

## Desenvolvimento de catalisadores de ZnO dopados com metais para degradação fotocatalítica de cafeína

Development of metal-doped ZnO catalysts for photocatalytic degradation of caffeine

Desarrollo de catalizadores de ZnO dopados con metales para la degradación fotocatalítica de la cafeína

Recebido: 11/10/2022 | Revisado: 18/10/2022 | Aceitado: 20/10/2022 | Publicado: 26/10/2022

**Bianca Simone Schneider**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2406-3239>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: [biancasimoneschneider@hotmail.com](mailto:biancasimoneschneider@hotmail.com)

**Caroline Moreira**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9911-1805>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: [carolmoreira99.cm@gmail.com](mailto:carolmoreira99.cm@gmail.com)

**Sandra Raquel Kunst**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8060-3981>

Projeto de Fixação de Recursos Humanos do CNPq - Nível A, Brasil

E-mail: [tessaro.sandra@gmail.com](mailto:tessaro.sandra@gmail.com)

**Fernando Dal Pont Morisso**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9653-9857>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: [morisso@feevale.br](mailto:morisso@feevale.br)

**Cláudia Trindade Oliveira**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4472-5359>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: [ctofeevale@gmail.com](mailto:ctofeevale@gmail.com)

**Tiele Caprioli Machado**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3787-7976>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: [tiele@feevale.br](mailto:tiele@feevale.br)

### Resumo

Atualmente, os processos convencionais de tratamento de efluentes não conseguem remover certos poluentes, como os contaminantes de preocupação emergente, considerados um problema ambiental. Desta maneira, há uma crescente busca por novas alternativas aos tratamentos de efluentes, a fim de remover estes poluentes, entre eles a cafeína, que está presente em diferentes alimentos, sendo encontrada nas águas para o consumo humano. A fotocatalise heterogênea, um processo avançado de oxidação, mostra-se uma alternativa eficiente para remoção destas substâncias. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver catalisadores de ZnO dopados com metais e estudar o seu desempenho na reação de degradação fotocatalítica da cafeína. A adição de metais no catalisador melhora as suas propriedades, principalmente a sua capacidade de absorção na região do visível. Primeiramente, o catalisador ZnO comercial foi testado na remoção fotocatalítica de cafeína sob radiação UV, sendo determinadas, por meio de um planejamento experimental, as melhores condições experimentais, nas quais foi alcançado 96,88% de degradação da cafeína. Na sequência, o ZnO comercial foi dopado com prata (Ag), níquel (Ni) e cobre (Cu), e estes catalisadores sintetizados foram caracterizados por meios das análises de área superficial específica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho e fluorescência de raios-X. Por fim, o desempenho dos catalisadores sintetizados foi avaliado na reação de degradação fotocatalítica da cafeína, nas melhores condições experimentais sob radiação visível. O catalisador com a adição de 8% de Ag em peso, foi o que obteve o melhor desempenho na remoção fotocatalítica de cafeína, atingindo uma degradação de 87,47%.

**Palavras-chave:** Fotocatálise; ZnO; Degradação; Cafeína.

### Abstract

Currently, conventional wastewater treatment processes are unable to remove certain pollutants, such as contaminants of emerging concern, considered an environmental problem. In this way, there is a growing search for new alternatives to effluent treatments, in order to remove these pollutants, including caffeine, which is present in different foods, being found in water for human consumption. Heterogeneous photocatalysis, an advanced oxidation process, is an efficient alternative for the removal of these substances. In this context, the present work aimed to develop metal-

doped ZnO catalysts and study their performance in the photocatalytic degradation reaction of caffeine. The addition of metals to the catalyst improves its properties, especially its absorption capacity in the visible region. First, the commercial ZnO catalyst was tested in the photocatalytic removal of caffeine under UV radiation, being determined, through an experimental design, the best experimental conditions, in which 96.88% of caffeine degradation was reached. Subsequently, commercial ZnO was doped with silver (Ag), nickel (Ni) and copper (Cu), and these synthesized catalysts were characterized by means of specific surface area analysis, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and fluorescence of X ray. Finally, the performance of the synthesized catalysts was evaluated in the photocatalytic degradation reaction of caffeine, under the best experimental conditions under visible radiation. The catalyst with the addition of 8% of Ag by weight, was the one that obtained the best performance in the photocatalytic removal of caffeine, reaching a degradation of 87.47%.

**Keywords:** Photocatalysis; ZnO; Degradation; Caffeine.

### Resumen

Atualmente, los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales no pueden eliminar ciertos contaminantes, como los contaminantes de preocupación emergente, considerados un problema ambiental. De esta forma, existe una creciente búsqueda de nuevas alternativas al tratamiento de efluentes, con el fin de eliminar estos contaminantes, entre ellos la cafeína, presente en diferentes alimentos, encontrándose en el agua de consumo humano. La fotocatalisis heterogénea, un proceso de oxidación avanzada, es una alternativa eficiente para la eliminación de estas sustancias. En este contexto, el presente trabajo tuvo como objetivo desarrollar catalizadores de ZnO dopados con metales y estudiar su desempeño en la reacción de degradación fotocatalítica de la cafeína. La adición de metales al catalizador mejora sus propiedades, especialmente su capacidad de absorción en la región visible. En primer lugar, se probó el catalizador comercial de ZnO en la remoción fotocatalítica de cafeína bajo radiación UV, determinándose, mediante un diseño experimental, las mejores condiciones experimentales, en las que se alcanzó el 96,88% de degradación de cafeína. Posteriormente, el ZnO comercial fue dopado con plata (Ag), níquel (Ni) y cobre (Cu), y estos catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante análisis de área superficial específica, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja y fluorescencia de rayos X. Finalmente, se evaluó el desempeño de los catalizadores sintetizados en la reacción de degradación fotocatalítica de la cafeína, en las mejores condiciones experimentales bajo radiación visible. El catalizador con la adición de 8% de Ag en peso, fue el que mejor desempeño obtuvo en la remoción fotocatalítica de cafeína, alcanzando una degradación de 87.47%.

**Palabras clave:** Fotocatalisis; ZnO; Degradación; Cafeína.

## 1. Introdução

Atualmente quando se fala em meio ambiente, a qualidade da água é uma das primeiras coisas que vem em mente, pois a água é um elemento essencial para que a vida aconteça. A água para o consumo muitas vezes é proveniente de corpos hídricos que são receptores de efluentes industriais e domésticos. Por isso, há uma grande preocupação com a qualidade desta água e a eficiência dos tratamentos de água e esgoto convencionais. As legislações não protegem integralmente os mananciais aquáticos, não havendo um limite de descarte no meio ambiente de alguns poluentes. Entre esses poluentes estão os compostos farmacêuticos, também conhecidos como poluentes emergentes. Os poluentes emergentes quando presentes em concentrações altas podem causar danos nos corpos hídricos e riscos à saúde humana (Raj et al., 2021; Prado et al., 2022).

Classificada como poluente emergente, a cafeína é uma substância que estimula o sistema nervoso central, sendo a substância psicoativa mais consumida no mundo. A cafeína está presente em vários produtos alimentícios, como: bebidas energéticas, chás e cafés, além de estar presente na composição de medicamentos para resfriados, alergias e analgésicos. Quando consumida, é rapidamente absorvida e metabolizada pelo corpo, sendo excretada pela urina após 48 horas, por isso é detectada nos corpos hídricos e até nas águas para consumo humano (Almeida et al., 2019; Canela et al., 2014).

As estações de tratamento de esgoto e de água convencionais não foram projetadas para remover completamente estes poluentes emergentes (Canela et al., 2014). Por isso, estão surgindo novas alternativas aos tratamentos de efluentes convencionais, a fim de degradar estes poluentes, reduzindo sua concentração. Uma alternativa que vem se destacando é o uso dos processos avançados de oxidação (POAs), uma vez que são capazes de degradar moléculas orgânicas, através da formação de radicais livres. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea vem se mostrando bastante eficiente, pois utiliza catalisadores, que ao serem expostos à radiação são ativados e catalisam as reações químicas, degradando os poluentes (Nogueira et al., 1998; Almeida et al., 2019; Guo et al., 2022; Machado et al., 2015).

O catalisador mais utilizado na fotocatalise é o  $\text{TiO}_2$ , porém o  $\text{ZnO}$  vem ganhando espaço, por apresentar um custo relativamente baixo e uma elevada atividade em vários processos fotoquímicos. Além disso, há trabalhos que mostram uma maior eficiência com o uso do catalisador  $\text{ZnO}$  em relação ao  $\text{TiO}_2$  (Nogueira et al., 1998; Machado et al., 2016). A fim de melhorar o desempenho destes catalisadores são utilizadas algumas técnicas, como a dopagem, que consiste em adicionar metais na superfície do catalisador, favorecendo sua fotoativação com o surgimento de novos níveis de energia (Silva et al., 2010; Silva et al., 2013). Neste contexto, o presente estudo apresenta como objetivo geral desenvolver catalisadores de  $\text{ZnO}$  dopados com metais e estudar seu desempenho na reação de degradação fotocatalítica de cafeína.

## 2. Metodologia

Na metodologia empregada será apresentada na sequência a síntese, sequência de passos do processo de elaboração bem como as caracterizações referentes as técnicas desenvolvidas (Pereira et al., 2018; Estrela, 2018; Severino, 2013).

### *Materials*

Para obtenção das soluções aquosas de cafeína em diferentes concentrações, foi utilizada a cafeína ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ ) da marca Sigma-Aldrich, com pureza mínima de 99%, diluída em água ultrapura.

Soluções aquosas de hidróxido de sódio (marca Dinâmica) e ácido clorídrico (marca Dinâmica) foram utilizadas para os ajustes de pH das soluções aquosas de cafeína.

O catalisador óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) comercial utilizado nos ensaios era da marca Êxodo Científica, com 99% de pureza. Para dopagem do  $\text{ZnO}$  comercial com metais foram utilizados os seguintes reagentes:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  da marca Synth, com pureza de 98,0 – 102,0%;  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  da marca Synth com pureza de 98,0 – 102,0%; e o  $\text{AgNO}_3$ , da marca Química Moderna com pureza mínima de 99,5%.

