

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LARIANA NEGRÃO BERALDO DE ALMEIDA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES APICADOS À DEGRADAÇÃO
DA CAFEÍNA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Maringá
2017

LARIANA NEGRÃO BERALDO DE ALMEIDA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES APICADOS À DEGRADAÇÃO
DA CAFEÍNA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração: Desenvolvimento de Processos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli

Maringá
2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Lariana Negrão Beraldo de Almeida perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 28 de julho de 2017.

COMISSÃO JULGADORA

Onélia A. Andreo dos Santos
Prof.^a Dr.^a Onélia Aparecida Andreo dos Santos
Orientadora / Presidente

Juliana M. T. de Abreu Pietrobelli
Prof.^a Dr.^a Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
Coorientadora

Giane Gonçalves Lenzi
Prof.^a Dr.^a Giane Gonçalves Lenzi
Membro

Luiz
Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge
Membro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

A447s Almeida, Lariana Negrão Beraldo de
Síntese e avaliação de catalisadores aplicados à
degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea /
Lariana Negrão Beraldo de Almeida. -- Maringá, 2017.
106 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Onélia Aparecida Andreo dos Santos.

Co-orientador (a) Prof^a.Dr^a. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos, 2017.

1. Poluente emergente. 2. Cafeína. 3. Fotocatálise heterogênea. 4. TiO₂. 5. ZnO. 6. Radiação Solar. I. Santos, Onélia Aparecida Andreo dos, orient. II. Pietrobelli, Juliana Martins Teixeira de Abreu, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos. IV. Título.

CDD 21.ed. 660.2995

AHS-CRB-9/1065

Dedico este trabalho a toda minha família,
em especial aos meus avós Oséas
Beraldo de Almeida e Francisco Negrão
Júnior pelo amor, conselhos e pelos
incentivos para que eu me realizasse
pessoal e profissionalmente. Sempre
amarei e me lembrarei de vocês!!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela saúde concedida, pela proteção nos momentos difíceis e por me guiar e iluminar nessa jornada, pois sem Ele nada seria possível.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais Luiz e Regina, meu irmão Lucas e minha cunhada Flávia por acreditarem em mim e vibrarem juntos a cada conquista, além do apoio e conselhos nas horas mais difíceis e por não medirem esforços em me ajudar a concluir esta pós-graduação.

Agradeço também à minha sobrinha Maria Luísa que mesmo tão pequenina, com seu sorriso fez com que as dificuldades ficassem mais fáceis de serem percorridas, e de modo geral aos meus familiares, avós, tios e primos pela torcida e incentivos a cada dia.

Agradeço à minha querida orientadora Professora Doutora Onélia Aparecida Andreo dos Santos pela oportunidade, dedicação, ensinamentos, confiança e amizade que tanto colaborou para meu crescimento profissional e pessoal. Muito obrigada!

Agradeço também à minha querida co-orientadora Professora Doutora Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli por sempre acreditar e me apoiar durante toda pesquisa, além de seus ensinamentos e de sua amizade, carinho e conselhos durante os anos de trabalho juntas. Muito obrigada!

Agradeço de modo especial também à querida Professora Doutora Giane Gonçalves Lenzi que compartilhou de seus conhecimentos e me ajudou em tantos momentos, a quem eu tenho um grande carinho e admiração pela pessoa que é. Muito obrigada!

Às minhas amigas: Mariana Nascimento, Tatiana Josué, Flávia Schaffka, Mylena Pazinato, Aline Sá, Barbara D'oro, Ana Laura Vágula e Ana Júlia Seddig pelo incentivo, carinho, amizade e apoio de sempre. Obrigada, meninas!

À Maria Cecilia que me ajudou nos ensaios de fotocátalise e pelos momentos de descontração durante o período na UTFPR-PG.

Ao Professor Eduardo e sua esposa Klaiani, pelo auxílio durante a pesquisa.

À Taluana e à Camila, que conheci durante as disciplinas do mestrado a quem agradeço pelo companheirismo e parceria durante a pós-graduação.

Aos colegas do laboratório de catálise, do laboratório da UTFPR-PG, aos funcionários e professores do DEQ da UEM e da UTFPR-PG pela assistência durante a realização dos testes e caracterizações.

Agradeço ao COMCAP, ao Departamento de Física da UEM e à UFPR-Palotina pelas análises realizadas.

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro.

Enfim, a todas as demais pessoas, colegas e familiares que direta ou indiretamente contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

Muito obrigada a todos, de coração!

A confiança em si mesmo é o primeiro
segredo do sucesso. (Ralph Waldo
Emerson)

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES APICADOS À DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Autora: Lariana Negrão Beraldo de Almeida

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E-46; CEP: 87020-900- Maringá -PR, Brasil, defendida em 28 de julho de 2017.

RESUMO

Recentes estudos demonstraram que a cafeína, uma substância natural encontrada em folhas de chás e grãos de café está sendo detectada frequentemente em águas potáveis que são distribuídas para a população brasileira, bem como em águas superficiais no Brasil e em outros países como China e Grécia. A cafeína, quando identificada em águas superficiais e potável é classificada como um contaminante emergente, pois não há uma legislação que limita o descarte da mesma, bem como os seus efeitos aos seres vivos são ainda pouco conhecidos. O surgimento destes compostos classificados como poluentes emergentes, acontece devido ao despejo direto de esgoto nos rios, bem como por meio das técnicas convencionais atualmente aplicadas no tratamento de águas residuais e água potável que não removem por completo estes contaminantes. Neste contexto, a remoção de tais substâncias em solução aquosa tem sido estudada por diferentes técnicas, sendo que a fotocatalise heterogênea ganha destaque por apresentar bons resultados na degradação destes poluentes. Catalisadores com baixo custo e utilização da radiação solar podem diminuir o custo do processo. Deste modo, este estudo foi realizado com a finalidade de identificar, dentre os catalisadores em óxidos de ZnO e TiO₂, calcinados e não calcinados, promovidos ou não com ferro e prata, os melhores fotocatalisadores para a degradação da cafeína em meio aquoso. Os catalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas e aplicados na fotodegradação da cafeína. Para determinar as melhores condições operacionais, dentre as estudadas, a reação foi realizada na presença de radiação artificial com lâmpadas de vapor de mercúrio de 125 e 250 W, bem como na presença de radiação solar. A maioria dos catalisadores preparados apresentou boa degradação da cafeína, contudo os mais eficientes foram o ZnO e o 5%Ag/ZnO, calcinados e não calcinados, sendo o melhor deles o 5%Ag/ZnO. Os ensaios envolvendo radiação solar apresentaram bons resultados o que é favorável, pois há uma economia de energia, imposta pelo uso da radiação artificial, justificando sua utilização nesta reação. Sendo assim, o estudo demonstrou que o fotocatalisador com 5%Ag/ZnO não calcinado apresenta potencial no tratamento de degradação do poluente emergente, cafeína.

Palavras-chave: Poluente emergente. Cafeína. Fotocatálise heterogênea. TiO₂. ZnO. Radiação solar.

STUDY OF CATALYSTS AND OPERATIONAL CONDITIONS IN THE DEGRADATION OF CAFFEIN BY HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS

Author: Lariana Negrão Beraldo de Almeida

Supervisor: Prof. Dr. Onelia Aparecida Andreo dos Santos

Co-supervisor: Prof. Dr Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli

Master's Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo 5790, BL E-46; CEP: 87020-900 Maringá -PR, Brazil, presented on July 28, 2017.

ABSTRACT

Recent studies have shown that caffeine, a natural substance found in tea leaves and coffee beans, is often detected in drinking water that is distributed to the Brazilian population, as well as in surface water in Brazil and other countries such as China and Greece. Caffeine, when identified in surface water and drinking water is classified as an emerging contaminant, as there is no legislation that limits the disposal of the same, as well as its effects on living beings are still little known. The emergence of these compounds classified as emerging pollutants occurs due to the direct discharge of sewage into the rivers, as well as through conventional techniques currently applied in the treatment of wastewater and drinking water that do not completely remove these contaminants. In this context, the removal of such substances in aqueous solution has been studied by different techniques, and the heterogeneous photocatalysis is highlighted because it presents good results in the degradation of these pollutants. Low-cost catalysts and the use of solar radiation can reduce the cost of the process. Thus, the purpose of this study was to identify, among the catalysts in ZnO and TiO₂ oxides, calcined and uncalcined, promoted or not with iron and silver, the best photocatalysts for the degradation of caffeine in aqueous medium. The catalysts were characterized by different techniques and applied to caffeine photodegradation. In order to determine the best operating conditions, among those studied, the reaction was carried out in the presence of artificial radiation with mercury vapor lamps of 125 and 250 W, as well as in the presence of solar radiation. Most of the prepared catalysts had good caffeine degradation, but the most efficient were ZnO and 5%Ag/ZnO, calcined and uncalcined, the best being 5%Ag/ZnO. The tests involving solar radiation presented good results which is favorable, because there is an energy saving, imposed by the use of artificial radiation, justifying its use in this reaction. Therefore, the study demonstrated that the uncalcined 5%Ag/ZnO photocatalyst presents potential in the treatment of the emergent pollutants, caffeine.

Keywords: Emerging pollutant. Caffeine. Heterogeneous photocatalysis. TiO₂. ZnO. Solar radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da cafeína	22
Figura 2. Diagrama de possíveis caminhos para a cafeína no ambiente	25
Figura 3. O catalisador e a energia de ativação de uma reação química.....	27
Figura 4. Funcionamento da fotocatalise heterogênea.	29
Figura 5. Influência do pH na fotodegradação do alprazolam com ZnO	30
Figura 6. Relação da velocidade de reação com a intensidade da iluminação.	31
Figura 7. Representação de níveis energéticos de materiais.....	33
Figura 8. Processo de impregnação dos catalisadores.....	40
Figura 9. Rampa de aquecimento na calcinação.	42
Figura 10. Unidade reacional para o teste com lâmpadas (a) Ilustração da unidade reacional (b) unidade reacional real.	47
Figura 11. Fluxograma da metodologia experimental utilizada.	48
Figura 12. Unidade reacional para teste solar (a) ilustração da unidade reacional (b) unidade reacional real.	49
Figura 13. Óxidos comerciais e catalisadores suportados, calcinados e não calcinados aplicados na degradação da cafeína.....	50
Figura 14. Perfis TGA/DSC: a) ZnO; a.1) TiO ₂ ; b) 8%Fe/ZnO; b.1) 8%Fe/TiO ₂ ; c) 8%Ag/ZnO; c.1) 8%Ag/TiO ₂ ; d) 8%Fe8%Ag/ZnO; d.1) 8%Fe8%Ag/TiO ₂	52
Figura 15. Difratoformas de Raios X para os catalisadores a base de ZnO.....	55
Figura 16. Difratoformas de Raios X para os catalisadores à base de TiO ₂	57
Figura 17. Difratoforma do TiO ₂ P25 Degussa.	59
Figura 18. Teste de fotólise da cafeína	63
Figura 19. Degradação fotocatalítica da cafeína na presença do ZnO e dos catalisadores suportados à base de ZnO, calcinados e não calcinados.	64
Figura 20. Degradação fotocatalítica da cafeína na presença do TiO ₂ e dos catalisadores suportados à base de TiO ₂ , calcinados e não calcinados.	64
Figura 21. Degradação fotocatalítica da cafeína na presença do ZnO comercial e do catalisador suportado 8%Ag/ZnO, calcinados e não calcinados.....	70
Figura 22. Catalisadores à base de ZnO com diferentes teores de prata, não calcinados e calcinados.	71
Figura 23. Difratoformas de raios X para os catalisadores suportados contendo diferentes teores de prata.	72
Figura 24. Amostras queimadas no equipamento de espectroscopia fotoacústica. ..	74
Figura 25. Degradação fotocatalítica da cafeína na presença dos catalisadores suportados contendo diferentes cargas metálicas de prata.	75
Figura 26. Degradação fotocatalítica da cafeína na presença de 5%Ag/ZnO e de ZnO, calcinados e não calcinados, em diferentes pHs.....	79
Figura 27. Variação da concentração da cafeína em função do tempo de contato com o catalisador - teste de adsorção.....	80
Figura 28. Variação da concentração cafeína com o tempo de reação em diferentes concentrações iniciais (10, 20 e 30 mg/L).	81

Figura 29. Variação da concentração cafeína com o tempo de reação na presença e na ausência de O ₂ dissolvido.	84
Figura 30. Variação da concentração cafeína com o tempo de reação utilizando radiação de 250 W.	85
Figura 31. Variação da concentração cafeína com o tempo de reação na presença de radiação de 125 W e de 250 W.	86
Figura 32. Variação da concentração cafeína com o tempo de reação na presença de radiação solar.	87
Figura 33. Medidas da intensidade de radiação nos dias de reação.	87
Figura 34. Variação da concentração cafeína com o tempo de reação na presença das lâmpadas de 125 W e de 250 W e radiação solar.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Índice de esgoto tratado por região do Brasil.....	19
Tabela 2 - Quantidade de cafeína em alguns produtos alimentícios.....	23
Tabela 3 - Estruturas cristalinas do TiO ₂	35
Tabela 4 - Estruturas cristalinas do ZnO.....	36
Tabela 5 - Catalisadores preparados pelo método de impregnação via úmida com excesso de solvente.....	41
Tabela 6 - Catalisadores estudados na primeira etapa do trabalho.....	42
Tabela 7 - Área específica (S _o), volume de poro (V _p) e diâmetro médio de poro (d _p) dos catalisadores suportados, do ZnO e do TiO ₂	59
Tabela 8 - Energia de band gap obtida para os catalisadores suportados e para os óxidos puros, calcinados (cal) e não calcinados (ncal).....	61
Tabela 9 - Classificação dos catalisadores que apresentaram os melhores desempenhos, em ordem decrescente.....	65
Tabela 10 - Área específica (S _o), volume de poro (V _p) e diâmetro médio de poro (d _p) para os catalisadores com 1, 3 e 5% de Ag em ZnO.....	73
Tabela 11 - Energia de band gap obtida para os catalisadores suportados, calcinados.....	74
Tabela 12 - Classificação dos catalisadores suportados, em ordem decrescente	75
Tabela 13 - Dados experimentais dos testes fotocatalíticos com catalisadores de 1, 3, 5 e 8% de Ag em ZnO ajustados ao modelo cinético pseudo primeira ordem.....	77
Tabela 14 - Dados experimentais do teste de influência da concentração inicial de cafeína ajustados ao modelo cinético pseudo primeira ordem.....	81
Tabela 15 - Dados experimentais do teste de influência de radiação ajustados ao modelo cinético pseudo primeira ordem.....	88
Tabela 16 - Degradação de cafeína no teste com radiação de 125, 250 W e teste solar.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Abs	Absorbância
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C	Celsius
et al.	e outros
eV	Eletro volts
g	Gramas
K	Kelvin
L	Litro
mg	Miligramas
mL	Mililitros
pH	Potencial Hidrogeniônico
UV-vis	Ultravioleta visível
W	Watts
µg	Microgramas
λ	Comprimento de onda
θ	Theta

LISTA DE ACRÔNIMOS

COMCAP	Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	International Centre for Diffraction Data
POA	Processo Oxidativo Avançado
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UTFPR	Universidade Tecnológica Feral do Paraná

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVO GERAL	18
1.1.1 Objetivos Específicos.....	18
2 REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES.....	19
2.2 CAFEÍNA E SUA PRESENÇA NO MEIO AMBIENTE	21
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	26
2.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	27
2.5 FATORES QUE INFLUENCIAM A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	29
2.5.1 Valor de pH.....	29
2.5.2 Intensidade da Fonte luminosa	30
2.5.3 Oxigênio.....	31
2.5.4 Concentração Inicial do Poluente	32
2.6 FOTOCATALISADORES.....	32
2.6.1 Dióxido de titânio - TiO ₂	34
2.6.2 Óxido de Zinco - ZnO.....	35
2.7 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES.....	36
2.7.1 Ferro	38
2.7.2 Prata	39
3 MATERIAL E MÉTODOS	40
3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SUPOSTADOS	40
3.1.1 Metodologia de Impregnação com Excesso de Solvente	40
3.1.2 Tratamento Térmico.....	41
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	43
3.2.1 Análises Térmicas: Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	43
3.2.2 Difração de Raios X (DRX)	43
3.2.3 Análise Textural por Medidas de Adsorção-dessorção de N ₂	44
3.2.4 Espectroscopia Fotoacústica	44
3.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS.....	45
3.3.1 Fotólise	45
3.3.2 Testes Fotocatalíticos na Presença de Radiação de 125 W.....	46
3.3.3 Teste de pH	47
3.3.4 Teste de Adsorção.....	48
3.3.5 Teste com Diferentes Concentrações de Cafeína	48
3.3.6 Teste com ausência de O ₂	48
3.3.7 Teste com Radiação de 250 W	49
3.3.8 Teste com Radiação Solar.....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	50
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	51

4.2.1 Análises Térmicas: Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	51
4.2.2 Difração de Raios X (DRX)	54
4.2.2.1 Catalisadores à base de ZnO	54
4.2.2.2 Catalisadores à base de TiO ₂	57
4.2.3 Análise Textural – Medidas de Adsorção-dessorção de N ₂	59
4.2.4 Espectroscopia Fotoacústica	61
4.3 TESTES EXPERIMENTAIS COM REAÇÃO	62
4.3.1 Fotólise	62
4.3.2 Testes Fotocatalíticos na Presença de radiação de 125 W	63
4.3.3 Influência do Teor de Prata na Degradação da Cafeína.	71
4.3.3.1 Preparação dos catalisadores.....	71
4.3.3.2 Caracterização dos catalisadores	71
4.3.3.3 Testes fotocatalíticos na presença de radiação de 125 W.....	74
4.3.4 Influência do pH na Degradação da Cafeína.	78
4.3.5 Teste de Adsorção.....	79
4.3.6 Influência da Concentração Inicial na Degradação da Cafeína	80
4.3.7 Influência do O ₂ Dissolvido no Meio Reacional na Degradação da Cafeína.....	82
4.3.8 Influência da Radiação	84
4.3.9 Ensaios Experimentais com Radiação Solar	86
5 CONCLUSÃO	91
6 REFERÊNCIAS	93
7 ANEXOS.....	104

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, os recursos hídricos utilizados para o recebimento de águas residuais e também como fonte para o tratamento de água potável, estão cada vez mais sendo afetados ao longo dos anos por variados compostos. Isso acontece devido à utilização de técnicas que não removem por completo tais substâncias, bem como a ausência de tratamentos pelo país, visto que, muitas cidades descartam seus esgotos domésticos diretamente em rios.

Estudos realizados com águas de rios e lagos indicaram a presença de contaminantes classificados como “contaminantes/poluentes emergentes” (CANELA et al., 2014; FIGUEIREDO, 2014; GHISELLI, 2006; KOSMA, LAMBROPOULOU E ALBANIS, 2010; RAIMUNDO, 2011; SANTANA, 2013; SODRÉ, LOCATELLI E JARDIM, 2009). Na classificação de poluentes emergentes lista-se produtos e substâncias como fármacos, produtos de higiene pessoal e desreguladores endócrinos, tais substâncias são denominadas emergentes por serem compostos identificados há pouco tempo nas águas superficiais; seus efeitos, embora pouco conhecidos, podem afetar o ambiente e não há legislação que descreva um limite máximo permitido para o descarte (GEISSEN et al., 2015).

Dentre os contaminantes emergentes encontrados têm-se a cafeína, uma substância presente em alimentos e bebidas como, café, chás, refrigerantes à base de cola e que estimula o sistema nervoso central. Sua excreção se dá pela urina e também por meio de despejo direto de tais bebidas, fazendo com que a substância esteja presente no esgoto doméstico (CANELA et al., 2014).

Embora o tratamento convencional de esgoto nas ETEs (Estações de Tratamento de Esgoto) apresente boa remoção da cafeína, a concentração elevada da substância presente no esgoto bruto gera ainda concentrações residuais da cafeína após o tratamento, visto que, pesquisas demonstraram a presença de cafeína em efluentes de ETEs (KOSMA, LAMBROPOULOU E ALBANIS, 2010) e também em água potável (SODRÉ, LOCATELLI E JARDIM, 2009) indicando que as técnicas comumente utilizadas nas ETAs (Estações de Tratamento de Água) também não retiram por completo poluentes emergentes, como a cafeína.

Neste contexto, para modificar essa situação, pesquisadores estão desenvolvendo métodos para a remoção da cafeína da água. Entre estas técnicas está o processo de fotocatalise heterogênea (CAROTENUTO et al., 2014).

MARQUES et al., 2013), processo de Foto-Fenton (TROVÓ et al., 2013), a adsorção (COUTO JUNIOR et al., 2015) entre outros.

Dentre os estudos realizados, nota-se que os processos oxidativos avançados ganham destaque por apresentar bons resultados de degradação de poluentes emergentes, incluindo a cafeína. Deste modo, este trabalho visa estudar a degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea utilizando catalisadores e um sistema fotocatalítico com radiação artificial e solar que seja eficaz na degradação do poluente.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo consiste em avaliar a eficiência de fotocatalisadores à base de ZnO e TiO₂ impregnados com ferro e prata no processo de degradação da cafeína em meio aquoso por fotocatalise heterogênea utilizando radiação artificial de vapor de mercúrio de 125 e 250 W e radiação solar.

1.1.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Preparar os catalisadores por meio do método de impregnação úmida com excesso de solvente;
- Caracterizar os catalisadores por medidas de adsorção-dessorção de N₂ (determinação da área específica, diâmetro médio e volume específico de poros e isothermas de adsorção), análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial, difração de raios X e espectroscopia fotoacústica;
- Realizar testes de adsorção e fotólise;
- Executar testes fotocatalíticos com os catalisadores preparados;
- Determinar os melhores catalisadores para o processo;
- Analisar o processo de degradação da cafeína na presença de radiação artificial, com lâmpadas de vapor de mercúrio de 125 e 250 W, e na presença de radiação solar.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste tópico são apresentados os conteúdos sobre contaminantes emergentes, descrição e características da cafeína e sua presença no meio ambiente, como também sobre o processo de fotocatalise heterogênea e características dos catalisadores.

2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

Em paralelo à evolução e desenvolvimento da humanidade, a preocupação com a saúde ambiental cresce continuamente ao longo dos anos. A atenção voltada a esta problemática está relacionada às diversas substâncias descartadas por meio dos processos industriais, como também, devido ao crescimento populacional quando se analisa a insuficiência de saneamento básico para o atendimento desta população.

Em 2013, segundo Instituto Trata Brasil (2016), no Brasil, aproximadamente 40% de todo o esgoto do país era tratado. A Tabela 1 apresenta a situação dividida pelas regiões do Brasil.

Tabela 1- Índice de esgoto tratado por região do Brasil.

Região	Esgoto tratado (%)
Norte	14,36
Nordeste	28,3
Sudeste	43,9
Sul	43,9
Centro-Oeste	46,37

Fonte: Adaptado de Instituto Trata Brasil (2016)

Pelos índices apresentados na Tabela 1, nota-se que em 2013 nenhuma região brasileira atingia 50% do esgoto tratado, ou seja, havia muito descarte direto de esgoto (sem tratamento prévio) na natureza.

Uma última atualização do Instituto Trata Brasil de um *ranking* do saneamento de 2017, relata que aproximadamente 50,3% da população brasileira têm acesso à coleta de esgoto e somente 42% dos esgotos são tratados, ou seja,

em relação à quantidade de esgoto tratado não houve expressiva alteração nos valores apresentados anteriormente.

Nos últimos anos, resultante principalmente da atividade humana, diversos compostos orgânicos, denominados como “contaminantes ou poluentes emergentes” foram detectados em águas superficiais. Estas substâncias, mesmo que em baixas concentrações, são introduzidas continuamente no meio ambiente, e podem afetar toda a vida do ecossistema, impactando na qualidade da água e na saúde dos animais.

O termo poluente ou contaminante emergente compreende compostos com características e aplicações diversas podendo ser substâncias já conhecidas e que até então não havia técnicas analíticas para determiná-las, no ambiente, bem como inclui aqueles compostos que recentemente foram descobertos e classificados como contaminantes. Como exemplo, têm-se produtos de higiene pessoal, produtos farmacêuticos, aditivos alimentares, desreguladores endócrinos entre outros (ARFANIS et al., 2016; LAPWORTH et al., 2012).

Em complemento, Geissen et al. (2015) descrevem que os efeitos dos contaminantes emergentes são pouco conhecidos e, além disso, não possuem limites de descarte estabelecidos até então, deste modo ainda não é realizado o monitoramento destes poluentes pelos órgãos ambientais.

A principal fonte de descarte destes compostos no meio ambiente são os esgotos, lançados diretamente em corpos d'água como também após o tratamento na ETE que pelas técnicas tradicionalmente utilizadas podem não retirar completamente estes micro-poluentes como os hormônios, produtos farmacêuticos, entre outros (ARFANIS et al., 2016).

Um dos primeiros estudos a identificar tais substâncias em corpos d'água foi realizado em 1998 por Thomas A. Ternes. O pesquisador detectou algumas drogas e metabólitos selecionados em um rio na Alemanha, concluindo que as etapas da estação de tratamento de esgoto local eram insuficientes para eliminar completamente tais compostos (TERNES, 1998).

Desde então, estudiosos encontraram diversos contaminantes emergentes nas mais diversas matrizes ambientais, tais como: em efluentes da estação de tratamento de esgoto (KOSMA; LAMBROPOULOU E ALBANIS, 2010; PESCARA, 2014) em águas de superfície (KIM et al., 2007; MEFFE; BUSTAMANTE, 2014; MOLINA et al., 2014; PITARCH et al., 2016) em águas para consumo humano

(JARDIM et al., 2012; RODIL et al., 2012; SANTANA, 2013) e em águas subterrâneas (KONG et al., 2016; LAPWORTH et al., 2012; PITARCH et al., 2016). A concentração de tais poluentes detectados no ambiente varia de acordo com a região e com o poluente, mas em geral está na ordem de ng L^{-1} .

Dentre os poluentes emergentes identificados no meio ambiente, os fármacos se destacam; eles abrangem uma grande variedade de produtos de uso humano e animal que, quando ingeridos, são absorvidos e em seguida podem ou não serem metabolizados e posteriormente excretados pelo organismo por meio de fezes e urina sendo então destinados ao esgoto doméstico ou então descartados diretamente em corpo d'água (FIGUEIREDO, 2014).

Um outro composto que também é classificado como poluente emergente é a cafeína, uma substância conhecida por estar presente em fármacos e diversos produtos alimentícios consumidos diariamente como café, chás, chocolates, e também em medicamentos como os analgésicos.

Machado et al. (2016) fizeram um levantamento de contaminantes emergentes, dentre eles, a cafeína, em águas para o abastecimento público no Brasil. Foram analisadas amostras de água potável de 22 capitais brasileiras incluindo a capital do Distrito Federal, e sete amostras de água superficiais de regiões bastante populosas do país (São Paulo, Belo Horizonte e Porto Alegre). Como resultado geral, a presença de cafeína foi identificada com uma frequência de 93% de todas as amostras analisadas no país, sendo que a menor porcentagem foi encontrada na região Nordeste que apresentou 77% de resultados positivos para cafeína, enquanto que em todas as outras regiões a substância foi detectada em 100% das amostras coletadas. Um cenário realista e preocupante quando se analisa a deficiência na remoção destes contaminantes pelas técnicas utilizadas nos sistemas de tratamento de água e, embora a cafeína presente nas águas de abastecimento público esteja em baixas concentrações ela pode indicar a contaminação da água por substâncias provindas de atividade humana.

2.2 CAFEÍNA E SUA PRESENÇA NO MEIO AMBIENTE

A cafeína é uma substância orgânica pertencente à classe das metilxantinas; tais compostos apresentam a capacidade de estimular o sistema nervoso central,

sua estrutura é caracterizada como 1,3,7-trimetilxantina tendo sua fórmula e peso molecular como $C_8H_{10}N_4O_2$ e $194,19 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente (CANELA et al., 2014; GONÇALVES, 2008). A Figura 1 apresenta a estrutura da molécula de cafeína.

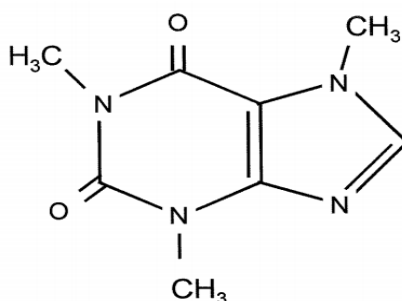


Figura 1. Estrutura molecular da cafeína
Fonte: Silveira (1998)

A cafeína é ainda caracterizada como um alcaloide e pode ser encontrada em diversas espécies vegetais como em grãos de café, guaraná, cacau, ervas etc. que estão presentes no cotidiano da população, fazendo com que tal substância seja amplamente consumida e isso se dê majoritariamente por meio de produtos alimentícios (CANELA et al., 2014; MEJIA; RAMIREZ-MARES, 2014).

Tais produtos são consumidos diariamente por milhares de pessoas e de acordo com Shang, Li e Jiang (2016) o café é uma das bebidas mais populares no mundo e apresenta um consumo de aproximadamente 500 bilhões de xícaras por ano.

A concentração da cafeína em produtos alimentícios varia de acordo com o tipo de produto, processamento e fatores agrônômicos (MEJIA; RAMIREZ-MARES, 2014). A Tabela 2 apresenta os valores médios de cafeína presente em alguns produtos.

Quando consumida, a cafeína apresenta efeitos no organismo humano tais como, estimulante, afetando o sistema nervoso central; por ser classificada como uma metilxantina, apresenta efeito diurético; e também pode levar à dependência da substância (BRENELLI, 2003; SPILLER, 1998).

Tabela 2 - Quantidade de cafeína em alguns produtos alimentícios

Produto	Quantidade de cafeína (mg)
Café (xícara de 150 mL)	
Torrado e moído	85
Instantâneo	60
Descafeinado	03
Chá (xícara 150 mL)	
Folhas	30
Instantâneo	20
Chocolate	
Barra de chocolate ao leite (29 g)	06
Achocolatados (180 mL)	04
Outros produtos (100 g)	5-20
Refrigerante	
Coca-cola (lata 360 mL)	46
Pepsi-cola (lata 360 mL)	38

Fonte: Adaptado de Altimari et al. (2006)

A cafeína é metabolizada no fígado, apresenta um tempo de meia vida de aproximadamente 3 a 6 horas no organismo e não é cumulativa. A quantidade necessária de cafeína para que haja efeitos adversos no organismo humano varia de pessoa para pessoa, visto que estão relacionados com as características particulares de cada indivíduo como a massa corpórea e a sensibilidade para a cafeína, contudo, quantidade de aproximadamente 10 g por dia pode ser letal para adultos (BRENELLI, 2003; CANELA et al, 2014).

