

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA CAFEÍNA UTILIZANDO ZnTe OU ZnTe/OG

Thiago Henrique Rego da Silva (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Amanda Junkes Vilvert (Doutoranda), Juliana Carla Garcia Moraes (Orientador). E-mail: jcgmoaes@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Biológicas, Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra, Química, Química Analítica/Análise de Traços e Química Ambiental.

Palavras-chave: poluentes emergentes; medicamentos, catalisadores híbridos.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência dos catalisadores híbridos a base de telureto de zinco (ZnTe) e pequenas inserções de óxido de grafeno (OG) em três proporções distintas (0,50; 1,0 e 2,0%) na degradação fotocatalítica de um poluente emergente, sendo escolhido um medicamento modelo, a cafeína (CF) na faixa de concentração de 5,0 a 15,0 mg L⁻¹. A caracterização físico-química das propriedades dos materiais sintetizados mostrou a modificação do ZnTe pela inserção de OG, sendo que a proporção mais adequada à aplicação fotocatalítica foi de ZnTe/OG 1,0%, com resultados de degradação molecular da CF bastante promissores (quase 100% em 180 min de irradiação UV) em ampla faixa de pH, principalmente na versão ácida (4,0) e levemente ácida (6,25).

INTRODUÇÃO

Considerando a infinita gama de poluentes emergentes encontrados em águas superficiais, podemos destacar a cafeína, que é o principal componente de diversas bebidas e alimentos consumidos diariamente, como café, chá, bebidas energéticas, refrigerantes, chocolates e de vários outros produtos farmacêuticos, devido aos seus efeitos psicoativos, por serem considerados prejudiciais a longo prazo para os seres humanos e o meio ambiente devido à sua natureza recalcitrante e bioacumulativa, os esforços para remover esses poluentes emergentes tem se intensificado [1]. As estratégias convencionais para o tratamento apresentam limitações na remoção desses compostos. Por esse motivo, os processos oxidativos avançados (POAs) tornaram-se promissores sendo uma alternativa adequada para complementar os métodos convencionais de tratamento. Dentre os POAs, a fotocatalise é usada para remover poluentes orgânicos usando luz UV-Vis e condições ambientais, devido à sua alta eficiência, baixo custo e estabilidade [2]. Os semicondutores de óxidos metálicos são relatados como fotocatalisadores ambientalmente seguros e eficazes para descontaminação aquática. No entanto, esses materiais possuem elevado *band gap* e só podem estar envolvidos na atividade fotocatalítica via luz UV, que representa 4% do espectro solar. O ZnTe é um importante semicondutor com um

band gap de 2,26 eV com nanoestruturas apresentando características excelentes como baixo custo elevada área superficial, estabilidade ambiental, além de ser reutilizável e apresentar absorção de luz Vis. Por outro lado, devido à rápida taxa de recombinação e^-/h^+ indesejável, o ZnTe tem seu desempenho fotocatalítico afetado, especialmente sob irradiação de luz Vis. Para contornar, a síntese de compósitos à base de grafeno, que tem se destacado como uma tecnologia de modificação de catalisadores [3]. Óxido de grafeno (OG) pode atuar como ponte para o escoamento de elétrons foto gerados, diminuindo o efeito de recombinação, pois quando reduzido exibe afinidade e alta mobilidade eletrônica, combinadas ao acoplamento eletrônico adequado. Além disso, a área superficial elevada do OG fornece mais locais de adsorção, o que pode aumentar significativamente o número de sítios fotocatalíticos e sua condutividade elétrica é benéfica para o transporte de elétrons [4].

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese e caracterização dos catalisadores

A impregnação dos compostos de ZnTe com OG foi realizada por um procedimento de dispersão das suspensões aquosas do ZnTe e do OG em condições adequadas, de agitação e posterior secagem a 150°C por 24 h. Os catalisadores foram caracterizados através das análises de: DRX; FTIR; Espectroscopia micro-Raman; MEV; Análise Textural; Espectroscopia Fotoacústica (PAS) para cálculo da energia de *band gap*; Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}).

