

APLICAÇÃO DE FOTOCATÁLISE SOLAR UTILIZANDO FILMES DE TiO_2 DOPADOS COM Zn^{+2} E Nb^{+5} EM UM REATOR TUBULAR PARA DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA

Isabela A. Fioravante¹; Gustavo G. Lanna¹; Karla M. Vieira²

1 Instituto Federal de Minas Gerais- Campus Ipatinga

2 Universidade Federal de Ouro Preto- Campus João Monlevade

isabela.fioravante@ifmg.edu.br

Palavras-Chave: sol-gel, degradação, fármaco

Introdução

Atualmente, o aumento populacional elevou o consumo de medicamentos e bebidas. Esses produtos são metabolizados e muitas vezes excretados inalterados pelo organismo, acabam contaminando o esgoto doméstico e sem o tratamento adequado acabam atingindo os corpos d'água. Dentre estes contaminantes, a presença de cafeína em corpos d'água tem sido relacionada contaminação dos mananciais com outros fármacos. A presença de fármacos em corpos d'água tem sido relacionados à alteração da microbiota local, feminilização de espécies aquáticas, além de danos à saúde humana (KUMAR, 2012) (AWFAD. M. ATEIA, 2018).

Nesta perspectiva, torna-se necessária uma gestão eficiente da água, que inclui tratamentos de água, esgoto e de efluentes industriais capazes de remover estes contaminantes de forma eficiente, simples, de baixo custo, e com alta eficiência de degradação ou mineralização deste tipo de compostos.

Os processos oxidativos avançados (POAs) já foram amplamente estudados com resultados com alta eficiência de mineralização de fármacos. Entre os POA's, a fotocatálise utilizando-se luz ultravioleta e dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador, demonstrou resultados promissores na degradação de medicamentos farmacêuticos, exibem também estabilidade fotoquímica e baixa toxicidade. No entanto, a absorção do semicondutor TiO_2 é baixa na luz visível, devido a sua moderada energia de banda proibida ($E_g = 3,2$ eV para sua fase anatase) e possui rápida recombinação de cargas (e^-/h^+) (LEI WANG, 2023). (SAPIA MURGOLO, 2021)

A dopagem do TiO_2 com cátions de metais de transição pode reduzir a energia da banda proibida e retardar a recombinação de cargas. (GULIN SELDA POZAN, 2014) (RAMYA G. NAIR, 2017) (LEI WANG, 2023) Pesquisadores demonstraram que os dopantes Zn^{+2} e o Nb^{+5} também tem sido amplamente utilizado em fotocatálise de diferentes poluentes orgânicos. Que demonstram que a incorporação de metais estabiliza a fase anatase do TiO_2 , diminuição do band gap e aumento da geração de radicais OH^\bullet no meio favorecendo a degradação de poluentes orgânicos na luz visível (SHIRPAY, 2025) (J.W. PAN, 2015)

Além disso, a codopagem é um método eficaz para aprimorar ainda mais as propriedades fotocatalíticas e fotoquímicas de catalisadores à base de TiO_2 , ou seja, a introdução simultânea de mais de um tipo de dopante, como as combinações de metais de transição, os filmes de TiO_2 codopados apresentam eficiência fotocatalítica aprimorada em comparação com o TiO_2 dopado individualmente. A redução da banda proibida, além da morfologia observada durante a codopagem, resultou em melhor absorção de fótons, melhor separação, difusão e transporte de

portadores, levando a um aumento no desempenho photocatalítico.(XING, WU, *et al.*, 2010) (JANE KATHURE MBAE, 2025) (WANG, 2015)

Diante dessa problemática, este projeto visa a aplicação de photocatalítica de filmes sintetizados a partir do método sol-gel dopados e codopados com Zn e Nb suportados em um reator tubular de vidro na fotocatálise da cafeína utilizando a luz solar. O baixo custo do processo e o uso da energia solar (renovável) promete um avanço científico e tecnológico não somente das áreas têxteis farmacêuticas industriais, mas também em saúde pública. (GOPINATHK.P., 2020)

Material e Métodos

Materiais e Reagentes

Os reagentes utilizados para a preparação dos sólidos de TiO_2 e M- TiO_2 são: isopropóxido de titânio (IV) ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, 97 %, Aldrich), álcool isopropílico 99% ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 99,8%, Vetec), nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98 %, Sigma Aldrich), Oxalato amoniacial de nióbio hidratado ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9$, 99,99 %, Sigma-Aldrich) e ácido nítrico (0,1 M). e cafeína 99,9% (Sigma-Aldrich).