Além dos alimentos, a cafeína também é encontrada em medicamentos para alergias, resfriados e analgésicos. O seu consumo moderado não apresenta riscos à saúde humana, no entanto sua presença em recursos hídricos é estudada como parâmetro da presença de atividade antrópica (FAGNANI et. al., 2013; GHISELLI, 2006; TROVÓ et al., 2013).

Em relação à excreção da cafeína pelos seres humanos, esta acontece especialmente por meio da urina, em que 1 a 5% da quantidade consumida não é metabolizada pelo organismo, sendo eliminada em até 48 horas depois do consumo; além da excreção por meio da urina, o despejo direto de chás e cafés que não foram consumidos totalmente faz com que maiores quantidades deste composto sejam detectadas nos efluentes domésticos (CANELA et al., 2014).

De acordo com Canela et. al. (2014) a faixa de concentração da cafeína no esgoto bruto varia de acordo com aspectos característicos como, a região, época do ano, número de habitante e padrão de consumo da população, mas em geral fica na faixa de microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$). Como exemplo os autores citam, dentre outros, o estudo de Sodré; Locatelli e Jardim et al. (2009) que identificou cafeína no esgoto bruto da cidade de Campinas com concentração de $290 \mu\text{g L}^{-1}$ e evidenciou que o esgoto doméstico despejado diretamente em mananciais pode ser a principal fonte de cafeína no meio ambiente.

A cafeína e todos os outros compostos presentes no esgoto doméstico ou são lançados diretamente em rios e mananciais d'água, o que causa grande impacto ao meio ambiente e aos seres vivos ali presentes, que é o que acontece com muitas cidades brasileiras, ou então essas águas residuais passam pelos processos de tratamento convencional nas ETEs que podem remover parcialmente a cafeína.

Os tratamentos convencionais de uma ETE são uma combinação de técnicas físicas, químicas e biológicas, e ainda que, estas estações de tratamento de esgoto não tenham sido projetadas para a remoção de poluentes que estão relacionados aos padrões de consumo da população, como a cafeína, dados demonstram que as algumas ETEs brasileiras, como de Campinas - SP e Curitiba - PR, e de países como Alemanha e Espanha, conseguem remover valores entre 70 e 99% de cafeína (CANELA et al., 2014).

Contudo, como mencionado, a cafeína foi detectada em água para distribuição de várias cidades brasileiras (MACHADO et al., 2016), o que revela uma possível deficiência nas ETAs que não removem por completo o composto. Com este cenário, a Figura 2 vem apresentar um resumo das possíveis rotas que a cafeína pode realizar até chegar às águas de rios, lagos, enfim nos corpos d'água.

Em análise a Figura 2 e por meio do que já foi dito, pode-se fazer a seguinte interpretação: a cafeína consumida é excretada pela urina ou por despejo direto de cafés, chás, refrigerantes não ingeridos atinge o esgoto sanitário. Neste ponto, as águas residuais podem seguir por dois caminhos: ou vão para estação de tratamento de efluente ou são despejadas direto em águas superficiais, o que acontece com a maioria das cidades brasileiras. Se forem para a ETE são tratadas pelos métodos convencionais, que não tiram por completo a substância e fazem com que os efluentes líquidos tratados e o lodo proveniente do tratamento secundário tenham vestígios do composto. O lodo de esgoto é retirado e quando

entra em contato com o solo poderá fazer com que a cafeína atinja às águas superficiais por meio de escoamento superficial ou as águas subterrâneas por meio da lixiviação. Ao final, essas águas que se tornaram receptores da cafeína (águas superficiais ou subterrâneas) são fonte para as estações de tratamento de água (ETA), que, pelas técnicas tradicionalmente utilizadas também não retiram por completo a substância, atingindo então a água para o consumo humano.

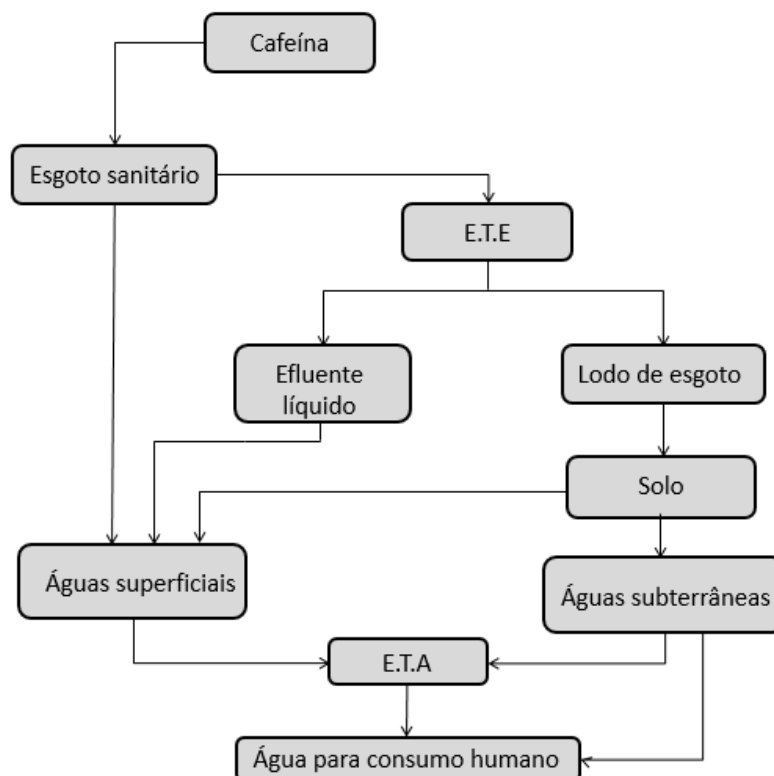


Figura 2. Diagrama de possíveis caminhos para a cafeína no ambiente
 Fonte: Adaptado de Canela et al. (2014)

Vale ressaltar ainda que, quando presente em águas superficiais a cafeína exibe um tempo de meia vida de 3 dias a 3 meses (SAUVÉ et al., 2012). Sendo assim, estudos estão sendo realizados, visando a eliminação dessa cafeína presente na água de modo que a técnica apresente completa mineralização do poluente. Tem-se como exemplo, processos oxidativos avançados como o uso da fotocatalise heterogênea com TiO_2 , fotólise, peroxidação, fotoperoxidação, reação de Fenton ou Foto-fenton (CAROTENUTO et al., 2014; FAGNANI et al., 2013; CHAKER et al., 2016; MARQUES et al., 2013; TROVÓ et al., 2013).

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são bastante estudados como forma alternativa de tratamento de poluentes em água. Tais métodos, podem mineralizar por completo moléculas orgânicas, transformando os átomos de carbono em dióxido de carbono ou carbonatos (CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , entre outros) e em paralelo converte átomos em hidrogênio em água e os heteroátomos das moléculas orgânicas nos ácidos minerais correspondentes HCl , HBr , HNO_3 , entre outros; os mecanismos que envolvem estas reações oxidativas são semelhantes aos processos naturais que ocorrem em águas de superfície fotoiniciados pela radiação solar. Tais processos dependem, principalmente, da formação de intermediários reativos que contenham oxigênio como, por exemplo, o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) (OPPENLÄNDER, 2003).

O radical hidroxila pode ser produzido por meio de reações que envolvam radiação UV, de substâncias com forte potencial oxidante como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), por semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2) ou ainda por meio das combinações destes ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, entre outros) (AMORIM; LEÃO E MOREIRA, 2009; ARAUJO et al., 2016; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

De acordo com Azbar, Yonar e Kestioglu (2004) embora possam haver outros elementos presentes na reação que atuem na degradação do poluente, em geral, acredita-se que o radical hidroxila é o principal responsável por essa reação, na qual irá atacar o composto orgânico por meio da abstração de hidrogênio da molécula.

Segundo Teixeira e Jardim (2004) os POAs podem ser divididos em homogêneos e heterogêneos. O sistema homogêneo contém apenas uma fase e pode ser classificado como: fotólise direta ou geração de radical hidroxila. Na fotólise direta, a luz ultravioleta (UV) é a fonte exclusiva a degradar o composto orgânico, já na geração de radical hidroxila utilizam-se oxidantes fortes como ozônio, peróxido de hidrogênio para a degradação, podendo estes serem conciliados ou não com a radiação. Em relação aos POAs heterogêneos, os autores descrevem que estes terão em seu sistema, semicondutores que participarão como catalisadores da reação, tais como em sistemas de eletron-fenton e a fotocatalise heterogênea.

2.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Para compreensão do termo fotocatalise, faz-se necessário em primeiro momento o entendimento das expressões catálise e catalisador.

Conforme Figueiredo e Ribeiro (1945), catálise é “Fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de material estranho à estequiometria – o catalisador - aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo”. Neste contexto, os autores ainda definem catalisador como: “Uma substância capaz de alterar a velocidade de uma reação química sem aparecer nos produtos”. Essa explicação, embora já tenha alguns anos se demonstra atual e pode ser utilizada na compreensão dos processos catalíticos.

O catalisador vai alterar a energia de ativação da reação, não deslocando o equilíbrio (complexo ativado) apenas modificando este caminho percorrido durante a reação química. A Figura 3 apresenta esta alteração de caminho que acontece quando em presença de um catalisador.

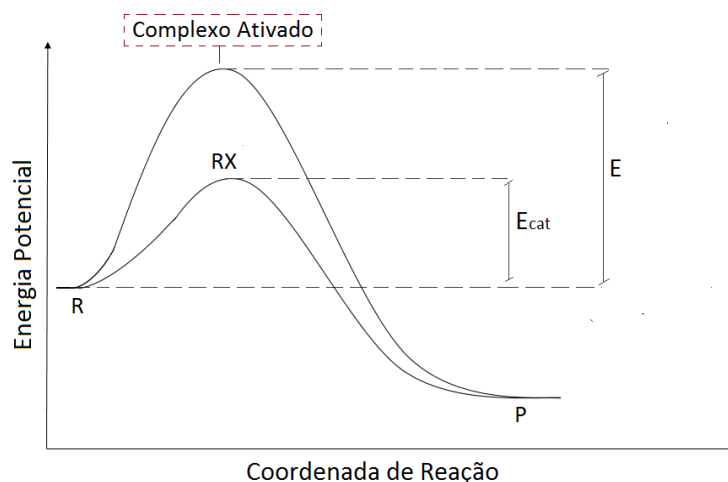


Figura 3. O catalisador e a energia de ativação de uma reação química.
Fonte: Adaptado de Figueiredo e Ribeiro (1945).

A interpretação da Figura 3 faz-se da seguinte forma: na curva superior, os reagentes (R) são colocados em contato e sob condições específicas reagem e atingem o complexo ativado, e a partir daí começa a formação de produtos (P). A energia de ativação (E) é caracterizada como a energia necessária para que se atinja o complexo ativado. Logo, quando adicionado um catalisador (X) junto com os reagentes, representado pela curva inferior, ele alterará essa energia de ativação,

diminuindo ou aumentando, esse “caminho” até o complexo ativado para a formação dos produtos (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1945).

Vale ressaltar que pode-se ter uma catálise homogênea ou heterogênea. A catálise homogênea acontece quando se usam catalisadores e reagentes dispersos inteiramente em uma única fase, já a catálise heterogênea quando se utiliza catalisadores em fase distinta e, nesta última, a reação acontece na interface entre as fases (SWIEGERS, 2008).

Existem diversas combinações para reações catalíticas heterogêneas, mas na maioria das vezes, o catalisador é um sólido e os reagentes e produtos estão em fase fluida. A catálise heterogênea é amplamente aplicada em processos industriais, visto que, quando utilizadas reações catalíticas homogêneas sua manipulação pode ser mais trabalhosa e complexa, por exemplo, os catalisadores da reação homogênea, por estarem introduzidos na solução podem ser incorporados nos produtos gerados diferentemente dos catalisadores da reação heterogênea que podem ser fisicamente removidos após a reação (SWIEGERS, 2008).

Neste contexto, a fotocatalise de acordo com Gaya (2014) acontece quando “há uma aceleração da taxa de uma determinada reação química induzida pela absorção da luz por um catalisador ou molécula coexistente”.

Logo, uma reação de fotocatalise heterogênea acontece quando um fotocatalisador (semicondutor como TiO_2 e ZnO) recebe por irradiação, fótons de energia superior ou igual à sua energia de *band gap*, propiciando a transição eletrônica, ou seja, sob irradiação um elétron sai da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) promovendo uma lacuna (h^+) na BV com potencial positivo e que por meio de moléculas de água adsorvidas na superfície do fotocatalisador, gera radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) os quais posteriormente podem reagir com o poluente orgânico oxidando-o a CO_2 e H_2O acontecendo então a fotocatalise indireta, no qual na fotocatalise direta os compostos podem ser oxidados diretamente na lacuna na BV com potencial positivo (HERRMANN, 2010; ZIOLLI; JARDIM, 1998; HERMES, 2014).

A Figura 4 apresenta esquematicamente o princípio da fotocatalise. Além de formar sítios oxidantes, formam-se também sítios redutores que reduzem outras espécies presentes no meio como, por exemplo, metais dissolvidos. A eficiência da reação fotocatalítica vai depender da superfície do catalisador e do sistema de

recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; ZIOLLI; JARDIM, 1998).

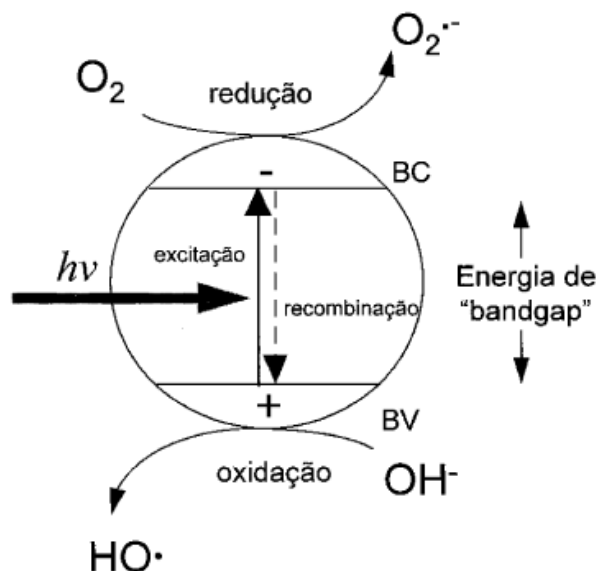


Figura 4. Funcionamento da fotocatalise heterogenea.
 Fonte: NOGUEIRA; JARDIM (1998).

2.5 FATORES QUE INFLUENCIAM A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

No estudo da fotocatalise heterogenea é de grande importância ressaltar alguns dos parâmetros experimentais que podem influenciar na reação, ou seja, na cinética de degradação de compostos orgânicos. Dentre os parâmetros serão aqui citados o efeito do pH, a intensidade da fonte luminosa, a presença de oxigênio e diferentes concentrações iniciais do poluente.

2.5.1 Valor de pH

O pH é um importante parâmetro a ser analisado em reações de fotocatalise heterogenea, segundo Teixeira e Jardim (2004), o pH da reação pode influenciar na degradação do poluente, podendo alterar as propriedades superficiais do catalisador bem como modificar as características dos poluentes orgânicos a serem degradados.

Na fotocatalise heterogenea, a primeira etapa da reação é a adsorção da molécula na superfície do fotocatalisador. Essa adsorção é influenciada pelos radicais hidroxila (OH^\bullet) formados, que por sua vez, são dependentes do pH da

solução. Por exemplo, em pHs básicos a formação de $\text{OH}\cdot$ aumenta, o que pode influenciar na velocidade de degradação dos poluentes (YASMINA et al., 2014).

De acordo com Fincur et al. (2017) quando utilizado ZnO em reações fotocatalíticas em pH ácido, este semicondutor se dissolve, o que pode diminuir a taxa de degradação do poluente. Além disso, na fotodegradação do alprazolam, um fármaco, com ZnO uma mudança do pH de 5 para 7 leva a um aumento na taxa de degradação desse poluente, contudo em pH muito elevado, a taxa de degradação se reduz, provavelmente porque em valores altos de pH o alprazolam fica com carga neutra e a adsorção no ZnO diminui. Desta forma, nota-se a relevância do pH em reações de degradação fotocatalítica. A Figura 5 apresenta o efeito do pH na degradação do alprazolam com ZnO.

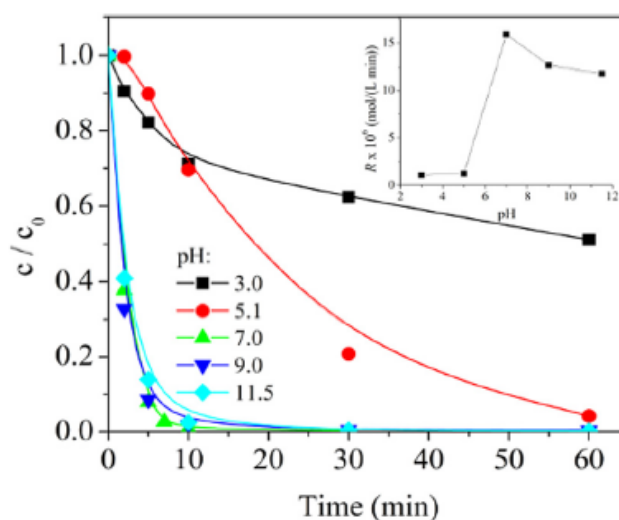


Figura 5. Influência do pH na fotodegradação do alprazolam com ZnO.
Fonte: Fincur et al. (2017)

2.5.2 Intensidade da Fonte luminosa

Visto que as reações de fotodegradação somente ocorrem quando a radiação incidida é maior ou superior à energia necessária para a excitação dos elétrons do semicondutor, as reações de fotocatalise apresentam grande dependência da fonte luminosa e sua intensidade.

Para Teixeira e Jardim (2004), na maioria dos casos a taxa de oxidação aumenta com o aumento da intensidade da radiação em uma relação não linear, contudo isto depende da cinética da reação, pois, pode haver aumento rápido, lento

ou até mesmo não ocorrer esse aumento na taxa de degradação, que são casos em que não é possível mais gerar o par elétron-lacuna.

A Figura 6 apresenta a relação da velocidade de reação com a intensidade da iluminação.

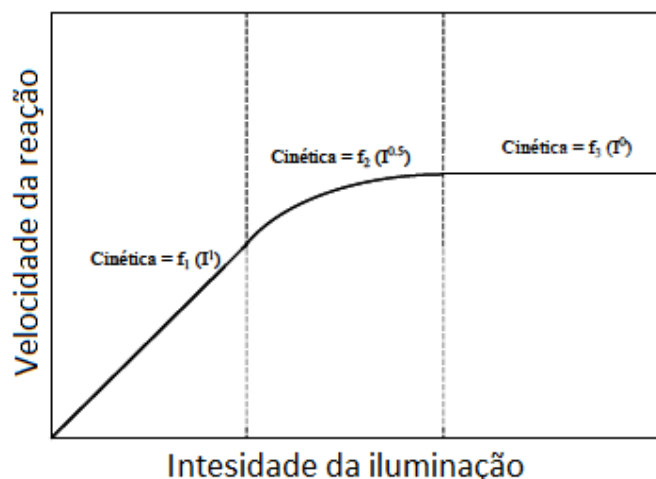


Figura 6. Relação da velocidade de reação com a intensidade da iluminação.
 Fonte: Adaptado de Galvéz et al. (2001).

A Figura 6 mostra que a cinética de reação varia em função da intensidade de radiação que está intimamente ligada à formação do par elétron-lacuna. Uma mudança da ordem de 1 para 0,5 significa que a recombinação do par elétron-lacuna começa a limitar a utilização dos fótons disponíveis e a mudança para uma ordem zero indica que, embora aumente a intensidade da reação, o semiconductor não pode mais gerar pares elétron-lacuna e a velocidade se mantém a mesma.

2.5.3 Oxigênio

Algumas substâncias, quando adicionadas ao meio reacional podem influenciar na eficácia do processo. Estas substâncias são denominadas de aditivos e podem ser compostos que tem poder oxidante, como por exemplo, o peróxido de hidrogênio e o oxigênio (GALVÉZ et al., 2001).

O oxigênio é bastante empregado nos processos de fotodegradação devido a seu baixo custo e por não disputar a adsorção com o semiconductor presente no meio. A adição de oxigênio, por exemplo, pode auxiliar a reação evitando a recombinação dos radicais livres e auxiliando na produção de radicais hidroxila (TEIXEIRA E JARDIM, 2004; YASMINA et al., 2014).

2.5.4 Concentração Inicial do Poluente

De acordo com Teixeira e Jardim (2004), a taxa de oxidação fotocatalítica aumenta com o aumento da concentração do contaminante orgânico até atingir um determinado ponto limite em que essa taxa de oxidação não é mais variável.

Essa variação está intimamente ligada com as características do poluente bem como do semicondutor utilizado na reação, pois vai depender se o poluente orgânico tem facilidade em ser adsorvido na superfície do semicondutor ou não (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

Akyol, Yatmaz e Bayramoglu (2004) identificaram comportamento diferente do citado por Teixeira e Jardim (2004), eles analisaram o efeito da concentração inicial do corante vermelho remazol na degradação fotocatalítica do mesmo. Os pesquisadores observaram que com o aumento da concentração do corante a taxa de degradação diminuiu e, dentre as possíveis causas para este comportamento, tem-se que o aumento da quantidade de corante faz com que os fótons tenham maior dificuldade para penetrarem na solução, resultando em uma menor adsorção dos fótons nos semicondutores e então diminuindo a reação de degradação.

Desta forma, investigar a influência da concentração inicial da cafeína na reação de fotodegradação da mesma pode ser interessante para a pesquisa.

2.6 FOTOCATALISADORES

Os fotocatalisadores são de fundamental importância na reação fotocatalítica; sua escolha, seu custo e suas propriedades fazem toda diferença na reação química.

Os fotocatalisadores comumente utilizados são semicondutores inorgânicos, que estão sob a forma de óxidos, sulfetos, compósitos e óxidos complexos, como por exemplo, o TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , entre outros, que em sua condição normal, os níveis de energia são descontínuos, não conduzem energia, contudo, quando em contato com fótons de energia igual ou maior à energia de *band gap*, ocorre a excitação eletrônica (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

A Figura 7 exemplifica os níveis energéticos de materiais condutor, semicondutor e não condutor.

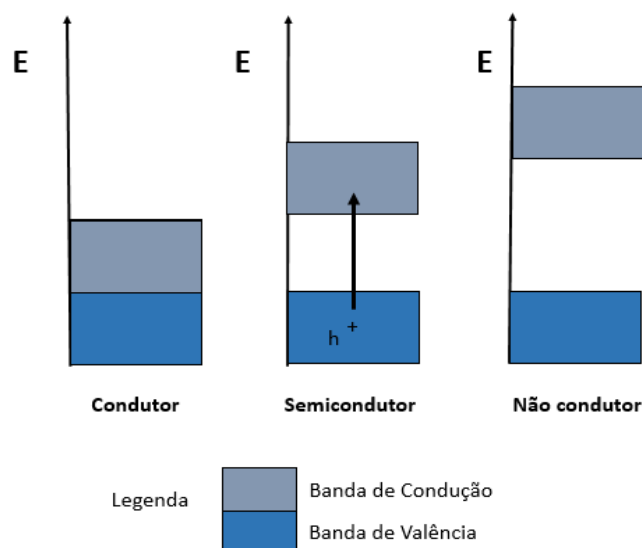


Figura 7. Representação de níveis energéticos de materiais.
 Fonte: Adaptado de TEIXEIRA E JARDIM (2004)

Em análise a Figura 7, pode-se concluir que nos materiais condutores não existe separação entre a banda de valência e a banda de condução, ou seja, os elétrons se movimentam entre as bandas. Já em materiais semicondutores, existe descontinuidade de energia entre as bandas, os elétrons passam da banda de valência para a banda de condução (excitação eletrônica) quando recebem energia superior ou igual à energia de *band gap*, e em materiais não condutores a descontinuidade de energia entre as bandas é enorme e não há a transferência de elétrons entre elas (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

A reação fotocatalítica pode ser afetada por condições dos semicondutores, tais como a estrutura do semicondutor, ou seja, sua cristalinidade, composição e área específica, e pode também ser influenciada pelo processo de recombinação do par elétron/lacuna, fato este que pode ser diminuído quando adicionado oxigênio no meio reacional por ser um receptor de elétrons (GAYA, 2014).

Como o processo de fotocatalise heterogênea tem como base a adsorção, a superfície do catalisador tem grande influência, devendo ser então fotoquimicamente resistente e fotoativa. Um exemplo de semicondutor que apresenta tais características é o TiO_2 e por isto é amplamente estudado e utilizado em fotocatalise heterogênea (GAYA, 2014).

2.6.1 Dióxido de titânio - TiO₂

Dentre os semicondutores mais utilizados tem-se o dióxido de titânio (TiO₂) devido à sua fotoestabilidade, por não ser tóxico e apresentar baixo custo (MIRANDA-GARCÍA et al., 2014). Pesquisas utilizam o TiO₂ em fotoreações para a degradação de contaminantes como a cafeína (CAROTENUTO et al., 2014), no tratamento de esgoto sanitário secundário (FERREIRA, 2005), alaranjado de metila e águas residuais (CHACKER et al., 2016), degradação da bactéria *Escherichia Coli* (HELALI et al., 2013; MIRANDA et al., 2016), na degradação de corante têxtil laranja reativo 122 (COLPINI et al., 2008), na descoloração do corante azul 5G (SOUZA et al., 2011) na redução de mercúrio (II) (LENZI et al., 2011) entre outros.

O titânio é o quarto metal e o nono elemento mais abundante no mundo, ele é encontrado em várias rochas ligado a outros elementos como em muitos minérios de ferro, em carvão e plantas (CARP; HUISMAN E RELLER, 2004)

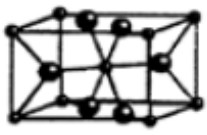
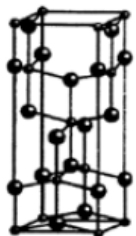
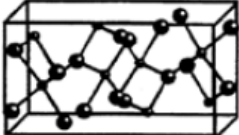
O TiO₂ é um semicondutor bastante utilizado em processos fotocatalíticos e em relação à sua estrutura cristalina pode ser encontrado em três fases distintas na natureza: rutilo (tetragonal), brookite (ortorrômbica) e anatase (tetragonal) sendo a forma rutilo a mais estável de todas e comumente encontrada em países como Brasil, EUA, alguns países africanos e Suíça (CARP; HUISMAN E RELLER, 2004; FELTRIN et al., 2013).

Como dito anteriormente, o fotocatalisador irá participar da reação após irradiação de luz, mas não será consumido. As formas anatase e rutilo são as mais utilizadas em fotocatalise, uma vez que, ambas conseguem absorver raios UV, e apresentam energia de *band gap* de 3,2 eV para anatase, 3,0 eV para o rutilo e 2,96 eV para brookite. Em relação às três formas do TiO₂, o rutilo consegue absorver raios mais próximos à faixa de luz visível, contudo, a forma anatase apresenta maior atividade fotocatalítica e a brookite é a mais complexa e mais difícil de ser sintetizada (FELTRIN et al., 2013; MITAL; MANOJ, 2011; ZIOLLI; JARDIM, 1998).

O TiO₂ comercial mais comum é o P-25 Degussa que é um pó branco composto por dióxido de titânio na forma anatase e rutilo. Essa mistura de cristalitos gera efeitos sinérgicos e nota-se uma ação fotocatalítica superior em comparação às fases puras (LUTTRELL et al., 2014).

A Tabela 3 apresenta as estruturas das três formas cristalinas do TiO₂.

Tabela 3 - Estruturas cristalinas do TiO₂.

Propriedades	Rutilo	Anatase	Brookite
	Tetragonal	Tetragonal	Otorrômbica
Estrutura cristalina			

Fonte: Adaptado de Mital; Manoj, (2011) e Feltrin et al., (2013).

2.6.2 Óxido de Zinco – ZnO

Outro semicondutor bastante empregado é o óxido de zinco (ZnO), devido ao seu baixo custo e suas propriedades, como forte capacidade de oxidação e boa propriedade fotocatalítica. Ele apresenta-se como um pó branco, inodoro e insolúvel em água e pode ser utilizado como catalisador em indústrias de borracha, de pintura, de fertilizantes e de cosméticos (LEE et al., 2016).

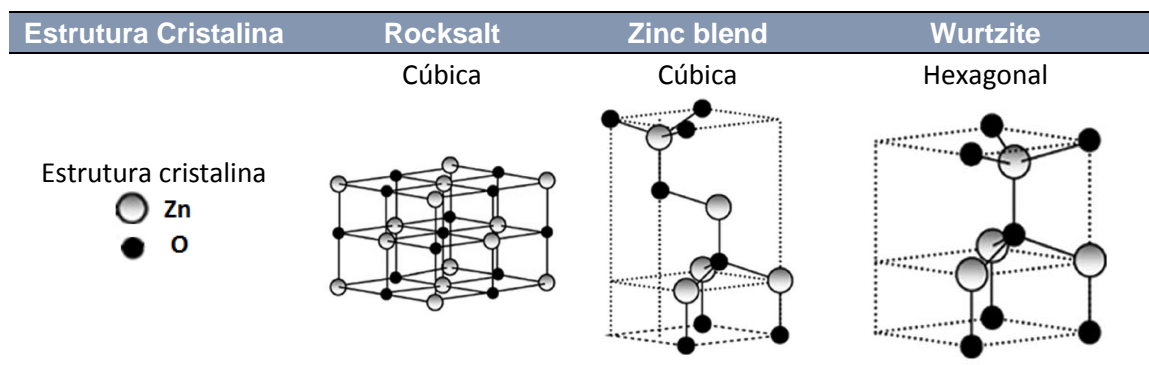
Estudos recentes têm utilizado o óxido de zinco em reações fotocatalíticas como semicondutor na degradação de poluentes, tais como: na degradação do fármaco Alprazolam (FINCUR et al., 2017), cafeína e do corante resazurina (BITENC et al., 2013), os compostos sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco (CRUZ et al., 2010), corante violeta de metila (JEYASUBRAMANIAN; HIKKU; SHARMA, 2015) entre outros.