### *Preparação e quantidade das soluções de cafeína*

As soluções aquosas de cafeína foram preparadas a partir de uma solução padrão com concentração conhecida de 50 mg/L. Assim, soluções com diferentes concentrações de cafeína foram obtidas pela diluição da solução padrão com água ultrapura e tiveram o pH ajustado, com o auxílio de um pHmetro digital de bancada, da marca Phtek, previamente calibrado.

A fim de avaliar o desempenho dos catalisadores na reação de degradação fotocatalítica da cafeína, foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS da marca PerkinElmer, modelo PDA UV/Vis Lambda 265, para quantificar a concentração de cafeína no início e ao final da reação.

Para isso, foi preparada uma curva de calibração por meio de diluições da solução padrão de cafeína, em balões volumétricos, obtendo soluções aquosas de cafeína em diferentes concentrações (2, 8,14, 20, 26 e 32 mg/L). A absorvância de cada solução foi determinada, utilizando cubetas de quartzo, no espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de máxima absorção da cafeína (272 nm).

Relacionando o valor da absorvância em função da concentração pode-se obter a equação da reta, com a qual foi possível calcular a concentração de cafeína residual nos experimentos e, conseqüentemente, acompanhar a reação de degradação fotocatalítica da cafeína.

### *Sistema fotocatalítico*

Os ensaios de degradação fotocatalítica da cafeína foram realizados em um reator em batelada do tipo tanque agitado, com catalisador em suspensão. O reator era constituído de um béquer de vidro de 600 mL, contendo um aerador da marca Boyu, para fornecimento de oxigênio para reação, ficando disposto sobre um agitador magnético da marca Fisatom, a fim de

manter a mistura homogênea e a suspensão do catalisador no meio reacional, utilizando uma barra magnética. Além disso, o reator continha um sistema seringa-cateter para coleta de amostras líquidas em tempos determinados.

Para os ensaios sob radiação UV, o sistema foi irradiado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W da marca Golden, modificada para emitir na região do UV, sendo seu bulbo externo cortado e removido, liberando a radiação ultravioleta para o meio. Enquanto nos ensaios sob luz visível foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W da marca Brasforte, não sendo realizada nenhuma modificação. O sistema fotocatalítico foi colocado dentro de uma câmara de irradiação, constituída por uma caixa de madeira revestida internamente com papel alumínio, para evitar perdas de radiação para o exterior. O volume reacional utilizado nos ensaios foi de 330 mL, sendo medida a distância da lâmpada até a superfície do líquido, para garantir sempre a mesma radiação nas reações. A medida da lâmpada UV foi realizada do centro da lâmpada até a superfície do líquido, sendo de 9,5 cm. Enquanto a medida para lâmpada visível foi da superfície externa da lâmpada até a superfície do líquido, sendo de 5 cm.

### ***Ensaio de degradação fotocatalítica da cafeína***

O procedimento experimental dos ensaios de degradação fotocatalítica da cafeína foi realizado em duas etapas, sendo a primeira a etapa de escuro e a segunda a etapa de reação.

Na etapa de escuro, adicionou-se no reator a solução aquosa de cafeína, na concentração e pH desejados, sendo adicionado o catalisador, o qual foi pesado em balança analítica da marca Ohaus, para garantir a concentração desejada. Então, o reator foi coberto com o auxílio de papel alumínio para impedir que ocorresse a passagem de radiação. A lâmpada de vapor de mercúrio foi ligada e o reator ficou coberto por 20 minutos, sendo este o tempo necessário para garantir a estabilização da lâmpada de vapor de mercúrio. Completados os 20 minutos, o papel alumínio foi retirado e coletou-se a amostra de tempo 0, dando início a segunda etapa, a de reação.

A etapa de reação ocorreu na presença de radiação UV ou luz visível, sendo o processo de degradação dos ensaios acompanhado por meio de coletas de 10 mL das amostras em tempos determinados, de 0, 15, 30 e 45 minutos. A coleta das amostras foi realizada com o auxílio de um sistema seringa-cateter acoplado ao reator, as quais foram armazenadas no escuro para posteriormente serem centrifugadas, em uma centrífuga NT 830 da marca Novatecnica, na velocidade de 3000 rpm por 10 minutos, a fim de promover a separação do catalisador da fase líquida. Em seguida, as amostras foram analisadas no espectrofotômetro UV-VIS, para acompanhar o progresso da reação, ou seja, a degradação da cafeína.

### ***Ensaio preliminares***

A fim de estabelecer o equilíbrio de adsorção e dessorção da cafeína na superfície do catalisador, bem como a possível degradação da cafeína pela radiação UV, foram realizados ensaios de adsorção e fotólise. As condições destes ensaios foram as do ponto central do planejamento de experimentos, com concentração inicial de cafeína de 20 mg/L, concentração do catalisador de 1,0 g/L e pH da solução 7,0.

O ensaio de adsorção foi realizado seguindo procedimento experimental descrito acima, porém na ausência de radiação UV, ou seja, sem o uso da lâmpada, a fim de determinar o tempo mínimo de contato entre a cafeína e o catalisador. As amostras foram coletadas nos tempos de 0, 15, 30, 45 e 60 minutos.

O ensaio de fotólise também foi realizado seguindo o mesmo procedimento experimental, utilizando a lâmpada de vapor de mercúrio modificada para a região do UV, porém sem a presença do catalisador, para avaliar a degradação da cafeína somente pela radiação UV.

### Estudo cinético

O estudo cinético tem como objetivo determinar a cinética da reação por meio da obtenção da constante cinética aparente da reação (k). Para isto, realizou-se o ensaio de degradação fotocatalítica da cafeína, nas condições do ponto central do planejamento experimental (concentração inicial de cafeína de 20 mg/L, concentração do catalisador de 1,0 g/L e pH da solução 7,0), porém com intervalos menores de tempos de coletas das amostras de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos.

### Planejamento experimental

A reação de degradação fotocatalítica pode apresentar diferentes comportamentos dependendo dos parâmetros e condições de operação que forem utilizadas no processo. Desta maneira, a fim de determinar e buscar as melhores condições de operação para a degradação fotocatalítica da cafeína, realizou-se um planejamento experimental, utilizando como catalisador o ZnO comercial, sob radiação UV.

O planejamento experimental realizado foi do tipo fatorial 2<sup>3</sup>, ou seja, 3 fatores variados em 2 níveis, com repetição do ponto central, o qual está apresentado na Tabela 1, sendo que Concentração inicial de cafeína está denominado [CA] na Tabela e a Concentração do catalisador ZnO comercial está denominado [ZnO]. Os fatores estudados foram a concentração inicial de cafeína (10, 20 e 30 mg/L), a concentração de catalisador (0,5, 1,0 e 1,5 g/L) e o pH da solução (4, 7 e 10).

**Tabela 1** - Planejamento experimental realizado no trabalho.

Ensaio	Variáveis			Níveis		
	[CA] (mg/L)	[ZnO] (g/L)	pH -	[CA] (mg/L)	[ZnO] (g/L)	pH -
1	10	0,5	4	-1	-1	-1
2	30	0,5	4	1	-1	-1
3	10	1,5	4	-1	1	-1
4	30	1,5	4	1	1	-1
5	10	0,5	10	-1	-1	1
6	30	0,5	10	1	-1	1
7	10	1,5	10	-1	1	1
8	30	1,5	10	1	1	1
9	20	1,0	7	0	0	0
10	20	1,0	7	0	0	0
11	20	1,0	7	0	0	0

Fonte: Autores.

O fator de resposta, para cada experimento, foi definido como a porcentagem de degradação fotocatalítica da cafeína (%DC), conforme Equação 1, para o tempo de reação de 45 minutos.

$$\%DC = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde C<sub>i</sub> é a concentração inicial de cafeína (mg/L) no tempo 0 minutos e C<sub>f</sub> é a concentração final de cafeína (mg/L) no tempo 45 minutos.

Para obter o polinômio associado ao processo de degradação fotocatalítica da cafeína, bem como as superfícies de resposta foi utilizado o software Minitab Statistical. O modelo matemático obtido foi validado estatisticamente com nível de confiança de 95%.

Com base nos resultados do planejamento experimental foi possível determinar as melhores condições experimentais,

para degradação fotocatalítica da cafeína usando ZnO comercial como catalisador sob radiação UV, sendo estas condições replicadas nos ensaios utilizando os catalisadores sintetizados e o ZnO comercial, sob radiação visível.

### *Síntese dos catalisadores dopados*

A síntese dos catalisadores dopados com metais foi baseada nos trabalhos de Almeida et. al (2019) e Silva (2013). O método de impregnação dos metais (Ag, Cu e Ni) no ZnO comercial utilizado foi o da impregnação por excesso de solvente. Cada síntese foi realizada em uma única batelada, sendo utilizadas 3 gramas de ZnO comercial. A carga metálica nominal de cada metal impregnado foi de 8% do peso total de ZnO.

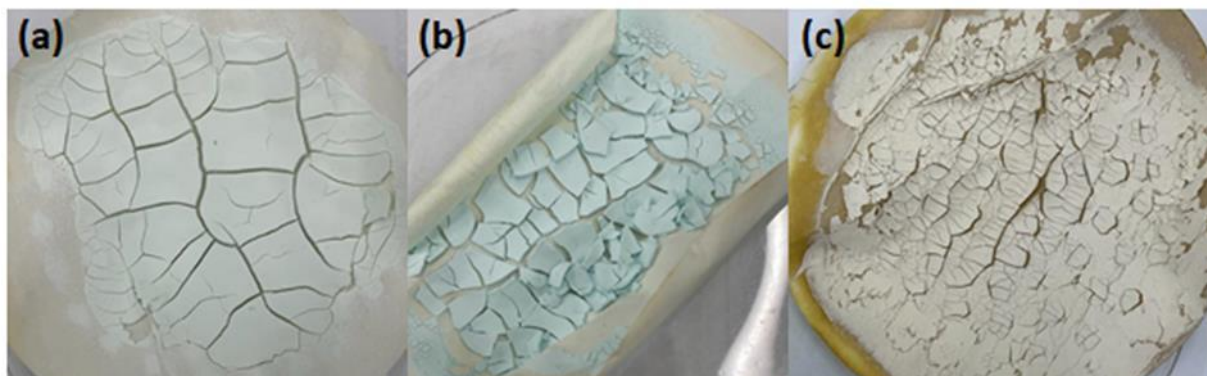
Os reagentes precursores dos metais ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{AgNO}_3$ ) foram adicionados ao ZnO comercial, sendo cobertos com 20 mL de água ultrapura. Esta solução permaneceu em temperatura ambiente e agitação constante, com auxílio de agitar magnético e barra magnética, por um período de 24 horas.