Síntese do filme de TiO_2 dopado com metais de transição pelo método sol gel

O filme controle contendo somente TiO_2 foi sintetizado adicionando a 4,00 mL de isopróxido de titânio TTIP ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) a 20,00 mL de isopropanol.. Esta mistura foi agitada por 10 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente uma solução 150,00 mL de água deionizada acidificada com 3 mL de ácido nítrico (HNO_3) gota a gota a uma temperatura de 60°C e agitada por 2 horas.(BRINKER & SCHERER, 2013) (MOMA J., 2019)

Os dopantes foram dissolvidos em água deionizada na proporção de molar de 1% em relação ao TiO_2 . Os filmes desenvolvidos foram: (GULIN SELDA POZAN, 2014)

- 1) TiO_2 controle
- 2) 1% Zn dopado
- 3) 1% $\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$ codopado

Os filmes testes e controle foram tampados e armazenados para maturação por 24 horas, em seguida foi depositado nos tubos de vidro.

Os substratos foram previamente limpos com uma solução 1:9 de detergente extran neutro com água deionizada por 24 h, enxaguados com água deionizada, em seguida, as lâminas e tubos de vidro foram mergulhadas em isopropanol por 10 minutos e secos em estufa a 40°C por 20 minutos.

Após o dip-coating os substratos foram calcinados por 4 horas a uma temperatura de 575°C. O dip-coating foi realizado em dois diferentes tipos de substrato: lâminas de vidro para os reatores laminares e tubos de vidro para os reatores tubulares (MOMA J., 2019)

Experimentos de degradação:

Os ensaios de fotodegradação da cafeína foram conduzidos em triplicata dos frascos testes e controle. Nos frascos teste foram depositados os filmes de TiO_2 dopados (Zn) e codopados (Zn-Nb) e no frasco controle foi depositado o filme de TiO_2 não dopado. Um volume de 300mL efluente contaminado com cafeína a 7,50 mg/L foi colocado dentro do reator tubular e exposto a luz do sol por 48hs.

As amostras para análise foram coletadas no tempo 0h e após 48h.. e foram analisadas em triplicata por Espectrofotometria de Absorção UV-Vis. Uma curva de calibração foi construída (0,50 mg/L; 2,00 mg/L; 4,00mg/L; 6,00mg/L e 10,00mg/L.) para quantificação das amostras. (TALWAR, 2020). As leituras foram realizadas no pico de absorção máxima da cafeína 272nm utilizando cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm. no equipamento Varian (modelos U-2010/ Cary 5G).

Resultados e Discussão

Dip-coating - Equipamentos construídos para dip-coating para deposição do filme em tubos

Para dip-coating tubular, foi desenvolvido um sistema para deposição interna nos tubos de vidro. Utilizou-se bomba peristáltica, com a qual foi possível controlar o fluxo do filme sol-gel no interior do tubo. Esta bomba foi alimentada por uma ponte H e através de um microcontrolador foi possível controlar: Imersão e tempo de submersão, deposição e drenagem Imersão e secagem. (Figura 1)

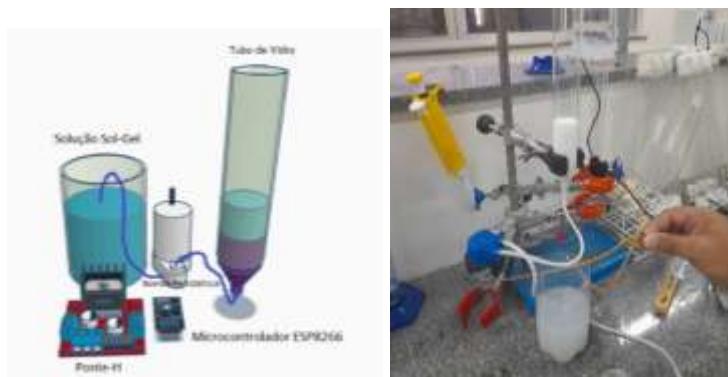


Figura 1. Equipamento de dip-coating para deposição do filme no reator tubular.

