

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NICOTINA EM SOLUÇÃO
AQUOSA EMPREGANDO ZnO, TiO₂ E CATALISADORES NÃO
CONVENCIONAIS EM SUSPENSÃO**

Dissertação de Mestrado

Marcela Andrea Espina de Franco

Porto Alegre

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Degradação fotocatalítica de nicotina em solução aquosa
empregando ZnO, TiO₂ e catalisadores não convencionais em
suspensão**

Marcela Andrea Espina de Franco

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: **Prof^a. Dr^a. Marla Azário Lansarin**

Porto Alegre

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado *“Degradação fotocatalítica de nicotina em solução aquosa empregando ZnO, TiO₂ e catalisadores não convencionais em suspensão”* elaborada por Marcela Andrea Espina de Franco como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

Prof^a. Dr^a. Elisa Barbosa Coutinho

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado todas as alegrias que uma jovem pode experimentar aos 25 anos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de desenvolver meu trabalho e contribuir para a pesquisa científica do país.

À CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro, que viabilizou a concretização deste trabalho.

À Prof^a Marla Azário Lansarin pela orientação, confiança e os ensinamentos transmitidos nesses dois anos.

Ao Mestre em Engenharia Química William Leonardo da Silva e ao Prof^o João Henrique Zimnoch dos Santos pela parceria que originou bons frutos para essa dissertação.

À Mestre em Engenharia Química Mônica Bagnara pela dedicação e auxílio, principalmente nos momentos iniciais da concepção desta pesquisa.

Aos meus amados pais Marta e Elnio, às minhas queridas irmãs Luiza e Marina, aos meus avós Lara e Manoel pelo apoio e amor incondicional em todas as etapas da minha vida e da minha educação. Vocês sempre vão ser fundamentais para mim.

Ao meu namorado e engenheiro químico Matheus, pelo amor, pela companhia e ajuda irrestrita nos momentos em que mais precisei.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Reatores Natasha, Tiele, Cícero, Natanael, Jéssica F., Jéssica T. e Pedro pela amizade e experiências compartilhadas.

Aos técnicos de laboratório Eduardo e Tatiana pelo apoio na central analítica que permitiram a realização deste trabalho.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram na concretização desta importante etapa da minha vida.

“A adversidade desperta em nós capacidades que em circunstâncias favoráveis teriam ficado adormecidas”.

Horácio

Resumo

O presente trabalho estuda a degradação fotocatalítica da nicotina em solução aquosa, um alcaloide altamente tóxico que tem sido detectado em efluentes, águas subterrâneas e água mineral. Os experimentos foram realizados em um reator batelada sob irradiação ultravioleta, tendo sido avaliadas três principais variáveis: concentração inicial do contaminante, concentração de catalisador e pH inicial da solução. Foram realizados dois planejamentos de experimentos para os catalisadores comerciais ZnO e TiO₂, com o objetivo de encontrar a melhor condição para promover a degradação da nicotina em água. Outros catalisadores, preparados a partir de resíduos industriais e laboratoriais, foram testados nas condições otimizadas. O método analítico empregado para quantificar a nicotina nas amostras foi a cromatografia líquida de alta eficiência, o que permitiu registrar a formação de intermediários e subprodutos de reação.

Os resultados experimentais demonstraram que a degradação da nicotina por fotocatalise heterogênea é um processo bastante eficiente. Em ambos os planejamentos, o pH foi a variável que exerceu o maior efeito sobre a degradação, sendo este fortemente positivo. Já a concentração inicial de nicotina exerceu efeito negativo sobre a resposta e a concentração de catalisador em suspensão exibiu um ponto ótimo, que correspondeu a 0,91 g.L⁻¹ para o ZnO, e 1,20 g.L⁻¹ para o TiO₂. Ensaio foram realizados nas condições otimizadas encontradas, onde cerca de 98% da molécula foi degradada utilizando ZnO em suspensão e 88% empregando TiO₂, em uma hora de reação. A degradação fotocatalítica da nicotina demonstrou seguir uma cinética de pseudoprimeira ordem dentro do tempo de reação de 60 minutos, para os dois catalisadores comerciais. Entre os catalisadores não convencionais que foram testados, aquele que demonstrou o maior percentual de degradação foi obtido a partir de resíduo de uma indústria petroquímica, cerca de 43%.

Palavras-chave: *Nicotina, fotocatalise heterogênea, degradação, contaminantes emergentes, planejamento experimental, composto central rotacional.*

Abstract

The present work studies the photocatalytic degradation of nicotine in aqueous solution. This alkaloid is highly toxic and it has been detected in wastewater, groundwater and mineral water. The experiments were performed in a batch reactor under ultraviolet radiation. Three main variables of process were evaluated: initial concentration of pollutant, catalyst concentration and initial pH of the solution. Two experimental designs were performed for commercial catalysts ZnO and TiO₂. The purpose was to find the best condition to promote the nicotine degradation in water. Other catalysts prepared from industrial and laboratory waste were tested under the optimized conditions. Analytical method used to quantify nicotine and its degradation products in all samples was high performance liquid chromatography.

Experimental results showed that nicotine degradation by heterogeneous photocatalysis is a very efficient process. In both designs, initial pH was the most significant variable which has a strong positive effect. Initial nicotine concentration showed a negative effect, and catalyst concentration exhibited an optimal value for both commercial catalysts: 0,91 g.L⁻¹ using ZnO, and 1,20 g.L⁻¹ with TiO₂. At the best conditions, about 98% of the molecule was degraded using ZnO and 88% with TiO₂. Photocatalytic nicotine degradation followed a pseudo first order kinetic until 60 minutes of reaction for both commercial catalysts. Among the non-conventional catalysts tested, the one prepared from a petrochemical industry residue exhibited the highest photocatalytic degradation, about 43%.

Keywords: *Nicotine, heterogeneous photocatalysis, degradation, emerging contaminants, central composite design.*

Lista de Figuras

1.1 – Esquema representativo da foto ativação da partícula de um semicondutor	7
1.2 – Estrutura molecular da nicotina e suas principais formas racêmicas	19
2.1 – Molécula da nicotina.....	23
2.2 – Esquema do reator utilizado nos experimentos fotocatalíticos.....	27
3.1 – Espectro de absorção da solução de nicotina	36
3.2 – Absorbância das amostras em diferentes tempos de reação.....	37
3.3 – Cromatogramas da fotodegradação da nicotina em solução aquosa.....	37
3.4 – Curva de calibração da concentração de nicotina.....	38
3.5 – Ensaio de adsorção (a) ZnO e (b)TiO ₂	39
3.6 – Ensaio de fotólise sob irradiação UV em pH 7,0 e 8,5	40
3.7 – Ensaio com diferentes concentrações do catalisador ZnO.....	41
3.8 – Influência dos diferentes graus de agitação do meio reacional.....	42
3.9 – Diagrama de Pareto para a degradação de nicotina (DCCR com ZnO).....	45
3.10 – (a) Valores experimentais <i>versus</i> valores preditos para o modelo obtido no DCCR com ZnO; (b) Valores experimentais <i>versus</i> resíduos	47
3.11 – Diagrama de Pareto para a degradação de nicotina (DCCR com TiO ₂)	50
3.12 – (a) Valores experimentais <i>versus</i> valores preditos para o modelo obtido no DCCR com TiO ₂ ; (b) Valores experimentais <i>versus</i> resíduos	51
3.13 – Superfícies de resposta do percentual de degradação fotocatalítica pela concentração inicial de nicotina e pH para o DCCR com ZnO	52

3.14 – Superfície de resposta do percentual de degradação fotocatalítica pela concentração inicial de nicotina e pH para o DCCR com TiO ₂	52
3.15 – Gráfico de contorno do percentual de degradação fotocatalítica pela concentração inicial de nicotina e concentração de ZnO.....	53
3.16 – Gráfico de contorno do percentual de degradação fotocatalítica pela concentração inicial de nicotina e concentração de TiO ₂	54
3.17 – Comparação dos pontos axiais de pH entre os DCCRs com ZnO e TiO ₂	55
3.18 – Ensaio otimizados com ZnO e TiO ₂ para a degradação da nicotina.....	56
3.19 – Ensaio de degradação com catalisadores sintetizados contendo zinco.....	58
3.20 – Ensaio de degradação com catalisadores sintetizados contendo titânio	59
3.21 – Gráfico de $\ln(C_0/C)$ versus tempo dos ensaios de degradação do ponto ótimo	61
3.22 – Cromatogramas dos ensaios de degradação no ponto ótimo com (a) ZnO e (b) TiO ₂	62
3.23 – Área dos picos formados pelo tempo de reação nos ensaios de degradação no ponto ótimo com (a) ZnO e (b) TiO ₂	63
A – Ensaio de adsorção dos catalisadores não convencionais.....	92

Lista de Tabelas

1.1 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados	6
1.2 – Energia de <i>band-gap</i> de alguns semicondutores fotocatalíticos	12
1.3 – Propriedades físico-químicas da nicotina	19
2.1 – Resíduos industriais utilizados na preparação dos catalisadores	25
2.2 – Níveis codificados e valores reais das variáveis do planejamento do ZnO	33
2.3 – Níveis codificados e valores reais das variáveis do planejamento do TiO ₂	34
3.1 – Ensaio do delineamento composto central rotacional com ZnO.....	44
3.2 – Efeitos das variáveis e teste de significância de t e valor de p para o DCCR com ZnO.....	45
3.3 – Análise de variância (ANOVA) para o DCCR com ZnO	47
3.4 – Ensaio do delineamento composto central rotacional com TiO ₂	48
3.5 – Efeitos das variáveis e teste de significância de t e valor de p para o DCCR com TiO ₂	49
3.6 – Análise de variância (ANOVA) para o DCCR com TiO ₂	51
3.7 – Condições dos ensaios de avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados	57
3.8 – Comparação qualitativa entre os parâmetros de caracterização dos catalisadores não convencionais contendo zinco.....	58
3.9 – Comparação qualitativa entre os parâmetros de caracterização dos catalisadores não convencionais contendo titânio	59
3.10 – Picos identificados nos ensaios de degradação.....	63

