

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MOISES DA COSTA SOARES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA HETEROJUNÇÃO DE g-C₃N₄
COM ZnO IMPREGNADO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

João Pessoa – PB

2024

MOISES DA COSTA SOARES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA HETEROJUNÇÃO DE g-C₃N₄ COM ZnO
IMPREGNADO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas

Coorientadora: Profa. Dra. Vivian Stumpf Madeira

João Pessoa - PB

2024

MOISES DA COSTA SOARES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA HETEROJUNÇÃO DE g-C₃N₄ COM ZnO
IMPREGNADO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 29 de agosto de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente



LEOPOLDO OSWALDO ALCAZAR ROJAS
Data: 02/01/2025 18:11:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas - PPGEQ/CT/UFPB
(Orientador)

Documento assinado digitalmente



VIVIAN STUMPF MADEIRA
Data: 04/01/2025 18:04:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Vivian Stumpf Madeira - PPGECAM/CT/UFPB
(Coorientadora)

Documento assinado digitalmente



RENNIO FELIX DE SENA
Data: 06/01/2025 14:21:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rennio Felix de Sena - PPGEQ/CT/UFPB
Examinador Interno

Documento assinado digitalmente



IEDA MARIA GARCIA DOS SANTOS
Data: 15/01/2025 16:36:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos- DQUI/CCEN/UFPB
Examinadora Externa

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S676s Soares, Moises da Costa.

Síntese e caracterização da heterojunção de g-C3N4 com ZnO impregnado com nanopartículas de prata / Moises da Costa Soares. - João Pessoa, 2024.

51 f. : il.

Orientação: Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas.

Coorientação: Vivian Stumpf Madeira.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Engenharia química. 2. Heterojunção. 3. Fotorredução. 4. Semicondutor. 5. Ressonância plasmônica. I. Rojas, Leopoldo Oswaldo Alcazar. II. Madeira, Vivian Stumpf. III. Título.

UFPB/BC

CDU 66.0(043)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela sua presença constante na minha vida, pela força, luz e saúde ao longo desta jornada acadêmica.

À minha família, por sempre me apoiar, mesmo com o receio da distância da minha cidade natal. Em particular, ao meu pai (in memoriam), que, mesmo não estando presente no momento, permanece sempre no meu coração.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas, pela compreensão, por todos os conhecimentos transmitidos e por todas as palavras de encorajamento que me fizeram acreditar que tudo daria certo.

À minha coorientadora, Prof^a. Dr^a. Vivian Stumpf Madeira, pela orientação, paciência e pela valiosa ajuda e contribuições que enriqueceram este trabalho, toda minha gratidão.

Às bancas examinadoras, por possibilitarem esta apresentação. Aos meus amigos timorenses, pela amizade, apoio e motivação.

À minha parceira, Jacinta, pelo apoio incondicional, pelo carinho e amor que me fortalecem. Agradeço por sempre valorizar e incentivar meu crescimento intelectual e espiritual.

Ao prof. Arioston e os amigos Labmcip-MAIAC, pelo acolhimento e valorizo a amizade de vocês e uma enorme gratidão por toda ajuda.

À toda equipe do LACQUA pelo apoio, em especial, do grupo de pesquisa Fotocatálise, Ana e Kaliane, por toda contribuição durante a realização deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis."

(José de Alencar)

RESUMO

Este estudo detalha a síntese e caracterização da heterojunção formada entre o óxido de zinco (ZnO) e o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) impregnado com nanopartículas de prata (NpsAg), visando investigar as propriedades estruturais e ópticas desse material para aprimorar seu desempenho em reações de redução e oxidação por via fotocatalítica. As heterojunções foram obtidas através do método simples de combinação, que inclui etapas de mistura, sonicação e tratamento térmico. Os resultados das técnicas de caracterização, como DRX, DRS e fotoluminescência, confirmaram a interação desses materiais. O DRX identificou as fases cristalinas de g-C₃N₄ e ZnO e as interações com NPsAg, enquanto a análise de fotoluminescência revelou uma diminuição na recombinação na heterojunção em comparação com o g-C₃N₄ puro. O cálculo do Band Gap a partir da análise de DRS do g-C₃N₄ puro e fotocatalisadores modificados apresentaram valores similares aqueles encontrados na literatura. As heterojunções g-C₃N₄/ZnO e g-C₃N₄/Ag/ZnO demonstraram boa eficiência na reação de redução do íon Fe²⁺ a Fe⁰ em relação ao g-C₃N₄ e g-C₃N₄/Ag, quando ao serem submetidas irradiação de luz solar simulada. Os resultados demonstraram que as heterojunções g-C₃N₄/ZnO e g-C₃N₄/Ag/ZnO adsorveram 10 vezes mais Fe²⁺ do que o g-C₃N₄ puro, devido ao efeito de transferência de carga e à presença de ZnO. A adição de 1% de Ag aumentou significativamente a adsorção nas heterojunções e intensificou a eficiência fotocatalítica, resultando em um aumento do coeficiente cinético da reação de fotorredução.

Palavras-chave: Heterojunção; fotorredução; semiconductor; ressonância plasmônica.

ABSTRACT

This study details the synthesis and characterization of the heterojunction between zinc oxide (ZnO) and graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) impregnated with silver nanoparticles (NPsAg), aiming to investigate the structural and optical properties of these materials to enhance their performance in photoreduction. The materials were obtained through a simple combination method, which includes mixing, sonication, and thermal treatment steps. Characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, and photoluminescence confirmed the interaction between these materials. XRD identified the crystalline phases of g-C₃N₄ and ZnO and their interactions with NPsAg, while photoluminescence analysis revealed reduced recombination in the heterojunction compared to pure g-C₃N₄. Band gap calculations from diffuse reflectance spectroscopy (DRS) for pure g-C₃N₄ and modified photocatalysts showed values consistent with those reported in the literature. The g-C₃N₄/ZnO and g-C₃N₄/Ag/ZnO heterojunctions demonstrated high efficiency in reducing Fe²⁺ to Fe⁰ compared to pure g-C₃N₄ and g-C₃N₄/Ag. Results showed that the g-C₃N₄/ZnO and g-C₃N₄/Ag/ZnO heterojunctions adsorbed 10 times more Fe²⁺ than pure g-C₃N₄, attributed to charge transfer effects and the presence of ZnO. The addition of 1% Ag significantly increased adsorption in the heterojunctions and enhanced photocatalytic efficiency, resulting in a higher reaction rate coefficient for photoreduction.

Keywords: Heterojunction; photoreduction; semiconductor; plasmonic resonance.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Vantagens e desvantagens de diferentes métodos químicos	24
Tabela 3.2 -	Potencial padrão de redução dos metais.	32
Tabela 4.1 -	Descrição dos reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores.	33
Tabela 5.1 -	Valores dos materiais puros e modificados	41
Tabela 5.2 -	Porcentagem de Fe^{2+} adsorvida e constante cinética inicial da reação fotocatalítica.	45
Tabela 5.3 -	Valores de potencial de redução e da oxidação do g- C_3N_4 e ZnO .	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 -	Representação dos níveis energéticos dos materiais condutores, semicondutores e isolantes.	17
Figura 3.2 -	Estrutura de g-C ₃ N ₄ : (a) S-Triazina e (b) Tri-S-Triazina.	19
Figura 3.3 -	Representação esquemática da estrutura cristalina hexagonal Wurtzita de ZnO.	21
Figura 3.4 -	Representação do mecanismo da reação de polimerização para obtenção do polímero	22
Figura 3.5 -	Diagrama esquemático de heterojunção de tipo I, tipo II e do tipo III	27
Figura 3.6 -	Diagrama esquemático de (a) esquema Z Convencional, (b) esquema Z em Estado Sólido e (c) esquema Z direto	29
Figura 3.7 -	Comparativo dos níveis de energia das bandas de valência e de condução de semicondutores com potenciais de redução de algumas reações de interesse.	32
Figura 4.1 -	Procedimento de impregnação de nanopartículas de Ag no g-C ₃ N ₄ e das heterojunções com Óxido de zinco.	35
Figura 5.1 -	Varredura da solução coloidal das nanopartículas de prata com e sem adição de hidróxido de amônio.	39
Figura 5.2 -	Padrões de DRX dos Materiais: (a) g-C ₃ N ₄ e g-C ₃ N ₄ /Ag, (b) ZnO, heterojunção do g-C ₃ N ₄ /ZnO e g-C ₃ N ₄ /Ag/ZnO.	40
Figura 5.3 -	(a) Absorbância do g-C ₃ N ₄ puro e Agx/g-C ₃ N ₄ , (b) o Band Gap do Agx/g-C ₃ N ₄ , (c) Absorbância do g-C ₃ N ₄ puro, ZnO, g-C ₃ N ₄ /ZnO e g-C ₃ N ₄ /Ag/ZnO com proporções de 1, 3 e 5% de nanopartículas de prata, (d) o Band Gap do g-C ₃ N ₄ com ZnO e NPsAg e (e) derivada dos valores de reflectância Agx/g-C ₃ N ₄ e (f) derivada dos valores de reflectância do g-C ₃ N ₄ /ZnO e g-C ₃ N ₄ /Ag/ZnO.	42
Figura 5.4 -	Análise de Fotoluminescência dos materiais: (a) g-C ₃ N ₄ puro e g-C ₃ N ₄ /Ag (b) heterojunção do g-C ₃ N ₄ /ZnO e g-C ₃ N ₄ /Ag/ZnO	44
Figura 5.5 -	Fotorredução e adsorção de Fe ²⁺ a Fe ⁰ com (a) g-CN puro e g-CN/Ag em diferentes proporções, (b) g-CNAg/ZnO nas proporções anteriores	46
Figura 5.6 -	Esquema de níveis de energia na formação de heterojunção do tipo de Esquema-Z.	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	16
3.1.1 Materiais Fotocatalíticos	16
3.1.2 Heterojunção dos Materiais	25
3.2 FOTOREDUÇÃO DO Fe^{2+}	30
4 METODOLOGIA	33
4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS	33
4.1.1 Síntese do nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$)	33
4.1.2 Síntese de Oxido de Zinco (ZnO)	33
4.1.3 Síntese de nanopartículas de prata (NPsAg)	34
4.1.4 Síntese de impregnação de nanopartículas da prata	34
4.1.5 Síntese de heterojunção	35
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	35
4.2.1 Espectroscopia UV-Vis	35
4.2.2 Difração a Raio -X (DRX)	36
4.2.3 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)	36
4.2.4 A espectroscopia de fotoluminescência (FL)	36
4.3 REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA	36
4.3.1 Ensaio da Fotorredução de Ferro	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 SÍNTESE DAS NPsAg	38
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)	39
5.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS)	41
5.4 ANÁLISE DE FOTOLUMINESCÊNCIA (FL)	43
5.5 ENSAIOS DE REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA: FERRO(II): F(0)	44
6 CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS	49
ANEXO A – Cálculo de <i>Band Gap</i>	54

1 INTRODUÇÃO

Os impactos ambientais decorrentes do uso intensivo de combustíveis fósseis têm gerado um interesse na busca por fontes alternativas de energia que atendam às necessidades humanas de forma sustentável. Diante disso, a energia solar, com seu vasto potencial como fonte limpa e abundante, destaca-se como uma opção promissora. A conversão de energia solar em energia química, por meio da fotocatalise, oferece uma abordagem inovadora para utilizar essa fonte de energia. A fotocatalise é especialmente relevante em reações endotérmicas, como a quebra da molécula da água (H_2O) e a redução do dióxido de carbono (CO_2), onde a energia dos fótons é armazenada em ligações químicas com o auxílio de materiais semicondutores atuando como fotocatalisadores (TEIXEIRA et al., 2018).

Para melhorar o desempenho da atividade fotocatalítica, é importante utilizar fotocatalisadores que apresentam alta eficiência na absorção de radiação, ótima separação de cargas e baixa taxa de recombinação das cargas fotogeradas. Esses fatores são importantes para superar as barreiras cinéticas e termodinâmicas associadas às reações fotocatalíticas (YAN et al., 2020; AKHUNDI et al., 2019). Desde o estudo pioneiro de Fujishima e Honda (1972), que demonstrou a foto-oxidação da água utilizando TiO_2 , a fotocatalise tem atraído considerável atenção como uma tecnologia promissora para degradação de poluentes, atividade antibacteriana e conversão de CO_2 , entre outras aplicações (CHATTERJEE; DASGUPTA, 2005; FAN; ZHANG; WANG, 2013; YAN et al., 2020).

Apesar dos avanços no desenvolvimento de fotocatalisadores semicondutores, muitos desses materiais ainda requerem ativação na região do ultravioleta devido ao seu amplo Band Gap, o que limita suas aplicações práticas, considerando que no espectro solar a radiação UV representa cerca de 4-5% (FU et al., 2018; MOMA; BALOYI, 2019). Por isso, a busca por fotocatalisadores capazes de aprimorar processos químicos existentes ou possibilitar novos processos continua sendo uma prioridade nas pesquisas científicas. O material ideal deve ser capaz de absorver luz de forma eficiente na faixa visível e manter sua estabilidade sob condições químicas e térmicas.

Um dos materiais que tem ganhado destaque é o nitreto de carbono gráfitico ($g-C_3N_4$) devido à sua atividade na região do visível, à síntese simples a partir de materiais de baixo custo, a sua estabilidade química e à estrutura de única camada. No entanto, o $g-C_3N_4$ em sua forma pura ainda enfrenta desafios significativos relacionados à eficiência na separação dos portadores de carga fotogerados, resultando em baixa atividade fotocatalítica (FU et al., 2018). Para superar essas limitações, a combinação de $g-C_3N_4$ com outros materiais semicondutores para formar heteroestruturas tem se mostrado eficiente em promover a separação de pares elétron-lacuna gerados por luz e suprir a recombinação desses portadores (CHEN et al., 2014; FU et al., 2018; GOTIPAMUL et al., 2022). Dessa forma, o ZnO apresentou uma estrutura de banda de energia adequada, o que o torna um material ideal para a formação de uma heterojunção com $g-C_3N_4$.

Além disso, a incorporação de nanopartículas de prata (NPsAg) tem se mostrado estratégia promissora devido a suas propriedades ópticas únicas.

A heterojunção do g-C₃N₄ com ZnO pode melhorar a absorção de luz e criar centros ativos adicionais, facilitando a separação de cargas e aumentando a reatividade fotocatalítica. As nanopartículas de prata, por sua vez, atuam como mediadoras na transferência de elétrons devido às suas propriedades ópticas específicas e capacidade de interação com radiação eletromagnética. A combinação de g-C₃N₄, ZnO e nanopartículas de prata visa formar uma heteroestrutura do tipo esquema Z para melhorar a absorção de luz visível, a separação e o transporte de cargas, além de reduzir a recombinação das cargas fotogeradas.

Portanto, será avaliada a incorporação de diferentes teores de nanopartículas de prata (NPsAg) em g-C₃N₄ e a formação de uma heterojunção com óxido de zinco, visando numa estrutura de transferência de cargas em esquema -Z para aplicação na fotorredução.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a impregnação de diferentes porcentagens de nanopartículas de prata no g-C₃N₄ e formar a heterojunção g-C₃N₄/Ag/ZnO, visando desenvolver uma estrutura do tipo esquema-Z para reações de fotorredução.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar fotocatalisadores puros (g-C₃N₄ e ZnO), impregnar NPsAg em g-C₃N₄ e sintetizar a heterojunção com g-C₃N₄/Ag/ZnO;
- Caracterizar os fotocatalisadores sintetizados pelas análises DRX, DRS e fotoluminescência;
- Avaliar a atividade fotocatalítica na reação de redução de Fe²⁺ sob luz solar simulada;
- Avaliar a influência das nanopartículas de prata (nos fotocatalisadores) na fotorredução de Fe²⁺.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise é definida pela IUPAC, como a variação na velocidade de uma reação química ou sua iniciação sob a ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelho, na presença de uma substância química (BRASLAVSKY et al., 2011).