Completadas as 24 horas, as soluções foram filtradas a vácuo, com o auxílio de um papel filtro qualitativo. Nesta etapa foram adicionados 100 mL de água ultrapura, a fim de promover a completa transferência do material para a filtração.

Os catalisadores sintetizados seguiram para o processo de secagem em estufa, por um período de 24 horas, a uma temperatura de 80 °C. Após as 24 horas, os catalisadores foram transferidos para um cadinho de porcelana e calcinados em um forno mufla a 400 °C por 2 horas.

Na Figura 1 são apresentados os catalisadores sintetizados ao final do processo de síntese, sendo denominados de acordo com o reagente precursor do metal utilizado, ou seja, o metal impregnado, em ZnO-Ni, ZnO-Cu e ZnO-Ag.

**Figura 1** - Catalisadores sintetizados: (a) ZnO-Ni, (b) ZnO-Cu e (c) ZnO-Ag.



Fonte: Autores.

Os catalisadores dopados com os metais foram armazenados para posteriormente serem caracterizados e utilizados na reação de degradação fotocatalítica da cafeína sob radiação visível.

### *Caracterização dos catalisadores*

A análise por isotermas de Brunauer, Emmett e Teller, método BET, foi realizada a fim de determinar a área superficial específica dos catalisadores estudados. Estas análises foram realizadas no equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 2200e, as quais constituíram em aquecer uma quantidade conhecida da amostra contida em um tubo a vácuo até 150 °C, mantendo-se por 3 horas, sendo posteriormente resfriada a temperatura criogênica e exposta ao gás nitrogênio em diferentes pressões controladas.

A fim de obter informações sobre a morfologia e microestrutura dos catalisadores estudados, realizou-se a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), no equipamento da marca Jeol, modelo JSM-6510LV. As amostras foram

previamente metalizadas com ouro no equipamento da marca Denton Vacuum. As micrografias foram obtidas com ampliações de 2000 e 8000 vezes e tensão de 10 kV.

A identificação da estrutura química dos componentes presentes nos catalisadores estudados foi realizada com os resultados das análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), em equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two. A leitura dos espectros das amostras de catalisadores foi obtida por transmitância no intervalo de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .

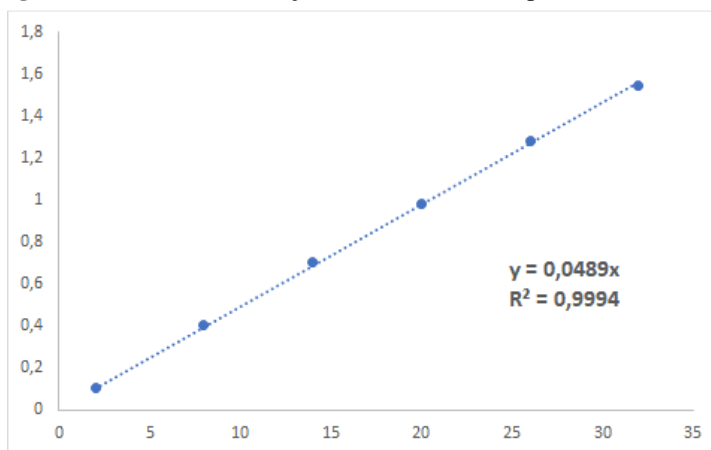
A fluorescência de raios-X por dispersão de energia (FRX) é uma técnica analítica multi-elementar e não destrutiva, capaz de determinar qualitativamente a presença de elementos em uma ampla variedade de tipos de amostras. Esta análise foi realizada nos catalisadores estudados, utilizando um equipamento da marca Thermoscientific, modelo ARL Quant'x EDX Analyzer.

### 3. Resultados e Discussão

#### *Determinação da concentração das soluções de cafeína*

Para acompanhar as concentrações das soluções de cafeína das reações de degradação fotocatalítica, foi construída uma curva de calibração no espectrofotômetro UV-VIS, relacionando medidas de absorvância para diferentes concentrações. Conforme a literatura, o comprimento de onda de máxima absorvância da cafeína fica em torno de 272 nm (Nogueira et al., 1998; Elhalil et al., 2017; Mai et al., 2018; Raj et al., 2021; Prado et al., 2022), assim a curva de calibração foi obtida neste comprimento de onda e estão apresentada na Figura 2.

**Figura 2** - Curva de calibração da cafeína no comprimento de onda 272 nm.



Fonte: Autores.

Com o ajuste linear, mostrado na Figura 2, obteve-se uma equação da reta com coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9994. Este coeficiente determina o grau de associação entre duas variáveis, desta maneira, quanto mais próximo de 1, maior será a associação entre as variáveis, indicando que a linha de tendência ajusta-se muito bem aos dados, o que pode ser observado na curva de calibração obtida. Ainda, o coeficiente de correlação obtido neste trabalho foi superior aos encontrados por Nogueira et al., (1998), de 0,99785, e Raj et al., (2021) de 0,98757.

A equação da reta obtida está apresentada na Equação 2, em relação a absorvância e a concentração de cafeína, e pode ser usada para quantificar a concentração de cafeína ao longo das reações de degradação fotocatalítica da cafeína.

$$\text{Abs} = 0,0489 \cdot C \quad (2)$$

Onde, Abs é a absorvância medida no comprimento de 272 nm e C é a concentração de cafeína em mg/L.

Em seu estudo, Raj et al., (2021) obteve a equação  $Abs = 0,0528 * C$  para determinação da concentração da cafeína. Enquanto, Nogueira et al., (1998), obtiveram a equação  $Abs = - 0,2331 + 0,0526 * C$ . Comparando as equações, é possível identificar que ambas apresentaram um coeficiente angular de aproximadamente 0,05, sendo muito próximo ao observado na Equação 2.

#### ***Avaliação dos ensaios de fotólise e adsorção***

Os ensaios preliminares foram divididos em fotólise e adsorção, a fim de verificar a contribuição da radiação UV, na ausência do catalisador, bem como determinar o equilíbrio de adsorção/dessorção na superfície do catalisador, sem a presença da radiação.

O ensaio de fotólise foi realizado na ausência do catalisador, apenas com a radiação UV, que sozinha é capaz de produzir a decomposição ou dissociação dos contaminantes. Para 60 minutos de reação, foi observado 9,53% de degradação da cafeína por fotólise, ou seja, pela radiação UV.

Raj et al., (2021) avaliou a fotólise direta da cafeína em um tempo de 120 minutos, não observando uma diferença significativa na variação da concentração da cafeína. No estudo realizado por Almeida et al. (2019), a porcentagem de degradação da cafeína na fotólise direta foi de 2,5%, em um tempo de 120 minutos de reação, e de 7%, para 300 minutos.

Na adsorção, realizada na presença de catalisador ZnO comercial, sem radiação UV, não foi observada a adsorção da cafeína, visto que a concentração inicial de cafeína é igual a concentração final, para 60 minutos de contato. Resultado semelhante foi verificado por Almeida et al. (2019), que não observou adsorção de cafeína para um tempo de 300 minutos, usando ZnO dopado com Fe e Ag como catalisadores.

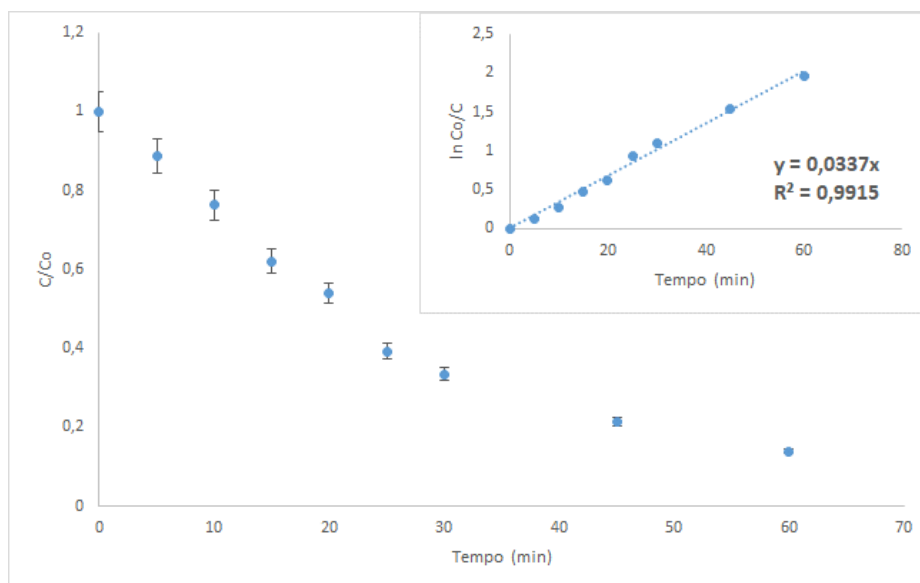
Desta maneira, é possível verificar que a degradação da cafeína apenas por radiação não é eficiente, sendo necessário a adição de catalisadores, bem como somente a presença de catalisadores, sem radiação também não apresenta degradação da cafeína. Logo, o uso de catalisadores e a presença de radiação UV devem promover a degradação da cafeína.