A – Ensaio de adsorção com ZnO e TiO ₂	79
B – Ensaio de evaporação.....	79
C – Ensaio de fotólise com pH 7,0 e 8,5.....	79
D – Ensaio com diferentes concentrações do catalisador ZnO.....	80
E – Ensaio com diferentes graus de agitação.....	80
F – Ensaio otimizados com os catalisadores comerciais	85
G – Ensaio com os catalisadores sintetizados contendo zinco.....	85
H – Ensaio com os catalisadores sintetizados contendo titânio.....	86
I – Composição química dos catalisadores sintetizados em termos de razão atômica determinada por RBS	91
J – Caracterização dos catalisadores sintetizados	92

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DCCR	Delineamento com composto central rotacional
Eg	Energia de <i>band gap</i>
EPA	<i>US Environmental Protection Agency</i> Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
GL	Graus de liberdade
LH	Langmuir – Hinshelwood
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> Cromatografia líquida de alta eficiência
POAs	Processos Oxidativos Avançados
Si	Sílica
US	Ultrassom
UV	Irradiação ultravioleta
ZPC	<i>Zero Point Charge</i> Ponto de carga zero

Lista de Símbolos

MO	Molécula orgânica
S	Lacuna gerada pela foto ativação do catalisador
MO_{ads}	Molécula orgânica adsorvida no catalisador
$-r_A$	Taxa de consumo do reagente A
k_s	Velocidade específica da reação superficial
K	Constante de adsorção do reagente na superfície do catalisador
k	Constante cinética da reação
C_A	Concentração do reagente A
C_{A0}	Concentração inicial do reagente A
t	Tempo
λ	Comprimento de onda
I	Intensidade de radiação
p	Constante de proporcionalidade
R^2	Coeficiente de significância

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
1.1 Processos Oxidativos Avançados	5
1.2 Fotocatálise Heterogênea	7
1.2.1 Mecanismos.....	8
1.2.2 Cinética das reações fotocatalíticas.....	10
1.2.3 Catalisadores.....	11
1.3 Variáveis do processo fotocatalítico	13
1.3.1 Irradiação luminosa.....	14
1.3.2 Concentração inicial do contaminante orgânico.....	14
1.3.3 Concentração de catalisador.....	15
1.3.4 pH.....	16
1.3.5 Aceptores de elétrons	16
1.3.6 Temperatura.....	17
1.3.7 Presença de interferentes iônicos	17
1.4 A Nicotina	18
1.4.1 Estrutura molecular	18
1.4.2 Propriedades físico-químicas	19
1.4.3 Dados toxicológicos	20
1.4.4 Detecção em mananciais de ambientes aquáticos	20
1.4.5 Remoção da nicotina em solução aquosa.....	21
1.4.6 Legislação para disposição da nicotina em efluentes	22
2. MATERIAIS E MÉTODOS	23
2.1 Materiais	23
2.2 Procedimento Experimental	24
2.2.1 Preparação das soluções.....	24
2.2.2 Preparação dos catalisadores.....	25
2.2.3 Ensaio de fotocatalise	26
2.2.4 Sistema fotocatalítico	27
2.2.5 Preparação das amostras	28

2.3 Metodologia Analítica	29
2.3.1 Medidas de pH.....	29
2.3.2 Fluxo radiante da fonte UV	29
2.3.3 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	29
2.4 Testes Preliminares	30
2.4.1 Adsorção	30
2.4.2 Evaporação	31
2.4.3 Fotólise sob irradiação UV.....	31
2.4.4 Concentração de catalisador	32
2.4.5 Grau de agitação do meio reacional	32
2.5 Avaliação da degradação da nicotina	32
2.5.1 DCCR com ZnO.....	33
2.5.2 DCCR com TiO ₂	34
2.5.3 Testes com catalisadores sintetizados	34
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1 Testes Preliminares	35
3.1.1 Identificação e quantificação da nicotina	35
3.1.2 Influência da adsorção.....	38
3.1.3 Influência da evaporação.....	39
3.1.4 Fotólise sob irradiação UV.....	40
3.1.5 Influência da concentração de catalisador.....	41
3.1.6 Influência do grau de agitação do meio reacional.....	42
3.2 Degradação fotocatalítica da nicotina.....	43
3.2.1 Análise estatística dos delineamentos com composto central rotacional	
<i>DCCR com ZnO</i>	43
<i>DCCR com TiO₂</i>	48
3.2.2 Efeito da concentração inicial de nicotina.....	51
3.2.3 Efeito da concentração de catalisador	53
3.2.4 Efeito do pH.....	54
3.2.5 Ensaios otimizados com os catalisadores comerciais	55
3.2.6 Desempenho dos catalisadores não convencionais	57
3.3 Cinética de degradação da nicotina	60
3.4 Informações adicionais sobre a reação	61

CONCLUSÃO	65
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
APÊNDICE A	79
A.1 Testes preliminares	79
A.2 Experimentos do planejamento experimental do ZnO	80
A.3 Experimentos do planejamento experimental do TiO ₂	82
A.4 Ensaios otimizados com catalisadores comerciais	85
A.5 Ensaios com os catalisadores não convencionais	85
APÊNDICE B	87
B.1 Análise estatística dos ensaios de evaporação	87
B.2 Comparação entre os diferentes volumes reacionais	88
APÊNDICE C	91
C.1 Caracterização dos catalisadores não convencionais	91
C.2 Ensaios de adsorção dos catalisadores não convencionais	92

Introdução

A nicotina é um alcaloide altamente tóxico presente em espécies vegetais da família das Solanáceas, especialmente a Nicotiana SP. Dentre estas, se encontra o tabaco (*Nicotiana tabacum*), cujas folhas servem como matéria-prima na fabricação de cigarros e charutos. Cerca de seis trilhões de cigarros são produzidos por ano no mundo (ERIKSEN *et al.*, 2012) e no Brasil, por exemplo, o teor máximo de nicotina que cada cigarro pode conter é de 1mg (ANVISA, 2012). Sabe-se que uma parte desta nicotina será eliminada pelo organismo humano, inalterada ou na forma de seus metabólitos, como a cotinina, a 3'-hidroxicotinina e a N-formilnicotina (BUERGE *et al.*, 2008; HUERTA-FONTELA *et al.*, 2008a). Além disso, estima-se que aproximadamente três toneladas de resíduo de tabaco são gerados no mundo por ano (WANG *et al.*, 2009), sendo que a concentração média de nicotina no efluente pode chegar a 0,20 g.L⁻¹ (XI *et al.*, 2013).

Em consequência, a nicotina e seus metabólitos têm sido frequentemente detectados em mananciais de água, águas subterrâneas, efluentes domésticos e até mesmo em água mineral (GODFREY *et al.*, 2007; BUERGE *et al.*, 2008; HUERTA-FONTELA *et al.*, 2008a; TEIJON *et al.*, 2010; ALONSO *et al.*, 2012; STUART *et al.*, 2012).

Em geral, a degradação de micropoluentes através de processos convencionais, como o tratamento de efluentes domésticos, é bastante dificultada em razão das baixas concentrações e da usual resistência que deriva da natureza química dos contaminantes. Muitas vezes a descontaminação não é eficiente ou não atinge os padrões exigidos pela legislação ambiental.

Deste modo, a remoção de nicotina em solução aquosa foi estudada através da biodegradação utilizando microrganismos isolados (WANG *et al.*, 2009; ZHONG *et al.*, 2010). A degradação dessa molécula também foi avaliada em um sistema de tratamento de água seguido de ozonização (HUERTA-FONTELA *et al.*, 2008b), e através de processo de Foto-Fenton (KLAMERTH *et al.*, 2010; RODRIGUEZ *et al.*, 2011). Vê-se, portanto, que Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido considerados promissores para a remediação de águas e efluentes contendo nicotina.

A grande vantagem atribuída aos POAs é o fato de realizarem a destruição dos poluentes, e não apenas a sua transferência de uma fase para outra, como ocorre em outros processos de tratamento (NOGUEIRA e JARDIM, 1997; TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Dentre os POAs se destaca a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações de oxidação-redução induzidas pela irradiação da superfície de semicondutores minerais, que por sua vez atuam como catalisadores.

Entre as vantagens da fotocatalise heterogênea encontra-se a viabilidade de degradar um amplo espectro de compostos orgânicos, a possibilidade de se empregar a radiação solar como fonte de luz, o fato do catalisador poder ser reutilizado, bem como a maior facilidade de separação do catalisador da corrente final.

Neste contexto, o presente trabalho estuda a degradação da nicotina em solução aquosa por fotocatalise heterogênea sob irradiação ultravioleta utilizando como catalisadores o óxido de zinco (ZnO), o dióxido de titânio (TiO₂) e catalisadores não convencionais. Até o momento, são escassos na literatura científica estudos que realizem a aplicação desta tecnologia para o tratamento de água contaminada com nicotina.

O objetivo principal foi definir uma condição otimizada para o processo de degradação fotocatalítica da nicotina empregando os catalisadores comerciais ZnO e TiO₂. Três variáveis de grande influência no processo foram avaliadas: concentração inicial do contaminante orgânico, concentração de catalisador em suspensão e pH inicial do meio reacional.

Os objetivos secundários consistiram em: testar a atividade fotocatalítica de cinco catalisadores sintetizados a partir de resíduos nas condições ótimas encontradas; e investigar a formação de intermediários e subprodutos de reação dos dois catalisadores comerciais.

Esta dissertação foi dividida em quatro capítulos.

No Capítulo 1 consta uma revisão da bibliografia acerca dos Processos Oxidativos Avançados, dando maior enfoque à fotocatalise heterogênea. Sobre esta tecnologia são abordados conceitos fundamentais, os diferentes mecanismos, semicondutores que são utilizados e as variáveis de maior influência sobre o processo. Também é realizada uma abordagem sobre a molécula da nicotina, suas características físico-químicas e toxicológicas, bem como a sua detecção no meio ambiente e em efluentes industriais.

No Capítulo 2 são descritos os materiais e métodos que foram empregados no presente estudo. Já o Capítulo 3 trata sobre a discussão dos resultados obtidos. E, por fim, sintetizam-se as principais conclusões deste trabalho e propõem-se algumas sugestões para estudos futuros.

O Apêndice A apresenta todos os resultados experimentais. O Apêndice B traz as análises estatísticas que foram realizadas. Já no Apêndice C constam informações a respeito dos catalisadores não convencionais que foram empregados no presente estudo.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta um breve apanhado da literatura sobre a molécula da Nicotina e os Processos Oxidativos Avançados, especificamente sobre a Fotocatálise Heterogênea. Além dos aspectos teóricos, serão abordados os diferentes mecanismos e as variáveis mais relevantes deste tipo de processo.