Num sistema reacional foto-assistido, a fotocatalise se realiza sequencialmente compreendendo: a absorção de fótons; a excitação dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e a consequente separação de carga; difusão e transporte de portadores de carga para a superfície; reação redox de superfície e transferência de massa do reagente ou produto. Para ter um processo fotocatalítico bem-sucedido, todos esses processos devem funcionar eficientemente (TAKANABE, 2019). Geralmente, os materiais semicondutores são utilizados como fotocatalisadores devido à sua capacidade de absorver luz e facilitar a transferência de elétrons.

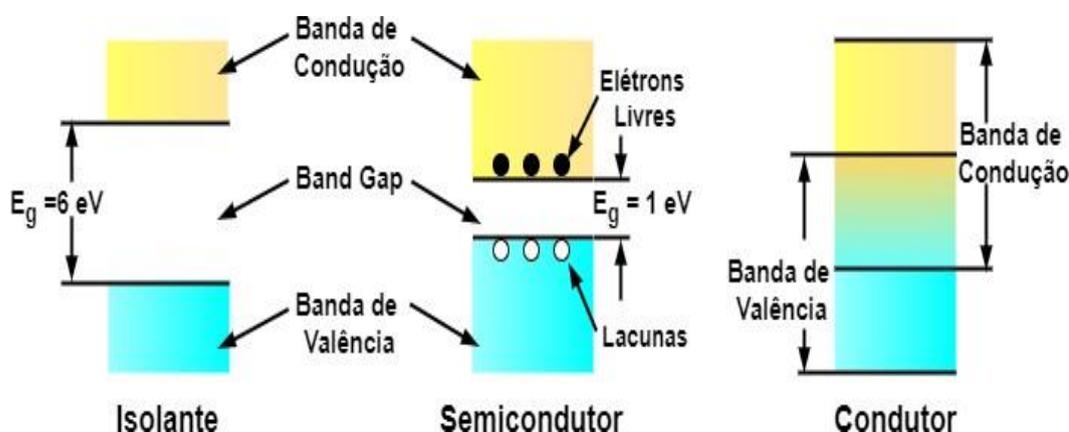
Desde o grande sucesso dos trabalhos de Fujishima e Honda (1972), a fotocatalise tornou-se o grande foco de pesquisadores interessados nas aplicações em variadas áreas de estudo como por exemplo, a degradação dos poluentes, inativação de microrganismos presentes em águas naturais e efluentes e geração de energia (CHATTERJEE; DASGUPTA, 2005; FAN; ZHANG; WANG, 2013; YAN et al., 2020). Além dessas aplicações, novas perspectivas surgem com o desenvolvimento de novos processos que possibilitam a síntese eficiente dos materiais sob luz visível, buscando em alternativas mais limpas e eficientes em termos energéticos.

3.1.1 Materiais Fotocatalíticos

O desenvolvimento de reações fotocatalíticas promovidas por radiação de luz visível, que permitem rapidez e a eficiência na síntese de produtos químicos é altamente vantajoso em termos de custo, segurança e respeito ao meio ambiente.

Geralmente, os materiais são classificados em condutores, semicondutores e isolantes, e a diferença entre eles é explicada pela análise da estrutura de bandas, conforme ilustrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Representação dos níveis energéticos dos materiais condutores, semicondutores e isolantes



Fonte: adaptado de CAMARGO (2005)

Nos materiais condutores, os níveis de energia são contínuos, não havendo separação entre a banda de condução (BC), associado a região de energia mais alta, e a banda de valência (BV), à região de energia mais baixa. Os semicondutores ocupam uma posição intermediária, exibindo uma pequena separação, denominada "Band Gap", entre a banda de condução e a banda de valência. Já os isolantes, também conhecidos como não condutores, apresentam uma distância significativa de energia entre suas bandas, se precisando energia muito elevada para a promoção eletrônica da banda de menor energia para a banda de maior energia (CAMARGO, 2005).

No caso dos semicondutores, o Band Gap de valor intermediário explorado na fotoquímica em que a ação fotocatalítica é desencadeada pela luz. Quando a energia da luz incide sobre o material semicondutor, elétrons são excitados para a banda de condução, gerando lacunas na banda de valência. Esse fenômeno resulta em processos redox na superfície do semicondutor, contribuindo para reações de oxirredução (ZHANG et al., 2019). Assim, ao longo da reação fotocatalítica, em meio aquoso, os elétrons conseguem gerar H_2O_2 ou um radical superóxido (O_2^-) em conjunto com íons H^+ e O_2 dissolvidos na solução aquosa. Por outro lado, as lacunas geradas têm a habilidade de oxidar a água a radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que desempenham um papel crucial na decomposição eficiente das substâncias indesejadas (ZHANG et al., 2019).

Os semicondutores fotocatalíticos são empregados para abordar diversas questões relacionadas à energia e ao meio ambiente, incluindo a fotólise da água para a produção de

hidrogênio, a redução de CO₂ e o tratamento de águas residuais (JING et al., 2013; SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017; YAN et al., 2020). Entretanto, apesar da diversidade de semicondutores disponíveis, apenas alguns deles demonstram ser verdadeiramente adequados para aplicações práticas. A busca por semicondutores mais eficazes, o desenvolvimento de nanomateriais e a exploração de novas formas de captura e utilização da luz solar são áreas em ascensão na busca por soluções inovadoras. Diante disso, destaca-se o óxido de zinco (ZnO) e o nitreto de carbono grafitico (g-C₃N₄) como dois materiais que têm recebido atenção crescente devido às suas propriedades fotocatalíticas favoráveis. Esses materiais apresentam características que os tornam promissores para diversas aplicações práticas, destacando-se como componentes essenciais na busca por soluções eficazes para desafios energéticos e ambientais.

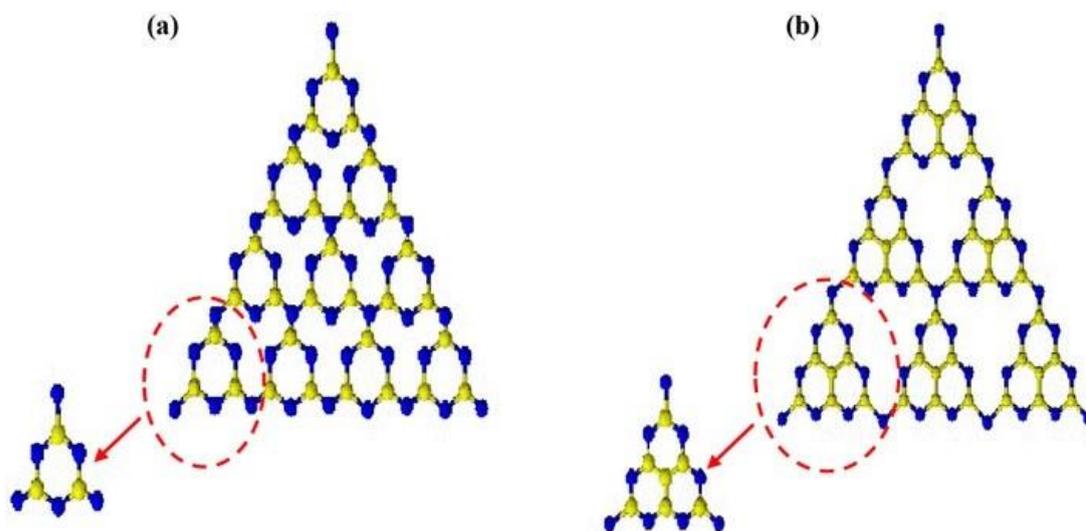
3.1.1.1 Nitreto de Carbono Grafitico (g-C₃N₄)

O g-C₃N₄, como um semicondutor não metálico, tem atraído bastante atenção devido a sua atividade sob luz visível, com Band Gap moderado ($\approx 2,7$ eV), estabilidade química, estrutura em camada única (Fig. 3.2) e síntese simples a partir de materiais de baixo custo (FU et al., 2018). Geralmente, o g-C₃N₄ é obtido a partir da decomposição térmica da ureia ou da melamina. Para entender os principais fatores da decomposição da ureia em g-C₃N₄, Liu et al. (2011) examinaram a capacidade da retenção e os efeitos de liberação retardada da atmosfera autógena gerada por pirólise e a temperatura de reação. Os autores argumentam que a decomposição térmica da ureia deve ser realizada em cadinho com tampa fechada para evitar que a ureia se decomponha totalmente. Ainda salientaram que, cadinho coberto, era necessário para produzir intermediários gerados pela pirólise para polimerizar em g-C₃N₄.

A aplicação do g-C₃N₄ em fotocatalise foi inicialmente reportado por Wang et al. (2009) e desde então, significativos avanços foram alcançados devido ao comportamento fotocatalítico e seu mecanismo de reação. Entretanto, o posicionamento de suas bandas de valência e condução favorecem uma rápida recombinação dos portadores de cargas fotogerados. Uma alternativa para superar essa limitação é aumentar a área superficial do material, manipulando sua morfologia para maximizar a área de contato e expor mais sítios ativos na superfície do fotocatalisador. Essa estratégia inclui a transformação do g-C₃N₄ em nanofolhas ou em partículas de tamanho nanométrico, conhecidas por apresentarem efeitos quânticos que aumentam a eficiência do processo. Além disso, a introdução de grupos funcionais ativos na superfície melhora a separação das cargas e aumenta o número de sítios catalíticos (LI et al., 2020). Inúmeras técnicas de modificações são implementadas para

melhorar sua atividade fotocatalítica (LIU et al., 2018; CHEN et al., 2014).

Figura 3.2 – Estrutura de g-C₃N₄: (a) S-Triazina e (b) Tri-S-Triazina



Fonte: Mousavi, Habibi-Yangjeh e Pouran (2018)

A deposição de metal é uma técnica eficiente para melhorar o desempenho fotocatalítico do g-C₃N₄. Nanopartículas de metais nobres, como platina, ouro e prata, são as mais estudadas devido à ressonância plasmônica de superfície (SPR), que resulta na formação de intensos campos eletromagnéticos locais e promove a absorção de luz. Além disso, a deposição de metal gera barreiras Schottky, onde os elétrons gerados pela luz são capturados pelas nanopartículas metálicas, o que tende a evitar a recombinação dos portadores de carga (YU; HUANG, 2023).

Fu et al. (2015) desenvolveram um método para a fabricação de um fotocatalisador Ag/g-C₃N₄ com capacidade superior de degradação de corantes orgânicos. O melhor desempenho na fotoatividade do Ag/g-C₃N₄ é atribuído à dispersão uniforme de nanopartículas de Ag (NPs), levando a um forte efeito ressonância Plasmônica.

He et al. (2015) investigaram a atividade fotocatalítica do composto Ag₃PO₄/g-C₃N₄ usando o método de deposição *in situ* para a conversão de CO₂ em combustíveis sob irradiação de luz solar simulada. Eles concluíram que houve a formação da heterojunção pelo esquema-Z indireto entre Ag₃PO₄ e g-C₃N₄, utilizando Ag como mediador. A heteroestrutura não apenas melhorou a absorção de luz, mas também facilitou a separação eficiente de elétrons e lacunas, resultando em um desempenho fotocatalítico aprimorado na redução de CO₂.

Ge et al. (2011) prepararam g-C₃N₄ dopado com nanopartículas de Ag (em concentrações de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% em massa) através da pirólise controlada da melamina e de AgNO₃. Eles investigaram a atividade fotocatalítica do material na decomposição de alaranjado de metila e na produção de hidrogênio sob irradiação com luz visível. Os resultados mostraram que a prata metálica Ag⁰ foi incorporada à estrutura polimérica, o que aumentou significativamente seu desempenho catalítico. Esse aumento foi atribuído ao efeito sinérgico entre o metal nobre e o g-C₃N₄, facilitando a migração eficiente dos portadores foto-gerados.

3.1.1.2 Óxido de Zinco (ZnO)

ZnO é um tipo de semicondutor que possui o Band Gap em torno de 3,37 eV, possui maior energia de ligação de excitação (60 meV) e absorção de luz ultravioleta (UV) à temperatura ambiente. É um excelente semicondutor óxido que possui excelentes propriedades elétricas, mecânicas e ópticas (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018).

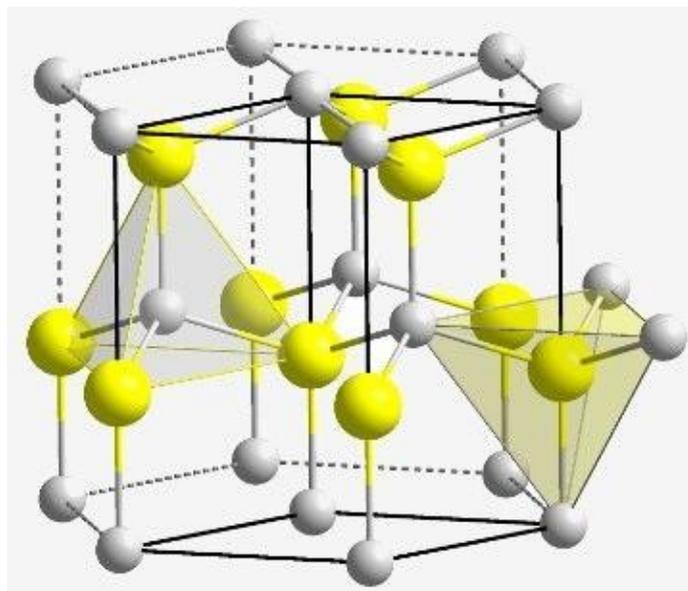
O ZnO cristaliza com a estrutura de Wurtzita (uma estrutura cristalina hexagonal, frequentemente adotada por sulfetos e óxidos binários) (Fig. 3.3). Nesta forma cristalina, íons de zinco (Zn²⁺) são encontrados nos sítios de sub-rede hexagonal compacta interpenetrada por uma rede povoada por íons de oxigênio O²⁻. A célula unitária hexagonal é caracterizada por parâmetros de rede $a = 3,25 \text{ \AA}$ e $c = 5,21 \text{ \AA}$. Essa disposição é tal que cada íon de zinco está rodeado por um tetraedro de quatro íons de oxigênio, e da mesma forma, cada íon de oxigênio está coordenado por um tetraedro de quatro íons de zinco (RAHMAN, 2019).

A capacidade de um material semicondutor, como o ZnO, para absorver luz é um passo crucial na fotocatalise. Isso ocorre porque os fótons de luz contêm energia absorvida pelo semicondutor, elevando os elétrons para níveis de energia mais elevados.

Na literatura tem reportado diversos processos para a síntese nanocristais de ZnO, tais como: síntese de co-precipitação (ADAM et al., 2018), síntese hidrotermal (GERBREDERS et al., 2020), síntese Condensação térmica (LIN; LI, 2009) e síntese sol-gel (HASNIDAWANI et al., 2016). Entre os métodos de síntese do ZnO a partir de um sal como precursor se tem o Método Pechini que se baseia na criação de uma resina polimérica por meio da poliesterificação envolvendo um complexo metálico quelado, onde ácidos hidrocarboxílicos como ácido cítrico ou ácido maleico, juntamente com um álcool poli-

hidroxi como o etilenoglicol, são utilizados.