O óxido de zinco apresenta energia de *band gap* (3,3 eV) próxima à energia do TiO₂ na forma anatase, sendo assim, estima-se que a sua ação fotocatalítica seja parecida ao TiO₂ o que o torna uma alternativa na utilização em processos fotocatalíticos pois, o ZnO é relativamente mais barato que o TiO₂. Outra característica interessante do composto é que ele consegue absorver uma ampla gama do espectro solar, contudo uma desvantagem é que pode ocorrer a fotocorrosão (LEE et al., 2016; MIRZAEI et al., 2016). De acordo com Hermes (2014) a fotocorrosão do ZnO acontece quando há “perda mássica de ZnO pela liberação de íons Zn⁺² na solução aquosa”.

Em relação à estrutura cristalina do ZnO ele pode apresentar três formas diferentes *rocksalt*, *wurtzite* e *zinc blend*. A estrutura *rocksalt* só é produzida sob altas pressões, sendo então a forma mais rara do óxido de zinco, já as estruturas

wurtzite (hexagonal) e a *zinc blend* (cúbica) apresentam-se bem semelhantes tendo apenas o ângulo das unidades tetraédricas diferentes, sendo 60° para zinc blend e 0° para wurtzite. Das três, a estrutura mais comum é a *wurtzite*, pois apresenta maior estabilidade termodinâmica entre as demais estruturas (ASHRAFI; JAGADISH, 2007; COLEMAN; JAGADISH, 2006; LEE et al., 2016). A Tabela 4 apresenta as estruturas cristalinas citadas do ZnO.

Tabela 4 - Estruturas cristalinas do ZnO.



Fonte: Adaptado de Lee et al. (2016).

Ainda em relação à estrutura cristalina do ZnO, de acordo com Wang et al. (2017) a estrutura possui alguns defeitos intrínsecos, como por exemplo vacâncias de oxigênio e vacâncias de íons de zinco que podem desempenhar papel importante na atividade fotocatalítica do material, contudo, os pesquisadores revelam que grandes defeitos na estrutura do ZnO podem resultar em uma diminuição da atividade fotocatalítica, isto porque podem atuar como centros de recombinação do par elétron-lacuna. Bhatia e Verma (2017) verificaram experimentalmente que um aumento nos defeitos na superfície do ZnO, bem como a variação na energia de *band gap* do material melhorou a eficiência fotocatalítica do ZnO estudado.

2.7 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

A preparação do catalisador acontece por diversas formas, no geral estão envolvidas técnicas que serão realizadas de acordo com o tipo de catalisador que se deseja obter.

Há diferentes tipos de catalisadores utilizados em processos industriais, tais como: catalisadores mássicos, que podem ser metais, óxidos, óxidos mistos entre outros, catalisadores compostos por duas fases e catalisadores aglomerados (SCHMALL, 2011).

Os catalisadores que contém duas fases, apresentam uma delas denominada suporte e outra fase ativa, que é obtido por processos como impregnação, precipitação ou precipitação por deposição; o suporte tem a função de ampliar a área e dispersar a fase ativa, já a fase ativa fica encarregada de interagir durante a reação química e pode ser composta por um metal ou óxido, contudo, alguns suportes podem também serem ativos, fazendo com que o catalisador tenha duas fases ativas com distintas funcionalidades. Os catalisadores aglomerados também apresentam duas fases, e são obtidos principalmente por processos de precipitação por deposição, sendo que a fase ativa é dispersa por todo o material e não só na superfície (SCHMAL, 2011).

De forma geral ainda de acordo com Schmal (2011), sabendo-se qual catalisador deseja-se obter, os processos para a preparação destes podem ser divididos em:

- Método de precipitação: O objetivo da precipitação é obter um sólido a partir de uma solução líquida. A precipitação leva à obtenção de precipitados cristalinos ou precipitados em forma de gel. Este último pode ser amorfo ou pouco cristalino, hidrogel ou floco.
- Método de co-precipitação: Nesta técnica, parte-se de dois precursores distintos e um agente precipitante, obtém-se um precipitado com duas fases ativas.
- Método de precipitação por deposição: Com esse método é possível obter fases superficiais homogêneas e muito ativas. Utiliza-se suportes em forma de pó que são incluídos à solução precipitante, no qual estes suportes ficam dispersos em suspensão e sobre o qual será disposto o precipitante.
- Método de impregnação: Técnica amplamente utilizada que é realizada a partir de uma solução (com concentração definida) de metal a qual impregnará o suporte, com isso será variado o tempo, temperatura e pH de modo a adsorver a fase ativa, fazendo com que após tratamentos térmicos posteriores, a fase ativa (metal) esteja fixada no suporte.

As técnicas acima citadas diferem entre si, mas apresentam o mesmo objetivo, a preparação de um catalisador. Deste modo, faz-se necessário definir o método que melhor se adapta ao trabalho, bem como os materiais (precursores), e condições como temperatura e pH, a serem empregados.

Na literatura, variados catalisadores com diferentes fases ativas e suportes já foram estudados, tais como: zircônia dopada com ferro (DESTRO, 2012), prata em Nb_2O_5 (SILVA et al., 2002), TiO_2 com prata (CHACKER et al., 2016; LENZI et al., 2011), TiO_2 em Zeólita (MERG et al., 2010), e catalisadores de TiO_2 dopados com diferentes metais tais como, cobre, prata, ouro, zinco, paládio, ferro, cobalto, alumínio, estanho (CORRADINI et al., 2008; MAHY et al., 2016; SILVA; LANSARIN E MORO, 2013) etc. O intuito da adição de tais metais de transição, por exemplo, é de se melhorar o desempenho fotocatalítico do catalisador.

2.7.1 Ferro

O Ferro é um elemento químico cujo símbolo é o Fe, sendo considerado um dos metais mais abundantes da Terra e quase todos os solos e rochas existentes contém traços do componente. Em relação aos minérios de ferro que tem ocorrência natural, os principais são a hematita, a goethita e a magnetita e todos eles apresentam teores acima de 60% em massa de ferro (OLIVEIRA; FABRIS E PEREIRA, 2013).

O emprego de ferro e óxidos de ferro na ciência é diversificado, sendo que na catálise e adsorção, os mesmos tornam-se interessantes devido às suas propriedades redox e texturais, bem como quando impregnado em suportes pode melhorar o comportamento e o desempenho do catalisador (JO; LEE, 2013; OLIVEIRA; FABRIS E PEREIRA, 2013). De acordo com Jo e Lee (2013), o ferro quando empregado no dióxido de titânio melhora o desempenho fotocatalítico na decomposição de poluentes em meio aquoso. No estudo de Souza et al. (2011) os autores identificaram que a adição tanto de prata quanto de ferro no catalisador de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-AlO}_3$ aumenta a taxa de descoloração do corante azul reativo 5G.

No estudo de MAHY et al., (2016) foi possível verificar que dentre os íons metálicos que foram adicionados ao TiO_2 , o ferro com a porcentagem de 0,5% apresentou uma melhora na fotoeficiência em relação ao TiO_2 P-25 Degussa puro, dessa forma a avaliação da impregnação de ferro em suportes de TiO_2 e ZnO se

torna interessante, pois o custo desses materiais como o ferro é relativamente baixo em relação a outros mais nobres como, por exemplo, o ouro.

2.7.2 Prata

A prata é um elemento químico cujo símbolo é o Ag, apresenta a menor resistividade dos metais, alta resistência a oxidação, não é tóxico e é relativamente barato. Utilizar prata em ZnO, por exemplo, pode fazer com que haja uma melhoria na distribuição de cargas na superfície, nas propriedades óticas e pode evitar a recombinação do par elétron-lacuna (Van Nghia et al., 2012).

Alguns trabalhos já relataram melhoria na degradação de alguns contaminantes como Rodamina B, indigotina (composto da tintura do azul anil), desinfecção da água com E. coli, quando utilizaram Ag em TiO₂ na reação de fotocatalise (Chacker et al., 2016), bem como na redução de mercúrio (II) quando utilizado catalisador de Ag/TiO₂ (LENZI et al., 2011).

Além disso, a prata apresenta função antibacteriana. De acordo com Penacek et al. (2006), materiais contendo prata são utilizados em áreas como medicina para reduzir infecções em tratamentos de queimaduras, bem como auxiliar na não colonização de bactérias em próteses. Outra área em que também se utilizam materiais de prata ou com prata é no tratamento de água para desinfecção da mesma. Os pesquisadores ainda descrevem que os tamanhos das partículas podem influenciar nesse efeito antimicrobiano, sendo que, quanto menor a partícula maior sua capacidade antimicrobiana. Desta forma, estudar a impregnação de prata em suportes como TiO₂ e ZnO pode ser interessante na degradação fotocatalítica de poluentes emergentes.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os reagentes e a metodologia utilizados para a preparação dos catalisadores suportados, as técnicas de caracterização empregadas e o processo das reações fotocatalíticas.

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS

Os óxidos de ZnO e TiO₂ (fornecidos pela DINÂMICA) foram impregnados com ferro e prata utilizando como metodologia a impregnação por via úmida com excesso de solvente.

3.1.1 Metodologia de Impregnação com Excesso de Solvente

O processo de impregnação utilizado é ilustrado na Figura 8.

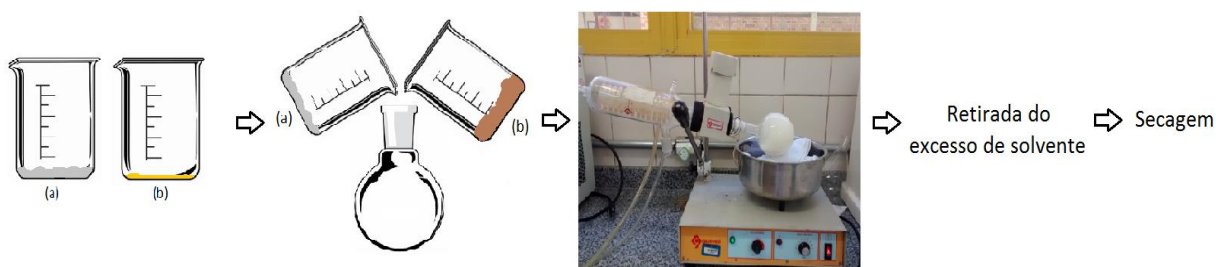


Figura 8. Processo de impregnação dos catalisadores.

A metodologia seguiu os seguintes passos: em um béquer pesou-se a quantidade desejada de óxido (ZnO ou TiO₂), usado como suporte e, em um outro béquer pesou-se a quantidade do sal precursor do metal, nitrato de prata (AgNO₃ fornecido pela NEON) e ou nitrato de ferro III (ico) (Fe(NO₃).9H₂O fornecido pela DINÂMICA) necessária para a impregnação do suporte. Neste último béquer adicionou-se água ultrapura (milipore Mili-Q) até completa solubilização do sal precursor do metal. Em seguida, o óxido usado como suporte e a solução aquosa contendo o metal foram adicionados em um balão de fundo redondo que foi mantido sob agitação constante por 24 horas em um sistema de evaporador rotativo sem aquecimento. Após a obtenção da mistura, o excesso de solvente (água) foi retirado

por evaporação a vácuo no sistema de rotaevaporação com aquecimento, na temperatura de 90° C e, em seguida, o catalisador foi colocado em uma estufa com circulação e renovação de ar (SOLAB – SL 102) a 100°C por 20 horas para completa secagem do material.

Os catalisadores preparados pelo método da impregnação por via úmida com excesso de solvente estão denominados na Tabela 5.

Tabela 5 - Catalisadores preparados pelo método de impregnação via úmida com excesso de solvente.

Suporte TiO ₂	Suporte ZnO
8%Ag em TiO ₂	8%Ag em ZnO
8%Fe em TiO ₂	8%Fe em ZnO
8%Ag e 8%Fe em TiO ₂	8%Ag e 8%Fe em ZnO

A quantidade de 8%, em massa, de metal foi definida de acordo a pesquisa realizada por Coelho et al. (2016) que identificou que a porcentagem de 8% de Fe em ZnO foi umas das melhores para a redução de Hg(II). No presente trabalho, essa quantidade de ferro e/ou prata foi o ponto de partida para os primeiros testes com o objetivo de determinar qual o melhor óxido a ser usado como suporte na composição dos catalisadores a serem aplicados na degradação da cafeína. Após essa identificação, novos catalisadores foram preparados, utilizando a mesma metodologia descrita acima, contudo com diferentes cargas metálicas (1%, 3% e 5%).

3.1.2 Tratamento Térmico

Após a secagem, cada catalisador a ser utilizado na degradação da cafeína, na primeira etapa do trabalho, foi dividido em duas porções, sendo uma delas estudada daquela forma, ou seja, após o processo de secagem, denominados catalisadores não calcinados, e a outra porção enviada para um processo de calcinação em forno mufla (Quimis), denominados catalisadores calcinados, seguindo uma rampa de aquecimento como mostra a Figura 9. A temperatura de calcinação de 400°C foi determinada com base nos resultados obtidos com as análises de térmicas (TGA) apresentadas no item 4.2.1.

O processo de calcinação foi realizado com a finalidade de remover possíveis resíduos da superfície do catalisador e de verificar se este tratamento térmico tem influência no desempenho do catalisador quando aplicado na degradação do poluente, cafeína. Sendo assim, os testes de fotocatalise heterogênea foram realizados com todos os catalisadores suportados preparados pelo método da impregnação via úmida com excesso de solvente, contendo 8% em massa de ferro e/ou prata, calcinados e não calcinados, visando avaliar a influência da adição do metal no desempenho dos catalisadores; além dos óxidos comerciais puros, TiO₂ e ZnO e do TiO₂ P25 Degussa, para efeitos de comparação entre os dois tipos de titânia.

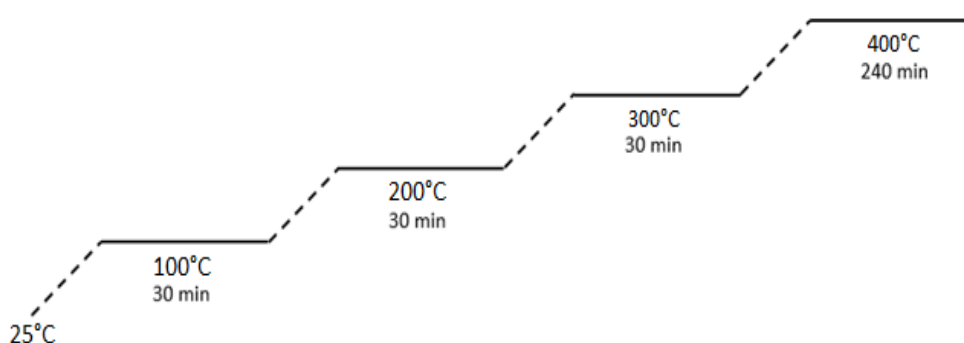


Figura 9. Rampa de aquecimento na calcinação.

Em resumo, todos os catalisadores estudados nesta primeira etapa do trabalho estão listados na Tabela 6.

Tabela 6 - Catalisadores estudados na primeira etapa do trabalho.

Catalisadores com TiO ₂	Catalisadores com ZnO
TiO ₂ comercial	ZnO comercial
TiO ₂ comercial calcinado	ZnO comercial calcinado
8%Ag em TiO ₂ não calcinado	8%Ag em ZnO não calcinado
8%Ag em TiO ₂ calcinado	8%Ag em ZnO calcinado
8%Fe em TiO ₂ não calcinado	8% Fe em ZnO não calcinado
8%Fe em TiO ₂ calcinado	8% Fe em ZnO calcinado
8%Ag e 8%Fe em TiO ₂ não calcinado	8%Ag e 8%Fe em ZnO não calcinado
8%Ag e 8%Fe em TiO ₂ calcinado	8%Ag e 8%Fe em ZnO calcinado
TiO ₂ P25 Degussa	

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos catalisadores, por diferentes técnicas, pode auxiliar na compreensão do comportamento de cada material quando aplicado no tratamento de águas contendo compostos orgânicos, neste caso, a cafeína. Desta forma, todos os catalisadores suportados, preparados pelo método de impregnação via úmida com excesso de solvente, calcinados e não calcinados, bem como os óxidos comerciais puros, também calcinados e não calcinados, foram caracterizados por análises térmicas: análise termogravimétrica (TGA) e análise exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX), medidas de adsorção e dessorção de N₂ (determinação da área específica ou área B.E.T, diâmetro médio e volume específico de poros e isotermas de adsorção) e espectroscopia fotoacústica.

3.2.1 Análises Térmicas: Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica TGA consiste em uma análise térmica, na qual pode-se verificar as alterações que uma determinada variação na temperatura, como um aquecimento programado, pode provocar na massa do material. Essa técnica tem como finalidade, por exemplo, identificar a faixa de temperatura em que um determinado material começa a se decompor (GIOLITO, 2004).

A análise DSC é uma técnica em que se avalia a variação da entalpia da amostra quando comparada a um material de referência inerte, no qual ambos são submetidos a uma programação de temperatura. Esta técnica é utilizada para identificar, por exemplo, mudança de fase (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

O equipamento utilizado neste trabalho foi um Netzsch- modelo STA 409 PG com atmosfera de Argônio (Ar) e com vazão volumétrica de 30 mL min⁻¹, forno HT com uma variação de temperatura da temperatura ambiente até 1000°C com velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹. Esta análise foi realizada no COMCAP na Universidade Estadual de Maringá.

3.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise por difração de raios X permite identificar as fases cristalinas presentes no material estudado. De acordo com Albers et al. (2002) essa

metodologia apresenta simplicidade em sua aplicação como também confiabilidade dos resultados, pois para cada fase cristalina tem-se um perfil de difração característico.

O equipamento utilizado nesta pesquisa foi um difratômetro de Raios X Bruker D8 Advance, 2θ de 5 a 80° , com $2^\circ/\text{min}$ na varredura, 40 kV e 35 mA que fica localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) na UEM. O resultado obtido foi então comparado com o banco de dados do programa X'Pert HighScore e com os padrões publicados pela JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (1995).

3.2.3 Análise Textural por Medidas de Adsorção-dessorção de N_2

A partir desta técnica é possível identificar as propriedades texturais dos catalisadores tais como, área específica (S_o), volume específico de poro (V_p) e diâmetro médio de poro (d_p), bem como as isotermas de adsorção.

No presente trabalho, utilizou-se para esta caracterização o método de fisissorção de nitrogênio (N_2). De acordo com Schmal (2011), a fisissorção acontece em baixas temperaturas, sendo uma técnica que atinge rapidamente o equilíbrio e apresenta-se como um processo reversível, contudo, em materiais que apresentam poros muito pequenos tais como zeólitas e carvões, a fisissorção é mais lenta, pois o processo é limitado pela taxa de difusão do gás, neste caso N_2 nos poros do sólido.

O equipamento utilizado foi o QUANTACHROME – Modelo Nova 2000 e as análises foram realizadas com a adsorção de N_2 a 77 K. O equipamento utilizado fica localizado na Universidade Federal do Paraná (UFPR), campus Palotina. O cálculo da área específica foi realizado por meio do método B.E.T (Braunauer, Emmet e Teller) e o volume de poro e o diâmetro médio de poro foram determinados a uma pressão relativa de 0,99.

3.2.4 Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica que utiliza-se de processos de transferência de energia que resultem em geração de calor, para determinação das propriedades ópticas dos materiais semicondutores (ASTRATH et al., 2006).

A análise permite determinar a energia de *band gap* dos materiais, ou seja, a energia mínima necessária para a excitação dos elétrons. Na análise utiliza-se de uma fonte de luz com lâmpada de arco de Xenônio (Oriental, modelo 68820), com potência nominal de 1000 W, e emissão no intervalo entre 180 e 4000 nm. A luz emitida passa por um monocromador, (Oriental, modelo 77250 (1/8 m)), com fendas de entrada e saída, ajustadas em 3,16 mm. A frequência de modulação da luz é controlada por um modulador mecânico, (Stanford Research Systems, modelo SR 540) que, com um fotodiodo, fornece um sinal de referência para o amplificador (lock-in). O microfone acoplado à célula fotoacústica (Brüel & Kjaer, modelo BK 2669) está conectado a uma fonte de alimentação e a um pré-amplificador. O sinal do microfone é transferido para amplificador sincronizado (EG & G Instruments, modelo 5110). O amplificador fornece a intensidade e a fase do sinal fotoacústico que são então transferidos para um computador pessoal e os espectros são normalizados com relação ao sinal do carbono. Todos os espectros fotoacústicos foram obtidos a uma frequência de modulação de 23 Hz.

Para o cálculo da energia de *band gap* utilizou-se a equação (1), descrita a seguir:

$$\lambda = \frac{hc}{E_{gap}} = \frac{1240}{E_{gap}} \quad (1)$$

Na qual, h é a constante de Planck ($4,13 \cdot 10^{-15}$ eV.s), c é a velocidade da luz no vácuo ($3,0 \cdot 10^{17}$ nm s⁻¹), λ é o comprimento de onda (nm) e E_{gap} (eV) é a energia de *band gap* direta i.e., $m=2$.

Sendo que, a energia de *band gap* direta foi adquirida a partir de um encaixe linear no gráfico obtido do quadrado do coeficiente de absorção $((Abs \times (1240/\lambda))^2)$ em função da energia do fóton $(1240/\lambda)$ (ASTRATH et al., 2006).

3.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS

3.3.1 Fotólise

Antes das reações de degradação fotocatalíticas propriamente ditas, foi realizado um ensaio na ausência de catalisador e presença de radiação (fotólise) fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, para verificar o grau de

degradação de cafeína somente pela incidência de radiação no meio reacional. Para a realização deste experimento, seguiram-se os mesmos procedimentos apresentados no item 3.3.2, contudo, como já mencionado, sem a presença de catalisador.

3.3.2 Testes Fotocatalíticos na Presença de Radiação de 125 W

Nos ensaios realizados com radiação de 125 W, todos os catalisadores preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, calcinados e não calcinados, bem como os óxidos comerciais puros (ZnO e TiO₂), também calcinados e não calcinados, constantes na Tabela 6, foram testados visando selecionar quais catalisadores, num total de 4, apresentam os melhores desempenhos quando aplicados na degradação da cafeína presente em solução aquosa. Desta forma, os experimentos subsequentes foram realizados somente com os melhores catalisadores.

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos uma solução de cafeína (20 mg L⁻¹) foi preparada em água (Milipore Mili-Q) e a concentração de catalisador utilizada nos experimentos foi fixada em 0,3 g L⁻¹. Desta forma, 0,3 g de catalisador foram adicionadas a 1 L da solução aquosa contendo cafeína, e a mistura reacional foi introduzida em um reator de vidro, cilíndrico, de 2L de volume nominal. O pH natural da solução (aproximadamente 6,5) não foi ajustado e a reação foi conduzida com o reator aberto ao ambiente. O fluxo de oxigênio para o meio reacional foi mantido num sistema de borbulhamento na vazão volumétrica de 0,5 L min⁻¹.

O sistema ainda contava com um agitador magnético para manter a mistura reacional homogênea, e a lâmpada foi acoplada logo acima do reator (Figura 10). Com a finalidade de manter a temperatura constante (aproximadamente 23°C) o reator foi envolvido por uma camisa de borracha para resfriamento, com entrada e saída para passagem de água fria. Em tempos determinados, amostras eram coletadas e filtradas em filtro de seringa com membrana de nylon (tamanho de poro 0.22 µm e diâmetro de 13 mm). A concentração residual de cafeína era analisada em espectrofotômetro UV-Vis (Femto-800 XI) com comprimento de onda de 275 nm, e a unidade reacional utilizada para os ensaios experimentais é mostrada na Figura 10.

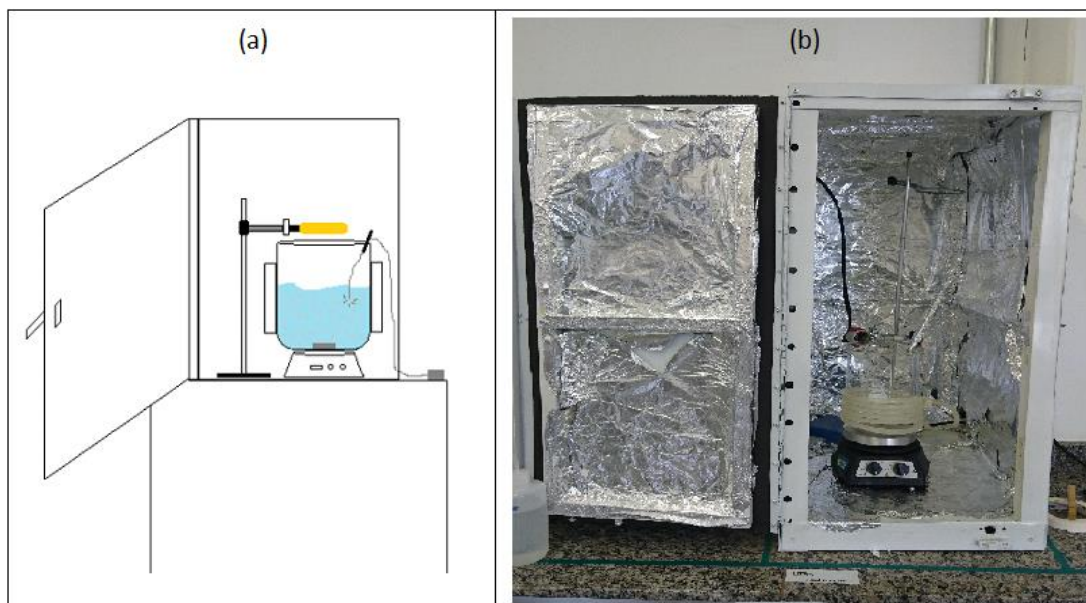


Figura 10. Unidade reacional para o teste com lâmpadas (a) Ilustração da unidade reacional (b) unidade reacional real.

Ao final de cada teste, para cada catalisador, gráficos da concentração de cafeína em função do tempo de reação foram construídos. Definidos os melhores fotocatalisadores, seguiu-se a novos testes conforme indicados no fluxograma apresentado na Figura 11.

3.3.3 Teste de pH

O teste de pH foi realizado com o objetivo de verificar se um meio reacional ácido ou básico tem influência na degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea. Nestes testes, o pH da solução aquosa contendo a cafeína foi ajustado em 3 utilizando-se de gotas de uma solução de NaOH na concentração de 1 mol L^{-1} e ajustado em 10 utilizando-se de gotas de uma solução de HNO_3 também na concentração de 1 mol L^{-1} . A reação foi conduzida utilizando a mesma metodologia apresentada no item 3.3.2, porém com ajuste de pH.

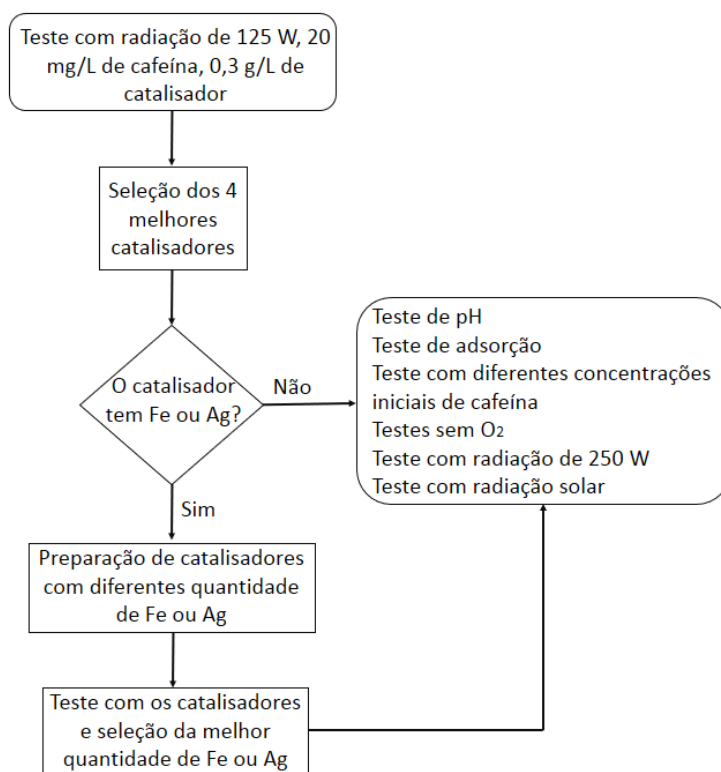


Figura 11. Fluxograma da metodologia experimental utilizada.

3.3.4 Teste de Adsorção

Os testes de adsorção tiveram por finalidade verificar se ocorre a adsorção da cafeína na superfície do catalisador na ausência de radiação. As demais etapas seguiram a mesma metodologia apresentada no item 3.3.2, contudo no sistema reacional não havia a camisa de resfriamento e nem a radiação fornecida pela lâmpada.

3.3.5 Teste com Diferentes Concentrações de Cafeína

Nestes experimentos utilizaram-se concentrações iniciais de cafeína de 10 mg L^{-1} e de 30 mg L^{-1} . As demais etapas seguiram a mesma metodologia apresentada no item 3.3.2.

3.3.6 Teste com ausência de O_2

Nestes ensaios, seguiu-se a mesma metodologia apresentada no item 3.3.2. Contudo, o O_2 foi suprimido do meio reacional.

3.3.7 Teste com Radiação de 250 W

Os ensaios experimentais realizados com a lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W seguiram a mesma metodologia utilizada nos testes realizados com a lâmpada de 125 W, descrita no item 3.3.2.

3.3.8 Teste com Radiação Solar

O sistema reacional utilizado nestes experimentos é mostrado na Figura 12. A radiação solar foi medida em tempos determinados ao longo da reação por um radiômetro Sentry – Modelo ST-513. A metodologia utilizada foi a mesma apresentada no item 3.3.2, contudo, sem a presença da lâmpada e da camisa de resfriamento que envolvia o reator. Ainda neste sistema foi adicionado um suporte no formato cônico encapado com papel alumínio fixado ao redor do reator, para auxiliar no direcionamento da radiação solar (Figura 12). Os testes foram realizados nos dias 21 e 22 de março de 2017.