As condições otimizadas para a deposição dos filmes dopados foram: velocidade de 2mm/segundo, tempo de imersão de 2 segundos e 3 repetições. Entre as repetições as lâminas foram secas em estufa a 40°C por 20 minutos. Desta forma foi possível obter um filme homogêneo, aderente e de espessura constante. (BRINKER & SCHERER, 2013)

Experimento de degradação cafeína

Após a deposição do filme nos tubos de vidro o reator tubular foi projetado com o auxílio de uma impressora 3D. Neste reator o efluente contendo cafeína foi circulado no sistema com o auxílio de uma bomba de aquário e exposto a luz do sol por 48h. (Figura 2)



Figura 2. Reator tubular/Projeto 3D 3D reator laminar

Os experimentos foram realizados em triplicada expostos a luz solar. As amostras coletadas foram submetidas à análise de varredura espectral e comparadas com a curva de calibração de equação $y=27,02x-2,4858$. ($R=0,99995$ LD=0,0055mg/L e LQ=0,018mg/L). (Figura 3)

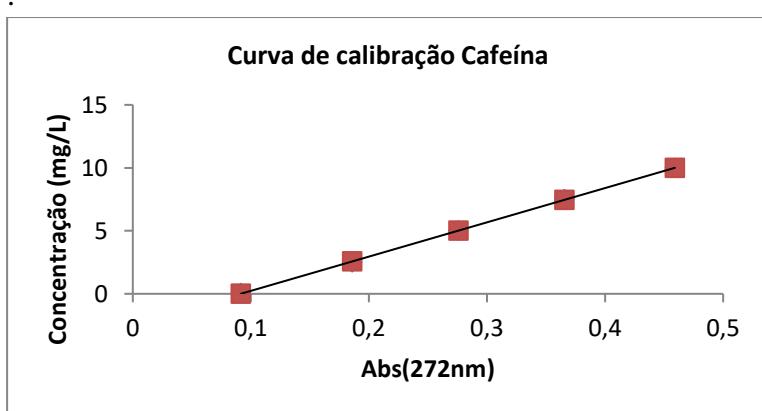


Figura 3. Curva de Calibração da Cafeína

No modo varredura após 48h, o filmes dopado (TiO_2/Zn) apresentou uma leve diminuição do pico de absorção máxima e filme co-dopado ($TiO_2/Zn-Nb$) o pico de absorção da cafeína praticamente desapareceu. (Figura 4)

