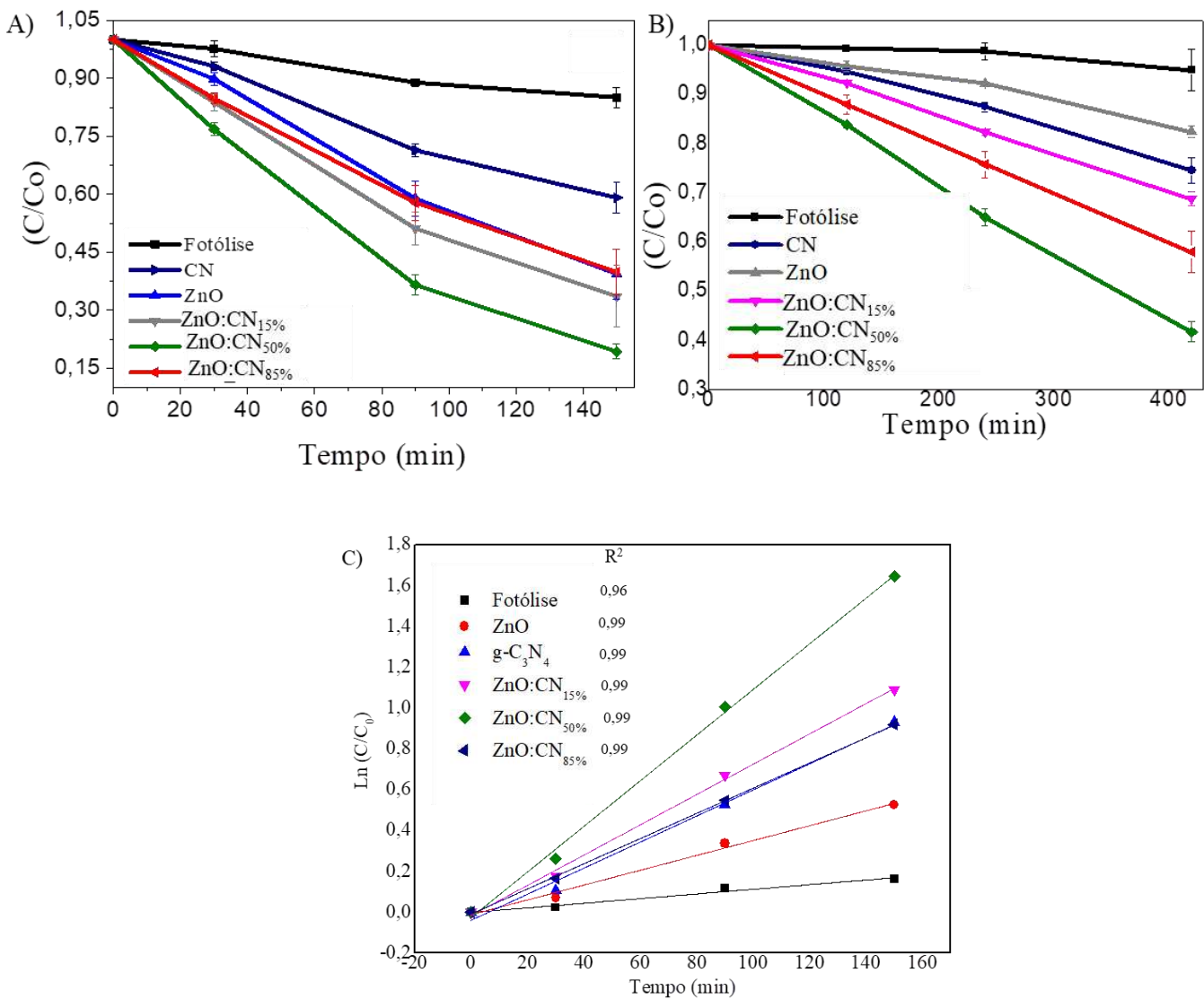
O perfil linear das curvas de fotodegradação sobre radiação visível (FIG. 27 B) é típico de uma reação de ordem zero. Uma hipótese para explicar esse perfil é que a concentração de fotocatalisadores é constante durante o processo assim como a concentração de AML pode ser considerado em excesso nessas condições. Portanto, B é constante o tempo todo, $k[B]$ pode ser substituído por k' ($k[B]=k'$). Assumindo a concentração de AML, A é muito superior ao número de sítios ativos do fotocatalisador, A pode ser tomado como constante, transformando Equação 13 em uma equação de ordem pseudo-zero (Equação 16 e

17) em relação à AML. Logo, as constantes da taxa de reação (k_p) foram calculadas usando o modelo de pseudo-ordem zero, conforme descrito um trabalho anterior MOURÃO e RIBEIRO, 2011.

$$\int_{A_0}^A d[A] = \int_{t_0}^t -k' dt \quad \text{Equação 16}$$

$$\left[\frac{A}{A_0} \right] = - \left(\frac{k_p}{[A_0]} \right) t + 1 \quad \text{Equação 17}$$

Figura 27: Curvas de fotodegradação da AML sob irradiação (A) UV (B) Visível (C) Linearização da curva de fotodegradação sob irradiação UV.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 8: Valores das constantes de velocidade para a reação de fotodegradação da amilorida (AML) na presença dos catalisadores sintetizados.

Amostras	Ultravioleta $k' (x 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	Visível $k' (x 10^{-4} \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
ZnO	3,6	4,1
g-C ₃ N ₄	6,4	6,1
ZnO:CN _{15%}	7,4	7,5
ZnO:CN _{50%}	11,2	14
ZnO:CN _{85%}	6,2	10
AML	1,1	1,2

Fonte: Autoria própria.

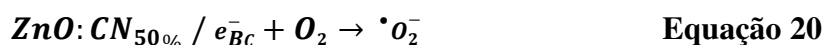
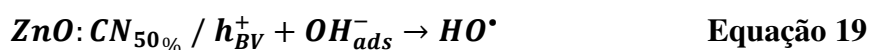
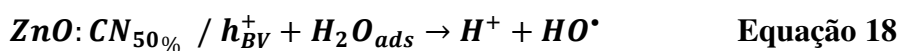
A intensidade da lâmpada muda nos dois testes sendo a luz ultravioleta de maior intensidade, o efeito da potência da irradiação pode ser observada no resultado da degradação da amilorida na ausência do catalisador. A curva da fotólise para a luz ultravioleta teve maior taxa de degradação, enquanto a AML pura permaneceu praticamente inalterada sob radiação visível. Contudo o resultado da fotólise direta foi menos expressiva do que nas fotodegradações com os catalisadores, devido à baixa energia das lâmpadas.

