

## Desenvolvimento de compósitos $ZnC_2O_4$ /xerogel de carbono para degradação fotocatalítica de azul de metileno sob radiação solar

Development of  $ZnC_2O_4$ /carbon xerogel composites for photocatalytic degradation of methylene blue under solar radiation

Nicolas Perciani de Moraes<sup>1</sup>, Leticia Araújo Bacetto<sup>1</sup>,  
Clarice Moreira Goes<sup>1</sup>, Gustavo Viégas Jucá Dantas<sup>1</sup>,  
Maria Lucia Caetano Pinto da Silva<sup>1</sup>, Liana Alvares Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP), Departamento de Engenharia Química, Estrada Municipal do Campinho, s/n - Pte. CEP: 12602-810, Lorena, SP, Brasil.

e-mail: nicolas.perciani@usp.br, leticia.bacetto@gmail.com, clarice.goes@usp.br, gv.juca@usp.br, mlcaetano@dequi.eel.usp.br, liana.r@usp.br

### RESUMO

O desenvolvimento de novos compósitos oxalato de zinco ( $ZnC_2O_4$ )/xerogel de carbono para aplicações fotocatalíticas foi avaliado. O uso do xerogel de carbono é justificado por sua alta condutividade, que facilita a separação de cargas geradas na estrutura do oxalato de zinco. A eficiência fotocatalítica dos materiais foi avaliada pela decomposição do azul de metileno. Os materiais foram produzidos pela dispersão do oxalato de zinco em gel de carbono, durante sua policondensação em meio ácido. Os difratogramas de raios-X evidenciam a existência da fase  $\beta$ - $ZnC_2O_4$  no compósito desenvolvido. O material apresenta significativa absorção de radiação na faixa de comprimentos de onda visível. O compósito apresentou degradação completa do azul de metileno ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ , 0,5 L) no sistema após 3 h sob luz solar simulada, com dosagem de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de catalisador, evidenciando o potencial uso desse material em processos de tratamento de efluentes.

**Palavras-chave:** Oxalato de Zinco. Xerogel de carbono. Fotocatálise

### ABSTRACT

The development of new  $ZnC_2O_4$ /carbon xerogel composites for photocatalytic applications has been evaluated. The use of carbon xerogel is justified by its high conductivity, which facilitates the separation of charges generated in the structure of zinc oxalate. The photocatalytic efficiency of the materials was evaluated by the decomposition of methylene blue. The materials were produced by dispersing zinc oxalate in carbon gel during its polycondensation in acidic medium. X-ray diffractograms show the existence of the  $\beta$ - $ZnC_2O_4$  phase in the developed composite. The material has significant radiation absorption in the visible wavelength range. The composite showed complete degradation of methylene blue ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ , 0.5 L) in the system after 3 h under simulated sunlight, with  $50 \text{ mg L}^{-1}$  catalyst dosage, showing the potential use of this material in treatment processes of effluents.

**Keywords:**  $ZnC_2O_4$ . Carbon xerogel. Photocatalysis.

### 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, cada vez mais se torna importante a conservação e cuidado com o meio ambiente, sendo que legislações relacionadas ao tema se tornaram mais rígidas e restritivas [1-3]. Como consequência, o desenvolvimento de técnicas eficientes para a degradação de resíduos industriais se torna altamente relevante. Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea se mostra como uma alternativa promissora para a descontaminação de efluentes industriais, uma vez que é capaz de mineralizar completamente moléculas orgânicas, transformando-as em compostos atóxicos como água e gás carbônico [4-6].

Uma nova classe de fotocatalisadores, baseadas em estruturas metal-orgânicas, tem atraído atenção na comunidade científica. Esse tipo de material é caracterizado por “nós” metálicos interconectados por ligantes de característica orgânica. Na estrutura desse tipo de material, os nós metálicos podem ser considerados como pontos quânticos semicondutores, que podem ser ativados pela incidência de luz. Por outro lado, os ligantes orgânicos funcionam como antenas para absorção de radiação, ativando os pontos metálicos da estrutura [7]. Os oxalatos, como de ferro, cobre e zinco são um exemplo desse tipo de estrutura, uma vez que os átomos metálicos são interconectados por grupos oxalatos [8]. Contudo, esse tipo de material foi pouco explorado na literatura pertinente, com resultados promissores exibidos por sistemas fotocatalíticos utilizando oxalato de titânio, oxalato de ferro e oxalato de estanho [8-10]. Nesse contexto, o oxalato de zinco pode ser considerado como um material interessante para aplicação em processos fotocatalíticos, devido à sua simplicidade de síntese, baixa toxicidade, estrutura eletrônica adequada (Energia de gap = 2,4 eV), estabilidade e insolubilidade em meio aquoso [11, 12].

