

Avaliação das propriedades estruturais e fotocatalíticas de compósitos g-C₃N₄/ZnO/xerogel de carbono sintetizados com diferentes tipos de tanino

Evaluation of structural and photocatalytic properties of g-C₃N₄/ZnO/carbon xerogel composites synthesized with different types of tannin

Juliana Giancoli Martins de Sousa¹, Nicolas Perciani de Moraes¹,
Clarice Moreira Goes¹, Gustavo Viégas Jucá Dantas¹,
Maria Lucia Caetano Pinto da Silva¹, Liana Alvares Rodrigues¹

¹Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP), Departamento de Engenharia Química, Estrada Municipal do Campinho, s/n, Ponte Nova, CEP 12602-810, São Paulo, Lorena, Brasil
e-mail: liana.r@usp.br

RESUMO

Explorou-se a influência de diferentes precursores carbonosos no desenvolvimento de fotocatalisadores g-C₃N₄/xerogel de carbono/ZnO. O acoplamento entre o óxido de zinco e o nitreto de carbono grafitico é adequado para impulsionar a degradação de poluentes orgânicos. A função do xerogel de carbono é melhorar a transferência de cargas e aumentar a atividade do catalisador sob radiação solar. Foram usados diferentes taninos comerciais (PHENOTAN AP, AG e BS) para avaliar o efeito do precursor carbonoso nas propriedades do compósito. O óxido de zinco possui estrutura cristalina hexagonal. A espectroscopia de reflectância difusa mostrou que os materiais absorvem radiação na região do espectro visível, sendo o material preparado com PHENOTAN AP o que apresentou maior capacidade de absorção. A análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou que os materiais são compostos por aglomerados de partículas que tendem a esfericidade. A análise de espectroscopia de energia dispersiva, feita apenas para o material PHENOTAN AP, mostrou que os elementos que compõe o material estão homoganeamente distribuídos na matriz. Por meio da isoterma de nitrogênio, observou-se que os materiais possuem isoterma do tipo IV-H3, sendo que o material PHENOTAN AP apresentou a maior área superficial. A análise de distribuição de poros mostrou que o diâmetro de maior ocorrência se encontra entre 20 e 40 nm. Por meio da termogravimetria, observou-se o material sintetizado com PHENOTAN AP apresenta maior estabilidade térmica. Foi observado que o precursor utilizado na síntese dos compósitos influencia significativamente a atividade fotocatalítica dos materiais. O compósito que apresentou a maior eficiência na fotodegradação do 4-clorofenol sob radiação solar foi o preparado com PHENOTAN AP devido à sua capacidade de absorção de radiação superior, maior área superficial e maior volume de poros. Não houve adsorção significativa do 4-clorefenol nos materiais produzidos, assim como não foi verificada lixiviação dos fotocatalisadores ternários durante o processo.

Palavras-chave: ZnO. Xerogel de carbono. Fotocatálise. Tanino.

ABSTRACT

The influence of different carbonaceous precursors on the development of g-C₃N₄/carbon xerogel/ZnO photocatalysts was explored. The coupling between zinc oxide and graphitic carbon nitride is suitable for boosting the degradation of organic pollutants. The function of carbon xerogel is to improve charge transfer and increase catalyst activity under visible radiation. Different commercial tannins (PHENOTAN AP, AG and BS) were used to evaluate the precursor effect on the composite's properties. X-ray diffractometry showed that the materials have the hexagonal crystal structure of zinc oxide. Diffuse reflectance spectra obtained exhibited the characteristic behavior of zinc oxide ($\lambda < 420\text{nm}$). Furthermore, the material prepared with PHENOTAN AP had a superior visible light absorption capacity. The scanning electron microscopy analysis showed that the materials are composed of clusters of particles similar to spheres and the materials in particle size. The dispersive energy spectroscopy analysis was performed only for the material prepared with PHE-

NOTAN AP and evidenced that all elements are well distributed in g-C₃N₄/carbon xerogel/ZnO matrix. The nitrogen adsorption isotherms of the materials showed that the isotherms characteristics (type IV-H3), whereas the material synthesized with PHENOTAN AP has the largest specific surface area. The pore distribution of the materials showed that the materials had most developed porous structure, with pores ranging from 20 nm to 40 nm. Through thermogravimetry analysis it is possible to observe that the PHENOTAN AP has superior thermal stability. It was observed that the precursor used in the synthesis of composites significantly influences the photocatalytic activity of the materials. The composite with the highest photodegradation efficiency of 4-Chlorophenol under solar radiation was prepared with PHENOTAN AP, since it has a superior visible radiation absorption, greater amount of carbon, greater surface area and greater volume of pores. It is also worth noting that there was no significant adsorption of 4-chlorophenol in the materials synthesized, as well as no leaching of the photocatalysts during the process.

Keywords: ZnO. Carbon xerogel. Photocatalysis. Tannin.

1. INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm surgido com uma alternativa interessante para a degradação de poluentes orgânicos persistentes, uma vez que este tipo de processo tem a capacidade de converter o poluente em compostos atóxicos, como água e gás carbônico [1-3]. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea, por ser um processo de relativa simplicidade, inócuo e de fácil acesso, tem sido amplamente estudada para a remoção do poluente orgânico persistente 4-clorofenol de ambientes aquosos [4-6].