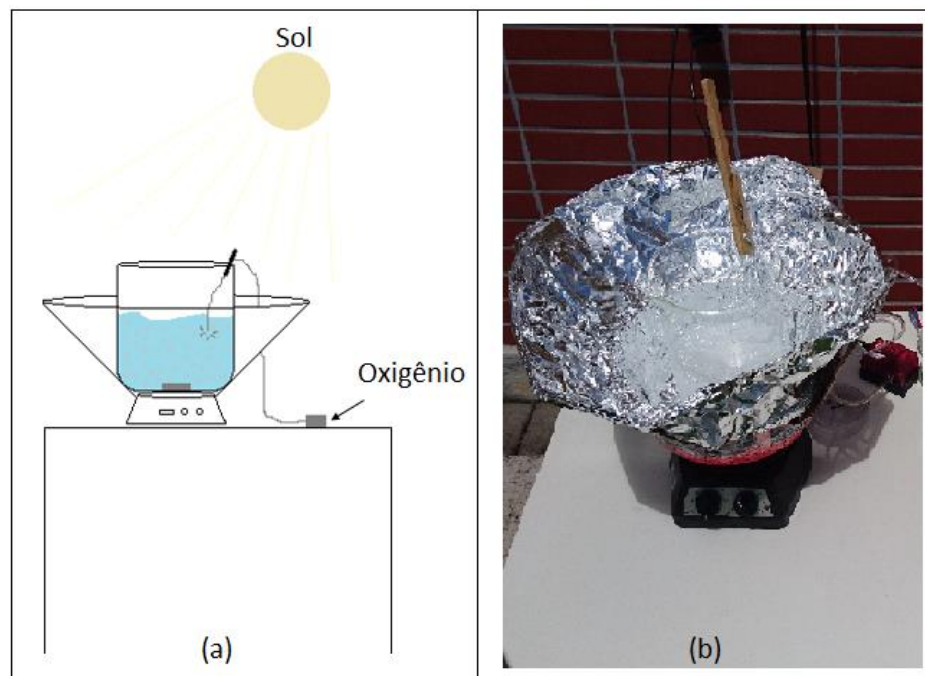


Figura 12. Unidade reacional para teste solar (a) ilustração da unidade reacional (b) unidade reacional real.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos com a pesquisa, tais como, seleção dos melhores catalisadores para a reação de degradação de cafeína por fotocatalise heterogênea, as condições operacionais mais favoráveis para este sistema, e a comparação entre diferentes fontes de radiação na degradação da cafeína do poluente.

4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Todos os catalisadores preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, calcinados e não calcinados, bem como os óxidos puros comerciais, usados como catalisadores, também calcinados e não calcinados são mostrados na Figura 13.

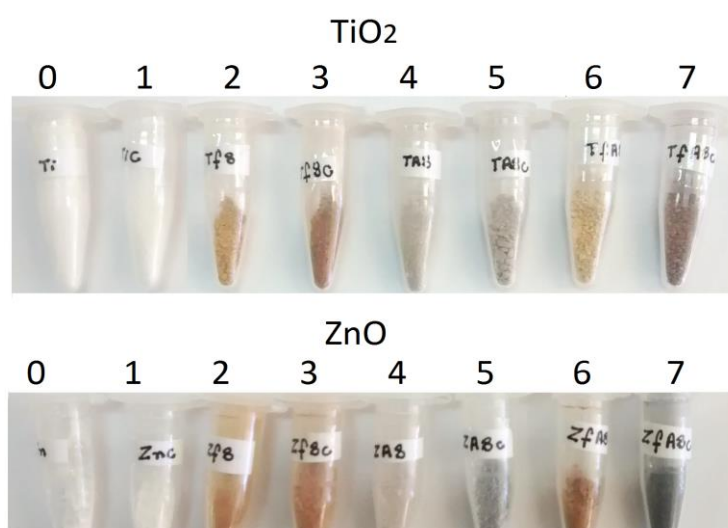


Figura 13. Óxidos comerciais e catalisadores suportados, calcinados e não calcinados aplicados na degradação da cafeína.

Os catalisadores localizados na parte superior da Figura 13 foram preparados usando TiO₂ como suporte e, os localizados na parte inferior foram preparados utilizando o ZnO como suporte, de acordo com a seguinte identificação: 0 - óxido puro (TiO₂ ou ZnO) não calcinado; 1 - óxido puro (TiO₂ ou ZnO) calcinado; 2 - Fe/TiO₂ ou Fe/ZnO, não calcinado; 3 - Fe/TiO₂ ou Fe/ZnO, calcinado; 4 - Ag/TiO₂

ou Ag/ZnO, não calcinado; 5 - Ag/TiO₂ ou Ag/ZnO, calcinado; 6 - Fe-Ag/TiO₂ ou Fe-Ag/ZnO, não calcinado; 7 - Fe-Ag/TiO₂ ou Fe-Ag/ZnO, calcinado.

Em análise a Figura 13 é possível verificar a diferença de cores entre os catalisadores testados na degradação da cafeína. Esta diferença está relacionada aos metais adicionados, Fe ou Ag, que apresentam suas cores características quando oxidados. Ainda nesse contexto, nota-se que após o tratamento térmico de calcinação, os catalisadores apresentaram uma coloração mais acentuada em relação ao seu similar não calcinado, exceto para o TiO₂ e ZnO puros, calcinados e não calcinados, que a olho nu são idênticos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 Análises Térmicas: Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises térmicas (TGA e DSC) foram realizadas nos catalisadores não calcinados visando determinar qual a melhor temperatura de calcinação (TGA), bem como os efeitos do calor associados às reações químicas e alterações físicas (DSC). Os perfis obtidos com as análises térmicas (TGA/DSC) para os óxidos puros comerciais, bem como para os catalisadores suportados preparados pelo método da impregnação são apresentados na Figura 14. Pelas curvas TGA obtidas para os fotocatalisadores ZnO e TiO₂, comerciais, apresentadas nas Figuras 14 a e 14 a.1, respectivamente, nota-se que as amostras mantiveram-se praticamente estáveis termicamente durante toda a análise. Resultados similares foram encontrados por El-zaher, Melegy e Guirguis (2014) e por Hajibeygi et al. (2017). Para o TiO₂, a perda total de massa foi de aproximadamente 3% enquanto que para o ZnO foi de apenas 1,5%. Em análise as curvas do TGA, nota-se que os catalisadores suportados apresentaram comportamento diferente dos materiais puros, contudo, parecidos entre si, exceto para o catalisador 8%Ag/ZnO. A maioria dos catalisadores suportados apresentou perda de massa na região de temperatura entre 100 e 400°C que pode ser atribuída à eliminação de água adsorvida na superfície do catalisador, à eliminação de nitratos provenientes do sal precursor e da H₂O hidroxílica, usados na preparação do catalisador, conduzindo à formação de óxidos mistos.

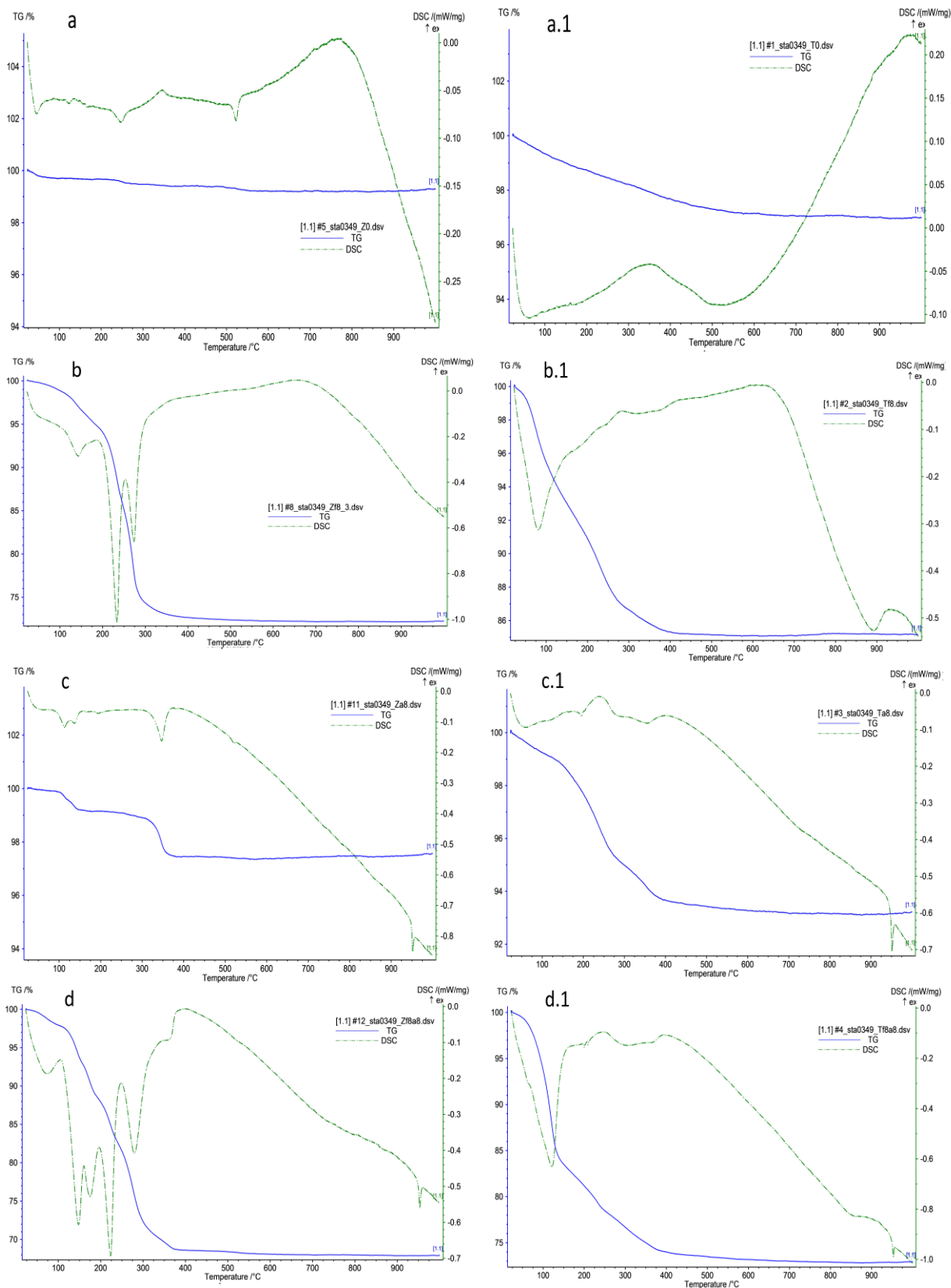


Figura 14. Perfis TGA/DSC: a) ZnO; a.1) TiO₂; b) 8%Fe/ZnO; b.1) 8%Fe/TiO₂; c) 8%Ag/ZnO; c.1) 8%Ag/TiO₂; d) 8%Fe8%Ag/ZnO; d.1) 8%Fe8%Ag/TiO₂ (— TGA; - - - DSC).

A perda percentual (%) de massa relativa a esta região de temperaturas foi de 27,8%, 14,3%, 6,5%, 31,8% e 27,3% para os catalisadores 8%Fe/ZnO, 8%Fe/TiO₂, 8%Ag/TiO₂, 8%Fe-8%Ag/ZnO e 8%Fe-8%Ag/TiO₂, respectivamente, não sendo observada qualquer perda de massa adicional com o aquecimento até 1000°C. Já para o fotocatalisador 8%Ag/ZnO (Figura 14 c) a análise do perfil de TGA mostra a presença de dois picos bem definidos, indicando que ocorreu perda de massa principalmente em duas regiões de temperatura, uma a baixas temperaturas (100°C), atribuída à eliminação de água adsorvida na superfície do sólido e, outra a alta temperatura (350°C) atribuída à eliminação de nitratos provenientes do sal precursor e da H₂O hidroxílica, usados na preparação do catalisador, conduzindo à formação de óxidos mistos. A perda percentual (%) de massa relativa a estas regiões de temperaturas foi cerca de 1% na região de baixa temperatura (100°C), e de 2,6% na região de alta temperatura (350°C), não sendo observada qualquer perda de massa adicional com o aquecimento até 1000°C. Desta forma, todos os catalisadores suportados, bem como os óxidos comerciais puros foram calcinados a 400°C por 4 horas, de acordo com a rampa de aquecimento apresentada no item 3.1.2.

As curvas obtidas com as análises DSC, por sua vez, mostram picos exotérmicos e endotérmicos que não seguem um comportamento padrão para os diferentes tipos de catalisadores. Coelho et al. (2015) estudaram diferentes porcentagens (5, 8, 10 e 15%) de Fe em TiO₂ bem como em ZnO. Os autores descrevem que os picos endotérmicos podem estar relacionados a decomposição e desidratação do material, ao passo que, os picos exotérmicos podem ser atribuídos a possíveis alterações físicas de cristalização e reações de oxidação.

De modo geral, para os fotocatalisadores suportados em ZnO, alguns picos característicos deste material podem ser localizados nas curvas DSC, tais como picos endotérmicos localizados entre 100 e 200°C que estão relacionados a desidratação do material. Picos exotérmicos em aproximadamente 210°C podem ser atribuídos à recristalização do material e picos endotérmicos localizados a aproximadamente 360°C são característicos de fusão. No ZnO puro aparece um pico exotérmico em 525°C que pode representar oxidação do produto de evaporação e do resíduo carbonizado respectivamente (GIOLITO, 2004).

Para os catalisadores suportados em TiO₂, bem como para a titânia comercial nota-se picos endotérmicos entre 100 e 200°C que também podem ser atribuídos à

desidratação do material. Os catalisadores contendo Fe e Ag suportados em TiO_2 apresentam, em sua maioria, uma decomposição do material a uma temperatura em torno de 500°C e 600°C , identificada pelo declínio da curva DSC, já a titânia comercial apresentou comportamento oposto ao observado para seus catalisadores suportados com os metais. No estudo de Ansaree e Upadhyay (2015), o TiO_2 na forma rutilo estudado pelos autores, apresentou comportamento semelhante para os catalisadores aqui suportados em TiO_2 (8%Fe/ TiO_2 , 8%Ag/ TiO_2 e 8%Fe-8%Ag/ TiO_2).

Ainda em relação à análise DSC das amostras suportadas em TiO_2 , semelhantes resultados podem ser verificados no estudo de Coelho et al. (2015) que analisaram catalisadores com 5, 8, 10 e 15% de Fe em TiO_2 .

4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

Para identificar as fases cristalinas presentes nas amostras, os catalisadores à base de ZnO e TiO_2 , preparados pelo método da impregnação úmida com excesso de solvente, bem como os óxidos comerciais puros foram submetidos à análise de difração de raios X e os resultados obtidos foram comparados ao banco de dados do programa X'Pert HighScore e com os padrões publicados pela JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (1995).

4.2.2.1 Catalisadores à base de ZnO

Os difratogramas obtidos para ZnO comercial puro, bem como para os catalisadores suportados à base de ZnO contendo ferro e prata (8%Fe/ZnO, 8%Ag/ZnO, 8%Fe-8%Ag/ZnO), não calcinados e calcinados a 400°C (designados pelo índice c), estão apresentados na Figura 15.

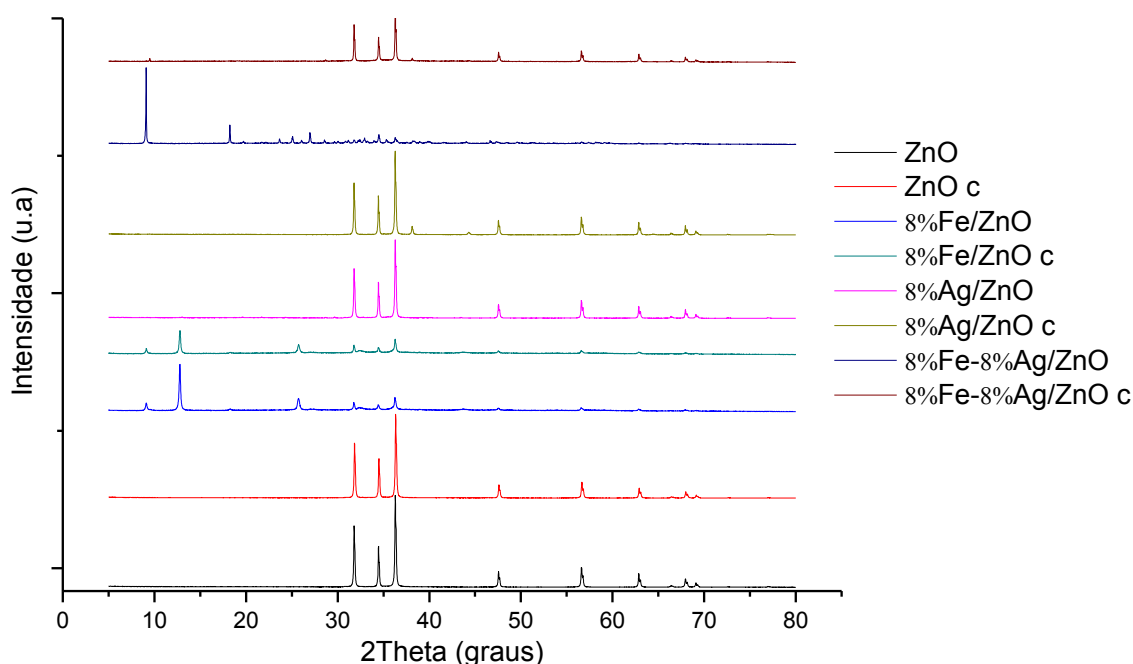


Figura 15. Difratogramas de Raios X para os catalisadores a base de ZnO.

Em análise aos resultados apresentados na Figura 15 identificou-se para os óxidos de zinco puro, não calcinado e calcinado características de cristalinidade em forma hexagonal *wurtzite*, sendo esta, a mais comum para este material. Os picos característicos para este material estão localizados em aproximadamente $2\theta = 32, 34, 36, 47, 57, 62$ e 68° . Sendo assim, o tratamento térmico não alterou a estrutura cristalina do material. Semelhantes resultados foram encontrados por Pan et al. (2016) que, variando a temperatura de calcinação do ZnO entre 350 e 450 °C não identificou alteração nos picos típicos da forma *wurtzite* hexagonal de ZnO. Os autores também verificaram que, com o aumento da temperatura de calcinação do ZnO, os picos apresentaram maior intensidade, o que indica um aumento no tamanho de partícula e cristalinidade do semicondutor. Contudo, na presente pesquisa não foi possível notar diferença entre a intensidade dos picos da amostra calcinada e da não calcinada.

A respeito dos catalisadores suportados em ZnO contendo 8%, em massa, de prata (8%Ag/ZnO), não calcinado, além dos picos característicos do óxido de zinco com cristalinidade hexagonal *wurtzite* foram ainda identificados picos relacionados a nitrato de prata (AgNO_3) em formato cristalino ortorrômbico ($2\theta = 20, 22, 24, \text{ e } 43^\circ$) no catalisador não calcinado. Contudo, para o catalisador calcinado foram identificados picos relacionados à prata (Ag) com sistema cristalino cúbico ($2\theta = 38, 44 \text{ e } 64^\circ$). Resultados similares foram encontrados por Ravishankar et al.

(2014) ao estudarem nanocatalisadores de ZnO dopados com prata. Os pesquisadores identificaram Ag em fase cúbica, com picos característicos localizados na mesma posição dos encontrados neste trabalho bem como, óxido de zinco em formato hexagonal *wurtzite*.

Quanto aos catalisadores suportados à base de ZnO contendo 8%, em massa, de ferro (8%Fe/ZnO), observa-se a presença de picos característicos relativos ao ZnO hexagonal, contudo, com menor intensidade. Para os catalisadores, calcinado e não calcinado, encontrou-se óxido de ferro (Fe_3O_4) com sistema cristalino ortorrômbico com picos característicos em $2\Theta = 9, 12, 25$ e 43° .

Kumar et al. (2014) desenvolveram catalisadores à base de ZnO dopados com diferentes quantidades de ferro e, na análise de DRX verificaram que a intensidade dos picos de ZnO também foi menor com a adição do metal. Da mesma forma, observaram uma diminuição da intensidade dos picos com o aumento da quantidade do metal na amostra, além disso, houve ainda pequeno deslocamento destes mesmos picos, o que não fora observado neste trabalho. Yi et al. (2014) ao estudarem catalisadores à base de ZnO dopados com ferro, também observaram menor intensidade nos picos característicos de ZnO com a adição do metal. Os autores relacionaram esta redução de cristalinidade da partícula devido à incorporação do metal no material.

Coelho et al. (2015) que utilizaram da técnica de DRX para a caracterização de catalisadores com 5, 8, 10 e 15% de Fe em ZnO, verificaram a forma *wurtzite* tanto para as amostras calcinadas quanto para as não calcinadas. Os autores ainda notaram que para o catalisador com 5% de Fe em ZnO, o mesmo perfil de cristalinidade para o ZnO puro foi observado, o que pode ser devido à baixa concentração de ferro no material e ao fato de que o raio iônico do Fe^{3+} encontra-se próximo ao do Zn^{2+} , o que leva a inferir que o Fe^{3+} pode ter adentrado a estrutura cristalina do catalisador.

Para o catalisador bimetálico contendo ferro e prata suportado em ZnO, não calcinado (8%Fe-8%Ag/ZnO) foi possível identificar, hidróxido de zinco nitrato hidratado ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$) ($2\Theta = 9, 18, 26$ e 34°) em sistema cristalino monoclinico e nitrato de prata (AgNO_3) com cristalinidade ortorrômbica. Contudo, não foi possível identificar ferro na estrutura do material. Já para o catalisador 8%Fe-8%Ag/ZnO, calcinado, foi identificado prata (Ag) em cristalinidade cúbica e óxido de zinco (ZnO) hexagonal *wurtzite*. Os resultados obtidos permitem presumir que a

impregnação simultânea, isto é, co-impregnação de ferro e prata na superfície do óxido de zinco pode não ter sido eficiente, uma vez que é possível observar apenas Ag na superfície do catalisador ou então com a técnica de DRX não foi possível identificar o Fe no material.

4.2.2.2 Catalisadores à base de TiO_2

Os difratogramas obtidos para TiO_2 comercial puro, bem como para os catalisadores suportados à base de TiO_2 contendo ferro e prata (8%Fe/ZnO, 8%Ag/ZnO, 8%Fe-8%Ag/ZnO), não calcinados e calcinados a 400°C (designados pelo índice c), estão apresentados na Figura 16.

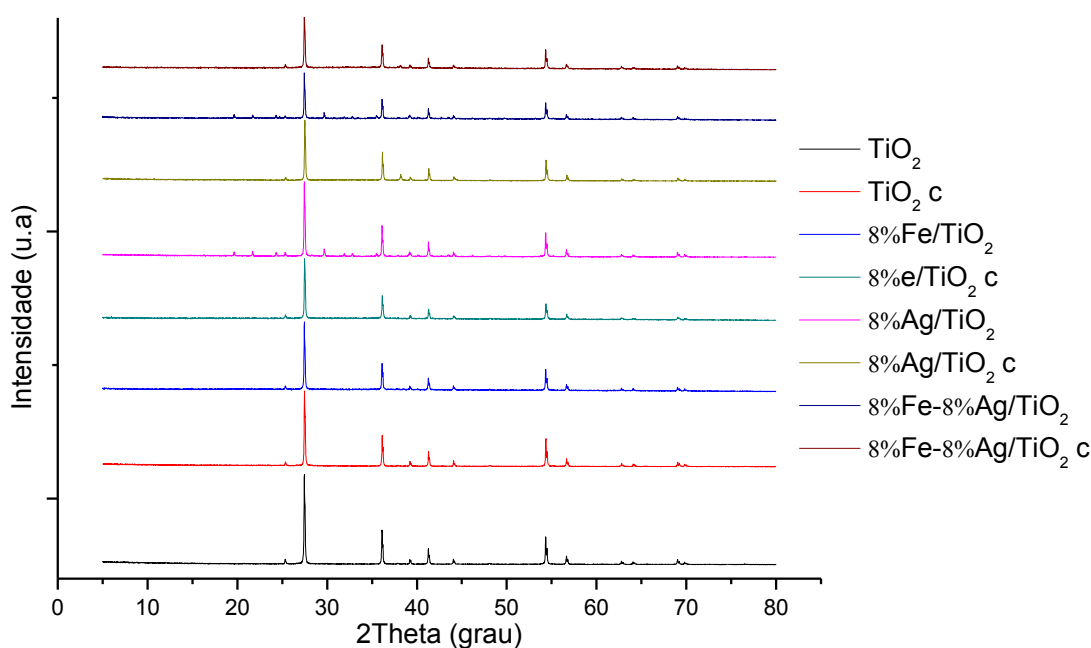


Figura 16. Difratogramas de Raios X para os catalisadores à base de TiO_2 .

De acordo com os resultados na Figura 16 é possível observar que para todos os catalisadores à base de TiO_2 , contendo prata e zinco, bem como para o óxido puro, calcinados e não calcinados, foi identificada a forma rutila tetragonal pelos picos característicos em $2\theta = 27, 36, 41, 54, 56$ e 69° . Estes picos apresentaram uma intensidade maior do que as observadas para os demais picos, indicando que a titânia comercial usada como suporte para os catalisadores metálicos e bimetálicos é composta principalmente pela forma rutila. Picos típicos encontrados em $2\theta = 25, 38, 48^\circ$, relativos à forma anatase também foram

identificados. Contudo, com intensidade menor. Desta maneira é possível compreender que o tratamento térmico de calcinação a 400°C, bem como a adição dos metais na superfície do suporte não alterou as características do TiO₂.

O catalisador metálico suportado em TiO₂ contendo 8%, em massa, de prata (8%Ag/TiO₂) e o catalisador bimetálico suportado em titânia contendo 8%, em massa, de ferro e prata (8%Fe-8%Ag/TiO₂), apresentaram em sua forma não calcinada, a presença de nitrato de prata (AgNO₃) e quando calcinados apenas prata em sua estrutura. Para o catalisador 8%Fe/TiO₂, calcinado e não calcinado, por sua vez, não foi possível identificar a presença de ferro na superfície da titânia quando submetidos à análise de DRX. Estes resultados demonstram que o método de preparação dos catalisadores, ou o tipo de sal precursor contendo ferro, podem não ter sido suficientemente eficazes para a impregnação do metal na superfície do semicondutor tanto na preparação do catalisador metálico (8%Fe/TiO₂) quanto na preparação do catalisador bimetálico, contendo ferro e prata (8%Fe-8%Ag/TiO₂). Por outro lado, pode ter ocorrido a impregnação do ferro na superfície da titânia, contudo em percentuais menores do que o esperado, ou ainda a quantidade de ferro (8%, em massa) utilizada no processo de impregnação não foi suficiente para permitir sua identificação na caracterização por DRX.

Coelho et al. (2015) identificaram picos relativos ao óxido de ferro em amostras com 8, 10 e 15% de Fe em TiO₂, contudo não fora observado ferro na amostra com 5%Fe em TiO₂. Já Mahy et al. (2016), ao estudarem catalisadores à base de TiO₂ dopados com diferentes metais preparados pelo método sol-gel, não observaram nenhum pico correspondente aos metais estudados (Fe, Pt e Cu) adicionados na superfície da titânia quando realizaram a análise de DRX.

Por sua vez, a Figura 17 apresenta o difratograma obtido com a análise DRX para o catalisador comercial TiO₂ P25 Degussa. Nesta figura é possível identificar os picos característicos das formas rutilo e anatase do TiO₂. Este resultado é semelhante ao encontrado na literatura em que se identifica o TiO₂ na forma hexagonal por Chacker et al. (2016).

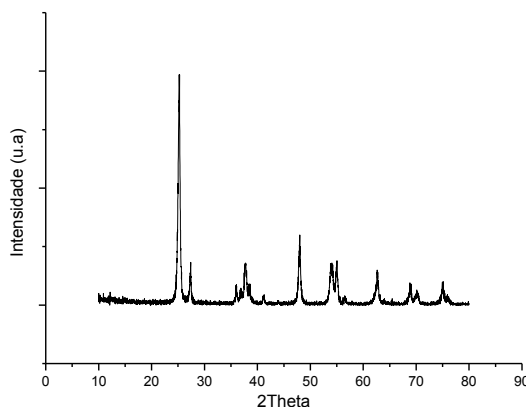


Figura 17. Difratoograma do TiO₂ P25 Degussa.

4.2.3 Análise Textural – Medidas de Adsorção-dessorção de N₂

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas com a análise textural encontram-se no Anexo 1. O valor da área específica, volume e diâmetro médio de poros para os catalisadores preparados pelo método da impregnação úmida com excesso de solvente, bem como para os óxidos comerciais puros, calcinados (indicados por cal) a 400°C por 4 horas e não calcinados (indicados por ncal), são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Área específica (S_o), volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poro (d_p) dos catalisadores suportados, do ZnO e do TiO₂.

Catalisador	Área específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (Å)
ZnO ncal	08	0,0115	29
ZnO cal	10	0,0128	26
8%Fe em ZnO ncal	11	0,0161	31
8%Fe em ZnO cal	07	0,0099	31
8%Ag em ZnO ncal	08	0,0113	29
8%Ag em ZnO cal	08	0,0101	27
8%Fe e 8%Ag em ZnO ncal	05	0,0071	28
8%Fe e 8%Ag em ZnO cal	06	0,0099	32
TiO ₂ ncal	17	0,0223	27
TiO ₂ cal	13	0,0192	29
8%Fe em TiO ₂ ncal	16	0,0159	20
8%Fe em TiO ₂ cal	39	0,0513	27
8%Ag em TiO ₂ ncal	11	0,0170	31
8%Ag em TiO ₂ cal	11	0,0168	31
8%Fe e 8%Ag em TiO ₂ ncal	15	0,0216	30
8%Fe e 8%Ag em TiO ₂ cal	17	0,0274	32
P25 Degussa	34	0,0389	23

Analisando a Tabela 7, nota-se que todos os materiais são considerados como mesoporosos, pois de acordo com Sing (1982) para a nomenclatura aprovada pela IUPAC, os materiais classificados como mesoporosos apresentam diâmetro entre 2 e 50 nm.

Com relação aos catalisadores suportados em ZnO, Tabela 7, pode-se verificar que os valores obtidos para as áreas específicas são da mesma ordem de grandeza da obtida para o ZnO, indicando que o método de preparação dos catalisadores por impregnação mantém as características texturais do material usado como suporte. Com relação ao processo de calcinação, observa-se que este tratamento térmico exerce pouca ou nenhuma influência sobre os valores obtidos para a área específica. O pequeno aumento observado nos valores da área específica com a calcinação dos catalisadores ZnO e 8%Fe-8%Ag/ZnO pode ser atribuído à liberação de resíduos adsorvidos na superfície do catalisador durante a manipulação das amostras, ou ainda que não foram totalmente eliminados durante o processo de secagem. Por sua vez, observa-se que para o catalisador 8%Fe/ZnO o tratamento térmico de calcinação provocou uma diminuição no valor obtido para a área específica, indicando que para este catalisador a calcinação a 400°C pode ter provocado a aglomeração das partículas, por sinterização, e perda de grupos hidroxila superficiais (LENZI et al., 2011; MITAL; MANOJ, 2011).