Contudo, a recombinação de cargas fotogeradas nesses materiais constituem um obstáculo à alta eficiência fotocatalítica. O acoplamento dessas estruturas com matrizes carbonosas, como o óxido de grafeno reduzido, tem sido citado como uma solução que leva ao aumento no tempo de recombinação das cargas fotogeradas por esse tipo de material, devido à elevada condutividade elétrica e área superficial desse tipo de matriz carbonosa [7]. Nesse âmbito, o acoplamento com o xerogel de carbono pode ser interessante para o aumento da eficiência fotocatalítica de oxalatos, uma vez que esse material também apresenta alta condutividade elétrica e área superficial, levando a uma facilitação da separação das cargas fotogeradas durante o processo fotocatalítico e propiciando uma maior área de interface disponível para as reações envolvidas no processo [13, 14]. Ademais, o xerogel de carbono sintetizado com tanino como material precursor tem se mostrado como uma ótima alternativa para aprimoramento da atividade de fotocatalisadores, obtendo resultados promissores quando utilizado junto à diversos semicondutores, como óxido de zinco, óxido de titânio, óxido de nióbio e óxido de zircônio [13-16].

Sendo assim, considerando a existência de poucos estudos relacionados à sistemas fotocatalíticos envolvendo fotocatalisadores baseados em oxalato, esse trabalho visou o estudo do compósito oxalato de zinco/xerogel de carbono para aplicação em processos de fotodegradação de moléculas orgânicas, utilizando radiação solar simulada e azul de metileno como molécula orgânica modelo.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação do $ZnC_2O_4$ /xerogel de carbono

A metodologia utilizada foi baseada na síntese proposta por MORAES, *et al* [17]. Primeiramente, 3 g de oxalato de zinco hidratado foram dispersos em 50 mL de água destilada. Após essa etapa, acrescentou-se à essa mistura 0,5 g de extrato de tanino de acácia negra (PHENOTAN AP®, TANAC SA) e 0,5 mL de solução de formaldeído (37% v/v), sob agitação constante. Uma segunda solução foi preparada contendo 7,5 g de ácido oxálico em 50 mL de água. Após a completa dissolução do tanino, a solução de ácido oxálico foi adicionada à mistura anterior. O material resultante foi lavado com água deionizada até atingir pH = 7 e seco em estufa (100 °C) por 24 h. O compósito foi então macerado, peneirado (325 mesh) e calcinado em forno mufla em uma temperatura de 300 °C por 30 min, sob atmosfera de nitrogênio. O material será identificado como XC- $ZnC_2O_4$ .

### 2.2 Caracterização

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

A difratometria de raios X foi realizada em um difratômetro Empyrean Alpha-1 com radiação  $CuK\alpha$ . A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com um sensor de refletância total atenuado universal (FTIR-UATR) foi realizada em um espectrômetro Perkin Elmer Frontier. A espectroscopia de reflectância difusa foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 equipado com um acessório de esfera de integração.

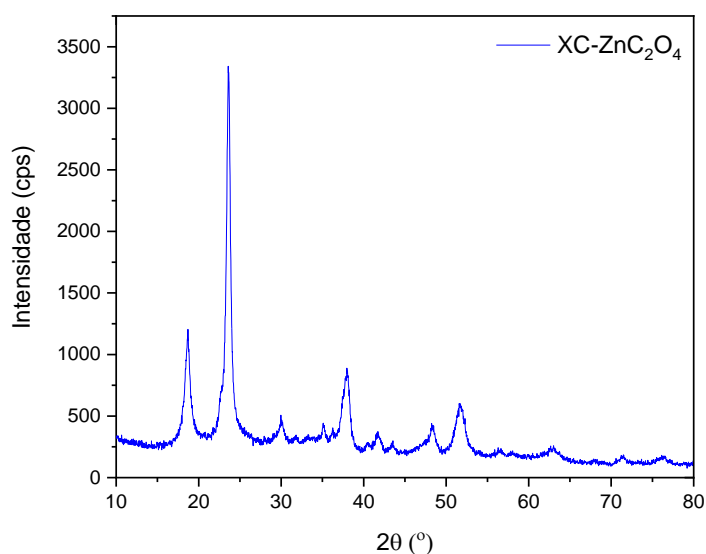
O microscópio TESCAN MIRA 3 foi utilizado para obter as micrografias eletrônicas de varredura, enquanto um sistema INCA da Oxford foi utilizado para realizar a espectroscopia de energia dispersiva.

