

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS – UEA
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA – EST
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GUILHERME BITTENCOURT BRASIL

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO
MODIFICADOS EM SISTEMA DE FOTOELETROCATÁLISE
HETEROGÊNEA

MANAUS

2024

GUILHERME BITTENCOURT BRASIL

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO
MODIFICADOS EM SISTEMA DE FOTOELETROCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

**Monografia apresentada ao Curso de Graduação
em Engenharia Química da Escola Superior de
Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas,
para obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química.**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ellen Raphael

MANAUS

2024

GUILHERME BITTENCOURT BRASIL

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO
MODIFICADOS EM SISTEMA DE FOTOELETROCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

**Monografia de Conclusão de Curso para obtenção do título de Engenheiro, Habilitação em
Engenharia Química – Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do
Amazonas**

Banca Examinadora:

Ellen Raphael

Profª. Drª. Ellen Raphael – Orientadora

Siomara Dias da Rocha

Profª. Drª. Siomara Dias da Rocha – FUCAPI

Regina Yanako Moriya

Profa. Dra. Regina Yanako Moriya – UEA

Conceito:

Manaus, 5 de fevereiro de 2024.

DEDICATÓRIA

À minha família e aos amigos que fiz ao longo do caminho

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela dádiva de viver um dia após o outro, de poder sentir e apreciar cada momento com dignidade e de ter saúde e a energia necessária para perseguir um futuro para mim.

Agradeço à minha família, por ser o meu alicerce desde sempre. Aos meus pais, Luciana e Marcelo, que moldaram o meu caráter e sacrificaram tanto de si mesmos para me oferecer conforto e educação, dedicando horas infindáveis a me auxiliar nos estudos que me deram a base para caminhar com alguma singela autonomia hoje nessa jornada do conhecimento. Ao meu irmão, Ivan, por ter me ensinado o real significado de conviver e partilhar momentos, histórias, opiniões, brinquedos, roupas, comida... e por me mostrar que sem isso o mundo se torna bem mais triste. Aos meus avôs, Randolpho e Rui (*In memoriam*), por todo o amor e por me ensinarem por meio do exemplo a ser curioso, buscar o conhecimento e guardar sempre o coração e a grandeza de um menino. Às minhas avós Leoni e Olinda (*In memoriam*), por me ensinarem a amar incondicionalmente e a importância do cuidado e afeto.

Aos amigos que já tinha e aos que fiz ao longo dessa jornada, Antônio, Pedro, Tomás, Thales, Renan, Erika, Isaac, Jonas, Cayo, David, Shalom, João, Luís, Bia, Thaysa, Laura, Laís, Elias, Alice, Pablo, Sarah, Mika, Mesaick, Sato, Matheus, Syra, Leya, Phil, Joel, Paula, Ronildo, Rangel, Siomara, Samara, Thati, Gustavo, Lucas, Andra, Ju, Rai, Bárbara e muitos outros, por terem dividido momentos, risadas e feito desses quase 6 anos os melhores da minha vida apesar de todos os percalços que inevitavelmente aparecem, cada um tem um lugar especial guardado no meu coração, por me mostrarem o sentimento de pertencer a um lugar e que aprender é muito mais legal quando se tem com quem compartilhar.

Aos meus professores por terem me apresentado a mundos infindáveis de possibilidades e descobertas e por me incentivarem a desenvolver minha intuição, responder perguntas e mais perguntas, tudo aquilo que me possibilitou andar pela mata fechada do saber com meus próprios pés e perceber que há um estranho acalento em estar perdido: é sinal de que está no caminho certo.

Por fim, agradeço de coração à minha amada, Maria Fernanda, que além do amor sem economias, me mostrou o significado de amar, se entregar e fazer parte da vida de outra pessoa, de ter alguém por quem lutar, alguém para dividir o hoje e o amanhã, alguém para dar o mundo!

RESUMO

A expansão da indústria química forçou uma mudança de paradigma no tratamento dos efluentes industriais, no qual os chamados poluentes orgânicos persistentes (POP's) uma série de substâncias quimicamente resistentes, altamente nocivos e bioacumulativos passaram a compor uma fração significativa dos caudais de saída dos processos industriais, gerando efluentes com alta demanda química de oxigênio (DQO) e incompatíveis com as técnicas de tratamento tradicionais. Nesse contexto os chamados processos oxidativos avançados tornam-se uma alternativa atraente para reduzir o teor desses compostos a níveis toleráveis sem ocasionar poluição secundária. Em especial, os processos fotocatalíticos são altamente visados pela sua capacidade de reduzir elevadas cargas de DQO. O presente trabalho explora aplicação de nanofios de ZnO modificados com pontos de carbono como catalisador de baixo custo para atuar em processo de fotoeletrocatalise, um aprimoramento dos processos fotocatalíticos tradicionais, visando a degradação de rodamina B, um corante industrial amplamente utilizado. Os objetivos propostos foram sintetizar os nanomateriais que compõem o composto catalisador em laboratório, construir um reator em escala de bancada para realização dos testes de fotoeletrocatalise em regime batelada e caracterizar a cinética de degradação da rodamina B com o uso dos fotoanodos preparados. O reator construído se mostrou adequado para condução dos ensaios cinéticos em escala de bancada e poderá ser utilizado futuramente por alunos da Universidade do Estado do Amazonas para a realização de experimentos focados em fotoeletroquímica. O processo de tratamento fotoeletrocatalítico se mostrou significativamente mais eficaz que os processos de oxidação fotoquímica e eletroquímica em condições similares, alcançando uma redução de 95,7% da concentração de rodamina B em 250 mL de solução a 1 mg.L^{-1} utilizando fotoanodo a base de ZnO. A cinética da reação mostrou compatibilidade satisfatória com o modelo de pseudo-primeira ordem com relação à concentração de rodamina em solução, com isso foi possível determinar a velocidade específica da reação catalisada pelos nanofios de ZnO, encontrando-se o valor de $0,048 \pm 0,004 \text{ min}^{-1}$. A modificação do filme de nanofios de ZnO com adição dos pontos de carbono sintetizados resultou em uma notável redução da sua atividade catalítica, reduzindo o grau de remoção para 45,6% e a velocidade específica para $0,0058 \pm 0,0005 \text{ min}^{-1}$, contrariando as expectativas iniciais.

Palavras-chave: Pontos de carbono, Tratamento de efluentes, Fotoeletrocatalise, Estudo cinético, Degradação de rodamina B.

ABSTRACT

The Chemical industry's growth forced a change of scenario for industrial wastewater treatment, on which the as-called persistent organic pollutants (POP's), a series of chemically resistant, highly harmful and bioaccumulative substances, suddenly make up a significant fraction of the output flows from industrial processes, generating effluents with high chemical oxygen demand (COD) and incompatible with traditional treatment techniques. In this context, the so-called advanced oxidative processes become an attractive alternative to reduce the content of these compounds to tolerable levels without inducing secondary pollution. In particular, photocatalytic processes are highly targeted for their ability to reduce high COD loads. The present work explores the application of carbon dots modified ZnO nanowires as a low-cost catalyst to act in a photoelectrocatalysis process, an improvement on traditional photocatalytic processes, aiming at the degradation of rhodamine B, a widely used industrial dye. The proposed objectives were to synthesize the nanomaterials that make up the catalyst composite in the laboratory, build a bench-scale reactor to carry out batch photoelectrocatalysis tests and characterize the degradation kinetics of rhodamine B using the prepared photoanodes. The constructed reactor proved to be suitable for conducting kinetic tests on a bench scale and could be used in the future by students at the State University of Amazonas to carry out experiments focused on photoelectrochemistry. The photoelectrocatalytic treatment process proved to be significantly more effective than the photochemical and electrochemical oxidation processes under similar conditions, achieving a reduction of 95.7% of rhodamine B concentration in 250 mL of 1 mg.L⁻¹ solution using a ZnO-based photoanode. The kinetics of the reaction showed satisfactory compatibility with the pseudo-first order model in relation to the concentration of rhodamine in solution, thus it was possible to determine the specific speed of the reaction catalyzed by the ZnO nanowires, finding a value of $0,048 \pm 0.004 \text{ min}^{-1}$. The modification of the ZnO nanowire film with the addition of the synthesized carbon dots resulted in a notable reduction in its catalytic activity, reducing the degree of removal to 45,6% and the specific speed to $0,0058 \pm 0,0005 \text{ min}^{-1}$, against the initial expectations.

Keywords: Carbon dots, Wastewater treatment, Photoelectrocatalysis, Kinetic study, Rhodamine B degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Campos de aplicação da nanotecnologia	9
Figura 2 - Nanomateriais em tratamento de água	10
Figura 3 – Diagrama de Pourbaix para o zinco	11
Figura 4 – Mecanismo de crescimento para nanoestruturas de ZnO	13
Figura 5 – Fórmula estrutural da rodamina B	17
Figura 6 - Diagrama de operação de um reator de fotólise do peróxido de hidrogênio	19
Figura 7 - Desenho esquemático de um processo Fenton	20
Figura 8 - Representação geral de um processo fotocatalítico em semicondutores	21
Figura 9 - Modelo de reator fotoeletrocatalítico com aeração	23
Figura 10 - Classificação “Back Face” x “Front Face”	24
Figura 11 - Potenciostato μ Autolab III	26
Figura 12 - Espectrofotômetro UV-Visível	27
Figura 13 - Espectrofotômetro FTIR	28
Figura 14 - Forno mufla	28
Figura 15 - Estufa a vácuo	29
Figura 16 – Reator hidrotermal e sistema de controle térmico	30
Figura 17 – Representação de um sistema eletroquímico com três eletrodos	29
Figura 18 – Eletrodo de trabalho para eletrodeposição de ZnO	30
Figura 19 – Montagem do sistema para eletrodeposição dos nanofios de ZnO	31
Figura 20 – Modelos esquemáticos de reatores fotoeletroquímicos para estudo cinético	34
Figura 21 – Suporte para lâmpada UV	34
Figura 22 – Corpo do reator	35
Figura 23 – Tampa do reator	35
Figura 24 – Bomba de aquário para aeração	36
Figura 25 – Soluções padrão para a curva analítica	42
Figura 26 – Sistema de eletrodeposição de ZnO	43
Figura 27 – Deposição galvanostática de ZnO	44
Figura 28 – Deposição potenciostática em duas etapas	45

Figura 29 – Eletrodo com camada de nanofios de ZnO	46
Figura 30 – Aspectos visuais e ópticos da suspensão de pontos de carbono	46
Figura 31 – Espectro de absorção da solução de pontos de carbono	48
Figura 32 – Espectro de FTIR do extrato	49
Figura 33 – Curva analítica para rodamina B	51
Figura 34 – Montagem dos componentes do sistema	53
Figura 35 – Resposta fotoeletroquímica do eletrodo de ZnO sob radiação UVA	54
Figura 36 – Evolução do tratamento fotocatalítico	55
Figura 37 – Evolução do tratamento electrocatalítico	56
Figura 38 – Evolução do tratamento fotoelectrocatalítico com eletrodo de ZnO não modificado	57
Figura 39 – Ajuste logarítmico dos dados de concentração (NaCl a 0,2 mol.L ⁻¹)	58
Figura 40 – Ajuste logarítmico dos dados de concentração (NaCl a 0,01 mol.L ⁻¹)	59
Figura 41 – Dados de cronoamperometria obtidos nos testes FEC	60
Figura 42 – Caracterização electroquímica dos eletrodos de ZnO puro e modificado	61
Figura 43 – Evolução comparada do processo de degradação fotoelectrocatalítica	62
Figura 44 – Ajuste logarítmico dos dados de concentração (eletrodo compósito)	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Testes de caracterização cinética	36
Tabela 2 - Planejamento dos experimentos de caracterização cinética	37
Tabela 3 - Parâmetros de regressão linear para a curva analítica	52
Tabela 4 - Parâmetros de ajuste linear para a resposta logarítmica dos testes FEC com ZnO não modificado	59
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos obtidos	63
Tabela 6 - Comparação de resultados com a literatura	63

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

TiO ₂	Dióxido de Titânio
ZnO	Óxido de Zinco
FTO	Óxido de Estanho dopado com Fluoreto
UV	Radiação ultravioleta
pH	Potencial hidrogeniônico
·OH	Radical hidroxila
C ₃ N ₄	Nitreto de carbono grafítico
Al	Alumínio
Ga	Gálio
POPs	Poluentes orgânicos persistentes
CO ₂	Dióxido de carbono
H ₂ O	Água
Fe ²⁺	Íon ferroso
Fe ³⁺	Íon férrico
O ₂	Oxigênio gasoso
DQO	Demanda química por oxigênio
Ag/AgCl	Eletrodo com interface entre prata e cloreto de prata
KCl	Cloreto de potássio
Zn(NO ₃) ₂	Nitrato de zinco
HMTA	Hexametilenotetramina
NaNO ₃	Nitrato de sódio
NO ₃ ⁻	Íon nitrato
Zn ²⁺	Íon de zinco
UV-A	Subregião do espectro ultravioleta
UV-B	Subregião do espectro ultravioleta
UV-C	Subregião do espectro ultravioleta
RA	Remoção por adsorção
FT	Fotólise
FC	Fotocatálise
EC	Eletrocatalise
FEC	Fotoeletrocatalise

Abs	Espectrofotometria de absorção
COT	Carbono orgânico total
CA	Cronoamperometria
UV-Vis	Espectrofotômetro de ultravioleta e visível
Ag ²⁺	Íon de prata
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de potássio
Cr ⁶⁺	Íon de cromo hexavalente
Cr ³⁺	Íon de cromo trivalente
KBr	Brometo de potássio
FTIR	Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	07
2 REVISÃO DE LITERATURA	09
2.1 NANOTECNOLOGIA E SUAS APLICAÇÕES NA ENGENHARIA QUÍMICA	09
2.2 SEMICONDUTORES DE ÓXIDO DE ZINCO	11
2.2.1 Nano-estruturas de ZnO em Fotocatálise	12
2.3 PONTOS DE CARBONO	14
2.4 POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES	16
2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	18
2.6 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	20
2.7 FOTOELETROCATÁLISE	23
3 MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1 EQUIPAMENTOS	26
3.1.1 Potenciostato	26
3.1.2 Espectrofotômetro UV-Visível	27
3.1.3 Espectrofotômetro FTIR	27
3.1.4 Forno Mufla	28
3.1.5 Estufa a vácuo	29
3.1.6 Reator hidrotermal	29
3.2 PREPARO DOS NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO	30
3.3 MODIFICAÇÃO DOS NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO	32
3.3.1 Síntese e caracterização dos pontos de carbono	32
3.3.2 Formação do compósito óxido de zinco e pontos de carbono	33
3.4 CONSTRUÇÃO DO REATOR DE FOTOELETROCATÁLISE	33
3.5 ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE POP's	36
3.5.1 Seleção dos POP's para Teste de Degradação	40
3.5.2 Preparo do Efluente de rodamina B	40
3.5.3 Análise do Espectro de Absorção	41
3.5.4 Caracterização eletroquímica do processo FEC	42

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO	43
4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS DE CARBONO	46
4.3 PREPARO DO ELETRODO COMPÓSITO	50
4.4 SELEÇÃO DE POP's PARA TESTE DE DEGRADAÇÃO E PADRONIZAÇÃO ANALÍTICA	50
4.5 MONTAGEM DO REATOR DE TESTES	52
4.6 ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO	53
4.6.1 Cinética de fotocatalise com ZnO	54
4.6.2 Cinética de eletrocatalise com ZnO	56
4.6.3 Cinética de fotoeletrocatalise com ZnO não modificado	56
4.6.4. Efeito da modificação com pontos de carbono sobre a cinética do processo FEC	60
5. CONCLUSÕES	64
6. PERSPECTIVAS	65
REFERÊNCIAS	66

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia ocupa hoje uma posição central na evolução das diversas engenharias, especialmente na engenharia química. Os impactos da redução de escala sobre as propriedades quantomecânicas dos materiais, bem como seus efeitos sobre os fenômenos de transferência de massa e energia são intensamente explorados por pesquisadores em diferentes sistemas químicos e equipamentos, especialmente em catálise heterogênea, eletroquímica e fotoconversão de energia (SUBHAN; CHOUDHURY; NEOGI, 2021).

Uma classe particular de nanomateriais é a dos semicondutores, em especial porque o fato de apresentarem uma estrutura em nano escala eleva tanto a sua força de interação quanto sua superfície de contato com outros compostos, além das suas propriedades de transição optoeletrônica. Esses fatores combinados chamam a atenção para as vastas possibilidades de aplicação desses materiais como fotocatalisadores (FAN et al., 2013).

Apesar da frequência com a qual se encontra trabalhos na literatura abordando o uso de nanomateriais a base de TiO_2 como fotocatalisadores para os mais variados processos e reações, há uma tendência para que os materiais de ZnO disputem esse espaço com cada vez mais força, especialmente os nanoestruturados. Isso se dá porque o ZnO é capaz de absorver uma fração maior do espectro luminoso, tem maior mobilidade eletrônica e potenciais mais intensos de formação de vacâncias e elétrons excitados. Essas e outras características são incentivo o suficiente para promover a busca por formas de contornar a instabilidade relativa do óxido de zinco frente a semicondutores de óxido de titânio e tungstênio, por exemplo. Algo que pode ser alcançado por meio da aplicação de nanoestruturas e da modificação do ZnO com materiais dopantes (ABBAS; BIDIN, 2017; QI et al., 2017).

A importância de se avançar na busca por fotocatalisadores cada vez mais ativos e eficientes, reside em grande parte na preocupação ambiental, em especial com os poluentes orgânicos persistentes. Essa classe de compostos apresenta características biorrefratárias que inviabilizam sua remediação por tratamentos convencionais, sendo preferível a associação destes aos chamados processos oxidativos avançados, que em sua maioria se trata de sistemas fotocatalíticos (ALHARBI et al., 2018; CHENAB et al., 2020).

Tal cenário dá oportunidade para o amadurecimento das discussões a respeito da fotoeletrocatalise, que em essência é uma versão aprimorada da fotocatalise tradicional, com o uso de potenciais elétricos para tornar o processo mais efetivo, além de incorporar a questão da

nanotecnologia como uma forma de viabilizar o emprego de catalisadores mais amigáveis ao meio ambiente e mais acessíveis. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo geral promover um estudo da utilização de nanofios de ZnO, modificados por associação a pontos de carbono, como catalisadores fotoeletroquímicos para a degradação de compostos orgânicos. Os objetivos específicos foram:

- i. Sintetizar nanofios de ZnO modificados com atividade fotocatalítica e depositá-los em placas de vidro com camada de óxido de estanho dopado com fluoreto (FTO);
- ii. Construir um reator de fotoeletrocatalise em escala de bancada para ser aplicado em experimentos;
- iii. Obter a partir de experimentos, dados cinéticos do processo de degradação da rodamina B por meio de catálise fotoeletroquímica;

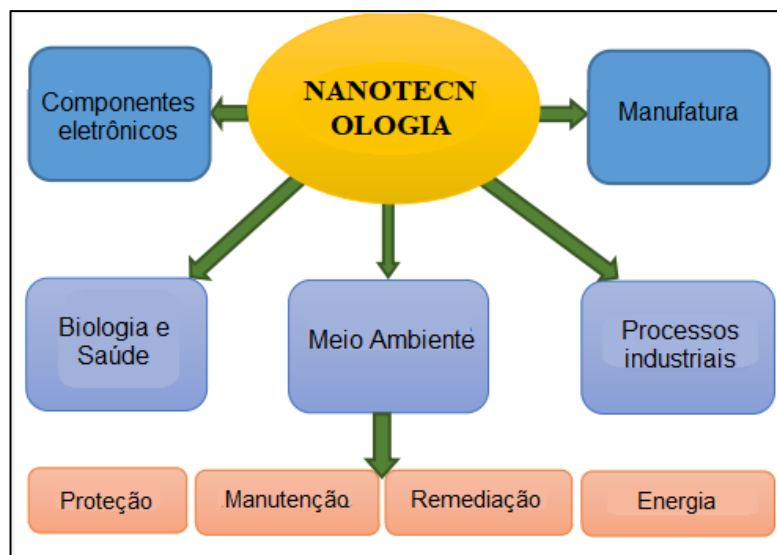
2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 NANOTECNOLOGIA E SUAS APLICAÇÕES NA ENGENHARIA QUÍMICA

A nanotecnologia pode ser definida de maneira ampla como a manipulação da matéria em escala nanométrica (1 – 100 nm), modificando profundamente diversas propriedades do material de origem, incluindo aspectos sensoriais, estruturais, propriedades mecânicas, optoeletrônicas, afinidade química, reatividade entre outras (SATALKAR; ELGER; SHAW, 2016; WU et al., 2020).