Já para os catalisadores suportados em TiO₂, observa-se igualmente que os valores obtidos para as áreas específicas são da mesma ordem de grandeza da obtida para o TiO₂, com exceção para 8%Fe/TiO₂ cal e para a titânia P25 da Degussa. Contudo, observa-se uma pequena diminuição no valor da área específica quando prata é adicionada na superfície da titânia, tanto para o catalisador calcinado quanto para o não calcinado. Lenzi et al. (2011) ao estudarem catalisadores à base de TiO₂ impregnados com Ag, observaram que não houve mudanças nos valores obtidos para a área específica, nem com a adição de prata e nem com a calcinação a 350°C.

Em relação ao volume de poros e diâmetro de poros, comportamento similar ao obtido para área específica também foi observado, isto é, se houve aumento no valor obtido para a área específica também houve aumento no volume e no diâmetro de poros, tanto para os catalisadores calcinados quanto para os não calcinados. Com exceção para o ZnO e TiO₂ calcinado e não calcinado pois, com o processo de

calcinação, houve comportamento inverso do diâmetro médio de poro em relação à área específica e ao volume de poro, provavelmente devido a erro experimental.

4.2.4 Espectroscopia Fotoacústica

A identificação do valor da energia de *band gap* de um fotocatalisador é de grande importância, pois pode prever a quantidade de energia necessária para ocorrer a excitação de elétrons. A Tabela 8 apresenta um resumo citando apenas os valores obtidos para a energia de *band gap* para cada catalisador suportado, bem como para os óxidos comerciais puros.

Tabela 8 - Energia de *band gap* obtida para os catalisadores suportados e para os óxidos puros, calcinados (cal) e não calcinados (ncal).

Catalisador	Band Gap (eV)	λ (nm)
ZnO ncal	3,12	397
ZnO cal	3,11	398
8%Fe/ZnO ncal	3,37	367
8%Fe/ZnO cal	3,65	339
8%Ag/ZnO ncal	3,92	316
8%Ag/ZnO cal	3,88	319
8%Fe e 8%Ag/ ZnO ncal	3,33	372
8%Fe e 8%Ag/ZnO cal	4,11	301
TiO ₂ ncal	3,75	330
TiO ₂ cal	3,61	343
8%Fe/TiO ₂ ncal	2,61	475
8%Fe/TiO ₂ cal	3,36	369
8%Ag/TiO ₂ ncal	3,90	317
8%Ag/TiO ₂ cal	4,04	306
8%Fe-8%Ag/TiO ₂ ncal	4,00	310
8%Fe-8%Ag/TiO ₂ cal	3,66	338
P-25	3,09	401

O valor do *bandgap* obtido para o ZnO não calcinado foi de aproximadamente 3,12 eV e para o ZnO calcinado foi de 3,11 eV. A pequena diferença na energia de *band gap* encontrada para o ZnO, calcinado e não calcinado, indica que o processo de calcinação, na temperatura estudada, exerce pouca ou nenhuma influência na energia de *band gap* do semiconductor avaliado como fotocatalisador. Por outro lado, tanto a adição de ferro quanto a adição de prata levaram a um aumento na energia de *band gap* do ZnO. De acordo Rodney e Khodyuk (2011) a adição de alguns

elementos, tais como Ga, In, Mg, pode provocar um deslocamento da borda de adsorção óptica dos cristais fazendo com que o valor do *band gap* aumente.

Já em relação ao TiO₂, a calcinação do óxido a 400°C por 4 horas diminuiu em cerca de 4% o valor do *band gap* obtido para o TiO₂ não calcinado. Contudo, a adição de ferro e prata na superfície da titânia não indicou um padrão de aumento ou diminuição nos valores de *band gap*.

Em relação ao comprimento de onda (λ) calculado a partir da equação (1) descrita no item 3.2.3, pode-se verificar que somente o catalisador 8%Fe/TiO₂ e o TiO₂ P25 apresentaram valores que se encontram na região visível do espectro eletromagnético, ou seja, $\lambda > 400$ nm. Os demais fotocatalisadores estão na região do ultravioleta $\lambda < 400$ nm.

4.3 TESTES EXPERIMENTAIS COM REAÇÃO

4.3.1 Fotólise

O resultado obtido com o teste de fotólise aplicado na degradação da cafeína realizado na presença de irradiação de 125 W está apresentado na Figura 18. De acordo, com o resultado, a degradação da cafeína somente na presença de radiação evidenciou a necessidade da presença do fotocatalisador para um processo mais eficiente, visto que a porcentagem de degradação por fotólise ao final dos 300 minutos de reação foi de apenas 7%, sendo que nos primeiros 120 minutos a degradação manteve-se abaixo dos 2,5%.

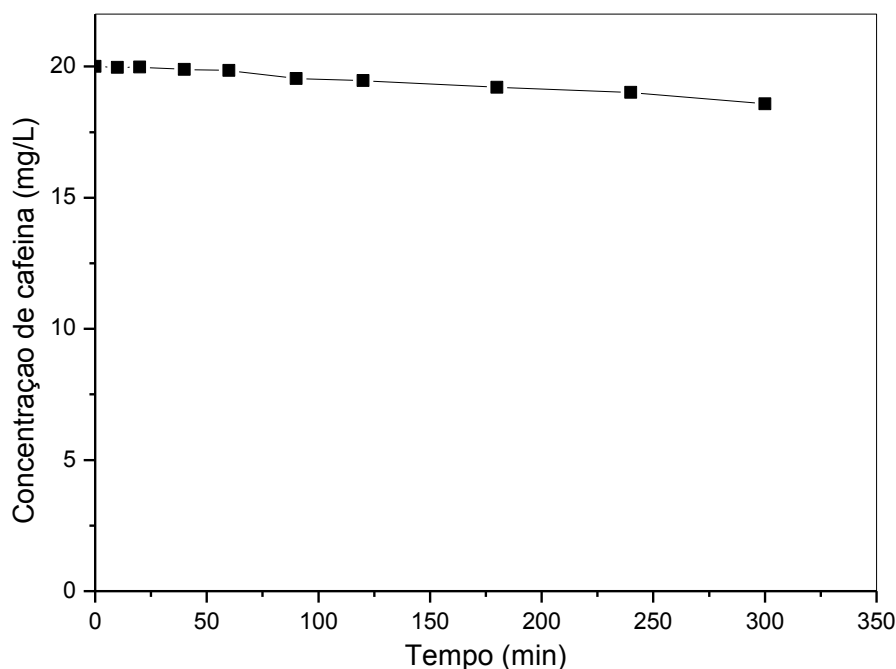


Figura 18. Teste de fotólise da cafeína

4.3.2 Testes Fotocatalíticos na Presença de radiação de 125 W

Os testes fotocatalíticos na presença da radiação de 125 W foram realizados com todos os catalisadores preparados na primeira etapa do trabalho, isto é, foram realizados na presença dos óxidos comerciais puros (ZnO e TiO₂), calcinados e não calcinados, bem como na presença dos catalisadores suportados à base de ZnO e TiO₂ promovidos com ferro e prata (8%Fe/ZnO, 8%Ag/ZnO, 8%Fe-8%Ag/ZnO, 8%Fe/TiO₂, 8%Ag/TiO₂, 8%Fe-8%Ag/TiO₂), preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, calcinados e não calcinados, além da titânia P-25 da Degussa, como material de referência. As Figuras 19 e 20 mostram a variação da concentração de cafeína ao longo do tempo de reação, realizada por fotocatalise heterogênea, na presença dos catalisadores à base de ZnO e de TiO₂, comerciais e suportados, respectivamente.

A Tabela 9, por sua vez, apresenta em ordem decrescente a classificação dos fotocatalisadores que apresentaram os melhores desempenhos na reação de degradação da cafeína ao final dos 300 minutos de reação.

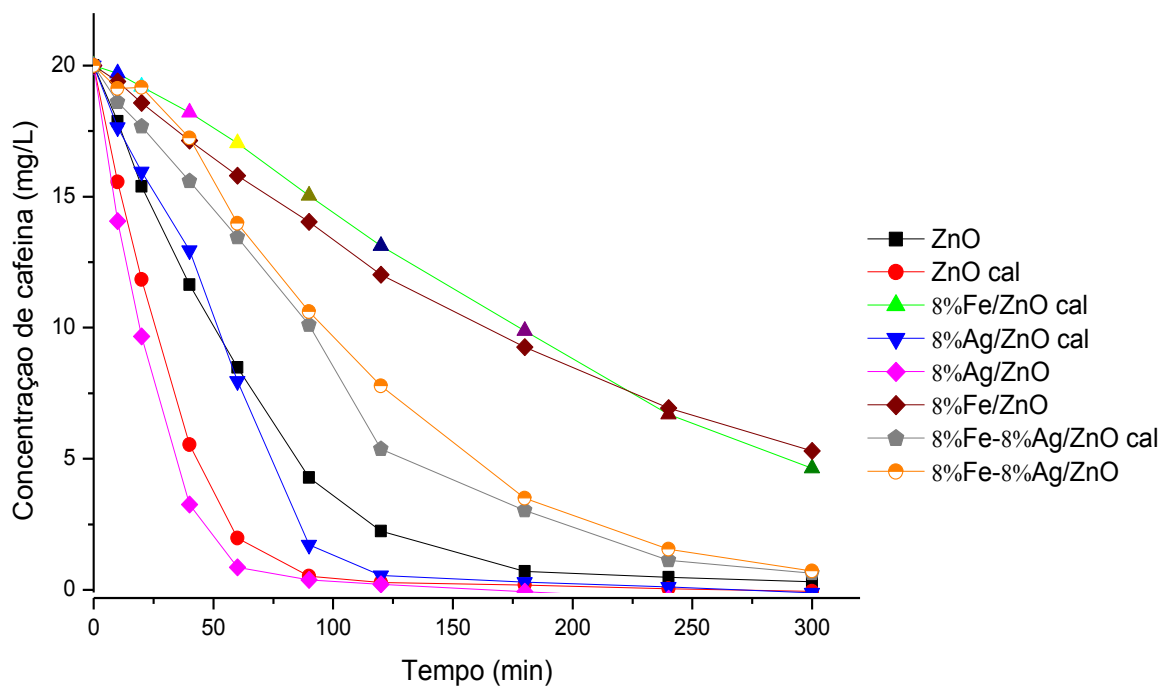


Figura 19. Degradação fotocatalítica da cafeína na presença do ZnO e dos catalisadores suportados à base de ZnO, calcinados e não calcinados.

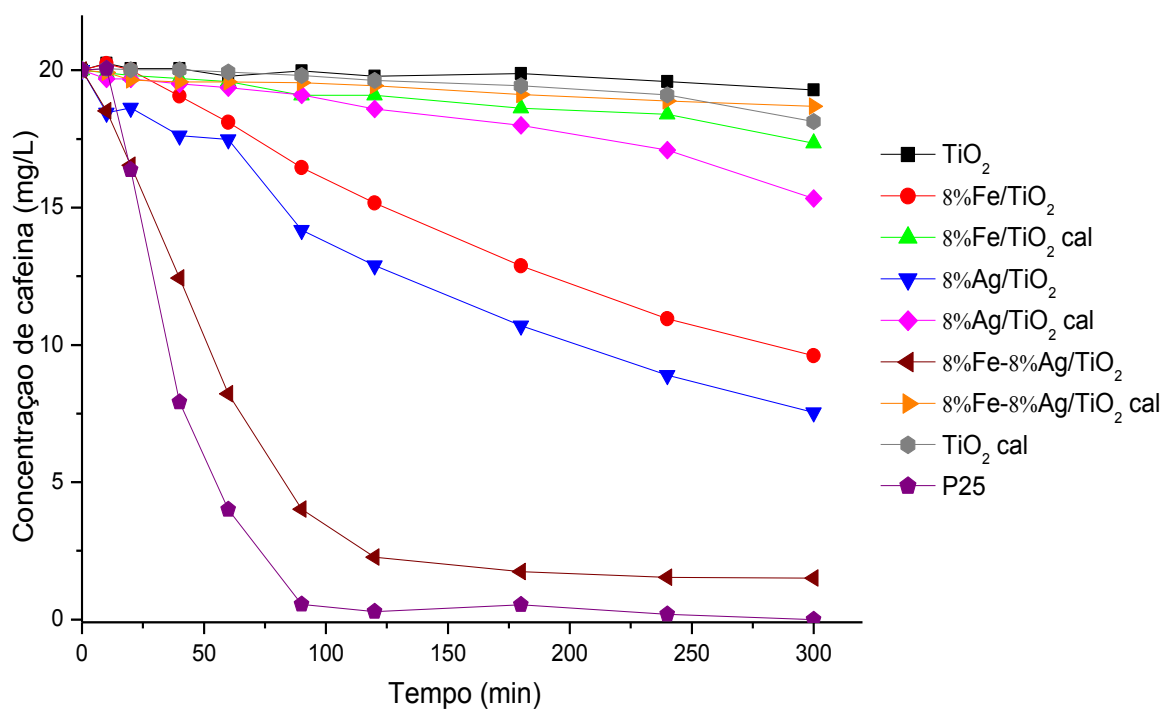


Figura 20. Degradação fotocatalítica da cafeína na presença do TiO₂ e dos catalisadores suportados à base de TiO₂, calcinados e não calcinados.

Tabela 9 - Classificação dos catalisadores que apresentaram os melhores desempenhos, em ordem decrescente.

Fotocatalisadores	Degradação 40 min (%)	Degradação 60 min (%)	Degradação 120 min (%)	Degradação 240 min (%)	Degradação 300 min (%)
8%Ag em ZnO	83,7	95,7	98,9	100	100
ZnO cal	72,3	90,1	98,6	99,8	100
P 25 Degussa	60,5	80,0	98,5	99,1	100
8%Ag em ZnO cal	35,2	60,2	97,3	99,4	100
ZnO	41,8	57,6	88,8	97,6	98,4
8%Fe-8%Ag em ZnO cal	22,1	32,8	73,1	94,3	96,8
8%Fe-8%Ag em ZnO	13,8	30,1	61,1	92,2	96,4
8%Fe-8%Ag em TiO ₂	31,8	54,8	88,7	91,6	92,5
8%Fe em ZnO cal	08,9	14,8	34,4	66,5	76,8
8%Fe em ZnO	14,3	21,0	39,9	65,3	73,5
8%Ag em TiO ₂	11,9	12,6	35,5	55,5	62,3
8%Fe em TiO ₂	04,7	09,5	24,2	45,2	52,0
8%Ag em TiO ₂ cal	02,5	03,1	07,1	14,5	17,6
8%Fe em TiO ₂ cal	01,5	02,1	04,5	08,0	13,3
8%Ag-8%Fe em TiO ₂ cal	02,1	02,3	02,8	05,6	06,6
TiO ₂ cal	00,0	00,3	01,8	04,5	09,4
TiO ₂	00,0	01,1	01,1	02,0	03,6

De acordo com os resultados obtidos, apresentados nas Figuras 19 e 20 juntamente com a Tabela 9, nota-se que a maioria dos catalisadores apresentaram ao final da reação (300 minutos) boa degradação da cafeína (> 50%), e de modo geral, os catalisadores à base de ZnO apresentaram melhor desempenho do que os fotocatalisadores à base de TiO₂.

Os catalisadores que apresentaram os piores desempenhos, em ordem crescente, foram: TiO₂, TiO₂ calcinado, 8%Fe-8%Ag/TiO₂ calcinado, 8%Fe/TiO₂ calcinado e 8%Ag/TiO₂ calcinado. Como pode ser observado pelos resultados obtidos, o TiO₂ comercial, calcinado e não calcinado, foi o menos ativo na reação de degradação da cafeína, provavelmente devido às características deste material. De acordo com os resultados obtidos com a análise de difração de raios X (DRX) as fases presentes encontradas nessas duas amostras foram a rutilo e a anatase. Contudo, a forma rutilo foi encontrada em maior quantidade. De acordo Luttrell et al. (2014), embora ambas as estruturas cristalinas (anatase e rutilo) sejam utilizadas como fotocatalisadores, a forma anatase tem uma atividade fotocatalítica maior do que a rutilo para a maioria das reações envolvendo a degradação de contaminantes orgânicos. Os autores ainda descrevem que quando utilizado o TiO₂ P25 da Degussa como fotocatalisador (aqui também testado) que é uma mistura de anatase

(maior quantidade) e rutilo (menor quantidade) a sua atividade é maior do que quando se utiliza as fases puras, uma vez que a mistura das fases, em maior proporção da anatase, apresenta efeitos sinérgicos que aumentam a atividade fotocatalítica (LUTTRELL et al., 2014). De fato, o TiO₂ P25 da Degussa usado como fotocatalisador, neste trabalho, apresentou um percentual de degradação da cafeína (100%) muito superior ao obtido para o TiO₂ calcinado (9,4%) e para o TiO₂ não calcinado (3,6%), para 300 min de reação, que apresentou em sua composição maior quantidade da fase rutilo. Embora as outras características aqui apresentadas, como energia de *band gap* e área específica podem ter influenciado no desempenho do TiO₂, Wang et al. (2016) relatam que a estrutura cristalina é o fator que mais influencia no desempenho fotocatalítico do TiO₂.

A adição de metais como o Fe e a Ag na superfície do TiO₂, na composição dos catalisadores suportados não calcinados, favoreceu o desempenho do catalisador, como esperado, mesmo que nas análises de DRX não tenha sido identificado ferro na amostra de TiO₂. O fotocatalisador à base de TiO₂ promovido com Ag apresentou melhor desempenho do que o catalisador promovido com Fe, nota-se que na análise textural a adição de prata diminuiu a área específica e o volume específico de poros mas aumentou o diâmetro médio de poro.

Mahy et al. (2016) também estudaram catalisadores à base de TiO₂, promovidos com ferro e prata. Os autores observaram que o Fe em baixa concentração (0,5 mol % de Fe em TiO₂) aumenta a atividade catalítica do TiO₂. Eles atribuíram esse acontecimento ao fato de que Fe³⁺ reage com a água e a radiação e consegue produzir radicais OH• que podem degradar o poluente estudado (p-nitrofenol). Contudo, quando a concentração de Fe aumenta (2%, 5%), a atividade catalítica diminuiu para um valor inferior ao obtido para o TiO₂ puro, neste caso o Fe³⁺ pode ter contribuído para a recombinação dos elétrons e então diminuiu a atividade fotocatalítica. Já com a adição de Ag, Mahy et al. (2016) notaram que a atividade fotocatalítica aumentou com ambas as quantidades de Ag (0,5 e 2 mol %). Os autores descreveram que a Ag pode ter atuado para impedir a recombinação do par elétron-lacuna aumentando a vida útil dos elétrons fotoexcitados e das lacunas.

Lenzi et al. (2011) ao estudarem catalisadores à base de TiO₂ promovidos com prata na redução fotocatalítica do mercúrio (Hg²⁺) também observaram que a adição do metal pode ter evitado a recombinação do par elétron-lacuna e, assim,

aumentado a atividade do catalisador. Os autores observaram ainda que a adição de Ag na superfície do TiO_2 diminuiu o valor obtido para a energia de *band gap* em relação ao TiO_2 puro, o que pode ter favorecido a reação. Contudo, uma diminuição da energia de *band gap* com a adição de prata não foi observada no presente estudo.

Para o catalisador bimetálico contendo ferro e prata na superfície da titânia a atividade catalítica foi muito superior do que a observada para os seus pares monometálicos. Assim, ao fim de 300 min de reação, a degradação da cafeína foi aproximadamente 92,5% para o catalisador 8%Fe-8%Ag/ TiO_2 , não calcinado, contra aproximadamente 62,3% para o catalisador 8%Ag/ TiO_2 e 52% para o catalisador 8%Fe/ TiO_2 , também não calcinados; evidenciando assim, o efeito sinérgico entre os dois metais. Contudo, a calcinação a 400°C provoca uma alteração sensível no comportamento cinético dos catalisadores em termos de atividade (% de degradação). O efeito mais acentuado é claramente observado para o catalisador bimetálico (8%Fe-8%Ag/ TiO_2) para o qual ocorreu uma queda de 86% na degradação da cafeína quando o catalisador foi submetido à calcinação; de aproximadamente 92,5% para o catalisador não calcinado para cerca de 6,6% para o catalisador calcinado. O mesmo comportamento é observado para os catalisadores monometálicos calcinados e não calcinados, para os quais a porcentagem de degradação foi de aproximadamente 62,3% para o catalisador 8%Ag/ TiO_2 e 52% para o catalisador 8%Fe/ TiO_2 , não calcinados, como já mencionado anteriormente e, aproximadamente 17,6% para o catalisador 8%Ag/ TiO_2 e 13,3% para o catalisador 8%Fe/ TiO_2 , calcinados, ao final dos 300 min de reação. Desta forma, a calcinação dos catalisadores suportados à base de TiO_2 e do TiO_2 comercial provocou uma diminuição nas suas atividades catalíticas.

De fato, Lenzi et al. (2011) ao calcinarem seus catalisadores à base de titânia promovidos com prata em duas temperaturas diferentes (350 e 500°C) observaram que para calcinação a alta temperatura (500°C) ocorreu uma diminuição da atividade catalítica. Akpan e Hammed (2009) mencionam em seu trabalho que a influência da temperatura de calcinação de um catalisador em sua atividade fotocatalítica está relacionada ao tipo de catalisador, suas fases cristalinas e seu uso final, e que para alguns casos a maior temperatura de calcinação pode favorecer, mas em outros não. Para o TiO_2 utilizado na degradação de corante, Akpan e Hammed (2009)

mencionam que para temperaturas da ordem de 500°C pode haver maior quantidade da fase cristalina rutilo e então por isso diminuir a atividade fotocatalítica do material.

De modo geral os catalisadores suportados à base de ZnO e o ZnO comercial, calcinados e não calcinados, apresentaram uma porcentagem de degradação superior à obtida para seus pares suportados em TiO₂, ao final de 300 min de reação, com exceção ao catalisador bimetálico (8%Fe-8%Ag/TiO₂), não calcinado, que apresentou uma degradação de cafeína de aproximadamente 92,5%, superior às obtidas para o 8%Fe/ZnO, calcinado (76,8%) e não calcinado (73,5%).

Para o ZnO comercial, calcinado e não calcinado, observa-se que ambos os catalisadores atingem aproximadamente 100% de degradação ao final dos 300 min de reação (Figura 19). Contudo, o ZnO comercial calcinado exibe um melhor resultado com uma degradação da cafeína próxima a 100% para apenas 120 min de reação já o ZnO comercial não calcinado atinge nesse mesmo tempo uma degradação de aproximadamente 89%. Embora tanto o ZnO não calcinado quanto o calcinado apresentem uma boa degradação da cafeína presente no efluente sintético, com curvas cinéticas de comportamento semelhantes, o ZnO comercial calcinado apresentou uma atividade catalítica maior e conseqüentemente um melhor desempenho. Isso provavelmente tem relação com características do óxido, como a energia de *band gap*, morfologia, área específica, porosidade, entre outros.

Apesar dos valores obtidos, no presente trabalho, para a energia de *band gap* e a estrutura cristalina do ZnO, determinados pelas análises de espectroscopia fotoacústica e DRX, respectivamente, praticamente não terem sido alterados com a calcinação, notou-se um aumento na área específica (de 8 para 10 m²/g), o que pode ter favorecido o desempenho do catalisador. De acordo com Pan et al. (2016) maior área específica e maior estrutura porosa favorecem a adsorção dos reagentes na superfície do ZnO que pode facilitar a reação na interface, além disso a estrutura porosa melhora a absorção óptica através da dispersão da luz.

Bitenc et al. (2013) realizaram uma pesquisa em que analisaram a degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea na presença do ZnO sintetizado por um método solvotérmico. Este catalisador além de se apresentar como um bom semicondutor na reação de degradação se mostrou também estável, pois os autores avaliaram sua reutilização e descobriram que o ZnO exibiu pouca alteração em sua atividade catalítica após reuso, o que favorece sua utilização na degradação de poluentes.

A adição de ferro na superfície do ZnO, tanto na composição do catalisador monometálico (8%Fe/ZnO) quanto na composição do catalisador bimetálico (8%Fe-8%Ag/ZnO), calcinados e não calcinados, não favoreceu o desempenho do catalisador. Na presença de 8%Fe/ZnO e de 8%Fe-8%Ag/ZnO, não calcinados, a degradação da cafeína foi de aproximadamente 73,5% e de 96,4%, respectivamente; já para os seus pares calcinados a degradação da cafeína foi de aproximadamente 76,8% (8%Fe/ZnO) e de 96,8% (8%Fe-8%Ag/ZnO), respectivamente, para 300 min de reação. Desta forma, para os catalisadores à base de ZnO promovidos com ferro observa-se que a calcinação exerce pouca ou nenhuma influência no desempenho dos mesmos.

Por sua vez, a adição de prata na superfície do ZnO, na composição do catalisador monometálico (8%Ag/ZnO), aumentou a atividade catalítica com relação ao ZnO puro, tanto para as amostras calcinadas quanto para as amostras não calcinadas. Contudo, a calcinação do catalisador monometálico teve uma influência negativa no seu desempenho na primeira hora de reação, uma vez que a degradação da cafeína foi de aproximadamente 96% e de 60%, respectivamente para as amostras não calcinadas e calcinadas. Embora os catalisadores 8%Ag/ZnO, não calcinado e calcinado, atinjam 100% de degradação de cafeína ao fim dos 300 min de reação.

No presente estudo, a adição de Ag na superfície do ZnO aumentou a energia de band gap do material, o que teoricamente não deveria favorecer a reação de degradação. Embora o aumento tenha sido de aproximadamente 3,12 eV para 3,9 eV para as amostras ZnO comercial e 8%Ag/ZnO, respectivamente; independente do processo de calcinação. No entanto, em relação aos componentes presentes na amostra, determinados pela análise de difração de raios X, há uma diferença na composição da estrutura do catalisador 8%Ag/ZnO, calcinado e não calcinado. No catalisador não calcinado foi observada a presença de nitrato de prata (AgNO_3) enquanto que na amostra calcinada apenas Ag foi identificada. Desta forma, provavelmente, o nitrato de prata favoreceu a atividade catalítica do ZnO por ter evitado que o processo de recombinação do par elétron-lacuna acontecesse, o que pode ter auxiliado a reação de degradação da cafeína.

Com base nas observações experimentais acima apresentadas, os quatro catalisadores que apresentaram os melhores desempenhos na reação de degradação da cafeína presente em solução aquosa foram: 8%Ag/ZnO e ZnO

comercial, calcinados e não calcinados. Embora o TiO_2 P25 da Degussa tenha apresentado um bom desempenho na degradação da cafeína, o mesmo foi testado apenas para comparação.

Para uma melhor visualização, a Figura 21 apresenta a curva cinética obtida para os quatro catalisadores selecionados.

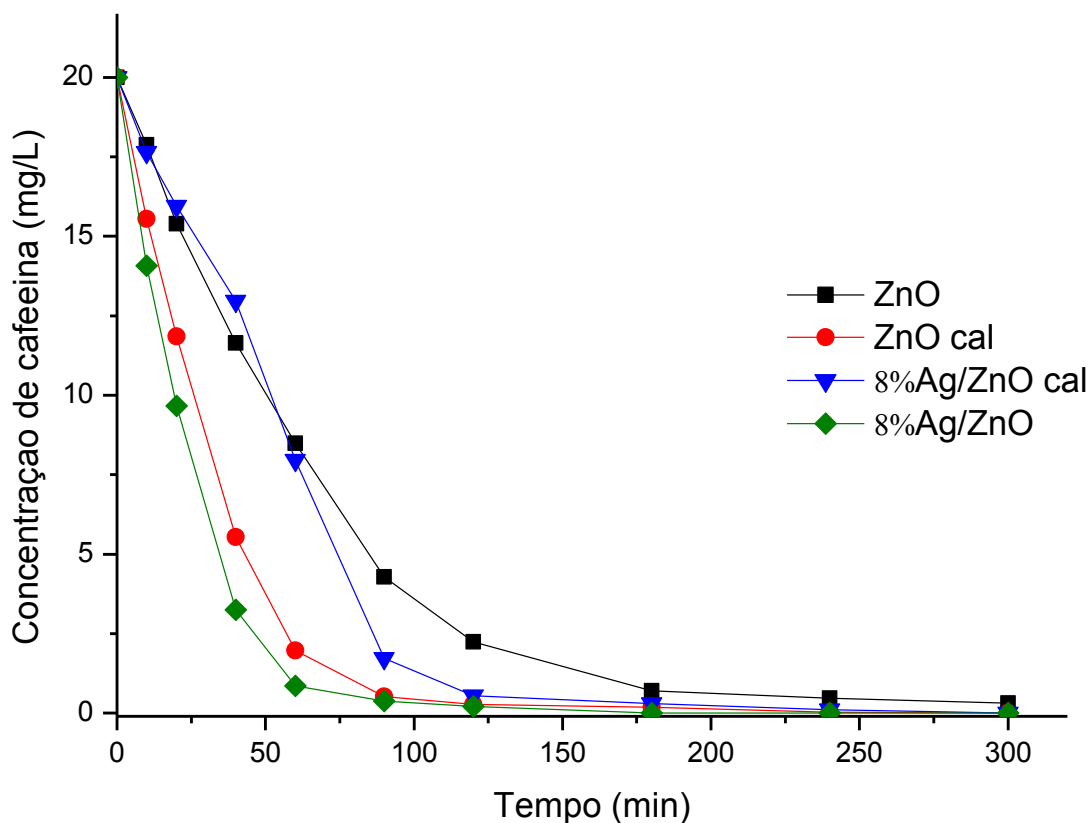


Figura 21. Degradação fotocatalítica da cafeína na presença do ZnO comercial e do catalisador suportado 8%Ag/ZnO, calcinados e não calcinados.

Seguindo o fluxograma apresentado na Figura 11 e, uma vez que os catalisadores que apresentaram os melhores foram os à base de ZnO promovidos ou não com prata, calcinados e não calcinados, novos catalisadores foram então preparados variando a quantidade de prata.