Ensaio de fotodegradação

As reações de fotodegradação foram conduzidas em um reator do tipo batelada com lâmpadas de vapor de Hg sem bulbo de 250W. Todos os catalisadores foram utilizados em suspensão (250 mL inicial), com retiradas de alíquotas de 1,5 mL nos tempos de 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 180 min, que foram filtradas em filtros de seringa com membranas de 0,2 μm de porosidade. Testes de fotólise e de adsorção foram realizados com intuito de avaliar a contribuição de cada processo na remoção da CF. As amostras foram monitoradas via espectrofotometria UV-Vis, avaliando-se os efeitos do: pH da solução (4, natural 6,25 e 9); concentração da cafeína (5,0 a 15,0 $mg L^{-1}$); tipo de catalisador (ZnTe ou ZnTe/OG 0,50% - 1,0% - 2,0%); concentração de catalisador (0,5; 1,0; e 2,0 $g L^{-1}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quanto à caracterização dos catalisadores, para avaliar a impregnação do ZnTe com OG, bem como o aspecto dos aglomerados formados, foram obtidas micrografias por MEV, que mostrou a estrutura do OG que se apresenta em forma de folhas variam entre 1 e 5 μm de comprimento e possui espessura de poucos

nanômetros. Com a impregnação dos compostos, as folhas de OG serviram de suporte para as nanoesferas de ZnTe. A análise de DRX do composto ZnTe/OG apresentou pico característico próximo a 2θ 26°, correspondente ao plano atômico (002), isso é um indicativo da restauração da estrutura do grafite, que ocorre após o processo de redução do OG em rOG, a remoção desses grupos oxigenados favorece a interação atrativa por ligações de van der Waals e π - π entre folhas vizinhas, causando a formação de aglomerados irreversíveis e o empilhamento das folhas. Os espectros de FTIR mostraram a hibridização do ZnTe/OG e a espectroscopia Raman permitiu a determinação de interessantes parâmetros físico-químicos, tais como: organização estrutural, qualidade das amostras e funcionalidades. Quanto ao pH_{pcz} o valor para o material ZnTe/OG foi 6,0. Foram obtidos também os espectros de absorção óptica para o cálculo do *bandgap*, observando-se para o ZnTe *bandgap* de 1.8 eV, já em relação ao OG, o valor observado foi próximo de 1.5 eV, sendo esperado um *bandgap* nulo para o grafeno puro e monocamada, porém, no caso do OGr esse valor pode estar alterado. Foi notado que o OG exerce uma grande influência no gap do catalisador, visto que para o catalisador ZnTe/OG o *gap* também foi baixo.

Quanto aos experimentos de fotodegradação, para fins de comparação, a CF (10,0 mg L⁻¹) submetida à fotólise por 90 min não teve sua concentração significativamente reduzida, sendo assim, procedeu-se os estudos das variações dos tipos de catalisadores ZnTe; ZnTe/OG 0,50%, ZnTe/OG 1,0% e ZnTe/OG 2,0%, aos quais a resposta de degradação da CF em 180 min foi de 57,1%, 55,2%, 94,7% e 39,5%, respectivamente, demonstrando que o catalisador híbrido ZnTe/OG 1% obteve um importante incremento de capacidade fotocatalítica, enquanto os demais se assemelharam ao ZnTe puro, isso se deve ao fato da sutil faixa de concentração de impregnação que é responsável pelo impedimento da recombinação e^-/h^+ da camada de valência do ZnTe. Escolhida a melhor proporção de impregnação procedeu-se os testes da faixa de pH na qual o catalisador ZnTe/OG1% causaria melhor rendimento de degradação, assim os pH ácido (4,0) e natural da CF (6,25) mostraram-se semelhantes com remoções de 94,7% e 93,6%, respectivamente, sendo o pH 9,0 menos eficiente com remoção de apenas 89,0%. A variação de pH é um importante parâmetro a ser investigado, pois através dele se justifica a combinação do substrato (CF $pK_a=14$) com o catalisador que tem seu pH_{pcz} 6,0.