A tendência de aprimoramento de todo um conjunto de propriedades leva à participação ostensiva de materiais nano-estruturados (ou que contenham elementos nano-estruturados) na revolução tecnológica experimentada por diversas áreas da ciência e da engenharia. Mobasser e Firoozi (2016) elencam uma série de contextos nos quais já se observa o impacto da nanotecnologia, em especial a geração de energias renováveis, saúde e remediação de impactos ambientais. A Figura 1 demonstra a conexão temática entre os avanços da nanotecnologia e as áreas positivamente impactadas.

Figura 1 – Campos de aplicação da nanotecnologia



Fonte: Adaptado de Mobasser e Firoozi (2016)

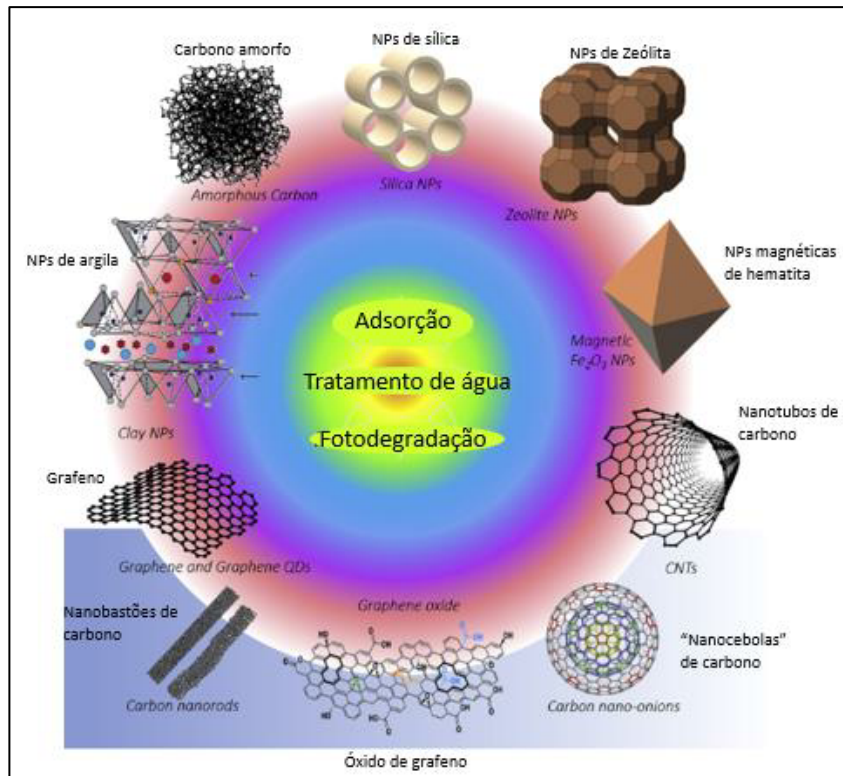
A “corrida” por tecnologias para geração e conversão de energia limpa se beneficiou enormemente dos avanços em pesquisa de nanomateriais. Antohe (2022) cita casos de sucesso na implementação de nanomateriais inorgânicos em diferentes componentes de sistemas

fotovoltaicos, incluindo semicondutores baseados em óxidos e sulfetos, pontos quânticos entre outros compostos.

Esses estudos demonstraram o ganho de eficiência em diferentes camadas das células fotovoltaicas, através do uso de materiais nano-estruturados. Alguns dos quais apresentam baixa toxicidade e podem ser obtidos por meio de diferentes métodos e a partir de recursos de ampla disponibilidade, como é o caso do óxido de zinco (LEE et al., 2021).

Outra aplicação que apresenta enorme potencial é o uso de nanomateriais para remediação de impactos ambientais. Chenab et al (2020) menciona o uso de classes distintas de nanomateriais em tratamento de águas contaminadas por poluentes persistentes, seja por meio da adsorção ou degradação desses compostos, conforme representado pela Figura 2. Estratégias semelhantes também são implementadas para descontaminação do ar ambiente e tratamento de efluentes gasosos, conforme mencionado por Saleem et al (2022).

Figura 2 – Nanomateriais em tratamento de água



Fonte: Adaptado de Chenab et al (2020)

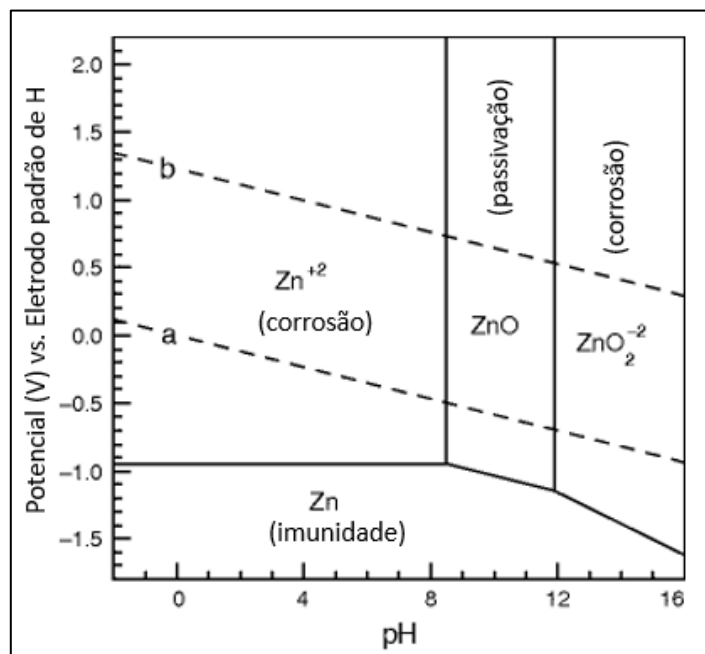
2.2 SEMICONDUTORES DE ÓXIDO DE ZINCO

Além do nicho mais usual voltado para produção e aprimoramento de componentes eletrônicos, os semicondutores também se destacam em campos da pesquisa em Engenharia Química, desde o aprimoramento de sistemas eletroquímicos como baterias e supercapacitores, fotoconversores e catálise heterogênea (FANG; TSAO; HSU, 2020; ZHAO et al., 2020).

Em meio a vasta gama de materiais semicondutores, o óxido de zinco (ZnO) é um recorrente destaque na pesquisa acadêmica, em vista de seu conjunto distinto de propriedades, especialmente para fotoconversão de energia. Apresenta mobilidade elevada de elétrons, amplo “band gap” e alta energia de ligação dos éxcitons, o que culmina em rendimento quântico superior e cobertura mais ampla do espectro ultravioleta (UV), em relação ao óxido de titânio (TiO₂) por exemplo (FAN et al., 2013).

No entanto, sua estabilidade operacional não é comparável a semicondutores mais robustos, como o TiO₂, necessitando de um controle de pH dentro de uma faixa relativamente estreita, como é possível observar no diagrama de Pourbaix exibido pela Figura 3. Por essas razões, são recorrentes também os estudos sobre diferentes métodos e materiais de dopagem, bem como sua otimização (FAN et al., 2013).

Figura 3 – Diagrama de Pourbaix para o zinco



Fonte: Adaptado de McCafferty (2010)

Sabe-se que por meio da dopagem é possível não só beneficiar a estabilidade do ZnO (resistência a corrosão e manutenção da separação de cargas geradas), como também ajustar com razoável precisão toda uma gama de propriedades, incluindo sua largura de “*band-gap*”, grau de transparência, piezoelectricidade e até mesmo sua posição no espectro de condutividade elétrica, podendo deslocá-lo de “condutor metálico” a “isolante” apenas por meio do controle de dopagem (FAN et al., 2013).

O fenômeno de fotoconversão energética que ocorre em painéis fotovoltaicos guarda muitas semelhanças com os processos químicos de fotodegradação e fotocatalise, quando intermediados por semicondutores. Por essa razão, muitos dos fatores que definem um bom material fotoconversor, também o torna um fotocatalisador em potencial (QI et al., 2017).

Os semicondutores de ZnO apresentam diversas características capazes de torná-los fotocatalisadores superiores aos baseados em TiO₂. Sua elevada mobilidade de elétrons e banda de valência mais baixa estimulam a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). A instabilidade operacional ainda configura um desafio, especialmente quando há um processo reacional ocorrendo por meio da interação com outras substâncias em sua superfície (QI et al., 2017).

2.2.1 Nano-estruturas de ZnO em Fotocatálise

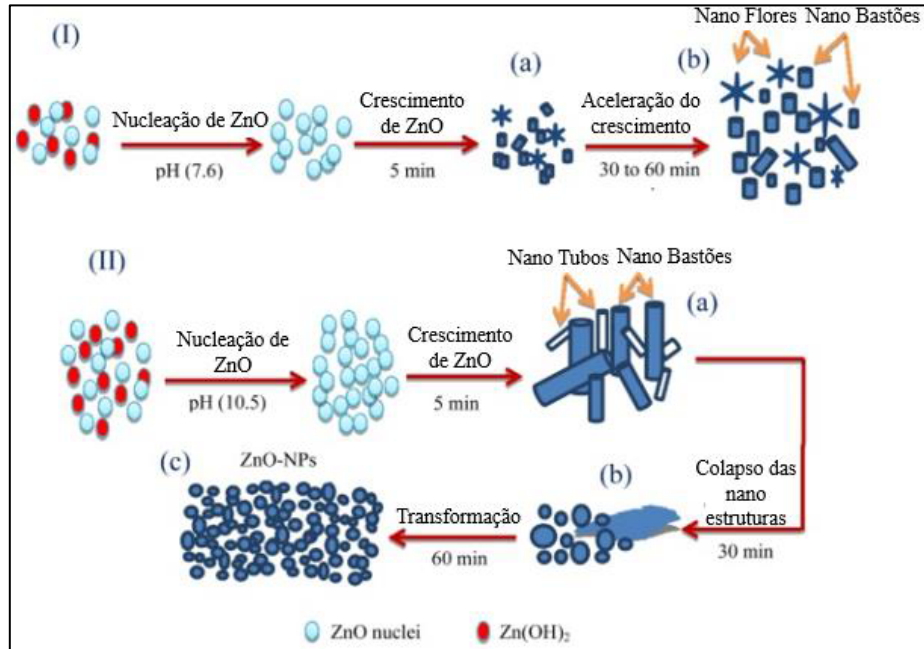
As estratégias de dopagem e controle da estrutura e morfologia do ZnO em nano-escala são efetivas para elevar sua atividade fotocatalítica, estabilidade operacional e extensão da sua faixa de absorção de fótons, possibilitando inclusive o emprego em uma porção do espectro visível.

Cun, Dong e Huang (2016), sintetizaram nanopartículas de ZnO por método ionotermal e aplicaram as mesmas em suspensão aquosa na fotodegradação de azul de metileno, ressaltando a importância do agente estabilizante para controle do tamanho de partícula, na estabilidade em fase aquosa e para o controle das cargas superficiais. O elevado grau de dispersão e tamanho reduzido de partícula contribuíram para aumentar a eficiência da adsorção do corante e da absorção de fótons.

Abbas e Bidin (2017) obtiveram nano-estruturas de ZnO com diferentes morfologias (nanobastões, nanoflores e nanopartículas) através da associação de ablação a laser e crescimento hidrotermal, ajustando a seletividade entre as estruturas através do controle de pH durante o crescimento hidrotermal. As nano-estruturas obtidas eram depositadas na forma de nano-filmes e utilizadas para degradar azul de metileno sob incidência de luz solar, atingindo conversões na faixa

de 86% a 97,4%. As diferentes morfologias obtidas e seus respectivos processos de síntese estão representados na Figura 4.

Figura 4 – Mecanismo de crescimento para nanoestruturas de ZnO



Fonte: Adaptado de Abbas e Bidin (2017)

Em Khademalrasool et al (2016), é feita uma discussão a respeito do mecanismo de fotodegradação do azul de metileno na superfície de um catalisador plasmônico, sintetizado pelos autores. Esse catalisador consiste em um composto derivado da associação entre dois nanomateriais distintos: nanopartículas de ZnO semicondutoras e nanofios de prata metálica, exibindo um aprimoramento significativo de sua fotoatividade, devido à transferência de elétrons da banda de condução das partículas de ZnO, para a superfície dos nanofios de prata, por meio da ressonância plasmônica destes últimos, reduzindo assim a taxa de recombinação dos pares de cargas geradas pela absorção dos fótons.

Essa estratégia de tirar proveito da ressonância plasmônica de nanomateriais metálicos para aprimorar a atividade fotocatalítica de semicondutores também foi explorada por Hassani, Faraji e Eghbali (2020), que sintetizaram um composto de nanofios de ZnO com nanopartículas de prata e nitreto de carbono grafítico (C₃N₄), depositado em placas de zinco metálico.

Além da simplicidade do processo de síntese por imersão (“*dip-coating*”), o diferencial do trabalho de Hassani, Faraji e Eghbali (2020) está no estudo de otimização dos parâmetros de operação e construção de um reator para fotodegradação de corante sintético, fazendo uso das

placas catalisadoras, ao invés de um sistema baseado em suspensão aquosa. O trabalho demonstra os benefícios do uso de catalisadores plasmônicos de ZnO nanoestruturado, por meio da conversão de 94% do corante, além de mostrar um estudo dos efeitos inibidores de agentes sequestradores de radicais.

Gaffuri et al. (2022) discute os efeitos da natureza química dos dopantes e da sinterização dos nanofios de ZnO sintetizados na fotodegradação de três corantes sintéticos distintos: azul de metileno, laranja de metileno e rodamina B.

Já é conhecimento geral na literatura que o óxido de zinco apresenta maior afinidade e interação com dopantes de caráter doador, como os metais do grupo III, o que é destacado no trabalho de Gaffuri et al (2022), no entanto, é o efeito discrepante de elementos distintos, pertencentes a esse mesmo grupo, sobre a atividade fotocatalítica do material.

Os catalisadores de ZnO dopados com átomos de alumínio (Al) apresentaram um ganho mais sensível na conversão final dos compostos degradados, em comparação aos catalisadores dopados com gálio (Ga) ou nanofios de ZnO não dopados. Essa diferença é acentuada pelo pós-tratamento térmico (GAFFURI et al., 2022).

2.3 PONTOS DE CARBONO

Os chamados pontos de carbono compõem uma classe de nanomateriais carbonáceos com propriedades de fluorescência. A primeira referência na literatura de um material pertencente a essa classe é do trabalho de Xu et al (2004), que obteve nanotubos de carbono dotados de fluorescência a partir da aplicação de arco voltaico em eletrodo de grafite durante um processo de eletroforese.

Esses nanomateriais em geral apresentam uma estrutura quase esférica na ordem de 20 nm de diâmetro, do tipo “*core-shell*”, na qual o núcleo é composto por uma malha de anéis de carbono, que podem estar arrançados de maneira ordenada como em folhas de grafeno (os chamados pontos quânticos de grafeno) ou em uma estrutura amorfa e rica em defeitos superficiais. Esse núcleo é estabilizado por uma rede de grupos funcionais orgânicos que restringem a sua aglomeração e crescimento (XIA et al., 2019; YU et al., 2021).

A terminologia “pontos de carbono” deriva do termo “pontos quânticos de carbono”, cunhado por Sun et al (2006), que faz referência ao fenômeno de confinamento quântico responsável pela capacidade de fotofluorescência dos pontos quânticos. O termo “pontos quânticos

de carbono” tem caído em desuso, no entanto, uma vez que já se sabe que esse processo de confinamento quântico, da maneira que é compreendido para os pontos quânticos, não se aplica a todos os casos reportados de nanopartículas fluorescentes de carbono. Por esse motivo, vem se convencionando na literatura a adoção do termo “pontos de carbono” como uma forma mais abrangente de se referir a essa classe de nanomateriais marcada por diferentes fenômenos de transição eletrônica (KUMAR; SINGH; GUPTA. 2016).

O fenômeno de fluorescência nos pontos de carbono pode ser atribuído principalmente a dois processos distintos. O primeiro deles se origina no núcleo carbonáceo e consiste no isolamento de “ilhas” de ressonância plasmônica resultantes de pequenas redes de ligações π conjugadas (carbono de hibridização sp^2 , característica de materiais grafíticos) (KUMAR, SINGH, GUPTA, 2016). Esse isolamento ocorre em sítios próximos a defeitos estruturais de superfície que podem ocorrer a partir da substituição de átomos de carbono por heteroátomos ou distorções da estrutura provocadas pelo processo de síntese. Esse fenômeno é marcante em pontos de carbono derivados da redução de óxidos de grafeno (MORENO-PIRAJÁN, GIRALDO-GUTIEREZ, GÓMEZ-GRANADOS, 2021).

A fluorescência dos pontos de carbono também é associada de maneira recorrente aos tipos de grupos funcionais presentes na superfície e sua capacidade de “aprisionar” elétrons em seus orbitais moleculares, além de também provocarem defeitos estruturais de superfície no material (KUMAR, SINGH, GUPTA, 2016). A associação desses grupos funcionais aos sítios de aromaticidade do núcleo carbonáceo distorce os níveis energéticos envolvidos nas transições eletrônicas e modifica por consequência a tonalidade e intensidade da fluorescência percebida. Esse fenômeno é marcante em pontos de carbono derivados de ácidos orgânicos e resíduos “bio-orgânicos” e motiva o desenvolvimento de procedimentos de síntese com a inserção de grupos funcionais específicos, em especial grupos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio (ZHANG, HE, 2015; BHATI et al., 2018; ULLAL et al., 2023).

Dentre as técnicas exploradas para obtenção de pontos de carbono, vem se popularizando o emprego de procedimentos “*bottom-up*” baseados no acoplamento de ácidos orgânicos ricos em grupos funcionais (carboxílicos e amina principalmente), induzindo a formação de uma rede de ligações cruzadas (“*cross-linking*”) que dá origem ao núcleo das nanopartículas formadas, acompanhado da carbonização do material formado (ULLAL et al., 2023).

As técnicas comumente empregadas são a síntese hidrotermal e carbonização em forno mufla. Em ambos os casos é frequente o uso de ácido cítrico como principal precursor, em razão de sua riqueza em grupos carboxílicos terminais o que resulta na sua facilidade para acoplamento com outras moléculas, como aminoácidos que são inseridos com o objetivo de introduzir grupos nitrogenados e outros elementos no material (ZHANG, HE, 2015).

Em razão de suas propriedades únicas, é crescente na literatura os estudos de aplicação de pontos de carbono no campo da fotocatalise, especialmente em associação a semicondutores, como uma tentativa de elevar a eficácia dos processos e ampliar a faixa utilizada do espectro luminoso (WANG et al., 2018; MAHALA, SHARMA, BASU, 2020; HU et al., 2023).

2.4 POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

A classe dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) abrange uma vasta gama de compostos de natureza bio-acumulativa e de lenta degradação em condições ambiente. São responsáveis pela incidência de várias doenças letais como diabetes, câncer, disfunções endócrinas, reprodutivas e cardíacas, além dos danos causados à dinâmica de equilíbrio de vários ecossistemas, devido a sua perpetuação e acúmulo nas redes tróficas (ALHARBI et al., 2018).

Os contaminantes que apresentam essas características de perpetuação e difusão no ambiente são com frequência pesticidas, fármacos, corantes sintéticos, produtos químicos de uso industrial e efluentes de alguns processos. Esses compostos apresentam além de uma lenta cinética de degradação, também um caráter inibitório para o crescimento celular de microrganismos, esses são os dois principais fatores que definem sua persistência no ambiente (ALHARBI et al., 2018).