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor que emergiu como um promissor candidato à fotocatalise heterogênea por apresentar baixo custo, fácil acesso, natureza atóxica e maior tempo de vida de elétrons do que o TiO₂ (semicondutor mais utilizado na literatura) [7, 8]. Contudo, o ZnO apresenta restrições como fotocorrosão, baixa absorção na região do visível e taxa de recombinação de cargas relativamente elevada [9]. A fim de diminuir o efeito dessas limitações, é possível realizar uma heterojunção entre esse composto e um outro semicondutor, que contenha as características eletrônicas apropriadas para induzir a separação das cargas fotogeradas [10, 11].

Recentemente, o nitreto de carbono grafitico (g-C₃N₄) emergiu como um material atraente devido ao seu baixo custo e por ser atóxico [12]. Este material possui alta estabilidade físico-química e bandgap de aproximadamente 2,7 eV, características que o tornam um promissor fotocatalisador. Entretanto, sua aplicação em processos fotocatalíticos fica limitada, uma vez que este apresenta uma alta taxa de recombinação de cargas fotoinduzidas [13]. Para reduzir a taxa de recombinação, o acoplamento do g-C₃N₄ com outros semicondutores é uma interessante alternativa, visto que promove uma eficiente separação espacial de cargas devido à formação de campos elétricos na heterojunção entre semicondutores [14].

Ainda no contexto do aumento da eficiência fotocatalítica de semicondutores, o acoplamento desses materiais binários com uma matriz carbonosa tem promovido o aumento da absorção destes materiais no comprimento de onda visível e a diminuição da taxa de recombinação de cargas fotogeradas [15-17]. Os xerogéis de carbono produzidos com tanino como fonte carbonosa têm se mostrado como materiais promissores para este fim, devido à características como alta área superficial e condutividade elétrica [18, 19]. Além desse fatores, no contexto da produção de compósitos baseados em óxido de zinco, é reportado na literatura que estruturas carbonosas são responsáveis pela inibição da fotocorrosão durante o processo fotocatalítico [8]. Diferentes tipos de tanino podem ser encontrados comercialmente. Este trabalho utilizou os produtos PHENOTAN AG, BS e AP, da empresa Tanac S.A.. Esses materiais são produzidos utilizando diferentes tipos de processamento e possuem diferentes características, como: umidade, reatividade e tempo de gelificação; o que leva a obtenção de xerogéis de diferentes características morfológicas e texturais.

Dessa forma, esse trabalho estudou a influência de diferentes tipos de tanino nas propriedades estruturais e fotocatalíticas do compósito ternário g-C₃N₄/xerogel de carbono/ZnO, com a intenção de maximizar a atividade fotocatalítica deste compósito na degradação do poluente 4-clorofenol.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação do xerogel de carbono/ZnO/g-C₃N₄

Na síntese do xerogel de carbono/ZnO/g-C₃N₄, primeiro foi feita a solubilização de 4,5 g de cloreto de zinco (ZnCl₂) em 25 mL de álcool etílico, sob agitação magnética e temperatura ambiente. Depois de sua dissolução, foi adicionado 0,0689 g de g-C₃N₄ a essa solução. Em seguida, foram adicionados, simultaneamente, 1,5 mL de formaldeído e 1,5 g de tanino, ainda sob agitação magnética. Em um outro béquer, uma solução de 25 mL de etanol com 4 g de hidróxido de potássio (KOH) foi preparada. As soluções foram misturadas e o pro-

duto formado foi filtrado e lavado com água deionizada até total remoção dos íons cloreto (a água de lavagem foi avaliada por meio de teste com nitrato de prata) e obtenção de pH = 7. Após a lavagem, o material foi seco em uma estufa (100°C) por 24 h, macerado e peneirado em uma peneira de 325 mesh. Posteriormente, os materiais preparados foram calcinados em forno mufla por 30 min, sob atmosfera natural, na temperatura de 300° C.

O óxido de zinco (ZnO) e o material binário óxido de zinco/nitreto de carbono (ZnO/g-C₃N₄) também foram sintetizados para avaliação do efeito das modificações realizadas. Para a síntese destes materiais foi utilizada a mesma rota proposta acima, contudo, na síntese do ZnO não foram adicionados os materiais g-C₃N₄, tanino e formaldeído. A síntese do material ZnO/g-C₃N₄ não envolveu a adição de tanino e formaldeído.

2.2 Caracterização

O material preparado foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa (RD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de isoterma de nitrogênio, termogravimetria (TG), espectroscopia de infravermelho (IR) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A difratometria de raios X foi realizada em um difratômetro Empyrean Alpha-1 com radiação CuK α , na faixa entre 10 e 80 ° com um tamanho de passo de 0,013 ° e velocidade de varredura de 0,06 s por passo. A espectroscopia de reflectância difusa foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 equipado com um acessório de esfera de integração. A análise termogravimétrica foi realizada em uma balança termogravimétrica da marca Shimadzu TGA 50 em atmosfera natural, com uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

Um microscópio TESCAN MIRA 3, com canhão de emissão de campo, foi utilizado para obter as micrografias eletrônicas de varredura. Previamente à realização da microscopia, as amostras foram revestidas com ouro em um sistema metalizador de alto vácuo. Um espectrometro INCA da Oxford foi utilizado para realizar a espectroscopia de energia dispersiva, sendo este acoplado a um MEV do modelo HITACHI TM-3000.