### 2.3 Testes fotocatalíticos

Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados em reator encamisado mantido em 25 °C pela passagem de água pela camisa. 0,025 g de fotocatalisador foram adicionadas em uma solução de azul de metileno (0,5 L, 10 mg L<sup>-1</sup>) e mantidas no escuro até o equilíbrio de adsorção-dessorção ser verificado. Em seguida, as amostras foram expostas à radiação solar simulada, sendo a fonte de radiação uma lâmpada OSRAM UltraVitalux 300W. A reação fotocatalítica foi monitorada durante 3 h utilizando um espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu UV-2600, em comprimento de onda 673nm [18].

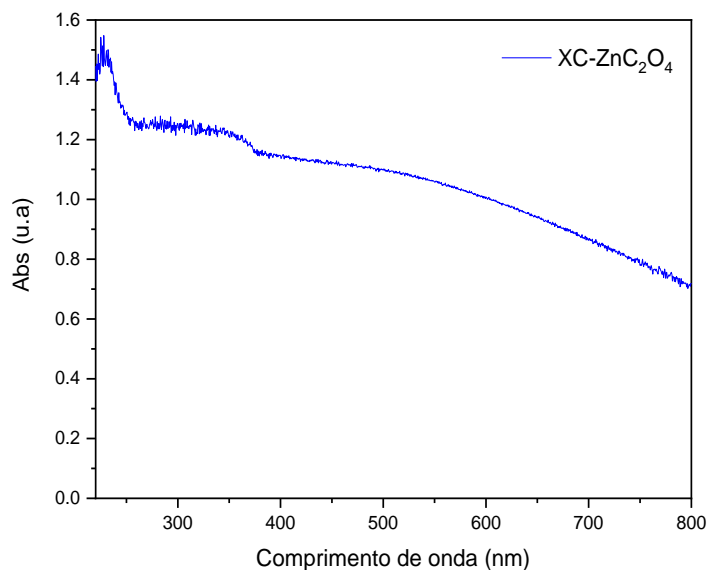
### 3. RESULTADOS

A Figura 1 mostra o difratograma obtido para o material XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, na faixa entre 10 ° e 80 °.



**Figura 1:** Difratograma obtido para o material XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A Figura 2 mostra o espectro de refletância difusa para o material sintetizado.



**Figura 2:** Espectro de refletância difusa do XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

A Figura 3 mostra a micrografia eletrônica de varredura do material XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, obtida com ampliação de 100,000x.

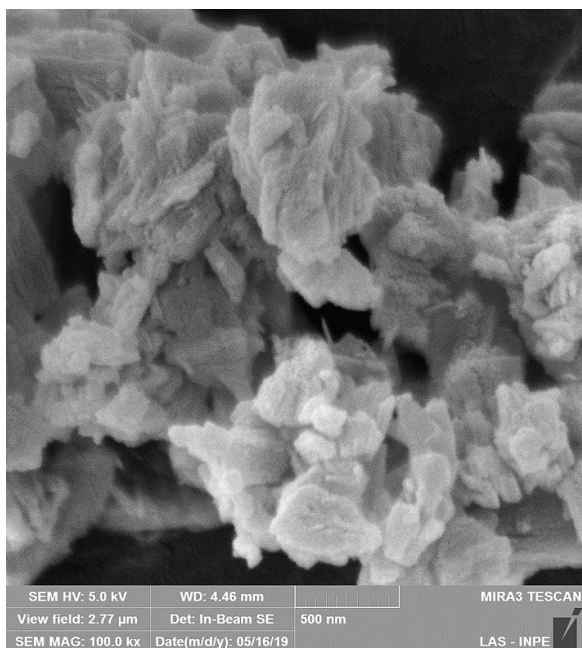


Figura 3: Micrografia do XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A Figura 4 mostra a distribuição elementar na superfície da amostra obtida por espectroscopia de energia dispersiva