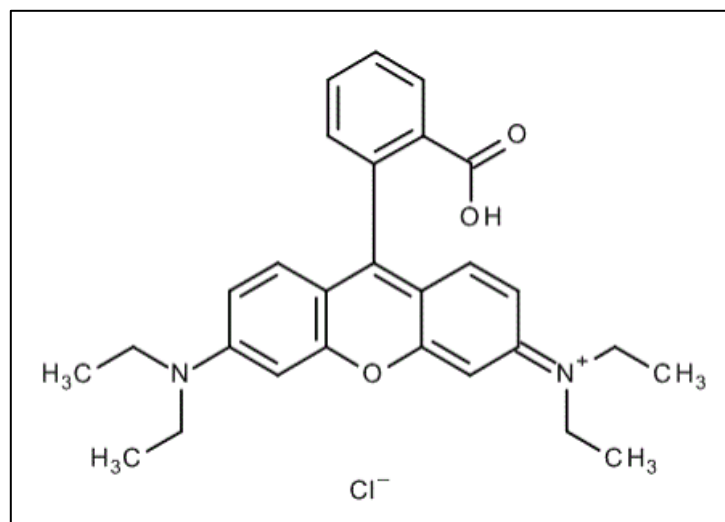
A incompatibilidade desses compostos com os métodos biotecnológicos de consumo da matéria orgânica limita as opções de tratamento em: remoção física (adsorção ou filtração avançada) e oxidação por via química. A simples remoção por processos de separação, embora reduza efetivamente o teor de contaminantes no meio aquoso, gera uma espécie de poluição secundária, na forma do resíduo sólido gerado ao final do processo. Nesse sentido, a degradação é uma rota preferível, para evitar o acúmulo de resíduos e promover uma redução mais significativa da fração de poluentes. Para isso tem sido aplicados os chamados processos oxidativos avançados (CHENAB et al., 2020).

Os pigmentos industriais como as rodaminas e outras classes de compostos azo são exemplos pertinentes de poluentes de preocupação crescente pelo seu amplo uso na indústria,

especialmente, mas não limitado ao setor têxtil, que além de produzir toneladas de resíduos corantes anualmente descarta uma fração significativa desse material em corpos hídricos sem o tratamento adequado (CHANDANSHIVE et al., 2018). Outro motivo de preocupação são as propriedades de citotoxicidade, prejuízo da atividade fotossintética, estabilidade química e difusividade em fase aquosa desses corantes que ameaçam o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos.

A classe das rodaminas abrange um grupo de compostos corantes de uso frequente tanto na indústria quanto em laboratórios de pesquisa, como pigmentos traçadores, marcadores fluorescentes e fotossensibilizadores. Dentre esses compostos, a rodamina B se destaca pela ampla utilização e potencial danoso, incluindo carcinogênico (AL-BURIAHI et al., 2022). A Figura 5 mostra a fórmula estrutural da rodamina B, composta por um complexo arranjo de anéis aromáticos e grupos cromóforos conjugados, conferindo alta estabilidade e resistência a oxidação.

Figura 5 – Estrutura molecular da rodamina B



Fonte: Al – Buriahi et al (2022)

O estudo realizado por Skjolding et al (2021) compara a citotoxicidade das rodaminas B e WT para uma série de embriões de diferentes espécies aquáticas, incluindo crustáceos, peixes e algas. O estudo aponta valores de concentração efetiva e letal para 50% da população testada de 5 a 15 vezes menor para a rodamina B ($14 - 24 \text{ mg.L}^{-1}$) comparada à rodamina WT ($91 - 200 \text{ mg.L}^{-1}$), mostrando a toxicidade elevada desse composto em particular. Outros dados fornecidos foram o valor médio padrão anual de qualidade recomendado e o máximo limite permitido para a rodamina B em corpos hídricos, sendo esses de $14 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ e $140 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente.

Sharma et al (2022) comenta o efeito negativo da exposição à rodamina B ($5 - 25 \text{ mg.L}^{-1}$) sobre a atividade de enzimas fundamentais para o metabolismo, processos fisiológicos e fotossíntese da *Hydrilla verticillata*, uma espécie vegetal aquática, importante produtor para a cadeia trófica de seus habitats e com boa capacidade adaptativa. O estudo mostra que a exposição prolongada à rodamina B prejudicou o funcionamento fisiológico da resposta antioxidante, submetendo a planta a estresse oxidativo e prejudicando sua capacidade fotossintética.

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os chamados processos oxidativos avançados são alternativas para o tratamento de efluentes contendo compostos biorrecalcitrantes e para a inativação de patógenos resistentes a outras abordagens de estabilização. Essa classe de tratamentos reúne processos de natureza fotoquímica, eletroquímica, sonoquímica e associações entre essas (GARRIDO-CARDENAS et al., 2020).

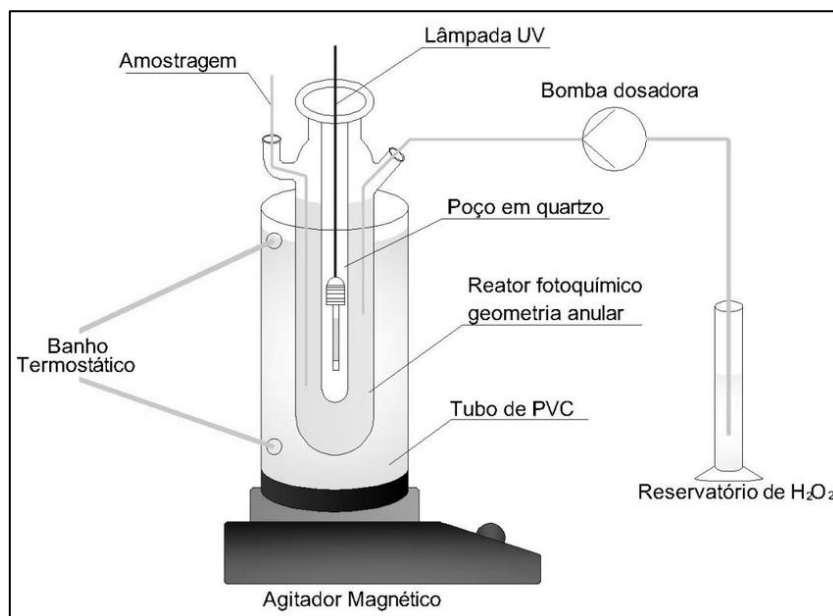
Muitas dessas técnicas são continuamente investigadas em trabalhos acadêmicos, em busca de seu aprimoramento. Também já há evidências práticas da aplicação bem-sucedida em plantas de tratamento, especialmente como uma etapa de pré-tratamento para o tratamento biológico principal. Essa forma de aplicação é particularmente efetiva devido à redução de substâncias biorrecalcitrantes e quebra de macromoléculas complexas em nutrientes mais simples, elevando assim a eficiência do tratamento biológico subsequente e o consumo global de carbono orgânico (AMOR et al., 2019; GARRIDO-CARDENAS et al., 2020).

O principal mecanismo por trás dessas formas de tratamento é a geração de espécies reativas de oxigênio, em especial o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são agentes oxidantes fortes capazes de promover, de maneira não seletiva, a mineralização dos compostos orgânicos dissolvidos (conversão em CO_2 e H_2O). As reações promovidas por esses radicais frente os compostos alvo são de abstração de hidrogênio, adição ou combinação de radicais e transferência de elétrons (DENG, ZHAO et al., 2015; GARRIDO-CARDENAS et al., 2020).

As técnicas frequentemente empregadas por tais processos são a peroxidação fotoassistida, reação foto-fenton e fotocatalise heterogênea. A fotólise do peróxido hidrogênio (adicionado ao reator) ocorre necessariamente sob radiação ultravioleta e é uma das formas mais simples de gerar espécies oxidantes reativas. Em contrapartida, é necessário o fornecimento de peróxido de hidrogênio ao sistema em concentração relativamente elevada, quando comparada a outros

processos, para que se atinja uma cinética adequada da liberação de radicais (GARRIDO et al., 2020; MIERZWA, RODRIGUES, TEIXEIRA. 2018). O desenho esquemático contido na Figura 6 demonstra o funcionamento de um reator em pequena escala focado na peroxidação fotoassistida.

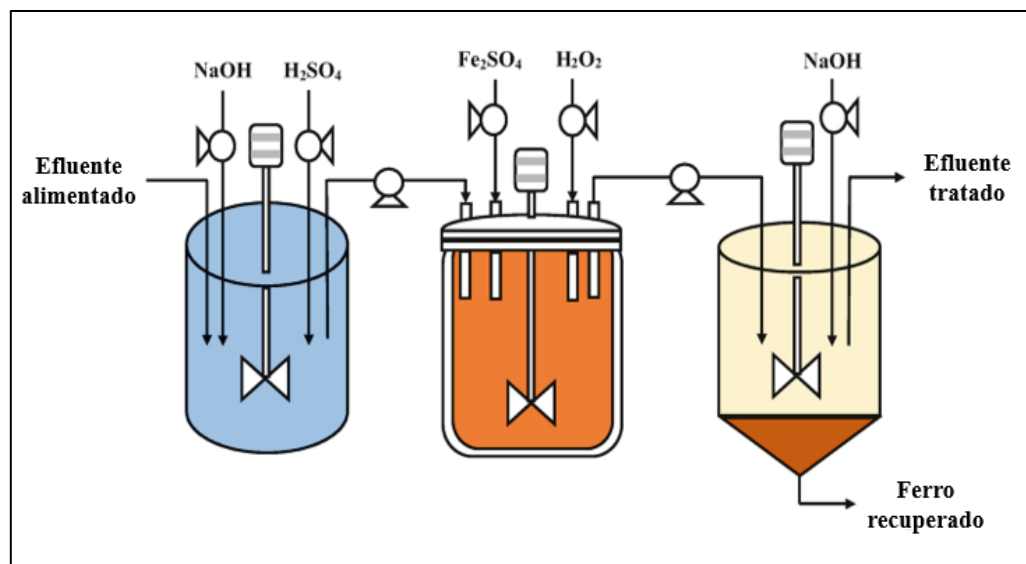
Figura 6 – Diagrama de operação de um reator de fotólise do peróxido de hidrogênio



Fonte: de Olival (2012)

Os processos Fenton utilizam espécies de ferro dissolvidas no meio aquoso (Fe^{2+} e Fe^{3+}) normalmente como catalisadores homogêneos que atuam principalmente na geração de espécies reativas. A formação das espécies oxidantes pode ser feita a partir do contato do catalisador com o próprio meio aquoso e o O_2 dissolvido, necessitando assim de uma menor carga de peróxido, embora a adição deste ainda seja de interesse para manter a eficiência do processo. As condições de ativação da reação são acidez e temperatura elevadas (em torno de $90\text{ }^\circ\text{C}$), embora o fator térmico possa ser compensado por incidência luminosa, no caso dos processos Foto-Fenton (GERNJAK et al., 2003). A Figura 7 traz uma representação simplificada de um processo Fenton em reator contínuo.

Figura 7 – Desenho esquemático de um processo Fenton



Fonte: Adaptado de Esteves, Rodrigues e Madeira (2019)

A fotocatalise heterogênea é sem dúvida um dos campos mais promissores da pesquisa em processos oxidativos avançados, isso porque promove redução significativa da demanda química por oxigênio (DQO) no efluente tratado, além de fatores práticos como menor consumo de reagente (peróxidos e outros agentes oxidantes) e maior facilidade na separação e recuperação do catalisador (MOZIA, 2010; RIAZ, PARK, 2020).

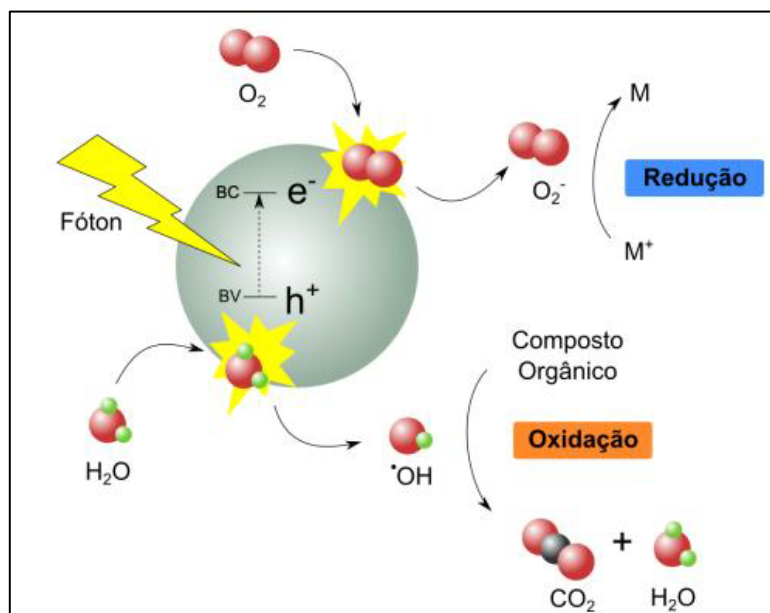
2.6 FOTOCATALISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise pode ser definida como uma aceleração de uma reação química por intermédio de um fotocatalisador, um catalisador que atua mediante a absorção de fótons, que em geral é um semicondutor (MOZIA, 2010).

No caso da fotocatalise heterogênea, o catalisador em fase sólida interage com um ou mais reagentes em fase fluida (líquida ou gasosa), envolvendo etapas de difusão externa (migração de reagentes do seio do fluido para a superfície externa das partículas de catalisador), difusão interna (migração de reagentes entre partículas catalisadoras e através dos poros das mesmas para seus sítios ativos), adsorção, reação química, dessorção e remoção dos reagentes da interface para o seio fluido (MOZIA, 2010).

O mecanismo de reação com a participação de fotocatalisadores se inicia com a absorção de fótons de energia igual ou maior à necessária para promover elétrons da sua camada de valência para a banda de condução (GURYLEV, 2021). A Figura 8 ilustra esse processo de conversão a partir de um modelo de catalisador de partícula esférica.

Figura 8 – Representação geral de um processo fotocatalítico em semicondutores



Fonte: Hermes (2014)

Ao vencer a barreira energética para a transição eletrônica, conhecida como “*band gap*”, os elétrons promovidos deixam vacâncias ou “buracos” de carga positiva na camada de valência do semicondutor, resultando assim numa separação temporária de cargas superficiais que tendem a se recombinar. Esses processos de transição eletrônica e recombinação de cargas são quimicamente representados por meio da Equação 1 e da Equação 2 (AHMED, HAIDER, 2018; MOZIA, 2010).



Onde:

MO_x : semicondutor genérico;

hv : energia contida em um fóton de frequência v ;

e_{BC}^- : elétron promovido para a banda de condução;

$h\nu^+$: buraco formado na camada de valência;
 Δq : calor liberado no processo de recombinação.

O buraco e o elétron promovido agem como fortes agentes oxidantes e redutores, respectivamente, sendo eles os responsáveis pela formação de radicais oxidantes e pela ativação dos compostos a serem degradados. As Equações de 3 a 9 demonstram a série de reações envolvidas no mecanismo de degradação de um composto genérico R para produtos arbitrários P' e P'', por meio da fotocatalise, conforme modelo adaptado de Kumar e Devi (2011).



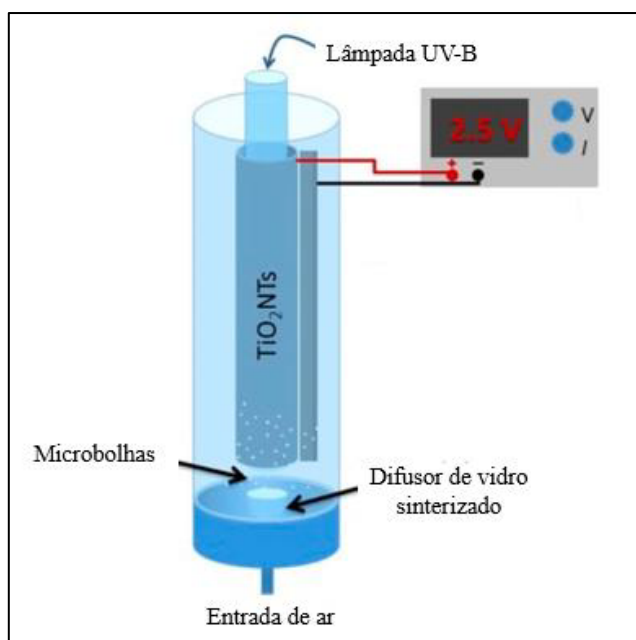
Os produtos da oxidação primária passam pelo mesmo processo, até se estabilizarem na forma de água e dióxido de carbono (H_2O e CO_2), caso seja fornecido tempo o suficiente para que a reação se processe (GURYLEV, 2021).

Também é possível perceber através do mecanismo descrito a importância de se combater o processo de recombinação de cargas, visto que as reações desejadas dependem da manutenção de cargas superficiais. O uso de materiais dopantes ajuda a aprisionar as cargas formadas, prolongando seu tempo de vida e favorecendo o processo reacional, conforme citado anteriormente. Outra forma de combater a recombinação e manter as cargas formadas é por meio da circulação de elétrons por um circuito externo, como é feito nos chamados sistemas de fotoeletrocatalise (GURYLEV, 2021).

2.7 FOTOELETROCATÁLISE

Na fotoeletrocatalise, tanto a absorção luminosa quanto a polarização mediante a aplicação de um potencial elétrico fornecem a energia necessária para a ativação da reação catalisada. Nesses sistemas, um filme ou camada fina de fotocatalisador é depositado na superfície de um suporte condutor, configurando um fotoanodo ou fotoeletrodo, que por sua vez é conectado a um cátodo ou contraeletrodo, por meio de um circuito externo (MCMICHAEL, FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, BYRNE, 2021). Um modelo básico de reatores para catálise fotoeletroquímica podem ser observados na Figura 9.

Figura 9 – Modelo de reator fotoeletrocatalítico com aeração



Fonte: Adaptado de McMichael, Fernández-Ibáñez e Byrne (2021)

O campo elétrico aplicado força a remoção dos elétrons excitados pelos fótons absorvidos no fotoanodo em direção ao contraeletrodo, tornando a separação de cargas mais eficiente e elevando a atividade catalítica do sistema. As reações que envolverem a participação dos buracos na camada de valência, ocorrem no fotoeletrodo, enquanto as reações envolvendo os elétrons promovidos, ocorrem na superfície do contraeletrodo (MCMICHAEL, FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, BYRNE, 2021).

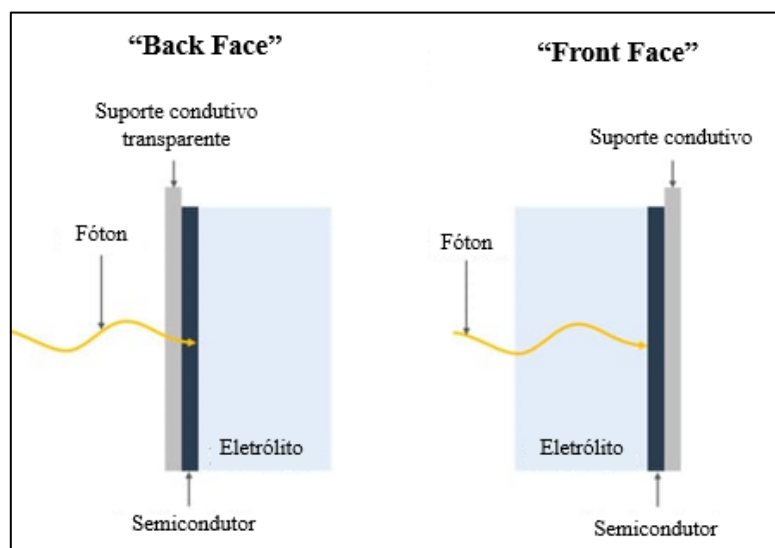
A classificação de reatores fotoeletrocatalíticos diz respeito a elementos de design e o tipo de semicondutor empregado como catalisador. A diferenciação entre semicondutores do tipo “n”

e do tipo “p”, se dá pelas cargas movimentadas pelo circuito externo em direção ao contraeletrodo, no contexto da fotoeletrocatalise. Nos sistemas que adotam semicondutores do tipo n, os elétrons são movidos pelo suporte condutor em direção ao contraeletrodo, enquanto em sistemas com o tipo p, os buracos de carga positiva é que são transferidos. Para reatores de fotoeletrocatalise, os semicondutores de tipo n são preferidos, devido a sua maior estabilidade, especialmente quando em contato com a fase aquosa (MCMICHAEL, FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, BYRNE, 2021).

Quanto ao design de reatores fotoeletroquímicos, já existem algumas subdivisões relevantes na bibliografia, sobre as possibilidades exploradas em trabalhos acadêmicos nesse campo. Uma classificação primordial é quanto ao caminho óptico de absorção dos fótons, no sentido do ordenamento das camadas no caminho dos fótons no sentido fonte-catalisador.

Caso a radiação luminosa passe pela camada de fluido que compõe a alimentação do reator antes de atingir a superfície catalítica, o sistema pode ser considerado “*Front-face*” ou de exposição frontal, numa tradução livre. Já no caso em que a luz atravesse o suporte transparente, para atingir a camada semicondutora, aplica-se a terminologia “*Back-face*” ou exposição traseira (MCMICHAEL, FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, BYRNE, 2021). A Figura 10 ilustra essa diferença.