A medida da isoterma de nitrogênio foi realizada em -196°C em um analisador de adsorção V-Sorb 2800 (Gold APP Instruments). Antes das análises os materiais foram previamente degaseificados a vácuo em 120 °C por duas horas. O modelo utilizado para a determinação da área superficial específica dos materiais foi o proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET), enquanto que o modelo utilizado para a determinação da distribuição de poros foi o de Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

2.3 Testes fotocatalíticos

Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados em reator encamisado. 0,1 g de fotocatalisador foram adicionadas em uma solução de 4-clorofenol (0.5 L, 10 mg L⁻¹) e mantidas no escuro até que o equilíbrio de adsorção fosse atingido. Após a determinação do equilíbrio de adsorção-dessorção, as amostras foram expostas à radiação solar simulada, sendo a fonte de radiação uma lâmpada OSRAM Ultra-Vitalux 300W. A reação fotocatalítica foi periodicamente monitorada durante 5h. Ao final de cada período as amostras foram filtradas e a concentração do composto orgânico (4-clorofenol) foi determinada utilizando um espectrofotômetro UV-Visível, em comprimento de onda 224 nm.

3. RESULTADOS

A Figura 1 mostra o difratograma obtido para os materiais preparados com diferentes tipos de precursores, na faixa entre 20° e 80°.

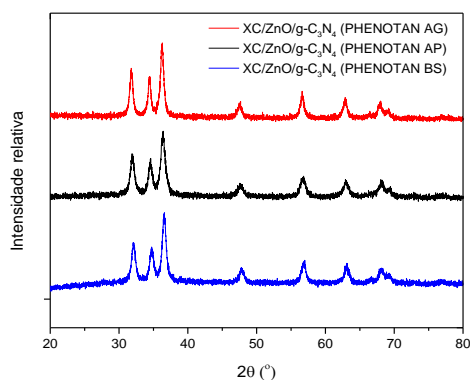


Figura 1: Difratograma obtido para os materiais preparados com diferentes precursores

A Figura 2 mostra o espectro de refletância difusa para os materiais preparados com diferentes precursores.

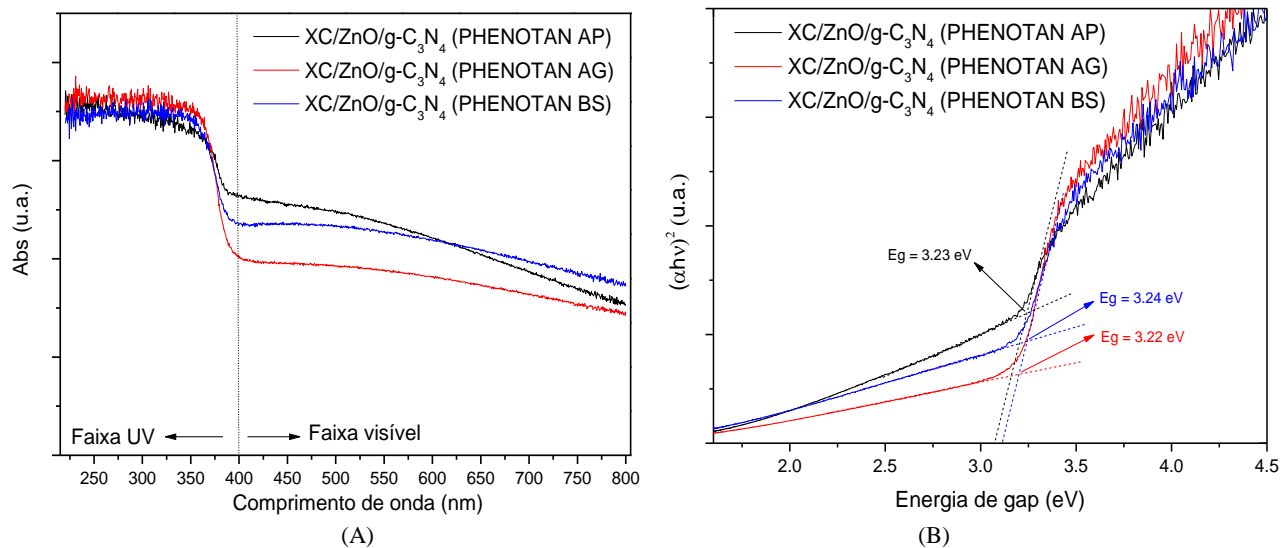


Figura 2: (A) Espectro de refletância difusa dos materiais preparados com diferentes precursores e (B) Método de Kubelka-Munk para a determinação da energia de gap dos materiais produzidos

A Figura 3 mostra as micrografias eletrônicas de varredura dos materiais preparados com diferentes precursores obtida com ampliação de 100000x.