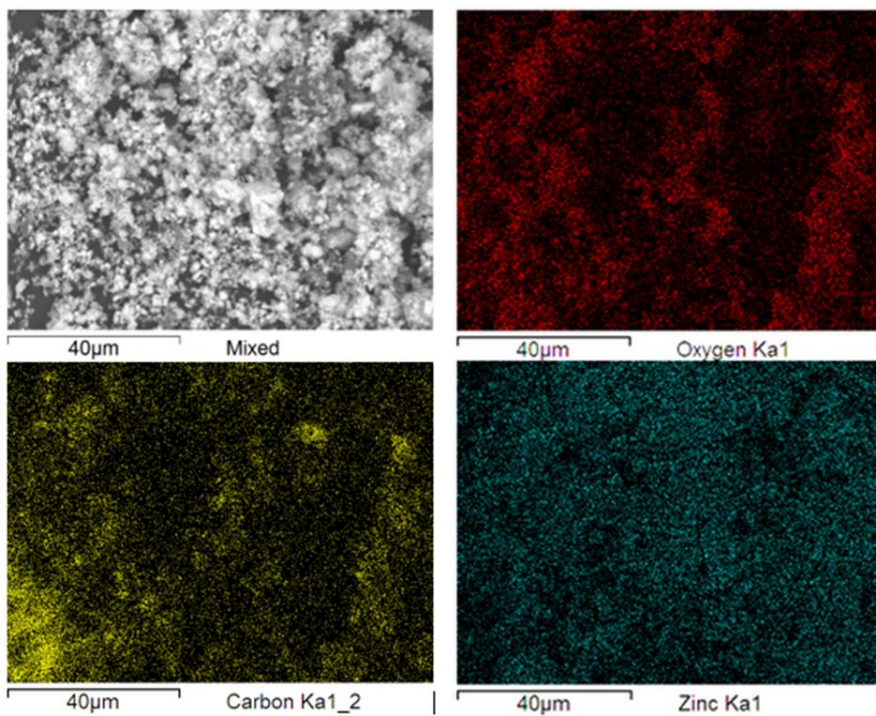
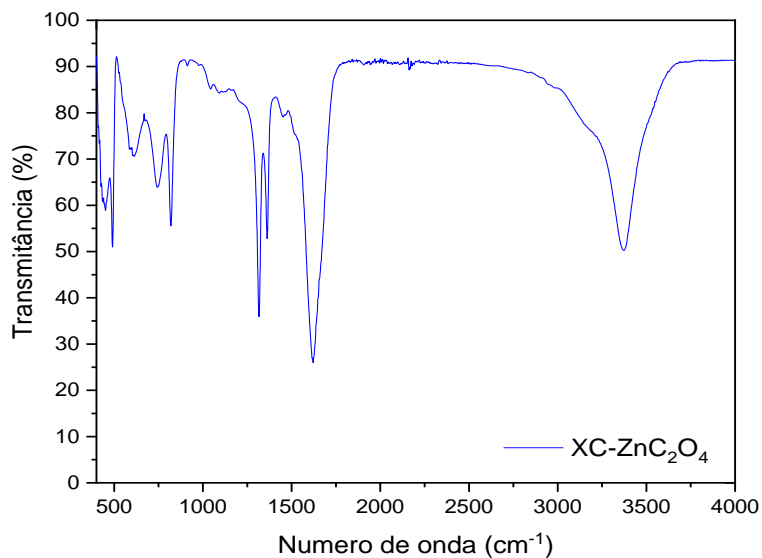


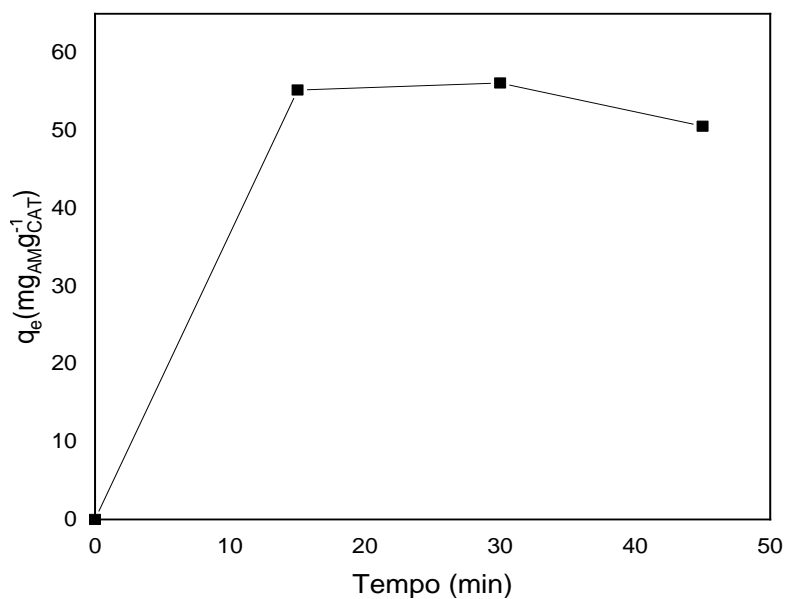
Figura 4: Mapeamento elementar do XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Vermelho = Oxigênio, Amarelo = Carbono e Azul = Zinco)