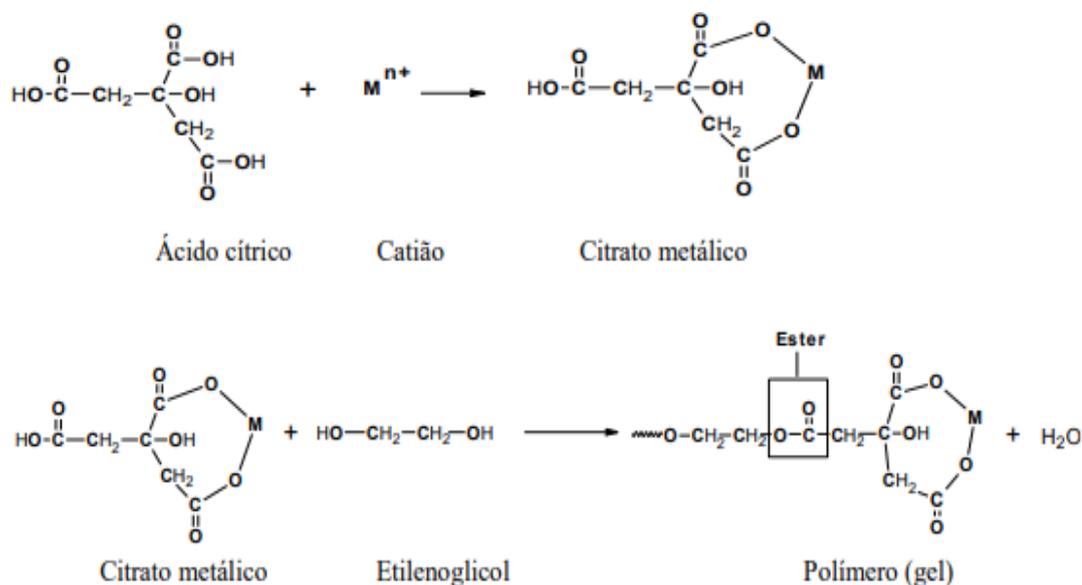
Figura 3.3 – Representação esquemática da estrutura cristalina hexagonal Wurtzita de ZnO



Fonte: Rahman (2019)

Os íons metálicos, por sua vez, podem ser provenientes de fontes como nitratos, óxidos, carbonatos, acetatos, entre outros compostos. O complexo quelado é obtido por meio de uma reação de poliesterificação que ocorre em temperaturas elevadas, geralmente entre 80-100°C, envolvendo etileno ou polietilenoglicol (poliálcool). Após a remoção do excesso de solvente remanescente, uma resina sólida e transparente contendo íons metálicos é obtida. Essa resina é então sujeita um processo de decomposição térmica, resultando na obtenção de um pó fino e amorfo, rico em carbono, que é calcinado novamente para que ocorra a sua cristalização (BARROS et al., 2006). A Figura 3.4 ilustra o mecanismo da reação de para obtenção de ZnO pelo método pechini.

Figura 3.4 – Representação do mecanismo da reação de polimerização para obtenção do polímero



Fonte: Xavier et al. (2004)

Paul et al. (2020) empregaram a técnica de polimerização térmica em uma única etapa, utilizando ureia e carbonato de zinco di-hidratado básico $[ZnNO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$, para sintetizar o compósito de g- C_3N_4 e ZnO (GCN-ZnO). O autor ressaltou que a heterojunção dos fotocatalisadores GCN-ZnO demonstraram características superiores em comparação com o GCN-puro. Relataram que a amostra GCN - ZnO apresentou uma morfologia melhorada, aumento significativo da área superficial (em torno de $116 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), maior capacidade de absorção de luz visível e redução do Band Gap. Em termos de desempenho, a GCN-ZnO exibiu melhorias notáveis na adsorção e atividade fotocatalítica, resultando em uma taxa de reação até 3 vezes superior à do GCN-puro.

Além dos métodos de modificação mencionados anteriormente, outra técnica para melhorar o desempenho fotocatalítico é acoplar o ZnO com semicondutores que possuam excelentes propriedades químicas e físicas. Dessa forma, ao acoplar o ZnO com um semicondutor que possui um Band Gap menor, os elétrons foto gerados se moveriam do semicondutor com menor energia na BC para a banda de maior energia sob excitação de luz, o que poderia aprimorar a separação de h^+ e e^- , prolongando o tempo de vida do portador de carga e reduzir a recombinação de h^+/e^- . Esse método pode aprimorar a capacidade fotocatalítica do ZnO, potencializando as vantagens de ambas as partes.

Zhu et al. (2020) sintetizaram os catalisadores de $Ag_3PO_4/g-C_3N_4/ZnO$ em esquema

Z, confirmaram que a heteroestrutura apresentou um bom desempenho na transferência de elétrons devido às suas bandas. A velocidade da degradação do hidróclorido tetraciclina pode chegar a 88,48% com condições favoráveis e a melhor incidência de luz. Salientando uma possibilidade de um mecanismo em esquema-Z devido às análises de caracterização

Akintunde et al. (2023) sintetizaram os catalisadores gCN/ZnO dopado com Cobre pelo método de exfoliação térmica envolvendo sonicação. Considerando os resultados obtidos das atividades fotocatalíticas, o material gCN/ZnO-Cu3% demonstrou um ótimo desempenho na degradação de 4-clorofenol. Em comparação, gCN/ZnO-Cu3% apresentou 1.8 vezes melhor que gCN puro e ZnO-Cu3%.

3.1.1.3 Nanopartículas de Prata

As partículas metálicas em escala nanométrica têm se destacado na pesquisa devido às suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, que são fortemente dependentes da forma e do tamanho das partículas. O tamanho das partículas desempenha um papel crucial no controle de diversas propriedades físicas e químicas de materiais nanométricos, como luminescência, condutividade e atividade catalítica (DIKSHIT et al., 2021).

Partículas coloidais de diferentes tamanhos e formas têm sido sintetizadas por métodos como o uso de templates, fotossíntese, sementes, eletroquímica e radiólise. O método mais simples e comumente utilizado para a síntese de nanopartículas metálicas é a redução química de sais metálicos (GORUP et al., 2011). A redução química utilizando agentes redutores inorgânicos e orgânicos é o método mais eficiente e simples para produzir NPsAg sem agregação, com um alto rendimento e baixo custo de preparação. Vários agentes redutores, incluindo ascórbico, hidrogênio elementar, borohidreto de sódio (NaBH₄), citrato de sódio, são aplicados para reduzir íons de prata (Ag⁺) em soluções aquosas ou não aquosas (NGUYEN et al., 2023).

Principalmente, dois elementos são necessários para o crescimento das nanopartículas neste método: um sal de prata e um agente redutor. Os íons de prata são derivados de sais de prata como nitrato de prata, citrato de prata e acetato de prata. Um agente redutor primeiro reduz os íons a átomos: $\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$, então os átomos são nucleados e crescem em partículas (GORUP et al., 2011; NGUYEN et al., 2023). A proporção

de concentração de sal de prata para agente redutor determina a disponibilidade de átomos, que controla o tamanho e a morfologia das nanopartículas (GORUP et al., 2011; NGUYEN et al., 2023). Apesar dos diversos métodos químicos para sintetizar NPsAg, cada método possui suas próprias vantagens e desvantagens, conforme mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Vantagens e desvantagens de diferentes métodos químicos

Nº	Método	Vantagens	Desvantagens
1	Redução química	Síntese simples Baixo Custo	Químicos tóxicos e perigosos
2	Técnicas de microemulsão	Baixa entrada de força mecânica Consistência teórica	Extremamente suscetível a mudanças Extenso esforço de formulação Baixas concentrações de NPsAg
3	Método fotoquímico	Dissolução altamente rápida de NpsAg na região de luminescência Utilização em temperatura ambiente Sem agentes redutores perigosos ou potentes	Longa duração Equipamentos caros Ambiente experimental
4	Redução eletroquímica	Íons metálicos vêm do ânodos sacrificiais para reduzir a quantidade de precursores Simples controle de reação Condições de reação moderadas Menos poluição	Inadequado para a produção em larga escala de NpsAg
5	Método assistido por micro-ondas	Alta eficiência na conversão de energia Economia de tempo Limpeza, conveniência Produção em grande escala de NpsAg com máxima dispersão	Equipamentos caros Inviável para monitoramento da reação Inadequado para ampliação de escala

Fonte: adaptado de Nguyen et al. (2023)

3.1.1.3.1 Propriedades de Nanopartículas de prata

As nanopartículas de prata são eficientes na absorção e dispersão da luz devido às suas propriedades ópticas. Sua forte interação com a luz ocorre devido aos elétrons de condução na superfície do metal que sofrem uma oscilação coletiva quando são excitados pela luz em comprimentos de onda específicos. Esta oscilação é conhecida como Ressonância Plasmônica de Superfície (RPS), e faz com que as intensidades de absorção e espalhamento das nanopartículas de prata sejam muito maiores do que as intensidades não plasmônicas de tamanho idêntico. Quando isso ocorre, a Ressonância plasmônica de Superfície (SPR) muda para energias mais baixas, fazendo com que os picos de absorção e dispersão mudem para

comprimentos de onda mais longos (EL-NOUR et al., 2010; MAVANI; SHAH, 2013).

O aspecto crucial para a obtenção de nanopartículas metálicas é a criação de uma alta densidade de núcleos no início do processo. Para isso, foi essencial adicionar rapidamente o agente redutor a uma solução de AgNO_3 , o que permite a formação simultânea de inúmeras nanopartículas (GORUP et al., 2011). No entanto, ao contrário de outros metais nobres, como ouro ou platina, apenas uma parte dos íons de prata é reduzida a metal, mesmo com um excesso de reagente redutor. Devido à presença inevitável de íons de prata no meio, novos núcleos continuarão a se formar enquanto as partículas inicialmente criadas continua a crescer, alimentadas pelos íons de prata disponíveis. Esse processo resulta em partículas com uma ampla gama de tamanhos, combinando partículas grandes formadas no início com partículas menores formadas posteriormente (GORUP et al., 2011). As nanopartículas de prata adquirem cor dependendo do tamanho e da forma da partícula. As propriedades ópticas das nanopartículas de prata mudam quando as partículas se agregam e os elétrons de condução próximos a cada superfície da partícula tornam-se deslocalizados e são compartilhados entre as partículas vizinhas (MAVANI; SHAH, 2013).

Semicondutores decorados com nanopartículas (NPs) de ouro (Au) ou prata (Ag) foram frequentemente relatados como fotocatalisadores plasmônicos baseados em um único metal, capazes de gerar campos eletromagnéticos intensos quando irradiados com luz visível. É importante notar que o tamanho das partículas, sua morfologia, forma e o ambiente dielétrico ao redor influenciam as propriedades ópticas dos plásmons (WANG et al., 2023). Uma das aplicações das nanopartículas metálicas é induzida como um mediador das cargas no sistema de esquema-Z. Eles podem promover a rápida separação das cargas fotogeradas na interface de dois semicondutores.

3.1.2 Heterojunção dos Materiais

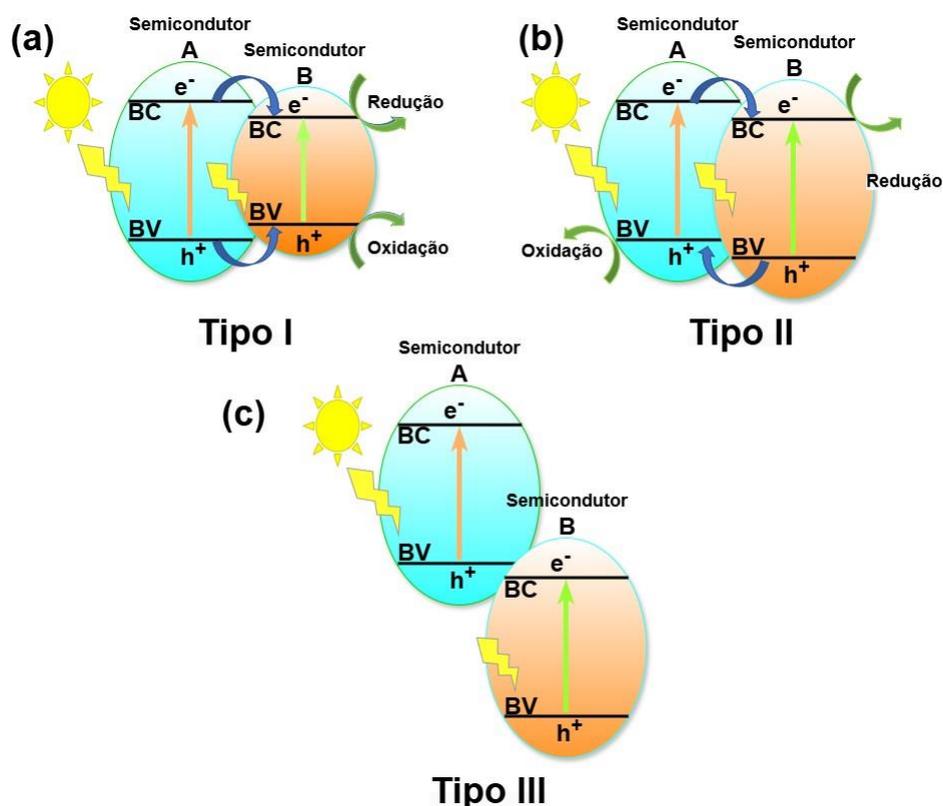
A heteroestrutura é a região de interface entre dois semicondutores com diferentes estruturas de banda (LOW et al., 2017). Esse arranjo possibilita o controle de vários parâmetros essenciais em tecnologias de semicondutores, como o Band Gap efetivo, a mobilidade efetiva de portadores de carga, o índice de refração, entre outros. Esta interface abrange tanto estruturas cristalinas quanto amorfas de semicondutores, condutores e isolantes (CAMARGO, 2005; BUENO et al., 2019). O comportamento de uma heteroestrutura de semicondutores é influenciado pelo Band Gap, pela afinidade eletrônica e pelas posições relativas da banda de condução (BC) e da banda de valência (BV) dos semicondutores

envolvidos (BUENO et al., 2019). Em geral, a heterojunção pode ser classificada nos seguintes tipos: tipo I, tipo II, tipo III e esquema Z.

Na heterojunção Tipo I, a posição da banda de valência (BV) do semiconductor **A** é menor que a correspondente no semiconductor **B**, e a banda de condução (BC) de **A** é maior que a BC do semiconductor **B**. Assim, após a geração de lacunas e elétrons, estas cargas fotogeradas podem ser transferidos do BV e BC do semiconductor **A** para as correspondentes do semiconductor **B** (LOW et al., 2017; YU; HUANG, 2023). Para este tipo de heterojunção, quando os semicondutores são irradiados pela luz solar, os elétrons se acumulam na BC e na BV do Semiconductor B. Em semicondutores com Band Gap menor, os elétrons e as lacunas estão mais próximos em termos de energia, o que facilita a recombinação, além disso, uma menor energia dos elétrons se traduz numa menor capacidade de oxidação da heterojunção (LOW et al., 2017; SHABBIR; SARDAR; MUMTAZ, 2024).