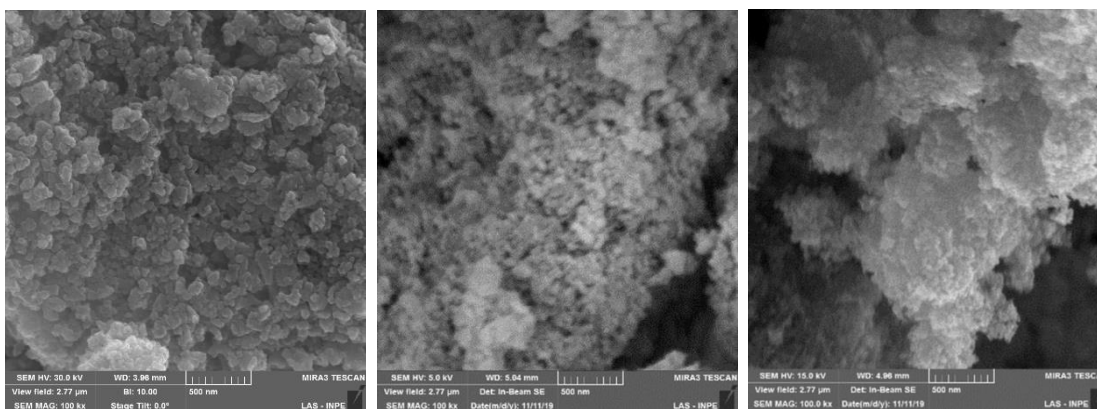
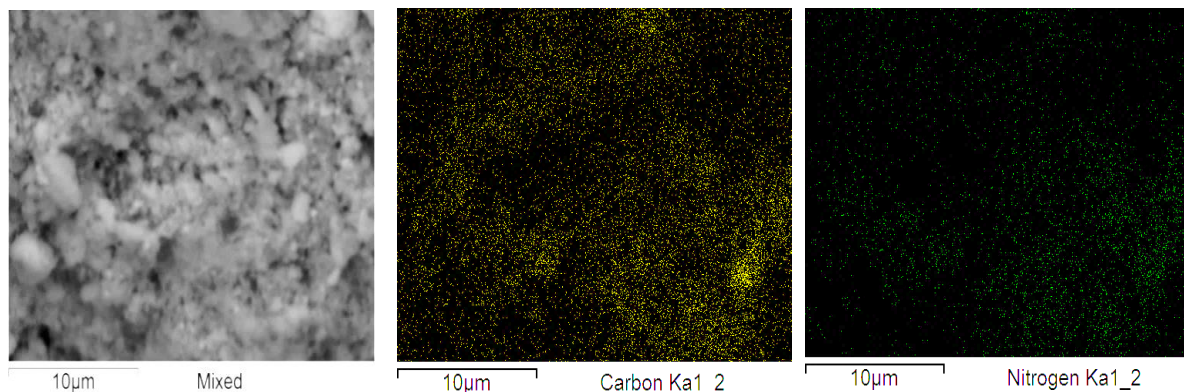


Figura 3: Micrografia dos materiais preparados com diferentes precursores, sendo (A) XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN AP); (B) XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN AG); (C) XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN BS).

A Figura 4 mostra a distribuição elemental na superfície da amostra preparada com o precursor PHENOTAN AP, obtida por espectroscopia de energia dispersiva.



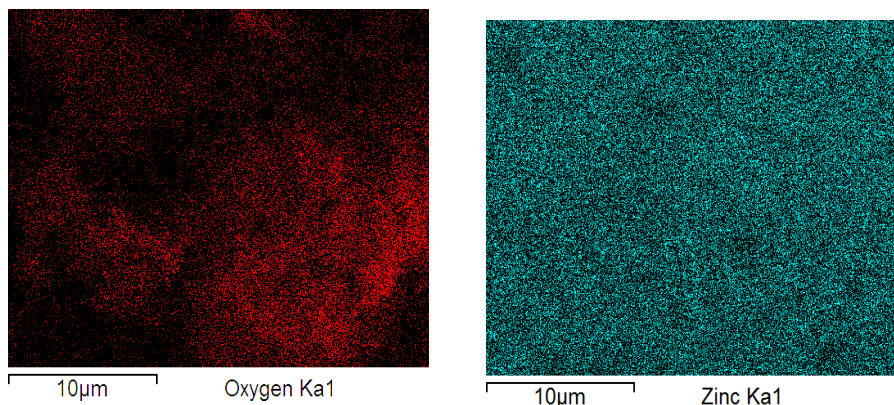


Figura 4: Mapeamento elementar do material preparado com o precursor PHENOTAN AP.

A Figura 5 mostra o resultado da isoterma de adsorção-dessorção de N₂ dos materiais preparados com diferentes precursores.

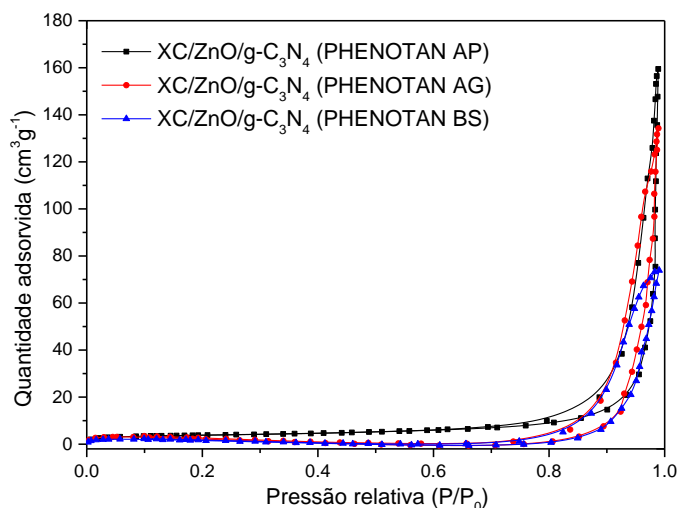


Figura 5: Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ para os materiais preparados com diferentes precursores.

A Figura 6 mostra a curva de distribuição de diâmetro de poros obtida para os materiais preparados com diferentes precursores.