#### ***Avaliação da cinética da reação fotocatalítica***

A cinética da reação de degradação da cafeína foi determinada a partir do estudo cinético, nas condições de concentração inicial de cafeína de 20 mg/L, concentração de catalisador de 1,0 g/L e pH da solução 7,0, em um tempo de 60 minutos de reação. Considerando a hipótese de que a degradação fotocatalítica da cafeína segue uma cinética de pseudoprimeira ordem, foi realizado o ajuste linear dos resultados, obtendo-se a equação da reta e o coeficiente de correlação, conforme apresentado na Figura 3.



**Figura 3** - Resultados do estudo cinético para degradação fotocatalítica da cafeína.



Fonte: Autores.

Observa-se, na Figura 3, uma reta que passa pela origem, com coeficiente de correlação igual a 0,9915, comprovando que a cinética da reação é de pseudoprimeira ordem. Ainda, com o coeficiente angular da equação da reta obtém-se a constante cinética da reação de degradação da cafeína para estas condições,  $k = 0,0337 \text{ min}^{-1}$ . Resultados similares foram observados por Elhalil et al. (2017), que obtiveram coeficientes de correlação com valores entre 0,96 e 0,99 para a degradação da cafeína no tempo de 90 minutos, utilizando o ZnO puro e o ZnO com adição de alumínio, como catalisadores. A partir dos ensaios, verificaram que os dados experimentais ajustam-se a uma cinética de reação de pseudoprimeira ordem, obtendo uma constante cinética igual a  $0,0174 \text{ min}^{-1}$  para o catalisador ZnO puro.

Mai, et al. (2018), também obtiveram resultados semelhantes quando avaliaram os parâmetros cinéticos da reação de degradação da cafeína em diferentes concentrações de cafeína (3 a 15 mg/L) e diferentes pH da solução (4,0 a 12,0), para um tempo de 120 minutos de reação, obtendo valores da constante cinética que variaram de  $0,011$  a  $0,044 \text{ min}^{-1}$ , com coeficientes de correlação acima de 0,98.

### **Avaliação do planejamento experimental**

A influência dos parâmetros, como concentração inicial de cafeína, concentração de catalisador e pH da solução, na reação de degradação fotocatalítica da cafeína vem sendo estudada em diversos trabalhos (Elhalil et al., 2017; Mai, et al., 2018; Vaiano et al., 2019). Entretanto, a determinação dos fatores que mais influenciam no processo e se exercem influência positiva ou negativa na resposta, bem como a otimização do processo, devem ser avaliados com o máximo de confiabilidade nos resultados. Para isto, um planejamento experimental baseado em análise estatística mostra-se uma ótima ferramenta de estudo, obtendo-se o máximo de informações úteis para o processo, com o menor número de experimentos.

Assim, para otimizar os parâmetros do processo e determinar as melhores condições experimentais, para reação de degradação fotocatalítica da cafeína, foi realizado um planejamento experimental do tipo fatorial  $2^3$ , ou seja, 3 fatores variados em 2 níveis, com repetição no ponto central, utilizando o ZnO comercial como catalisador, sob radiação UV.

As informações do planejamento experimental, dos parâmetros avaliados e dos resultados obtidos estão apresentadas na Tabela 2. O termo [CA] corresponde à concentração inicial de cafeína em mg/L e o termo [ZnO] corresponde à

concentração do catalisador em g/L. O desempenho de cada ensaio da reação de degradação fotocatalítica da cafeína foi determinado a partir do fator de resposta, definido como a porcentagem de degradação da cafeína, no tempo de 45 minutos.

**Tabela 2** - Resultados do planejamento experimental realizado.

Ensaio	[CA]	[ZnO]	pH	Degradação da cafeína (%)
1	10	0,5	4	76,01
2	30	0,5	4	61,24
3	10	1,5	4	84,34
4	30	1,5	4	91,03
5	10	0,5	10	96,88
6	30	0,5	10	92,25
7	10	1,5	10	94,47
8	30	1,5	10	91,25
9	20	1,0	7	85,23
10	20	1,0	7	86,26
11	20	1,0	7	83,81

Fonte: Autores.

A partir da análise dos dados e resultados do planejamento experimental, no software Minitab Statistical, foi possível obter a tabela dos coeficientes de cada efeito avaliado e das interações entre eles, com seus respectivos valores-P, a qual está apresentada na Figura 4.

**Figura 4** - Tabela dos coeficientes dos parâmetros avaliados, com destaque para o valor-P.

Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P	VIF
Constante		85,706	0,371	230,99	0,000	
[CA]	-3,983	-1,991	0,435	-4,58	0,020	1,00
[ZnO]	8,678	4,339	0,435	9,97	0,002	1,00
pH	15,557	7,779	0,435	17,88	0,000	1,00
[CA]*[ZnO]	5,718	2,859	0,435	6,57	0,007	1,00
[CA]*pH	0,058	0,029	0,435	0,07	0,951	1,00
[ZnO]*pH	-10,383	-5,191	0,435	-11,93	0,001	1,00
[CA]*[ZnO]*pH	-5,013	-2,506	0,435	-5,76	0,010	1,00

Fonte: Autores.

Os fatores significativos, ou seja, quais os parâmetros que influem significativamente no processo de degradação fotocatalítica da cafeína, são identificados por meio dos valores obtidos na coluna do Valor-P (em destaque). Assim, para ser um fator significativo estatisticamente, o seu valor deve ser menor que 0,05, visto que o nível de confiança é de 95%.

Quando o valor-P é menor ou igual ao nível de significância (0,05), é possível concluir que a associação é estatisticamente significativa entre a variável de resposta e o termo. Já se o valor-P for maior que o nível de significância (0,05), não é possível concluir se há uma associação estatisticamente significativa entre a variável de resposta e o termo. Desta maneira, os fatores concentração inicial de cafeína [CA], concentração de catalisador [ZnO] e pH da solução são significativos

para a reação de degradação fotocatalítica da cafeína, bem como as interações entre [CA]\*[ZnO] e [ZnO]\*pH, e a interação entre os três fatores [CA]\*[ZnO]\*pH.

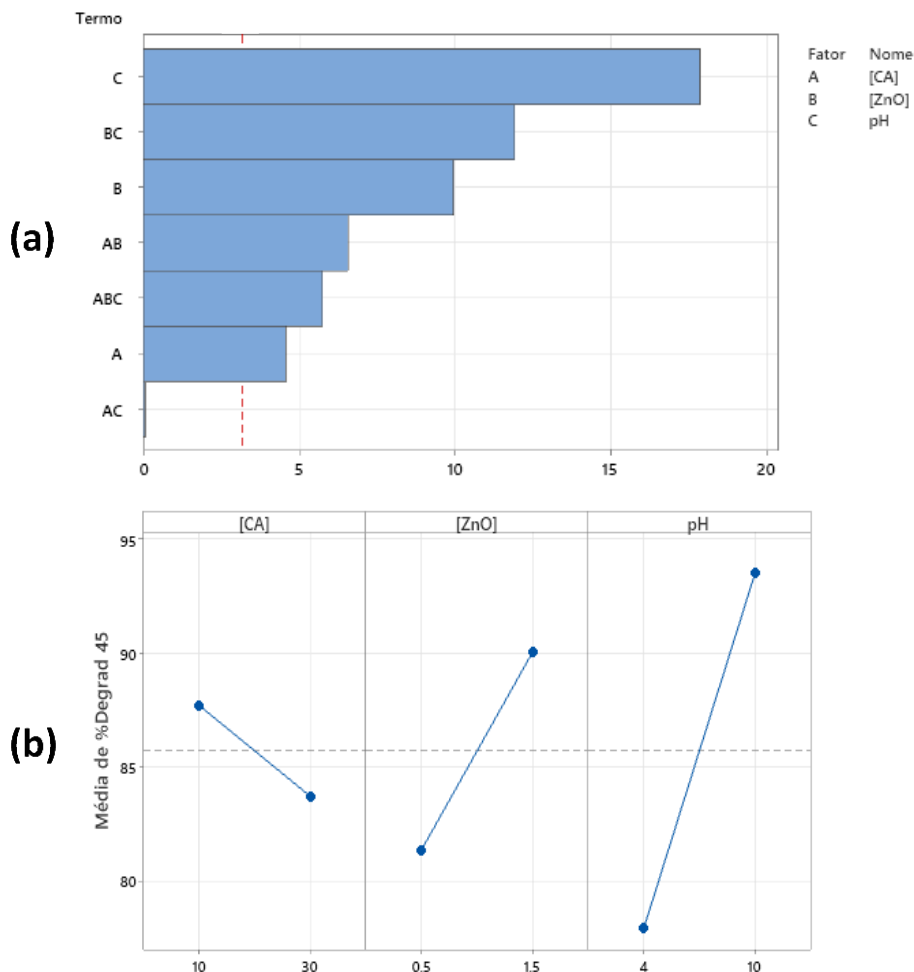
O modelo matemático (Equação 3), associado ao processo de degradação da cafeína, também pode ser obtido da análise estatística, o qual representa o comportamento dos fatores avaliados, considerando os que mostraram-se significativos ao processo estudado.

$$\%DC = 73,60 - 1,947 * [CA] - 1,92 * [ZnO] + 2,693 * pH + 1,741 * [CA] * [ZnO] - 0,119 * [ZnO] * pH - 0,1671 * [CA] * [ZnO] * pH \quad (3)$$

Onde: %DC = porcentagem de degradação da cafeína; [CA] = concentração inicial de cafeína (mg/L); [ZnO] = concentração do catalisador ZnO (g/L); pH = pH da solução de cafeína.

Com o modelo matemático foi realizado o ajuste aos resultados experimentais, obtendo-se um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) 0,9955, indicando que o modelo representa significativamente os resultados obtidos, visto que, quanto mais próximo de 1 o coeficiente de correlação, mais representativo é o modelo matemático aos resultados.

**Figura 5 - Diagrama de Pareto (a) e gráficos dos efeitos principais (b).**



Fonte: Autores.