Todas as amostras sintetizadas foram fotoativas, especialmente as heteroestruturas que apresentaram melhores desempenhos para degradar moléculas de AML. As amostras primitivas apresentaram melhor desempenho sob radiação ultravioleta o que evidencia uma maior energia para ativar essas amostras e manter um bom rendimento fotocatalítico.

As heteroestruturas são fotoativas sob as radiações UV e Visível, apresentando melhor desempenho que os materiais puros. Como já foi sugerido nos espectros de DRS (FIG. 23) esse resultado colabora com a premissa que houve redução da energia mínima necessária para ativação dos fotocatalisadores no processo fotocatalítico. A melhor eficiência foi observada para a amostra ZnO:CN_{50%}. É interessante notar que esses resultados não podem ser explicados pela área superficial dos testes de S.S.A (Tabela 6) devido à semelhança entre os resultados de S.S.A. das heteroestruturas. Portanto, o principal efeito está provavelmente relacionado à formação de uma heteroestrutura do tipo II entre as fases ZnO e g-C₃N₄, o que também pode ajudar a aumentar a separação das cargas geradas por fotogeração, além da fotoativação sob luz visível, como já foi relatado em trabalhos anteriores (WANG et al., 2013; VIGNESH et al., 2015). A transferência de carga de g-C₃N₄ para ZnO pode reduzir a recombinação de cargas, melhorando o processo fotocatalítico.

Como as quantidades de ZnO e g-C₃N₄ são as mesmas na amostra de ZnO:CN_{50%}, é provável que as interfaces entre os dois semicondutores ocorram em maiores quantidades do que nas outras heteroestruturas sintetizadas. Assim, a fotoativação na radiação visível do ZnO ocorre devido à presença de g-C₃N₄ e o aumento da separação das cargas fotogeradas devido à presença das heterojunções que alcançou uma condição melhor e otimizada nessa proporção intermediária dos componentes, ou seja, aproximadamente de 50% ZnO e g-C₃N₄.

Após a ativação do semicondutor e da transição de um elétron da BV para BC, o buraco (h⁺) formado na BV apresenta alto potencial de redução entre +1,0 e +3,0 V e poderá oxidar moléculas de água (ou grupos hidroxilas) adsorvida na superfície do semicondutor gerando o radical hidroxila (•OH) (Equação 18 e 19) (MOURÃO et al., 2009).

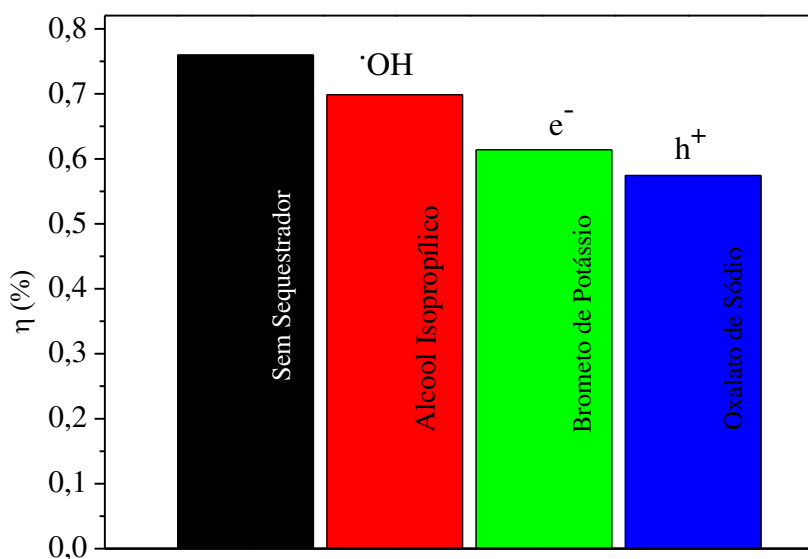


Para detectar as espécies ativas na reação fotocatalítica com catalisador de heteroestrutura ZnO:CN_{50%} sob irradiação visível, foram realizadas experiências de captura usando álcool isopropílico (inibidor de •OH), brometo de potássio (inibidor de elétrons) e oxalato de sódio (inibidor de buracos/lacunas, h⁺) (FIG. 28, onde η é a eficiência de degradação). É possível observar que os ‘sequestradores’ estudados participam da reação, demonstrando que o mecanismo de degradação da AML na presença desta amostra ocorre tanto indiretamente pela formação de radicais, quanto diretamente pela ação dos buracos em uma reação de oxidação das moléculas de AML adsorvidas à superfície do catalisador. A última espécie, por sua vez, demonstra um efeito maior de suprimir a taxa de degradação. Assim, indicando que, embora várias espécies sejam fotogeradas, os buracos fotogerados são a principal via de degradação da AML.

A quantidade de radicais hidroxilas foi pequena, esse fato pode ser explicado através da energia potencial redutora (-2,730 V vs ENH) necessária para formação desse radical. Na radiação visível apenas o g-C₃N₄ está sendo ativado, logo as lacunas geradas nesse semicondutor não produzem •OH. A organização energética das bandas sugere que as

lacunas geradas no g-C₃N₄ migrem para a BV do ZnO que possui um potencial mais negativo com energia suficiente para a geração dos radicais $\cdot\text{OH}$, o que justifica a presença dessa espécie reativa em pequena quantidade.