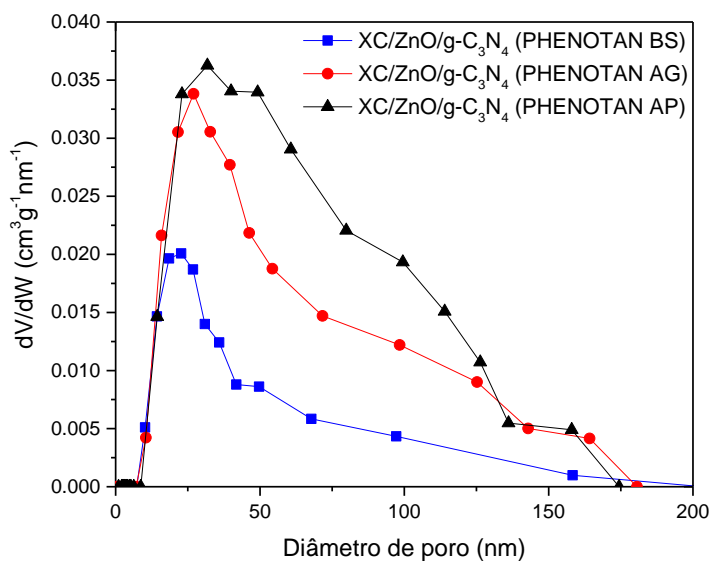


Figura 6: Curva de distribuição de diâmetro de poros dos materiais preparados com diferentes precursores.

A Figura 7 mostra o resultado da termogravimetria dos materiais preparados com diferentes precursores.

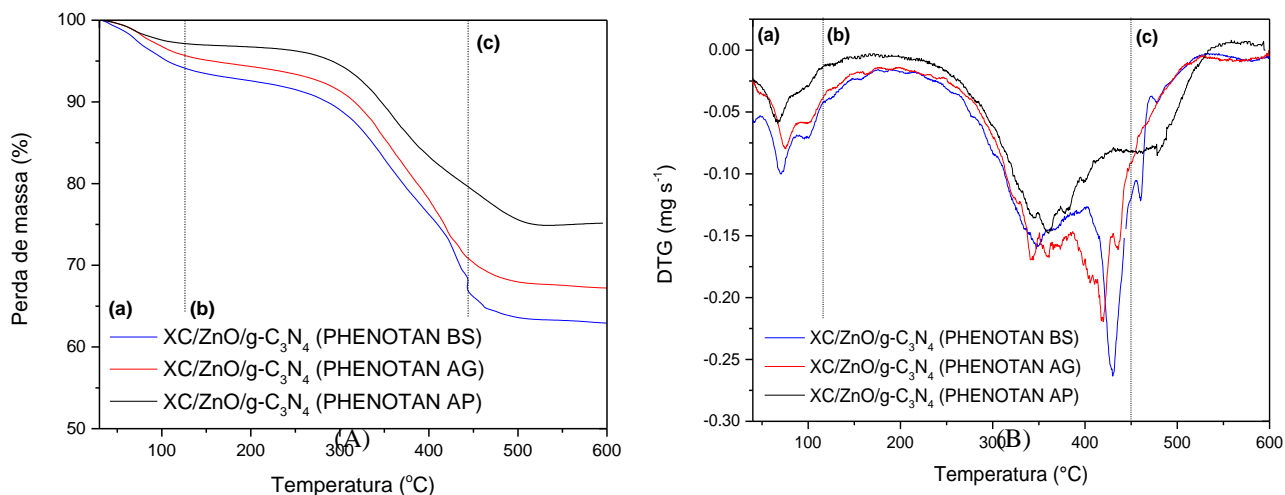


Figura 7: (A) Curvas de termogravimetria dos materiais preparados com diferentes precursores e (B) Análise DTG dos resultados obtidos por termogravimetria

A Figura 8 mostra o resultado da degradação fotocatalítica de 4-clorofenol obtido pelos materiais preparados com diferentes precursores.

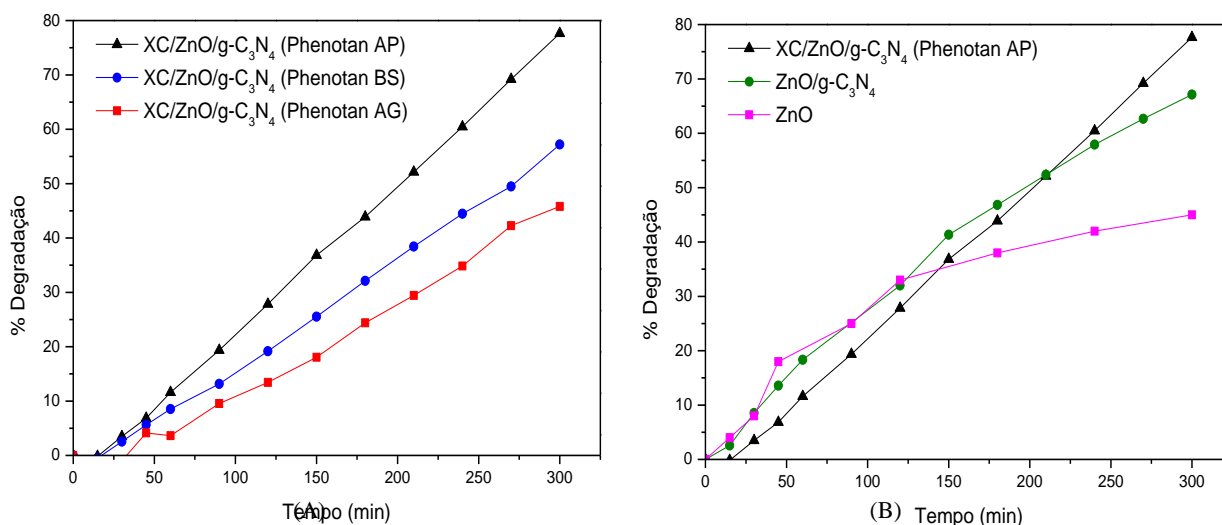


Figura 8: (A) Curva de fotodegradação de 4-clorofenol obtida para os materiais preparados com diferentes precursores e (B) Comparação entre os materiais XC/ZnO/g-C₃N₄, ZnO/g-C₃N₄ e ZnO.