1.1 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são processos que se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos, de forma não seletiva, em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila (OH[•]). Além disso, podem ser empregados tanto em fase aquosa como em fase gasosa, ou adsorvidos numa matriz sólida (ANDREOZZI *et al.*, 1999; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Configuram-se, portanto, em uma tecnologia propícia para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos de difícil remoção, mas são limitados para tratar águas que contenham baixas concentrações de poluentes (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

Os POAs são classificados em dois sistemas, homogêneo e heterogêneo, conforme é apresentado pela Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados (Adaptado de HUANG *et al.*, 1993).

<i>Sistemas homogêneos</i>		<i>Sistemas heterogêneos</i>	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
UV (fotólise)	O ₃ / H ₂ O ₂	Semicondutor/O ₂ /UV	Eletro-Fenton
UV/ vácuo	O ₃ /OH ⁻	(fotocatálise)	
O ₃ / UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Semicondutor/H ₂ O ₂ /UV	
H ₂ O ₂ /UV	(reagente de		
H ₂ O ₂ /US	Fenton)		
UV/US	H ₂ O ₂ /Fe ³⁺		
US	("Fenton-like")		
Feixe de elétrons			
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fe ³⁺)/UV			
(Foto-Fenton)			

Nos sistemas homogêneos, a degradação do contaminante é conduzida através de dois mecanismos distintos: a fotólise direta e a indireta, sendo que esta pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes como o H₂O₂ e O₃, com ou sem irradiação. Os radicais hidroxila também podem ser gerados pela oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultrassom (US) e plasma. Já nos sistemas heterogêneos, tem-se a presença de uma fase sólida, o catalisador semicondutor, sendo as reações feitas na presença deste (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A forma com que o radical hidroxila é formado na reação depende diretamente do tipo de processo oxidativo empregado, o que permite que se escolha o mais adequado para cada efluente (ANDREOZZI *et al.*, 1999). No entanto, o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila. Outras espécies radicalares derivadas de oxigênio (O₂²⁻, HO₂⁻, etc.) são formadas nos POAs e, também, são responsáveis pela captura dos elétrons fotogerados (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

1.2 Fotocatálise Heterogênea

Segundo Ferreira (2005), o termo fotocatalise é uma junção de fotoquímica e catalise, e pode ser definido como a aceleração de uma foto reação pela presença de um catalisador. Ela é um processo oxidativo avançado que envolve a fotoativação de um catalisador, geralmente um semicondutor inorgânico (fase sólida), pela irradiação em um comprimento adequado.

A ativação do semicondutor ocorre quando o mesmo é irradiado por um fóton de energia maior ou igual que a diferença entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), conhecida como energia de *band gap*. O elétron anteriormente situado na banda de condução é promovido para a banda de valência (transição eletrônica), criando o par elétron – lacuna. Estes pares podem sofrer subsequentes reações de oxidação e redução com compostos orgânicos que podem estar adsorvidos na superfície do semicondutor, formando CO_2 e H_2O e subprodutos inorgânicos e reduzindo metais dissolvidos (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

Uma representação esquemática da foto ativação da partícula de um semicondutor é mostrada na Figura 1.1.

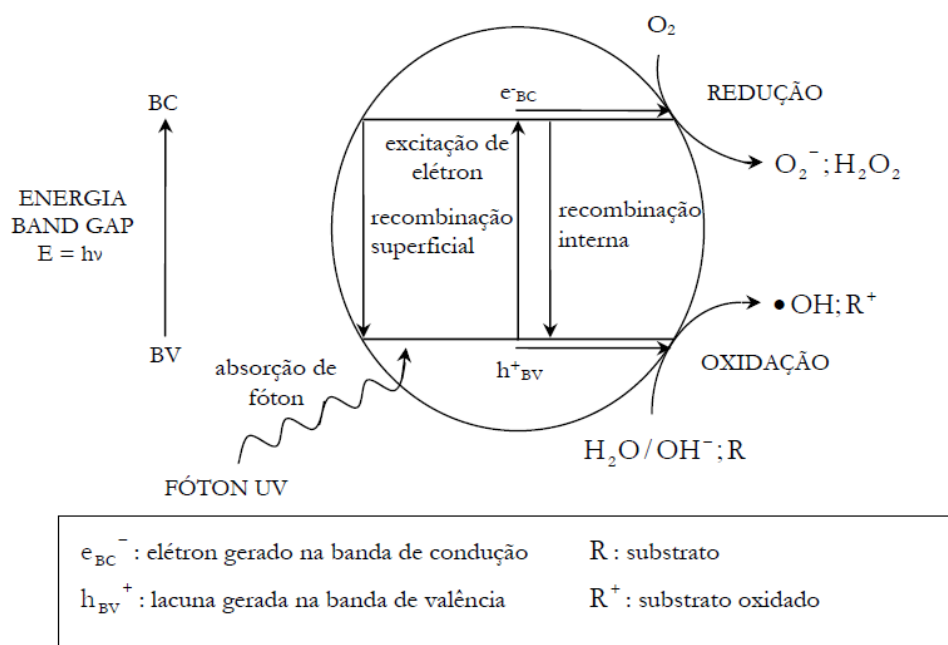


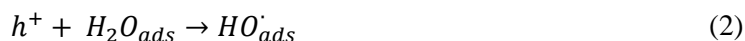
Figura 1.1 – Esquema representativo da foto ativação da partícula de um semicondutor¹ (adaptado de SURI *et al.*, 1993 *apud* TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

¹ Este esquema de foto ativação do catalisador pode ser encontrado em literaturas mais recentes, como no trabalho de Herrmann (2005).

As lacunas geradas na foto ativação do semicondutor mostram potenciais altamente positivos (na faixa de +2,0 a +3,5 eV), dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo e capaz de gerar radicais hidroxilas a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico.

Segundo Hoffmann *et al.* (1995), os elétrons excitados da banda de condução e as lacunas da banda de valência podem se recombinar, dissipando energia na forma de calor ou, ainda, reagir com doadores de elétrons e receptores de elétrons adsorvidos na superfície do semicondutor. Com isso, a eficiência do processo fotocatalítico depende intimamente da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e a recombinação do par elétron – lacuna (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

Os processos descritos são caracterizados pelas equações a seguir (adaptado de RODRÍGUEZ *et al.*, 2013):



1.2.1 Mecanismos

São conhecidas duas rotas reacionais distintas: a fotocatalise direta e a indireta. Na fotocatalise direta, os poluentes orgânicos são diretamente oxidados na superfície do catalisador, pelas cargas positivas presentes na banda de valência. Quando ocorre a degradação do contaminante por um composto intermediário (radical hidroxila) formado na superfície do catalisador, a fotocatalise é dita indireta.

As condições experimentais que favorecem uma rota em detrimento da outra apresentam grande diversidade, não havendo um consenso geral. É geralmente aceito que a adsorção do substrato na superfície do semicondutor apresente um importante papel na oxidação fotocatalítica. Uma grande concentração de moléculas orgânicas na superfície do catalisador favorece a degradação pela via direta (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

Fotocatálise direta

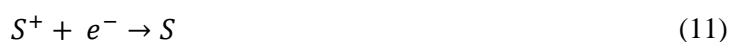
Dois mecanismos são descritos pela literatura na reação de fotocatalise pela via direta: o processo de Langmuir - Hinshelwood e o processo de Eley – Rideal.

Segundo Pera-Titus *et al.* (2004), o processo de Langmuir-Hinshelwood é baseado na produção de elétrons e lacunas pela fotoativação do catalisador. A molécula orgânica (MO) adsorve na lacuna (S) presente na superfície do catalisador e forma um radical no estado excitado. Esta espécie reativa é capaz de reagir e formar produtos mais simples, regenerando o catalisador ao seu estado inicial. No entanto, ela pode também sofrer recombinação com um elétron da banda de valência do semicondutor liberando calor, o que prejudica a atividade fotocatalítica.

As equações são descritas a seguir (adaptado de PARMON *et al.*, 2002):



Já o processo de Eley – Rideal é observado quando o catalisador é fotoexcitado e não há pré-adsorção da molécula orgânica na superfície do mesmo. Este mecanismo é descrito conforme as equações (Adaptado de PARMON *et al.*, 2002):



Fotocatálise indireta

A formação de um composto intermediário de alto poder oxidativo, o radical hidroxila (OH^\cdot), é o responsável por grande parte das reações de fotodegradação de moléculas orgânicas. Uma alta concentração de moléculas de água adsorvidas no catalisador faz com que o mecanismo de oxidação indireta predomine sobre a via direta, obtendo-se, assim, um número maior de hidroxilas no meio reacional (ERDEMOĞLU *et al.*, 2008; HSU *et al.*, 2011).

Radicais OH^\cdot e H^+ são formados devido ao aprisionamento da lacuna por moléculas de água. Por sua vez, os elétrons permitem a formação do peróxido de hidrogênio e a consequente formação de mais radicais hidroxila, através da reação com o oxigênio no meio reacional. Os radicais gerados são responsáveis pela oxidação indireta das moléculas orgânicas, produzindo CO_2 , H_2O e outros compostos.

1.2.2 Cinética das reações fotocatalíticas

Um dos modelos cinéticos mais apropriados para tratar reações fotocatalíticas, como a degradação de contaminantes por foto oxidação, é o modelo de Langmuir – Hinshelwood (LH), aplicado a reações unimoleculares (HERRMANN *et al.*, 1993; VIDAL *et al.*, 1994; HOFFMANN *et al.*, 1995; WANG *et al.*, 1999).

Para a dedução do modelo LH, três etapas principais são consideradas: adsorção do reagente no catalisador, reação superficial e dessorção dos produtos. Considera-se que a reação superficial seja a etapa limitante, ou seja, a mais lenta, sendo responsável pela cinética da reação. Para um reator em batelada, a taxa de reação pode ser expressa em termos da concentração do reagente A:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = \frac{k_s K C_A}{1 + K C_A} \quad (14)$$

Onde:

$-r_A$ = taxa de consumo do reagente A;

k_s = velocidade específica da reação superficial;

C_A = concentração do reagente A;

K = constante de adsorção do reagente na superfície do catalisador.