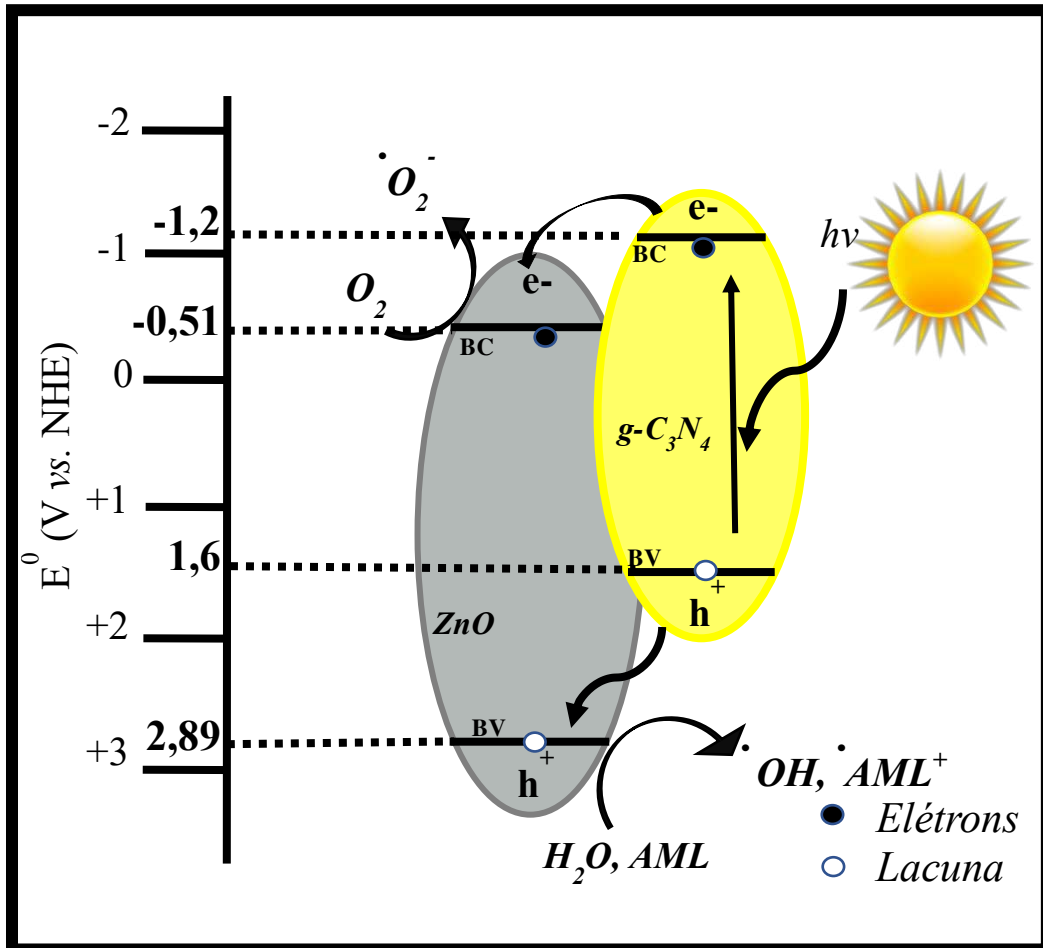
Figura 28: Os efeitos dos inibidores na eficiência de degradação da AML com fotocatalisador de ZnO:CN_{50%} sob irradiação de luz visível.



Fonte: Autoria própria.

Com base nesses resultados, foi proposta uma ilustração simplificada para demonstrar a formação e migração de cargas, bem como os processos de oxidação e redução da BV e BC respectivamente sobre radiação visível. Esta ilustração é mostrada na Figura 29. Primeiramente, as heteroestruturas são fotoativadas sob irradiação visível (ou podem ser ativadas sob radiação solar) devido à presença de g-C₃N₄ na heteroestrutura. O elétron (e^-) pode participar da reação de redução na BC do g-C₃N₄ ou do ZnO, enquanto que o buraco (h^+) pode promover reações de oxidação na BV do g-C₃N₄. A primeira reação (redução) é essencial para melhorar a separação das cargas, diminuindo a recombinação, particularmente nessa heteroestrutura do tipo II, onde o e^- também pode se mover para a BC do ZnO. o ZnO não é fotoativo devido ao seu alto valor de *band gap*, inviabilizando a possibilidade de esquema Z. Na última reação, o h^+ pode oxidar diretamente as moléculas de AML adsorvidas. A ocorrência desse tipo de oxidação na superfície do catalisador é suportada pelo ensaio com os inibidores uma vez que h^+ demonstrou ser a principal espécie ativa do processo.

Figura 29: Ilustração esquemática da fotodegradação usando as heteroestruturas sintetizadas sob radiação visível.



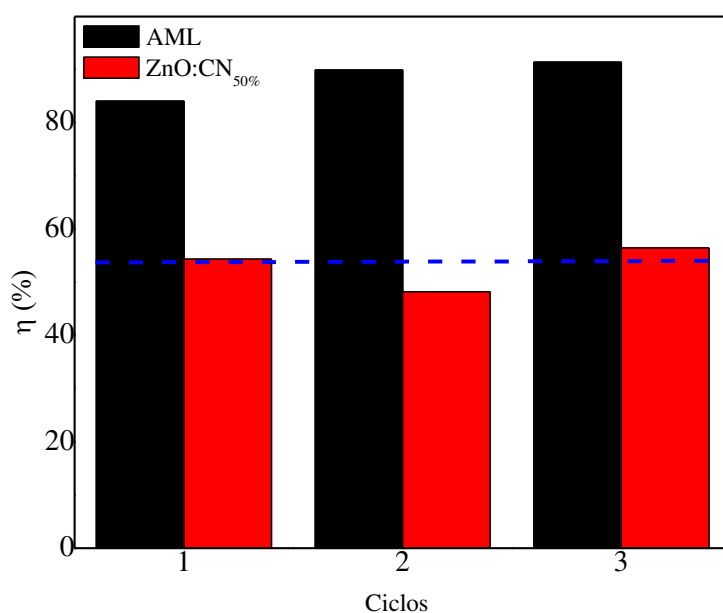
Fonte: Autoria própria.

Uma dificuldade na utilização de semicondutores para fotocatalise é a baixa estabilidade após a excitação dos elétrons. Neste sentido, apesar de apresentar boas propriedades fotocatalíticas alguns não são estáveis quimicamente uma vez que seus ânions são mais facilmente oxidados que a água, resultando em um processo de fotocorrosão (ELLIS et al., 1977). A estabilidade do fotocatalisador é muito importante no processo fotocatalítico, pois faz com que o método se torne mais eficiente e viável.

Assim foi avaliado a estabilidade do fotocatalisador sintetizado mais eficaz (ZnO:CN_{50%}), pois essa propriedade é um parâmetro crucial em aplicações catalíticas em

larga escala. Como mostrado na Figura 30, nenhuma desativação significativa foi observada para esta amostra na fotodegradação da AML, mesmo após três reutilizações sucessivas. Assim, as heteroestruturas sintetizadas mostraram fotoestabilidade e bons desempenhos para degradar a AML sob irradiação visível.