A Figura 5 mostra o espectro de infravermelho obtido para o material XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 5:** Espectro de infravermelho do material XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

A Figura 6 mostra a capacidade de adsorção do material XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 6:** Capacidade de adsorção ( $q_e$ ) versus tempo para o material XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

A Figura 7 mostra o resultado da degradação fotocatalítica do azul de metileno pelo composto desenvolvido.

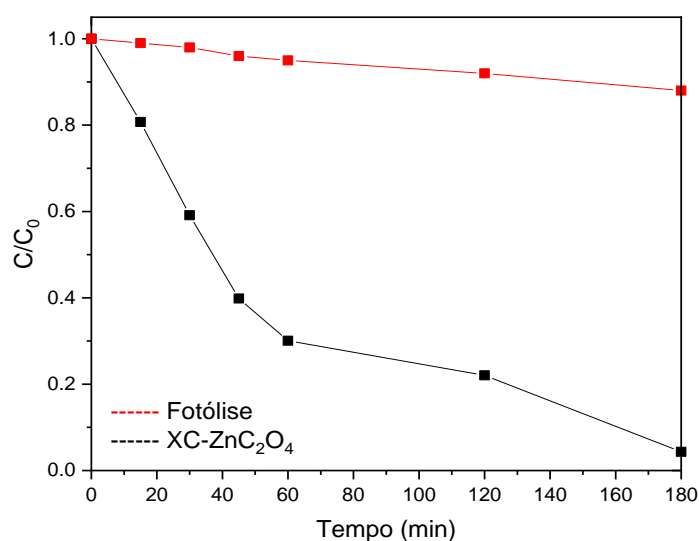


Figura 7: Curva de fotodegradação do azul de metileno obtida pelo material XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4. DISCUSSÃO

De acordo com o difratograma, o material apresenta picos característicos da estrutura ortorrômbica da fase  $\beta$ -ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, localizados nos ângulos  $2\theta$  de 18,8 °, 30 °, 48,23 ° e 51,7 °. Também aparecem picos relativos a fase ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anidro, localizados nos ângulos 23,8 ° e 38,1° [19]. Esse resultado confirma que o oxalato de zinco não foi decomposto para sua forma oxidada (ZnO) durante o processo de calcinação.

O espectro de refletância difusa mostra a banda de absorção característica do oxalato de zinco ( $\lambda < 250$  nm) combinada com uma significativa capacidade de absorção de radiação visível, proveniente do xerogel de carbono [20]. Dessa forma, é possível que o material apresente atividade fotocatalítica sob radiação solar, uma vez que absorve radiação em um amplo espectro de comprimentos de onda.

No que tange a morfologia do material XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, vemos que este é composto de partículas de forma poliedral, de dimensões em torno de 50-100nm. Esse comportamento é derivado do oxalato de zinco, como reportado por LUCILHA *et al.*[21].

Analisando a distribuição elementar encontrada no compósito desenvolvido, vemos que todos os elementos estão bem distribuídos na superfície do material. Considerando a boa condutividade elétrica e a consequente capacidade de captura de elétrons exibida pelo xerogel carbono, esse resultado é benéfico para a atividade fotocatalítica do compósito, uma vez que a boa distribuição da matriz carbonosa facilita a captura e transferência de cargas geradas durante o processo fotocatalítico na heterojunção entre as duas fases, o que leva à diminuição da recombinação do par elétron/vacância e uma consequente maior atividade fotocatalítica [22, 23].

De acordo com a Figura 5, as bandas observadas podem ser interpretadas da seguinte forma: 3242 cm<sup>-1</sup> (O-H), 1640 cm<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O), 1500 cm<sup>-1</sup> (C=C aromático), 1418 cm<sup>-1</sup> (C-O + C-C), 1320 cm<sup>-1</sup> (COO- + C-O-C), 849 cm<sup>-1</sup> (O-Zn-O), 774 cm<sup>-1</sup> (O-C=O + Zn-O), 717 cm<sup>-1</sup> (O-Zn-O) e 490 cm<sup>-1</sup> (Zn-O + C-C) [20]. Essas posições são características do oxalato de zinco e do xerogel de carbono, confirmando a presença das duas fases no material.