O termo KC_A no denominador da equação 14 pode ser considerado muito menor que 1 para sistemas nos quais o reagente A está muito diluído. Neste caso, faz-se a simplificação:

$$\frac{-dC_A}{dt} = k_s K C_A \quad (15)$$

Integrando, chega-se à:

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = k_s K t = k t \quad \text{ou} \quad C_A = C_{A0} e^{-k t} \quad (16)$$

Na equação 16 as constantes da reação superficial (k_s) e de equilíbrio de adsorção (K) são contidas em uma única constante k , denominada de constante cinética aparente da reação.

Em suma, o modelo de Langmuir – Hinshelwood representa uma cinética de pseudoprimeira ordem. Caso ela seja adequada para descrever o processo em questão, é possível obter a constante cinética da reação pelo coeficiente angular do ajuste linear dos dados experimentais de $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$ versus o tempo.

1.2.3 Catalisadores

Em geral, os catalisadores utilizados na fotocatalise heterogênea são óxidos de metais de transição. Eles apresentam a capacidade de promover reações de oxidação e redução, catalisados pela luz, e devem essa característica à sua estrutura eletrônica. Exemplos de sólidos semicondutores compreendem o TiO_2 e o ZnO , empregados neste trabalho, e também o Fe_2O_3 , CdS , ZnS , WO_3 , SrTiO_3 , SnO_2 e outros (HOFFMANN *et al.*, 1995; MONTAGNER *et al.*, 2005).

Os semicondutores são caracterizados pela sua energia de *band gap*, a qual separa a banda de valência (baixa energia) e a banda de condução (alta energia) (DAVIS e HUANG, 1989; EPA, 1998). A Tabela 1.2 apresenta valores típicos das energias de *band gap* dos semicondutores mais utilizados.

Tabela 1.2 – Energia de *band gap* de alguns semicondutores fotocatalíticos (BHATKHANDÉ *et al.*, 2002).

Semicondutor	Eg (eV)
Si	1,1
WSe ₂	1,2
Fe ₂ O ₃	2,2
CdS	2,4
WO ₃	2,7
TiO ₂ (rutilo)	3,0
TiO ₂ (anatase)	3,2
ZnO	3,2
SrTiO ₃	3,4
ZnS	3,7

Santos (2007) afirma que as principais características que um semicondutor fotocatalítico deve apresentar são a liberação de radicais OH[•], associada à energia de *band gap* e a estabilidade química e fotoquímica por um período de tempo prolongado. Além disso, a insolubilidade em água, a resistência à corrosão, a não toxicidade e o baixo custo, são desejáveis (MACHADO, 2011).

Os dois semicondutores utilizados no presente trabalho, óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂), são discutidos na sequência.

Óxido de Zinco (ZnO)

Embora o TiO₂ seja o semicondutor mais empregado na fotocatalise, recentemente o ZnO tem recebido maior atenção devido ao seu baixo custo e elevada atividade em vários processos fotoquímicos, apresentando energia de *band gap* similar a do próprio TiO₂ (anatase) (LI e HANEDA, 2003). Ele ainda apresenta

características interessantes similares ao TiO_2 , como a grande disponibilidade e o baixo custo.

Alguns trabalhos mostraram maior eficiência de degradação de contaminantes orgânicos do ZnO em comparação ao TiO_2 para um mesmo tempo de reação, como no caso do 2-fenilfenol (KHODJA *et al.*, 2001), sulfametazina (KANIOU *et al.*, 2005), estrogênio (HAN *et al.*, 2012) e corante (GOUVÊA *et al.*, 2000). O ZnO também mostra-se mais eficiente na desativação fotocatalítica de bactérias (LIU e YANG, 2003), em detrimento do TiO_2 .

Segundo Dijken *et al.* (1998), uma das desvantagens associadas a este catalisador é a fotocorrosão devido a irradiação UV. Outro problema citado pela literatura é a instabilidade química, e consequente perda de atividade fotocatalítica, do ZnO em pHs ácidos (DANESHVAR *et al.*, 2004).

Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado nas pesquisas envolvendo a fotocatalise heterogênea. O TiO_2 apresenta três formas alotrópicas: rutilo (forma cristalina tetragonal), anatase (forma cristalina tetragonal) e brookita (forma cristalina romboédrica). Em relação à fotocatalise heterogênea, a forma anatase é considerada mais ativa que a forma rutilo (YIN *et al.*, 2004). Além disso, a fase rutilo tem maior tendência à aglomeração, comumente apresentando tamanho de partícula superior que a fase anatase.

1.3 Variáveis do processo fotocatalítico

São muitas as variáveis que influenciam a velocidade específica da reação e afetam a eficiência global do processo de fotocatalise heterogênea. A concentração inicial do contaminante e do catalisador, a radiação luminosa, o pH do meio reacional, a temperatura de operação e a presença de interferentes iônicos são as variáveis que serão discutidas a seguir.

1.3.1 Irradiação luminosa

A irradiação de um sistema fotocatalítico deve ser fornecida em um comprimento de onda adequado, de forma que se consiga prover a energia mínima para realizar a fotoativação do catalisador semicondutor. Para um comprimento de onda fixo, a taxa de degradação fotocatalítica tende a aumentar conforme o aumento da intensidade da luz, podendo esta relação ser linear para baixas intensidades (OLLIS *et al.*, 1991) ou não linear, sendo a relação dependente da intensidade da luz.

A dependência da constante cinética da reação (k) com a intensidade de irradiação (I) é descrita pela seguinte relação não linear:

$$k \propto (I)^p \quad (17)$$

Onde p é uma constante que varia entre 0,5 e 1, sendo uma função da intensidade de irradiação.

Para luz de baixa intensidade, p é igual a 1, enquanto que para altas intensidades p tende ao valor de 0,5, devido a uma maior recombinação das espécies fotogeradas que limita o aproveitamento dos fótons (KIM e ANDERSON, 1996 *apud* JUNIOR, 2005; HERRMANN, 2005).

Neste trabalho foi empregada a irradiação ultravioleta para realizar a fotoativação dos catalisadores e, dessa forma, promover a degradação da nicotina em água. A luz UV compreende a parte do espectro eletromagnético referente aos comprimentos de onda entre 100 e 400 nm. Outros trabalhos utilizam a iluminação artificial UV em estudos envolvendo a fotocatalise heterogênea (DANESHVAR *et al.*, 2004).

1.3.2 Concentração inicial do contaminante orgânico

Muitas vezes observa-se que a taxa da reação diminui com o aumento da concentração de poluente (TAFFAREL, 2007; ERDEMOĞLU *et al.*, 2008; BUTH, 2009; HSU *et al.*, 2011; MACHADO, 2011; CHOINA *et al.*, 2013). Ocorre que a

adsorção do poluente na superfície do catalisador compete com a adsorção das moléculas de água, e a posterior formação de radicais hidroxila, que por sua vez favorece a reação de fotodegradação. Para uma mesma concentração de catalisador e mesma intensidade da luz, uma oferta maior de contaminante tende a diminuir a taxa de degradação do mesmo.

Outro fator mencionado na literatura é a possibilidade do poluente absorver a irradiação UV no mesmo comprimento de onda da fonte luminosa, reduzindo a taxa de degradação fotocatalítica (SANTOS, 2007).

1.3.3 Concentração de catalisador

A taxa inicial da reação é diretamente proporcional ao teor de catalisador. Herrmann (1999) afirma que a degradação dos contaminantes orgânicos aumenta linearmente com o aumento da concentração do catalisador até atingir um limite, que depende da geometria e das condições operacionais do reator. Após certo valor, a taxa de reação se torna independente, podendo até haver redução (TARIQ *et al.*, 2008). Vários autores observaram este comportamento (ERDEMOĞLU *et al.*, 2008; MACHADO, 2011; HAN *et al.*, 2012).

Quando a concentração de catalisador no meio é muito alta, a turbidez aumenta e dificulta a penetração de luz para dentro do reator, reduzindo a quantidade de fotoenergia transferida no meio e prejudicando a velocidade da degradação dos poluentes (GOGATE e PANDIT, 2004). Além disso, pode haver agregação das partículas do catalisador em suspensão, diminuindo a área superficial que contém os sítios ativos (CHEN e RAY, 1998).

Logo, se faz importante determinar experimentalmente o valor ótimo da concentração do catalisador para cada processo, com o objetivo de evitar o desperdício do mesmo e reduzir custos. Cabe ressaltar que este valor depende do tipo e da concentração do poluente, e ainda, da geometria do reator, do tipo de catalisador empregado, do pH inicial do meio, entre outros fatores.

1.3.4 pH

O pH do meio reacional é uma variável de grande complexidade. Ele afeta a interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o contaminante e, conseqüentemente, a adsorção da molécula nos sítios ativos do semicondutor (HOFSTADLER *et al.*, 1994).

O fator que determina a carga elétrica de uma superfície sólida em solução aquosa é o Ponto de Carga Zero, ou ZPC (*Zero Point Charge*). Segundo Parmon *et al.* (2002), o ZPC representa o pH em que a superfície encontra-se neutra. Valores de pH inferiores ao ZPC fazem com que a superfície apresente carga positiva e, para valores superiores, carga negativa.

No ponto de carga zero do TiO_2 , o pH é aproximadamente 6,8 (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004). Já o ZnO possui ZPC em pH 9,0 (SAKTHIVEL *et al.*, 2003; LU *et al.*, 2009).

1.3.5 Aceptores de elétrons

Uma estratégia utilizada para inibir a recombinação indesejada do par elétron – lacuna nas reações fotocatalíticas é realizar a adição de substâncias capazes de receber elétrons da reação química, os aceptores de elétrons (PERA-TITUS *et al.*, 2004; TARIQ *et al.*, 2008).

Nas reações de fotocatalise heterogênea, o acceptor mais utilizado é o oxigênio, sendo considerado essencial para a oxidação dos compostos orgânicos devido ao fato do mesmo não competir com o contaminante no processo de adsorção (HOFFMANN *et al.*, 1995; SELVAM *et al.*, 2006). O oxigênio, ao receber os elétrons da banda de condução, gera o íon radical superóxido e este gera mais radicais hidroxila, favorecendo a taxa de degradação.

Uma forma bastante utilizada de fornecer oxigênio ao reator é o uso de aeração. O fluxo de ar, além de prover os aceptores de elétrons benéficos à reação química, ajuda a manter a homogeneidade do sistema, principalmente quando o catalisador é empregado em suspensão.