4.3.3 Influência do Teor de Prata na Degradação da Cafeína.

4.3.3.1 Preparação dos catalisadores

A metodologia utilizada na preparação dos catalisadores à base de ZnO com diferentes teores de prata (1, 3 e 5%, em massa) foi a mesma empregada na preparação de todos os catalisadores e já descrita anteriormente no item 3.1.1. Os catalisadores foram calcinados a 400°C por 4 horas, seguindo a mesma rampa de aquecimento apresentada no item 3.1.2. A Figura 22 apresenta os catalisadores preparados, seguindo a ordem: 1%Ag/ZnO, não calcinado e calcinado; 3%Ag/ZnO, não calcinado e calcinado e 5%Ag/ZnO, não calcinado e calcinado.

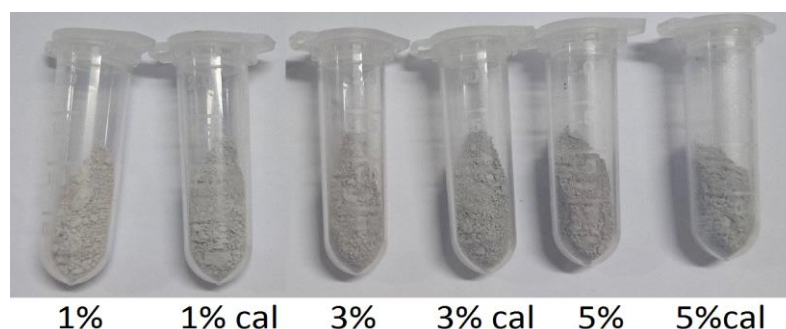


Figura 22. Catalisadores à base de ZnO com diferentes teores de prata, não calcinados e calcinados.

4.3.3.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores à base de ZnO preparados com diferentes cargas metálicas de prata (1, 3 e 5%, em massa) foram caracterizados por difração de raios X, por medidas de adsorção-dessorção de N₂ e por espectroscopia fotoacústica, cujos resultados são apresentados a seguir.

a) Difração de raios X

Os difratogramas obtidos para os catalisadores suportados à base de ZnO contendo 1, 3 e 5%, em massa, de prata, não calcinados e calcinados a 400°C (designados pelo índice cal), estão apresentados na Figura 23. De acordo com os resultados, para todos os catalisadores, é possível identificar picos característicos da

estrutura de ZnO hexagonal wurtzite, com a mesma posição dos picos característicos obtidos para os catalisadores 8%Ag/ZnO, em aproximadamente $2\theta = 32, 34, 36, 47, 57, 62$ e 68° . Picos relacionados ao nitrato de prata (AgNO_3) em formato cristalino ortorrômbico também foram identificados para os catalisadores não calcinados. Contudo, para os catalisadores calcinados foram identificados somente picos relacionados a prata (Ag) com sistema cristalino cúbico, evidenciando a eficiência do processo de calcinação em eliminar os compostos orgânicos presentes na superfície dos catalisadores oriundos do sal precursor.

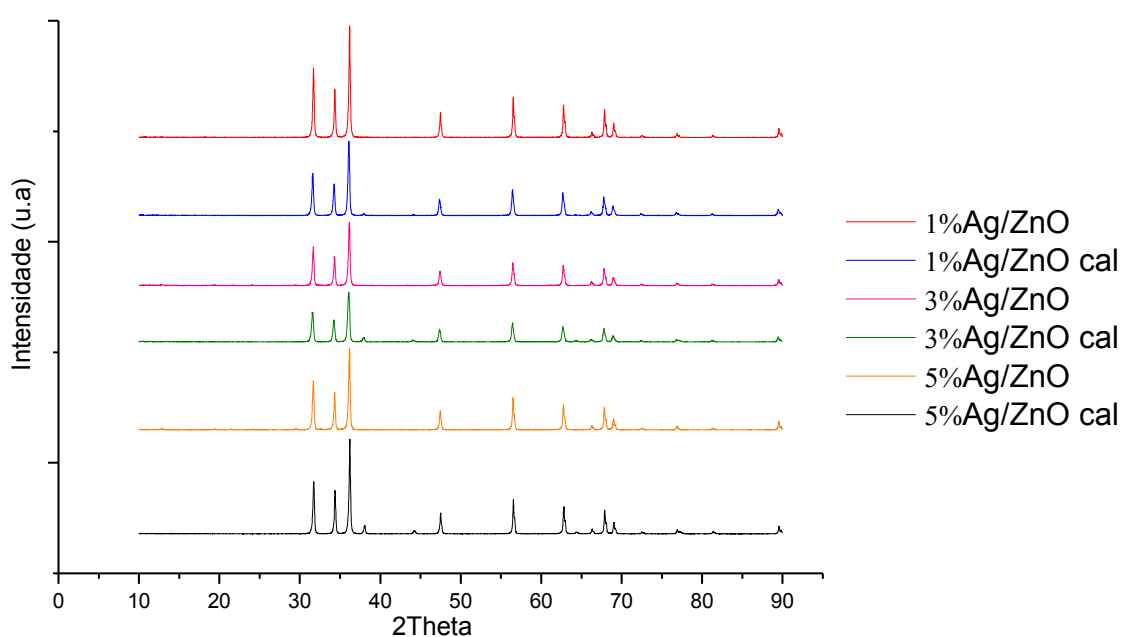


Figura 23. Difratogramas de raios X para os catalisadores suportados contendo diferentes teores de prata.

b) Análise textural – medidas de adsorção-dessorção de N_2

Em relação à análise textural com medidas de adsorção e dessorção de N_2 dos catalisadores com 1, 3 e 5%, em massa, de prata, não calcinados e calcinados a 400°C (designados pelo índice cal), estão apresentados na Tabela 10 e no Anexo 2 estão as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 .

Tabela 10 - Área específica (S_o), volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poro (d_p) para os catalisadores com 1, 3 e 5% de Ag em ZnO.

Catalisador	Área específica (m^2/g)	Volume de poro (cm^3/g)	Diâmetro médio de poro (Å)
1%Ag em ZnO	8	0,0120	27
1%Ag em ZnO Cal	7	0,0092	27
3%Ag em ZnO	8	0,0114	28
3%Ag em ZnO Cal	7	0,0091	27
5%Ag em ZnO	8	0,0106	26
5%Ag em ZnO Cal	7	0,0087	25

Em observação a Tabela 10 nota-se que para os catalisadores contendo 1, 3 e 5%, em massa, de prata em sua composição não calcinados, a área específica exibiu valores de $8m^2/g$, e quando calcinados, a área específica mostrou-se valores em $7 m^2/g$. Provavelmente, o processo de calcinação pode ter provocado a aglomeração das partículas, por sinterização, e perda de grupos hidroxila superficiais (LENZI et al., 2011; MITAL; MANOJ, 2011).

Além disso, verifica-se que, com o tratamento térmico além da área específica, o volume de poro também apresentou redução de tamanho para todos os catalisadores independente da quantidade de prata introduzida. Em relação ao diâmetro médio de poro, para os catalisadores com 3 e 5%, em massa, de prata em ZnO houve também diminuição de valor após o tratamento térmico, no entanto, o mesmo comportamento não fora observado para o catalisador com 1%, em massa, de prata em ZnO que exibiu praticamente o mesmo valor.

c) Espectroscopia Fotoacústica

A Tabela 11 apresenta um resumo citando apenas os valores da energia de *band gap* obtidos para os catalisadores suportados, à base de ZnO contendo 1, 3 e 5%, em massa, de prata; preparados pelo método da impregnação úmida com excesso de solvente e calcinados a 400°C por 4 horas. Contudo, não foi possível realizar as análises de espectroscopia fotoacústica com os catalisadores 1%Ag/ZnO, 3%Ag/ZnO e 5%Ag/ZnO, não calcinados, pois se mostraram muito fotossensíveis à análise, e mudam de cor (“queimam”) assim que as medidas iniciam, mesmo utilizando o mínimo de potência da lâmpada, menor fenda e filtro de intensidade de

9% de transmitância. A Figura 24 apresenta as imagens das amostras queimadas ainda no interior do equipamento.

Tabela 11 - Energia de *band gap* obtida para os catalisadores suportados, calcinados.

Catalisador	<i>Band Gap</i>	λ (nm)
1% Ag em ZnO cal	3,18	389
3%Ag em ZnO cal	3,16	392
5%Ag em ZnO cal	3,18	389

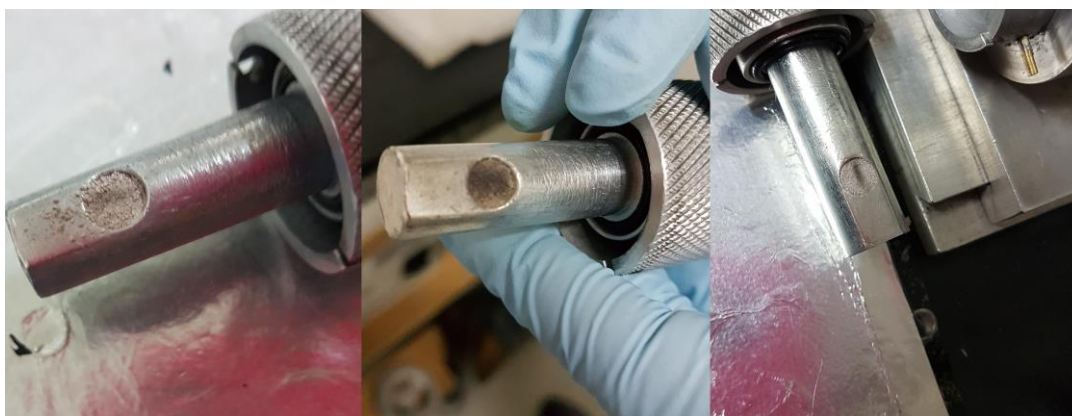


Figura 24. Amostras queimadas no equipamento de espectroscopia fotoacústica.

A energia de *band gap* obtida para os catalisadores suportados à base de ZnO contendo 1, 3 e 5%, em massa, de prata, calcinados, apresentam valores bem próximos entre si e conseqüentemente os valores de comprimento de onda também, sendo que todos estão na região do ultravioleta $\lambda < 400$ nm.

4.3.3.3 Testes fotocatalíticos na presença de radiação de 125 W

Os testes fotocatalíticos na presença da lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W foram realizados com os catalisadores suportados à base de ZnO contendo diferentes cargas metálicas de prata (1%Ag/ZnO, 3%Ag/ZnO, 5%Ag/ZnO), preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, calcinados e não calcinados. A Figura 25 apresenta a variação da concentração de cafeína ao longo do tempo de reação, realizada por fotocatalise heterogênea, com os catalisadores 1%Ag/ZnO, 3%Ag/ZnO, 5%Ag/ZnO, calcinados e não calcinados, e para efeitos de comparação na presença do catalisador 8%Ag/ZnO, também calcinado e não calcinado. A Tabela 12, por sua vez, apresenta em ordem

decrecente a classificação dos fotocatalisadores que apresentaram os melhores desempenhos na reação de degradação da cafeína, medidos em porcentagem de degradação.

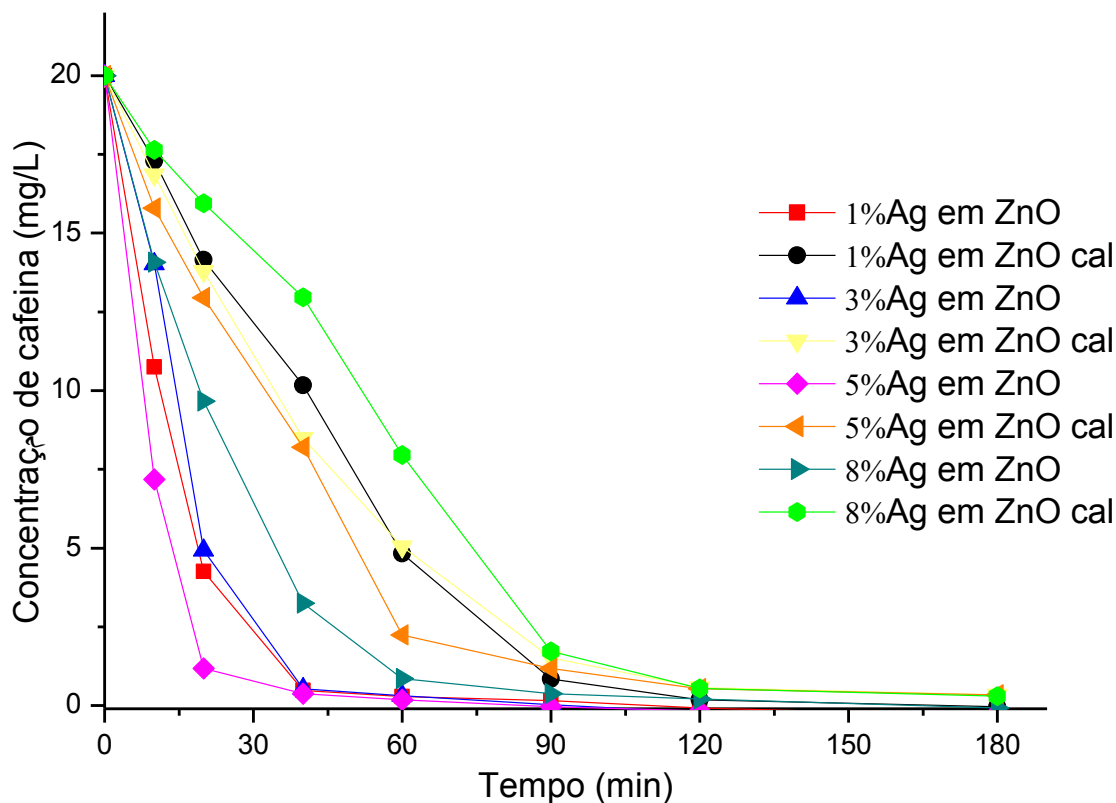


Figura 25. Degradação fotocatalítica da cafeína na presença dos catalisadores suportados contendo diferentes cargas metálicas de prata.

Tabela 12 - Classificação dos catalisadores suportados, em ordem decrescente

Fotocatalisadores	Degradação 40 min (%)	Degradação 60 min (%)	Degradação 90 min (%)	Degradação 120 min (%)	Degradação 180 min (%)
5%Ag em ZnO	98,10	99,07	100	100	100
3%Ag em ZnO	97,30	98,41	99,84	100	100
1%Ag em ZnO	97,53	98,36	99,03	100	100
8%Ag em ZnO	83,24	95,56	98,02	98,88	100
1%Ag em ZnO Cal	49,15	75,87	95,77	99,07	100
5%Ag em ZnO Cal	58,97	88,79	94,10	97,35	98,63
3%Ag em ZnO Cal	57,58	74,78	92,40	97,12	98,27
8%Ag em ZnO Cal	35,21	60,20	91,38	97,27	98,51

De acordo com os resultados obtidos, apresentados na Figura 25 juntamente com a Tabela 12, nota-se que todos os catalisadores apresentaram ao final da reação (180 minutos) uma degradação da cafeína superior a 98%. Contudo, na presença do catalisador contendo 5%, em massa, de prata suportado em ZnO

(5%Ag/ZnO), não calcinado, a degradação da cafeína foi superior a 99 % já na primeira hora (60 min) de reação e, em 90 min atingiu a degradação completa do poluente. Desta forma o catalisador 5%Ag/ZnO, não calcinado, foi classificado como sendo o melhor fotocatalisador para a reação de degradação da cafeína presente em solução aquosa, nas condições estudadas.

Desta forma, a quantidade de prata apresenta certa influência na atividade do fotocatalisador quando aplicado na degradação da cafeína. Percebe-se que aumentando a quantidade de Ag adicionada na superfície do ZnO, a atividade catalítica apresenta uma melhora. Contudo, para o catalisador contendo 8%, em massa, de prata a curva cinética ficou mais branda em relação às outras curvas, tanto para os catalisadores calcinados quanto para os não calcinados, indicando que a atividade catalítica aumenta com o teor de prata e passa por um máximo em cargas de prata próximas de 5%.

Embora o catalisador suportado 5%Ag/ZnO foi escolhido como o melhor catalisador para dar continuidade a pesquisa neste trabalho, o catalisador contendo 1%, em massa, de prata suportado em ZnO pode também ser utilizado no tratamento de águas contendo cafeína pois, além de apresentar menor quantidade de prata, o que reduz custos, quando comparado ao catalisador contendo 5% de prata a diferença na porcentagem de degradação da cafeína manteve-se sempre em aproximadamente 1% o que justificaria sua utilização. De fato, Van Nghia et al. (2012) ao estudarem diferentes teores de prata (1, 2, 3, 4 e 5%) em catalisadores suportados em ZnO, na degradação do corante azul de metileno por fotocatalise heterogênea, verificaram que a quantidade ótima do metal a ser adicionada na superfície do ZnO foi de 4%, visto que 5% apresentou praticamente o mesmo resultado. Os autores ainda observaram que um aumento, acima de 5%, na quantidade do íon metálico pode favorecer a recombinação do par elétron-lacuna e, assim, diminuir a atividade do fotocatalisador.

Para avaliar a cinética da degradação da cafeína pelos catalisadores com diferentes porcentagens de prata em ZnO, foi aplicado o modelo de primeira ordem (SOUZA et al., 2011) que é expresso pela Equação (2).

$$\frac{dC}{dt} = -k.C \quad (2)$$

Integrando:

$$\int \frac{dC}{C} = -\int k dt \quad (3)$$

$$\ln C - \ln C_0 = -kt \quad (4)$$

Rearranjando:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (5)$$

No qual, C é a concentração em mg L^{-1} em determinado tempo t (min), C_0 é a concentração em mg L^{-1} no tempo $t = 0$ e k é a constante de velocidade em min^{-1} .

A Equação 5 é a forma linear, e traçando um gráfico de $\ln (C_0/C)$ versus t e ajustando os dados experimentais ao modelo cinético, obteve-se os valores das constantes de velocidade k definidas pelo coeficiente angular da reta. A Tabela 13 apresenta os dados obtidos com o ajuste dos dados experimentais ao modelo.

Tabela 13 - Dados experimentais dos testes fotocatalíticos com catalisadores de 1, 3, 5 e 8% de Ag em ZnO ajustados ao modelo cinético pseudo primeira ordem.

Catalisador	Constante de velocidade (min^{-1})	Coefficiente de correlação R^2
1%Ag em ZnO	0,0570	0,9014
1% Ag em ZnO cal	0,0390	0,9552
3% Ag em ZnO	0,0735	0,9782
3% Ag em ZnO cal	0,0251	0,9625
5% Ag em ZnO	0,0781	0,9177
5% Ag em ZnO cal	0,0252	0,9352
8% Ag em ZnO	0,0405	0,9654
8% Ag em ZnO cal	0,0238	0,9551

Em análise a Tabela 13, nota-se que a constante de velocidade k , segue a seguinte ordem decrescente para os respectivos catalisadores 5%Ag em ZnO > 3%Ag em ZnO > 1%Ag em ZnO > 8%Ag em ZnO > 1%Ag em ZnO cal > 5%Ag em ZnO cal > 3%Ag em ZnO cal > 8%Ag em ZnO cal. Este resultado está de acordo com os resultados mostrados na Tabela 12 em que se encontra a mesma ordem para o desempenho dos catalisadores.

4.3.4 Influência do pH na Degradação da Cafeína.

Para verificar a influência do pH na degradação da cafeína, os ensaios com reação foram realizados na presença dos catalisadores 5%Ag/ZnO e ZnO comercial, calcinados e não calcinados, no meio reacional contendo pH ácido ajustado em 3, pH básico ajustado em 10 e neutro entre 6 e 7 (sem ajuste, isto é, pH natural da solução aquosa contendo a cafeína). As demais condições se mantiveram como descritas anteriormente. A Figura 26 apresenta a variação da concentração da cafeína com o tempo de reação nos diferentes pHs avaliados.

De modo geral, ocorreu a degradação da cafeína em todos os meios reacionais avaliados (ácido, básico e neutro), bem como na presença de todos os catalisadores estudados (ZnO comercial e 5%Ag/ZnO, calcinados e não calcinados). Contudo, em pH ácido a degradação do poluente foi menor em relação aos pHs básico e neutro.

Shourong et al. (1997) estudaram a influência do pH (ácido em 3,05, neutro em 7,05 e básico em 9,97) na degradação de um corante na presença de TiO₂ como fotocatalisador. Os autores observaram que na degradação do corante que é uma substância orgânica assim como a cafeína, o meio reacional alcalino (pH=9,97) aumenta a eficiência do processo fotocatalítico favorecendo a degradação do poluente. Esse comportamento foi atribuído pelos autores aos radicais hidroxilas OH•, um forte oxidante que pode ter sua produção dependente do pH da solução, visto que em pHs elevados (básico) a geração do radical hidroxila é mais fácil do que em valores de pH mais baixos. Deste modo fazendo com que a fotodegradação da substância orgânica seja mais eficiente.

Uma vez que a diferença obtida nos valores da concentração da cafeína (curva cinética apresentada na Figura 26) em pH neutro e em pH básico, na maioria dos casos, foi pequena e, ambos apresentaram bons resultados na degradação da cafeína, optou-se por não ajustar o pH nos próximos testes.

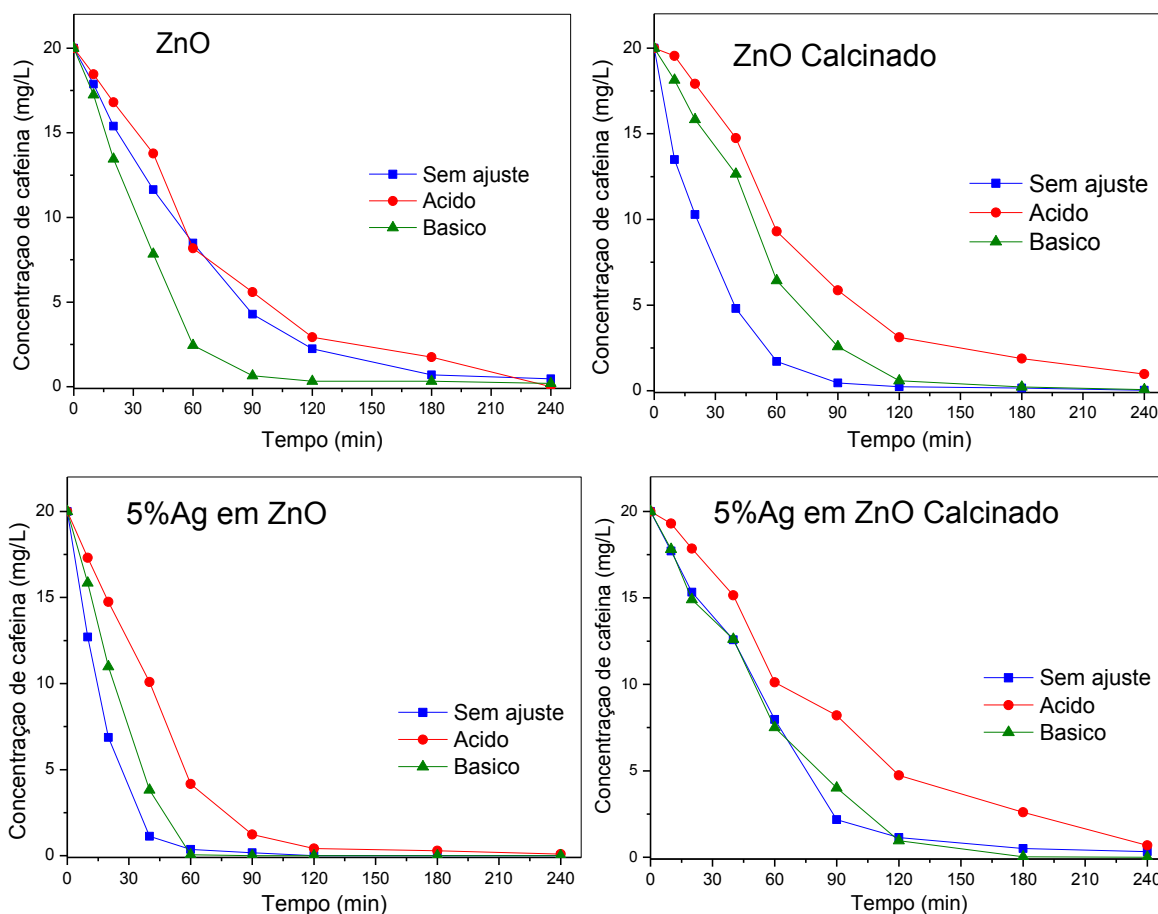


Figura 26. Degradação fotocatalítica da cafeína na presença de 5%Ag/ZnO e de ZnO, calcinados e não calcinados, em diferentes pHs.

4.3.5 Teste de Adsorção

Nos testes de adsorção foram utilizados o óxido comercial ZnO, não calcinado e calcinado, bem como os fotocatalisadores suportados preparados pelo método da impregnação úmida com excesso de solvente, 5%Ag/ZnO, também não calcinado e calcinado a 400°C por 4 horas. A Figura 27 apresenta a variação da concentração da cafeína com o tempo de contato entre o poluente e o catalisador, na ausência de radiação. De acordo com os resultados obtidos, constata-se que apenas com a presença dos catalisadores não foi possível remover a cafeína presente na solução aquosa. Desta forma, provavelmente o processo de adsorção exerce pouca ou nenhuma influência na remoção do contaminante, nas condições estudadas. Da mesma forma, que os ensaios de adsorção, a fotólise também exerce pouca ou nenhuma influência na remoção do contaminante, nas condições estudadas. Sendo assim, somente a presença da radiação (fotólise) ou a presença

do catalisador (adsorção) não são suficientes para a completa remoção da cafeína presente em solução aquosa.

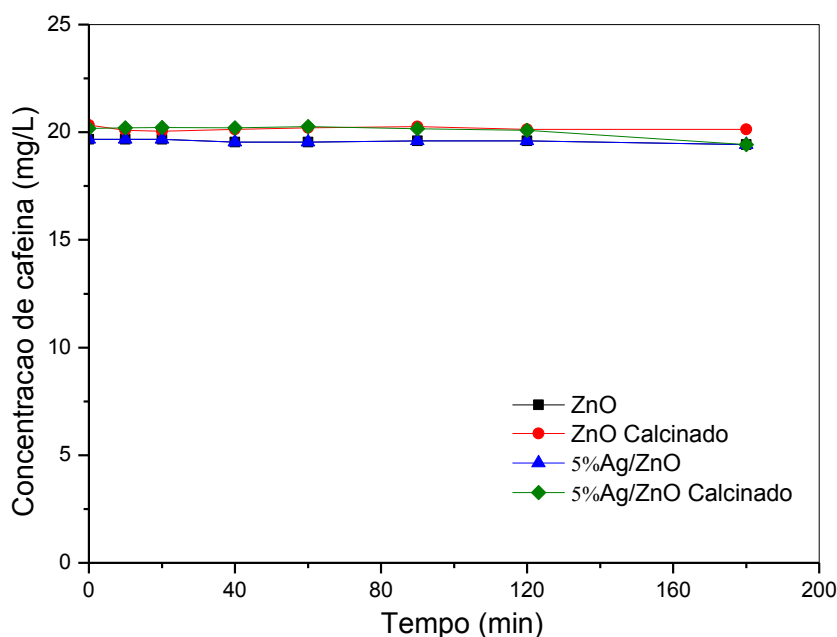


Figura 27. Variação da concentração da cafeína em função do tempo de contato com o catalisador - teste de adsorção.

4.3.6 Influência da Concentração Inicial na Degradação da Cafeína

Para verificar a influência da concentração inicial (tempo $t = 0$) na degradação da cafeína, os ensaios com reação foram realizados na presença dos catalisadores 5%Ag/ZnO e ZnO comercial, calcinados e não calcinados, no meio reacional contendo 10, 20 ou 30 mg de cafeína pura por litro de solução aquosa. As demais condições se mantiveram como descritas anteriormente. A Figura 28 apresenta a variação da concentração da cafeína com o tempo de reação para as diferentes concentrações iniciais utilizadas.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 28 observa-se que para baixas concentrações de cafeína (10 mg/L) a velocidade de degradação do poluente foi ligeiramente mais rápida do que a observada para as demais concentrações iniciais (20 mg/L e 30 mg/L) para todos os catalisadores avaliados neste ensaio. Contudo, quando a reação foi realizada na presença do catalisador suportado 5%Ag/ZnO, não calcinado, a concentração inicial do poluente não exerceu grande influência, sendo que para 60 min de reação a cafeína já tinha sido totalmente degradada independente da concentração inicial.

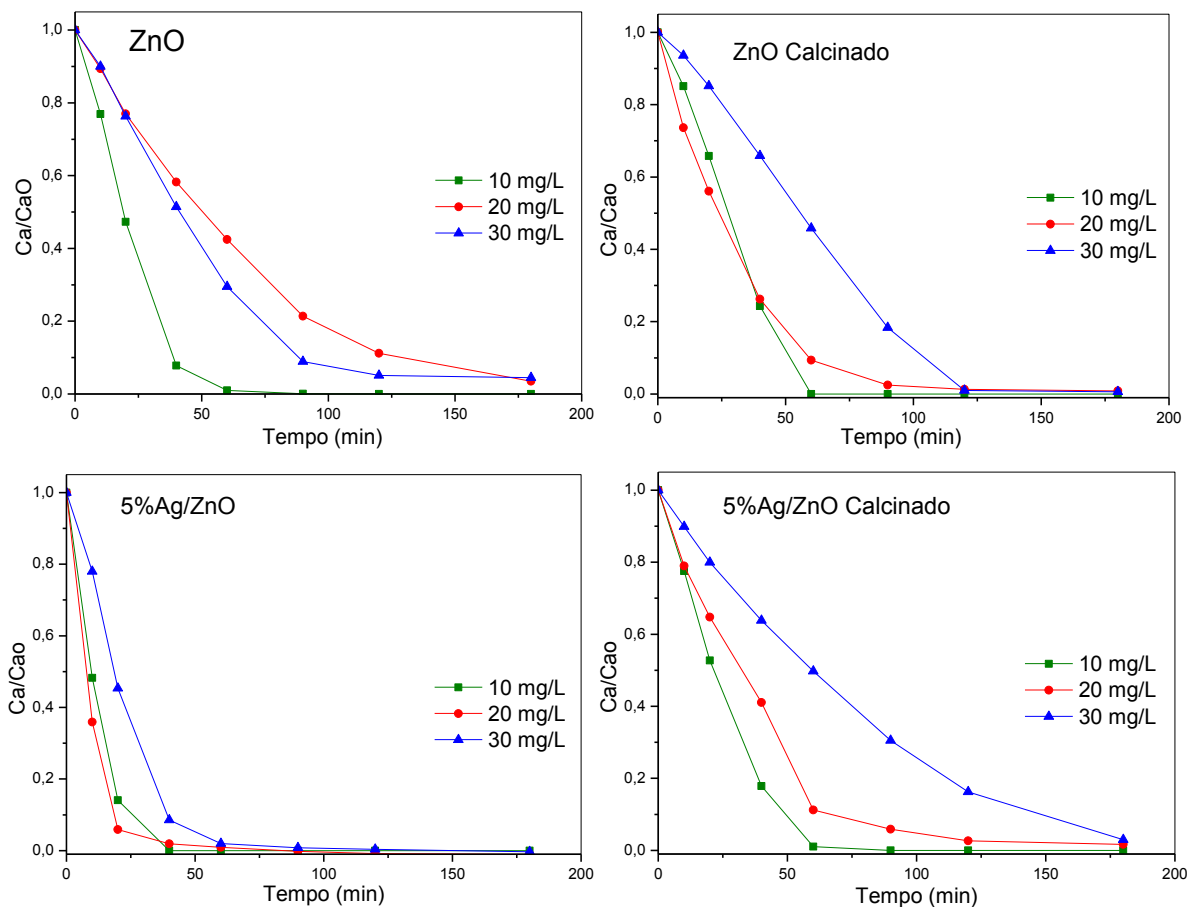


Figura 28. Variação da concentração cafeína com o tempo de reação em diferentes concentrações iniciais (10, 20 e 30 mg/L).