A Figura 6 mostra que o material XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresenta capacidade de adsorção de aproximadamente 50 mg g<sup>-1</sup> do azul de metileno presente no sistema. Também vemos que o processo de adsorção entra em equilíbrio rapidamente, de modo que 15 minutos são suficientes para que o patamar de equilíbrio adsorção-dessorção seja atingido. Observando o resultado obtido para a fotodegradação da molécula de azul de metileno, vemos que o compósito degradou praticamente todo o azul de metileno presente em 3 h de teste. Esse resultado é consideravelmente promissor, uma vez que Moraes *et al.* reportaram resultados de degradação similares do azul de metileno utilizando óxido de zinco (ZnO) e compósito xerogel de carbono/ZnO no mesmo sistema fotocatalítico descrito no presente trabalho, contudo, com dosagem de fotocatalisador 4x maior (200 mg L<sup>-1</sup>) [14]. Levando em conta que o óxido de zinco é um dos fotocatalisadores mais utilizados em processos fotocatalíticos devido à sua alta eficiência [24], fica evidenciado o potencial uso do material desenvolvido nesse



trabalho como fotocatalisador em processos de tratamento de efluentes.

A equação simplificada de Langmuir-Hinshelwood (Equação 1) foi utilizada para adequação dos dados cinéticos [16]:

$$\ln(C/C_0) = -k_{app} * t \quad (1)$$

Onde C é a concentração da solução em um instante t, C<sub>0</sub> é a concentração no início do teste fotocatalítico e k<sub>app</sub> é a velocidade específica aparente da reação fotocatalítica.

O valor velocidade específica encontrado foi de 0,018 min<sup>-1</sup>. O valor de R<sup>2</sup> foi de 0,996, o que demonstra a aplicabilidade do modelo proposto para a descrição da reação fotocatalítica observada neste trabalho. Para efeito de comparação, ainda utilizando os dados relacionados aos materiais óxido de zinco (ZnO) e compósito xerogel de carbono/ZnO obtidos por Moraes et al., os valores de k<sub>app</sub> obtidos foram de 0,021 min<sup>-1</sup> (ZnO) e 0,0018 min<sup>-1</sup> (xerogel de carbono/ZnO), indicando que o material desenvolvido nesse trabalho tem atividade fotocatalítica comparável à de materiais amplamente utilizados em processos de fotodegradação de poluentes orgânicos. É válido lembrar também que a dosagem de fotocatalisador utilizada nesse trabalho equivale a 25% da utilizada na referência de comparação.

Finalmente, a Tabela 1 relaciona a eficiência do material XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com resultados encontrados na literatura pertinente ao processo realizado nesse trabalho.

**Tabela 1:** Comparação entre a degradação de azul de metileno obtida pelo XC-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e por fotocatalisadores amplamente utilizados na literatura.

MATERIAL	DEGRADAÇÃO	TEMPO	C <sub>0</sub>	DOSAGEM	REFERENCIA
XC-ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	98%	3h	10 mg L <sup>-1</sup>	0.05 g L <sup>-1</sup>	-
Xerogel de carbono/ZnO	95%	3 h	10 mg L <sup>-1</sup>	0.2 g L <sup>-1</sup>	[14]
ZnO	97%	3 h	10 mg L <sup>-1</sup>	0.2 g L <sup>-1</sup>	[14]
ZnO	66%	4 h	6,4 mg L <sup>-1</sup>	1 g L <sup>-1</sup>	[25]
Ag/ZnO	83%	4 h	6,4 mg L <sup>-1</sup>	1 g L <sup>-1</sup>	[25]
Mn/ TiO <sub>2</sub>	75%	4 h	10 mg L <sup>-1</sup>	0.4 g L <sup>-1</sup>	[26]
TiO <sub>2</sub>	76%	5.5 h	5 mg L <sup>-1</sup>	0.2 g L <sup>-1</sup>	[27]
Ag/TiO <sub>2</sub>	100%	5.5 h	5 mg L <sup>-1</sup>	0.2 g L <sup>-1</sup>	[27]
Xerogel de tanino/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	70%	5 h	10 mg L <sup>-1</sup>	0.2 g L <sup>-1</sup>	[28]

A Tabela 1 mostra que o material produzido tem atividade comparável a uma grande variedade de fotocatalisadores encontrados na literatura, confirmando a viabilidade desse compósito em processos de fotodegradação de poluentes orgânicos.