Figura 10 – Classificação “Back Face” x “Front Face”



Fonte: Adaptado de McMichael, Fernández-Ibáñez e Byrne (2021)

Tanto o design “*Front-face*” quanto “*Back-face*” apresentam vantagens e desvantagens um em relação ao outro. O design “*Front-face*” é mais adequado a catalisadores de baixa mobilidade eletrônica, por exemplo, pois nesse caso a região foto-excitada é a mesma que estabelece uma

interface com a fase que contém os reagentes alvo. A principal desvantagem é a fração do espectro que poderia ser aproveitada pelo catalisador, mas é perdida devido a processos de absorção e espalhamento que ocorrem na fase fluida. Isso inviabiliza a aplicação desse design em particular para líquidos de elevada turbidez.

Enquanto o arranjo “*Back-face*” mitiga as perdas luminosas na fase líquida, ele por outro lado tem aplicação limitada para sistemas com baixa mobilidade eletrônica, já que a zona iluminada é oposta àquela em contato direto com a interface líquida. Em Pablos et al (2017), é possível observar as diferentes interações dos arranjos descritos com processos concretos, demonstrando que enquanto o design “*Front-face*” se mostra mais eficaz para inativação de microrganismos, resultados melhores para oxidação do metanol foram observados em sistema “*Back-face*”. É interessante notar nesse último caso, como o efeito da falta de mobilidade eletrônica é mitigado pela facilidade com que o metanol se difunde no interior da camada catalítica.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 EQUIPAMENTOS

Nessa sessão são apresentados os equipamentos do laboratório ILUM empregados no desenvolvimento dos experimentos apresentados.

3.1.1 Potenciostato

O controlador potenciostático utilizado para o controle e registro dos parâmetros de potencial e corrente elétrica associados às reações de eletrodeposição e de fotoeletrocatalise foi um μ Autolab tipo 3 da marca Metrohm com módulo de impedância FRA2 (Figura 11).

Figura 11 – Potenciostato μ Autolab III



Fonte: O autor (2024)

O equipamento é gerenciado pelo software NOVA, por meio do qual foram construídos os métodos de aplicação das condições eletroquímicas e registro dos dados de resposta do sistema em frequências delimitadas de aquisição. Os dados recolhidos foram exportados em formato planilha e tratados no software Origin 2019.

3.1.2 Espectrofotômetro UV-Visível

Para a caracterização dos compostos químicos quanto aos fenômenos de absorção luminosa, utilizou-se o espectrofotômetro na região do UV e visível, da marca Shimadzu e modelo UV-1800 (Figura 12).

Figura 12 – Espectrofotômetro UV-Visível



Fonte: O autor (2024).

O equipamento conta com a emissão de dois feixes paralelos, sendo os dois sinais continuamente descontados, sendo, portanto, um dedicado a leitura de amostras e o outro a leitura de uma referência ou sinal “branco”. A exportação dos dados foi feita em formato de planilha e o tratamento foi feito com auxílio do software Origin 2019.

3.1.3 Espectrofotômetro FTIR

A identificação de grupos funcionais e estruturas moleculares dos nanomateriais sintetizados foi feita por meio do espectrofotômetro de FTIR da marca Shimadzu, modelo IRPrestige - 21 (Figura 13).

Figura 13 – Espectrofotômetro FTIR



Fonte: O autor (2024).

O equipamento foi operado no modo transmitância, no qual é registrada a intensidade do laser que atravessa a amostra sem ser absorvida, para cada comprimento de onda emitido. O gerenciamento da operação do equipamento bem como o registro e apresentação dos dados foi feito pelo software IRSolutions, fornecido e instalado pela Shimadzu. A exportação dos dados foi feita em formato de bloco de texto e o tratamento foi feito com auxílio do software Origin 2019.

3.1.4 Forno Mufla

O forno mufla da marca SolidSteel foi utilizado em etapas da síntese e da modificação dos filmes de ZnO em eletrodos. O equipamento conta com controlador digital e pode operar em faixas de temperatura entre 100 e 1200 °C (Figura 14).

Figura 14 – Forno mufla



Fonte: O autor, 2024.

3.1.5 Estufa a vácuo

A estufa a vácuo foi utilizada em testes de fixação do nanomaterial dopante sobre a camada de ZnO após sinterização. O equipamento conta com uma bomba a vácuo própria para operação, além de um manômetro próprio para medição da intensidade do vácuo gerado em mmHg, bem como um controlador digital de temperatura (Figura 15).

Figura 15 – Estufa a vácuo



Fonte: O autor, 2024.

3.1.6 Reator hidrotermal

O reator hidrotermal foi utilizado na síntese dos pontos de carbono, os nanomateriais utilizados na dopagem do filme de ZnO. O reator em si é um pequeno vaso de pressão fechado do tipo autoclave, em escala de bancada, de formato cilíndrico composto de aço inoxidável, dotado de uma válvula de segurança no topo para alívio de pressão excedente (Figura 16), com espaço interno para acomodar copo de Teflon, onde o meio reacional é acomodado, reduzindo assim o risco de corrosão. A principal característica desse sistema é a capacidade de elevar a temperatura do meio reacional para além do seu ponto normal de ebulição sem vaporizar completamente a solução, por meio da elevação da pressão de vapor interna do sistema, sustentando assim o equilíbrio de fases (líquida e vapor).

Figura 16 – Reator hidrotermal e sistema de controle térmico



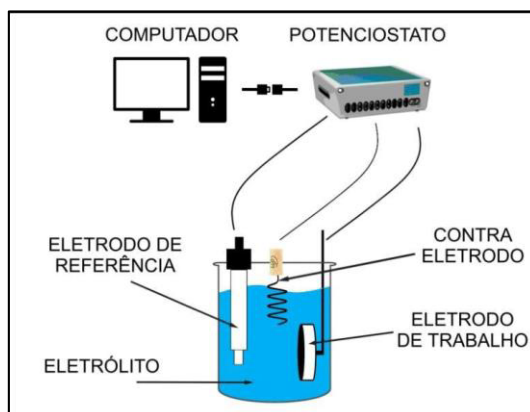
Fonte: O autor (2024)

O poço de aquecimento para esse sistema, também representado na Figura 16, é um bloco metálico com um sistema elétrico de aquecimento com espaço interno para acomodar o reator, associado a um controlador PID com display digital.

3.2 PREPARO DOS NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO

A síntese dos nanofios de ZnO foi realizada através do processo de deposição galvanostática, seguida pelo método da eletrodeposição potenciostática em duas etapas, descrita em Ait hssi et al (2020), utilizando para isso uma célula eletroquímica com três eletrodos associada ao controlador potenciostático, como representado pelo modelo generalista da Figura 17.

Figura 17 – Representação de um sistema eletroquímico com três eletrodos



Fonte: Resende, et al (2017)

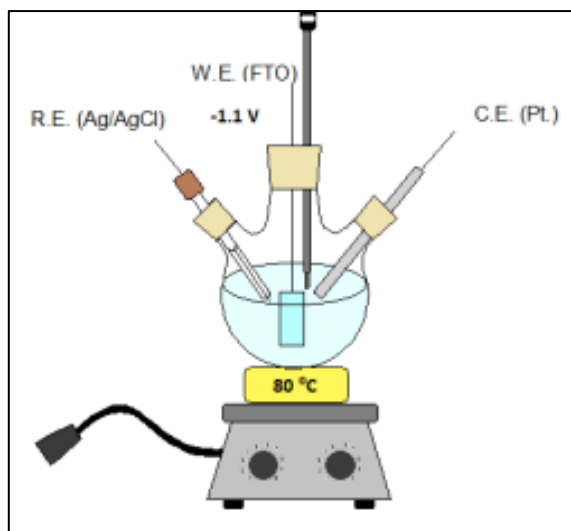
No sistema em questão, o eletrodo de trabalho consiste em uma pequena placa de vidro com fina camada de FTO, com dimensões de 2 x 4 cm (Figura 18), ligada a um contato de cobre, um bastão de platina como contra eletrodo e um eletrodo de comercial de Ag/AgCl (KCl 3 mol/L). O eletrólito consiste em 200 mL de uma solução aquosa de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) e hexametilenoctetramina (HMTA), ambos em concentração de 1 mmol.L^{-1} , além de nitrato sódico (NaNO_3) a 100 mmol.L^{-1} . A célula foi mantida sob aquecimento a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ com uso de chapa aquecedora para beneficiar as reações de decomposição controlada de HMTA e redução dos íons NO_3^- . A Figura 19 exibe um esquema mais específico do sistema descrito.

Figura 18 – Eletrodo de trabalho para eletrodeposição de ZnO



Fonte: Autoria própria (2024).

Figura 19 – Montagem do sistema para eletrodeposição dos nanofios de ZnO



Fonte: da Fonseca (2018)

Quanto aos parâmetros de eletrodeposição, durante a etapa de deposição galvanostática, uma corrente constante de -1 mA foi aplicada ao eletrodo de trabalho com o objetivo de depositar uma camada homogênea de focos de crescimento ao longo da superfície do eletrodo, através do controle constante de corrente (PARK, KIM, CHOI, 2013) ao longo de 900 segundos. Em seguida aplicou-se o potencial elétrico em duas etapas. A primeira etapa consistiu na aplicação de -1,5 V por 60 segundos, objetivando a formação de uma camada mais rica em íons Zn^{2+} próxima à superfície ativa do eletrodo de trabalho, formando assim a camada de nucleação. Na etapa seguinte o potencial foi elevado a -1,0 V, permitindo o crescimento dos nanofios, ao longo de 1800 segundos. Ao fim da eletrodeposição, o eletrodo passou por um processo de sinterização do filme depositado, sob 300 °C em forno mufla, por 30 minutos.

3.3 MODIFICAÇÃO DOS NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO

3.3.1 Síntese e caracterização dos pontos de carbono

A síntese dos pontos de carbono foi realizada por via hidrotermal, processo no qual 500 mg de L-cistina e 375 mg de ácido cítrico foram misturados em 25 mL de água deionizada e inseridos em copo de teflon com capacidade para 100 mL, mantido no reator hidrotermal por cinco horas a 200 °C.

A caracterização da suspensão de pontos de carbono resultante do processo de síntese hidrotermal é feita por meio de técnicas espectrofotométricas como absorção na região ultravioleta e visível, e análise de transmitância no infravermelho.

Para a leitura de absorção em espectrofotômetro fez-se uma diluição da solução contendo os pontos de carbono, adicionando 100 µL da mesma em um balão volumétrico de 10 mL, e avolumando com água deionizada, atingindo um teor volumétrico final de 1% com relação à suspensão original. Cerca de 2 mL da solução diluída foram despejados em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e inseridas no espaço de leitura do equipamento. O espectro de absorção foi coletado para o intervalo de 200 a 800 nm para comprimento de onda com desconto simultâneo do espectro da água deionizada, contida em uma segunda cubeta de mesmas características (feita com quartzo e caminho óptico de 1 cm).

A aquisição do espectro de transmitância na região do infravermelho foi feita por meio do método de deposição da amostra em pastilha de brometo de potássio (KBr). Inicialmente pesou-

se 100 mg de KBr seco em balança analítica, levando o material em seguida para a prensa apropriada, onde fez-se a prensagem à vácuo do material sob carga de 80000 KPa por 10 minutos. A pastilha resultante foi levada ao equipamento para realização da leitura de “background” indicada pelo software de análise, na qual as interferências do ambiente interno do equipamento e da pastilha foram registradas e ajustadas do espectro de transmitância da amostra. A amostra então foi diluída em proporção 1:1 em álcool isopropílico, de onde recolheu-se uma alíquota de 100 μL que em seguida foi espalhada pela superfície da pastilha preparada anteriormente. Passado o tempo necessário para secagem ambiente do solvente, a pastilha contendo amostra foi levada novamente ao equipamento para leitura do espectro de transmitância da amostra de pontos de carbono em intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.2 Formação do compósito óxido de zinco e pontos de carbono

A dopagem dos nanofios de ZnO foi feita com pontos de carbono. A incorporação dos pontos de carbono foi testada através da adição direta da suspensão de pontos de carbono à solução precursora dos nanofios de ZnO, bem como depositados posteriormente no eletrodo.

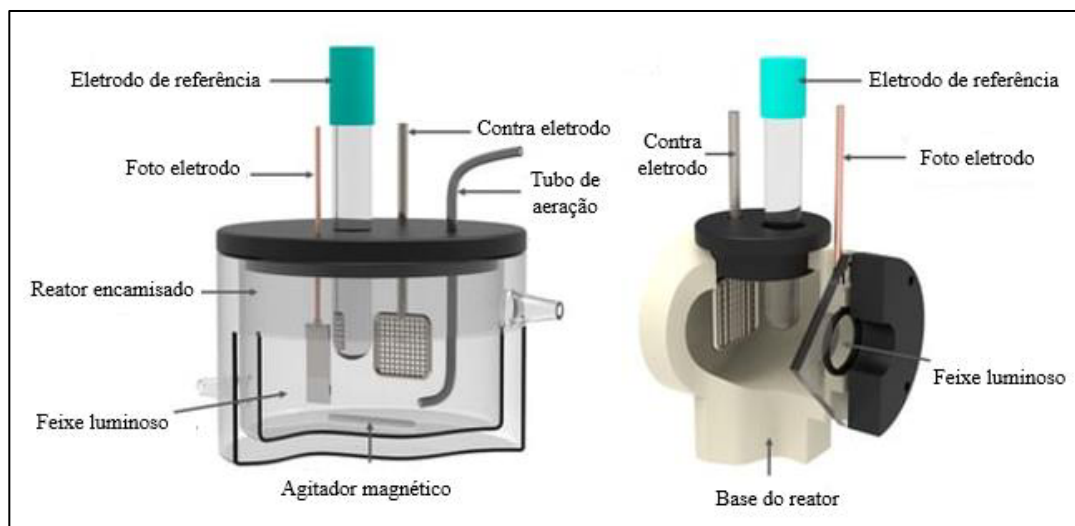
A incorporação dos pontos de carbono na solução de eletrodeposição de ZnO foi feita através da adição de 10 mL da suspensão de pontos de carbono e da aplicação de uma etapa adicional de deposição em faixa de potenciais positivos (1,0 a 2,0 V).

O método de modificação do filme semicondutor após a eletrodeposição foi realizado por meio do gotejamento e espalhamento de 400 μL da suspensão de pontos de carbono sobre o eletrodo seguida de fixação em estufa a vácuo a 60 °C por 24 horas. Também foi testada a adição de 50 μL de álcool isopropílico e 50 μL de uma solução de Nafion (5% em massa).

3.4 CONSTRUÇÃO DO REATOR DE FOTOELETROCATÁLISE

A construção do reator de bancada para realização dos experimentos, seguiu o design de sistema fotoeletroquímico com três eletrodos típico para a realização de estudos cinéticos, design esse representado pela Figura 20.

Figura 20 – Modelos esquemáticos de reatores fotoeletroquímicos para estudo cinético



Fonte: Adaptado de McMichael, Fernández-Ibáñez e Byrne (2021)

Além dos elementos presentes nos dois modelos acima, o reator conta com encaixe para tubo de quartzo, com o objetivo de utilizar lâmpadas de ultravioleta submersas no volume interno do reator, próxima à face ativa do fotoanodo, configurando um design “*Front-face*”. Foram testadas lâmpadas com comprimentos de emissão nas regiões UV-A, UV-B e UV-C, todas com potência nominal de 9W. A Figura 21 mostra a estrutura suporte montada para sustentar a lâmpada fluorescente e seu circuito de alimentação.

Figura 21 – Suporte para lâmpada UV



Fonte: O autor (2024)

Para o corpo do reator foi utilizado um pote hermético fabricado com vidro borossilicato, a geometria é cilíndrica com diâmetro interno de 92 mm, espessura de parede de 2,5 mm e altura aproximada de 100 mm (Figura 22) formando uma capacidade interna de aproximadamente 665 mL. Foram feitos furos de 40, 14 e 8 mm respectivamente na tampa (Figura 23) para acomodar termômetro, lâmpada, três eletrodos (trabalho, contra e referência), além de mangueira conectada a uma bomba de aeração para aquário, com vazão fixa de $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 24). A agitação do meio reacional foi feita com agitador magnético.

Figura 22 – Corpo do reator



Fonte: O autor (2024)

Figura 23 – Tampa do reator



Fonte: O autor (2024)

Figura 24 – Bomba de aquário para aeração



Fonte: O autor (2024)

3.5 ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE POP's

O estudo cinético do processo conduzido no reator de fotoeletrocatalise foi realizado em concordância com as etapas descritas nas Tabelas 1 e 2. As alíquotas de solução recolhidas com volumes que não ultrapassaram 2 mL, de forma que o volume total retirado do sistema não representou perda significativa do volume reacional de 250 mL, evitando mudanças drásticas nas condições operacionais e reacionais.

Tabela 1 – Testes de caracterização cinética

Teste	Sigla	Descrição
Fotocatálise	FC	Teste na presença do fotoanodo, sem aplicação de potencial, com uso da radiação UV para isolar efeitos da degradação fotocatalítica do efluente
Eletrocatalise	EC	Teste em ausência de luz, com os três eletrodos e aplicação de potencial, para

		isolar os efeitos da degradação por eletrólise direta do efluente
Fotoeletrocatalise	FEC	Teste com eletrodos, na presença de radiação UV, com aplicação de potencial para avaliação do fenômeno de degradação fotoeletrocatalítica

Fonte: O autor (2024)

Tabela 2 – Planejamento dos experimentos de caracterização cinética

Teste	Método de aquisição de dados		Equipamentos envolvidos			
	Abs	CA	Lâmpada	Termômetro	Potenciostato	UV-Vis
FC	X		X	X		X
EC	X	X		X	X	X
FEC	X	X	X	X	X	X

Fonte: O autor (2024)

O uso do termômetro para controle da temperatura do meio reacional esteve presente em todos os testes realizados no reator, uma vez que a temperatura é uma variável que impacta diversas propriedades físico-químicas do sistema, o que torna seu controle e medição indispensável para a discussão de qualquer fenômeno. A temperatura do sistema foi mantida a 25 ± 1 °C ao longo de todos os testes, com acompanhamento através de termômetro de bulbo de mercúrio.

Os testes de remoção por fotocatalise (FC) e eletrocatalise (EC) foram testes rápidos que atenderam exclusivamente ao propósito de subtrair a contribuição de fenômenos paralelos dos resultados obtidos para a degradação de compostos por fotoeletrocatalise (FEC). Uma vez que o grau de degradação observado ao longo desses procedimentos já se mostrou de pouco impacto frente ao processo FEC, eliminou-se a necessidade de realização de demais testes como estudo de

adsorção na superfície do eletrodo sem aplicação de potencial ou de fotólise direta do efluente na ausência do eletrodo catalisador.

O reator foi ligado ao controlador potenciostático, por meio dos contatos dos eletrodos, os quais foram submetidos a potenciais constantes, nos casos dos testes EC e FEC, registrando os valores de corrente elétrica gerada.

Os métodos utilizados para aquisição de dados foram as leituras do espectro de absorção em espectrofotômetro UV-visível (Abs) para as alíquotas recolhidas e as curvas de cronoamperometria (CA) registradas pelo potenciostato.

A duração dos testes foi definida em duas horas com intervalos regulares de amostragem a cada 20 minutos, visando uma quantidade adequada de pontos para ajuste dos modelos cinéticos.

Com base nos dados de concentração obtidos por meio da leitura de alíquotas no espectrofotômetro em intervalos regulares, foram estabelecidas duas variáveis respostas fundamentadas na teoria base de cinética química e reatores químicos (FOGLER, 2010).

A primeira variável definida foi conversão ou grau de degradação, sendo a razão entre a variação provocada na concentração do poluente e a sua concentração inicial. A equação 10 demonstra a definição matemática da variável grau de degradação.

$$X(t) = \frac{C_{(0)} - C_{(t)}}{C_{(0)}} \quad (10)$$

Onde:

X(t): Grau de degradação;

C(0): Concentração inicial de poluente;

C(t): Concentração de poluente no instante t.