A Tabela 14 apresenta os valores obtidos para a constante de velocidade e para o coeficiente de correlação quando ajustado os dados experimentais ao modelo cinético pseudo primeira ordem.

Tabela 14 - Dados experimentais do teste de influência da concentração inicial de cafeína ajustados ao modelo cinético pseudo primeira ordem.

Catalisador ZnO			Catalisador 5%Ag em ZnO		
Concentração inicial (mg/L)	Constante de velocidade (min^{-1})	Coefficiente de correlação R^2	Concentração inicial (mg/L)	Constante de velocidade (min^{-1})	Coefficiente de correlação R^2
10	0,0824	0,9868	10	0,0981	0,9785
20	0,0190	0,9177	20	0,0781	0,9177
30	0,0202	0,9941	30	0,0502	0,9533
Catalisador ZnO cal			Catalisador 5%Ag em ZnO cal		
Concentração inicial (mg/L)	Constante de velocidade (min^{-1})	Coefficiente de correlação R^2	Concentração inicial (mg/L)	Constante de velocidade (min^{-1})	Coefficiente de correlação R^2
10	0,0362	0,9487	10	0,0740	0,9063
20	0,0295	0,9253	20	0,0252	0,9352
30	0,0319	0,9016	30	0,0188	0,9618

Para os catalisadores 5%Ag/ZnO e 5%Ag/ZnO calcinado nota-se que com o aumento da concentração inicial da cafeína, a constante de velocidade da reação de degradação diminuiu. Quando analisa-se estes mesmos dois catalisadores, verifica-se que para o catalisador 5%Ag/ZnO não calcinado houve maiores valores da constante de velocidade da reação bem como a degradação aconteceu de forma mais rápida, provavelmente, a cafeína possui maior facilidade em ser adsorvida na superfície do catalisador contendo prata no estado de oxidação mais alto, óxido de prata, ou ainda na forma de nitratos de prata e não na prata metálica, estado de oxidação zero, conforme observado pelos resultados obtidos com a difração de raios X. Como já mencionado anteriormente no 4.3.3.2 (a) e apresentado na Figura 23, nitrato de prata (AgNO_3) em formato cristalino ortorrômbico foi identificado na superfície dos catalisadores contendo prata quando não calcinados. Para os catalisadores calcinados encontraram-se picos relacionados à prata metálica (Ag) com sistema cristalino cúbico.

O comportamento que foi observado neste trabalho é semelhante ao descrito por Akyol, Yatmaz e Bayramoglu (2004) que identificaram que com o aumento da concentração inicial de poluente a taxa de degradação diminuiu; os autores citam que possivelmente, com o aumento da concentração de poluente houve um acréscimo na competição de adsorção nos sítios ativos da superfície do catalisador, desse jeito pode ter acontecido uma diminuição na taxa de formação do radical hidroxila OH^\bullet que é um dos principais agentes oxidantes, e conseqüentemente uma diminuição na eficiência da degradação.

Já para os catalisadores de ZnO calcinado e não calcinado, não foi possível observar um padrão de crescimento com o aumento da concentração inicial da cafeína, contudo, verifica-se que da concentração inicial de 20 para 30 mg L^{-1} as constantes de velocidade para estes dois catalisadores tem valores próximos e menores que a constante de velocidade da reação com concentração inicial de 10 mg L^{-1} , ressaltando que houve uma diminuição na velocidade da reação com o aumento da concentração inicial do poluente mas não seguiu-se uma ordem.

4.3.7 Influência do O_2 Dissolvido no Meio Reacional na Degradação da Cafeína

Para verificar a influência do oxigênio na degradação da cafeína, os ensaios com reação foram realizados na ausência de O_2 dissolvido no meio reacional, uma

vez que todos os experimentos mencionados anteriormente foram realizados com a sua presença. A reação foi realizada na presença dos catalisadores 5%Ag/ZnO, calcinado e não calcinado e, na presença do ZnO comercial, calcinado e não calcinado, para uma concentração inicial de cafeína de 20 mg/L. As demais condições se mantiveram como descritas anteriormente. A Figura 29 apresenta a variação da concentração da cafeína com o tempo para a reação realizada na ausência de O₂ dissolvido no meio reacional e, para efeitos de comparação, são também apresentados os resultados obtidos quando a reação foi realizada na presença de oxigênio.

De acordo com os resultados obtidos, é possível observar, que para o ZnO comercial, calcinado, a presença de oxigênio dissolvido no meio reacional favoreceu a degradação da cafeína, já para o ZnO comercial, não calcinado, o efeito observado foi o oposto. Para o catalisador suportado 5%Ag/ZnO, calcinado e não calcinado, a presença de oxigênio dissolvido no meio reacional não teve influência significativa na reação de degradação da cafeína.

Para Teixeira e Jardim (2004) utilizar O₂ na reação pode diminuir o efeito de recombinação do par elétron-lacuna, uma vez que o oxigênio atua como um receptor de elétrons. Os autores citam ainda que o oxigênio dissolvido na fase líquida não é suficiente para oxidar totalmente a matéria orgânica, sendo necessário adicionar oxigênio no meio.

Embora tenham sido observadas pequenas variações na concentração da cafeína com a presença ou ausência do O₂ dissolvido no meio reacional, a presença de oxigênio não foi um fator determinante na velocidade da reação, uma vez que a completa degradação da cafeína foi obtida em tempos semelhantes quando a reação foi realizada na presença ou na ausência de oxigênio dissolvido para todos os catalisadores estudados.

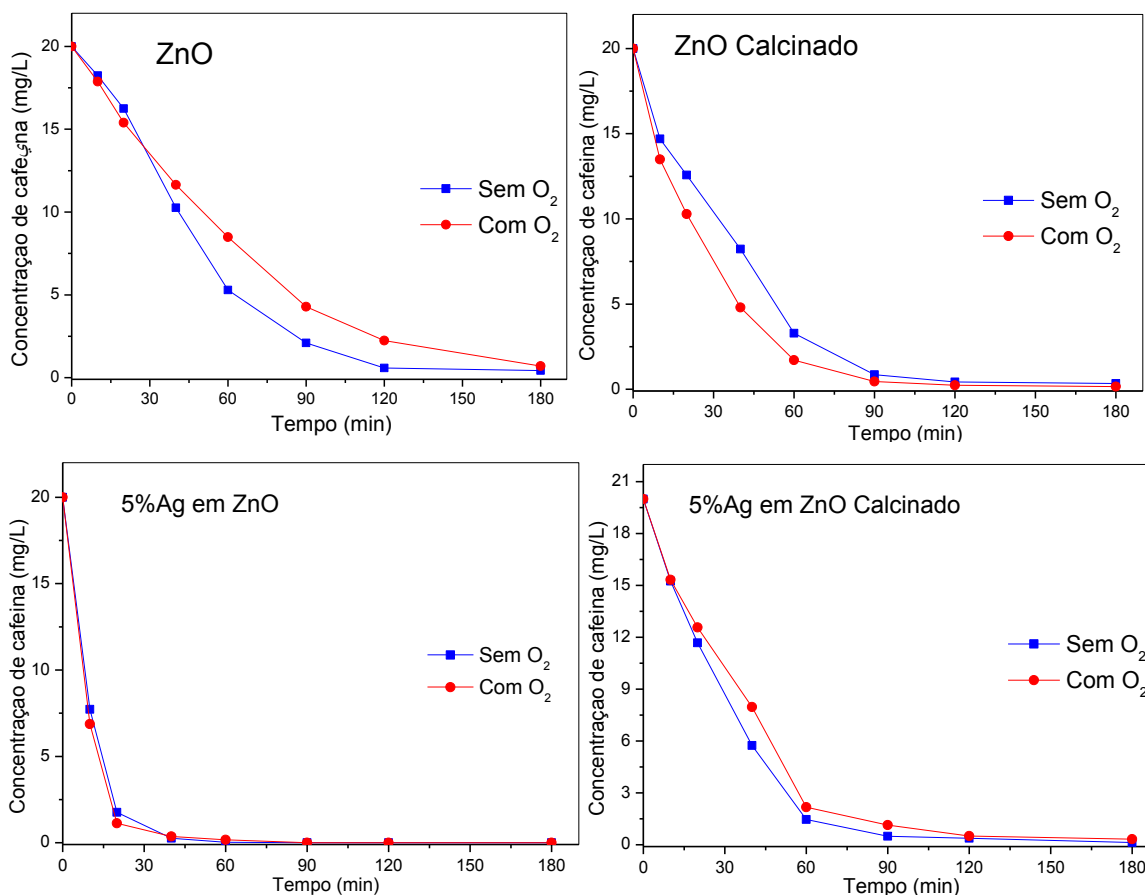


Figura 29. Variação da concentração cafeína com o tempo de reação na presença e na ausência de O₂ dissolvido.

4.3.8 Influência da Radiação

Para verificar a influência da radiação na degradação da cafeína, os ensaios foram realizados com a lâmpada de 250 W. A reação foi realizada na presença dos catalisadores 5%Ag/ZnO, calcinado e não calcinado e, na presença do ZnO comercial, calcinado e não calcinado, para uma concentração inicial de cafeína de 20 mg/L. As demais condições se mantiveram como descritas anteriormente. A Figura 30 apresenta a variação da concentração da cafeína com o tempo para a reação realizada com a lâmpada de 250 W e para efeitos de comparação a Figura 31 apresenta a variação da concentração da cafeína com o tempo para a reação realizada com a lâmpada de 250 W e com a lâmpada de 125 W.

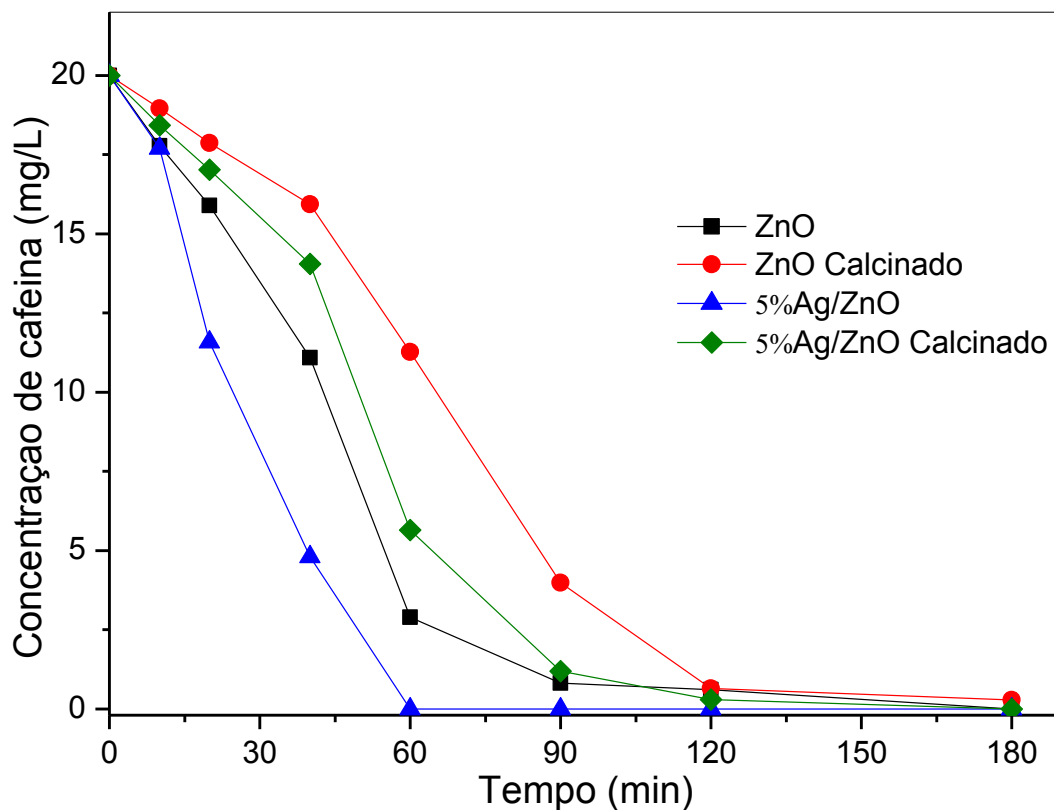


Figura 30. Variação da concentração cafeína com o tempo de reação utilizando radiação de 250 W.

De acordo com os resultados obtidos, apresentados nas Figuras 30 e 31, somente na presença do ZnO comercial, não calcinado, é possível observar uma diferença significativa na degradação da cafeína quando a reação foi realizada com radiação de 125 e 250 W. Para a reação realizada com a radiação de 250 W a velocidade de degradação da cafeína foi maior do que a observada com a radiação de 125 W. Para os demais catalisadores avaliados, a radiação, 125 ou 250 W, teve pouca influência na reação de degradação da cafeína; embora para os catalisadores ZnO calcinado e 5%Ag/ZnO, não calcinado, a curva cinética mostrou-se mais acentuada nos primeiros minutos para a reação realizada com a radiação de 125 W, mas interceptou a curva cinética obtida para a reação realizada com radiação de 250 W em 90 e 40 minutos, respectivamente.

De acordo com Galvéz et al. (2001), a intensidade da radiação tem influência na velocidade da reação. A cinética da reação varia com a intensidade de radiação, uma vez que a mesma está intimamente ligada à formação do par elétron-lacuna. Contudo, quando a formação dos pares elétrons-lacunas atinge um limite, mesmo que se aumente a intensidade da radiação não é mais possível gerar estes pares, e

desta forma não há mais influência na quantidade do poluente que será removida do meio reacional.

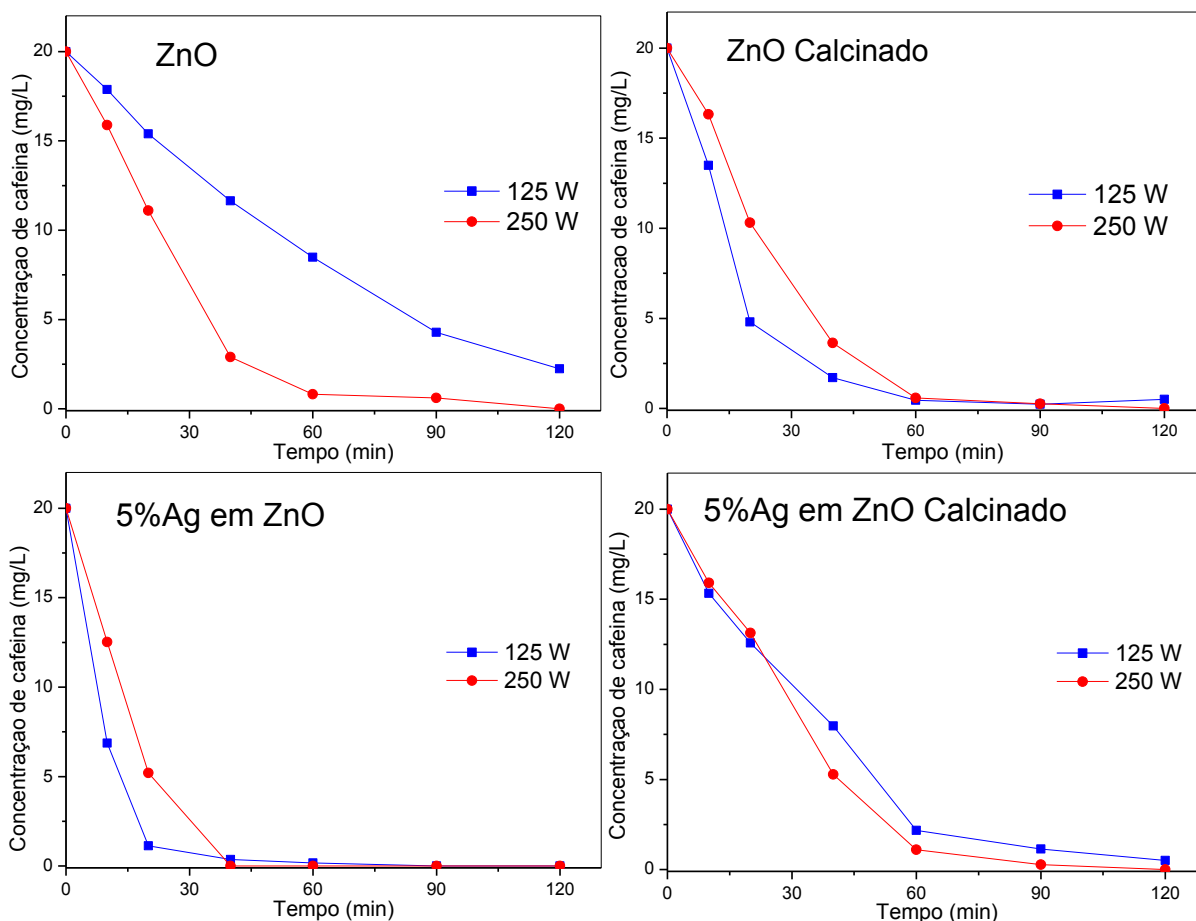


Figura 31. Variação da concentração cafeína com o tempo de reação na presença de radiação de 125 W e de 250 W.

4.3.9 Ensaio Experimentais com Radiação Solar

Os ensaios experimentais realizados na presença de radiação solar foram realizados em dois dias diferentes, a saber: 21 de março de 2017 (indicado como dia 1) e 22 de março de 2017 (indicado como dia 2). A reação foi realizada na presença dos catalisadores 5%Ag/ZnO, calcinado e não calcinado, e na presença do ZnO comercial, calcinado e não calcinado, para uma concentração inicial de cafeína de 20 mg/L. As demais condições se mantiveram como descritas anteriormente. A Figura 32 apresenta a variação da concentração da cafeína com o tempo para a reação realizada com radiação solar. A Figura 33 apresenta a intensidade de radiação medida nos dias dos testes, em diferentes horários ao longo do teste, e para efeitos de comparação a Figura 34 apresenta a variação da concentração da

cafeína com o tempo para a reação realizada com as lâmpadas de 125 W e de 250 W e com radiação solar, para todos os catalisadores estudados. A Tabela 16, por sua vez, apresenta, em termos percentuais, os valores obtidos para a degradação da cafeína na presença do ZnO, calcinado e não calcinado, e na presença do catalisador suportado 5%Ag/ZnO, calcinado e não calcinado, com as diferentes fontes de radiação (125 W, 250 W e solar).

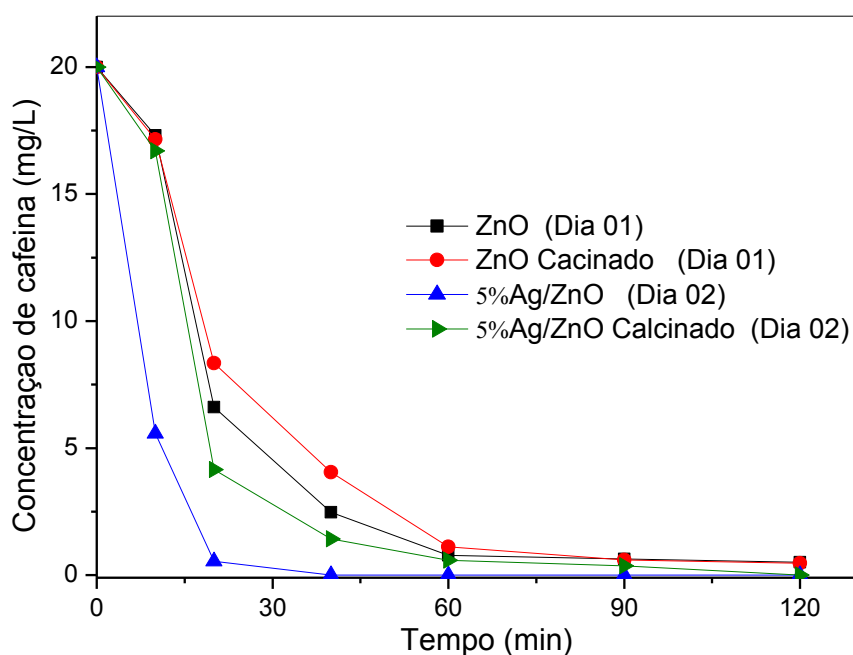


Figura 32. Variação da concentração cafeína com o tempo de reação na presença de radiação solar.

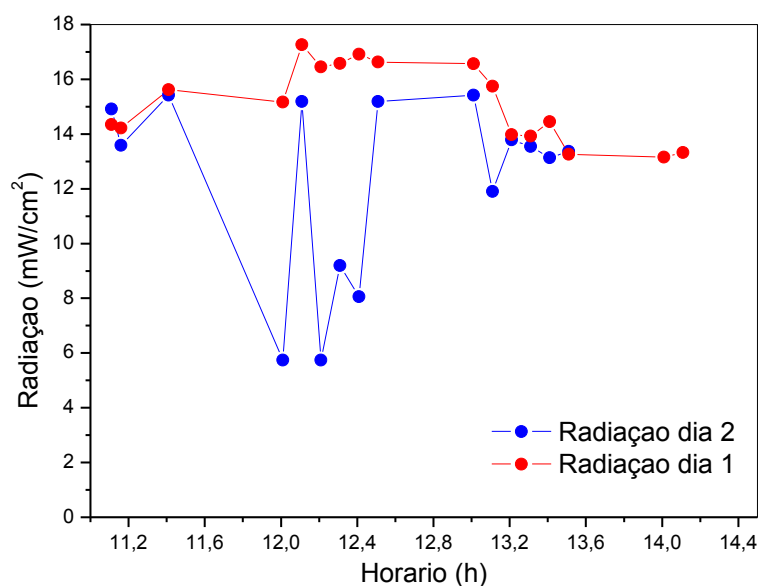


Figura 33. Medidas da intensidade de radiação nos dias de reação.

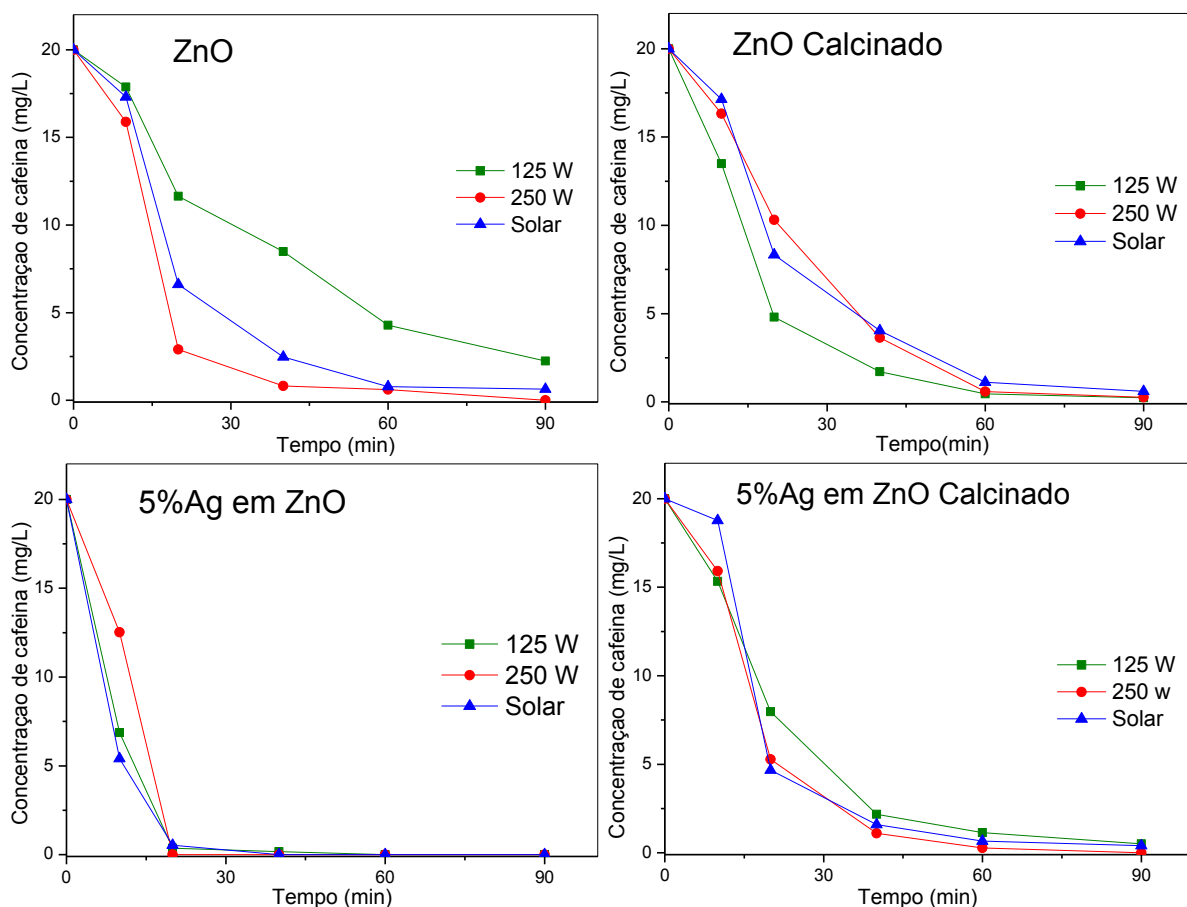


Figura 34. Variação da concentração cafeína com o tempo de reação na presença das lâmpadas de 125 W e de 250 W e radiação solar.

A Tabela 15 apresenta os valores obtidos da constante de velocidade e do coeficiente de correlação para os dados experimentais com radiação de 125, 250 e solar.

Tabela 15 - Dados experimentais do teste de influência de radiação ajustados ao modelo cinético pseudo primeira ordem.

ZnO			ZnO calcinado		
Radiação	Constante de velocidade (min ⁻¹)	Coefficiente de correlação R ²	Radiação	Constante de velocidade (min ⁻¹)	Coefficiente de correlação R ²
125 W	0,0250	0,9903	125 W	0,0515	0,9610
250 W	0,0680	0,8986	250 W	0,0524	0,9676
Solar	0,0426	0,9255	Solar	0,0421	0,9738
5%Ag em ZnO			5%Ag em ZnO calcinado		
Radiação	Constante de velocidade (min ⁻¹)	Coefficiente de correlação R ²	Radiação	Constante de velocidade (min ⁻¹)	Coefficiente de correlação R ²
125 W	0,1230	0,8654	125 W	0,0429	0,967
250 W	0,0547	0,999	250 W	0,0743	0,9859
Solar	0,1986	0,9922	Solar	0,0479	0,917

Em análise a Tabela 15, verifica-se que na presença da radiação de 250 W, a constante de velocidade foi superior em todos os outros testes, exceto para o catalisador 5%Ag/ZnO não calcinado que teve a maior constante de velocidade no teste com radiação solar. Logo, da mesma forma que o observado com as lâmpadas de vapor de mercúrio de 125 e de 250 W, o catalisador que apresentou o melhor desempenho quando a reação foi realizada na presença de radiação solar foi o catalisador suportado 5%Ag/ZnO, não calcinado. Este catalisador se destacou dos demais catalisadores apresentando uma curva cinética mais acentuada com degradação superior aos demais catalisadores nos primeiros 40 minutos de reação, sendo que em aproximadamente 60 minutos de reação já se atingiu a completa degradação da cafeína. Contudo, todos os catalisadores apresentaram uma degradação da cafeína superior a 97%, para 120 min de reação (Tabela 16) para todas as diferentes fontes de radiação utilizadas (lâmpadas de 125 W, de 250 W e solar), com exceção do ZnO comercial, não calcinado, que apresentou uma degradação de aproximadamente 89%, ao final de 120 min de reação com a lâmpada de 125 W.

Tabela 16 - Degradação de cafeína no teste com radiação de 125, 250 W e teste solar.

Teste 125 W		Degradação (%)		
Catalisador	40 min	60 min	120 min	
5% Ag em ZnO	98,10	99,07	100	
5%Ag em ZnO calcinado	58,97	88,79	97,35	
ZnO	41,40	57,28	88,73	
ZnO calcinado	70,65	89,54	98,53	
Teste 250 W		Degradação (%)		
Catalisador	40 min	60 min	120 min	
5% Ag em ZnO	100	100	100	
5%Ag em ZnO calcinado	71,74	94,07	100	
ZnO	85,53	95,91	100	
ZnO calcinado	43,61	80,07	98,59	
Teste Solar		Degradação (%)		
Catalisador	40 min	60 min	120 min	
5% Ag em ZnO	97,25	99,96	100	
5%Ag em ZnO calcinado	79,21	92,89	98,19	
ZnO	66,91	87,62	96,82	
ZnO calcinado	58,30	79,75	97,02	

De acordo com os resultados obtidos com os ensaios realizados na presença da radiação de 250 W a porcentagem de degradação da cafeína foi ligeiramente maior do que a obtida quando os testes foram realizados na presença de radiação solar (Tabela 16). Esta diferença pode ser atribuída ao direcionamento da incidência da radiação solar no meio reacional, uma vez que com a lâmpada de 250 W a radiação estava bem direcionada à solução de cafeína e, já no teste com radiação solar, embora houvesse papel alumínio envolto em um suporte cônico ao reator, não havia esse direcionamento exclusivo da radiação. Contudo, na presença do catalisador suportado 5%Ag/ZnO, não calcinado, após 120 min de reação, a degradação da cafeína foi de 100% para as fontes de radiação utilizadas (125 W, 250 W e solar).