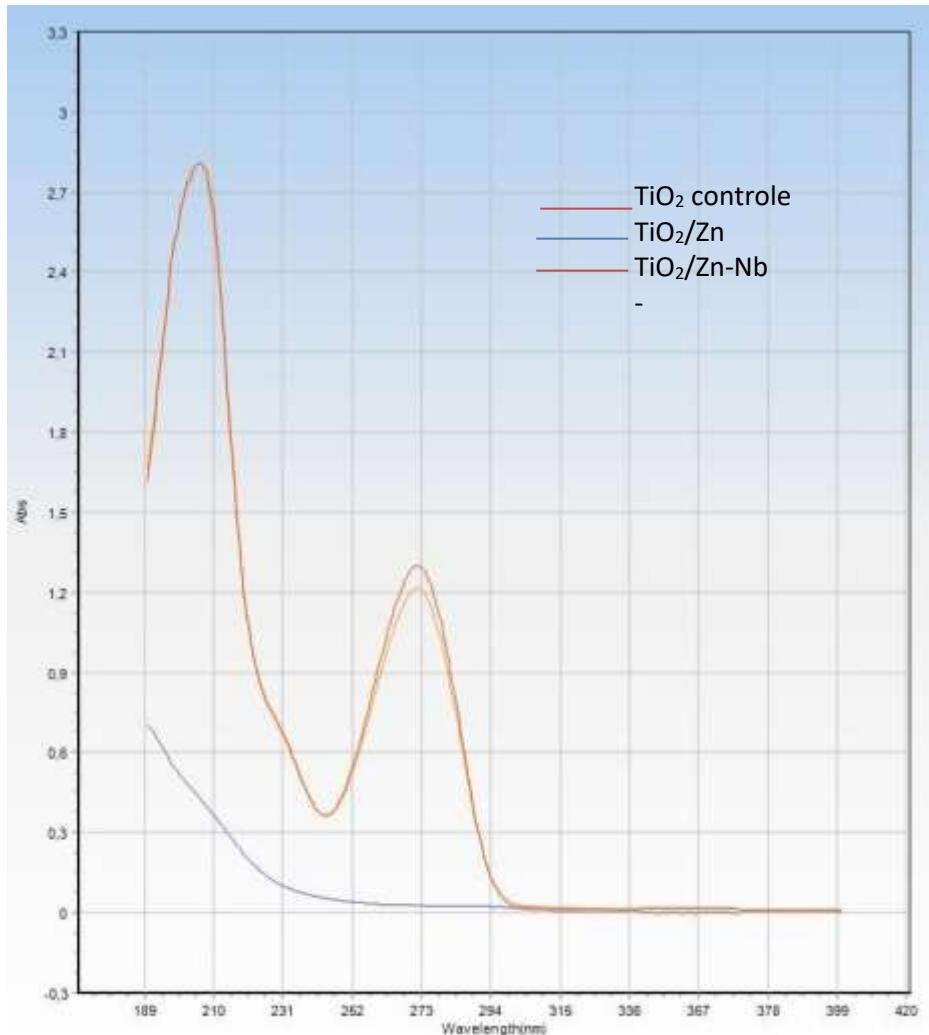


Figura 4. Varredura espectral após 48h de ensaio de fotodegradação da cafeína

Esses resultados foram confirmados através da análise quantitativa que utilizando o filme TiO_2/Zn houve uma redução de 23,13% e com o filme $\text{TiO}_2/\text{Zn-Nb}$ observou-se uma redução de 96,68%. (Tabela 1)

Filme	0h (média±D.P.) mg/L	48h (média±D.P.) mg/L	Taxa de degradação (%)
TiO_2	$7,54 \pm 0,059^a$	$7,24 \pm 0,04^a$	-
$\text{TiO}_2/1\%\text{Zn}$	$7,65 \pm 0,20^a$	$5,88 \pm 0,11^b$	23,13
$\text{TiO}_2/\text{TiO}_2/1\%\text{Zn-Ni}$	$7,55 \pm 0,29^a$	$0,25 \pm 0,06^c$	96,68

a

Tabela 1. Resultados da degradação da cafeína as médias foram submetidas ou TesteT ($\alpha=0,05$)

Os resultados demonstraram que a concentração da cafeína inicial foi estatisticamente igual para todos os filmes testados. Após 48h de exposição a luz solar, o filme contendo somente TiO_2 não apresentou diferença significativa da média inicial, evidenciando a não degradação da cafeína. Resultado esperado, já que os melhores efeitos photocatalíticos deste material são sob radiação UV e baixa atividade na luz visível. (SAPIA MURGOLO, 2021).