Na heterojunção tipo II, Os níveis BV e BC do semiconductor A são superiores do que os níveis correspondentes do semiconductor B. Assim, os elétrons fotogerados na BC do semiconductor A serão transferidos para o semiconductor B, enquanto os buracos fotogerados serão transferidos na direção oposta, levando a uma separação eficiente de cargas durante o processo fotocatalítico (LOW et al., 2017; YU; HUANG, 2023). No entanto, a capacidade redox dessa heteroestrutura também será reduzida, uma vez que as reações de redução e oxidação ocorrem nas superfícies dos semicondutores com menores potenciais de redução (semiconductor B) e oxidação (semiconductor A) (LOW et al., 2017; SHABBIR; SARDAR; MUMTAZ, 2024). A heterojunção do tipo III é semelhante à da heteroestrutura do tipo II, porém sem a sobreposição do Band Gap. Portanto, a migração e separação de elétrons-lacuna entre os dois semicondutores não ocorrem na heterojunção do tipo III, tornando-a inadequada para aplicações fotocatalíticas.

Figura 3.5 – Diagrama esquemático de heterojunção de tipo I, tipo II e do tipo III



Fonte: adaptado de Low et al. (2017)

3.1.2.1 Heterojunção em Esquema-Z

A heterojunção do esquema Z é inspirada na fotossíntese natural, onde a eficiência de separação dos portadores de carga é quase 100% (GHOSH; PAL, 2019). Os sistemas de reação artificial de esquema-Z simulam essas características, utilizando dois fotocatalisadores, o que diminuem a recombinação dos pares de elétrons-lacuna ($e^- h^+$). As propriedades complementares dos dois semicondutores ajudam na separação dos portadores excitados pela luz, resultando em uma atividade fotocatalítica e estabilidade superiores em comparação com um fotocatalisador de componente único (YUAN et al., 2021). Portanto, a heterojunção em esquema Z é tipicamente composto por dois semicondutores fotocatalíticos interligados: um atua como fotocatalisador de oxidação, enquanto o outro desempenha o papel de fotocatalisador de redução.

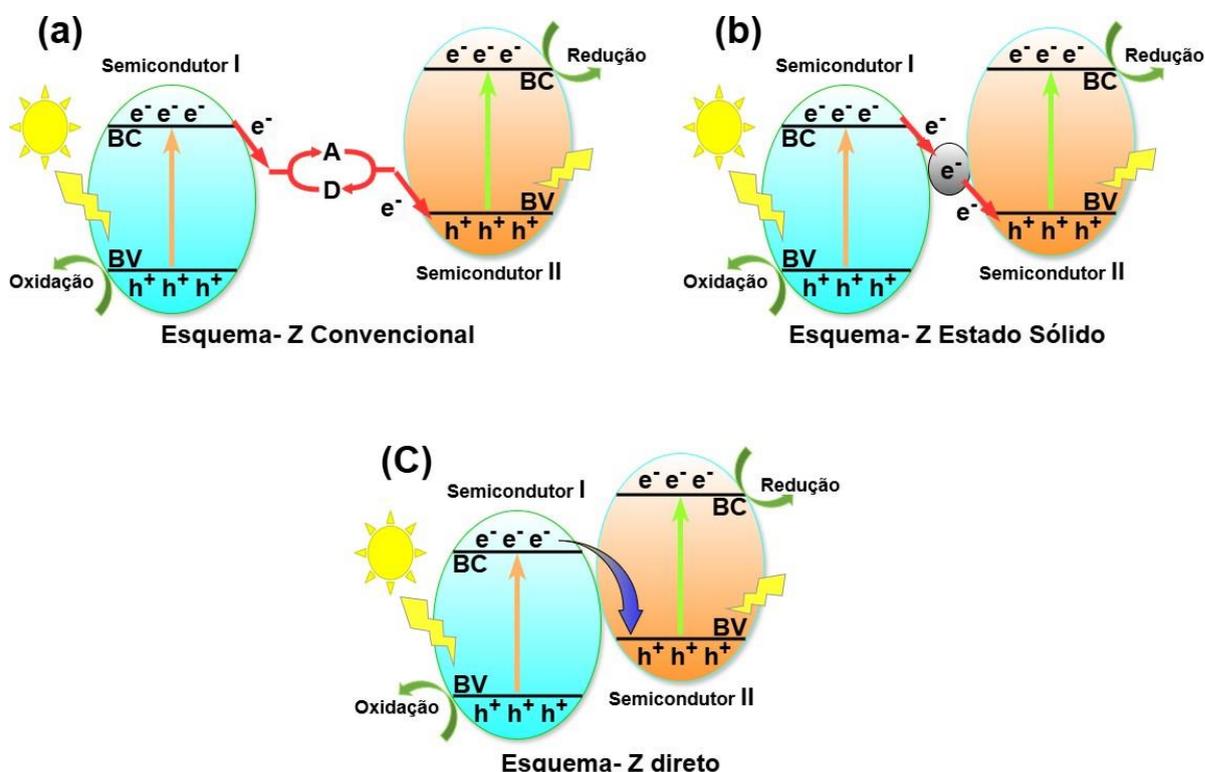
Os fotocatalisadores de heterojunção em esquema-Z podem ser classificados em três tipos: esquema-Z convencional, esquema-Z em estado sólido e esquema-Z direto. O esquema-Z convencional, basicamente, consiste em dois semicondutores distintos, semicondutor I (SC I) e semicondutor II (SC II), além de um par aceptor/doador (A/D), onde os dois

semicondutores não estão em contato físico direto (Fig. 3.6 (a)). As bandas de condução e de valência do SC II estão em níveis de energia maiores do que as correspondentes do SC I. Dessa forma, os elétrons na BC do SC I migram para a BV do SC II através do par A/D (LOW et al., 2017; XU et al., 2018; ZHANG; MOHAMED; ONG, 2020). Inicialmente, o acceptor de elétrons (A) é reduzido pelo doador de elétrons (D) a partir do elétron foto gerado na BC do SC I. Seguidamente, o doador de elétrons (D) é reoxidado pelo acceptor (A) a partir da lacuna foto gerada da BV de SC II. No entanto, devido à ausência de contato físico entre os semicondutores, os fotocatalisadores do esquema-Z convencional só podem ser construídos na presença de uma solução eletrolítica (fase líquida ou gel), limitando sua aplicação na fotocatalise (LOW et al., 2017).

Para superar as limitações relacionados aos semicondutores de esquema-Z convencional, Tada et al. (2006) introduziram, pela primeira vez, o conceito de fotocatalisador de esquema Z totalmente sólido ou esquema Z indireto. Os fotocatalisadores de heterojunção em esquema-Z totalmente sólido são construídos ao acoplar um semicondutor oxidante e um semicondutor redutor com materiais condutores (mediadores de elétrons), como nanopartículas de Ag, Au, Cu, nanotubos de carbono e grafeno (PANTHI; PARK, 2023; YU; HUANG, 2023). Esses mediadores de elétrons, além de melhorar a transferência dos elétrons foto gerados, também ampliam a absorção de luz visível e melhoram a estabilidade dos fotocatalisadores. Uma vez que os semicondutores são irradiados, a transferência dos portadores de carga foto gerados entre dois fotocatalisadores ocorrem através do transportador de carga, que atua como uma ponte para a transferência de portadores de carga (PANTHI; PARK, 2023). A Figura 3.6 (b) ilustra um esquema do processo de transferência de carga em um fotocatalisador de heterojunção em esquema-Z indireto.

Entretanto, no esquema-Z direto, os materiais semicondutores (oxidante e redutor) estão em contato próximo sem um mediador de transferência de carga. O caminho de migração das cargas foto geradas na heterojunção de esquema Z direto se assemelha à letra "Z", da qual deriva seu nome. Uma vez irradiados os fotocatalisadores, os elétrons foto gerados na BC do semicondutor oxidante se recombina com as lacunas foto geradas na BV do semicondutor redutor. Assim, os elétrons foto gerados na BC do semicondutor redutor e as lacunas foto geradas na BV do semicondutor oxidante ficam espacialmente separados e podem participar das reações de oxirredução, respectivamente (PANTHI; PARK, 2023; YU; HUANG, 2023). Um esquema do processo de transferência de carga em um fotocatalisador de heterojunção em esquema Z direto é mostrado na Figura 3.6 (c).

Figura 3.6 – Diagrama esquemático de (a) esquema Z Convencional, (b) esquema Z em Estado Sólido e (c) esquema Z direto



Fonte: adaptado de Low et al. (2017)

Devido à transferência de carga única, como mencionado anteriormente, um fotocatalisador do tipo esquema Z com excelente atividade fotocatalítica oferece várias vantagens, incluindo:

(1) manutenção simultânea de fortes propriedades de redução e oxidação; (2) separação espacial dos sítios ativos redutores e oxidantes; (3) alta eficiência na separação de portadores de carga foto gerados com grande poder redox; (4) um amplo espectro de fotocatalisadores para reações fotocatalíticas específicas, indicando que o acoplamento de dois fotocatalisadores com Band Gap mais estreitos ainda pode atender à necessidade de maior capacidade redox para essas reações; e (5) extensão da faixa de absorção de luz (XU et al., 2018).

De acordo com Ghosh e Pal (2019), a construção de fotocatalisadores do esquema Z pode aumentar a eficiência de supressão de portadores de carga e melhorar significativamente o desempenho fotocatalítico em comparação com às heteroestruturas do tipo II. O que diferencia da heterojunção de esquema-Z para heteroestrutura tipo II é, basicamente, o

mecanismo de transferência de cargas (Figura 3.6).

Um ponto importante para construção de esquema-Z na heterojunção dos fotocatalisadores é considerar seus potenciais de oxirredução. O fotocatalisador que atua com redutor deve apresentar alta energia na banda de condução, enquanto, O fotocatalisador que atua como oxidante deve apresentar alto potencial de oxidação na banda de valência (LOW; YU; JIANG, 2020) .

3.2 FOTOREDUÇÃO DO Fe^{2+}

Metais pesados como Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Fe são poluentes ambientais de alta prioridade e representam um dos problemas ambientais mais graves. A poluição por metais pesados ocorre de forma direta, por efluentes industriais, refinarias e plantas de tratamento de resíduos, e de forma indireta, por meio de contaminantes que entram no abastecimento de água a partir de sistemas de solo e lençóis freáticos, além de serem transportados da atmosfera pela água da chuva (ASHRUTA; NANOTY; BHALEKAR, 2014).

Os metais pesados não são biodegradáveis, e sua presença em lagos e córregos prejudica os ciclos biogeoquímicos naturais desses metais, levando a uma maior acumulação de metais pesados nos solos e ecossistemas aquáticos. Essa interrupção dos ciclos naturais provoca um acúmulo contínuo, agravando a contaminação dos ambientes terrestres e aquáticos, o que pode resultar em consequências ambientais severas e duradouras (AZIMI et al., 2017; AYANGBENRO; BABALOLA, 2017).

O ferro é um dos metais mais abundantes na crosta terrestre e está presente na água em duas formas principais: íon ferroso (Fe^{2+}) e íon férrico (Fe^{3+}). O íon ferroso, ao entrar em contato com o oxigênio, sofre oxidação, alterando sua cor e, devido à formação de hidróxido férrico (em altas concentrações), altera a turbidez da água (TAHIR; RAUF, 2004; SOUZA-SILVA et al., 2023). Assim, águas subterrâneas com altas concentrações de ferro, inicialmente incolores ao serem extraídas do poço, tornam-se amareladas após alguns minutos de exposição ao oxigênio atmosférico. Essa mudança de cor é comum em amostras com concentrações de ferro superiores a 0,5 mg/L (SOUZA-SILVA et al., 2023).

Em altas concentrações, o ferro e alguns outros metais podem causar manchas em roupas, diminuir a eficiência dos filtros em poços, reduzir a vida útil de certos equipamentos e gerar incrustações nas tubulações. Além disso, a ingestão de ferro em grandes quantidades pode levar ao acúmulo deste metal no fígado, pâncreas, coração e hipófise, resultando em hemocromatose no indivíduo. Também favorece o crescimento de microrganismos na água,

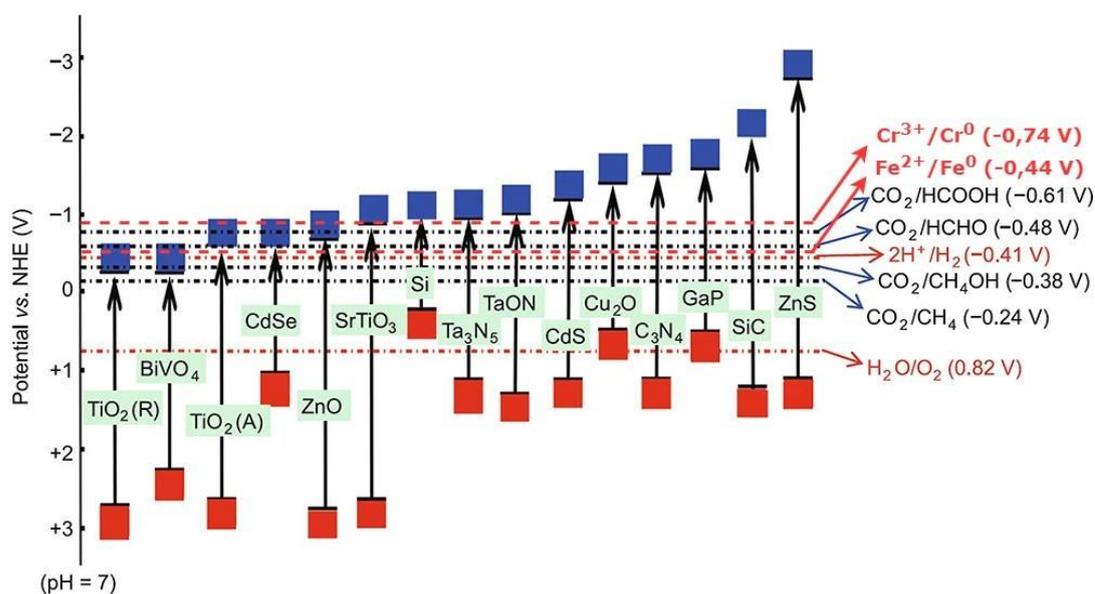
como as ferrobactérias (TAHIR; RAUF, 2004; SOUZA-SILVA et al., 2023).

Tradicionalmente, a remoção de ferro (Fe^{2+}) de soluções aquosas é realizada por métodos como cristalização e oxidação. Nesses processos, o íon ferroso é oxidado a ferro férrico (Fe^{3+}), que precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Além dessas técnicas convencionais, diversos outros métodos têm sido empregados para a remoção de ferro da água potável, incluindo troca iônica e amaciamento da água, uso de carvão ativado e outros materiais de filtração, extração por fluido supercrítico, e técnicas de oxidação como a aeração, cloração e ozonização seguidas de filtração (VAARAMAA; LEHTO, 2003; GHOSH; SOLANKI; PURKAIT, 2008; TAHIR; RAUF, 2004; HALIM; ELEZABY; EL-GAMMAL, 2019).

Um processo de remoção alternativo é a fotorredução de ferro por fotocatalise, tendo poucos estudos relatados na literatura. Neste processo, o íon ferroso (Fe^{2+}) é reduzido a ferro metálico (Fe^0) usando luz visível e fotocatalisadores apropriados. O potencial padrão de redução do ferro (Fe^{2+} a Fe^0), em torno de -0,44 V, ou seja, é menos negativo comparado com os elétrons gerados no nitreto de carbono grafítico (g- C_3N_4), o que torna viável sua redução via fotocatalise. Isso significa que, ao ser exposto à luz visível, o g- C_3N_4 pode promover a redução do ferro devido à sua capacidade de gerar elétrons excitados com energia suficiente para este processo.