4. DISCUSSÃO

Na Figura 1, os sinais observados nos ângulos 2θ de: $31,8^\circ$, $34,4^\circ$, $36,3^\circ$, $47,5^\circ$, $56,7^\circ$ e $62,9^\circ$ são característicos da estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco (wurtzita). Também pode-se notar que não há diferenças ou deslocamentos significativos entre os difratogramas obtidos para os materiais sintetizados com diferentes taninos, indicando que o precursor carbonoso não influencia significativamente os parâmetros de rede do óxido formado.

É reportado na literatura que o tamanho aparente do cristalito do óxido de zinco tem influência em sua atividade fotocatalítica, de modo que uma maior eficiência fotocatalítica está ligada a presença de cristalitos de menor tamanho aparente [20, 21]. Dessa forma, o tamanho de cristalito dos materiais foi avaliado utilizando a relação de Scherrer, aqui exibida como Equação 1 [22].

$$L_c = 0,9\lambda/\beta_c \cos(\theta) \quad (1)$$

Sendo: L_c o tamanho aparente do cristalito, λ o comprimento de onda da radiação X do cobre ($\lambda_{Cu} = 1,54$ nm), θ o ângulo de difração (em radianos) e β_c a largura a meia altura do sinal (100).

Os tamanhos de cristalito obtidos foram os seguintes: 18,5 nm para o XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN AP), 26,2 nm para o XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN AG) e 20,3 nm para o XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN BS). Dessa forma, o material XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN AP) leva vantagem sobre suas contrapartes, uma vez que possui o menor tamanho aparente de cristalito.

Na Figura 2A, os espectros de absorção dos materiais sintetizados evidenciam o efeito do material precursor nas propriedades óticas dos compósitos. Além da banda de absorção característica do óxido de zinco ($\lambda < 420$ nm), os materiais sintetizados apresentam uma capacidade de absorção de radiações menos energéticas significativa. Contudo, a variação do tipo de tanino utilizado influenciou consideravelmente a absorção de radiação na região do visível. O material sintetizado com o PHENOTAN AP apresentou absorção superior em comprimentos de onda na faixa de 400 < λ < 600 nm, enquanto que o material sintetizado com o PHENOTAN BS apresentou a melhor capacidade de absorção de radiação na faixa 600 < λ < 800 nm. O compósito preparado com PHENOTAN AG apresentou a menor capacidade de absorção, indicando que este material possui menor eficiência sob radiação visível. Utilizando a metodologia proposta por Kubelka-Munk, a energia de gap dos materiais foi determinada [23]. Os resultados (Figura 2B) mostram que todos os materiais apresentaram energias de gap próximas de 3,2 eV, sendo esta energia característica do óxido de zinco [24]. Também é notável que não houve variação significativa neste parâmetro com o uso de taninos com diferentes propriedades como precursor, indicando que as variações obtidas na matriz carbonosa não influenciaram significativamente a energia de banda dos materiais produzidos.

Na Figura 3, pode-se observar que os materiais são compostos por aglomerados de partículas que tendem a esfericidade. Comparando as imagens (A), (B) e (C) é possível verificar uma variação no tamanho das partículas obtidas, sendo o material preparado com PHENOTAN AG aquele que apresenta menor tamanho de partícula e o material preparado com PHENOTAN AP aquele que apresenta partículas de maior dimensão.

O mapeamento EDS (Figura 4) foi realizado apenas para o melhor fotocatalisador (PHENOTAN AP) e mostra que todos os elementos que compõe a amostra estão distribuídos uniformemente na matriz do material, o que é benéfico ao processo fotocatalítico devido a transferência mais eficiente de cargas na interface semicondutor/xerogel de carbono, contribuindo para a diminuição da recombinação de cargas durante o processo fotocatalítico [25, 26]. A composição elementar da amostra medida é de 18,3% de carbono, 2,8% de nitrogênio, 18,5% de oxigênio e 60,4% de zinco.

Na Figura 5, nota-se que os materiais apresentam isoterma do tipo IV-H3. Essa classificação é característica de materiais com mesoporos de formato de fendas, formados por aglomerados não rígidos de partículas [19]. Utilizando a metodologia desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET), os valores de área superficial foram estimados. Os materiais XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN AG), XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN BS) e XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN AP) possuem os respectivos valores de área superficial: 13,4 m² g⁻¹, 6,7 m² g⁻¹ e 4,7 m² g⁻¹. Verifica-se que o material XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN AP) possui o maior valor de área superficial dentre os materiais desenvolvidos, o que pode ser vantajoso no que tange o aumento da superfície de interface disponível para propagação do mecanismo da reação fotocatalítica.

A Figura 6, apresenta a distribuição de tamanho de poros dos materiais. Nota-se que os diâmetros (d) dos poros presentes na estrutura de cada compósito variam de 10 a 200 nm, caracterizando um material formado por meso (2 < d < 50 nm) e macroporos (d > 50 nm), sendo que o diâmetro de maior ocorrência se encontra entre 20 e 40 nm. Os materiais XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN AG), XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN BS) e XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN AP) possuem os seguintes valores de volume de poros: 0,25 cm³ g⁻¹, 0,21 cm³ g⁻¹ e 0,11 cm³ g⁻¹, respectivamente. Um maior volume de poros também é benéfico à eficiência do processo fotocatalítico, tendo em vista que facilita a adsorção das moléculas (H₂O e O₂) responsáveis pela geração de radicais ativos.