A avaliação do Diagrama de Pareto contribui para a verificação de quais são os fatores mais significativos no processo estudado, assim como suas interações, ou seja, os parâmetros que mais irão impactar no resultado, neste caso, na degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea. Ainda, a partir da análise dos gráficos dos efeitos principais, pode-se verificar o comportamento dos parâmetros avaliados, se afetam positivamente ou negativamente a degradação da cafeína. Desta forma, na Figura 5 são apresentados o Diagrama de Pareto e os gráficos dos efeitos principais, ambos obtidos da análise estatística dos dados do planejamento experimental.

É possível verificar no Diagrama de Pareto, da Figura 5(a), uma linha pontilhada em vermelho. Todos os efeitos que passam pela linha pontilhada são considerados parâmetros significativos. Como já observado e evidenciado no diagrama, todos os efeitos são significativos para o processo, exceto a interação [CA]\*pH. Entretanto, os fatores B e C, correspondentes à concentração de catalisador e ao pH da solução, respectivamente, e sua interação, são os fatores que mais influenciam no processo de degradação da cafeína.

O fator C, correspondente ao efeito do pH da solução, é o principal parâmetro que afeta a reação, ou seja, tem maior influência sobre a degradação fotocatalítica da cafeína. Segundo Machado et al. (2016), o pH altera as cargas superficiais dos fotocatalisadores e, por esse motivo, a avaliação das condições ótimas de pH é importante para o desempenho do sistema fotocatalítico.

No gráfico dos efeitos principais, da Figura 5(b), observa-se que o pH da solução apresentou efeito positivo na reação de degradação da cafeína, indicando que a degradação da cafeína aumenta com o aumento do pH da solução. Esse comportamento também foi observado por Mai, et al., (2018), que avaliaram a degradação da cafeína utilizando ZnO como catalisador em diferentes valores de pH.

O aumento da porcentagem de degradação em maiores valores de pH pode ser explicado pelo fato de que em pH alcalino, ocorre um aumento no número de íon hidroxila (OH<sup>-</sup>) no meio reacional e conseqüentemente no aumento do número de radicais hidroxila (OH<sup>\*</sup>). Estes radicais são os responsáveis pelo processo de degradação, visto que possuem um alto poder oxidante. Assim, quanto maior o número de radicais, maior será a porcentagem de degradação (Dalponte et al., 2016).

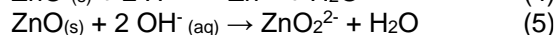
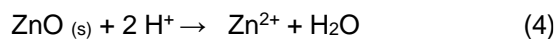
O fator B, correspondente à concentração de catalisador, também afeta positivamente a reação de degradação da cafeína, indicando que quanto maior a concentração do catalisador, maior será a taxa de degradação. Comportamento semelhante foi observado por Vaiano et al. (2018), que avaliaram a remoção fotocatalítica da cafeína utilizando ZnO dopado com metais (Pt, Ag e Au) como catalisador. Guo et al. (2022), que estudou a influência da concentração do catalisador (ZnO) na descoloração de solução de corante azul de metileno, verificou que o aumento da concentração de catalisador favoreceu a taxa de degradação do corante até um valor limite, a partir do qual o processo foi prejudicado, devido ao aspecto turvo da solução, o que impediu a passagem da radiação e conseqüente ativação dos sítios do catalisador.

A influência da concentração do catalisador pode ser explicada pelo fato de que uma concentração maior resulta no aumento do número de sítios ativos disponíveis na superfície do catalisador, melhorando a densidade de partículas do catalisador na área de iluminação. Porém há um valor limite para esta concentração, pois se o catalisador estiver em excesso, o efeito torna-se contrário, uma vez que o aumento da quantidade de catalisador em suspensão, torna a solução opaca, prejudicando a passagem de luz e conseqüentemente reduzindo a ativação dos sítios ativos da reação fotocatalítica (Mai et al., 2018).

A interação entre os fatores B e C, ou seja, a interação entre a concentração de catalisador e o pH da solução, é o segundo fator mais importante na reação de degradação fotocatalítica da cafeína, como pode ser observado no Diagrama de Pareto da Figura 5(a).

O catalisador ZnO possui ponto de pH de carga zero (pH<sub>ZPC</sub>) igual a 9,0, assim em valores de pH abaixo do valor do pH<sub>ZPC</sub>, a superfície do ZnO é carregada positivamente. Já em pH acima do pH<sub>ZPC</sub> a sua superfície é carregada negativamente

(OH<sup>-</sup>), favorecendo a formação dos radicais livres (OH<sup>\*</sup>) e consequentemente melhorando a eficiência da degradação (Machado et al., 2016; Mai et al., 2018). A dissolução do ZnO em meio ácido (Equação 4) e alcalino (Equação 5) pode ser vista nas equações químicas



Além disso, o valor do pKa da cafeína é de 10,4, assim em pH menor que 10,4 a cafeína encontra-se totalmente protonada, ou seja, o grupo amina funcional é carregado positivamente. Desta maneira, em valores de pH maiores que 9,0, o grupo amina carregado positivamente irá reagir com a carga negativa do catalisador ZnO, favorecendo a adsorção e consequentemente a fotocatalise (Elhalil et al., 2017).

Por outro lado, o fator A, correspondente à concentração inicial da cafeína, apresentou efeito negativo na reação de degradação fotocatalítica da cafeína, como observado no gráfico de efeitos da Figura 5(b), indicando que com o aumento da concentração da cafeína diminui a eficiência da degradação. O mesmo fenômeno foi observado no estudo de Mai et al. (2018), que também avaliaram a influência da concentração da cafeína na taxa de degradação.

Além disso, com a diminuição da concentração inicial da cafeína, ocorre um aumento na cinética da reação, pois há um número fixo de sítios ativos na superfície do catalisador. Portanto, quando as concentrações de cafeína forem baixas, o número de moléculas de água adsorvidas nas partículas de ZnO será maior, aumentando o número de radicais hidroxilas, favorecendo assim a degradação do fármaco (Machado et al., 2016).

Os efeitos dos parâmetros avaliados na reação de degradação fotocatalítica da cafeína também podem ser observados nos gráficos de contorno da Figura 6, obtidos com o auxílio do software estatístico. A escala de cor indica que quanto mais escuro o tom de verde, maior a porcentagem de degradação da cafeína, e quanto mais escuro o tom de azul, menor a porcentagem.

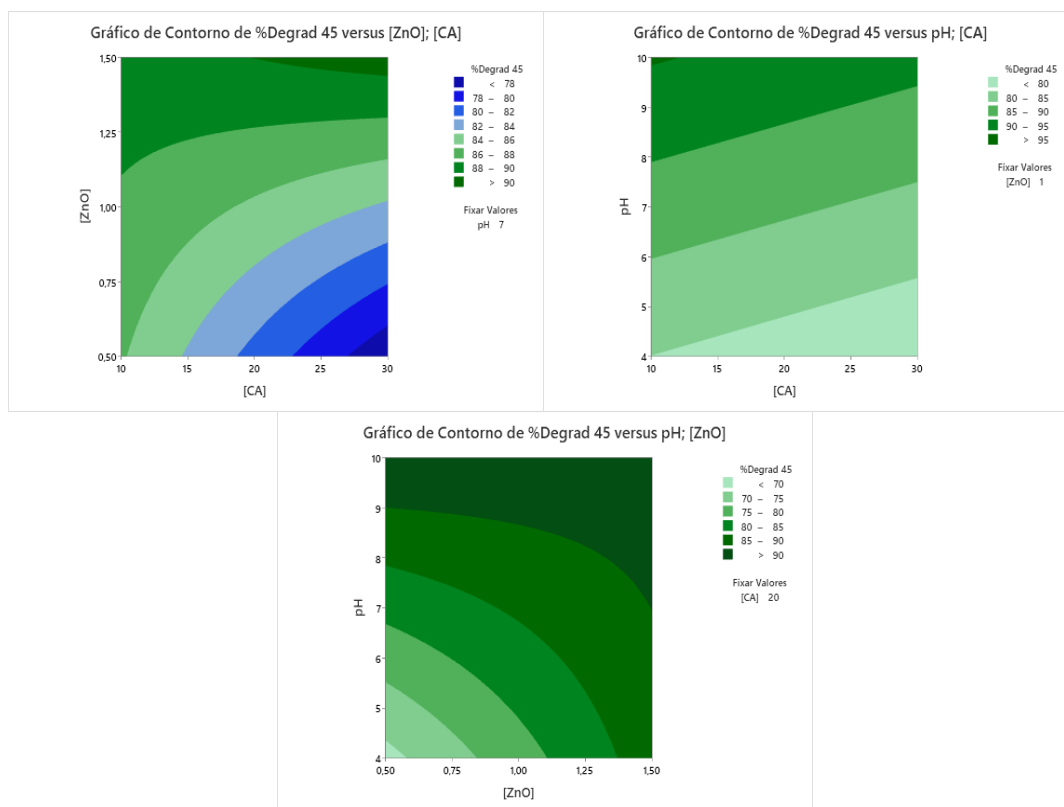
Pode-se observar no gráfico que relaciona a concentração inicial da cafeína com a concentração de catalisador, à medida que ocorre o aumento da concentração da cafeína, a porcentagem de degradação diminui. Porém, se a concentração de catalisador aumentar, a porcentagem de degradação da cafeína também será maior.

No gráfico da relação de concentração inicial da cafeína com o pH da solução, a porcentagem de degradação da cafeína será maior, quando o pH for mais alto, devido ao fato que a cafeína encontra-se carregada positivamente em valores de pH mais altos, enquanto o catalisador encontra-se carregado negativamente, favorecendo a reação. O que fica evidente no gráfico da relação do pH da solução com a concentração de ZnO.

Contudo, pode-se verificar na Tabela 2, que a maior porcentagem de degradação fotocatalítica da cafeína foi 96,88% para o ensaio 5, com concentração de ZnO comercial de 0,5 g/L, concentração inicial de cafeína de 10 mg/L e pH da solução de 10, esse resultado vai ao encontro da avaliação e discussão da análise estatística do planejamento experimental realizado.