Para a definição da segunda variável resposta do estudo cinético, partiu-se de um balanço de massa considerando-se um sistema reacional homogêneo de primeira ordem em regime batelada. Embora a reação de fotoeletrocatalise seja heterogênea, a comparação de sua resposta com o modelo cinético homogêneo de primeira ordem ainda é útil para avaliar a se a etapa lenta do processo é definida pela velocidade de reação ou pelo transporte difusivo de reagentes (FOGLER, 2010). A equação 11 mostra a dedução do balanço de massa e a definição do modelo cinético de primeira ordem.

$$\frac{dm(t)}{dt} = -r(t) \cdot V = -k \cdot C(t) \cdot V \quad (11)$$

Onde:

M(t): Massa de poluente em mg no instante t;

R(t): Velocidade de reação em $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$;

V: Volume reacional;

K: Velocidade específica de reação em min^{-1} .

A partir do balanço de massa foi possível desenvolver a equação diferencial até atingir-se o formato de uma equação linear, explicitando a relação entre a concentração instantânea do poluente em fase aquosa e o tempo decorrido de reação. As equações 12, 13 e 14 mostram o processo matemático de resolução da equação diferencial.

$$\frac{dC(t)}{dt} = -k \cdot C(t) \quad (12)$$

$$\int_{C(0)}^{C(t)} \frac{dC(t)}{C(t)} = \int_0^t -k \cdot dt \quad (13)$$

$$\ln\left(\frac{C(0)}{C(t)}\right) = k \cdot t \quad (14)$$

O termo logarítmico define a segunda variável, denominada resposta logarítmica, representando o ajuste logarítmico da razão entre concentração inicial e instantânea do poluente em fase aquosa. Por meio de uma regressão linear dessa variável em relação ao tempo foi possível estimar a velocidade específica de reação.

Por meio da análise das duas variáveis definidas foi possível extrair as informações essenciais sobre a cinética da reação estudada. Além disso, por se tratar de quocientes dos valores de concentração para um mesmo efluente em momentos distintos do processo, a propagação de erros oriunda das incertezas associadas à determinação experimental dos valores de concentração pôde ser atenuada.

3.5.1 Seleção dos POP's para Teste de Degradação

A escolha dos compostos submetidos aos testes de degradação passou por uma triagem, na qual diferentes compostos orgânicos, foram submetidos a testes de espectrofotometria, para verificar a sua compatibilidade com o sistema e a fonte luminosa utilizada, bem como a facilidade com a qual a substância pode ser detectada e quantificada por análise direta em espectrofotometria UV-Vis. Os compostos avaliados foram a rodamina B, azul de metileno e fenol em concentrações variando de 10 a 50 mg.L⁻¹.

Além da avaliação espectrofotométrica dos compostos, também se fez um teste de corrosão dos eletrodos de trabalho (ZnO puro e modificado) mantendo-os submersos por 5 horas em soluções dos compostos mencionados acima e observando o estado da superfície.

3.5.2 Preparo do Efluente de Rodamina B

O preparo da solução de Rodamina B utilizada como efluente sintético para investigação do seu processo de degradação foi realizado através da pesagem de 100 mg do composto em balança analítica, avolumando com água destilada em balão de 100 mL, compondo assim uma solução estoque de Rodamina B utilizada tanto para o preparo do efluente sintético como para as soluções padrão para construção da curva analítica.

Da solução descrita acima, uma alíquota de 5 mL foi retirada e avolumada com água destilada em balão volumétrico de 500 mL, gerando uma solução de 1 mg.L⁻¹. Dessa diluição, 250 mL foram abastecidos no reator, com adição de 2,92 g de NaCl como eletrólito de suporte.

Para o preparo das soluções padrão de Rodamina B para a construção da curva analítica de quantificação, alíquotas de 100 até 500 µL foram recolhidas da solução estoque para serem avolumadas com água destilada em balões de 50 mL, compondo assim uma série de amostras com concentrações variando de 0,2 a 1 mg.L⁻¹. A Figura 25 mostra a elaboração das soluções padrão para construção da curva analítica.

Figura 25 – Soluções padrão para a curva analítica



Fonte: O autor (2024).

3.5.3 Análise do Espectro de Absorção

Os dados de espectrofotometria foram empregados tanto na triagem de compostos, quanto nos testes de caracterização cinética. A aquisição de dados foi feita por meio de espectrofotômetro na região do UV e visível, da marca Shimadzu e modelo UV-1800, disponível no laboratório ILUM, enquanto os espectros foram montados e tratados através do software Origin 2019.

Para a aquisição do espectro de absorção espectrofotométrica, as alíquotas recolhidas do reator ao longo de sua operação foram inseridas em cubetas de quartzo para leitura direta no equipamento e realizou-se a leitura do espectro de absorção em intervalo de 200 a 800 nm de comprimento de onda do feixe luminoso emitido pelo equipamento, em oposição ao espectro de absorção da água no mesmo intervalo.

A quantificação de cada composto foi feita por meio da medição fotométrica de um comprimento de onda por meio do qual ocorresse absorção suficientemente intensa e fosse representativo da substância alvo, do ponto de vista analítico. Com esses dados montou-se uma curva analítica, por meio da qual se fez a quantificação de alíquotas recolhidas do reator, servindo ao propósito de monitoramento da conversão do reagente no sistema em produtos de oxidação primária.

3.5.4 Caracterização eletroquímica do processo FEC

A caracterização eletroquímica do processo reacional foi feita por meio da aplicação da técnica de voltametria de pulso linear no intervalo de 0 a 1,0 V utilizando uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} , realizando ciclos na ausência e na presença de iluminação ultravioleta (UVA, UVB e UVC). Os dados de corrente foram registrados automaticamente pelo equipamento e por meio deles foi possível estabelecer a fotoatividade do eletrodo.

A aplicação de potencial nos eletrodos durante os testes de EC e FEC foi feita utilizando o modo de cronoamperometria do potenciostato, no qual define-se um valor de potencial constante e é feito o registro dos valores de corrente elétrica gerada em resposta durante um intervalo de tempo predeterminado. Isso permitiu relacionar os dados registrados de corrente ao longo do processo reacional com a atividade fotocatalítica associada bem como dados sobre a estabilidade do eletrodo durante a operação

Os parâmetros para os testes de cronoamperometria foram estabelecidos como potencial aplicado de 1,0 V por 7200 s (2 horas) com intervalo de 2 s para registro dos valores de corrente, de forma a não sobrecarregar a memória disponível.

Tanto os testes de voltametria como de cronoamperometria foram realizados com a solução de rodamina B a 1 mg.L^{-1} e NaCl $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, a mesma solução empregada nos testes cinéticos de degradação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão são apresentados os resultados obtidos a partir experimentos realizados seguindo a metodologia descrita anteriormente.

4.1 DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO

A montagem do sistema de eletrodeposição foi possível utilizando itens e vidrarias simples de laboratório. A Figura 26 mostra a montagem desse sistema, o posicionamento dos eletrodos e o aspecto inicial da solução preparada para conduzir a reação.

Figura 26 – Sistema de eletrodeposição de ZnO



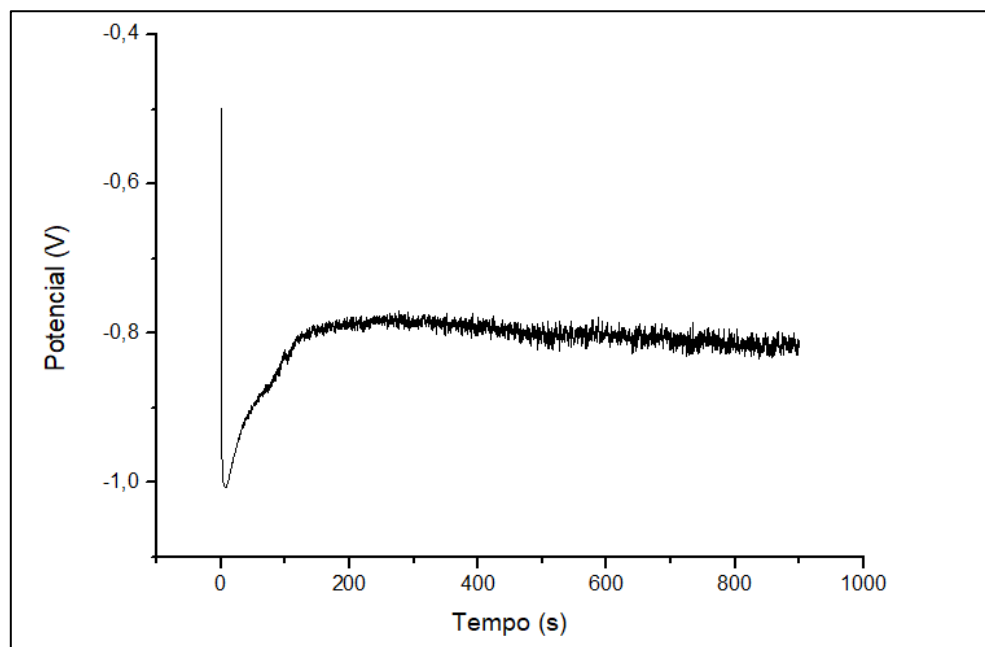
Fonte: O autor (2024)

A solução é transparente inicialmente, com aparecimento de pequenos focos de precipitado branco após cerca de 1 hora com a solução em repouso. A partir do patamar de 50 °C a formação de partículas brancas suspensas se torna mais perceptível e se intensifica à medida que a temperatura do meio sobe.

A aplicação de corrente elétrica ou potencial iniciou a partir do patamar de 80 °C. A Figura 27 mostra o comportamento eletroquímico do sistema ao longo do processo de deposição

galvanostática. Os dados registrados de potencial gerado estão relacionados ao fenômeno de formação de dupla camada iônica na superfície do eletrodo e o processo faradaico de formação do ZnO.

Figura 27 – Deposição galvanostática de ZnO



Fonte: O autor (2024)

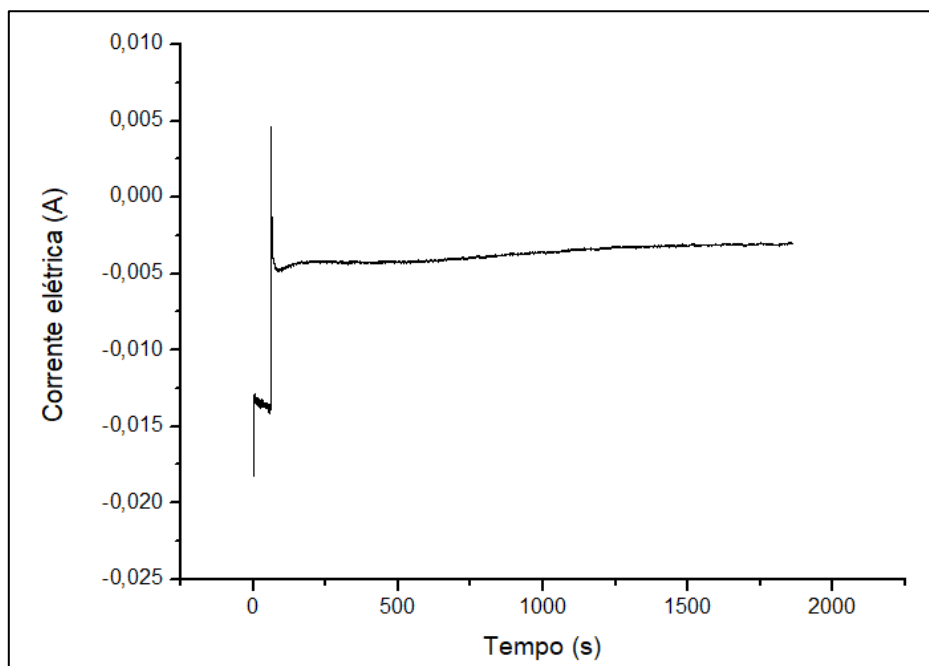
No início do processo ocorreu a formação de um pico negativo de potencial, atingindo cerca de -1,0 V em razão da migração súbita de cargas em direção à superfície do eletrodo e depois se estabilizou rapidamente em torno de -0,8 V, indicando uma estabilização da dupla camada iônica na superfície.

O crescimento de oscilações em torno do estado estacionário atingido torna-se mais perceptível por volta de 200 segundos e são sustentadas até o fim do processo. Esse comportamento oscilatório pode ser associado à intensificação da formação de núcleos de hidróxido de zinco que advém da migração de íons Zn^{2+} da camada iônica na interface em direção ao eletrodo, gerando assim variações na densidade superficial de carga acumulada. Outro fator relevante é a elevação da resistência ôhmica do eletrodo com o crescimento do filme de ZnO (KHAJAVI et al., 2012; PARK, KIM, CHOI, 2013).

A camada fina de ZnO gerada a partir do processo de deposição galvanostática serviu como foco de nucleação para o processo posterior de deposição potencioestática, permitindo o

crescimento de um filme com cobertura homogênea da superfície do eletrodo (KHAJAVI et al., 2012; PARK, KIM, CHOI, 2013). A Figura 28 mostra o comportamento da corrente elétrica gerada pelo processo potenciostático de deposição.

Figura 28 – Deposição potenciostática em duas etapas

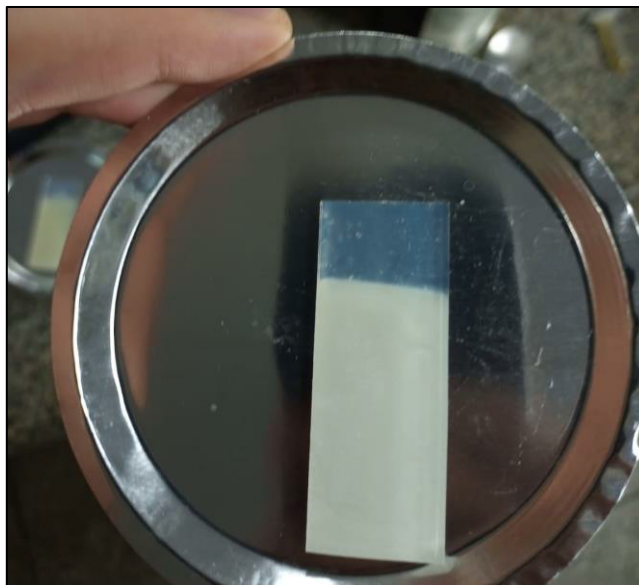


Fonte: O autor (2024)

Na primeira etapa do processo de deposição potenciostática, o sistema desenvolveu um pico de corrente elétrica pela súbita movimentação de cargas para em seguida se estabilizar em torno de um patamar de corrente elétrica em torno de -15 mA. Esse valor elevado se explica pela intensidade do potencial aplicado (-1,5 V), gerando uma elevada concentração de íons na região próxima à superfície do eletrodo, que foi importante para sustentar o processo de deposição na etapa seguinte sem gerar um esgotamento dos íons Zn^{2+} na camada elétrica formada na interface e resultando numa cobertura mais homogênea da superfície do eletrodo ao final do processo (KHAJAVI et al., 2012; PARK, KIM, CHOI, 2013).

Ao reduzir o potencial para -1,0 V na segunda etapa ocorreu uma queda acentuada da corrente, mas que rapidamente se reequilibrou em torno de um segundo estado estacionário, por volta de -5 mA que se manteve até o final da eletrodeposição. A Figura 29 mostra o eletrodo de FTO já recoberto pela camada de ZnO após os processos de eletrodeposição.

Figura 29 – Eletrodo com camada de nanofios de ZnO



Fonte: O autor (2024)

O aspecto acinzentado e turvo do substrato de vidro ao final do processo de deposição indica a formação de uma densa camada de nanocristais de ZnO.

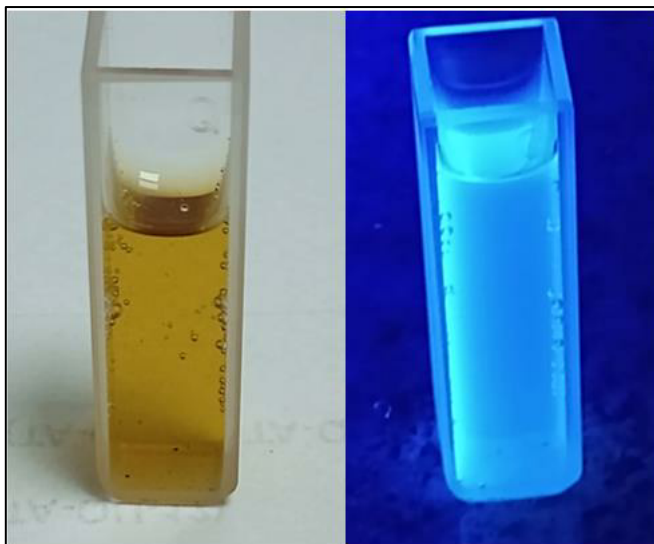
4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS DE CARBONO

O resultado da reação entre os ácidos orgânicos (cítrico e L-cistina) em condição hidrotermal foi a obtenção de uma suspensão aquosa de coloração mista entre o castanho (marrom) e amarelo e viscosidade e odor pungente. Essas características são frequentemente relatadas na literatura e associadas à presença de nanomateriais a base de carbono em solução, em especial pontos de carbono. Pontos de material sólido e escuro também podem ser observados em pequena proporção no fundo do recipiente (ANSI, RENUKA, 2018; REN, MALFATTI, INNOCENZI, 2020).

Outra característica relevante observada é a fluorescência de tonalidade azulada emitida pela suspensão quando irradiada por luz negra (rica em componentes do espectro ultravioleta). A suspensão original obtida ao final do processo de síntese apresenta inicialmente fluorescência fraca de tonalidade similar à coloração da própria suspensão, mas que ganha notável intensidade após a diluição, ao adicionar-se mais água destilada à mistura, bem como o deslocamento da fluorescência

para uma tonalidade azul. A Figura 30 mostra uma comparação da suspensão diluída sob luz branca ambiente e luz ultravioleta emitida por lâmpada fluorescente.

Figura 30 – Aspectos visuais e ópticos da suspensão de pontos de carbono

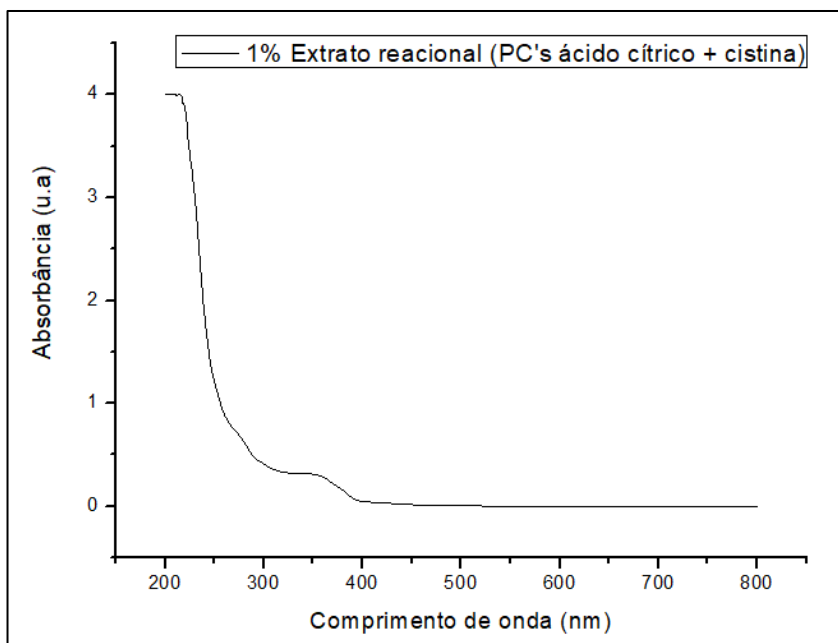


Fonte: O autor (2024)

A tonalidade azul observada é atribuída à presença de grupos funcionais específicos, como carbonila, carboxila, amina e amida na superfície dos pontos de carbono, contribuindo também para sua estabilização em fase aquosa. Já a mudança de intensidade observada na fluorescência emitida após a diluição da suspensão é possivelmente um resultado de mudança no estado de agregação dos nanomateriais carbonáceos, os quais estariam excessivamente concentrados na suspensão originalmente obtida do reator, induzindo fortes interações entre os grupos funcionais da superfície e provocando assim uma auto supressão dos mecanismos de transição eletrônica responsáveis pelo fenômeno de fluorescência (YOO, KWAK, KIM, 2019).

Os dados de espectrofotometria demonstram o perfil de absorvidade do espectro luminoso por parte desses nanomateriais. A Figura 31 mostra o espectro de absorção do extrato de pontos de carbono diluído a 1% de seu teor original.