Desta forma, em função dos resultados obtidos, a utilização da radiação solar na degradação da cafeína se justifica pela economia de energia. Mesmo que em dias parcialmente nublados em que a radiação apresenta grande variação, como pode ser observado na Figura 33 para o segundo dia de teste (22 de março de 2017), é possível obter uma expressiva degradação do poluente. Resultados similares foram obtidos por Bernabeu et al. (2011) que ao realizarem um estudo na Espanha com águas após tratamento de efluente, identificaram a presença de contaminantes emergentes, dentre eles a cafeína. Os autores aplicaram a reação de fotocatalise heterogênea com TiO₂ P-25 Degussa com radiação solar por 3 horas e, com esse sistema, obtiveram remoção significativa dos contaminantes, dentre eles a cafeína e ainda conseguiram uma desinfecção da água.

5 CONCLUSÃO

No presente estudo, o método de impregnação úmida com excesso de solvente utilizado para a preparação dos catalisadores suportados à base de ZnO e de TiO₂ promovidos com ferro e prata, bem como os óxidos comerciais puros (ZnO e TiO₂), forneceram em sua maioria, fotocatalisadores com boa atividade catalítica quando aplicados no tratamento de águas contendo cafeína.

As técnicas empregadas na caracterização destes catalisadores apresentaram resultados importantes com relação às suas características texturais e estruturais e auxiliaram na compreensão dos resultados. Os resultados obtidos com as análises de difração de raios X, mostraram que a presença de nitratos de prata na superfície dos catalisadores promovidos com prata, não calcinados, independente do óxido usado como suporte, favoreceu a reação de degradação da cafeína; evidenciando desta forma, que provavelmente, a cafeína possui maior facilidade em ser adsorvida na superfície do catalisador contendo prata em um estado de oxidação mais alto, como na forma de nitratos de prata, ou ainda óxido de prata, e não prata metálica, estado de oxidação zero, como observado para os catalisadores calcinados.

Em relação aos testes experimentais de adsorção e fotólise é possível concluir que somente na presença da radiação ou somente na presença do catalisador não é possível remover satisfatoriamente a cafeína presente em meio aquoso.

Todos os catalisadores avaliados neste trabalho apresentaram boa degradação da cafeína. Contudo, no geral, os catalisadores à base de ZnO foram mais eficientes do que seus pares suportados em TiO₂, provavelmente porque a forma cristalina observada para o TiO₂ foi a fase rutilo, como determinado por DRX. Fase esta que apresenta uma atividade catalítica menor do que a anatase.

Quanto ao teor de prata a ser adicionada da superfície do ZnO, dentre as condições utilizadas, é possível concluir que 5%, em massa, de prata é a porcentagem ótima por apresentar degradação completa da cafeína em apenas 90 minutos de reação com a radiação de 125 W. No entanto, para porcentagens mais baixas, como por exemplo, 1% em massa de prata, embora a degradação da cafeína tenha sido ligeiramente inferior, poderia ser utilizada, uma vez que o catalisador contendo 1% de prata apresentou uma diferença na porcentagem de degradação da cafeína próxima a observada para catalisador suportado 5%Ag/ZnO.

Para quantidades mais altas, como 8%, a velocidade da reação na degradação da cafeína diminuiu.

Embora os ensaios experimentais envolvendo a variação de pH, concentração inicial de cafeína e ausência de oxigênio no meio reacional, em sua maioria, teve pouca ou nenhuma influência na reação de degradação, os resultados obtidos foram promissores, uma vez que mostraram que a cafeína pode ser degradada em diferentes condições experimentais, em um sistema contínuo e o mais importante em condições brandas de reação, com pouco ou nenhum aditivo no meio o que torna o processo de custo acessível. Com relação à concentração inicial de cafeína, a importância desse parâmetro exercer pouca influência na reação de degradação encontra-se no fato de não ser possível, ainda, a análise de soluções aquosas com baixas concentrações do contaminante, uma vez que não se dispõe de equipamentos de alta resolução e sensibilidade para este tipo de análise.

Para os ensaios realizados na presença da radiação de 250 W a porcentagem de degradação da cafeína foi ligeiramente maior do que a obtida quando os testes foram realizados na presença de radiação solar. Contudo, na presença do catalisador suportado 5%Ag/ZnO, não calcinado, após 120 min de reação, a degradação da cafeína foi completa atingindo 100% de degradação para todas as fontes de radiação utilizadas (125, 250 W e solar). Desta forma, os resultados obtidos com a degradação da cafeína na presença de radiação solar se mostram promissores, uma vez que se tem economia de energia obtendo-se uma degradação superior à 96% para todos os catalisadores avaliados.

Sendo assim, o presente estudo além de reforçar a ideia da utilização da radiação solar em sistema de fotocatalise heterogênea, demonstra um catalisador alternativo ao TiO₂ P-25 Degussa que, embora seja amplamente estudado por pesquisadores ao redor do mundo, sua utilização para tratamentos em maior escala poderia tornar o sistema financeiramente inviável. Sendo assim o ZnO com Ag utilizado neste trabalho teve custos relativamente baixos e poderia ser aplicado em estudos de degradação de uma mistura de contaminantes emergentes bem como em escala superior aqui testada.

6 REFERÊNCIAS

AKPAN, U. G.; HAMMED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 170, p.520-529, 2009.

AKYOL, A.; YATMAZ, H. C.; BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 54, p.19-24, 2004.

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p.34-37, 2002.

ALTIMARI, L. R. et al. Cafeína e performance em exercícios anaeróbios. **Brazilian Journal Of Pharmaceutical Sciences**, v. 42, n. 1, p.17-27, 2006.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 4, 2009.

ANSAREE, M. J.; UPADHYAY, S. Thermal analysis of formation of nano-crystalline BaTiO₃ using Ba(NO₃)₂ and TiO₂. **Processing And Application Of Ceramics**, v. 4, p.181-185, 2015.

ARAUJO, K. S. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água**, Taubaté, v. 11, n. 2, p.387-401, 2016.

ARFANIS, M. K. et al. Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, 2016.

ASHRAFI, A.; JAGADISH, C. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. **Journal Of Applied Physics**, v. 102, p.01-12, 2007.

ASTRATH, N. G. et al. Band gap energy determination by photoacoustic spectroscopy under continuous light excitation. **Applied Physics Letters**, v. 89, p.1-3, 2006.

AZBAR, N; YONAR, T; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p.35-43, 2004.

BHATIA, S.; VERMA, N. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects. **Materials Research Bulletin**, v. 95, p.468-476, 2017.

BERNABEU A. et al., Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. **Catalysis Today**. v 161, p. 235-240, 2011.

BITENC, M. et al. The impact of ZnO load, stability and morphology on the kinetics of the photocatalytic degradation of caffeine and resazurin. **Applied Catalysis B: Environmental**,v. 136-137, p.202-209, 2013.

BRENELLI, E. C S. A extração de cafeína em bebidas estimulantes – uma nova abordagem para um experimento clássico em química orgânica. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p.136-138, 2003.

CANELA, M. C. et al. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil / Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas**. São Carlos: Editora Cubo, 96 p, 2014.

CAROTENUTO, M. et al. TiO₂ photocatalytic degradation of caffeine and ecotoxicological assessment of oxidation by-products. **Global Nest Journal**. p. 463-473, 2014.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A.. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress N Solid State Chemistry**, v. 32,p.33-177, 2004.

CAVALCANTI, Mauricio Pimenta. **Tratamento de esgoto doméstico em reator híbrido de fibra de vidro tipo UASB e filtro anaeróbio para comunidades de pequeno porte**.2005. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

CHACKER, H. et al. Photocatalytic degradation of methyl orange and real wastewater by silver doped mesoporous TiO₂ catalysts. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 318, p.142-149, 2016.

COELHO, A. L. S. et al. Síntese e caracterização de partículas a base de titânia e zinco dopadas com ferro. In: **XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP)**, São Carlos, 2015.

COELHO, A. L. S. et al. Influência do Ferro na matriz ZnO aplicado à redução fotocatalítica de Hg (II). In: **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Fortaleza, 2016.

COLEMAN, V. A., JAGADISH, C. e PEARTON, S. Basic Properties and Applications of ZnO. In: **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures**. Cap. 1: Elsevier, 2006.

COLPINI, L. M. S. et al. Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the sol-gel method. **Dyes And Pigments**, v. 76, n. 2, p.525-529, 2008.

CORRADINI, S. A. da S. et al. Characterization and hydrogenation of methyl oleate over Ru/TiO₂, Ru-Sn/TiO₂ catalysts. **Journal Of Non-crystalline Solids**, v. 354, n. 42-44, p.4865-4870, 2008.

COUTO JUNIOR, O. M. et al. Effect of Solution pH and Influence of Water Hardness on Caffeine Adsorption onto Activated Carbons. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, v. 93, p.68-77, 2015.

CRUZ, L. H. da et al. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p.1270-1274, 2010.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: IQSC/USP, 2012.

DESTRO, Priscila. **Preparação e caracterização de catalisadores de zircônia dopada com ferro**. 2012. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

EL-ZAHER, N. A.; MELEGY, M. S.; GUIRGUIS, O. W. Thermal and Structural Analyses of PMMA/TiO₂ Nanoparticles Composites. **Scientific Research**, v. 6, p.859-870, 2014.

FAGNANI, E. et al. Degradação da cafeína e azul de metileno por processos oxidativos avançados (POA). **Holos Environment**, Campinas, v. 13, n. 1, p.85-97, 2013.

FELTRIN, J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n. 352, p.620-632, 2013.

FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 347 p. 1945

FIGUEIREDO, Natália Guimarães de. **Avaliação da remoção de interferentes endócrinos, ativos farmacêuticos e cafeína em água para abastecimento público do estado de São Paulo**. 2014. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

FINCUR, N. L. et al. Removal of alprazolam from aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p.1105-1115, 2017.

GALVÉZ, J. B. et al. **Purificación de água por fotocatalisis heterogênea: estado Del arte** In: Elinación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea. La Plata, Digital Graf, 2001.

GAYA, Umar Ibrahim. **Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids**. Nigéria: Springer, 2014

GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil And Water Conservation Research**, v. 3, p.57-65, 2015.

GHISELLI, Gislaine. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: Ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. 2006. 181 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GIOLITO, Massao Lonashiro. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratório Diferencial**. Editora Giz, 2004.

GONÇALVES, Eliane Simões. **Uso da cafeína como indicador de contaminação por esgoto doméstico em águas superficiais**. 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p.1639-1657, 2011.

HAJIBEYGI, M. et al. Optical, thermal and combustion properties of self-colored polyamide nanocomposites reinforced with azo dye surface modified ZnO nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 416, p.628-638, 2017.

HEBERER, T.; REDDERSEN, K.; MECHLINSKI, A. From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. **Water Science and Technology**, v. 46, p. 81–88, 2002.

HELALI, S. et al. Solar photocatalysis: A green technology for E. coli contaminated water disinfection. Effect of concentration and different types of suspended catalyst. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**. 2013

HERMES, Natanael Augusto. **Oxidação fotocatalítica do glicerol sobre catalisadores de ZnO**. 2014. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

HERRMANN, J. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3, p.461-468, 2010.

INSTITUTO TRATA BRASIL (Brasil). **Saneamento no Brasil: Tratamento Esgoto**. 2016. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/saneamento-no-brasil>>. Acesso em: 05 maio 2016.

JARDIM, W. F. et al. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. **Separation And Purification Technology**, v. 84, p.3-8, 2012.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS):
International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, 1995.

JEYASUBRAMANIAN, K.; HIKKU, G. S.; SHARMA, R. Krishna. Photo-catalytic degradation of methyl violet dye using zinc oxide nano particles prepared by a novel precipitation method and its anti-bacterial activities. **Journal Of Water Process Engineering**, v. 8, p.35-44, 2015.

JO, W.; LEE, J. Y. Iron-impregnated titania composites for the decomposition of low-concentration aromatic organic pollutants under UV and visible light irradiation. **Chinese Journal Of Catalysis**, v. 34, p.2209-2216, 2013.

KIM, S. D. et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and waste waters. **Water Research**, v. 41, p.1013-1021, 2007.

KONG, L. et al. Screening of 1300 organic micro-pollutants in groundwater from Beijing and Tianjin, North China. **Chemosphere**, v. 165, p.221-230, 2016.

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. **Journal Of Hazardous Materials**. v. 179, p. 804-817, 2010.

KUMAR, K. et al. Photocatalytic, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 588, p.681-689, 2014.

LAPWORTH, D. J. et al. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 163, p.287-303, 2012.

LEE, K. M. et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p.428-448, 2016.

LENZI, G. G. et al. Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol-gel and impregnation methods. **Desalination**, v. 270, p.241-247, 2011.

LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, p.01-08, 2014.

MACHADO, K. C. et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science Of The Total Environment**, v. 572, p.138-146, 2016.

MAHY, J. G. et al. Towards a large scale aqueous sol-gel synthesis of doped TiO₂: Study of various metallic dopings for the photocatalytic degradation of p-nitrophenol. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 329, p.189-202, 2016.

MARQUES, R. R. N. et al. Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. **Catalysis Today**. p. 108-115, 2013.

MEFFE, Raffaella; BUSTAMANTE, Irene de. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. **Science Of The Total Environment**, v. 481, p.280-295, 15 maio 2014.

MEJIA, E. G.; RAMIREZ-MARES, M. V. Impact of caffeine and coffee on our health. **Trends In Endocrinology & Metabolism**, v. 25, n. 10, p.489-492, 2014.

MERG, J. C. et al. Incorporação de dióxido de Titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p.1525-1528, 2010.

MIRANDA-GARCÍA, N. et al. Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water. **Catalysis Today**. p. 27-34, 2014.

MIRANDA, A. C. et al. Surface water disinfection by chlorination and advanced oxidation processes: Inactivation of an antibiotic resistant E. coli strain and cytotoxicity evaluation. **Science Of The Total Environment**. p. 1-6, 2016.

MIRZAEI, A. et al. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation: A review. **Sustainable Cities And Society**, v. 27, p.407-418, 2016.

MITAL, G. S.; MANOJ, T. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p.1639-1657, 2011.

MOLINA, J. R. et al. Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaén, South East Spain. **Science Of The Total Environment**, v. 479-480, p.247-257, 2014.

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

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p.123-130, 2013.

OPPENLÄNDER, Thomas. **Photochemical Purification of water and air : Advanced Oxidation Process (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts**. Alemanha: Wiley-vch, 2003.

PAN, L. et al. MOF-derived C-doped ZnO prepared via a two-step calcination for efficient photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 189, p.181-191, 2016.

PENACEK, A. et al. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. **The Journal Of Physical Chemistry B**, v. 110, p.16248-16253, 2006.

PESCARA, Igor Cardoso. **Ocorrência e remoção de contaminantes emergentes por tratamentos convencionais de água e esgoto**. 2014. 138 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

PITARCH, E. et al. Comprehensive monitoring of organic micro-pollutants in surface and groundwater in the surrounding of a solid-waste treatment plant of Castellón, Spain. **Science Of The Total Environment**, v. 548-549, p.211-220, 2016.

RAIMUNDO, Cassiana Carolina Montagner. **Contaminantes Emergentes em água tratada e seus mananciais: Sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. 172 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

RAVISHANKAR, T. N. et al. Comparison of the photocatalytic degradation of trypan blue by undoped and silver-doped zinc oxide nanoparticles. **Materials Science In Semiconductor Processing**, v. 26, p.7-17, 2014.

RODIL, R. et al. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). **Chemosphere**, v. 86, p.1040-1049, 2012.

RODNYI, P. A.; KHODYUK, I. V. Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide. **Optics and Spectroscopy**, v. 111, n. 5, p.776-785, 2011.

SARTORI, Márcia Aparecida. **Desempenho de vermifiltros no tratamento de esgoto doméstico em pequenas comunidades**. 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

SANTANA, Joyce da Silva. **Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal**. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SAUVÉ, S. et al. Fecal coliforms, caffeine and carbamazepine in stormwater collection systems in a large urban area. **Chemosphere**, v. 86, p.118-123, 2012.

SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SILVA, M. K. et al. Evaluation of Nb₂O₅ and Ag/Nb₂O₅ in the photocatalytic degradation of dyes from textile industries. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, v. 19, n. 4, p.359-363, 2002.

SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 3, p.382-386, 2013.

SILVEIRA, Leonardo dos Reis. **Alterações metabólicas induzidas pela cafeína durante o exercício intermitente**. 1998. 70 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Biológicas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for Gas/Solid systems: with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Appl. Chem.**, Grã-Bretanha, v. 54, n. 11, p.2201-2218, 1982.

SHANG, F.; LI, X.; JIANG, X.. Coffe consumption and risk of the metabolic syndrome: A meta-analysis. **Diabetes & Metabolism**. China, p. 80-87, 2016.

SHOURONG, Z. et al. A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 108, p.235-238, 1997.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tao Issue. **Water Air And Soil Pollution**. p. 57-67, 2009.

SOUZA, M. C. P. et al. Photocatalytic discoloration of reactive blue 5g dye in the presence of mixed oxides and with the addition of iron and silver. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, v. 28, n. 3, p.393-402, 2011.

SPILLER, Gene A.. **Caffeine**. Los Altos, California: Crc Press, 1998.

SUI, Q. et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. **Water Research.**, v. 44, p. 417-426, 2010.

SWIEGERS, Gerhard F. **Mechanical Catalysis: Methods of Enzymatic, Homogeneous, and Heterogeneous Catalysis**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno temático Volume 03: Processos Oxidativos Avançados: Conceito teóricos**. Campinas, 2004.

TERNES, T. A. Occurrence of Drugs in German Sewage treatment Plants and Rivers. **Water Research**, v. 32, p. 3245-3260, 1998.

TROVÓ, A. G. et al. Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. **Chemosphere**. p. 170-175, 2013.

VAN NGHIA, N. et al. Preparation and Characterization of Silver Doped ZnO Nanostructures. **Open Journal Of Synthesis Theory And Applications**, v. 1, p.18-22, 2012.

WANG, W. et al. Self-induced synthesis of phasejunction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. **Scientific Reports**, p.1-10, 2016.

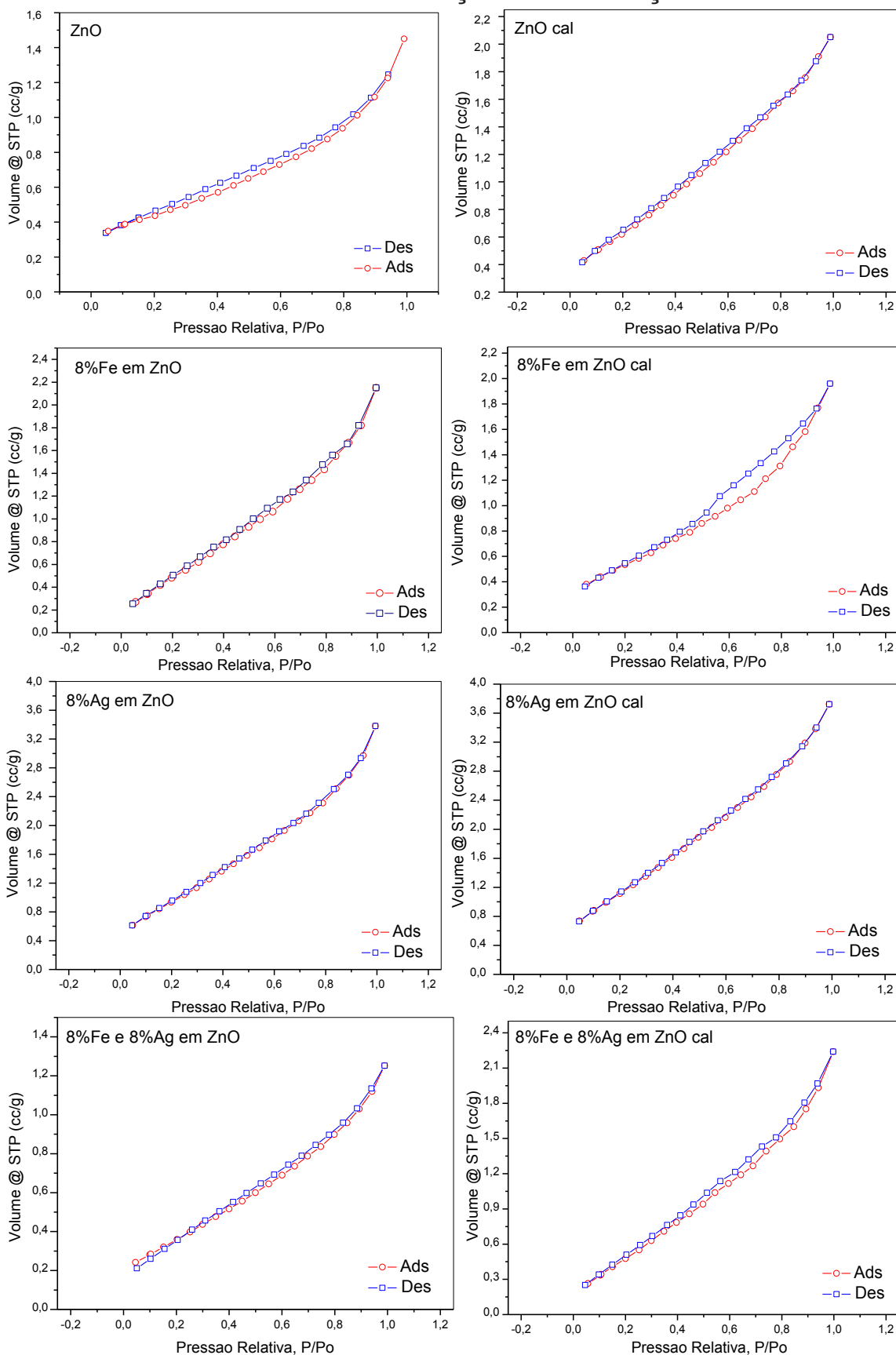
WANG, H. et al. Interface-defect-mediated photocatalysis of mesocrystalline ZnO assembly synthesized in-situ via a template-free hydrothermal approach. **Applied Surface Science**, v. 412, p.517-528, 2017.

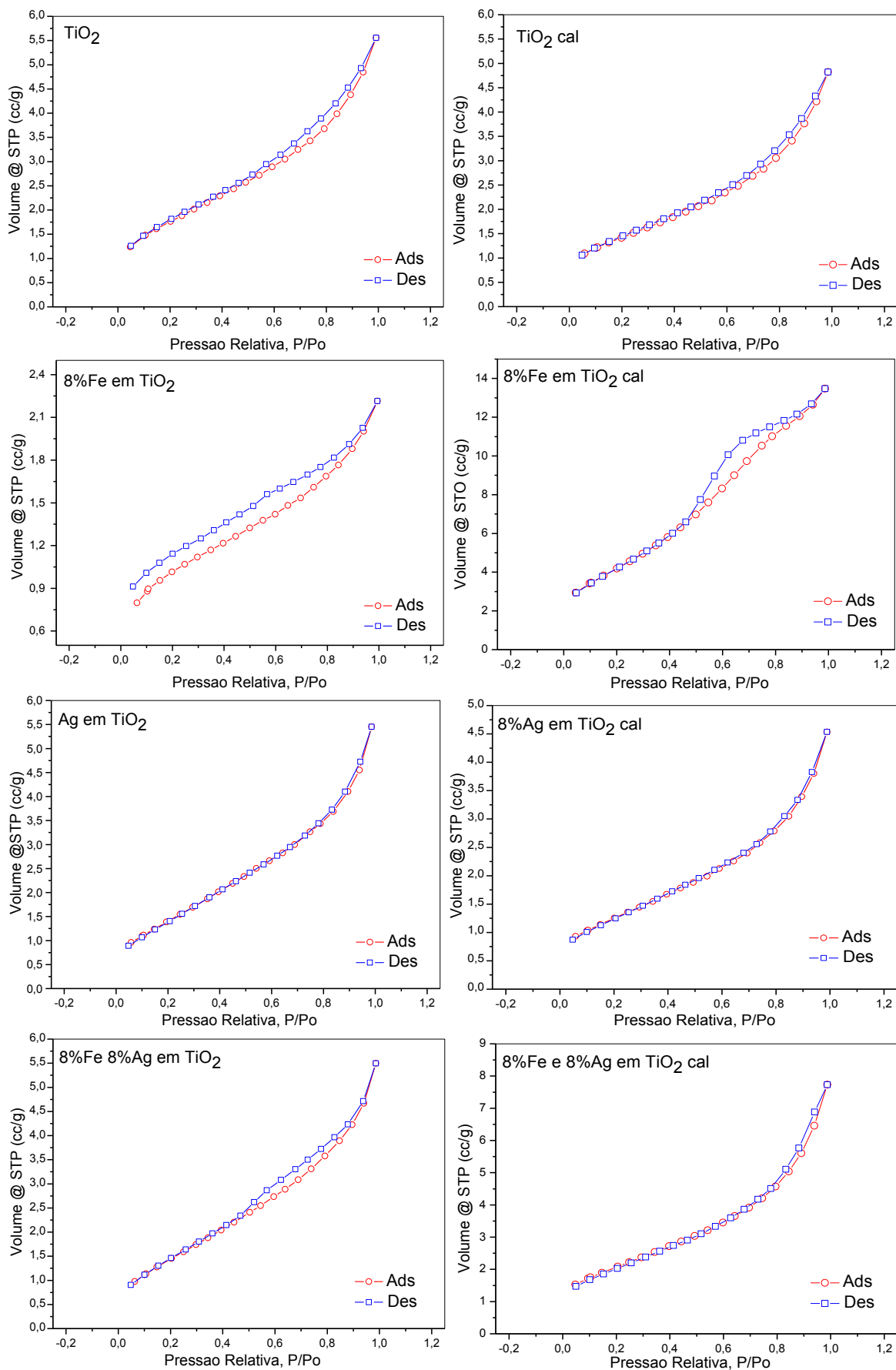
YASMINA, M. et al. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, v. 50, p.559-566, 2014.

YI, S. et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of Fe/ZnO for rhodamineB degradation and its photogenerated charge transfer properties. **Applied Surface Science**, v. 319, p.230-236, 2014.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p.319-325, 1998.

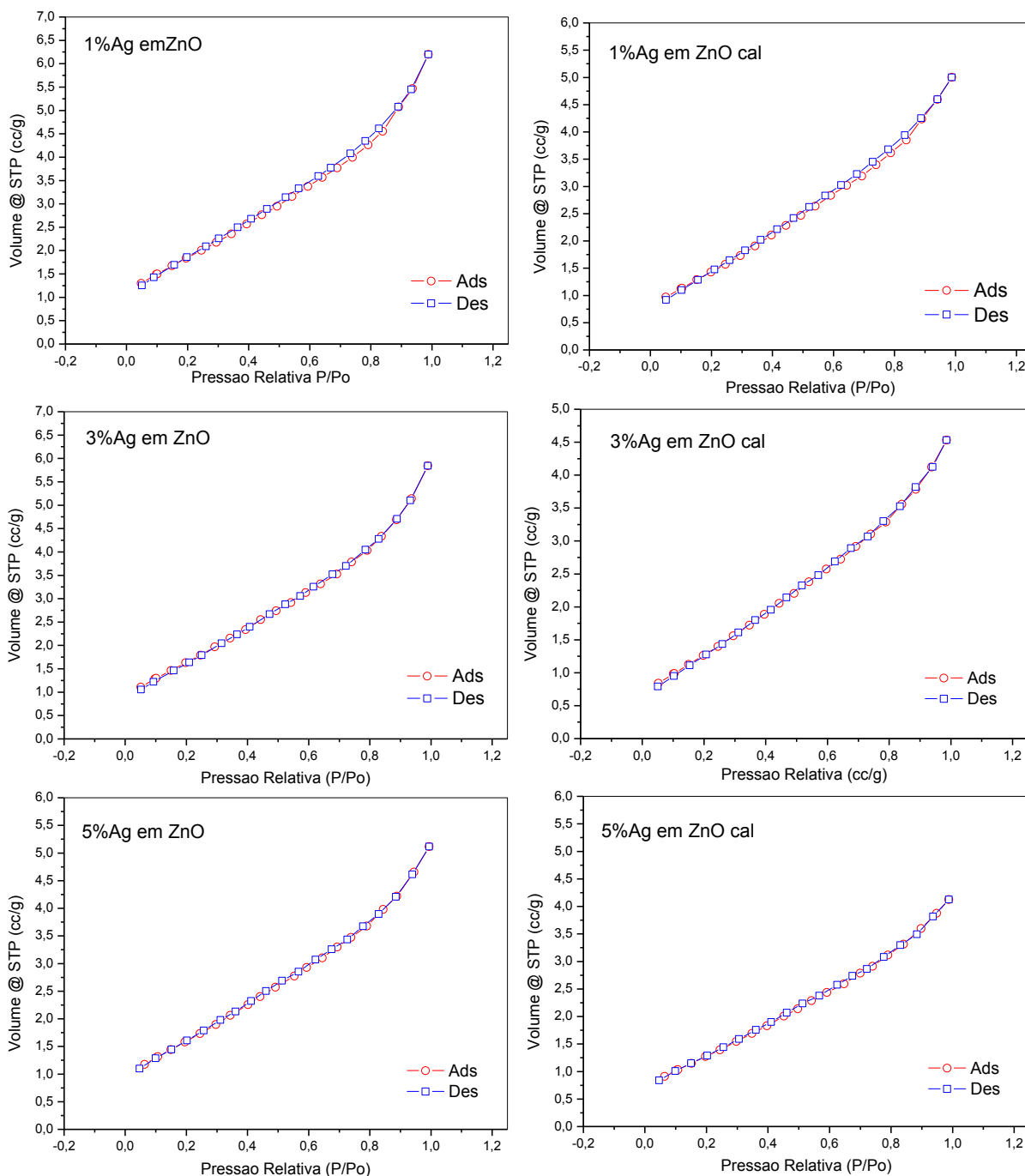
7 ANEXOS

ANEXO 1 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N₂Isotermas de Adsorção e Dessorção de N₂ para os materiais com ZnO.



Isotermas de Adsorção e Dessorção de N_2 para os materiais com TiO_2 .

ANEXO 2 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N₂ PARA OS CATALISADORES COM 1, 3 E 5%, EM MASSA, DE PRATA EM ZNO.



Isotermas de Adsorção e Dessorção de N₂ para os materiais com 1, 3 e 5%, em massa de prata em ZnO.