Figura 30: Estabilidade do fotocatalisador de ZnO:CN_{50%} (barra vermelha) durante três ciclos de fotodegradação AML. Fotólise direta de AML (barra preta) também foi apresentada para comparação.



Fonte: Autoria própria.

5.3 Fotorredução do CO₂ utilizando os materiais sintetizados

Após se mostrarem promissores na fotodegradação de compostos orgânicos, os catalisadores sintetizados foram aplicados na fotorredução de CO₂, com o objetivo de convertê-lo em compostos como metano e metanol menos nocivos ao efeito estufa e com valor agregado.

Durante a saturação do meio reacional no interior do reator ocorre a dissolução de CO₂ na água promovendo a formação de espécies ácidas, como o HCO₃⁻ e o H₂CO₃ (Equação 21) reduzindo assim o pH da água (MATÚO & MATUO, 1995). Já foi relatado que em meios ácidos o ZnO se torna instável se solubilizando e durante os ensaios de fotorredução foi

possível observar a descaracterização da fotocatalise heterogênea pois o ZnO se solubilizou. Essa solubilização foi observada após 6h de reação, visualmente, onde a solução não apresentava a fase do catalisador pó em suspensão. Portanto, os resultados do ZnO foram desconsiderados (VOGUEL, 1905).



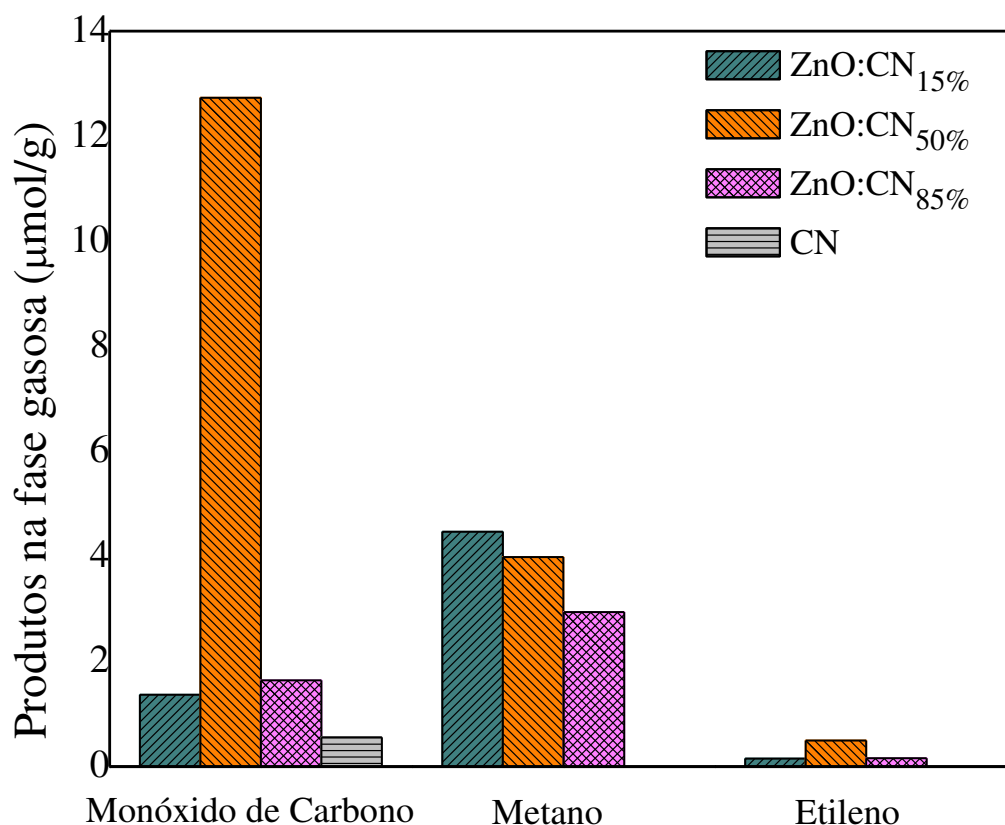
Entretanto, nos testes que utilizaram as heteroestruturas como fotocatalisadores, não ocorreu dissolução. Esse fato é muito importante, pois demonstra melhor estabilidade das heteroestruturas em meio ácido, favorecendo seu uso na fotorredução de CO₂ em meio aquoso. Nos testes de fotodegradação já havia sido avaliado a estabilidade da heteroestrutura ZnO:CN_{50%} em que a eficiência fotocatalítica foi mantida durante o reuso. Após os ensaios de fotorredução fica evidente que a heteroestrutura foi crucial para aumentar a estabilidade dos fotocatalisadores apresentando um processo viável para ser aplicado.

Nestes testes, a análise das amostras de gás indicou a formação dos produtos C₂H₄, CH₄ e CO. Na fase líquida, foi possível observar a formação de CH₃OH apenas nas amostras de ZnO:CN_{50%} e g-C₃N₄. A Figura 31 mostra o desempenho fotocatalítico das amostras CN, ZnO:CN_{15%}, ZnO:CN_{50%} e ZnO:CN_{85%} para redução de CO₂ em CH₄, CO e C₂H₄. Após 6 horas de reação, foi possível observar que a amostra ZnO:CN_{50%} apresentou excelente desempenho na conversão de CO₂ em diferentes produtos: CO, C₂H₄ e CH₄. Além disso, esta amostra apresentou bom desempenho na produção de CH₄, semelhante à amostra ZnO:CN_{15%}, que foi a amostra com o melhor desempenho neste caso.

Os testes de fotorredução de CO₂ foram realizados utilizando-se radiação UV. A estabilidade das heteroestruturas garantiu que o processo fotocatalítico fosse heterogêneo o que possui vantagens quanto a aplicação em escala maior. Além disso, dois pontos principais devem ser destacados para explicar o desempenho das heteroestruturas sintetizadas para fotorredução de CO₂: a migração de portadores de carga devido à presença de heterojunções; a posições BC dos materiais (V vs NHE na FIG. 32). O primeiro favorece a melhor separação das cargas fotogeradas, resultando em uma quantidade maior de elétrons disponíveis para o processo de redução, enquanto o segundo está relacionado à capacidade de reduzir o CO₂ em cada produto químico de valor agregado, tais como CO, CH₄, C₂H₄, entre outros (MA et al., 2014). Nesse sentido, Guo, et. al., (GUO et al., 2016) já relataram a importância da

metodologia de síntese e o alinhamento adequado das bandas nas quais as heteroestruturas do tipo II são eficazes devido ao dimensionamento das bandas semicondutoras, levando a uma melhor separação de carga, melhorando consequentemente o desempenho da redução de CO_2 .