A redução de 23,13% e 96,68% da cafeína utilizando o filme TiO_2/Zn e o filme $\text{TiO}_2/\text{Zn-Nb}$ corroboram com resultados descritos na literatura que indicam que a codopagem pode ter melhor efeito photocatalítico do TiO_2 na região visível do que a dopagem com somente um metal de transição. A codopagem pode estabilizar a estrutura cristalna do TiO_2 , favorecem a formação da fase anatase, que possui maior atividade photocatalítica, além diminuir a recombinação de cargas (GULIN SELDA POZAN, 2014) (GOPINATHK.P., 2020) (JANE KATHURE MBAE, 2025)

O mecanismo de redução da energia do intervalo de banda do TiO_2 com dopagem e codopagem com metais de transição como Zn e Nb é mostrado na Figura 7. A fotocatálise é o um tipo de POA (Processo Oxidativo Avançado) no qual um elétron de um semicondutor (TiO_2) é promovido, pela luz, da banda de valência para a banda de condução, resultando na formação de radicais superóxidos (H_2O_2) e hidroxilos (OH^-). O princípio da fotocatálise envolve a formação de semicondutor, onde as reações photocatalíticas redox se processam segundo as seguintes etapas:

- excitação com a luz de energia maior que o “band gap” do semicondutor;
- geração de pares de elétrons (BV)/lacunas/(BC) (e^-/h^+) ;
- reações redox entre espécies adsorvidas e cargas fotogeradas; e
- dessorção dos produtos da reação redox com a consequente regeneração do semi-condutor

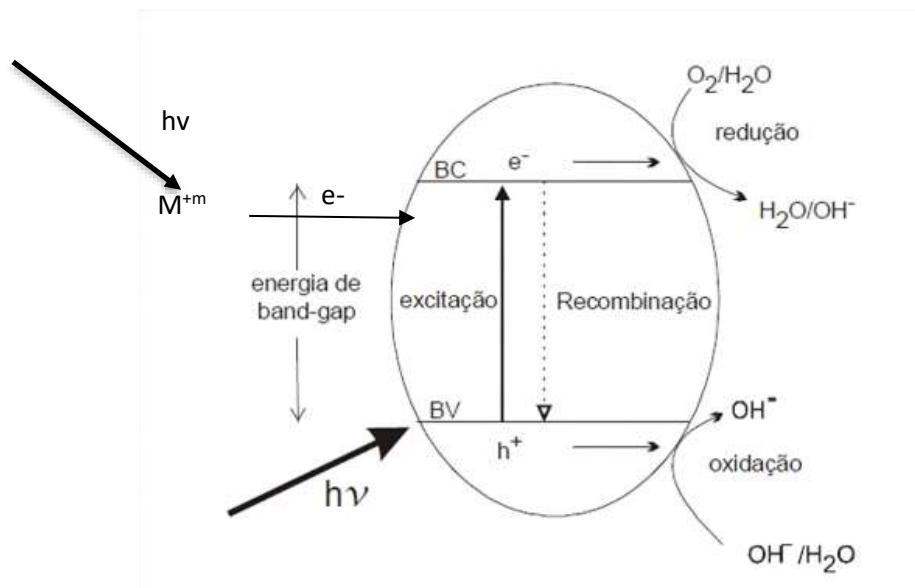


Figura 8 Mecanismo da fotoativação do semicondutor. Adaptado de (ETACHERI V, 2015)

A dopagem de TiO_2 com metais de transição demonstram que estes metais podem absorver fótons, promovendo transferência de carga entre os elétrons da banda de valência das nanopartículas de TiO_2 , melhorando sua atividade photocatalítica na luz visível, levando a degradação de poluentes orgânicos.. (ETACHERI V, 2015) (FELTRIN, 2013) (MOMA J., 2019)

Conclusões

A codopagem do TiO₂/Zn-Nb demonstrou ampliar significativamente sua atividade fotocatalítica sob luz visível do semicondutor, atingindo taxas de degradação superiores a 95 % para cafeína em 48 h. A introdução de Nb⁵⁺ e Zn²⁺ no retículo do TiO₂ reduziu o band gap e melhorou o transporte de cargas fotogeradas, favorecendo a ativação solar do material. O reator tubular, aliado aos filmes dopados, mostrou-se eficiente, sustentável e aplicável à degradação de fármacos. Este método de degradação de poluentes orgânicos demonstrou vantagens como o baixo custo e o uso da energia renovável e eficiente para descontaminação com de efluentes industriais e águas superficiais.