1.3.6 Temperatura

Devido à ativação fotoiônica, sistemas fotocatalíticos em geral não requerem aquecimento e são geralmente conduzidos à temperatura ambiente (HERRMANN, 1999). A temperatura ideal de operação se situa entre 20 e 80°C, sendo esse um dos fatores que torna o processo economicamente atrativo, pois essa temperatura é consideravelmente menor se comparada a outros processos que envolvem a catálise heterogênea (GOGATE e PANDIT, 2004).

Em temperaturas muito baixas (inferiores a 0°C), a atividade decai consideravelmente, havendo um acréscimo aparente na energia de ativação. Isto ocorre devido a maior dificuldade de dessorção dos produtos e intermediários, e esta passa a ser a etapa limitante da reação. Por outro lado, em temperaturas superiores a 80°C, a adsorção dos reagentes se torna a etapa limitante, reduzindo a taxa global da reação (HERRMANN, 1999).

Recomenda-se o controle de temperatura em um reator fotocatalítico, uma vez que a recombinação dos pares elétron – lacuna libera calor, assim como as reações de oxidação envolvidas na degradação do efluente. Para evitar o aumento da temperatura, e a consequente redução na taxa global da reação, é geralmente utilizado um fluido de resfriamento na camisa externa do reator (HERRMANN, 1999; GOGATE e PANDIT, 2004).

1.3.7 Presença de interferentes iônicos

A presença de ânions como cloretos, sulfatos, carbonatos, percloratos, nitratos, e outros, comum em efluentes industriais, pode inibir o processo fotocatalítico (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Isso ocorre porque esses íons competem para adsorver nos sítios ativos do catalisador, impedindo a adsorção das espécies a serem degradadas, ou através de reações com os íons hidroxila formados (GOGATE e PANDIT, 2004).

1.4 A Nicotina

A nicotina é um alcaloide vegetal altamente tóxico presente em espécies da família das Solanáceas, como a batata, o tomate e a berinjela (SIEGMUND *et al.*, 1999; DOMINO *et al.*, 1993 *apud* HUKKANEN *et al.*, 2005). É encontrada em maiores concentrações na planta do tabaco (*Nicotiana tabacum*), cujas folhas servem como matéria prima na fabricação de cigarros e charutos (BENOWITZ, 1998; OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Como constituinte do cigarro, a nicotina é regularmente consumida por grande parte da população do mundo. Estima-se que na última década 43 trilhões de cigarros tenham sido consumidos (ERIKSEN *et al.*, 2012). A produção manufaturada de cigarros corresponde a 96% do total mundial de comercialização do tabaco. Além disso, a indústria tabagista tem desenvolvido novos produtos à base nicotina, como cigarros não combustíveis e fumo por via oral (pastilhas, adesivos, inaladores, gomas, etc.) que oferecem riscos potenciais à saúde humana, em grande parte desconhecidos.

A seguir, são abordados aspectos físico-químicos e dados toxicológicos a respeito da molécula da nicotina. Também é discutida a sua detecção em ambientes aquáticos e a legislação vigente no Brasil e no mundo a respeito do descarte de efluentes que contenham esse alcaloide.

1.4.1 Estrutura molecular

A nicotina é uma amina terciária composta por anéis de piridina e pirrolidina. Existem também formas racêmicas, estereoisômeras de estrutura tridimensional, como a nornicotina, anabasina e anabatina (ROSEMBERG, 2005). Sua fórmula molecular ($C_{10}H_{14}N_2$) foi estabelecida por Melsensem em 1843, sendo que a primeira síntese em laboratório foi publicada em 1904.

A Figura 1.2 apresenta a estrutura molecular da nicotina e de suas principais formas racêmicas.

A nicotina contida no tabaco é em grande parte o (S)-isômero, sendo que apenas 0,1 a 0,6% do teor de nicotina total é (R)-nicotina (ARMSTRONG *et al.*, 1998 *apud* HUKKANEN *et al.*, 2005).

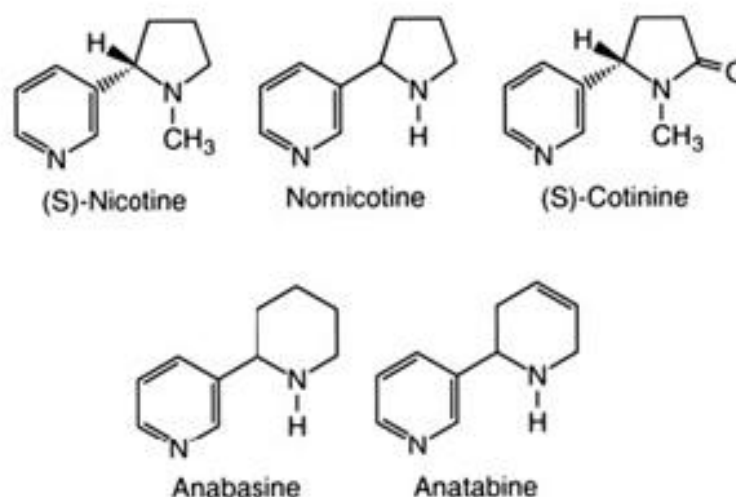


Figura 1.2 – Estrutura molecular da nicotina e suas principais formas racêmicas (Adaptado de BENOWITZ e JACOB, 1998).

1.4.2 Propriedades físico-químicas

A nicotina é um líquido incolor e oleoso e um dos poucos alcaloides líquidos à temperatura ambiente. Quando exposto ao ar ou à luz, adquire uma coloração marrom e um odor característico do tabaco (SARA *et al.*, 1999 *apud* PRAÇA, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2011). A Tabela 1.3 apresenta algumas propriedades físico-químicas da molécula.

Tabela 1.3 - Propriedades físico-químicas da nicotina (Fonte: Sigma-Aldrich).

<i>Massa molar</i>	162,23 g.mol ⁻¹
<i>pH</i>	10,2
<i>Ponto de congelamento/ fusão</i>	- 79°C
<i>Ponto de ebulição inicial</i>	247°C a 993 hPa
<i>Pressão de vapor</i>	0,051 hPa a 25°C
<i>Densidade relativa</i>	1,010 g.cm ⁻³ a 20°C
<i>Hidrossolubilidade</i>	Completamente miscível

1.4.3 Dados toxicológicos

Lavoie *et al.* (1991) afirmam que a nicotina é uma toxina extremamente potente, rapidamente absorvida através de membranas mucosas, pele, alvéolos e pela mucosa gastrointestinal. A dose letal em adultos é de, aproximadamente, 40 a 60 miligramas e cerca de 10 miligramas para crianças (BUERGE *et al.*, 2008). É tóxico por inalação, ingestão e fatal quando em contato direto com a pele.

Segundo Alonso *et al.* (2012), os seres humanos tem diferentes níveis de tolerância à toxicidade da nicotina. Além dos efeitos relacionados ao tabagismo, tem havido um interesse crescente sobre a nicotina em relação à poluição do meio ambiente. No entanto, estudos ecotoxicológicos e outros químicos e ambientais são escassos na literatura (DAWSON *et al.*, 1988; GAGNÉ *et al.*, 2006).

1.4.4 Detecção da nicotina em ambientes aquáticos

A nicotina e seu metabólito cotinina têm sido frequentemente detectados em água potável, águas subterrâneas, águas fluviais e pluviais e efluentes domésticos. Huerta-Fontela *et al.* (2008a) detectaram a presença de nicotina em 36 de 42 amostras de efluente de estações de tratamento de municípios na região nordeste da Espanha. Alonso *et al.* (2012) encontraram nicotina em 5 de 10 amostras (em concentrações de nano gramas por litro) de água mineral engarrafada. Valcárcel *et al.* (2011) detectaram a presença de nicotina em todas as amostras de água canalizada e águas fluviais da região de Madrid (Espanha). Além disso, níveis de nicotina da ordem de microgramas por litro foram encontrados em mananciais de água em todo o mundo (BENOTTI e BROWNAWELL, 2007; BUENO *et al.*, 2010).

No entanto, a presença de nicotina no meio ambiente não pode ser exclusivamente atribuída à descarga de águas residuais urbanas (BRADLEY *et al.*, 2007). Segundo Briški *et al.* (2003), grandes quantidades de resíduos são gerados durante o processo de manufatura do tabaco. Um dos subprodutos é a poeira do tabaco, composta por resíduos sólidos que apresentam alto teor de nicotina e que não podem ser reciclados. Dessa forma, esse tipo de resíduo representa um grande problema ambiental (YUAN *et al.*, 2005).

Xi *et al.* (2013) determinaram a concentração de 0,20 g.L⁻¹ de nicotina em um efluente de uma indústria tabagista. Devido à elevada solubilidade da nicotina em água, existe um sério risco de que, quando armazenado, a nicotina pode ser lixiviada a partir de resíduos podendo migrar para águas subterrâneas, o que é particularmente perigoso para o meio ambiente e para a saúde humana (RAKIC *et al.*, 2010).

Com isso, a nicotina é considerada um indicador de contaminação antrópica, fornecendo também um indício da presença de outros produtos químicos relacionados às atividades humanas (BUERGE *et al.*, 2008). A sua detecção no meio ambiente sugere que os sistemas de tratamento de água potável, assim como estações de tratamento de efluentes não elimina de forma eficiente esse contaminante na água pós-tratada.

1.4.5 Remoção da nicotina em solução aquosa

Meng *et al.* (2010) afirmam que a biodegradação da nicotina é uma tecnologia que vem sendo amplamente estudada nos últimos anos, visto que muitos microrganismos isolados se mostram capazes de degradar essa molécula em solução aquosa. Entre eles é possível citar *Aspergillus oryzae* 112822 (MENG *et al.*, 2010), *Ochrobactrum intermedium* DN2 (YUAN *et al.*, 2005), *Pseudomonas sp* HF-1 (RUAN *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2009) e *Pseudomonas sp* ZUTSKD (ZHONG *et al.*, 2010).

A adsorção da nicotina em matriz de bentonita foi investigada por Akcay e Yurdakoc (2008). Shin *et al.* (2011) utilizaram organosilicas com mesoporos para adsorver nicotina de soluções aquosas e também fluidos corpóreos sintéticos contendo o alcaloide. Já Rakic *et al.* (2010) e Lazarevic *et al.* (2011) estudaram a adsorção da molécula em diferentes tipos de zeólitas.