Figura 31: Produtos da fotorredução catalítica do CO_2 após 6 h de reação na fase gasosa

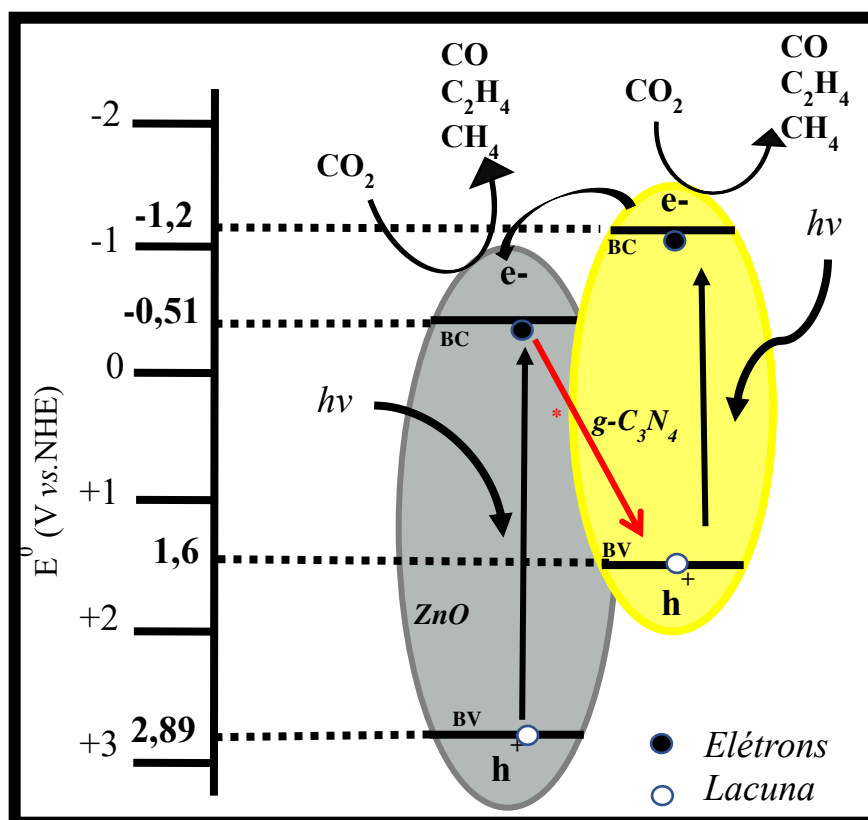


Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Tabela 3 o potencial de redução para a conversão de CO_2 em CO é de $-0,53$ V (V vs. NHE). Como a BC do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ é mais negativa do que o ZnO (FIG. 32), a presença de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ na heteroestrutura é essencial para a produção de CO , o que explicaria o melhor desempenho do $\text{ZnO:CN}_{50\%}$. Esta amostra apresenta quantidades consideráveis de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, além das interfaces ZnO:CN , que favorecem uma melhor separação de carga. Além disso, as conversões de CO_2 em CH_4 e C_2H_4 exigem menor potencial de redução: $-0,24$ V e $-0,34$ V (V vs. NHE), respectivamente (XIONG et al., 2019; VOGUEL, 1905). Nesse caso, é possível que a redução ocorra no BC de ambos, ZnO ou $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Portanto, o bom desempenho fotocatalítico das materiais durante a conversão de CO_2 pode ser atribuído principalmente a: (i) a estabilidade do ZnO promovida pelo acoplamento com o g- C_3N_4 ; e (ii) a formação de heteroestruturas do tipo II que favoreceu a migração das cargas foto geradas e aumentou o potencial de redução do fotocatalisador. É importante ressaltar que o esquema Z direto também seria possível considerando que os testes de fotorredução de CO_2 foram realizados sob irradiação UV, que permite a fotoativação de ambos os semicondutores (ZnO e g- C_3N_4). Este efeito pode influenciar positivamente o potencial de redução da heteroestrutura já que a redução de CO_2 pode ocorrer na BC do g- C_3N_4 (Fig. 32), que apresenta maior potencial de redução que a BC do ZnO.

Figura 32: Ilustração da fotorredução de CO_2 usando as heteroestruturas sintetizadas



Fonte: Autoria própria.

Em uma análise preliminar da fase aquosa por HPLC (*High performance liquid chromatography*) foi possível observar a formação de metanol (CH_3OH), contudo, a conversão do CO_2 em CH_3OH exige maior investigação, pois a sua formação pode ocorrer na presença de ácido carbônico, H_2CO_3 (e/ou íon carbonato, CO_3^{2-}) gerado a partir da dissolução

de CO_2 em água (Equação 13). Como os potenciais de redução (V vs. NHE) são $-0,20$ V (para CO_3^{2-}) e $-0,37$ V (H_2CO_3) (INDRAKANTI et al., 2009), a redução também pode ocorrer na BC do ZnO ou g- C_3N_4 .

6. CONCLUSÕES

Partículas de ZnO altamente cristalinas e heteroestruturas de ZnO:g-C₃N₄ (ZnO:CN_{15%}, ZnO:CN_{50%}, ZnO:CN_{85%}) foram preparadas com sucesso por um método novo e fácil a pH controlado e temperatura ambiente. Esse método é simples, viável e econômico, pois dispensa tratamento térmico na síntese das heteroestruturas. Os resultados de caracterização evidenciam que o novo método de síntese desenvolvido nesse trabalho formam materiais com alta cristalinidade e com a fase desejada. Além disso, o controle e a manutenção das proporções mássicas durante as sínteses foram obtidas e comprovadas pelas análises de TG, pois as massas de g-C₃N₄ nas heteroestruturas coincidem com o valor teórico esperado.

As heteroestruturas sintetizadas mostraram mais estáveis, quando comparados ao ZnO e g-C₃N₄. A presença do g-C₃N₄ nas heteroestruturas aumentou a estabilidade do material, essa estabilidade pode ser observada no reuso dos fotocatalisadores no processo de degradação da AML e na resistência à fotocorrosão no meio ácido do processo de fotorredução de CO₂.