## 5. CONCLUSÕES

Primeiramente, conclui-se pelas caracterizações realizadas que o material desenvolvido apresenta a estrutura desejada, sendo formado pela junção das fases de oxalato de zinco e xerogel de carbono. Tomando o contexto fotocatalítico, o material produzido apresentou significativa eficiência para a degradação do azul de metileno, com baixa dosagem de catalisador. Também foi demonstrado que o material desenvolvido tem atividade comparável à fotocatalisadores amplamente utilizados, como o óxido de zinco, evidenciando seu potencial uso em processos fotocatalíticos.

## 6. AGRADECIMENTOS

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

## 7. BIBLIOGRAFIA

[1] BILAL, M., ASGHER, M., PARRA-SALDIVAR, R., *et al.* Iqbal, Immobilized ligninolytic enzymes: An

- innovative and environmental responsive technology to tackle dye-based industrial pollutants – A review, *Sci. Total Environ.* 576 (2017) 646–659. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.137>.
- [2] ZHANG, S., ZHU, D., SHI, Q., *et al.*, Which countries are more ecologically efficient in improving human well-being? An application of the Index of Ecological Well-being Performance, *Resour. Conserv. Recycl.* 129 (2018) 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.015>.
- [3] BAKER, L. Of embodied emissions and inequality: Rethinking energy consumption, *Energy Res. Soc. Sci.* 36 (2018) 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2017.09.027>.
- [4] BANDARA, J., KURUPPU, S.S., PRADEEP, U.W. The promoting effect of MgO layer in sensitized photodegradation of colorants on TiO<sub>2</sub>/MgO composite oxide, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 276 (2006) 197–202. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.059>.
- [5] BASTURK, E., KARATAS, M. Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 299 (2015) 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.11.003>.
- [6] PENG, Z., LIU, X., LIN, G. The synergistic degreasing treatment of background irradiated photocatalysis and microreactor, *Catal. Commun.* 90 (2017) 79–82. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.11.008>.
- [7] DHAKSHINAMOORTHY, A., LI, Z., GARCIA, H. Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 8134–8172. <https://doi.org/10.1039/c8cs00256h>.
- [8] LI, K., LIANG, Y., YANG, J., *et al.*,  $\alpha$ -Ferrous oxalate dihydrate: An Fe-based one-dimensional metal organic framework with extraordinary photocatalytic and Fenton activities, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 6057–6061. <https://doi.org/10.1039/c8cy01779d>.
- [9] LUO, W., LE, J., HOU, ZOU, D.H., *et al.*, Lanthanide-titanium-oxalate clusters and their degradation products, photocurrent response and photocatalytic behaviours, *New J. Chem.* (2018). <https://doi.org/10.1039/C8NJ02247J>.
- [10] LIN, Z., LIANG, Y., SANG, Y., *et al.*, Morphology-dependent highly active microcrystalline stannous oxalate photocatalysts with selectively exposed facets and low specific surface areas, *Appl. Surf. Sci.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146347>.
- [11] YEOH, J.S., ARMER, C.F., LOWE, A. Transition metal oxalates as energy storage materials. A review, *Mater. Today Energy.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.05.010>.
- [12] SABIRA, K., MURALEEDHARAN, K. Exploration of the thermal decomposition of zinc oxalate by experimental and computational methods, *J. Therm. Anal. Calorim.* 142 (2020) 1315–1327. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09169-6>.
- [13] MORAES, N.P., SILVA, M.L.C.P., CAMPOS, T.M.B., *et al.*, Novel synthetic route for low-cost carbon-modified TiO<sub>2</sub> with enhanced visible light photocatalytic activity: carbon content and calcination effects, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 87 (2018) 380–390. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4700-4>.
- [14] MORAES, N.P., BACETTO, L.A., SANTOS, G.S., *et al.*, Synthesis of novel ZnO/carbon xerogel composites: Effect of carbon content and calcination temperature on their structural and photocatalytic properties, *Ceram. Int.* 45 (2019) 3657–3667. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.027>.
- [15] MORAES, N.P., BACANI, R., SILVA, M.L.C.P., *et al.*, Effect of Nb/C ratio in the morphological, structural, optical and photocatalytic properties of novel and inexpensive Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/carbon xerogel composites, *Ceram. Int.* 44 (2018) 6645–6652. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.073>.
- [16] MORAES, N.P., AZEREDO, C.A.S.H., BACETTO, L.A., *et al.*, The effect of C-doping on the properties and photocatalytic activity of ZrO<sub>2</sub> prepared via sol-gel route, *Optik (Stuttg.)* 165 (2018) 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.03.133>.
- [17] MORAES, N.P., VALIM, R.B., ROCHA, R.S., *et al.*, Zinc oxide/carbon xerogel composites for photocatalytic applications developed through acidic and alkaline synthesis routes: structural, morphological, and photocatalytic evaluations, *J. Nanoparticle Res.* 22 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04893-9>.
- [18] SAGARA, T., NIKI, K. Surface Processes and Adsorption States of Methylene Blue at Graphite Electrode Surfaces in an Acidic Medium: An Electroreflectance Study, *Langmuir.* 9 (1993) 831–838. <https://doi.org/10.1021/la00027a037>.
- [19] SHANG, C., BARNABÉ, A. Structural study and phase transition investigation in a simple synthesis of porous architected-ZnO nanopowder, *Mater. Charact.* 86 (2013) 206–211. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.10.004>.