Desta maneira, a melhor condição experimental obtida (ensaio 5) foi utilizada para realizar os ensaios de degradação fotocatalítica da cafeína sob radiação visível, e avaliar o desempenho dos catalisadores sintetizados em comparação com o ZnO comercial.

**Figura 6** - Gráficos de contorno obtidos no software estatístico.



Fonte: Autores.

### **Avaliação da área superficial específica dos catalisadores**

A área superficial específica, obtida pelo método BET, é um parâmetro importante para determinar a capacidade de adsorção do catalisador. Na Tabela 3 são apresentados os valores obtidos de área superficial específica para cada catalisador estudado.

**Tabela 3** - Área superficial específica dos catalisadores estudados.

Catalisadores	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
ZnO	2,562
ZnO-Ag	3,379
ZnO-Cu	14,870
ZnO-Ni	13,514

Fonte: Autores.

Ao observar os resultados de área superficial específica na Tabela 3, percebe-se que os valores obtidos para o ZnO comercial (puro) e ZnO dopado com Ag foram semelhantes e menores do que os obtidos para os catalisadores ZnO dopados com Cu e Ni.

Resultados de área superficial específica diferentes foram obtidos por Vaiano et al., (2019), quando avaliaram a adição de metais, como Ag, Au e Pt, ao catalisador ZnO, obtendo valores entre 25 e 31 m<sup>2</sup>/g. Além disso, o autores observaram um comportamento contrário, sendo que com a adição do metal houve uma redução na área superficial, o que pode estar associado ao bloqueio dos poros devido à deposição dos metais.

O estudo de Silva et al. (2010) obteve uma área superficial para o ZnO de 13 m<sup>2</sup>/g, um valor ainda maior que o observado neste trabalho. Entretanto, os autores observaram o mesmo comportamento de aumento de área superficial com a adição de compósitos ao catalisador ZnO. Comportamento semelhante foi verificado por Giraldi et al. (2019), para o catalisador ZnO puro e dopado com Mn, embora com menores valores de área superficial específica, de 0,3125 m<sup>2</sup>/g para o ZnO.

Ainda, é possível verificar na Tabela 3 que a área superficial obtida para o ZnO comercial foi de 2,562 m<sup>2</sup>/g e a adição de Ag no ZnO causou um pequeno aumento no valor da área superficial. O mesmo efeito foi observado no estudo de Almeida et al. (2019), quando avaliou o efeito da adição de metais à superfície do ZnO na degradação da cafeína. Os autores obtiveram uma área superficial para o ZnO puro de 8 m<sup>2</sup>/g e a adição de Ag não modificou significativamente a área superficial. Entretanto, a adição de outros metais como Fe, Cu e Ni ao catalisador ZnO causou um aumento na área superficial específica, o que segundo os autores não favoreceu a reação de degradação da cafeína.

A avaliação da relação entre área superficial e cristalinidade de catalisadores torna-se interessante, uma vez que, geralmente quanto maior a área superficial do material menor a sua cristalinidade, sendo tal comportamento observado nos resultados de difração de raios-X (DRX) e nas imagens do MEV no estudo de Silva, et al. (2010). O que muitas vezes interfere nas reações de degradação fotocatalítica, as quais são favorecidas por catalisadores que apresentam maior cristalinidade (Vaiano et al., 2019).

#### ***Avaliação morfológica e estrutural dos catalisadores***

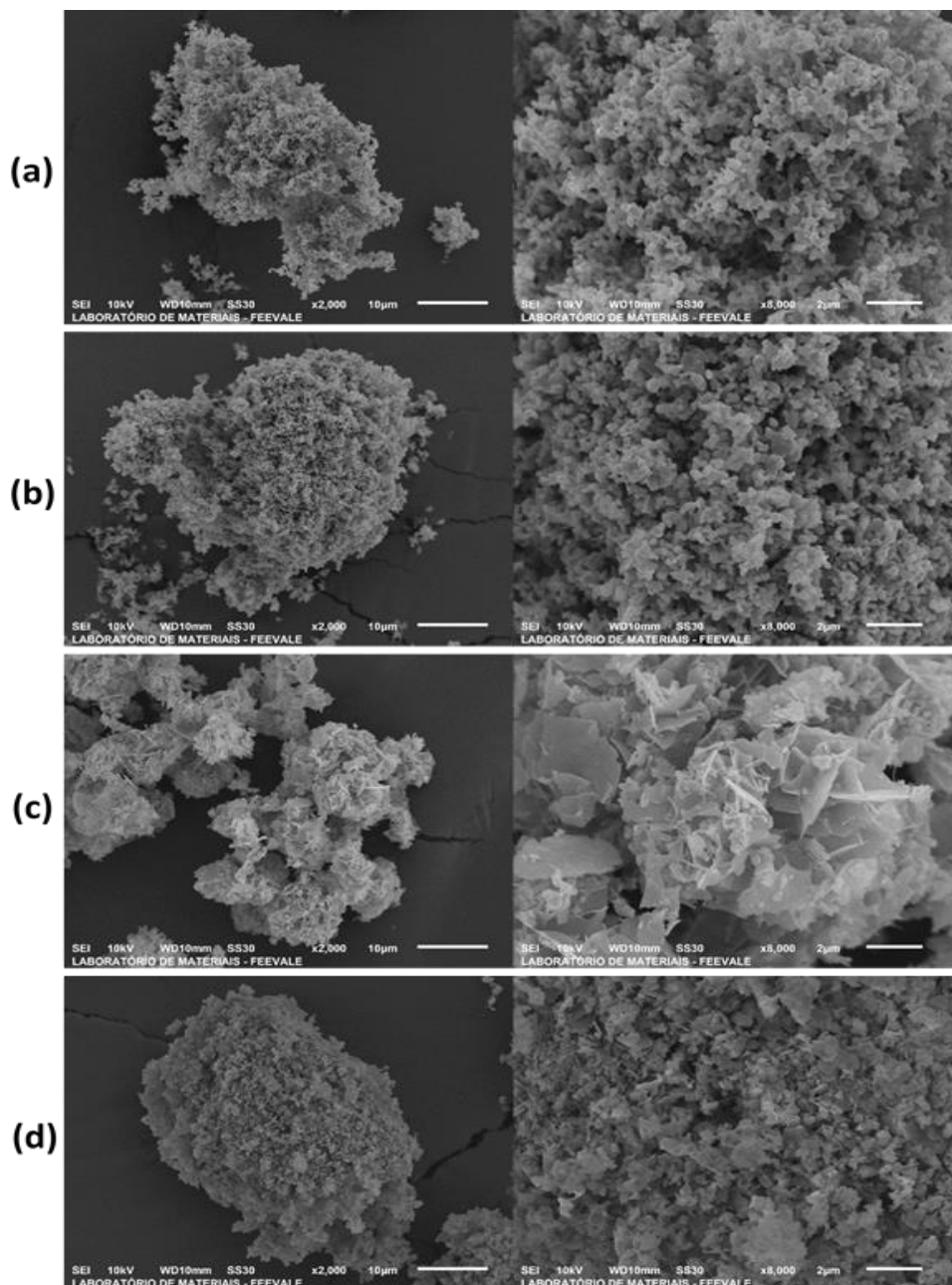
A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem como objetivo identificar as diferenças nas estruturas morfológicas das amostras. Na Figura 7 são apresentadas as micrografias dos catalisadores estudados, nas ampliações de 2000 e 8000 vezes.

Como pode ser observado na Figura 7(a), o ZnO apresentou uma morfologia de forma uniforme, desta maneira as partículas estão distribuídas uniformemente e homogêneas, estando de acordo com a morfologia observada por Gayatri et al. (2021).

A adição de Ag ao ZnO comercial não causou uma alteração morfológica, o que é evidenciado pela presença das partículas esféricas formando agregados, conforme pode ser visto na Figura 7(a) e (b). Vaiano et al. (2019) também avaliaram a morfologia do ZnO com a adição de Ag, Au e Pt, observando que a morfologia de ambas as amostras foi muito semelhante, ou seja, a deposição dos diferentes metais não alterou a característica da morfologia de apresentar partículas esféricas. Além disso, o ZnO comercial e o ZnO dopado com Ag, apresentaram uma morfologia semelhante com estrutura uniforme e partículas esférica, sendo os que obtiveram os menores valores de área superficial, que pode estar associado, segundo Silva, et al. (2010), ao fato de o material apresentar uma forma cristalina.

Por outro lado, a adição dos metais Cu e Ni ao catalisador ZnO comercial ocasionou um aumento da área superficial, o que pode estar associado ao fato de que a adição destes metais causou modificações na estrutura morfológica do ZnO, fazendo com que se perdesse a característica das partículas esféricas, como pode ser observado na Figura 7(c) e (d).

**Figura 7** - Micrografias dos catalisadores estudados: (a) ZnO, (b) ZnO-Ag, (c) ZnO-Ni e (d) ZnO-Cu, com ampliação de 2000x (esquerda) e 8000x (direita).



Fonte: Autores.

#### *Avaliação da estrutura e composição química dos catalisadores*

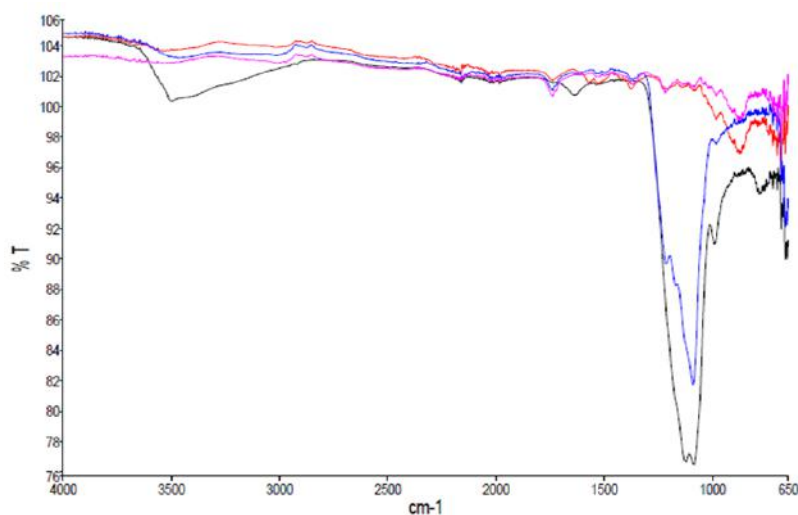
Com a análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é possível observar as estruturas químicas das amostras. Os espectros obtidos para os catalisadores ZnO comercial, ZnO dopado com Ag, Cu e Ni são apresentados na Figura 8.