Huerta-Fontela *et al.* (2008b) investigaram a remoção de nicotina através do tratamento convencional de água, onde o percentual obtido foi inferior a 40%. A nicotina mostrou ser uma molécula bastante recalcitrante: após a etapa de ozonização, a eficiência de remoção foi de apenas 5%; o mesmo percentual foi observado após tratamento em filtros de carvão ativado. No entanto, a remoção do alcaloide foi completa após a etapa de pós-cloração.

Rosal *et al.* (2010) também observaram a degradação da nicotina após tratamento biológico de efluente doméstico. Apesar de ter sido empregada uma etapa posterior de ozonização, a molécula ainda foi detectada na corrente final.

Klamerth *et al.* (2010) relatam que o tratamento convencional de efluentes seguido de um processo de Foto-Fenton não atinge remoção total da nicotina. Já Rodriguez *et al.* (2011) alcançaram degradação total da molécula utilizando reagente Fenton, mesmo com baixas concentrações de oxidante e temperatura de 20°C.

1.4.6 Legislação para disposição da nicotina em efluentes

Segundo a Resolução CONAMA nº 430 de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões para lançamento de efluentes, no Brasil não há um limite especificado para a concentração de nicotina em efluentes. No entanto, os resíduos de tabaco gerados em grandes quantidades pela indústria são classificados como “tóxicos e perigosos” por regulamento da União Europeia quando o teor de nicotina excede 0,05% em peso (NOVOTNY e ZHAO, 1999).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos também classifica a nicotina como resíduo perigoso, e dispõe de diretrizes específicas para o descarte de efluente e resíduos sólidos que contenham o alcaloide (EPA, 2012).

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Neste capítulo é descrita a metodologia experimental e analítica, além dos materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho de pesquisa. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Reatores (LARET) pertencente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

2.1 Materiais

A nicotina (Figura 2.1) utilizada nos experimentos (CAS 54-11-5) foi adquirida junto a Sigma- Aldrich, com 99% de pureza.

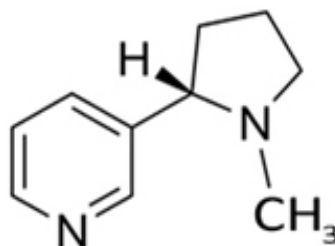


Figura 2.1 – Molécula da nicotina.

A água milli-Q utilizada no preparo de todas as soluções dos experimentos foi fornecida pelo purificador Millipore (modelo Direct Q 3 UV).

Para as análises em HPLC, foi utilizada acetonitrila padrão HPLC fornecida pela Merck. O tampão de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4), da empresa Neon, foi preparado com água milli-Q e teve seu pH ajustado em 6,8 (pH inicial = 4,8) com hidróxido de sódio 0,5 M.

O pH das soluções era ajustado com hidróxido de sódio (Nuclear) 0,5 M e ácido sulfúrico (Dinâmica) 0,5 M, ambos preparados com água milli-Q.

Catalisadores empregados neste trabalho

Foram utilizados nos experimentos dois tipos de catalisadores: comerciais e não convencionais.

Os catalisadores comerciais empregados no estudo foram o óxido de zinco (ZnO) da Merck, com 99% de pureza e área específica de aproximadamente $5,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, e o dióxido de titânio (TiO_2) P-25 da Degussa contendo 80% anatase e 20% rutilo e área específica de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (QAMAR e MUNEER, 2009).

Os catalisadores não convencionais foram preparados pelo Mestre em Engenharia Química Willian Leonardo da Silva, aluno de doutorado orientado pelo Prof^o Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos e co-orientado pela Prof^a Dr^a. Marla Azário Lansarin. É apresentada uma breve descrição no item 2.2.2 a respeito da preparação dos mesmos.

2.2 Procedimento Experimental

2.2.1 Preparação das soluções

Uma solução aquosa de nicotina de $101 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (101 ppm) foi preparada diluindo-se $100 \mu\text{L}$ (0,1 mL) de nicotina (99% de pureza), medido com o uso de uma micropipeta previamente calibrada (Digipet), em cerca de 1,0 L de água milli-Q.

Soluções com diferentes concentrações de nicotina utilizadas nos experimentos foram preparadas a partir da diluição dessa solução mãe em água milli-Q.

2.2.2 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores não convencionais foram sintetizados a partir de resíduos industriais. Três diferentes soluções de banhos galvânicos foram utilizados: branco trivalente, fosfato de zinco e zinco ácido. Um resíduo contendo metais diversos foi coletado junto ao Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos do Instituto de Química da UFRGS. Foi utilizado também um resíduo do catalisador de Ziegler-Natta (catalisador de polimerização à base de titânio), proveniente de uma indústria petroquímica.

O método de síntese foi a impregnação em um suporte de sílica. Inicialmente 3,0 mL de resíduo foram adicionados em 1,0 g de sílica pirogênica (Wacker HDKN20) e mantidos sob agitação por uma hora e 30 minutos. Posteriormente, esta solução foi transferida para um gral de ágata e calcinada em um forno mufla a 450 °C por 4 horas.

Assim foram obtidos cinco catalisadores, um para cada resíduo estudado. A nomenclatura dos catalisadores encontrada na Tabela 2.1 é precedida de Si e refere-se à sílica do suporte.

Tabela 2.1 – Resíduos industriais utilizados na preparação dos catalisadores.

Tipo de resíduo	Nomenclatura
<i>branco trivalente</i>	SiBT
<i>zinco ácido</i>	SiZn
<i>fosfato de zinco</i>	SiPZn
<i>metais diversos</i>	SiM
<i>catalisador de polimerização à base de Ti</i>	SiTi

2.2.3 Ensaio de fotocatalise

Utilizando os catalisadores comerciais

Nos ensaios de fotocatalise com ZnO e TiO₂ comerciais foi utilizado um volume reacional de 300 mL, sendo realizadas coletas de 5,0 mL nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos. Uma amostra foi retirada 60 minutos antes da adiçao do catalisador (amostra "-60 min") e outra após uma hora de contato da soluçao com o catalisador, antes da exposiçao à irradiaçao (amostra "0 min").

O pH da soluçao de nicotina, quando necessário, era ajustado com NaOH 0,5 M e H₂SO₄ 0,5 M. A massa de catalisador foi pesada em uma balança analitica com sensibilidade de 0,0001g (Marte, modelo AY 220).

A irradiaçao ultravioleta da lâmpada foi medida antes de todas as reaçoes. Foi utilizado um estabilizador de rede elétrica para evitar possíveis oscilaçoes na irradiaçao provida pela lâmpada. Tanto para as mediçoes de irradiaçao quanto antes das reaçoes, foi adotado um tempo de espera de 30 minutos para que a irradiaçao estabilizasse.

Antes do início da reaçao, a suspensao de nicotina e catalisador foi mantida sob agitaçao por 60 minutos dentro da câmara sem irradiaçao até que o equilíbrio de adsorçao fosse atingido. Após o tempo de escuro, a suspensao foi exposta à irradiaçao e consequente reaçao.

Utilizando os catalisadores sintetizados

Nos ensaios de fotocatalise utilizando catalisadores sintetizados foi adotado um volume reacional de 40 mL devido a pouca massa obtida na síntese dos mesmos¹. Foram feitas coletas de 1,0 mL nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos. Uma amostra foi retirada 60 minutos antes da adiçao do catalisador (amostra "-60 min") e outra após uma hora de contato da soluçao com o catalisador, antes da exposiçao à irradiaçao (amostra "0 min"). Os demais procedimentos, materiais e

¹ Após testes preliminares verificou-se que, mantidas as proporçoes na reaçao, a mudançao do volume de 300 mL para 40 mL não interferiu na degradaçao obtida (Apêndice B, item B.2).

equipamentos foram os mesmos empregados nos ensaios com catalisadores comerciais.

2.2.4 Sistema fotocatalítico

Os ensaios de degradação fotocatalítica foram realizados em um reator batelada do tipo tanque agitado com catalisador em suspensão (*slurry*). Um banho termostático foi utilizado para manter a temperatura em 30°C. Ao reator foi conectado um termopar, um borbulhador de ar com vazão de 6,5 mL.s⁻¹, com a finalidade de manter o catalisador em suspensão, e uma mangueira de silicone para a coleta das amostras. Ainda foi utilizada agitação magnética. O sistema foi montado dentro de uma caixa de madeira revestida internamente com papel alumínio, de forma a melhor distribuir a irradiação no reator, que foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo modificado.

A Figura 2.2 apresenta um esquema do reator utilizado nos experimentos.

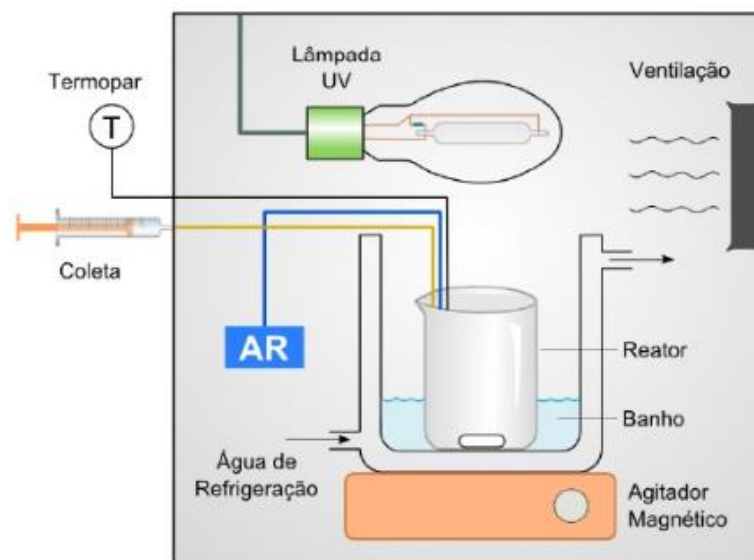


Figura 2.2 – Esquema do reator utilizado nos experimentos fotocatalíticos.