Figura 31 – Espectro de absorção da solução de pontos de carbono

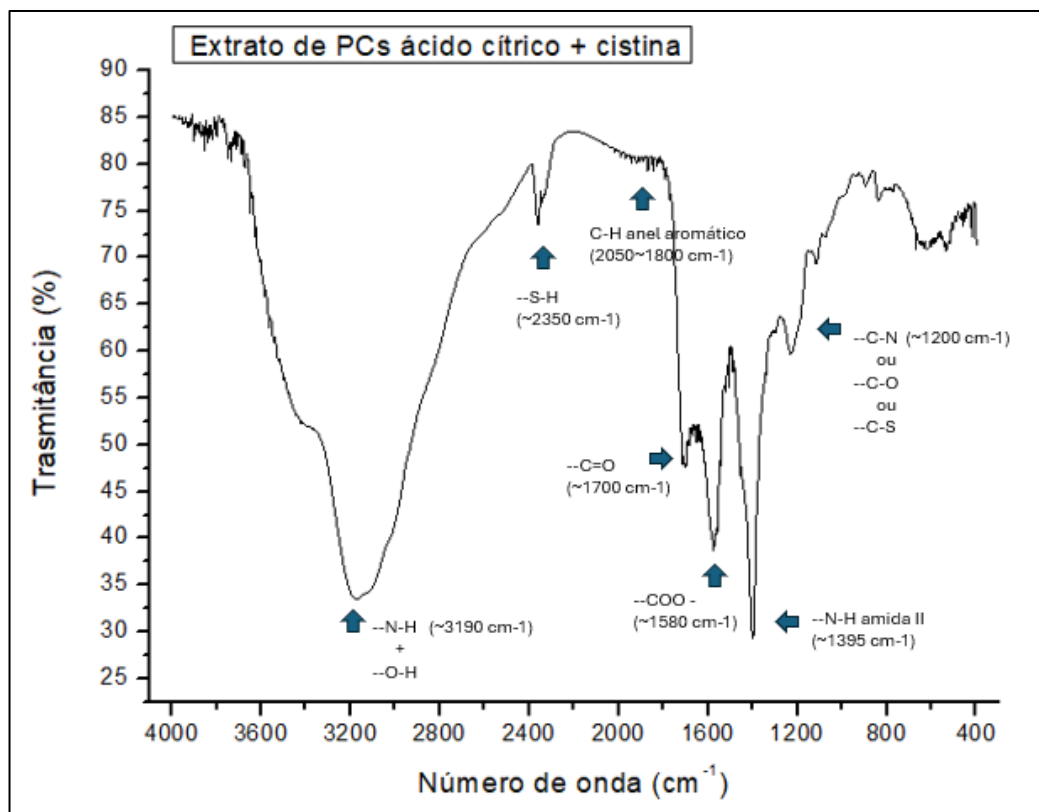


Fonte: O autor, 2024.

No espectro apresentado, duas bandas de absorção são notáveis e delimitadas por intervalos bem definidos. Entre 200 e 300 nm ocorre um intenso pico de absorção, mesmo com o elevado fator de diluição do extrato, sendo provavelmente essa a principal região de excitação dos grupos fluoróforos. A segunda banda de absorção, compreendida entre 300 e 400 nm, apesar de significativamente menos intensa, em face do fator de diluição empregado ainda se mostra relevante e coincide com o nível energético requerido pela transição eletrônica no ZnO da banda de valência para a de condução (“*band gap*”).

A Figura 32 exibe o espectro de transmitância na região do infravermelho (FTIR) obtido através da secagem do extrato depositado na superfície da pastilha de KBr. É interessante notar que o espectro apresenta boa resolução entre bandas, permitindo assim a identificação de múltiplos grupos funcionais, apesar do baixo grau de pureza do material analisado.

Figura 32 – Espectro de FTIR do extrato



Fonte: O autor (2024)

No espectro apresentado é possível notar indicativos da presença de diversos grupos funcionais relevantes tanto para os fenômenos de transição eletrônica e absorção de fótons, bem como a ligação à superfície de ZnO. Na região de altas frequências, em torno de 3200 cm^{-1} se nota uma larga banda composta pela sobreposição de pelo menos outras duas de alta intensidade. Isso indica a presença de dois prováveis grupos funcionais, hidroxila (-OH) e amina (-NH₂), tendo em vista que os dois são associados a intensas absorções nessa região específica do espectro, são passíveis de forte interação entre si por meio de ligação de hidrogênio provocando alargamento da banda gerada (ZHANG, HE, 2015; SILVERSTEIN et al., 2019).

Outra sobreposição de picos pôde ser identificada na região 2350 cm^{-1} . Bandas de formato similar na região próxima entre 2600 e 2500 cm^{-1} são atribuídas ao grupo tiol (-SH), um dos poucos grupos a apresentar bandas nessa região do espectro. A presença de tal grupo é de alta relevância para o estabelecimento de fortes ligações com metais e seus óxidos. O surgimento de tal grupo a partir do processo reacional é altamente provável devido à possível ocorrência de hidrólise ácida da ligação dissulfeto presente na L-cistina e corrobora a percepção de aspectos sensoriais

levantados anteriormente (odor e coloração do produto obtido) (ZHANG, HE, 2015; SILVERSTEIN et al., 2019).

A série de picos de baixa intensidade identificados no intervalo entre 2000 e 1800 cm^{-1} são possíveis harmônicas da deformação axial dos átomos de hidrogênio ligados a anéis aromáticos, embora a baixa intensidade natural desse tipo de vibração dificultar uma leitura exata nessas condições de resolução. A presença desses anéis associados em rede é esperada com a carbonização dos oligômeros que compõe os pontos de carbono (ZHANG, HE, 2015; SILVERSTEIN et al., 2019).

As vibrações relacionadas aos grupos carbonila, carboxilato e amida se apresentam em suas posições e intensidades habituais em 1700, 1580 e 1395 cm^{-1} respectivamente. Como mencionado anteriormente, a presença desses grupos é fortemente relacionada à tonalidade azulada e alta intensidade da fluorescência emitida pelos pontos de carbono (ZHANG, HE, 2015; SILVERSTEIN et al., 2019).

4.3 PREPARO DO ELETRODO COMPÓSITO

O método de deposição eletroquímica simultânea dos nanofios de ZnO e pontos de carbono se mostrou um método ineficaz para preparo do eletrodo composto, uma vez que desencadeou uma desestabilização da camada de ZnO em razão dos ciclos de aplicação de potencial positivo.

Por outro lado, a deposição da camada de pontos de carbono por meio de secagem do filme em estufa a vácuo, sobre a camada de ZnO sinterizado possibilitou a impregnação efetiva do nanomaterial. A adição da solução alcóolica de Nafion contribuiu para a formação de um filme homogêneo e com melhor cobertura da superfície.

4.4 SELEÇÃO DE POP's PARA TESTE DE DEGRADAÇÃO E PADRONIZAÇÃO ANALÍTICA

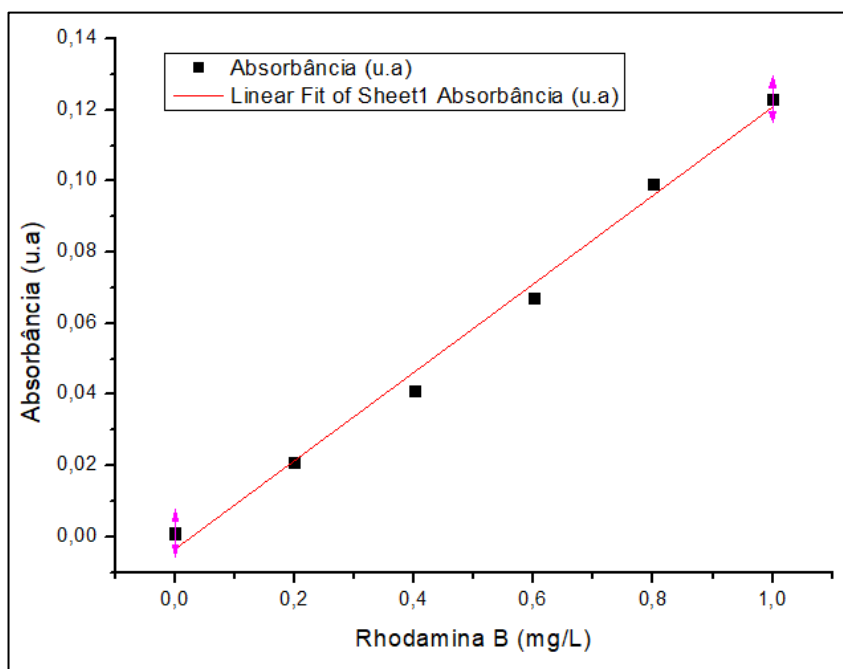
As três substâncias avaliadas (rodamina B, azul de metileno e fenol) mostraram ser facilmente quantificáveis através da leitura de absorvidade em espectrofotômetro, ambas com intervalos lineares adequados para as faixas de concentração pretendidas para os ensaios (10 a 50 mg.L^{-1}).

Os testes de submersão do eletrodo demonstraram, no entanto que o uso do fenol nos testes seria inviável, uma vez que foi capaz de completamente remover os pontos de carbono da superfície do eletrodo composto em um período variando de 1 a 2 horas, prejudicando assim um eventual estudo comparativo de sua atividade catalítica em tal ambiente. Os corantes testados por outro lado não apresentaram o mesmo problema, em vez disso, nesses meios o eletrodo composto demonstrou maior retenção das substâncias testadas em sua superfície do que o filme de ZnO não modificado.

A rodamina B foi escolhida como referência para estudo da cinética de degradação, em razão da sua relevância comercial, grau de toxicidade e desempenho reacional. A concentração de 1 mg.L^{-1} foi delimitada de forma a evitar saturação da interface líquido-sólido, em razão do volume útil de 250 mL tratado no reator, bem como permitir um fluxo adequado de fótons da lâmpada para o eletrodo fotocatalisador.

A Figura 33 mostra a curva analítica construída para monitoramento da concentração de rodamina B livre em solução ao decorrer do processo reacional. O ajuste de linearidade da curva foi feito com a ferramenta de regressão disponível no software Origin 2019.

Figura 33 – Curva analítica para rodamina B



Fonte: O autor (2024)

A Tabela 3 exibe os parâmetros calculados para a regressão linear feita pelo software, incluindo os coeficientes angular (A) e linear (B) da reta de tendência traçada, bem como suas respectivas incertezas e o valor do coeficiente R^2 para o ajuste ao modelo linear.

Tabela 3 – Parâmetros de regressão linear para a curva analítica

Parâmetro	Valor calculado	Incerteza
A	0,12429	0,00529
B	-0,00348	0,00321
R^2	0,991	-

Fonte: O autor, 2024.

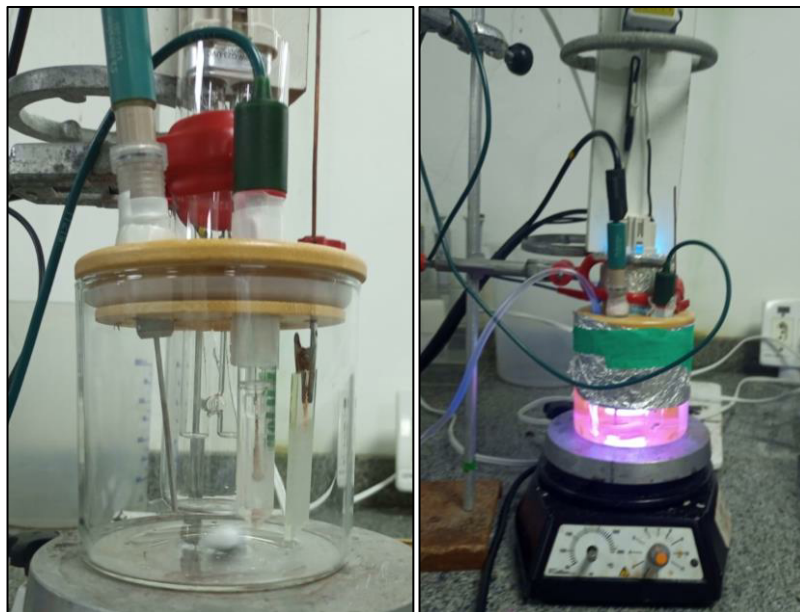
Os valores de incerteza se mostraram na mesma ordem de grandeza próxima do erro de leitura intrínseco do equipamento. O valor de R^2 obtido se mostrou em patamar adequado para atender à finalidade proposta do estudo comparativo das concentrações pontuais da mesma solução ao decorrer do processo reacional ($R^2 > 0,99$).

4.5 MONTAGEM DO REATOR DE TESTES

A montagem do reator de bancada utilizado nos ensaios de degradação em batelada foi feita a partir da adaptação de um pote hermético de formato cilíndrico. Na tampa do recipiente fez-se um furo de 40 mm de diâmetro na parte central onde a lâmpada seria inserida, dois furos de 14 mm mais a frente para acomodar o par de eletrodos comerciais (referência e contra), um furo de 8 mm para entrada da mangueira para aeração e periodicamente um termômetro e uma pipeta de vidro para coleta de amostras, por fim um furo de 3 mm para passagem do fio de cobre conectado ao fotoanodo desenvolvido.

A Figura 34 mostram o sistema montado e o posicionamento de seus componentes. Fez-se uma cobertura em folha de alumínio ao redor do corpo de vidro do reator para evitar perdas da radiação emitida pela lâmpada, bem como um fator de segurança para evitar exposição à radiação UV empregada.

Figura 34 – Montagem dos componentes do sistema



Fonte: O autor (2024)

Algumas adaptações foram necessárias para uma operação efetiva do sistema. A imersão direta da lâmpada no lugar do uso do tubo de quartzo foi uma forma de maximizar a área iluminada do eletrodo, uma vez que o comprimento do tubo adquirido não permitia que a lâmpada fosse inserida por inteiro no reator.

Além disso o volume de efluente abastecido foi reduzido para menos da metade de sua capacidade operacional (250 mL) como uma forma de evitar que o contato metálico do fotoanodo ficasse imerso na solução, isso porque verificou-se experimentalmente que isso ocasionava uma corrosão intensa do fio metálico e o produto dessa corrosão interferia no processo reacional, induzindo um processo floculante que comprometia inclusive a aplicação da técnica de espectrofotometria para quantificação do corante.

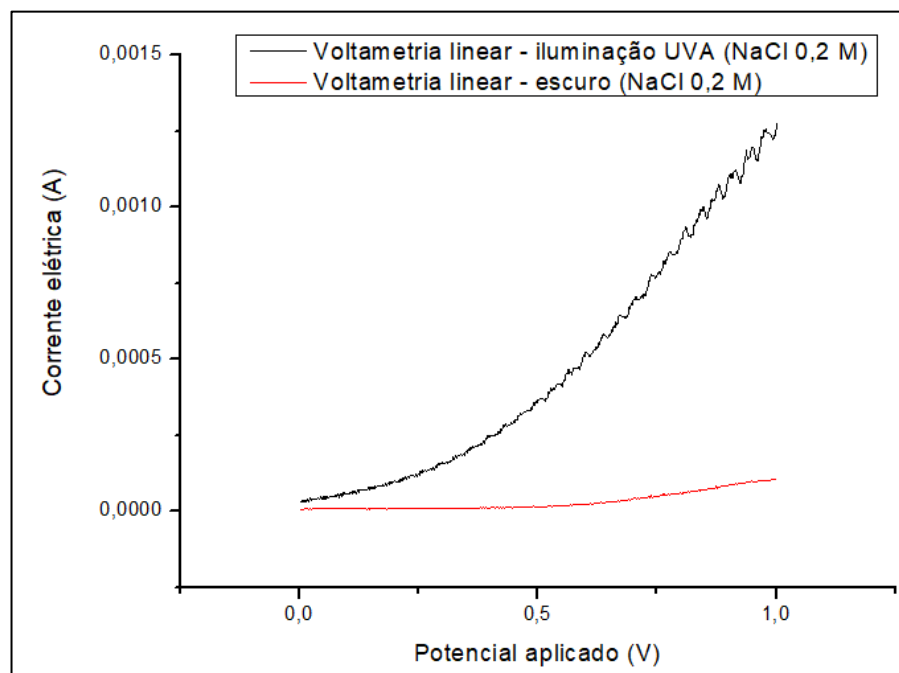
4.6 ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO

Em um primeiro momento, fez-se os testes de FC e EC como uma forma de avaliar a cinética dos processos fotocatalítico e eletroquímico em separado, para avaliar em seguida seu efeito sinérgico no processo FEC.

Dentre as faixas de radiação UV testadas (UVA, UVB e UVC), somente a faixa de UVA mostrou ter efeito significativo sobre a resposta eletroquímica dos eletrodos. Essa faixa (entre 300

e 400 nm) compreende os fótons com nível energético mais próximo ao requerido para a transição eletrônica no semicondutor de ZnO, que está em torno de 3,3 eV segundo a literatura, apresentando pequenas variações a depender das características do material preparado, como morfologia e dimensão. A Figura 35 mostra o efeito da radiação UVA sobre a resposta eletroquímica do fotoanodo no teste de voltametria linear.

Figura 35 – Resposta fotoeletroquímica do eletrodo de ZnO sob radiação UVA

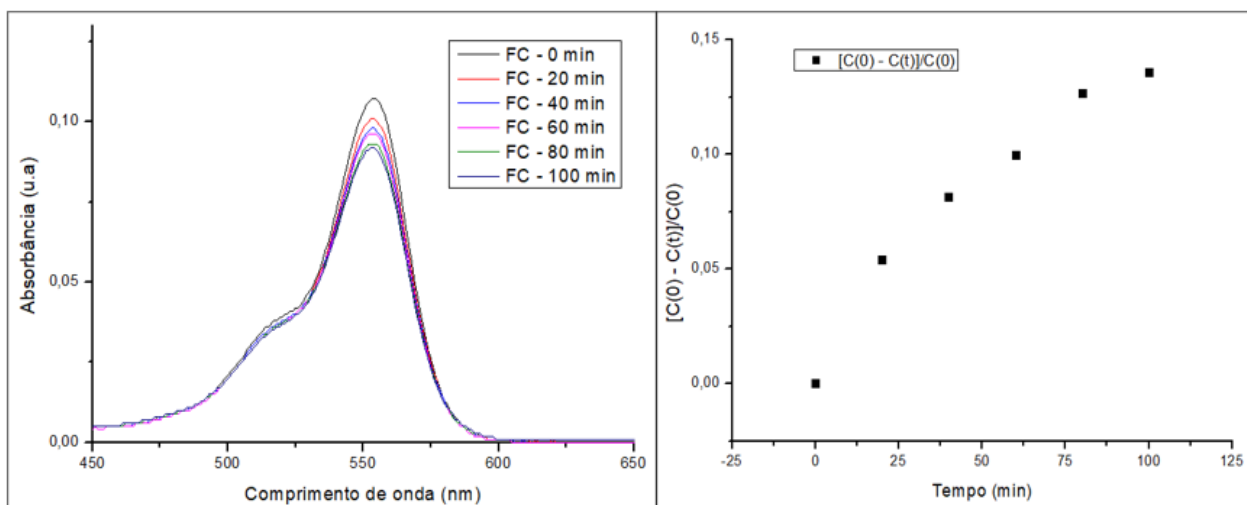


Fonte: O autor (2024)

4.6.1 Cinética de fotocatalise com ZnO

A Figura 36 mostra os efeitos do tratamento fotocatalítico sobre o espectro de absorção da solução centrada em torno do comprimento de onda de 554 nm, característico da rodamina B, ao lado de um gráfico da degradação do composto em termos da variação da concentração em base percentual.

Figura 36 – Evolução do tratamento fotocatalítico



Fonte: O autor (2024)

Nota-se no gráfico à direita que o grau de degradação da rodamina ao final do processo está abaixo de 15% do seu teor inicial de 1 mg.L^{-1} , indicando uma taxa reacional muito baixa, o que pode ser explicada por uma série de fatores. O principal fator a ser mencionado nesse caso é o fenômeno de recombinação das cargas geradas no processo de absorção dos fótons pelo semicondutor. Um fenômeno tipicamente observado em semicondutores puros, que não apresentam heterojunções ou outros tipos de defeitos capazes de aprisionar as cargas geradas, o que impacta diretamente a taxa de formação de sítios ativos que atuam diretamente sobre os mecanismos de degradação do composto alvo.