A demanda energética para ativar os fotocatalisadores foi reduzida nas heteroestruturas quando comparado com o ZnO. Nos espectros de DRS foi possível observar o deslocamento na região de absorção para a região do visível inferindo assim uma ativação sob essa radiação. Reduzindo a energia mínima necessária para a transição dos elétrons e possivelmente ativa sobre radiação visível.

Também foi observada nas heteroestruturas fotoatividade significativa sob irradiação com luz ultravioleta e visível em dois processos distintos. A heteroestrutura de ZnO:CN_{50%} apresentou os melhores resultados na fotodegradação da AML na luz visível, promovendo a oxidação dessa molécula observada na absorção UV-Vis. Assim esse catalisador se mostra promissor no tratamento de efluentes contaminados. Os materiais sintetizados também apresentaram bom desempenho na conversão de CO₂ em produtos como CH₄, C₂H₄ e CH₃OH. Os potenciais na BC do ZnO e g-C₃N₄ durante a ativação por luz UV possui energia suficiente para a reação de fotorredução do CO₂.

Assim fica evidente que o material foi sintetizado de forma fácil em temperatura ambiente com boa estabilidade e pode ser aplicado tanto em reações de oxidação promovendo

a fotodegradação de poluentes, quanto em reações de redução para conversão de CO_2 em produtos com valor agregado.

7. PERSPECTIVAS

Como perspectivas futuras do presente trabalho, pode-se mencionar:

- Estudar mais sobre o mecanismo de fotorredução do CO_2 e formas de aplicação do catalisador em escala maior. Investigar o processo fotocatalítico da conversão de CO_2 sobre radiação visível.
- Propor uma forma de aplicação desses catalisadores em filmes ou membranas afim de facilitar sua remoção no meio.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, S. P. et al. Deposition of ZnO flowers on the surface of g-C₃N₄ sheets via hydrothermal process. *Ceram. Int.*, v. 41, p. 12923-12929, 2015.

AISENBERG, S.; CHABOT, R. "Ion-Beam Deposition of Thin Films of DiamondLike Carbon. *Journal of Applied Physics*, v. 42, n. 7, p. 2953, 1971.

ALIM, K. A. et al. Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, v. 97, p. 124313-124319, 2005. 10.1063 / 1.1944222.

ANDELMAN, T. et al. Morphological Control and Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, v. 109, p. 14314-14318, 2005. 10.1021/jp050540o.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. *Quim. Nova*, v. 41, p. 326-339, 2018.

BAI, H.; LIU, X. Green hydrothermal synthesis and photoluminescence property of ZnO₂ nanoparticles. *Mat. Lett.*, v. 64, p. 341–343, 2010.

BRNHEBAL, H. et al. Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol–gel process. *Alexandria Engineering Journal*, v. 52, p. 517-523, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2013.04.005>.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309, 1938.

BUENO, R. T. et al. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. *Quim. Nova*, v. 42, p. 661-675, 2019.

BYZYNSKI, G. et al. High-performance ultraviolet-visible driven ZnO morphologies photocatalyst obtained by microwave-assisted hydrothermal method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 353, p. 358–367, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.032>.

CALLISTER, W. D. J. *Materials science engineering: an introduction*. 1997.

CAO, S. et al. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. *Advanced Materials*, v. 27, p. 2150-2176, 2015.

CAVALCANTE, L. A. et al. Avaliação do ZnO sintetizado pelo método de pechini na degradação do corante azul de metileno. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 1, 2015. 10.5151/chemeng-cobeqic2015-461-34085-261968.

CHILITI, T. et al. Síntese de óxido de zinco pelo método dos precursores poliméricos e avaliação de parâmetros de síntese no controle de formação de fase. IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, São Carlos, SP, 2017.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-ray diffraction*, USA, v. third. ed., 2001.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 162, p. 317–322, 2004.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura*. microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEGEN, A.; KOSEC, M. Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 7, 2000.

DEM'YANETS, L. N.; LI, L. E.; UVAROVA, T. G. Zinc oxide: Hydrothermal growth of nano- and bulk crystals and their luminescent properties. *J. Mater. Sci.*, v. 41, p. 1439–1444, 2006. DOI: 10.1007/s10853-006-7457-z.

DONG, G. et al. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews*, v. 20, p. 33-50, 2014.

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. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.186>.

EDALATI, K. et al. Low-temperature hydrothermal synthesis of ZnO nanorods: Effects of zinc salt concentration, various solvents and alkaline mineralizers. *Mater. Res. Bull.*, v. 74, p. 374–379, 2016.

EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*. 9ª edição. ed. [S.l.]: Editora Campus, 1994.

ELLIS, A. B.; KAISER, S. W.; BOLTS, J. M. Study of n-type semiconducting cadmium chalcogenide-based photoelectrochemical cells employing polychalcogenide electrolytes. *Journal of the American Chemical*, v. 99, 1977.

FERREIRA, M. A. Síntese e caracterização de materiais à base de titanato de estrôncio (SrTiO_3) e suas aplicações fotocatalíticas. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina – MG, 2018.

FERREIRA, M. A. et al. Fabrication of $\text{SrTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterostructures for visible light-induced photocatalysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 108, 2020.

FONSECA, A. F. V. Otimização da síntese de nanobastões de zno e inserção de íons Eu^{3+} para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes. Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2018.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, v. 238, p. 37-39, 1972.

GIAHI, M.; TAGHAVI, H.; HABIBI, S. Photocatalytic Degradation of Betamethasone Sodium Phosphate in Aqueous Solution Using ZnO Nanopowder. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, v. 86, p. 2003-2007, 2012.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concept and microstructure. *Acta mater*, v. 48, p. 1-29, 2000.

GRAVES, C. R. Recycling CO₂ into Sustainable Hydrocarbon Fuels: Electrolysis of CO₂ and H₂O. COLUMBIA UNIVERSITY, 2010.

https://backend.orbit.dtu.dk/ws/portalfiles/portal/5193307/Graves_thesis.pdf.

GUO, L. J.; WANG, Y.; HE, T. Photocatalytic Reduction of CO₂ over Heterostructure Semiconductors into Value-Added Chemicals. *Chem. Rec.*, v. 16, p. 1918-1933, 2016.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Fundamentos de Física: óptica e física moderna. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HAMID, S. B. A.; TEH, S. J.; LAI, C. W. Photocatalytic water oxidation on ZnO: A Review. *Catalysts*, v. 7, p. 93, 2017. <https://doi.org/10.3390/catal7030093>.