- reator encamisado e revestido externamente com papel alumínio com 13 cm de altura, 10 cm de diâmetro e volume útil de 1000 mL;
- béquer de 400 mL (D = 8,5 cm; área irradiada = 56,7 cm²);

- bquer de 50 mL ($d = 4$ cm; área irradiada = 12,6 cm²);
- banho termostático Thermo Scientific (modelo Haake DC30 W46) com volume de 40 L e controle automático de temperatura;
- termopar tipo K acoplado a um mostrador digital;
- borbulhador de ar de 15W (50/60Hz);
- agitador magnético (Fisatom modelo 706) e barras magnéticas de 1,5 (para o bquer de 50 mL) e 3,5 cm (para o bquer de 400 mL);
- seringas plásticas descartáveis para coleta das amostras de 1,0 e 5,0 mL;
- lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W da marca Phillips (modelo HPL-N 125W) modificada – o fósforo que recobre internamente o bulbo da lâmpada foi removido com o objetivo de obter a irradiação ultravioleta;
- câmara de irradiação, constituída por uma caixa de madeira (52 x 58,5 x 67 cm) revestida internamente com papel alumínio.

2.2.5 Preparação das amostras

As amostras de 5,0 mL dos ensaios com volume reacional de 300 mL foram armazenadas em tubos *Falcon*. Já as alíquotas de 1,0 mL dos ensaios com volume reacional de 40 mL foram colocadas em *ependorfs*. Posteriormente, elas foram centrifugadas a 3500 rpm por 20 minutos (centrífuga SOLAB SL-700).

Antes das análises em HPLC, as amostras foram filtradas com membrana em éster misto composta de nitrato e acetato de celulose de poro nominal 0,22 μm e diâmetro 13 mm, e colocadas em *vials* da marca Agilent (frascos de vidro com capacidade para 2,0 mL).

Posteriormente, as amostras foram submetidas a um banho de ultrassom (Maxi Clean modelo 1400A) por 15 minutos para eliminação de possíveis gases dissolvidos que pudessem danificar a coluna do HPLC.

2.3 Metodologia Analítica

2.3.1 Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas no pHmetro da marca Digimed (DM-22), utilizando eletrodo combinado de vidro e prata/ cloreto de prata. Antes de cada leitura, o equipamento foi calibrado com soluções tampão de pH 6,82 e 4,01.

2.3.2 Fluxo radiante da fonte UV

A irradiação ultravioleta provida pela lâmpada de vapor de mercúrio modificada foi fornecida em comprimento de onda de 365 nm. A potência foi determinada por um radiômetro digital Cole-Parmer Instruments Co. (modelo EW-09811-50), em mW.cm^{-2} .

2.3.3 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A primeira tentativa de quantificar a nicotina nos ensaios de degradação fotocatalíticos foi utilizando medidas de absorvância através de um espectrofotômetro UV/Visível de feixe duplo (Varian, modelo 100). Foi realizada uma varredura da absorvância da nicotina de 50 mg.L^{-1} em solução aquosa entre 200 e 400 nm. O comprimento de onda de maior absorvância na molécula foi de 260 nm. Foram utilizadas duas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm, uma contendo água milli-Q e outra contendo a amostra a ser analisada. Estes ensaios demonstraram não ser possível utilizar a espectrofotometria para avaliar a degradação da nicotina, uma vez que os subprodutos de reação possuem absorvância no mesmo comprimento de onda da molécula.

Dessa forma, para realizar a quantificação da nicotina nas amostras foi utilizada cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), em um equipamento da marca Agilent (modelo 1200 *Infinity Series*), pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

Foi utilizada como fase estacionária uma coluna de fase reversa de octadecil silano (ODC ou C18) e a fase móvel constitui-se de 45% acetonitrila, 40%, água milli-Q e 15% de solução tampão de fosfato de potássio monobásico 5 mmol.L⁻¹ com pH ajustado em 6,80.

A vazão de trabalho adotada foi de 1,0 mL.min⁻¹ e o detector de arranjo de fotodiodos (DAD) foi utilizado no comprimento de onda de 260 nm. O volume de injeção foi de 20 µL e o tempo de cada corrida foi de 10 minutos.

Através do tempo de retenção médio da nicotina para o método descrito acima ($t_{\text{retenção}} \cong 4,2$ min) foi possível acompanhar seu comportamento nas amostras de diferentes tempos de reação.

O método de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) fornece dados de área (mAU.s) para cada pico das diferentes espécies químicas presentes nas amostras. A fim de obter uma relação entre a área identificada pelo cromatograma e a concentração real da amostra, soluções-padrão foram preparadas com concentrações conhecidas: 5, 20, 30 e 50 mg.L⁻¹.

Uma curva de calibração foi traçada relacionando as diferentes concentrações das soluções-padrão de nicotina com as áreas correspondentes identificadas pelos cromatogramas.

2.4 Testes Preliminares

Antes da realização dos ensaios fotocatalíticos, foram conduzidos alguns testes preliminares com o objetivo de verificar que a variação observada na concentração de nicotina possa ser atribuída à reação de oxidação.

2.4.1 Adsorção

Foram realizados ensaios de adsorção com a finalidade de avaliar o tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção da nicotina na superfície do catalisador fosse estabelecido. Foi utilizado um volume de solução de 300 mL. Não foi empregada irradiação nestes ensaios.

Para o óxido de zinco, o ensaio de adsorção foi realizado com 50 mg.L^{-1} de nicotina, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de óxido de zinco e pH 8,5 (natural da solução).

Já para o dióxido de titânio, o ensaio de adsorção foi realizado utilizando 50 mg.L^{-1} de nicotina, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 e pH 7,0.

A solução de nicotina juntamente com o catalisador foi mantida sob agitação sem a presença de irradiação UV pelo período de duas horas. Foram realizadas coletas de 5,0 mL nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos, além da amostra retirada antes da adição do catalisador (amostra "0 min"). Para os dois catalisadores, os ensaios foram realizados em duplicata.

2.4.2 Evaporação

Outro aspecto considerado antes da condução dos experimentos foi a influência da evaporação da solução. A evaporação pode acarretar perdas para o ambiente, mascarando a real degradação obtida.

Para avaliar tal influência, foi conduzido experimento no qual a concentração da nicotina foi medida, ao longo do tempo, nas mesmas condições experimentais dos ensaios fotocatalíticos, na ausência de irradiação e catalisador.

O ensaio foi realizado com volume reacional de 130 mL, 50 mg.L^{-1} de nicotina e pH = 8,5. Uma amostra foi coletada antes do ensaio (amostra "0 min") e as demais foram coletadas nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos.

2.4.3 Fotólise sob irradiação UV

A fotólise da nicotina sob irradiação ultravioleta foi avaliada a fim de prever quanto do total de degradação obtido pelos ensaios se deve exclusivamente à quebra da molécula pela ação da irradiação fornecida.

Para tanto, foram realizados dois ensaios: um com pH 7,0; e outro em pH 8,5. Uma solução de nicotina de 50 mg.L^{-1} foi submetida à irradiação UV sem a presença de catalisador pelo período de 60 minutos. Nestes ensaios foi utilizado $5,0 \text{ mW.cm}^{-2}$ de irradiação UV e volume reacional de 300 mL. Coletas de 5,0 mL foram realizadas nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos. Uma amostra foi retirada antes da exposição à irradiação (amostra "0 min").

2.4.4 Concentração de catalisador

Para avaliar o efeito da variação da concentração de catalisador sobre a degradação da nicotina, foram realizados ensaios preliminares com concentrações de 0,42, 0,55, 0,63, 0,75 e 0,87 g.L⁻¹ de ZnO na solução aquosa de nicotina. Todos os ensaios foram realizados em duplicata ou triplicata, quando necessário.

O objetivo foi ajudar a definir o intervalo de análise dessa variável nos experimentos realizados posteriormente.

A temperatura foi mantida constante em 30°C, a irradiação foi definida em 5,15 mW.cm⁻², concentração de nicotina de 50 mg.L⁻¹ e pH 8,5. As coletas de 5,0 mL foram realizadas nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos. Uma amostra foi retirada antes da exposição à irradiação (amostra "0 min").

2.4.5 Grau de agitação do meio reacional

Para garantir que a reação da nicotina na superfície do catalisador fosse a etapa limitante e responsável pela cinética da reação (modelo de Langmuir – Hinshelwood), foi necessário garantir que as etapas difusivas (adsorção e dessorção) não tivessem influência sobre o percentual de degradação.

Para tanto, testes foram realizados utilizando três diferentes níveis de agitação magnética: 250, 300, 350 e 400 rpm. Foi utilizado 50 mg.L⁻¹ de nicotina em solução aquosa, 1,0 g.L⁻¹ de ZnO e pH 8,5. A irradiação utilizada foi de 5,0 mW.cm⁻². Uma amostra foi retirada antes da exposição à irradiação (amostra "0 min"). As coletas de 5,0 mL foram realizadas nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos.

2.5 Avaliação da degradação da nicotina

Conforme abordado no Capítulo 1, são muitas as variáveis que afetam a eficiência do processo fotocatalítico. Dentre as mais significativas, três foram escolhidas para se realizar um estudo aprofundado da influência sobre a degradação da molécula da nicotina em solução aquosa:

- Concentração inicial de nicotina;
- Concentração do catalisador em suspensão;

- pH do meio reacional.

A metodologia de estudo se baseou na realização de dois delineamentos com composto central rotacional para três fatores: um empregando o ZnO e outro o TiO₂ como catalisadores das reações. As análises estatísticas dos mesmos foram realizadas no software *Statistica 8.0* (Stat Soft Inc., Tulsa, OK, EUA) utilizando o erro puro, calculado a partir das repetições do ponto central.

Outros cinco catalisadores sintetizados em laboratório foram testados nas condições otimizadas obtidas pelos planejamentos realizados.

2.5.1 DCCR com ZnO

O planejamento dos experimentos de degradação da nicotina utilizando o óxido de zinco como catalisador analisaram os efeitos das três variáveis do estudo nos valores, conforme consta na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Níveis codificados e valores reais das variáveis do planejamento do ZnO.

Níveis	Valores Reais		
	Concentração de nicotina (mg.L ⁻¹)	Concentração de catalisador (g.L ⁻¹)	pH
(-1,68)	16	0,16	5,1
(-1)	30	0,50	6,5
(0)	50	1,00	8,5
(+1)	70	1,50	10,5
(+1,68)	84	1,84	11,9

Os valores de concentração de nicotina foram escolhidos arbitrariamente, de forma que o intervalo estudado fosse suficientemente amplo para que elas pudessem exercer efeito significativo sobre a resposta.

Já a concentração de catalisador, bem como o seu intervalo de análise foram definidos com base nos resultados obtidos pelos testes preliminares já descritos.