A escolha de materiais semicondutores que apresentam bom desempenho na atividade fotocatalítica são essenciais para esse processo acontecer. A tabela 3.2 ilustra o potencial de redução de diversos metais, indicando sua capacidade de gerar produtos específicos.

Figura 3.7 – Comparativo dos níveis de energia das bandas de valência e de condução de semicondutores com potenciais de redução de algumas reações de interesse



Fonte: adaptado de Kovacic, Likozar e Hus (2020)

Tabela 3.2 – Potencial padrão de redução dos metais

Metais	Equação das semireações	Potenciais de redução ($E_r^{\circ \text{ed}}$)
Magnésio	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mg}_{(s)}$	-2,3 V
Zinco	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}_{(s)}$	-0,76 V
Cromo	$\text{Cr}^{3+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cr}_{(s)}$	-0,74 V
Ferro	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe}_{(s)}$	-0,44 V
Chumbo	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pb}_{(s)}$	-0,13 V
Cobre	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}_{(s)}$	+0,34 V

Fonte: Autoria Própria

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

Os reagentes utilizados para realizar a síntese dos materiais fotocatalíticos e suas especificações estão descritas na Tabela 4.1. A síntese do ZnO e g-C₃N₄ foi realizada seguindo o procedimento proposto por Brasileiro et al. (2023).

Tabela 4.1 – Descrição dos reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores

Reagentes	Fórmula Química	Pureza (%)	Marca
Uréia	Zn(NO ₃) ₂ .6 H ₂ O	99-100,5	Synth
Nitrato de prata	AgNO ₃	100	Plat-lab
Citrato de sódio	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	P.A.	ACS
Nitrato de zinco hexaidratado	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	P.A.	Dinâmica
Nitrato de ferro nonaidratado	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	P.A.	Dinâmica
Hidróxido de Sódio	NaOH	99	
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	100	Dinâmica
Etilenoglicol	C ₂ H ₄ (OH) ₂	P.A.	
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	28 – 30 %	Quimex
Sulfato de ferro heptaidratado	FeSO ₄ .7H ₂ O	P.A.	Química Moderna

Fonte: Autoria Própria

4.1.1 Síntese do nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄)

O g-C₃N₄ foi preparado por condensação térmica da ureia em forno de mufla, a baixa temperatura e a baixa taxa de aquecimento (BRASILEIRO et al., 2023). Foram pesados 20 g de ureia e colocados num cadinho de porcelana com tampa e calcinados a 550°C, por 3h numa taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

4.1.2 Síntese de Oxido de Zinco (ZnO)

A síntese do ZnO foi realizada a partir do método sol-gel Pechini (BRASILEIRO et al., 2023), utilizando o nitrato de zinco como precursor dos cátions de zinco (Zn²⁺).

Inicialmente, o ácido cítrico foi adicionado a um béquer contendo 200 mL água destilada a temperatura entre 70 e 80 °C, seguido da adição do nitrato de zinco em quantidade estequiométrica de 3:1 (mols de ácido cítrico para mols de cátion metálico). A mistura permaneceu em agitação durante 30 minutos para garantir completa solubilização e a formação dos quelatos. O etilenoglicol foi, então, adicionado lentamente para a formação da resina, sob intensa agitação, à razão mássica de 40:60 (%) em relação ao ácido cítrico, e a temperatura foi elevada para 100 °C, de modo a evaporar toda a água remanescente. Após esse processo, realizou-se a decomposição do material produzido a 400 °C por 1 h utilizando um forno do tipo mufla para a remoção do material orgânico. O pó obtido foi desaglomerado em almofariz de ágata e peneirado em malha ABNT nº 200 (74 μm), que foi calcinado a 500 °C por 4h. Por fim, o catalisador foi lavado sucessivas vezes com água destilada, para remoção de qualquer substância não aderida à estrutura cristalina, e seco em estufa a 110 °C por 24 h.

4.1.3 Síntese de nanopartículas de prata (NPsAg)

A síntese de nanopartículas de prata foi baseada nos trabalhos de Gorup et al. (2011) com as devidas modificações. Foram preparadas inicialmente as seguintes soluções: uma solução de 100 mL de 5 mM de AgNO_3 , uma solução de 0,044 mol.L^{-1} de citrato de sódio tribásico como agente redutor, e uma solução de 1,4 mol.L^{-1} de hidróxido de amônio. A solução de AgNO_3 foi mantida sob agitação constante e aquecimento. Quando a temperatura atingiu 90 °C, foram adicionados 3,8 mL da solução de citrato de sódio com uma velocidade de uma gota por segundo, aguardando-se a mudança de coloração para amarela. Em seguida, foram adicionados 5 mL de hidróxido de amônio, e a solução foi resfriada à temperatura ambiente.

Para fins de estudar a influência do hidróxido de amônia no controle do tamanho das nanopartículas de Ag, se realizam sínteses de NPsAg seguindo o procedimento anterior, sem adição de NH_4OH .

4.1.4 Síntese de impregnação de nanopartículas da prata

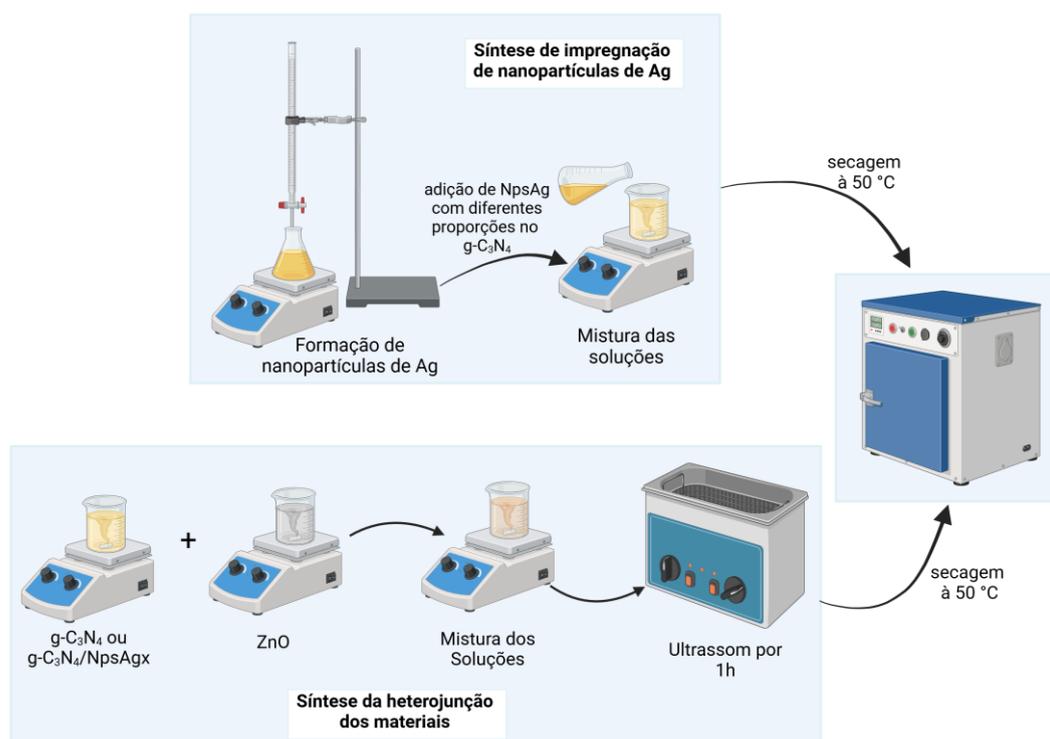
Para a síntese de g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$, foi primeiramente adicionada 30 mL de água destilada por cada 1 g de g- C_3N_4 . A suspensão de g- C_3N_4 é levada a agitação por 20 min e

seguidamente se adiciona a suspensão de nanopartículas de prata sob agitação constante por 30 min. Por último, a mistura foi seca em estufa. Foram preparadas misturas de 1%, 3% e 5% da NPsAg [(peso de NPsAg/peso de $g-C_3N_4$)x 100].

4.1.5 Síntese de heterojunção

As heterojunções constituídas de ZnO com gCN foram sintetizadas com base no método de mistura e sonicação, seguido de tratamento térmico (SHER et al., 2021). Nesse procedimento, os materiais já sintetizados foram dispersos em água destilada em béqueres distintos por agitação mecânica durante 30 min. Em seguida, as suspensões foram misturadas (gCN com ZnO) e mantidas em agitação mecânica por mais 30 minutos. As misturas foram, então, ultrassonicadas por 1 h e, por fim, secas em estufa, maceradas e peneiradas. Para síntese de $C_3N_4/Ag/ZnO$, foi seguido o mesmo método.

Figura 4.1 – procedimento de impregnação de nanopartículas de Ag no $g-C_3N_4$ e das heterojunções com Óxido de zinco



Fonte: Autoria própria

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.2.1 Espectroscopia UV-Vis

Com o objetivo de verificar a formação das nanopartículas de Ag realizam-se teste de absorção com as soluções de NPsAg sintetizadas com e sem adição de NH_4OH . Já para estudar a estabilidade das nanopartículas, uma parte das soluções foi armazenada na geladeira por 72 h. Os espectros UV-Vis de dispersões aquosas de nanopartículas de prata foram obtidos com um espectrofotômetro UV-Vis na região de 190–600 nm, usando uma cubeta de quartzo comercial.

4.2.2 Difração a Raio -X (DRX)

A estrutura e a cristalinidade das amostras em pó foi analisada pela difratometria de raio- X (DRX), através do difractômetro (D2 Phaser, Bruker) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Utilizou-se uma faixa de varredura de 10° a 70° (2θ) com velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ e passo $0,02^\circ$.

4.2.3 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

As propriedades ópticas dos materiais foram analisadas pelos espectros de refletância difusa UV-Vis (DRS) com medidas de absorção na faixa de 200 a 800 nm, por espectrofotômetro UV-Vis 2600 Plus (Shimadzu-Brasil).

4.2.4 A espectroscopia de fotoluminescência (FL)

A espectroscopia de fotoluminescência (FL) foi obtida a partir do espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse, para avaliar a taxa de recombinação dos transportadores de carga fotoinduzidos. Os espectros de FL foram obtidos a temperatura ambiente e em comprimento de onda de excitação de 340 nm.

4.3 REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA

4.3.1 Ensaio da Fotorredução de Ferro

Os experimentos foram realizados em um reator de vidro, mantido em uma caixa fechada equipada com circuladores de ar para garantir uma temperatura interna constante. O

processo foi conduzido em batelada, com agitação mecânica, sob irradiação de luz solar simulada (Ultra- Vitalux, Osram, 300W), posicionada a uma distância fixa de 10 cm da superfície da solução.

Nos ensaios de redução de Fe^{2+} , preparou-se uma solução de íon ferroso a partir de sais de sulfato ferroso, contendo 60 mg de Fe^{2+}/L . Em cada ensaio utilizou-se 250 mL da solução previamente preparada e adicionou-se 63 mg de catalisador, obtendo-se uma relação de 250 mg de catalisador/L de solução. Antes de iniciar a reação, o sistema foi mantido sob agitação por 30 min (no escuro) para atingir o equilíbrio da adsorção. A irradiação com luz visível foi então continuada por 120 min. As amostras foram coletadas em um período específico e filtradas com filtros de seringa (0,22 μm). O Fe^{2+} foi analisado por colorimetria pelo método de Tiocianato em espectrofotômetro no comprimento de onda de 480 nm. A medição de íon Fe^{2+} foi obtida pela diferença entre ferro total e íon Fe^{3+} .

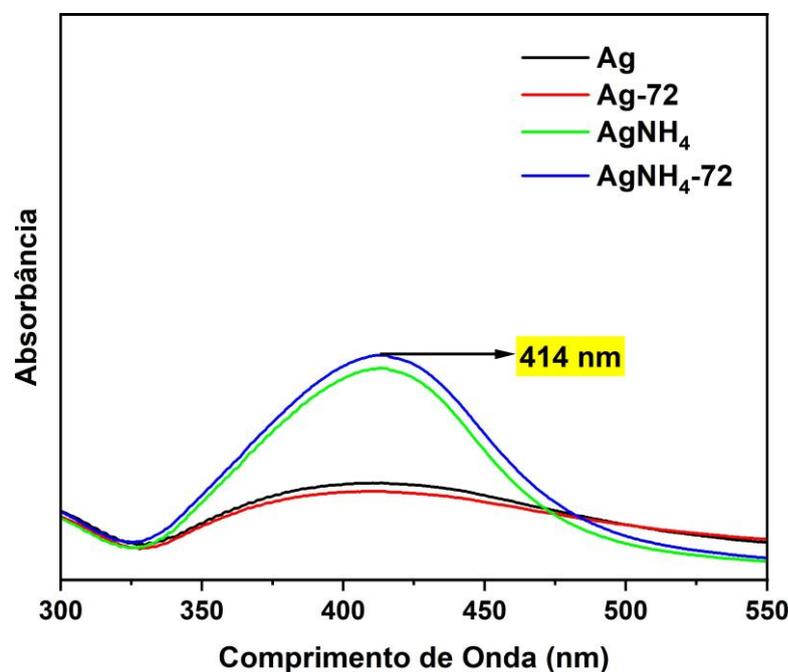
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DAS NPsAg

Os resultados da absorção de energia eletromagnética entre 300-550 nm das suspensões de NPsAg sintetizados com e sem a adição de NH_4OH (Ag e AgNH_4), assim como os mesmos envelhecidos por 72h (Ag-72 e AgNH_4 -72) são apresentados na figura 5.1. Os espectros apresentam um pico de absorção intenso em torno de 414 nm, que segundo Martínez-Castañón et al. (2008) corresponde ao comportamento plasmônico característico de nanopartículas de Ag. De acordo com esse mesmo autor o comprimento de onda da absorção característica das nanopartículas esféricas ocorrem, aproximadamente, entre 420 - 450 nm com um desvio para azul ou vermelho quando o tamanho da partícula diminui ou aumenta, ou seja, a posição da banda de absorção está diretamente relacionada ao tamanho médio das partículas.

A utilização da amônia na síntese de NPsAg foi estudada por Gorup et al. (2011). Demonstrando que é possível estabilizar o tamanho e a distribuição das nanopartículas de prata, controlando a quantidade de íons de prata disponíveis após a etapa de nucleação. Isso se percebe na Figura 5.1 ao comparar as absorbâncias dos materiais com e sem NH_4OH . O aumento da absorbância é devido ao efeito plasmônico superficial das NPsAg. Logo, a maior intensidade de pico reflete uma maior quantidade de NPsAg com um tamanho de partícula mais uniforme (SOBCZAK-KUPIEC et al., 2011). Pode-se observar que para as duas sínteses, a absorção independe do envelhecimento, concluindo que a formação das nanopartículas é estável.