Na sobreposição dos espectros da Figura 8, percebe-se que o comportamento observado nas outras análises de caracterização se mantém para os catalisadores, sendo que os catalisadores ZnO comercial e ZnO dopado com Ag apresentaram espectros similares, enquanto os catalisadores ZnO dopado com Ni e Cu apresentaram espectros diferentes do ZnO comercial, mas semelhantes entre si. As bandas localizadas próximas aos  $600\text{ cm}^{-1}$  correspondem à ligação do óxido metálico (Zn-O) e as bandas próximas a  $3500\text{ cm}^{-1}$  estão associadas à presença de água, as mesmas bandas foram observadas



no espectro do ZnO realizado no estudo de Almeida et al. (2019). Nos espectros dos catalisadores ZnO dopados com Ni e Cu foram observadas as bandas entre 1080 e 1210  $\text{cm}^{-1}$ , que indicam a presença de vibrações do grupo sulfato, o que pode estar associado a utilização de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  como precursores dos metais. O estudo de Silva et al. (2010) também identificou a banda do grupo sulfato, devido à síntese de ZnO utilizando o  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

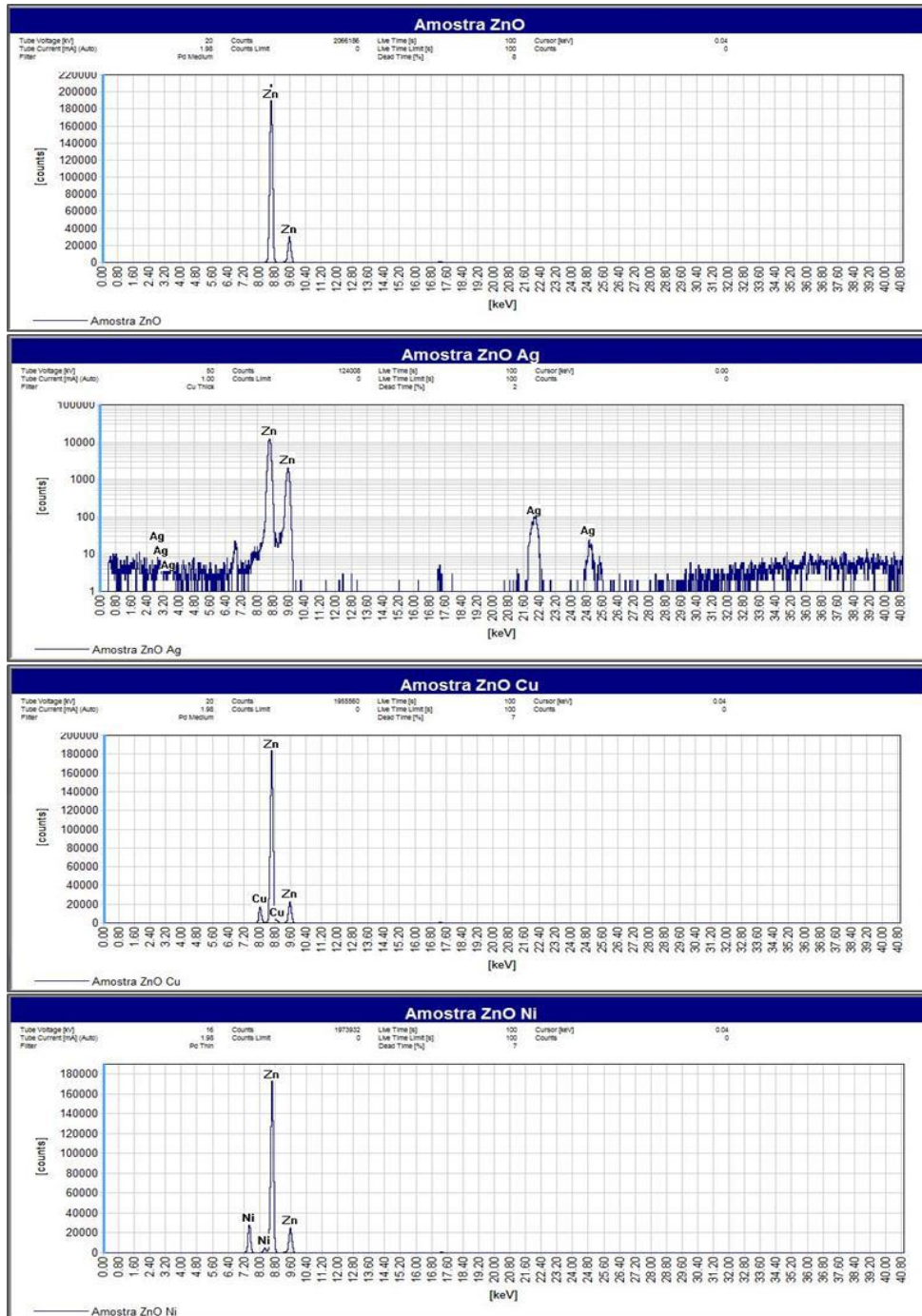
**Figura 8** - Espectro de infravermelho dos catalisadores estudados, com cores diferentes das linhas: ZnO (vermelha), ZnO-Ag (rosa), ZnO-Ni (preta) e ZnO-Cu (azul).



Fonte: Autores.

A fim de determinar a presença dos metais (Ag, Ni e Cu) nos catalisadores de ZnO sintetizados, foi realizada a análise por fluorescência de raios-X (FRX), de forma a complementar as análises de caracterização e verificar se o metal, oriundo do reagente precursor, ficou impregnado no ZnO. Na Figura 9 são apresentados os gráficos obtidos na análise de FRX. Esta análise tem como objetivo identificar os elementos químicos presentes na amostra, desta maneira foi possível evidenciar a presença dos metais Ag, Cu e Ni impregnados no catalisador ZnO comercial, justificando as características e comportamentos observados nas análises de caracterização já apresentadas e discutidas.

**Figura 9** - Gráficos das análises de fluorescência de raios-X dos catalisadores estudados, com a indicação da amostra no topo de cada gráfico.



Fonte: Autores.

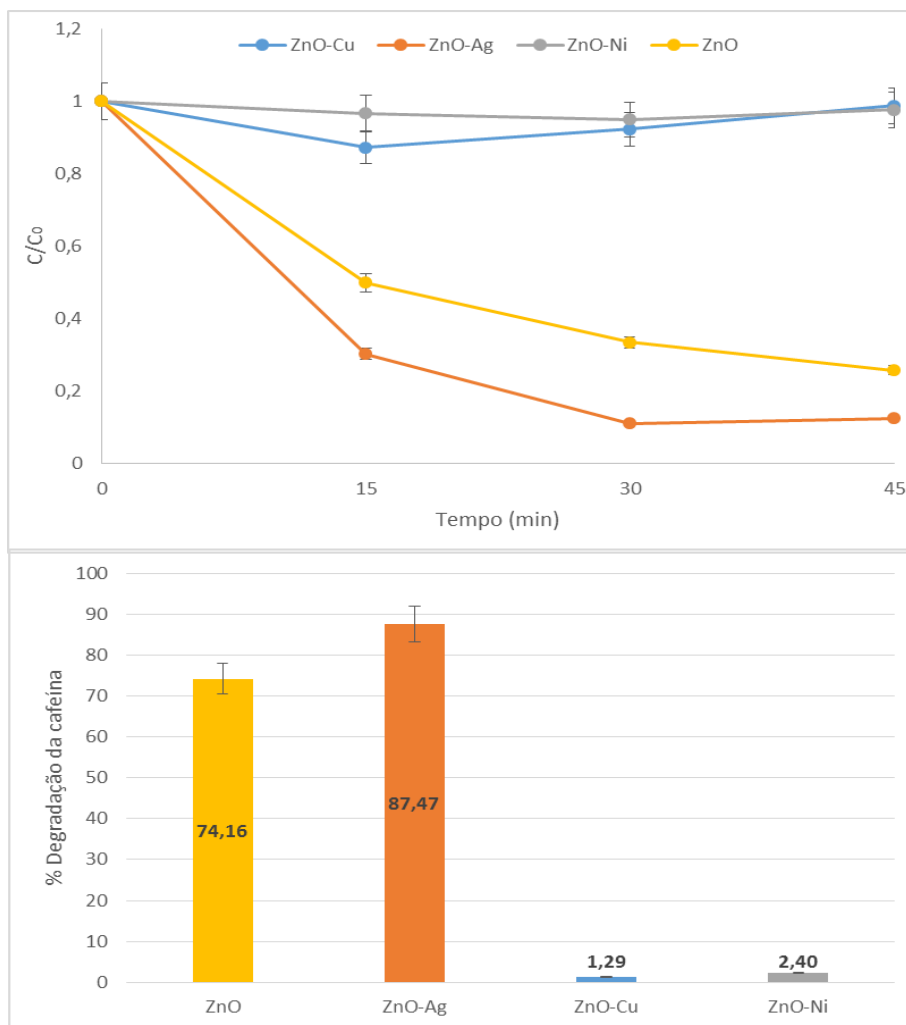
### ***Ensaios de degradação fotocatalítica da cafeína sob radiação visível***

Com os resultados do planejamento experimental foi possível determinar as melhores condições para a reação de degradação fotocatalítica da cafeína, utilizando o catalisador ZnO comercial sob radiação UV, tais como concentração inicial da cafeína de 10 mg/L, concentração do catalisador de 0,5 g/L e pH da solução 10. Desta maneira, as condições ótimas foram usadas para avaliar o desempenho dos catalisadores sintetizados, ZnO-Ag, ZnO-Cu e ZnO-Ni, na reação de degradação da cafeína, sob radiação visível, visto que a adição de metais na estrutura do catalisador confere uma alta reatividade, melhorando

a sua eficiência e desempenho sob a luz visível. Em comparação, o mesmo ensaio foi realizado utilizando o catalisador ZnO comercial.