Na sequência foram investigadas a influência da concentração inicial de CF e de catalisador, sendo que para 5,0 e 10,0 mg L⁻¹ de CF, não houve diferença significativa na eficácia de degradação estando fixa a massa de catalisador em 1,0 g L⁻¹ em pH 6,25, com degradações de praticamente 100% em 180 min, porém elevando-se a concentração de CF a 15,0 mg L⁻¹ a remoção no mesmo tempo foi de apenas 82,5%, demonstrando a saturação dos sítios ativos na superfície do catalisador para degradação da CF, o que aumenta o tempo de irradiação para remoção de concentrações maiores de CF. No quesito variação da massa de catalisador a tabela 1 mostra que há uma melhora com aumento da massa de 0,50 a 1,0 g L⁻¹ de ZnTe/OG1%, entretanto, com mais catalisador obtem-se um efeito inverso na qualidade do tratamento, uma vez que grandes massas de catalisador em suspensão causam turbidez exacerbada o que impede a penetração da luz no meio

impedindo a ativação da superfície do catalisador, isso mostra que a eficiência do processo não é diretamente relacionada ao aumento da superfície reacional, mas sim do sucesso de ativação dessa superfície através da excitação dos elétrons de valência do ZnTe sendo promovidos para banda de condução e assim se manterem através do impedimento da recombinação e^-/h^+ causado pela presença do OG na estrutura híbrida.

Tabela 1 Efeito da variação da massa de ZnTe/OG1% em suspensão na % de degradação da CF 10,0 mg L⁻¹ em pH 6,25 em diferentes tempos de de irradiação.

Massa (g L ⁻¹)	60 min - %	90 min - %	120 min - %	180 min - %
0,50	15,0	27,4	40,8	51,4
1,0	37,1	72,8	86,5	94,7
2,0	18,8	24,5	33,8	54,6

CONCLUSÕES

Dentre os materiais testados (ZnTe; OG; ZnTe/OG 0,50; 1,0 e 2,0%), o catalisador híbrido ZnTe/OG 1,0% de impregnação apresentou os melhores resultados quanto às propriedades fotocatalíticas na região UV para degradação de cafeína (10,0 mg L⁻¹) em meios ácidos e levemente ácidos, obtendo seu nível máximo de 94,3% de degradação em 180 min de irradiação.

AGRADECIMENTOS

CNPq

REFERÊNCIAS

ZIYLAN-YAVAS, A.; INCE, N. H.; OZON E; ARSLAN, E.; AVIYENT, V.; SAVUN-HEKIMOĞLU, B.; ERDINCLER, A. Oxidative decomposition and mineralization of caffeine by advanced oxidation processes: The effect of hybridization. **Ultrason. Sonochem.**, v. 76, p. 105635-10646. 2021. Doi:10.1016/j.ultsonch.2021.105635. Acesso em: maio 2023.

MINALE, M.; ZAOLI, G.; AWOKE, G.; MANAYE, D.; YUAN, L.; XUEJIANG, W. (2020). Application of graphene-based materials for removal of tetracyclines using adsorption and photocatalytic-degradation: A review. **J. of Environ. Manag.**, v. 15, n. 276, p. 111310. 2020. doi:10.1016/j.jenvman.2020.111310. Acesso em: maio 2023.

LEE, K. S.; OH, G.; KIM, E. K. High performance intermediate band solar cells based on ZnTe:Cr with ZnO:Al electron transport layer. **Sol. Energy**, v.164, p. 262–266. 2018. doi:10.1016/j.solener.2018.02.074. Acesso em: maio 2023.

THAKUR, K.; KANDASUBRAMANIAN, B. Graphene and Graphene Oxide-Based Composites for Removal of Organic Pollutants: A Review. **J. Chem. Eng.** v 64, p. 833–867. 2019. doi:10.1021/acs.jced.8b01057. Acesso em maio 2023.