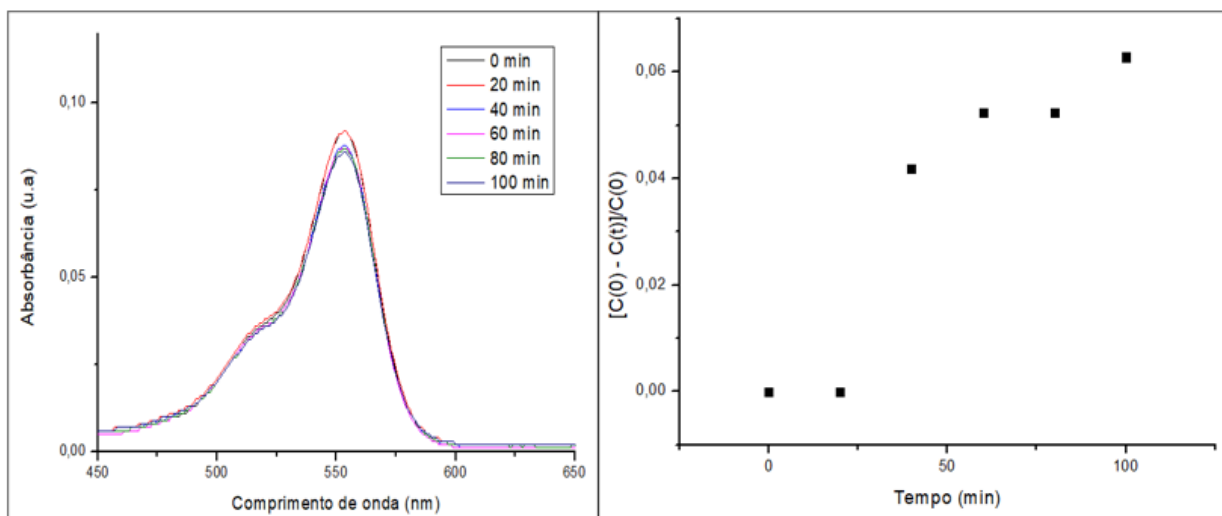
Outro fator relevante para explicar o baixo rendimento do processo fotocatalítico é a relação entre superfície de contato do material catalisador com o volume do meio reacional, uma relação de extrema importância para catálise de reações heterogêneas de um modo geral. Tradicionalmente em processos de fotocatalise com propósito de degradação de poluentes em fase aquosa, as partículas do fotocatalisador são dispersas na fase fluída na forma de uma suspensão, visando exatamente a maximização da área de contato entre catalisador e reagente, assim como os fenômenos de transferência de massa conseqüentemente. Por essa razão é esperado que o resultado obtido nesse teste específico esteja abaixo do que é comumente reportado na literatura.

No estudo em questão a estratégia da dispersão não é viável pois não é compatível com a fotoeletrocatalise, foco desse trabalho e que exige a imobilização do material catalisador na superfície de um eletrodo para estabelecimento do contato elétrico.

4.6.2 Cinética de eletrocatalise com ZnO

A Figura 37 mostra a variação na concentração da rodamina B em solução através das medidas espectrofotométricas e do gráfico de avanço da degradação em base percentual, considerando o processo de eletrocatalise.

Figura 37 – Evolução do tratamento eletrocatalítico



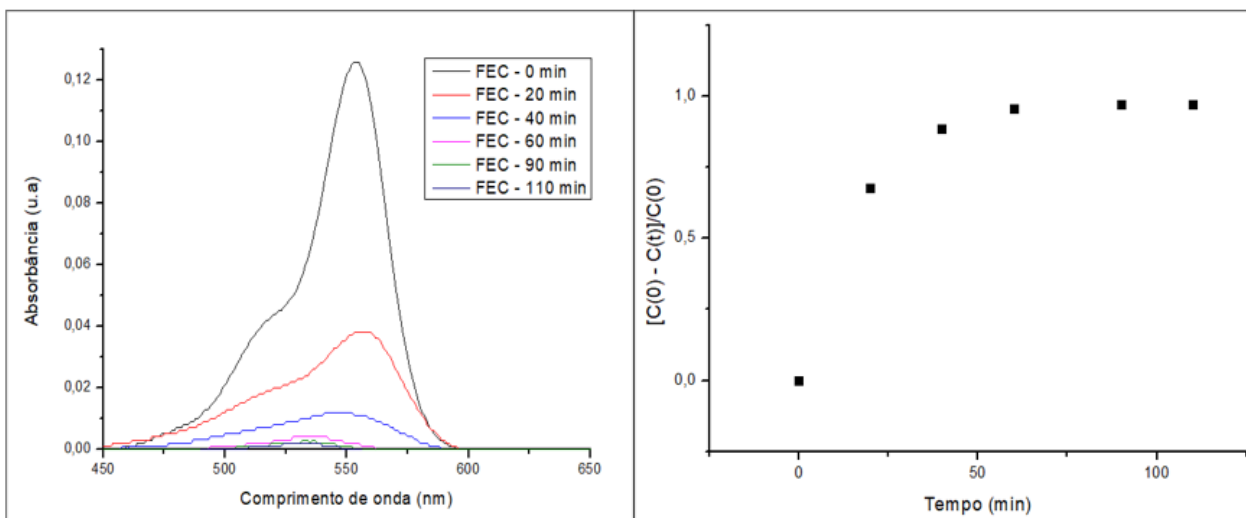
Fonte: O autor (2024)

O processo de eletrocatalise se mostrou ainda menos eficaz nas condições aplicadas (1,0 V e eletrólito a $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) para a degradação da rodamina B, atingindo uma remoção de pouco mais de 6% ao longo do período de duração do teste. A aplicação de um tratamento puramente eletroquímico para a degradação de um composto orgânico com tal grau de complexidade estrutural requereria a aplicação de potenciais maiores e o uso de eletrólitos em maior concentração e de maior poder oxidativo (AHDOUR et al., 2023).

4.6.3 Cinética de fotoeletrocatalise com ZnO não modificado

A Figura 38 mostra os dados de espectrofotometria das alíquotas recolhidas do reator ao longo do processo FEC, bem como o gráfico de evolução da degradação do corante em termos percentuais. Já é possível notar uma melhoria significativa na cinética do processo, em função do efeito sinérgico entre o processo de fotocatalise e a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos.

Figura 38 – Evolução do tratamento fotoeletrocatalítico com eletrodo de ZnO não modificado



Fonte: O autor (2024)

Há uma notável diferença de performance em comparação com os processos EC e FC. Para o processo em questão, uma redução superior a 50% no teor do poluente foi alcançada ainda nos 20 minutos iniciais, chegando a uma descoloração efetiva de aproximadamente 95,7% ao final do período estabelecido para a duração do teste. Além disso é notável a rapidez com a qual o processo atinge o estado estacionário, em cerca de 60 minutos.

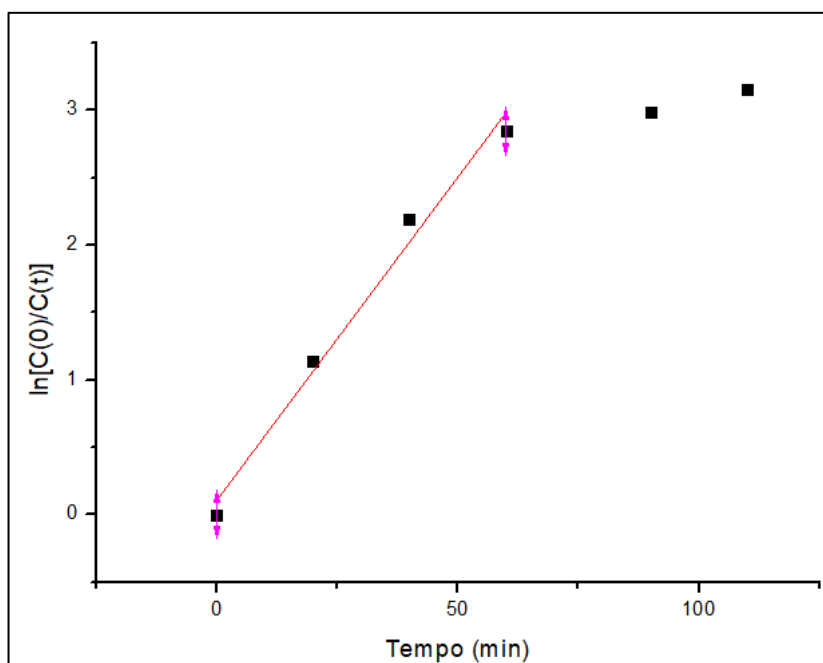
Esse aprimoramento considerável da performance no tratamento é frequentemente observado em trabalhos publicados, normalmente atribuída a uma separação efetiva das cargas geradas a partir da absorção de fótons pelo fotoanodo. A diferença de potencial aplicada sobre os eletrodos força os elétrons promovidos para a banda de condução do ZnO a fluírem em direção ao contraeletrodo de platina, dificultando seu retorno para o estado fundamental e recombinação com o buraco gerado na camada de valência (AHDOUR et al., 2023).

É importante notar que para as últimas três alíquotas recolhidas, houve um deslocamento do comprimento de máxima absorção no espectro, provavelmente ocasionado pela redução significativa da concentração do composto. Esse deslocamento foi levado em consideração no cálculo de concentração e conseqüentemente nos cálculos de conversão e determinação de parâmetros cinéticos.

A Figura 39 mostra o ajuste logarítmico dos dados de concentração em comparação ao teor inicial. A aparente linearidade do ajuste obtido demonstra a compatibilidade do fenômeno observado com o modelo reacional de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de

rodamina. Isso se deve principalmente ao excesso de água na composição do meio reacional, que por sua vez reage com os buracos gerados na camada de valência do fotocatalisador para formar as espécies oxidantes, dessa forma o fornecimento dessas espécies reativas pôde ser mantido de maneira praticamente constante quando comparado à variação no conteúdo de rodamina no intervalo de tempo em que se observa a resposta quase linear, embora ocorram pequenos desvios dos pontos analisados com relação à projeção calculada pelo ajuste.

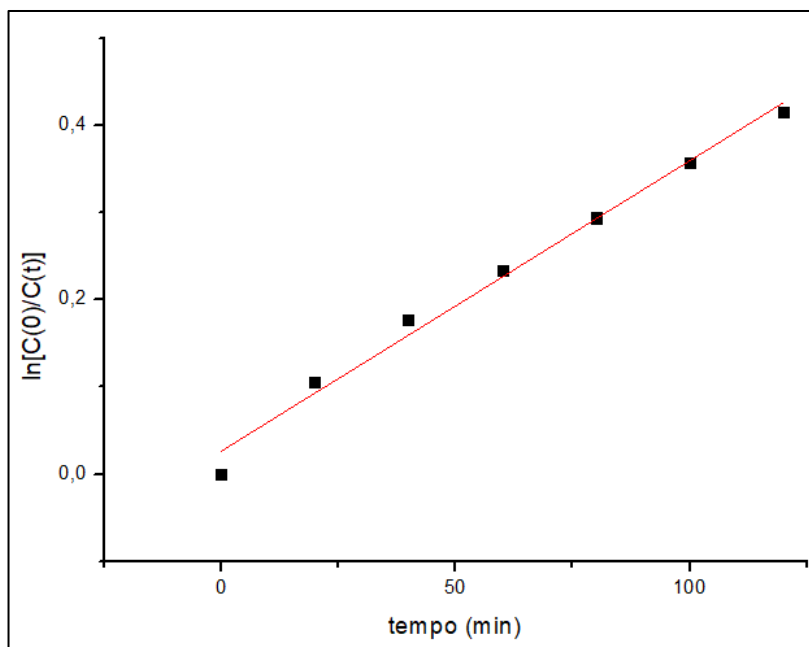
Figura 39 – Ajuste logarítmico dos dados de concentração (NaCl a $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$)



Fonte: O autor (2024)

A partir de 60 minutos há um desvio drástico da linearidade da curva, assumindo-se um comportamento quase constante da variável calculada. Isso pode ser explicado por dois fatores, sendo o primeiro a estabilização da conversão em torno de um valor quase estacionário, o que implica num achatamento da curva de ajuste logarítmico. A Figura 40 mostra o ajuste logarítmico de dados coletados de um experimento realizado com menor concentração de eletrólito ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), o que resulta numa velocidade menor do processo reacional e consequentemente uma manutenção da linearidade da resposta logarítmica por mais tempo.

Figura 40 – Ajuste logarítmico dos dados de concentração (NaCl a 0,01 mol.L⁻¹)



Fonte: O autor (2024)

A Tabela 4 reúne os dados obtidos a partir da regressão linear calculada pelo software Origin 2019 para os dois experimentos realizados com eletrodo de ZnO não modificado. Os valores calculados para o coeficiente angular de cada curva podem ser interpretados como estimativas da velocidade específica da reação (k), dentro de uma perspectiva de processo de primeira ordem

Tabela 4 – Parâmetros de ajuste linear para a resposta logarítmica dos testes FEC com ZnO não modificado

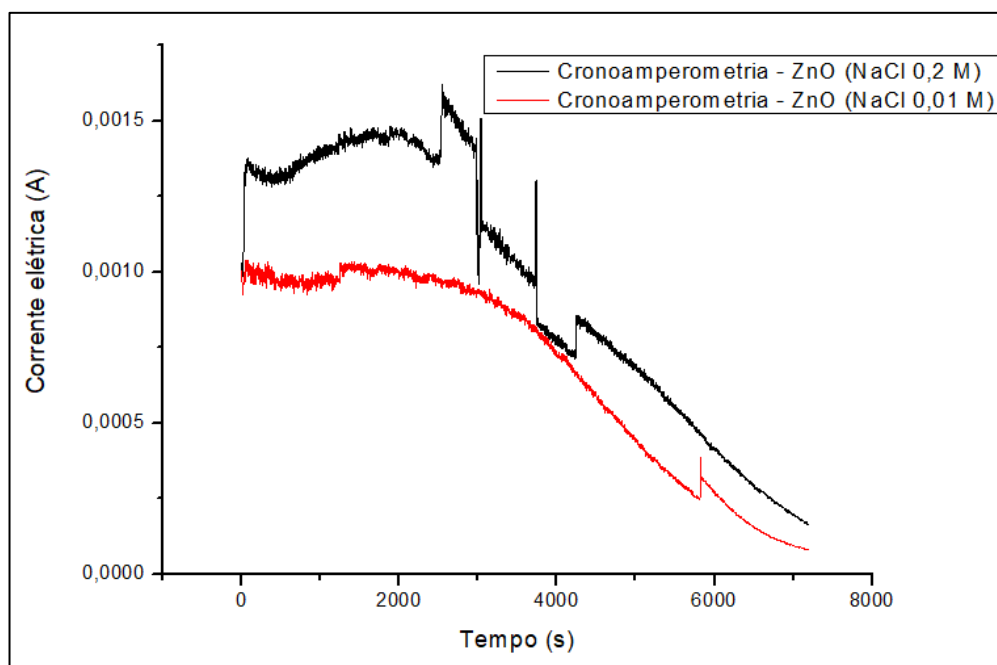
Parâmetros de ajuste	NaCl a 0,01 mol.L ⁻¹	NaCl a 0,2 mol.L ⁻¹
Coeficiente angular (A)	0,0033 ± 0,0002	0,048 ± 0,004
Coeficiente linear (B)	0,03 ± 0,01	0,1 ± 0,1
Coeficiente de ajuste linear (R ²)	0,987	0,980

Fonte: O autor (2024)

Outro fator relevante para explicar o desvio de linearidade é a desestabilização do filme de nanofios de ZnO depositado nos eletrodos. Ao final do processo FEC notou-se uma tendência de

corrosão da camada de ZnO dos eletrodos utilizados, algo que não foi observado nos testes EC ou FC, indicando que tal fenômeno possivelmente é uma consequência da intensa movimentação de cargas medida na forma de corrente elétrica, gerada ao decorrer do processo FEC e que está consideravelmente acima daquelas observadas para os outros dois processos. Os dados de cronoamperometria na Figura 41 demonstram essa desestabilização do nanomaterial na forma de decaimento da corrente elétrica gerada em resposta ao estímulo luminoso.

Figura 41 – Dados de cronoamperometria obtidos nos testes FEC

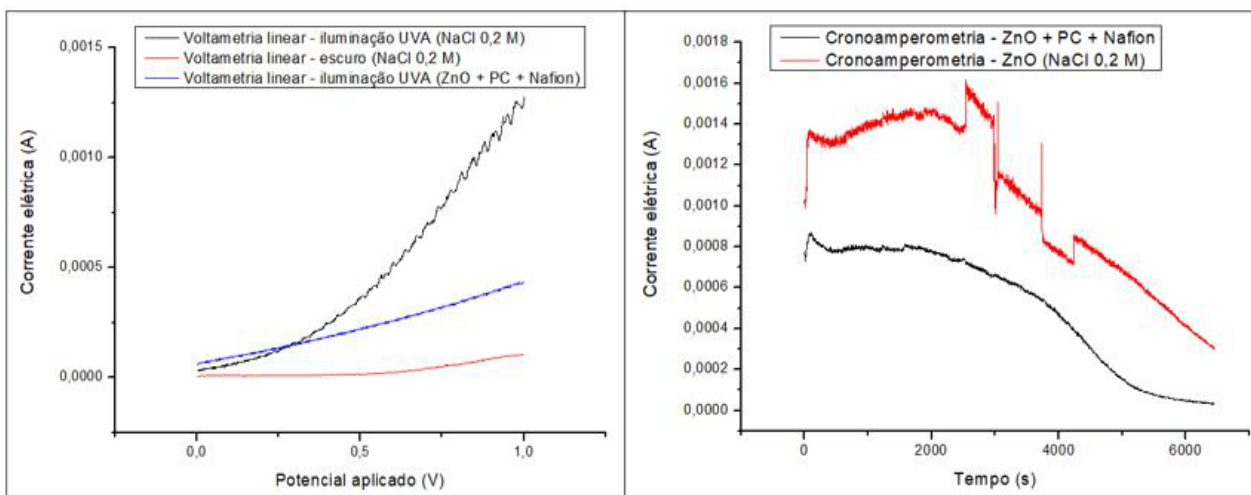


Fonte: O autor (2024)

4.6.4. Efeito da modificação com pontos de carbono sobre a cinética do processo FEC

A incorporação do extrato de pontos de carbono no filme de nanofios de ZnO resultou uma redução inesperada da atividade catalítica do fotoanodo. A Figura 42 mostra a comparação da resposta eletroquímica ao estímulo luminoso para os eletrodos de ZnO puro e modificado.

Figura 42 – Caracterização eletroquímica dos eletrodos de ZnO puro e modificado

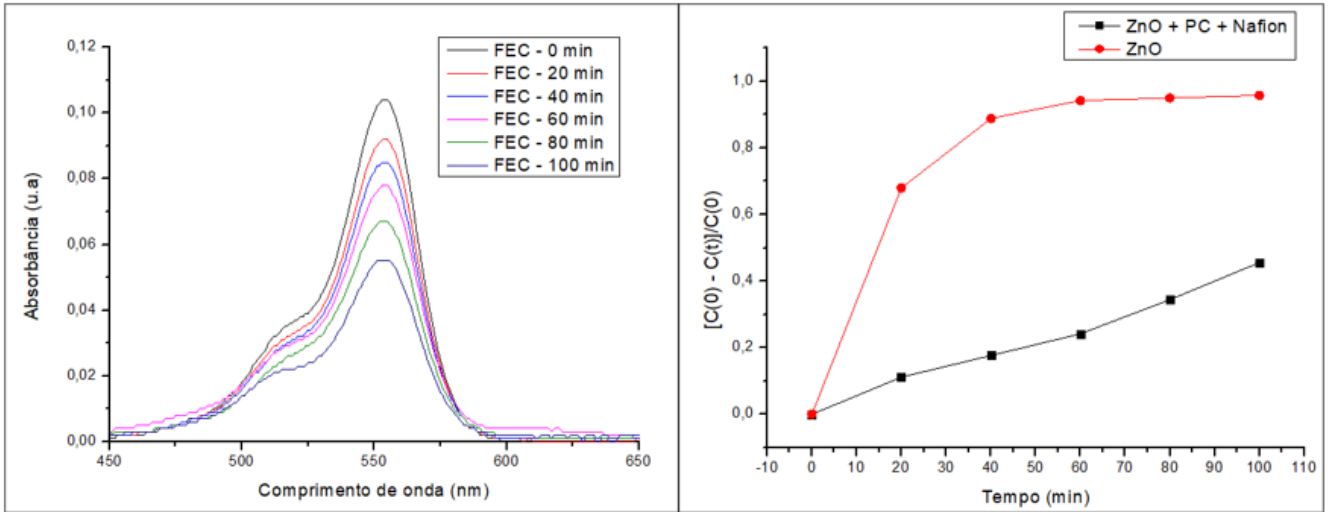


Fonte: O autor, 2024.