Nos gráficos, da Figura 10, são apresentados os desempenhos dos catalisadores estudados na reação de degradação fotocatalítica de cafeína sob radiação visível. Observa-se que, dentre os catalisadores dopados com metais, somente o ZnO-Ag apresentou melhor desempenho do que o ZnO comercial, enquanto os catalisadores ZnO-Ni e ZnO-Cu obtiveram piores desempenhos na reação, não alcançando 3% de degradação da cafeína.

**Figura 10** - Gráficos dos desempenhos dos catalisadores estudados na reação de degradação da cafeína sob radiação visível.



Fonte: Autores.

Vaiano et al. (2019) também estudaram a degradação fotocatalítica da cafeína sob radiação UV e visível, utilizando ZnO e ZnO dopado com Ag, Au e Pt. Os autores avaliaram o uso dos catalisadores ZnO e ZnO com adição de 1% em peso dos metais Ag e Au, nas mesmas condições operacionais do ensaio sob radiação UV, mas trocando a radiação para visível. O catalisador ZnO não apresentou uma degradação significativa, porém os catalisadores com adição de Ag e Au, obtiveram uma completa degradação da cafeína após 4 horas de reação.

Verifica-se, na Figura 10, que utilizando as mesmas condições operacionais, ou seja, as condições que favorecem a reação de degradação da cafeína, mas variando a fonte de radiação, que na região do UV o ZnO comercial degradou 96,88% da

cafeína, em um tempo de 45 minutos, porém na região do visível, ocorreu uma queda na porcentagem de degradação, alcançando 74,16% de degradação da cafeína.

A adição de metais nobres na superfície dos catalisadores melhora a capacidade de absorção na região do visível, além disso reduz o valor da energia de *band gap*, favorecendo assim a fotocatalise heterogênea (Guo et al., 2022; Vaiano et al., 2019). O que explica o fato de que com a adição de 8% em peso de Ag ao ZnO, ocorreu um aumento na porcentagem de degradação da cafeína para 87,47%. Ou seja, a adição desse metal melhorou a eficiência do catalisador, pois melhorou o seu desempenho na região do visível. Por outro lado, a adição dos metais Cu e Ni ao ZnO não contribuíram para melhora do desempenho na reação de degradação da cafeína, pelo contrário prejudicaram.

Resultados similares foram observados por Almeida et al., (2020), que avaliaram a adição de 8% em peso de Ag e Fe ao ZnO e sua utilização na degradação da cafeína, sob radiação UV, obtendo uma degradação de 96% da cafeína, na primeira hora de reação, para o catalisador ZnO dopado com Ag. Entretanto, o mesmo não ocorreu com o ZnO dopado com Fe, que não apresentou degradação da cafeína.

Em seu estudo, Guo et al. (2022), também observou que adição de 8% em peso de Ag ao ZnO favoreceu o desempenho do catalisador, neste caso para degradação do corante azul de metileno sob radiação UV, alcançando cerca de 98% de degradação em uma hora. Enquanto, nos ensaios utilizando o ZnO com adição de Fe, não foram obtidos resultados satisfatórios, sendo observada uma degradação de cerca de 40% em duas horas de reação.

#### 4. Conclusão

O presente trabalho desenvolveu catalisadores de ZnO dopados com diferentes metais, Ag, Ni e Cu, e avaliou seus desempenhos na reação de degradação fotocatalítica da cafeína.

Com base nos resultados do planejamento experimental realizado com o catalisador ZnO comercial, sob radiação UV, foram determinadas as condições ótimas de operação, de concentração inicial de cafeína de 10 mg/L, concentração de catalisador de 0,5 g/L e pH da solução 10, atingindo uma degradação da cafeína de 96,88%. Além disso, foi verificado o efeito de cada parâmetro sobre a porcentagem de degradação da cafeína.

Ao reapplicar as condições ótimas, sob radiação visível, utilizando os catalisadores sintetizados ZnO-Ag, ZnO-Ni e ZnO-Cu, bem como o ZnO comercial, verificou-se que a adição de Ag favoreceu o desempenho do catalisador, apresentando o melhor resultado na reação de degradação fotocatalítica da cafeína, degradando 87,47%. Enquanto, a adição de Ni e Cu não favoreceu a degradação da cafeína, pelo contrário prejudicou o desempenho do catalisador ZnO.

Os catalisadores sintetizados e o ZnO comercial foram caracterizados quanto à sua área superficial específica, morfologia, estrutura e composição química, para auxiliar no entendimento e explicar o desempenho dos catalisadores na reação de degradação fotocatalítica da cafeína. Entretanto análises complementares devem ser realizadas para contribuir com conhecimento da reação e melhorar o processo de síntese dos catalisadores, visando um aumento no desempenho.

Desta maneira, é possível concluir que a dopagem com o metal prata é uma alternativa para melhorar a atividade fotocatalítica sob radiação visível, embora mais estudos devem ser realizados, de forma a compreender melhor a reação e o desempenho dos catalisadores.

Contudo, como sugestão para trabalhos futuros, indica-se: realizar análises complementares de caracterização dos catalisadores, como difração de raios-X e determinação da energia de *band gap*; acompanhar a degradação da cafeína usando carbono orgânico total para verificar a efetiva mineralização da cafeína.

#### Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

(CNPq), entidade do governo brasileiro focada na formação de recursos humanos. Os autores também agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

## Referências

- Almeida, L. N. B., Lenzi, G. G., Pietrobelli, J. M. T. A., et al. (2019). Óxido de Zinco (ZnO) e a degradação fotocatalítica cafeína. *Ciência, tecnologia e inovação [recurso eletrônico]* / Organizadores Franciele Bonatto, Jair de Oliveira, João Dallamuta. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 26p.
- Almeida, L. N. B., Lenzi, G. G., Pietrobelli, J. M. T. A., et al. (2020). Degradation of Caffeine by Heterogeneous Photocatalysis Using ZnO with Fe and Ag. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 63, p. e20180614.
- Canela, M. C. (2014). Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil / Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas. *São Carlos: Editora Cubo*, 96p.
- Dalponete, I., Mathias, A. L., Jorge, R. M. M., et al. (2016). Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO<sub>2</sub> imobilizado em esferas de alginato. *Química Nova*, 39(10), p. 1165-1169.
- Elhalil, A., Elmoubarki, R., Machrouhi, A., et al. (2017). Photocatalytic degradation of caffeine by ZnO-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles derived from LDH structure. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), p. 3719-3726.
- Estrela, C. (2018). *Metodologia científica: Ciência, Ensino e Pesquisa*. (3ª Edição), Editora: Artes Médicas, Universidade Federal de Goiás (FO/UFG) – Goiás, 738p.
- Gayatri, R., Agustina, T. E., Moeksin, R., et al. (2021). Preparation and Characterization of ZnO-Zeolite Nanocomposite for Photocatalytic Degradation by Ultraviolet Light. *Journal of Ecological Engineering*, 22(2), p. 178-186.
- Giraldi, T. R., Swerts, J. P., Vicente, M. A., et al. (2016). Utilização de partículas de ZnO: Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatalise. *Cerâmica*, 62(364), p. 345-350.
- Guo, L., Wang, Y., Shang Y., et al. (2022). Preparation of Pd/PdO@ZnO-ZnO nanorods by using metal organic framework templated catalysts for selective detection of triethylamine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 350(1), p. 130840.
- Machado, K. C., Grassi, M. T., Vidal, C., et al. (2016). A preliminar nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Science of the Total Environment* 572, p. 138-146.
- Machado, T. C., Pizzolato, T. M., Arenzon, A. S., et al. (2015). Photocatalytic degradation of rosuvastatin: Analytical studies and toxicity evaluations. *Science of the Total Environment*, 502, p. 571-577.
- Mai, L. T., Hoai, L. T., & Tuan, V. A. (2018). Effects of reaction parameters on photodegradation of caffeine over hierarchical flower-like ZnO nanostructure. *Vietnam Journal of Chemistry*, 56(5), p. 647-653.
- Nogueira, R. F. P., & Jardim, W. F. (1998). A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 21(1), p. 69-72.
- Prado, T. M., Silva F. L., Carrico A., et al. (2022). Photoelectrocatalytic degradation of caffeine using bismuth vanadate modified with reduced graphene oxide. *Materials Research Bulletin*, 145, p. 111539.
- Pereira, A. S., Shitsuka, D. M., Parreira, F. J., & Shitsuka, R. (2018). *Metodologia da pesquisa científica*. (1ª Edição) UAB/NTE/UFSM, Universidade Federal de Santa Maria – RS, 119p.
- Raj, R., Tripathi, A., Das, S., & Ghangrekar, M. M. (2021). Removal of caffeine from wastewater using electrochemical advanced oxidation process: A mini review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4, p. 100129.
- Severino, A. J. (2013). *Metodologia do trabalho científico*. (3ª Edição), Cortez Editora, São Paulo – SP, 274p.
- Silva, S. S., Magalhães, F., & Sansiviero, M. T. C. (2010). Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub>, Testes Fotocatalíticos. *Química Nova*, 33(1), p. 85-89.
- Silva, W. L., Lansarin, M. A., & Moro, C. C. (2013). Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopados com metais. *Química Nova*, 36(3), p. 382-386.
- Vaiano, V., Jaramillo-Paez, C. A., Matarangolo, M., et al. (2019). UV and visible-light driven photocatalytic removal of caffeine using ZnO modified with different noble metals (Pt, Ag and Au). *Material Research Bulletin*, 112, p. 251-260.