Figura 5.1 – Varredura da solução coloidal das nanopartículas de prata com e sem adição de hidróxido de amônio



Fonte: Autoria própria

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

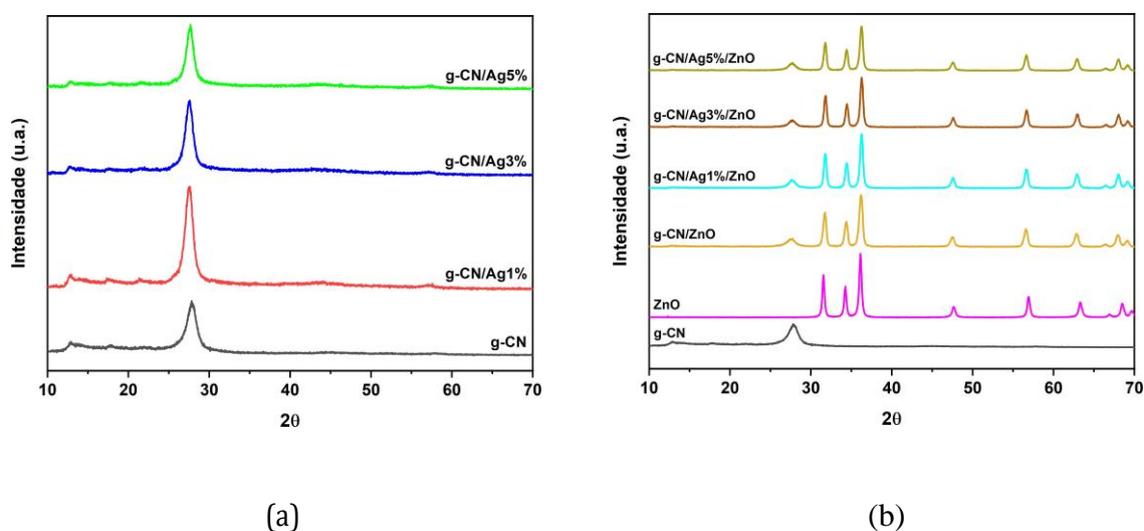
A Figura 5.2 mostra os difratogramas das amostras produzidas. São apresentados os padrões de DRX para o ZnO, g-C₃N₄ e as heteroestruturas com a impregnação de diferentes proporções de nanopartículas de prata. No g-C₃N₄ se exibem os dois picos de difração característicos do material em 2θ : 13,1° e 27,3°. O primeiro pico, de baixa intensidade, pertence ao plano cristalino planar das unidades de tri-s-triazina (100) e o segundo pico pertence ao plano cristalino do empilhamento do sistema aromático conjugado (002) (FU et al., 2015; YANG et al., 2019). Comparando o g-C₃N₄ com os modificados com NPsAg, percebe-se um pequeno corrimento do pico (2θ) para valores menores, (Tabela 5.1), indicando um aumento da distância interplanar. Parecidamente, se percebe um aumento na altura do pico que pode ser devido a uma substituição/inserção das NPsAg na estrutura do g-C₃N₄. Além disso, a incorporação das NPsAg não resultou em nenhum pico perceptível, possivelmente devido à baixa concentração de NPsAg (FU et al., 2015). Ao adicionar NPsAg, o espaçamento aumenta para Ag1% e Ag3%, no entanto, para Ag5% o espaçamento diminuiu, incluindo abaixo do g-C₃N₄. Isto confere um comportamento distinto que os outros materiais modificados.

Por outro lado, todos os picos de difração do ZnO mostram-se bem definidos e

intensos, indicando que o método Pechini utilizado e as condições escolhidas para a sua síntese foram satisfatórias para a obtenção deste material com boa cristalinidade. Os picos de difração foram observados em 2θ com valores de $31,9^\circ$, $34,5^\circ$, $36,4^\circ$, $47,7^\circ$, $56,7^\circ$, $62,9^\circ$, $66,5^\circ$, $67,9^\circ$ e $69,1^\circ$ correspondendo aos planos cristalográficos o (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) e (201) (BRASILEIRO et al., 2023; DEMIRCI et al., 2020).

Ao realizar a heterojunção g-C₃N₄-ZnO a posição dos picos se deslocam à direita, observando-se uma diminuição do espaçamento da estrutura. No entanto, ao observar as intensidades dos picos se percebe uma diminuição do pico do g-C₃N₄ e também dos picos do ZnO. Isso nos indica que existe uma interação entre ambos materiais, mas não tão grande a ponto de modificar as suas estruturas. Ao adicionar as NPsAg o pico relativo ao g-C₃N₄ tem um corrimento à direita, significando que a Ag modifica a estrutura do g-C₃N₄. Após ter feito os cálculos da deconvolução dos principais picos e avaliar a largura a meia altura (HWHM) e altura do pico, pode-se acrescentar que houve realmente mudanças nas heteroestruturas entre materiais puros para as heteroestruturas. A tabela 5.1 apresenta o deslocamento dos picos, variação da FWHM e variação da distância interplanar entre g-C₃N₄ puro, ZnO, g-C₃N₄/Ag e g-C₃N₄/Ag/ZnO.

Figura 5.2 – Padrões de DRX dos Materiais: (a) g-C₃N₄ e g-C₃N₄/Ag, (b) ZnO, heterojunção do g-C₃N₄/ZnO e g-C₃N₄/Ag/ZnO



Fonte: Autoria própria

Tabela 5.1 – Valores dos materiais puros e modificados

Amostras	2 θ	Height	FWHM	d-spacing (Å)
g-CN	27,7	17,75	1,1616	3,22269
g-CN/Ag1%	27,58	257,91	1,152	3,23147
g-CN/Ag3%	27,49	947,58	1,056	3,24251
g-CN/Ag5%	27,11	734,37	0,336	3,21576
ZnO	36,1092	2195,21	0,312	2,48545
g-CN/ZnO	36,1284	1771,62	0,576	2,48417
g-CN/Ag1%/ZnO	36,3259	1600,77	0,48	2,47112
g-CN/Ag3%/ZnO	36,2786	1659,87	0,144	2,47423
g-CN/Ag5%/ZnO	36,3604	1199,72	0,12	2,46886

Fonte: Autoria Própria

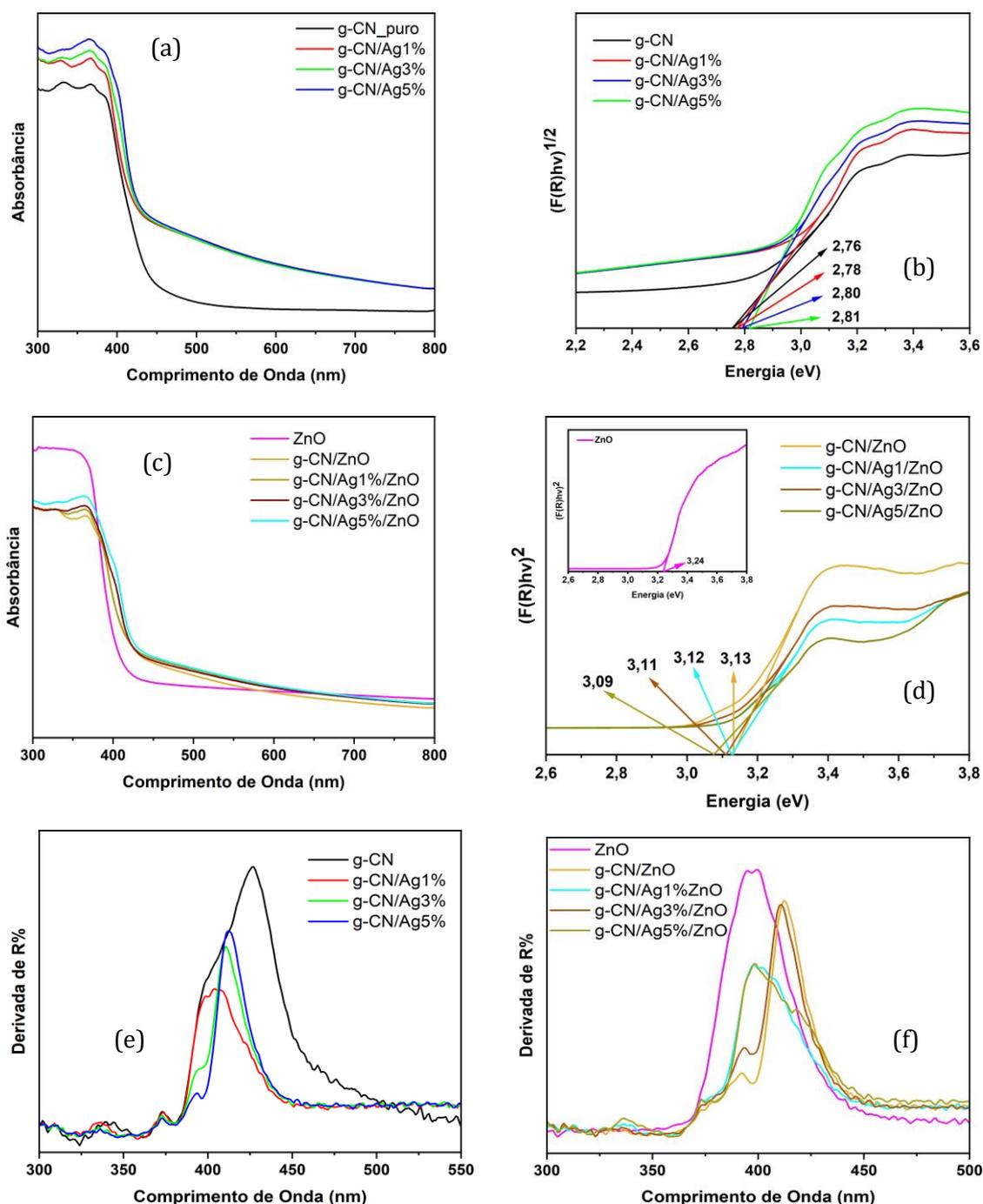
5.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS)

A espectroscopia UV-Vis foi utilizada para observar as propriedades ópticas dos materiais, tanto puros quanto em suas modificações com e sem NPsAg. Na Figura 5.3 (a), observa-se que a absorção de luz pelo g-C₃N₄ puro ocorre por volta de 460 nm, o que corresponde ao band gap intrínseco do g-C₃N₄. Com a adição de Ag (1% Ag, 3% Ag, 5% Ag), houve um deslocamento dos picos para menores comprimentos de onda, devido ao efeito plasmônico da Ag, que ocorre entre 390 e 420 nm para NPsAg menores que 50 nm. Com o aumento do teor de Ag, o pico de absorção desloca-se para a direita, aumentando a absorção. Isso sugere uma menor influência da Ag na supressão da absorção à medida que sua concentração aumenta. Como discutido nos resultados de DRX, há uma maior interação da Ag com a estrutura do g-C₃N₄ com 1% Ag e menor com 5% Ag. Esse padrão é refletido na absorção de luz, com maior supressão da absorção quanto maior for a interação da Ag com a estrutura do g-C₃N₄.

Na Figura 5.3 (b), é apresentado o gráfico de band gap dos materiais, calculado a partir dos espectros de refletância utilizando a relação de Tauc (ver Anexo A). O band gap calculado para o g-C₃N₄ foi de 2,76 eV, e com a adição de Ag (1% Ag, 3% Ag, 5% Ag), houve um incremento para 2,78 eV, 2,80 eV e 2,81 eV, devido ao deslocamento do pico para menores comprimentos de onda. Por sua vez, o pico de absorção da heterojunção g-C₃N₄-ZnO encontra-se em 450 nm, um pouco menor que o pico do g-C₃N₄ (460 nm) e numa posição maior que o pico de absorção do ZnO (400 nm). De forma similar aos materiais de g-C₃N₄, esse comportamento é atribuído à interação da Ag com a estrutura do ZnO. Um aumento na concentração de Ag desloca os picos de absorção para a esquerda, devido ao efeito

plasmônico da Ag, resultando em um aumento no band gap dos materiais. Assim, os valores de band gap obtidos foram: ZnO com 3,24 eV; heterojunção g-C₃N₄-ZnO com 3,13 eV; e com teores de 1% Ag, 3% Ag e 5% Ag: 3,12 eV, 3,11 eV e 3,09 eV, respectivamente. Na Figura 5.3 (c), observa-se que a quantidade de luz absorvida é muito similar em todas as heterojunções, indicando que a Ag influencia apenas o valor do Band Gap.

Figura 5.3 – (a) Absorbância do g-C₃N₄ puro e Ag_x/g-C₃N₄, (b) o Band Gap do Ag_x/g-C₃N₄, Absorbância do g-C₃N₄ puro, ZnO, g-C₃N₄/ZnO e g-C₃N₄/Ag/ZnO com proporções de 1, 3 e 5% de nanopartículas de prata, (d) o Band Gap do g-C₃N₄ com ZnO e NPsAg e (e) derivada dos valores de reflectância Ag_x/g-C₃N₄ e (f) derivada da reflectância.



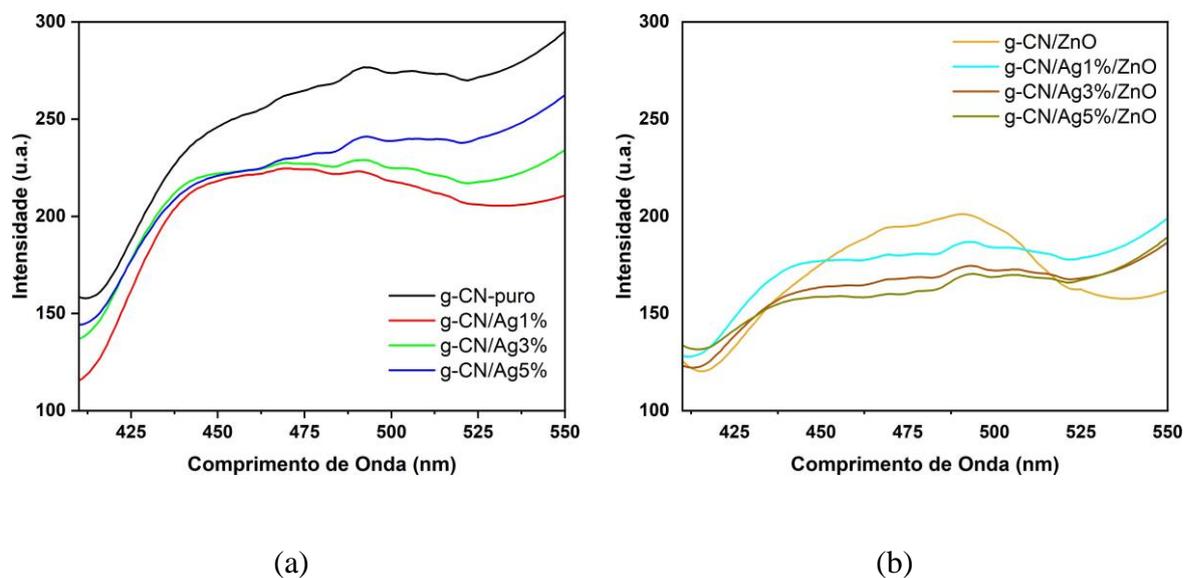
5.4 ANÁLISE DE FOTOLUMINESCÊNCIA (FL)

A espectroscopia de fotoluminescência (FL) é utilizada para avaliar a taxa de recombinação de elétrons e lacunas, observando os espectros de emissão gerados pela recombinação de cargas excitadas pela luz. Os espectros de FL para todas as amostras são apresentados na Figura 5.4. O $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro e os modificados com NPsAg estão na Figura 5.4.a, enquanto os referentes à heterojunção $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}$ estão na Figura 5.4.b. O espectro do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ exibe uma banda ampla e intensa em torno de 440 nm, associada à recombinação direta dos portadores de carga. A adição de NPsAg teve um efeito benéfico na supressão da recombinação. No material $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Ag}1\%$, observa-se um aumento na recombinação com um maior teor de Ag. Embora inicialmente se esperasse uma diminuição da recombinação em relação direta ao conteúdo de Ag, o resultado pode ser explicado com base nos dados de DRX. Como discutido, o material com Ag1% apresenta a maior interação com a estrutura do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, e essa interação diminui com o aumento de Ag. Assim, pode-se propor que a redução da taxa de recombinação está associada à Ag presente, que interage com a estrutura do $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Para o ZnO, o espectro de FL na Figura 5.4.b apresenta dois picos alargados em 430 e 480 nm. Esses picos estão de acordo com o trabalho de Liqiang et al. (2006), que reportam picos amplos na faixa de 400 a 550 nm. O pico de FL em 430 nm é atribuído à recombinação de pares de elétron-lacuna banda-banda, enquanto o pico próximo a 480 nm é atribuído a excitons ligados.