Nota-se que o eletrodo com a camada adicional de pontos de carbono apresenta uma fração da corrente gerada a partir dos eletrodos com apenas a camada de nanofios de ZnO. Isso pode ser um indicativo de uma barreira energética para a transferência de carga entre os pontos de carbono e os cristais de ZnO. Uma das razões para isso seria um baixo grau de grafitação dos pontos de carbono comumente relatado em trabalhos de síntese hidrotérmal a partir de ácidos orgânicos como precursores, cujo mecanismo de ligação cruzada tende para a formação de um núcleo carbonáceo predominantemente amorfo, o que elevaria a resistência do material a transferência eletrônica (OZYURT et al., 2023).

Outra possível explicação seria a formação de uma barreira energética em função da posição relativa das bandas ocupadas pelos éxcitons de cada nanomaterial, dificultando a transferência de cargas entre os nanomateriais e permitindo a ocorrência de recombinação. Caso a formação da heterojunção entre os nanofios de ZnO e os pontos de carbono não tenha sido devidamente formada a tendência é que os pontos de carbono e absorvam prioritariamente os fótons emitidos pela lâmpada em razão de sua intensa absorvidade e uma vez que a transferência de cargas para os nanofios é inviabilizada, o *band gap* mais estreito dos pontos de carbono favorece a recombinação de cargas e reduz a atividade catalítica (OZYURT et al., 2023). As consequências sobre a ação catalítica do material podem ser observadas na Figura 43.

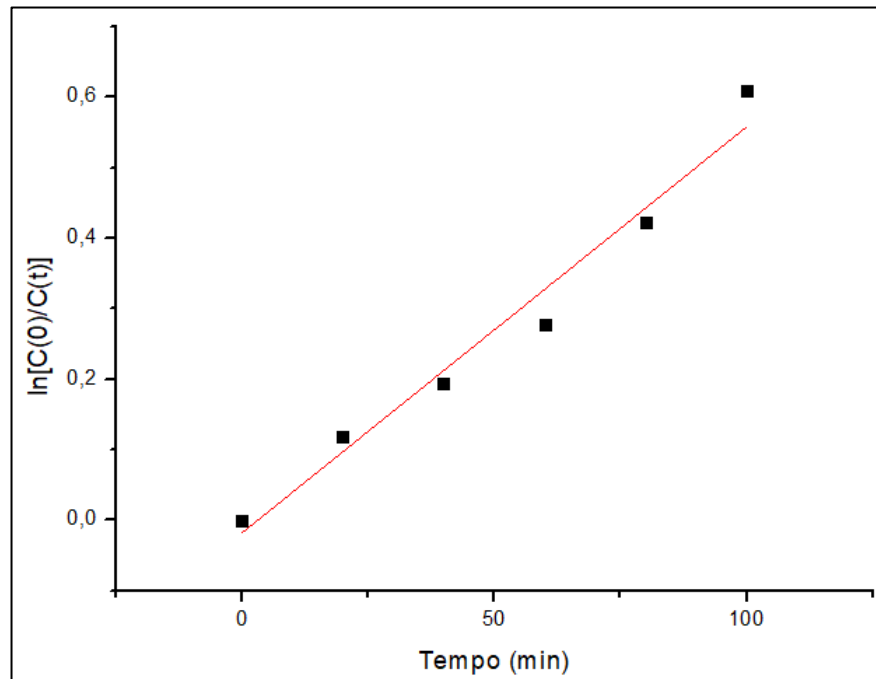
Figura 43 – Evolução comparada do processo de degradação fotoeletrocatalítica



Fonte: O autor, 2024.

Nota-se uma mudança significativa no ritmo de avanço do processo de degradação, reduzindo-se o grau de remoção de rodamina B para 45,6% do seu teor original em solução. A Figura 44 mostra o ajuste logarítmico da cinética de reação ao utilizar o fotoanodo compósito.

Figura 44 – Ajuste logarítmico dos dados de concentração (eletrodo compósito)



Fonte: O autor (2024)

Os desvios de linearidade se mostraram mais significativos em toda a duração do teste, em função do entrave cinético enfrentado. Na Tabela 5 estão resumidos os valores obtidos para os parâmetros cinéticos dos testes realizados.

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos obtidos

Condição de teste	Grau de remoção	Velocidade específica
ZnO não modificado (NaCl: 0,01 mol.L ⁻¹)	33,9 %	0,0033 ± 0,0002 min ⁻¹
ZnO não modificado (NaCl: 0,2 mol.L ⁻¹)	95,7 %	0,048 ± 0,004 min ⁻¹
ZnO + pontos de carbono (NaCl: 0,2 mol.L ⁻¹)	45,6%	0,0058 ± 0,0005 min ⁻¹

Fonte: O autor (2024)

A Tabela 6 mostra a comparação dos principais resultados obtidos nesse trabalho com experimentos de fotoeletrocatalise para degradação de rodamina B relatados na literature, levando em consideração as condições experimentais dos sistemas.

Tabela 6 – Comparação de resultados com a literatura

	Neste trabalho	Neste trabalho	A. Ahdour et al., 2023	A. Chennah et al., 2021	J. Moura et al., 2020
Tipo de eletrodo	Nanofios de ZnO	Nanofios de ZnO + PCs	Filme de ZnO + BaHPO ₄	Filme de Zn ₃ (PO ₄) ₂	Nanobastões de ZnO + CuWO ₄
Concentração do eletrólito	0,2 mol.L ⁻¹	0,2 mol.L ⁻¹	0,18 mol.L ⁻¹	0,1 mol.L ⁻¹	0,1 mol.L ⁻¹
Potência luminosa	9 W	9 W	36 W	250 W	150 W
Volume tratado	250 mL	250 mL	-	100 mL	17 mL

Concentração do efluente	1 mg.L ⁻¹	1 mg.L ⁻¹	5 mg.L ⁻¹	10 mg.L ⁻¹	0,5 mg.L ⁻¹
Conversão máxima atingida	95,7%	45,6%	97%	99%	82%
Tempo de tratamento	110 min	110 min	30 min	30 min	30 min
Velocidade específica da reação	0,048 ± 0,004 min ⁻¹	0,0058 ± 0,0005 min ⁻¹	-	0,173 min ⁻¹	0,0078 min ⁻¹

Fonte: O autor (2024)

É possível observar pela tabela, um pequeno ganho de escala em termos do volume de efluente tratado, além da menor potência luminosa empregada, o que afeta a velocidade de formação das cargas na superfície do fotoanodo e conseqüentemente a velocidade da reação observada.

O uso de pontos de carbono como sensibilizadores em sistemas de fotoeletrocatalise ainda é pouco relatado na literatura em comparação à sua aplicação em fotocatalise ou ao uso de outros materiais semicondutores como eletrodos fotoeletrocatalíticos. Durante a revisão da literatura para discussão dos resultados obtidos, não se encontrou trabalhos que comentassem a performance de fotoanodos modificados com pontos de carbono na degradação da rodamina B ou de outros compostos corantes. Dessa forma, este trabalho deixa uma contribuição para a investigação da aplicabilidade desses nanomateriais para além do seu uso mais tradicional como fotocatalisadores dispersos em solução.

5. CONCLUSÕES

A técnica de eletrodeposição se mostrou eficaz para a síntese de nanofios de ZnO em substrato de FTO, formando uma camada densa e com boa cobertura superficial. O método aplicado representou um pequeno ganho de escala no que se refere às dimensões do eletrodo preparado e ao volume empregado do banho de deposição, com relação às experiências previamente realizadas pelo grupo de pesquisa do laboratório ILUM.

O processo de síntese por via hidrotermal resultou na obtenção de pontos de carbono com propriedades atraentes de absorção e fluorescência, além de uma funcionalização bem sucedida da sua superfície com grupos estratégicos. A modificação dos fotoanodos de ZnO com os pontos de carbono se mostrou viável apenas pelo método de fixação por secagem em estufa a vácuo e o uso de Nafion resultou na formação de uma camada homogênea, mas não proporcionou melhora na atividade catalítica ou maior estabilidade do material compósito.

O reator construído se mostrou adequado para a execução de ensaios de fotocatalise e fotoeletrocatalise em regime batelada com iluminação “Front-face”. A escala adotada nos testes realizados foi superior à maioria dos ensaios realizados em condições similares reportados na literatura.

Foi possível ainda estudar a cinética do processo de degradação da rodamina B por meio de processo fotoeletrocatalítico, destacando as vantagens de uso desse método. A reação conduzida exibiu comportamento similar a um processo de primeira ordem com respeito à concentração de rodamina B até atingir um grau de degradação da ordem de 95%, apesar dos problemas de estabilidade identificados no fotoanodo de ZnO.

6. PERSPECTIVAS

Tem-se como perspectivas para o presente trabalho:

- ✓ Aprimorar o método de síntese dos pontos de carbono, de forma a elevar o poder de sensibilização, rendimento quântico e transferência de cargas para o substrato semiconductor;
- ✓ Aprimorar a estabilidade dos compósitos preparados;
- ✓ Testar o uso de outros materiais semicondutores;
- ✓ Explorar outras geometrias de reator e razões entre superfície de contato e volume reacional;
- ✓ Aplicar modelos cinéticos de reação heterogênea e transferência de massa.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, Khaldoun N.; BIDIN, Noriah. Morphological driven photocatalytic activity of ZnO nanostructures. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 498-508, 2017.
- AHDOUR, Ayoub et al. Electrochemical and photoelectrochemical degradation of Rhodamine B using a novel BHP@ ZnO photoelectrode: Synthesis, characterization, and statistical study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 678, p. 132427, 2023.
- AIT HSSI, Abderrahim et al. Electrodeposited ZnO nanorods as efficient photoanodes for the degradation of rhodamine B. **physica status solidi (a)**, v. 217, n. 17, p. 2000349, 2020.
- AHMED, Syed Nabeel; HAIDER, Waseem. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. **Nanotechnology**, v. 29, n. 34, p. 342001, 2018.
- ALHARBI, Omar ML et al. Health and environmental effects of persistent organic pollutants. **Journal of Molecular Liquids**, v. 263, p. 442-453, 2018.
- AL-BURIAHI, Abdullah Khaled et al. Elimination of rhodamine B from textile wastewater using nanoparticle photocatalysts: A review for sustainable approaches. **Chemosphere**, v. 287, p. 132162, 2022.
- AMOR, Carlos et al. Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. **Water**, v. 11, n. 2, p. 205, 2019.
- ANSI, V. A.; RENUKA, N. K. Table sugar derived Carbon dot—a naked eye sensor for toxic Pb²⁺ ions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 264, p. 67-75, 2018.
- ANTOHE, Vlad-Andrei. Advances in Nanomaterials for Photovoltaic Applications. **Nanomaterials**, v. 12, n. 20, p. 3702, 2022.
- CHANDANSHIVE, Vishal V. et al. In situ phytoremediation of dyes from textile wastewater using garden ornamental plants, effect on soil quality and plant growth. **Chemosphere**, v. 210, p. 968-976, 2018.
- CHENAB, Karim Khanmohammadi et al. Water treatment: functional nanomaterials and applications from adsorption to photodegradation. **Materials Today Chemistry**, v. 16, p. 100262, 2020.
- CHENNAH, Ahmed et al. Photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B pollutant with a novel zinc phosphate photoanode. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 148, p. 200-209, 2021.
- CUN, Tangxiang; DONG, Chengjun; HUANG, Qiang. Ionothermal precipitation of highly dispersive ZnO nanoparticles with improved photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 73-82, 2016.

DENG, Yang; ZHAO, Renzun. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167-176, 2015.

DA FONSECA, André Felipe Vale et al. A theoretical and experimental investigation of Eu-doped ZnO nanorods and its application on dye sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 739, p. 939-947, 2018.

DE OLIVAL, Virgilio Vieira et al. Degradation study of pesticides used in Dourados-MS. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 146-158, 2012.

ESTEVEZ, Bruno M.; RODRIGUES, Carmen SD; MADEIRA, Luis M. Wastewater treatment by heterogeneous Fenton-like processes in continuous reactors. **Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment**, p. 211-255, 2019.

FAN, Jun C. et al. p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 6, p. 874-985, 2013.

FANG, Mei-Jing; TSAO, Chun-Wen; HSU, Yung-Jung. Semiconductor nanoheterostructures for photoconversion applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 53, n. 14, p. 143001, 2020.

FOGLER, H. Scott. **Essentials of chemical reaction engineering: essenti chemica reactio engi**. Pearson Education, 2010.

GAFFURI, Pierre et al. Enhanced photocatalytic activity of chemically deposited ZnO nanowires using doping and annealing strategies for water remediation. **Applied Surface Science**, v. 582, p. 152323, 2022.

GARRIDO-CARDENAS, José Antonio et al. Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 1, p. 170, 2020.

GERNJAK, Wolfgang et al. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 71-78, 2003.

KUMAR, Pawan; SINGH, Satbir; GUPTA, Bipin Kumar. Future prospects of luminescent nanomaterial based security inks: from synthesis to anti-counterfeiting applications. **Nanoscale**, v. 8, n. 30, p. 14297-14340, 2016. **Photocatalyst Via Defect Engineering: Basic Knowledge and Recent Advances**, p. 1-36, 2021.

HASSANI, Aydin; FARAJI, Masoud; EGHBALI, Paria. Facile fabrication of mpg-C3N4/Ag/ZnO nanowires/Zn photocatalyst plates for photodegradation of dye pollutant. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 400, p. 112665, 2020.

HERMES, N.A. Oxidação fotocatalítica do glicerol sobre catalisadores de ZnO para produção de gliceraldeído. **Exame de Qualificação (Doutorado em Engenharia Química)**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

HU, Zhiyan et al. One-step cladding metal oxide nanowires with a carbon-dots-embedded ZnO amorphous layer toward boosted photoelectrochemical water oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 644, p. 466-477, 2023.

KHADEMALRASOOL, Marzieh et al. Preparation of ZnO nanoparticles/Ag nanowires nanocomposites as plasmonic photocatalysts and investigation of the effect of concentration and diameter size of Ag nanowires on their photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 664, p. 707-714, 2016.

KHAJAVI, Mohammad Reza et al. New insight into growth mechanism of ZnO nanowires electrodeposited from nitrate-based solutions. **Electrochimica Acta**, v. 69, p. 181-189, 2012.

KUMAR, S. Girish; DEVI, L. Gomathi. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. **The Journal of physical chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011.

KUMAR, Pawan; SINGH, Satbir; GUPTA, Bipin Kumar. Future prospects of luminescent nanomaterial based security inks: from synthesis to anti-counterfeiting applications. **Nanoscale**, v. 8, n. 30, p. 14297-14340, 2016.

LEE, Jaebaek et al. Atomic layer deposition of ultrathin zno films for hybrid window layers for cu (In_x, ga_{1-x}) se₂ solar cells. **Nanomaterials**, v. 11, n. 11, p. 2779, 2021.

MAHALA, Chavi; SHARMA, Mamta Devi; BASU, Mrinmoyee. Type-II heterostructure of ZnO and carbon dots demonstrates enhanced photoanodic performance in photoelectrochemical water splitting. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 10, p. 6988-6999, 2020.

MCCAFFERTY, E. **Thermodynamics of corrosion: Pourbaix diagrams. Introduction to corrosion science**, p. 95-117, 2010. 1. ed. Nova York: Springer.

MCMICHAEL, Stuart; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, Pilar; BYRNE, John Anthony. A review of photoelectrocatalytic reactors for water and wastewater treatment. **Water**, v. 13, n. 9, p. 1198, 2021.

MIERZWA, José C.; RODRIGUES, Raphael; TEIXEIRA, Antonio CSC. UV-hydrogen peroxide processes. In: Advanced oxidation processes for wastewater treatment. **Academic Press**, p. 13-48, 2018.

MOBASSER, Shariat; FIROOZI, Ali Akbar. Review of nanotechnology applications in science and engineering. **J Civil Eng Urban**, v. 6, n. 4, p. 84-93, 2016.

MORENO-PIRAJÁN, Juan Carlos; GIRALDO-GUTIERREZ, Liliana; GÓMEZ-GRANADOS, Fernando (Ed.). Porous Materials: Theory and Its Application for Environmental Remediation. **Springer Nature**, 2021.

MOZIA, Sylwia. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. **Separation and purification technology**, v. 73, n. 2, p. 71-91, 2010.

OZYURT, Derya et al. Properties, Synthesis, and Applications of Carbon Dots: A Review. **Carbon Trends**, p. 100276, 2023.

PABLOS, C. et al. Performance of TiO₂ photoanodes toward oxidation of methanol and E. coli inactivation in water in a scaled-up photoelectrocatalytic reactor. **Electrochimica Acta**, v. 258, p. 599-606, 2017.

PALIT, Sukanchan; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. Functionalization of nanomaterials for industrial applications: recent and future perspectives. In: **Handbook of functionalized nanomaterials for industrial applications**. Elsevier, 2020. p. 3-14.

PARK, Jiyoung; KIM, Kyungmin; CHOI, Jinsub. Formation of ZnO nanowires during short durations of potentiostatic and galvanostatic anodization. **Current Applied Physics**, v. 13, n. 7, p. 1370-1375, 2013.

QI, Kezhen et al. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 727, p. 792-820, 2017.

RESENDE, Cristiane et al. Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão para concretos em ambientes contaminados com CO₂ e íons cloretos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 699-716, 2017.

REN, Junkai; MALFATTI, Luca; INNOCENZI, Plinio. **Citric acid derived carbon dots, the challenge of understanding the synthesis-structure relationship**. C, v. 7, n. 1, p. 2, 2020.

RIAZ, Shahina; PARK, Soo-Jin. An overview of TiO₂-based photocatalytic membrane reactors for water and wastewater treatments. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 84, p. 23-41, 2020.

RICE, Eugene W. et al. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, DC: American public health association, 2012.

SALEEM, Haleema et al. Advances of nanomaterials for air pollution remediation and their impacts on the environment. **Chemosphere**, v. 287, p. 132083, 2022.

SATALKAR, Priya; ELGER, Bernice Simone; SHAW, David M. Defining nano, nanotechnology and nanomedicine: why should it matter?. **Science and engineering ethics**, v. 22, n. 5, p. 1255-1276, 2016.

SHARMA, Jyotshana et al. Toxic effects of Rhodamine B on antioxidant system and photosynthesis of *Hydrilla verticillata*. **Journal of Hazardous Materials Letters**, v. 3, p. 100069, 2022.

SILVERSTEIN, Roberto M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 8ª edição. 2019.

SKJOLDING, Lars Michael et al. Assessing the aquatic toxicity and environmental safety of tracer compounds Rhodamine B and Rhodamine WT. **Water Research**, v. 197, p. 117109, 2021.

SUBHAN, Md Abdus; CHOUDHURY, Kristi Priya; NEOGI, Newton. Advances with molecular nanomaterials in industrial manufacturing applications. **Nanomanufacturing**, v. 1, n. 2, p. 75-97, 2021.

SUN, Ya-Ping et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 24, p. 7756-7757, 2006.

ULLAL, Namratha et al. Eco-friendly ink formulation of column purified carbon dots from GABA for anticounterfeiting applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, p. 114914, 2023.

WANG, Ru et al. 3D carbon quantum dots/graphene aerogel as a metal-free catalyst for enhanced photosensitization efficiency. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 233, p. 11-18, 2018.

WU, Qiong et al. Mechanical properties of nanomaterials: A review. *Nanotechnology Reviews*, v. 9, n. 1, p. 259-273, 2020.

XIA, Chunlei et al. Evolution and synthesis of carbon dots: from carbon dots to carbonized polymer dots. **Advanced Science**, v. 6, n. 23, p. 1901316, 2019.

XU, Xiaoyou et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 12736-12737, 2004.

YOO, Hyo Jeong; KWAK, Byeong Eun; KIM, Do Hyun. Self-quenching origin of carbon dots and the guideline for their solid-state luminescence. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 44, p. 27124-27131, 2019.

YU, Jingkun et al. Theoretical understanding of structure–property relationships in luminescence of carbon dots. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, n. 32, p. 7671-7687, 2021.

ZHANG, Yue; HE, Junhui. Facile synthesis of S, N co-doped carbon dots and investigation of their photoluminescence properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 31, p. 20154-20159, 2015.

ZHAO, Wenrui et al. Chemical doping of organic semiconductors for thermoelectric applications. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 20, p. 7210-7228, 2020.