HASSANIEN, A. S.; AKL, A. A. Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films. *Superlattices and Microstructures*, v. 89, p. 153-169, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2015.10.044>.

HE, Y. et al. High-efficiency conversion of CO₂ to fuel over ZnO/g-C₃N₄ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 168–169, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.017>.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, v. 95, p. 69-96, 1995.

INDRAKANTI, V. P.; KUBICKIB, J. D.; SCHOBERT, H. H. Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook. *Energy Environ. Sci.*, v. 2, p. 745–758, 2009.

ISECKE, B. G. Degradação de etinilestradiol por meio de fotocatalise heterogênea e radiação uv. Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.

JANG, J. S.; KIM, H. G.; LEE, J. S. Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. *Catalysis Today*, v. 185, p. 270-277, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.008>.

JUNG, H. et al. Effect of g-C₃N₄ precursors on the morphological structures of g-C₃N₄/ZnO composite photocatalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 788, p. 1084–1092, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.006>.

KANG, H. W. et al. Organic-inorganic composite of g-C₃N₄–SrTiO₃:Rh photocatalyst for improved H₂ evolution under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 11602-11610, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.020>.

KARAMIAN, E.; SHARIFNIA, S. On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO₂. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 16, p. 194-203, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2016.07.004>.

KITTEL, C. *Introdução á física do estado sólido*. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KUMAR, S. et al. Nanoscale zinc oxide based heterojunctions as visible light active photocatalysts for hydrogen energy and environmental remediation. *Catalysis Reviews*, p. 1-60, 2019. <https://doi.org/10.1080/01614940.2019.1684649>.

KUMAR, S. H. et al. Synthesis of novel and stable g-C₃N₄/N-doped SrTiO₃ hybrid nanocomposites with improved photocurrent and photocatalytic activity under visible light irradiation. *The Royal Society of Chemistry*, p. 16105–16114, 2014.

KUMAR, S.; KARTHIKEYAN, S.; LEE, A. F. g-C₃N₄-Based nanomaterials for visible light-driven photocatalysis. *Catalysts*, v. 8, p. 74, 2018. doi:10.3390/catal8020074.

LE, S. et al. Highly efficient visible-light-driven mesoporous graphitic carbon nitride/ZnO nanocomposite photocatalysts. *Appl. Catal. B: Environ*, v. 200, p. 601–610, 2017.

LI, J. et al. Controllable fabrication of a red phosphorus modified g-C₃N₄ photocatalyst with strong interfacial binding for the efficient removal of organic pollutants. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 810, p. 151885, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151885>.

LIN, P. et al. Enhanced photocatalytic H₂ evolution of ultrathin g-C₃N₄ nanosheets via surface shuttle redox. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 810, p. 151918, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151918>.

LIOU, K. N. *An Introduction to Atmospheric Radiation*. 2 nd Ed., Academic Press, 2002

LIU, B.; ZENG, H. C. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm. *J. AM. CHEM. SOC.*, v. 125, n. (15), p. 4430-4431, 2003.

LIU, D. et al. Constructing a novel Bi₂SiO₅/BiPO₄ heterostructure with extended light response range and enhanced photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 236, p. 205-211, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.022>.

LIU, J. Effect of Phosphorus Doping on Electronic Structure and Photocatalytic Performance of g-C₃N₄: Insights from Hybrid Density Functional Calculation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 672, p. 271-276, 2016.

LIU, W. et al. Facile synthesis of g-C₃N₄/ZnO composite with enhanced visible light photooxidation and photoreduction properties. *Chem. Eng. J.*, v. 209, p. 386–393, 2012.

LOOK, D. C. et al. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, v. 81, p. 1830-1832, 2002. doi: 10.1063/1.1504875.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de Nióbio: uma Visão Sobre a Síntese do Nb₂O₅ e sua Aplicação Em Fotocatálise. *Quim. Nova, São Carlos – SP*, v. Vol. 38, p. 106-117, 2015.

LOPES, O. F. et al. Controlled synthesis of BiVO₄ photocatalysts: Evidence of the role of heterojunctions in their catalytic performance driven by visible-light. *Applied Catalysis B: Environmental.*, v. 188, p. 87-97, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.065>.

LOW, J. et al. Heterojunction Photocatalysts. *Adv. Mater.*, p. 1601694, 2017. DOI: 10.1002/adma.201601694.

MA, Y. et al. Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chem. Rev.*, v. 114, p. 9987-10043, 2014.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, v. 42, p. 15-23, 2016.

MAMBA, G.; MISHRA, A. K. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light-driven photocatalysts for environmental pollution remediation. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 198, p. 347–377, 2016.

MARINHO, J. Z. Influência dos íons ce^{4+} , sm^{3+} e gd^{3+} nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas do óxido de zinco. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlandia, 2017.

MATÚO, T. K.; MATUO, T. Efeito da Pressurização com CO₂ Sobre o pH da Água. *Planta Daninha*, v. 13, p. 22-25, 1995.

MAYRINCK, C. et al. Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco. *Rev. Virtual Quim.*, São João Del Rei, v. 6, No.5, p. 1185-1204, 2014.

MILÃO, T. M. et al. Microwave Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Performance of ZnO and M:ZnO Nanostructures (M = V, Fe, Co). *Sci. Adv. Mater. of Advanced Materials*, v. 4, n. (1), p. 54-60, 2012.

MOHAPATRA, L.; PARIDA, K. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016.

MORKOÇ, H.; OZGUR, U. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, 2009. p. 488. ISBN ISBN: 978-3-527-40813-9.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Quim. Nova, São Carlos - SP*, v. 32, No. 8, p. 2181-2190, 2009.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. A Study of the Precursors and Photoactivity of Nanostructures of Ti Oxides Synthesized by the Alkaline Hydrothermal Method. *Sci. Adv. Mater.*, v. 5, p. 71-85, 2013.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of anatase TiO₂ nanocrystals obtained from peroxytitanium complex precursor. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, v. 25, p. 320–329, 2014.

MOURÃO, H. A. J. L.; RIBEIRO, C. TiO₂ and SnO₂ Magnetic Nanocomposites: Influence of Semiconductors and Synthetic Methods on Photoactivity. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, v. 11, p. 1-8, 2011.

MURPHY, A. B. Modified Kubelka-Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically-rough surfaces. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 39, p. 3571-3581, 2006.