Ao comparar os espectros de FL dos materiais de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Figura 5.4.a) com os compostos $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$, observa-se uma menor recombinação nestes últimos, o que ratifica o efeito de transferência de carga entre ambos os materiais, característico das heterojunções em esquema-Z. A incorporação de Ag acentua ainda mais a diminuição da recombinação, confirmando o bom desempenho da Ag. Nota-se que a diminuição da recombinação está diretamente relacionada ao conteúdo de Ag. De forma semelhante à análise dos materiais de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, os ensaios de DRX estabelecem uma maior interação da Ag com a estrutura do ZnO, sendo esse efeito mais pronunciado com o aumento da concentração de Ag. Assim, pode-se sugerir que (i) o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e o ZnO formam uma heterojunção com esquema tipo Z, que diminui a recombinação (GOTIPAMUL et al., 2022), e (ii) a adição de Ag interage com a estrutura do ZnO, facilitando a diminuição da recombinação por meio de suas propriedades plasmônicas.

Figura 5.4 – Análise de Fotoluminescência dos materiais: (a) g-C₃N₄ puro e g-C₃N₄/Ag (b) heterojunção do g-C₃N₄/ZnO e g-C₃N₄/Ag/ZnO



Fonte: Autoria própria

5.5 ENSAIOS DE REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA: FERRO(II): F(0)

Com o objetivo de verificar a capacidade fotoredutora dos materiais desenvolvidos, estudou-se a reação de fotorredução do Fe²⁺ para Fe⁰ como uma reação padrão de redução. A reação foi conduzida em condições de temperatura ambiente, mantendo o pH natural da solução de Ferro II (pH = 5,5).

A escolha dessa reação baseou-se em considerações termodinâmicas, onde o potencial normal de redução da reação, que para a redução do Fe²⁺ é de -0,44 V, é menor que o potencial correspondente da banda de condução do g-C₃N₄ (-1,13 V), conforme apresentado na Figura 5.6. Os resultados da redução de Fe²⁺ utilizando o g-C₃N₄ são apresentados na Figura 5.5. Durante o período de 30 minutos, a solução foi mantida sob agitação em contato com o fotocatalisador, sem incidência de luz (período escuro). Ao final desse período, observou-se uma diminuição na concentração de Fe²⁺ na solução, que foi atribuída à adsorção dos íons ferrosos na superfície do catalisador. Os valores observados para a adsorção dos fotocatalisadores de g-C₃N₄ e das heterojunções são apresentados na segunda e quarta coluna da Tabela 5.2, respectivamente. Na mesma tabela, os coeficientes cinéticos de primeira ordem (k), calculados no início da iluminação, estão apresentados na terceira e quinta-coluna.

Ao comparar os resultados de adsorção entre o g-C₃N₄ puro e a heterojunção g-C₃N₄/ZnO, observa-se que as heterojunções adsorvem 10 vezes mais do que o g-C₃N₄. Uma

das possíveis causas desse comportamento está no valor de pH da solução. A reação foi realizada a um pH de aproximadamente 5,5, sendo que o ponto de carga zero (PCZ) do g-C₃N₄ está próximo desse valor (ZHU et al., 2015). Como a impregnação do íon ferroso é essencialmente eletrostática, estando o g-C₃N₄ próximo do seu PCZ, a adsorção é desfavorecida. O aumento da adsorção nas heterojunções pode ser causado pela adição do ZnO ou pela sinergia da heterojunção. O PCZ do ZnO está entre 8,7 e 9,7 (BRUNELLE, 1978; KANEL; AL-ABED, 2011), o que favorece a impregnação de ânions em pH < ZPC. Assim, o mecanismo de diminuição da concentração dos íons ferrosos deve-se ao efeito da heterojunção, que atua como um transmissor de carga (retirando elétrons da heterojunção).

Tabela 5.2 – Porcentagem de Fe²⁺ adsorvida e constante cinética inicial da reação fotocatalítica.

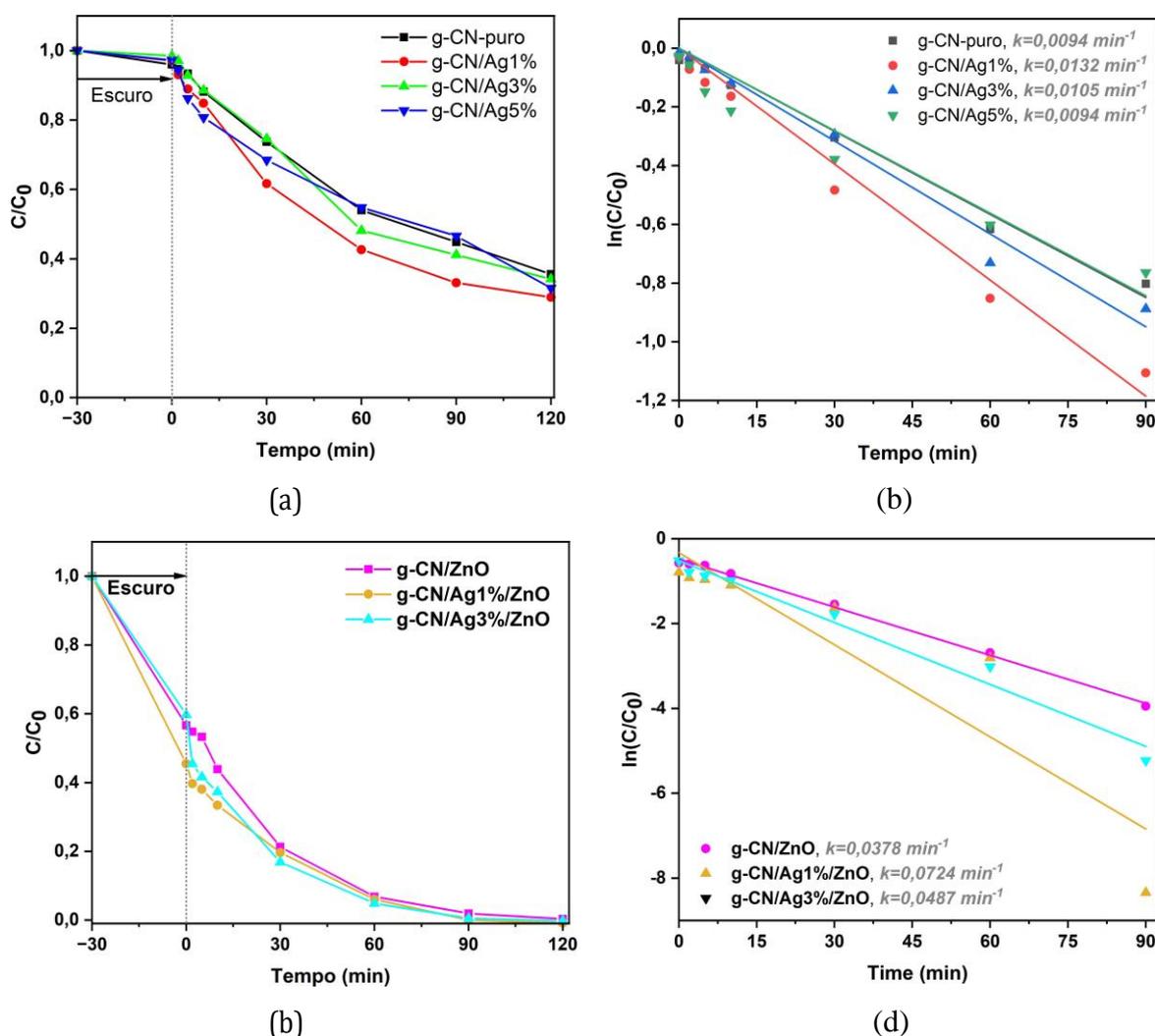
%Ag	g-C ₃ N ₄ x10		g-C ₃ N ₄ - ZnO	
	(C ₀ -C _i)/C ₀ (%)	-k.min ⁻¹	(C ₀ -C _i)/C ₀ (%)	-k.min ⁻¹
0	4,0	0,005	43,4	0,012
1	2,9	0,017	54,6	0,034
3	1,5	0,012	40,3	0,069
5	2,7	0,025	-	-

Fonte: autoria própria

O comportamento da adsorção com a adição de Ag ao g-C₃N₄ está apresentado na Tabela 5.2. As variações nas concentrações são muito pequenas, de modo que não apresentam diferenças significativas. Assim, pode-se concluir que a adsorção no g-C₃N₄ e nos materiais modificados com Ag é pequena e varia pouco com o conteúdo de Ag. No caso das heterojunções, a adição de 1% de Ag resulta em um aumento significativo da adsorção. Como a Ag está presente em pequena proporção e em estado metálico, não pode ser diretamente responsável por esse aumento de adsorção. Além disso, descarta-se uma possível reação de oxi-redução entre Ag⁰ e Fe²⁺, uma vez que o potencial dessa reação é positivo e, portanto, não espontâneo. A explicação mais provável é o efeito de transferência de carga na heterojunção, amplificado pela presença da Ag. Resumindo, a adsorção é muito baixa nos materiais de g-C₃N₄, sendo invariável ao conteúdo de Ag. Entretanto, nas heterojunções de g-C₃N₄-ZnO, a presença de Fe²⁺ atua como um transmissor de carga, efeito potencializado pela adição de Ag. Os efeitos fotocatalíticos podem ser analisados pela velocidade de reação inicial da redução de Fe²⁺ no início da iluminação. Considerando uma cinética de primeira ordem, foi estimado o coeficiente de reação, cujos valores estão na Tabela 5.2. Os materiais de g-C₃N₄ são menos

ativos que as heterojunções, o que pode ser atribuído ao ZnO, que possui um maior potencial de oxidação em comparação com o g-C₃N₄, evidenciando o efeito da heterojunção (transferência de carga). A adição de Ag melhora o transporte de carga, o que, por sua vez, intensifica a reação e aumenta o coeficiente cinético. Um aumento na concentração de Ag leva a um aumento no coeficiente cinético, seguindo o mesmo mecanismo descrito anteriormente.

Figura 5.5 – Fotorredução e adsorção de Fe²⁺ a Fe⁰ com (a) g-CN puro e g-CN/Ag em diferentes proporções, (b) g-CNAg/ZnO nas proporções anteriores



Fonte: Autoria própria

Além disso, a geração de espécies reativas está intimamente relacionada aos valores de potencial de BV e BC que podem ser estimados conforme a seguinte equação:

$$E_{BV} = 0,5E_g + x - E_e \quad (5.1)$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (5.2)$$

Em que E_{BV} : Energia da banda de valência, E_{BC} : Energia da banda de condução, E_g : Energia de Band Gap, x : eletronegatividade do semiconductor e E_e : Energia dos elétrons livres na escala do hidrogênio (4,5 V). Os valores de x do g-C₃N₄ e ZnO são: 4,72 e 5,79, respectivamente (PALANIVEL et al., 2019; XU; SCHOONEN, 2000). Portanto, as energias de E_{BV} e E_{BC} calculados são representados na tabela 5.3.

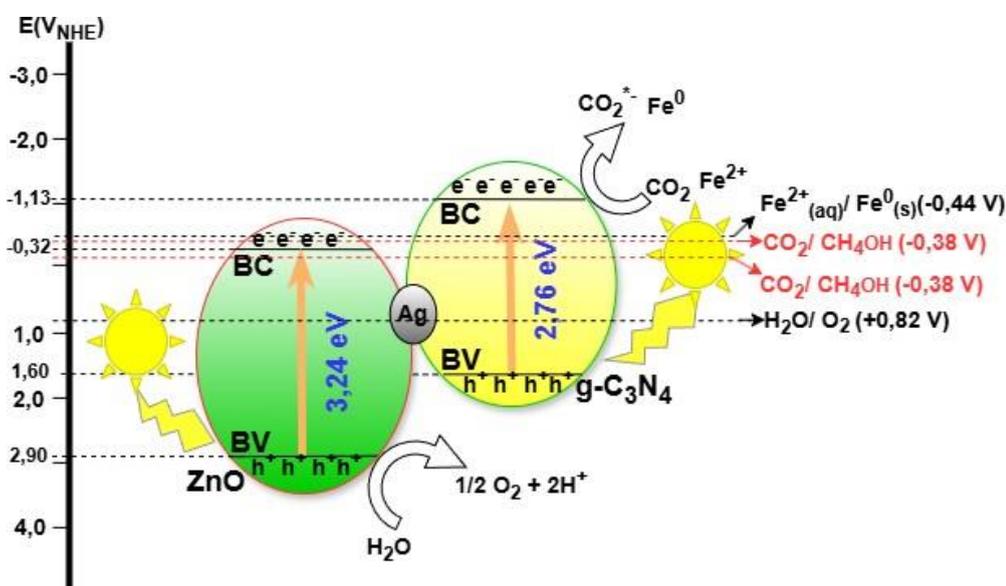
Tabela 5.3 – Valores de potencial de redução e da oxidação do g-C₃N₄ e ZnO

Amostras	E_{BV} (V)	E_{BC} (V)
g-C ₃ N ₄	+1,60	-1,13
ZnO	+2,90	-0,32

Fonte: Autoria Própria

Com base nos cálculos anteriores, foi proposto um mecanismo para a redução fotocatalítica de Fe²⁺, ilustrado na Figura 5.6, que descreve a heterojunção g-C₃N₄/Ag/ZnO e as posições das bandas, de acordo com seus potenciais de oxidação e de redução.

Figura 5.6 – Esquema de níveis de energia na formação de heterojunção do tipo de Esquema-Z



Fonte: Autoria própria

6 CONCLUSÃO

A adição de hidróxido de amônio na redução da Ag foi determinante para a formação de partículas de tamanho nanométrico. Além disso, a absorvância das nanopartículas de Ag se manteve após 72 h, tanto para as tratadas com quanto sem hidróxido de amônio, o que confirma a estabilidade das nanopartículas pelo método de Turkevich.

A adição de Ag ao g-C₃N₄ e à heterojunção altera sua estrutura, apresentando uma interação com elas. No caso do g-C₃N₄, observa-se um aumento no espaçamento na estrutura adicionar 1% e 3% Ag, e uma diminuição para 5% Ag, o que evidencia uma distinta interação.

Os picos de absorção da luz no g-C₃N₄ (460 nm) modificado deslocam-se para comprimentos de onda menores devido ao efeito plasmônico da Ag, que ocorre em comprimentos de onda menores (420 nm). Esse deslocamento e o aumento da absorção são determinados pela interação da Ag com a estrutura do g-C₃N₄. Dessa forma, a impregnação com 5% de Ag é mais significativa na mudança de absorção do que 1% de Ag, em comparação com o g-C₃N₄ puro. Observa-se que o Band Gap aumenta levemente com o incremento do conteúdo de Ag.

Na heterojunção, a adição de Ag modifica pouco a absorção, mas provoca um deslocamento para valores menores. Os resultados da fotoluminescência confirmam que a formação da heterojunção diminui a recombinação eletrônica. A adição de 1% de Ag foi a que mais reduziu a recombinação, enquanto 5% de Ag teve a menor redução, o que está de acordo com a menor interação da Ag com a estrutura do g-C₃N₄. Por outro lado, na heterojunção, o aumento de Ag resulta em maior supressão da recombinação, coerente com a maior interação da Ag com a estrutura do ZnO.