- [20] SHAMSIPUR, M., ROUSHANI, M., POURMORTAZAVI, S.M. Electrochemical synthesis and characterization of zinc oxalate nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1275–1280. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.032>.
- [21] LUCILHA, A.C., SILVA, M.R., ANDO, R.A. *et al.*, ZnO and Ag-ZnO crystals: Synthesis, characterization, and application in heterogeneous photocatalysis, *Quim. Nova.* 39 (2016) 409–414. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160041>.
- [22] YUN, G., CHANG, T., LI, Z., *et al.*, Enhanced Photocatalytic Activity of ZnO/CuO Nanocomposites Synthesized by Hydrothermal Method, *Nano-Micro Lett.* 5 (2014) 163–168. <https://doi.org/10.1007/bf03353746>.
- [23] ZHAO, C., LIU, T., YANG, W., *et al.*, Fast interfacial charge transfer in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\delta$ C $\delta$ /FeVO<sub>4</sub>- $x$ + $\delta$ C $x$ - $\delta$ @C bulk heterojunctions with controllable phase content, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep38603>.
- [24] LEE, K.M., LAI, C.W., NGAI, K.S. *et al.*, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, *Water Res.* 88 (2016) 428–448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>.
- [25] ABDEL MESSIH, M.F., AHMED, M.A., SOLTAN, A. *et al.*, Synthesis and characterization of novel Ag/ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue under UV and solar irradiation, *J. Phys. Chem. Solids.* 135 (2019) 109086. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109086>.
- [26] ALKAYKH, S., MBAREK, A., ALI-SHATTLE, E.E. Photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution by MnTiO<sub>3</sub> nanoparticles under sunlight irradiation, *Heliyon.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03663>.
- [27] YU, A., WANG, Q., WANG, J., *et al.*, Rapid synthesis of colloidal silver triangular nanoprisms and their promotion of TiO<sub>2</sub> photocatalysis on methylene blue under visible light, *Catal. Commun.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.11.004>.
- [28] MORAES, N.P., BACETTO, L.A., PAIVA, L.K. *et al.*, Novel and inexpensive Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/tannin-formaldehyde xerogel composites as substitutes for titanium dioxide in photocatalytic processes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 89 (2019) 571–585. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4905-6>.

#### ORCID

Nicolas Perciani de Moraes	<a href="https://orcid.org/0000-0002-2311-0849">https://orcid.org/0000-0002-2311-0849</a>
Leticia Araújo Bacetto	<a href="https://orcid.org/0000-0001-8121-4913">https://orcid.org/0000-0001-8121-4913</a>
Clarice Moreira Goes	<a href="https://orcid.org/0000-0003-2447-1715">https://orcid.org/0000-0003-2447-1715</a>
Gustavo Viégas Jucá Dantas	<a href="https://orcid.org/0000-0003-1678-5490">https://orcid.org/0000-0003-1678-5490</a>
Maria Lucia Caetano Pinto da Silva	<a href="https://orcid.org/0000-0001-9294-7688">https://orcid.org/0000-0001-9294-7688</a>
Liana Alvares Rodrigues	<a href="https://orcid.org/0000-0001-8790-2020">https://orcid.org/0000-0001-8790-2020</a>