NIU, P. et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities. *Adv. Funct. Mater.*, v. 22, p. 4763–4770, 2012. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200922>.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova, Campinas - SP*, v. 21 N.1, p. 69-72, 1998.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, p. 536–551, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>.

PAULINO, P. N. Fotorredução catalítica de CO₂ para geração de produtos de alto teor energético. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

PAVIA, D. L. et al. *Introdução à espectroscopia*. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

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

PELIZZETTI, E.; MINERO. Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles. *Electrochimica Acta*, v. 93, p. 47-55, 1993. doi: 10.1016 / 0013-4686 (93) 80009-o .

PINTO, R. B.; ZAMORA, P. P.; WYPYCH, F. Fabrication of ZnO-Zn₂TiO₄ nanocomposite from zinc hydroxide nitrate and its photocatalytic efficiency. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 353, p. 46-52, 2018.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis*, v. 82, p. 404-17, 1983.

QIN, J. et al. Two-dimensional porous sheet-like carbon-doped ZnO/g-C₃N₄ nanocomposite with high visible-light photocatalytic performance. *Mater. Lett.*, v. 189, p. 156–159, 2017.

RADZIMSKA, A. K.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials*, v. 7, p. 2833-2881, 2014. doi:10.3390/ma7042833.

SAVI, B. M. et al. Obtenção de nanopartículas de ZnO a partir de processamento. 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas-PE, 2011.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; Química Inorgânica; 3° ed.; Bookman; 2003.

SILVA, G. 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. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 216, p. 70-79, 2017.

SILVA, G. T. S. T. et al. Synthesis of ZnO nanoparticles assisted by N-sources and their application in photodegradation of organic contaminants. *ChemCatChem.*, v. 19, p. 3795-3804, 2017.

SUN, M. et al. Optimized preparation of Co-Pi decorated g-C₃N₄@ZnO shell-core nanorod array for its improved photoelectrochemical performance and stability. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 780, p. 540–551, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.019>.

TANG, H. et al. Oxamide-modified g-C₃N₄ nanostructures: Tailoring surface topography for high-performance visible light photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 374, p. 1064–1075, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.06.029>.

TERAN, F. Heterogeneous and homogeneous photocatalysis application for dye removal in leather tannery wastewater. *Revista Monografias Ambientais - REMOA*, Santa Maria, 2014. 3316-3325.

THOMAS, A. et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, p. 4893-4908, 2008.

TROQUE, B. F. et al. Síntese in situ pelo método hidrotérmico de heteroestruturas de titanato-ferrita e sua atividade fotocatalítica. *Cerâmica*, v. 64, p. 248-253, 2018.

VIEZBICKE, B. D. et al. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Phys. Status Solidi B*, v. 252, p. 1700-1710, 2015.

VIGNESH, K. et al. Meso-porous ZnO nanotriangles@graphitic-C₃N₄ nano-foils: fabrication and Recyclable photocatalytic activity. *Sep. Purif. Technol.*, v. 147, p. 257-265, 2015.

VOGUEL, A. I. *Química Analítica Qualitativa*. 5ª edição. ed. São Paulo: [s.n.], 1905.

WANG, C. et al. SnO₂ Nanostructures-TiO₂ Nanofibers Heterostructures: Controlled Fabrication and High Photocatalytic Properties. *Inorg. Chem.*, v. 48, p. 7261–7268, 2009. DOI: 10.1021/ic9005983.

WANG, H. et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chem. Society Reviews*, v. 43, n. 15, p. 5234-5244, 2014.

WANG, J. et al. Determination of Crystal Structure of Graphitic Carbon Nitride: Ab Initio Evolutionary Search and Experimental Validation. *Chem. Mater*, v. 29, p. 2694–2707, 2017.

WANG, S. et al. Porous hypercrosslinked polymer-TiO₂-graphene composite photocatalysts for visible-light-driven CO₂ conversion. *Nature Communications*, v. 676, 2019.

WANG, Y. et al. Enhancement of photocurrent and photocatalytic activity of ZnO hybridized with graphite-like C₃N₄. *Energy Environ. Sci.*, v. 4, p. 2922, 2011. 10.1039/c0ee00825g.

WANG, Y. et al. Visible light-driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. *Nanoscale*, v. 5, p. 8326–8339, 2013.

WANG, Y. et al. Visible-Light Driven Overall Conversion of CO₂ and H₂O to CH₄ and O₂ on 3D-SiC@2D-MoS₂ Heterostructure. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 140, p. 14595-14598, 2018.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 16, p. R829–R858, 2004. doi:10.1088/0953-8984/16/25/R01.

WILLIAAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron*. New York: Plenum Press, 1996. 155-173 p.

WOJNAROWICK, J. et al. Size control mechanism of ZnO nanoparticles obtained in microwave solvothermal synthesis. *Nanotechnology*, v. 29, p. 065601, 2018. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaa0ef>.

XIANG, Q.; YU, J.; JARONIEC, M. Preparation and Enhanced Visible-Light photocatalytic H₂-Production Activity of Graphene/C₃N₄ Composites. *J. Phys. Chem.*, v. 115, p. 7355–7363, 2011.

XIAO, M. et al. Hollow nanostructures for photocatalysis: Advantages and challenges, *Adv. Mater.*, v. 31, p. 1801369, 2019. <https://doi.org/10.1002/adma.201801369>.

XIONG, J. et al. Ultrathin structured photocatalysts: A versatile platform for CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 256, p. 117788, 2019.

XU, C. et al. Nanostructured materials for photocatalysis, *Chem. Soc. Rev.*, v. 48, p. 3868–3902, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9CS00102F>.

YUAN, X. et al. Facile Synthesis of g-C₃N₄ Nanosheets/ZnO Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity in Reduction of Aqueous Chromium(VI) under Visible Light. *Nanomater.*, v. 6, p. 173-175, 2016.

ZHANG, L. et al. Photocorrosion suppression of ZnO nanoparticles via hybridization with graphite-like carbon and enhanced photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C.*, v. 113, p. 2368–2374, 2009. <https://doi.org/10.1021/jp807778r>.

ZHAO, Z. et al. Photo-catalytic reduction of carbon dioxide with in-situ synthesized CoPc/TiO₂ under visible light irradiation. *Journal of Cleaner Production*, v. 17, p. 1025-1029, 2009.

ZHENG, Y. et al. Ag/ZnO Heterostructure Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photocatalysis. *Inorg. Chem.*, v. 46, p. 6980-6986, 2007.



UFVJM