Etapas futuras incluem a aplicação em amostras contaminadas com outros fármacos além da cafeína e a caracterização odo filme codopado por DRX e FTIR, correlacionando estrutura e desempenho fotocatalítico.

Agradecimentos

Ao IFMG e a UFOP

Referências

- AWFAD. M. ATEIA, M. F. M. S. J. C. Y. 2.-4. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO₂ composites: a critical review of recent literature. **Water Res**, 2018. 26-45.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel**. [S.l.]: Academic press, 2013.
- BYRNE G., S. S. C. P. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **J Environ Chem Eng**, 6 , 2018. 3531-3555.
- ETACHERI V, D. V. C. S. J. B. D. P. S. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments.. **Journal of Photochemistry and Photobiology** , 2015. 1-29.
- FELTRIN, J. & S. M. & D. N. J. A. & B. A. & H. D. & L. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates: Part I: Synthesis, structure and photoactivity.. **Cerâmica**, 2013. 620-632.
- GIRALDO, L. F.; FRANCO, E. A. M.; ARANGO, J. J. S. La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. **Revista Lasallista de investigación**, 1, 2004. 83-92.
- GOPINATHK.P., N. V. M. A. K. R. M. G. R. Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: a review. **J Environ Manag**, 270, 2020. 110906.
- GULIN SELDA POZAN, A. K. Significant enhancement of photocatalytic activity over bifunctional ZnO-TiO₂ catalysts for 4-chlorophenol degradation. **Chemosphere**, 2014.
- J.W. PAN, C. L. Y. F. Z. R. X. L. Y. Y. G. L. Y. N. X. J. L. B. Q. C. Electronic properties of TiO₂ doped with Sc, Y, La, Zr, Hf, V, Nb and Ta. **Chemical Physics Letters**, 628, 2015.

JANE KATHURE MBAE, E. C. N. Z. W. M. First principles investigation of the structural and electronic properties of Mg-Ca codoped TiO₂ polymorphs. **Physica B: Condensed Matter**, 2025.

KUMAR, P. S. . R. S. & S. K. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low-cost adsorbent. **Korean J. Chem. Eng.**, 2012.

LEI WANG, J. L. X. L. M. Z. X. L. S. L. X. S. Effect of different defects on the polarization mechanism of (Nb,Ga) codoped TiO₂ single crystals. **Ceramics International**, 19, 2023.

LIANG, X. et al. The contribution of vanadium and titanium on improving reaction catalyzed by their co-doped magnetite. **Journal of Hazardous**, 2012.

MOMA J., B. J.. Modified titanium dioxide for photocatalytic applications. **Photocatal Appl Attrib**, 2019.

RAMYA G. NAIR, S. M. B. M. R. B. P. A. K. B. The role of surface O-vacancies in the photocatalytic oxidation of Methylene Blue by Zn-doped TiO₂: A Mechanistic approach. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2017.

SAPIA MURGOLO, C. D. C. C. D. I. G. M. Novel TiO₂-based catalysts employed in photocatalysis and photoelectrocatalysis for effective degradation of pharmaceuticals (PhACs) in water: A short review. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 30, 2021.

SHIRPAY, A. Synthesis and characterization of TiO₂-x%Nb thin films: The role of Nb doping on ultraviolet performance. **Materials Science and Engineering: B**, 2025.

TALWAR, S. Synergistic degradation employing photocatalysis and photo-Fenton process of real industrial pharmaceutical effluent utilizing the Iron-Titanium dioxide composite. **Process Safety and Environmental Protection**, 46, 2020. 564-576.

WANG, F. . S. Y. Y. . H. J. B. . X. H. . Z. X. . Z. H. .. & Z. H. Realizing chemical codoping in TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2015.

XING, M. et al. Effect of synergy on the visible light activity of B, N and Fe co-doped TiO₂ for the degradation of MO. **Nanoscale**, 2010.