Na reação de redução do Fe²⁺, conclui-se que o pH é crucial para a adsorção do íon no catalisador. No caso do g-C₃N₄, o pH estava próximo de seu PCZ, enquanto no ZnO, o pH da solução estava abaixo de seu PCZ, favorecendo a impregnação de ânions e não de cátions (Fe²⁺), o que indica a ausência de impregnação eletrostática. Assim, o aumento da impregnação é atribuído ao efeito da heterojunção no processo de transferência de carga. O aumento da impregnação com a adição de Ag é consequência do incremento na transferência de carga, descartando-se uma reação direta entre Ag e Fe²⁺.

REFERÊNCIAS

- ADAM, R. E. et al. Synthesis of zno nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of congo red dye at different ph. **Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications**, Elsevier, v. 32, p. 11–18, 2018.
- AKHUNDI, A. et al. Review on photocatalytic conversion of carbon dioxide to value-added compounds and renewable fuels by graphitic carbon nitride-based photocatalysts. **Catalysis Reviews**, Taylor & Francis, v. 61, n. 4, p. 595–628, 2019.
- AKINTUNDE, O. O. et al. A facile synthesis process of gcn/zno–cu nanocomposite and the evaluation of the performance for the photocatalytic degradation of organic pollutants and the disinfection of wastewater under visible light. **Chemosphere**, Elsevier, p. 140287, 2023.
- ASHRUTA, A. G.; NANOTY, V.; BHALEKAR, U. Biosorption of heavy metals from aqueous solution using bacterial eps. **Int. J. Life Sci**, v. 2, p. 373–377, 2014.
- AYANGBENRO, A. S.; BABALOLA, O. O. A new strategy for heavy metal polluted environments: a review of microbial biosorbents. **International journal of environmental research and public health**, MDPI, v. 14, n. 1, p. 94, 2017.
- AZIMI, A. et al. Removal of heavy metals from industrial waste waters: a review. **ChemBioEng Reviews**, Wiley Online Library, v. 4, n. 1, p. 37–59, 2017.
- BARROS, B. et al. Synthesis and x-ray diffraction characterization of nanocrystalline zno obtained by pechini method. **Inorganic materials**, Springer, v. 42, p. 1348–1351, 2006.
- BRASILEIRO, I. L. O. et al. Addition of g-C₃N₄ to zno and znfe₂o₄ ZnFe₂O₄ to improve photocatalytic degradation of emerging organic pollutants. **Ceramics International**, Elsevier, v. 49, n. 3, p. 4449–4459, 2023.
- BRASLAVSKY, S. E. et al. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (iupac recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**, De Gruyter, v. 83, n. 4, p. 931–1014, 2011.
- BRUNELLE, J. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. **Pure and Applied Chemistry**, De Gruyter, v. 50, n. 9-10, p. 1211–1229, 1978.
- BUENO, R. T. et al. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 42, p. 661–675, 2019.
- CAMARGO, F. de. *Fatores que influenciam a resolução em energia na espectrometria de partículas alfa com diodos de Si*. Tese (Doutorado) — INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2005.
- CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Elsevier, v. 6, n. 2-3, p. 186–205, 2005.
- CHEN, Y. et al. Construction of heterostructured g-c₃n₄/ag/tio₂ microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 6, n. 16, p. 14405–14414, 2014.
- DEMIRCI, S. et al. A study of heating rate effect on the photocatalytic performances of zno

powders prepared by sol-gel route: Their kinetic and thermodynamic studies. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 507, p. 145083, 2020.

DIKSHIT, P. K. et al. Green synthesis of metallic nanoparticles: Applications and limitations. **Catalysts**, MDPI, v. 11, n. 8, p. 902, 2021.

EL-NOUR, K. M. A. et al. Synthesis and applications of silver nanoparticles. **Arabian journal of chemistry**, Elsevier, v. 3, n. 3, p. 135–140, 2010.

FAN, W.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H_2 production and CO_2 conversion. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 8, p. 2632–2649, 2013.

FU, J. et al. g-C₃N₄-based heterostructured photocatalysts. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, v. 8, n. 3, p. 1701503, 2018.

FU, Y. et al. Ag/g-C₃N₄ catalyst with superior catalytic performance for the degradation of dyes: a borohydride-generated superoxide radical approach. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 32, p. 13723–13733, 2015.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

GE, L. et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of novel polymeric g-C₃N₄ loaded with Ag nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 409, p. 215–222, 2011.

GERBREDERS, V. et al. Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 8, p. 1346–1358, 2020.

GHOSH, D.; SOLANKI, H.; PURKAIT, M. Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. **Journal of hazardous materials**, Elsevier, v. 155, n. 1–2, p. 135–143, 2008.

GHOSH, U.; PAL, A. Graphitic carbon nitride based Z-scheme photocatalysts: design considerations, synthesis, characterization and applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Elsevier, v. 79, p. 383–408, 2019.

GORUP, L. F. et al. Moderating effect of ammonia on particle growth and stability of quasi-monodisperse silver nanoparticles synthesized by the turkevich method. **Journal of colloid and interface science**, Elsevier, v. 360, n. 2, p. 355–358, 2011.

GOTIPAMUL, P. P. et al. Impact of piezoelectric effect on the heterogeneous visible photocatalysis of g-C₃N₄/Ag/ZnO tricomponent. **Chemosphere**, Elsevier, v. 287, p. 132298, 2022.

HALIM, A. A.; EL-EZABY, K.; EL-GAMMAL, M. Removal of Fe²⁺ and Pb²⁺ ions from wastewater using rice husks-based adsorbents. **Journal of Egyptian Academic Society for Environmental Development. D, Environmental Studies**, Egyptian Academic Society for Environmental Development, v. 20, n. 1, p. 47–60, 2019.

HASNIDAWANI, J. et al. Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method. **Procedia Chemistry**, Elsevier, v. 19, p. 211–216, 2016.

HE, Y. et al. New application of Z-scheme Ag₃PO₄/g-C₃N₄ composite in converting CO₂ to fuel. **Environmental science & technology**, ACS Publications, v. 49, n. 1, p. 649–656, 2015.

JING, L. et al. Surface tuning for oxide-based nanomaterials as efficient photocatalysts.

- Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 24, p. 9509–9549, 2013.
- KANEL, S. R.; AL-ABED, S. R. Influence of pH on the transport of nanoscale zinc oxide in saturated porous media. **Journal of Nanoparticle Research**, Springer, v. 13, n. 9, p. 4035–4047, 2011.
- KOVACIC, Z.; LIKOZAR, B.; HUS, M. Photocatalytic CO₂ reduction: A review of ab initio mechanism, kinetics, and multiscale modeling simulations. **ACS catalysis**, ACS Publications, v. 10, n. 24, p. 14984–15007, 2020.
- LI, Y. et al. Design and application of active sites in g-C₃N₄-based photocatalysts. **Journal of Materials Science & Technology**, Elsevier, v. 56, p. 69–88, 2020.
- LIN, C.-C.; LI, Y.-Y. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 113, n. 1, p. 334–337, 2009.
- LIQIANG, J. et al. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 90, n. 12, p. 1773–1787, 2006.
- LIU, J. et al. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 38, p. 14398–14401, 2011.
- LIU, S. et al. Enhanced photocatalytic activity of direct Z-scheme Bi₂O₃/g-C₃N₄ composites via facile one-step fabrication. **Journal of Materials Research**, Cambridge University Press, v. 33, n. 10, p. 1391–1400, 2018.
- LOW, J. et al. Heterojunction photocatalysts. **Advanced materials**, Wiley Online Library, v. 29, n. 20, p. 1601694, 2017.
- LOW, J.; YU, J.; JIANG, C. Design and fabrication of direct Z-scheme photocatalysts. In: **Interface Science and Technology**. [S.l.]: Elsevier, 2020. v. 31, p. 193–229.
- MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. *How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra*. [S.l.]: **ACS Publications**, 2018. 6814–6817 p.
- MARTÍNEZ-CASTAÑÓN, G.-A. et al. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. **Journal of nanoparticle research**, Springer, v. 10, p. 1343–1348, 2008.
- MAVANI, K.; SHAH, M. Synthesis of silver nanoparticles by using sodium borohydride as a reducing agent. **Int. J. Eng. Res. Technol**, v. 2, n. 3, p. 1–5, 2013.
- MOMA, J.; BALOYI, J. Modified titanium dioxide for photocatalytic applications. **Photocatalysts-Applications and Attributes**, IntechOpen London, UK, v. 18, n. 10.5772, 2019.
- MOUSAVI, M.; HABIBI-YANGJEH, A.; POURAN, S. R. Review on magnetically separable graphitic carbon nitride-based nanocomposites as promising visible-light-driven photocatalysts. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 29, p. 1719–1747, 2018.
- NGUYEN, N. P. U. et al. Synthesis of silver nanoparticles: from conventional to ‘modern’ methods—a review. **Processes**, MDPI, v. 11, n. 9, p. 2617, 2023.
- 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**, Elsevier, v. 81, p. 536–551, 2018.

PALANIVEL, B. et al. Rational design of znfe₂o₄/g-c₃n₄ nanocomposite for enhanced photo-fenton reaction and supercapacitor performance. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 498, p. 143807, 2019.

PANTHI, G.; PARK, M. Graphitic carbon nitride/zinc oxide-based z-scheme and s-scheme heterojunction photocatalysts for the photodegradation of organic pollutants. **International Journal of Molecular Sciences**, MDPI, v. 24, n. 19, p. 15021, 2023.

PAUL, D. R. et al. ZnO-modified g-c₃n₄: a potential photocatalyst for environmental application. **ACS omega**, ACS Publications, v. 5, n. 8, p. 3828–3838, 2020.

RAHMAN, F. Zinc oxide light-emitting diodes: a review. **Optical Engineering**, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, v. 58, n. 1, p. 010901–010901, 2019.

SHABBIR, A.; SARDAR, S.; MUMTAZ, A. Mechanistic investigations of emerging type-ii, z-scheme and s-scheme heterojunctions for photocatalytic applications-a review. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, p. 175683, 2024.

SOBCZAK-KUPIEC, A. et al. Influence of silver nitrate concentration on the properties of silver nanoparticles. **Micro & Nano Letters**, IET, v. 6, n. 8, p. 656–660, 2011.

SOHN, Y.; HUANG, W.; TAGHIPOUR, F. Recent progress and perspectives in the photocatalytic co₂ reduction of ti-oxide-based nanomaterials. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 396, p. 1696–1711, 2017.

SOUZA-SILVA, G. et al. Concentração de íons ferro e manganês solúveis em amostras de água bruta para consumo humano do estado de minas gerais. **Revista Acta Ambiental Catarinense**, v. 20, n. 1, 2023.

TADA, H. et al. All-solid-state z-scheme in cds–au–tio₂ three-component nanojunction system. **Nature materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 10, p. 782–786, 2006.

TAHIR, S.; RAUF, N. Removal of fe (ii) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay. **Journal of Environmental Management**, Elsevier, v. 73, n. 4, p. 285–292, 2004.

TAKANABE, K. Addressing fundamental experimental aspects of photocatalysis studies. **Journal of Catalysis**, Academic Press Inc., San Diego, v. 370, p. 480–484, 2019.

TEIXEIRA, I. F. et al. Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 20, p. 7783–7817, 2018.

VAARAMAA, K.; LEHTO, J. Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange. **Desalination**, Elsevier, v. 155, n. 2, p. 157–170, 2003.

WANG, T. et al. Plasmonic photocatalysis: mechanism, applications and perspectives. **Chinese Journal of Structural Chemistry**, Elsevier, v. 42, n. 9, p. 100066, 2023.

WANG, X. et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. **Nature materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 1, p. 76–80, 2009.

XAVIER, C. et al. Synthesis of zro₂-based ceramic pigments. **Journal of thermal analysis**

and calorimetry, Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+ Business Media BV . . . , v. 75, n. 2, p. 461–466, 2004.

XU, Q. et al. Direct z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. **Materials Today**, Elsevier, v. 21, n. 10, p. 1042–1063, 2018.

XU, Y.; SCHOONEN, M. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. **American mineralogist**, Mineralogical Society of America, v. 85, n. 3-4, p. 543–556, 2000.

YAN, D. et al. Construction of g-c3n4/tio2/ag composites with enhanced visible-light photocatalytic activity and antibacterial properties. **Ceramics International**, Elsevier, v. 46, n. 1, p. 696–702, 2020.

YANG, C. et al. Heterogeneous structural defects to prompt charge shuttle in g-c3n4 plane for boosting visible-light photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 259, p. 118094, 2019.

YU, Y.; HUANG, H. Coupled adsorption and photocatalysis of g-c3n4 based composites: material synthesis, mechanism, and environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 453, p. 139755, 2023.

YUAN, Y. et al. A review of metal oxide-based z-scheme heterojunction photocatalysts: actualities and developments. **Materials Today Energy**, Elsevier, v. 21, p. 100829, 2021.

ZHANG, F. et al. Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology. **Applied Sciences**, MDPI, v. 9, n. 12, p. 2489, 2019.

ZHANG, W.; MOHAMED, A. R.; ONG, W.-J. Z-scheme photocatalytic systems for carbon dioxide reduction: where are we now? **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 59, n. 51, p. 22894–22915, 2020.

ZHU, B. et al. Isoelectric point and adsorption activity of porous g-c3n4. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 344, p. 188–195, 2015.

ZHU, P. et al. High visible light response z-scheme ag3po4/g-c3n4/zno composite photocatalyst for efficient degradation of tetracycline hydrochloride: preparation, properties and mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 840, p. 155714, 2020.

ANEXO A – Cálculo de *Band Gap*

Procedimento para obtenção de *Band Gap* usando o método de Tauc. Em 1966, Tauc propôs uma expressão matemática para estimar a energia do *Band Gap* de semicondutores amorfos usando espectros de absorção óptica (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018). Assim, a energia do band gap das amostras sintetizadas vão ser calculadas de acordo a equação A.1:

$$\alpha h\nu^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{A.1})$$

Onde α é o coeficiente da absorção, A é constante proporcional, $h\nu$ é a energia de fóton e E_g é a energia de *Band Gap*. O expoente "n" na equação representa a natureza da transição entre as bandas, ou seja, $n = 2$ para semicondutores com *Band Gap* direto e $n = 1/2$ para semicondutores indiretos. O gráfico Tauc deve ser feito para $n = 2$ e $n = 1/2$ e verificado desta forma, se o material tiver *Band Gap* direto ($n = 2$), haverá uma queda súbita (o valor do eixo Y diminuirá rapidamente) e se o material tiver uma *Band Gap* indireta, não haverá queda brusca no gráfico para $n = 2$. Pode ser verificado por gráfico com $n = 1/2$. Baseado nas medidas experimentais de DRS, pode se calcular o coeficiente de absorção (α) com base na teoria *Kubelka–Munk*, dada pela Equação A.2:

$$\alpha \approx \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} = F(R_\infty) \quad (\text{A.2})$$

Sendo K , o coeficiente da absorção de luz por unidade de comprimento; S , o coeficiente de espalhamento; e R , a refletância difusa. Substituindo a equação A.2 em A.1, tem-se:

$$\left(\frac{(1 - R)^2}{2R} \right)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{A.3})$$

Dessa forma, o espectro da refletância difusa obtido é convertido pelo método de Tauc, e gera um gráfico de $(h\nu F(R_\infty))^2$ vs $h\nu$. Com o software OriginPro, traçar uma reta tangente à inclinação da curva para obter o valor do *Band Gap* dos catalisadores analisados.