As Figuras 7A e 7B evidenciam três faixas de perda de massa relevantes: (a) entre 25°C e 125°C, (b) entre 125° e 450°C e (c) acima de 450°C. Tomando como base a Figura 7B, é correto afirmar que no intervalo (a) observa-se perda de massa associada à perda de solventes orgânicos ou água [9], que varia de aproximadamente 3% a 6% dependendo do precursor utilizado. No intervalo (b) observam-se dois eventos principais, o primeiro localizado entre 300 e 350 °C, relacionado à quebra da ligação C-C das cadeias dos grupos C-C-O. O segundo evento, localizado entre 400 e 450 °C, está ligado à quebra da ligação C-H presente nas funções éteres metileno, fenóis e álcoois [27]. É notável que o material produzido utilizando PHENOTAN AP mostra uma redução significativa na intensidade do evento localizado entre 400 e 450 °C, indicando que este material possui uma estabilidade térmica superior à suas contrapartes. No intervalo (c) observa-se que a perda de massa tende a se estabilizar uma vez que todo o carbono presente no material foi eliminado.

Primeiramente, é válido mencionar que não houve adsorção significativa da molécula de 4-clorofenol em nenhum dos compósitos testados no período avaliado (1 h). A Figura 8A mostra que o material sintetizado com o tanino PHENOTAN AP apresentou atividade fotocatalítica superior para a degradação do composto 4-clorofenol, obtendo aproximadamente 80% de degradação da molécula no período avaliado. Essa superioridade pode ser relacionada às propriedades estruturais do material, como a maior absorção de radiação visível, maior área superficial, maior volume de poros e uma distribuição homogênea dos elementos que compõem o material. Também é válido citar que não houve perda de massa significativa dos fotocatalisadores durante o processo fotocatalítico, sendo esse resultado avaliado pela pesagem dos fotocatalisadores utilizados antes e depois do experimento.

Em relação à Figura 8B, vemos que o óxido de zinco produzido tende a perder seu efeito fotocatalítico ao longo do experimento, provavelmente devido à fotocorrosão do fotocatalisador. O mesmo efeito pode ser observado para o material ZnO/g-C₃N₄, contudo, a adição do nitreto de carbono provocou um aumento na atividade do material devido à facilitação do transporte de cargas geradas durante o processo. Já o material ternário XC/ZnO/g-C₃N₄ (PHENOTAN AP) manteve sua taxa de degradação de maneira constante durante o experimento, indicando que o xerogel de carbono inibiu a fotocorrosão do óxido de zinco presente no material.

5. CONCLUSÕES

O resultado da difração de Raios X confirma a presença do óxido de zinco no material. Os materiais preparados com diferentes precursores são compostos de aglomerados de partículas que tendem a esfericidade com tamanhos de partículas diferentes para cada precursor. A absorção de radiação visível é ligada ao tipo de tanino usado, assim como a área superficial específica de cada material. O material produzido com o tanino PHENOTAN AP se mostrou superior para a degradação do 4-clorofenol, provavelmente devido a sua absorção de radiação visível superior, maior quantidade de carbono, maior área superficial, maior volume de poros, uma distribuição homogênea dos elementos que compõe o material e uma menor perda de massa quando comparado aos outros taninos.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processos N° 2018/16360-0, N° 2019/03641-3 e N° 2018/10492-1) e ao CNPq (projeto N° 405543/2016-6 e bolsa 119404/2017-6) pelo suporte oferecido. Os autores também agradecem a TANAC S.A. pelos taninos utilizados nesse trabalho.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] BANDARA, J., KURUPPU, S.S., PRADEEP, U.W., "The promoting effect of MgO layer in sensitized photodegradation of colorants on TiO₂/MgO composite oxide", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 276, n. 1-3, pp. 197-202, Mar. 2006.
- [2] BASTURK, E., KARATAS, M., "Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H₂O₂ process", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 299, pp. 67-72, 2015.
- [3] PENG, Z., LIU, X., LIN, G., "The synergistic degreasing treatment of background irradiated photocatalysis and microreactor", *Catalysis Communications*, v. 90, pp. 79-82, 2017.
- [4] QU, S., XIONG, Y., ZHANG, J., "Graphene oxide and carbon nanodots co-modified BiOBr nanocomposites with enhanced photocatalytic 4-chlorophenol degradation and mechanism insight", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 527, pp. 78-86, 2018.
- [5] ZOUZELKA, R., KUSUMAWATI, Y., REMZOVA, M., *et al.*, "Photocatalytic activity of porous multiwalled carbon nanotube-TiO₂ composite layers for pollutant degradation", *Journal of Hazardous Materials*, v. 317, pp. 52-59, 2016.
- [6] LAVAND, A.B., MALGHE, Y.S., "Visible light photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using C/ZnO/CdS nanocomposite", *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 19, n. 5, pp. 471-478, 2015.
- [7] MAHMOUD, S.A., FOUAD, O.A., "Synthesis and application of zinc/tin oxide nanostructures in photocatalysis and dye sensitized solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 136, pp. 38-43, 2015.
- [8] KUMAR, S.G., RAO, K.S.R.K., "Zinc oxide based photocatalysis: Tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications", *RSC Advances*, v. 5, n. 5, pp. 3306-3351, 2015.

- [9] LEE, K.M., LAI, C.W., NGAI, K.S., *et al.*, "Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review", *Water Research*, v. 88, pp. 428-448, 2016.
- [10] YU, C., ZHANG, W., SUN, Z., *et al.*, "Highly efficient g-C₃N₄/TiO₂/kaolinite composite with novel three-dimensional structure and enhanced visible light responding ability towards ciprofloxacin and *S. aureus*", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 220, n. May 2017, pp. 272-282, 2017.
- [11] DA SILVA, G.T.S.T., CARVALHO, K.T.G., LOPES, O.F., *et al.*, "g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 216, pp. 70-79, 2017.
- [12] WANG, J., XIA, Y., ZHAO, H., *et al.*, "Oxygen defects-mediated Z-scheme charge separation in g-C₃N₄/ZnO photocatalysts for enhanced visible-light degradation of 4-chlorophenol and hydrogen evolution", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 206, pp. 406-416, 2017.
- [13] SHANMUGAM, V., MUPPUDATHI, A.L., JAYAVEL, S., *et al.*, "Construction of high efficient g-C₃N₄ nanosheets combined with Bi₂MoO₆-Ag photocatalysts for visible-light-driven photocatalytic activity and inactivation of bacterias", *Arabian Journal of Chemistry*, 2020.
- [14] BOORBOOR AZIMI, E., BADIEI, A., HOSSAINI SADR, M., "Dramatic visible photocatalytic performance of g-C₃N₄-based nanocomposite due to the synergistic effect of AgBr and ZnO semiconductors", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018.
- [15] WANG, H., LIU, X., WANG, S., *et al.*, "Dual templating fabrication of hierarchical porous three-dimensional ZnO/carbon nanocomposites for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical activity", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 222, n. July 2017, pp. 209-218, 2018.
- [16] YAO, K., ZHANG, Q., XIE, Z., *et al.*, "Novel ternary photocatalyst of single atom-dispersed silver and carbon quantum dots co-loaded with ultrathin g-C₃N₄ for broad spectrum photocatalytic degradation of naproxen", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 221, n. September 2017, pp. 510-520, 2017.
- [17] CHEN, F., YANG, Q., WANG, S., *et al.*, "Graphene oxide and carbon nitride nanosheets co-modified silver chromate nanoparticles with enhanced visible-light photoactivity and anti-photocorrosion properties towards multiple refractory pollutants degradation", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 209, pp. 493-505, 2017.
- [18] DE MORAES, N.P., BACETTO, L.A., DOS SANTOS, G.S., *et al.*, "Synthesis of novel ZnO/carbon xerogel composites: Effect of carbon content and calcination temperature on their structural and photocatalytic properties", *Ceramics International*, v. 45, n. 3, pp. 3657-3667, 2019.
- [19] DE MORAES, N.P., VALIM, R.B., DA SILVA ROCHA, R., *et al.*, "Effect of synthesis medium on structural and photocatalytic properties of ZnO/carbon xerogel composites for solar and visible light degradation of 4-chlorophenol and bisphenol A", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 584, n. September 2019, p. 124034, 2020.
- [20] PARDESHI, S.K., PATIL, A.B., "Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechanochemical method", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 308, n. 1-2, pp. 32-40, 2009.
- [21] STRAUSS, M., PASTORELLO, M., SIGOLI, F.A., *et al.*, "Singular effect of crystallite size on the charge carrier generation and photocatalytic activity of nano-TiO₂", *Applied Surface Science*, v. 319, n. 1, pp. 151-157, 2014.
- [22] BECHAMBI, O., SAYADI, S., NAJJAR, W., "Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: Effect of operational parameters and photodegradation mechanism", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 32, pp. 201-210, 2015.
- [23] MAKUŁA, P., PACIA, M., MACYK, W., "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra," *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018.
- [24] ELAMIN, N., ELSANOUSI, A., "Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity", *Journal of Applied and Industrial Sciences*, v. 1, n. 1, pp. 32-35, 2013.
- [25] YUN, G., CHANG, T., LI, Z., *et al.*, "Enhanced Photocatalytic Activity of ZnO/CuO Nanocomposites Synthesized by Hydrothermal Method", *Nano-Micro Letters*, v. 5, n. 3, pp. 163-168, 2014.
- [26] ZHAO, C., LIU, T., YANG, W., *et al.*, "Fast interfacial charge transfer in α -Fe₂O₃-C₈/FeVO_{4-x}C_{x-8}@C bulk heterojunctions with controllable phase content", *Scientific Reports*, v. 6, n. 1, pp. 1-10, 2016.
- [27] RODRIGUES, L.A., PARMENTIER, J., PARRA, J.B., *et al.*, "Preparation of nodular carbon cryogel from simple and inexpensive polycondensation reaction of commercial modified black wattle tannin", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 67, n. 3, pp. 519-526, Jul. 2013.

ORCID

Nicolas Perciani de Moraes	https://orcid.org/0000-0002-2311-0849
Liana Alvares Rodrigues	https://orcid.org/0000-0001-8790-2020
Clarice Moreira Goes	https://orcid.org/0000-0003-2447-1715
Juliana Giancoli Martins de Sousa	https://orcid.org/0000-0002-6333-8813
Gustavo Viegas Jucá Dantas	https://orcid.org/0000-0003-1678-5490
Maria Lucia Caetano Pinto da Silva	https://orcid.org/0000-0001-9294-7688