O pH do ponto central foi escolhido como sendo o pH natural da solução recém preparada de nicotina 50 mg.L⁻¹, 8,5, de forma a ser próximo do ponto de carga zero do ZnO (ZPC = 9,0). Os valores dos níveis alto e baixo foram escolhidos

para que a degradação fosse testada tanto em pH ácido quanto em pH básico (6,5 e 10,5).

2.5.2 DCCR com TiO₂

O planejamento dos experimentos de degradação da nicotina utilizando o dióxido de titânio como catalisador analisaram o efeitos das três variáveis do estudo nos níveis e valores, conforme disposto na Tabela 2.3.

Os valores de concentração de nicotina e concentração de catalisador foram escolhidos conforme os valores do planejamento do óxido de zinco.

O pH do ponto central foi escolhido como sendo o pH neutro (7,0), próximo do ponto de carga zero do TiO₂ (ZPC = 6,8). Os valores de pH foram escolhidos para que a degradação fosse testada tanto em pH ácido quanto em pH básico (5,5 e 8,5).

Tabela 2.3 – Níveis codificados e valores reais das variáveis do planejamento do TiO₂.

<i>Níveis</i>	<i>Valores Reais</i>		
	Concentração de nicotina (mg.L⁻¹)	Concentração de catalisador (g.L⁻¹)	pH
(-1,68)	16	0,16	4,5
(-1)	30	0,50	5,5
(0)	50	1,00	7,0
(+1)	70	1,50	8,5
(+1,68)	84	1,84	9,5

2.5.3 Testes com catalisadores sintetizados

A fim de avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados, foram realizados testes conforme descrito anteriormente, nas condições ótimas para cada precursor (Zn ou Ti). As condições destes ensaios foram definidas a partir dos resultados obtidos pelos planejamentos experimentais.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos no estudo da degradação fotocatalítica da nicotina em solução aquosa utilizando ZnO e TiO₂ comerciais, e catalisadores sintetizados em suspensão. É apresentado, também, o acompanhamento da formação de intermediários e subprodutos de reação.

No Apêndice A encontram-se os resultados experimentais dos testes preliminares e dos ensaios fotocatalíticos. No Apêndice B constam análises estatísticas que foram realizadas. Já o Apêndice C apresenta informações a respeito dos catalisadores não convencionais utilizados no presente estudo.

3.1 Testes Preliminares

Ensaio preliminares foram realizados com o objetivo de estabelecer as condições experimentais adequadas aos experimentos, os quais são descritos na sequência.

3.1.1 Identificação e quantificação da nicotina

Inicialmente desejava-se realizar a análise das amostras utilizando um espectrofotômetro no UV/Visível. Para tanto, uma varredura da absorbância da

nicotina em solução aquosa foi realizada entre os comprimentos de onda de 200 a 400 nm, conforme a Figura 3.1.

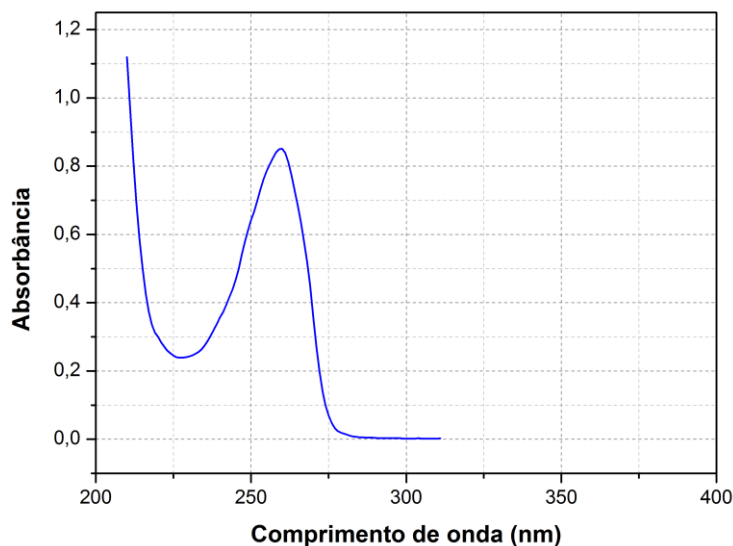


Figura 3.1 – Espectro de absorção da solução de nicotina.

Verificou-se que a solução aquosa de nicotina possui máxima absorbância no comprimento de onda de 260 nm, resultado semelhante ao encontrado na literatura (BORGARDING *et al.*, 1999; PAGE-SHARP *et al.*, 2003). Este comprimento de onda corresponde à parte do espectro ultravioleta (UV-C), compreendido entre 100 e 280 nm.

Desta maneira, foram realizados experimentos de fotodegradação da nicotina nos quais a absorbância das amostras colhidas em diferentes tempos foi medida em 260 nm. Resultados típicos podem ser vistos na Figura 3.2.

Como é possível observar, a absorbância da amostra aumenta nos pontos coletados entre 5 e 15 minutos após o início da reação. Isso ocorre devido à formação de intermediários e/ou subprodutos de reação que são formados e são detectados no mesmo comprimento de onda da nicotina, conforme é apresentado no item 3.4. Desta maneira, não foi possível acompanhar o decaimento da concentração da nicotina ao longo da reação por espectrofotometria UV/Visível.

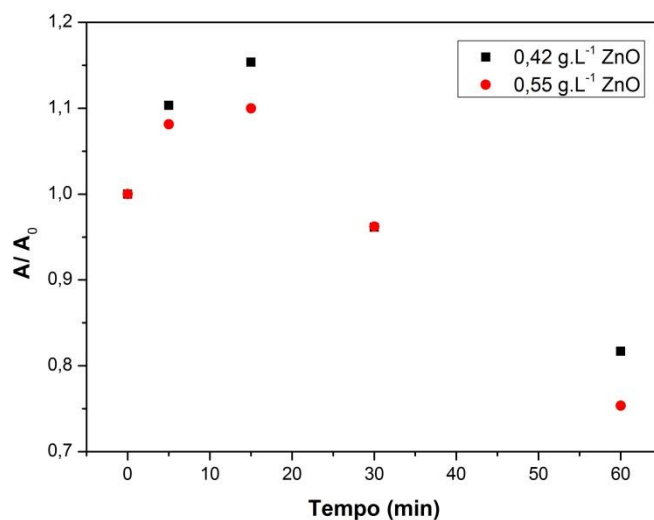


Figura 3.2 – Absorbância das amostras em diferentes tempos de reação ($C_{\text{nicotina}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,5$; $5,0 \text{ mW.cm}^{-2}$ e $T = 30^{\circ}\text{C}$).

O método analítico escolhido foi a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), conduzido em um equipamento pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

A Figura 3.3 apresenta exemplos de cromatogramas obtidos em diferentes tempos de reação da fotodegradação. Observa-se que, nas condições de análise o pico da nicotina, que apresenta um tempo de retenção de 4,2 minutos, encontra-se bem resolvido e possível de ser acompanhado em todas as amostras.

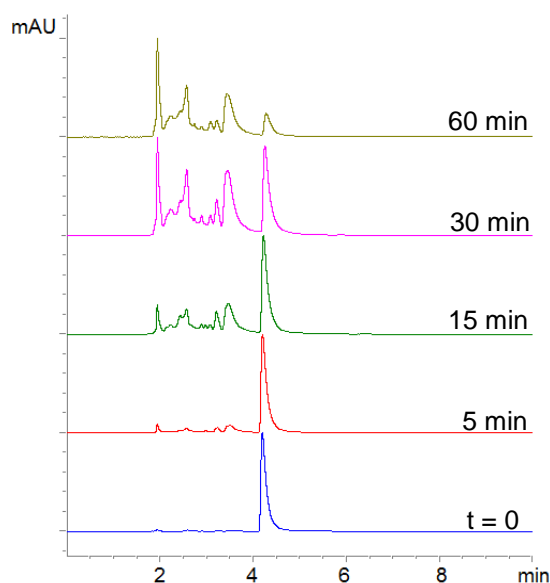


Figura 3.3 – Cromatogramas da fotodegradação da nicotina em solução aquosa ($C_{\text{nicotina}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,5$; $C_{\text{ZnO}} = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$; $5,0 \text{ mW.cm}^{-2}$ e $T = 30^{\circ}\text{C}$).

Com o objetivo de relacionar as áreas dos cromatogramas gerados pelo HPLC e a concentração real de nicotina na amostra, soluções-padrão foram preparadas com concentrações conhecidas. Uma curva de calibração foi traçada conforme a Figura 3.4.

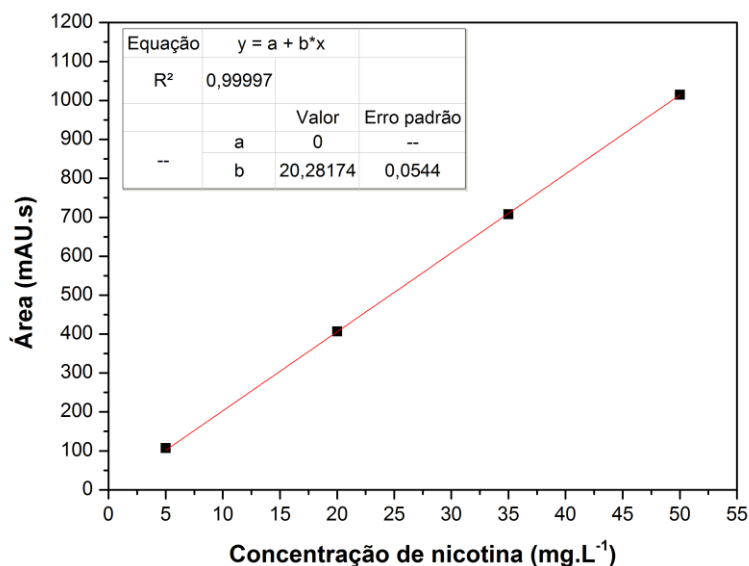


Figura 3.4 – Curva de calibração da concentração de nicotina.

Pelo ajuste linear obtido, nota-se que a relação entre a área do cromatograma e a concentração de nicotina segue a seguinte relação:

$$\text{Concentração de nicotina} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Área}}{20,28}$$

Tal equação foi utilizada para calcular todas as concentrações dos experimentos realizados.

3.1.2 Influência da adsorção

Ensaio foram realizados com o objetivo de verificar o tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção da nicotina na superfície dos catalisadores fosse estabelecido. A Figura 3.5 apresenta estes resultados.

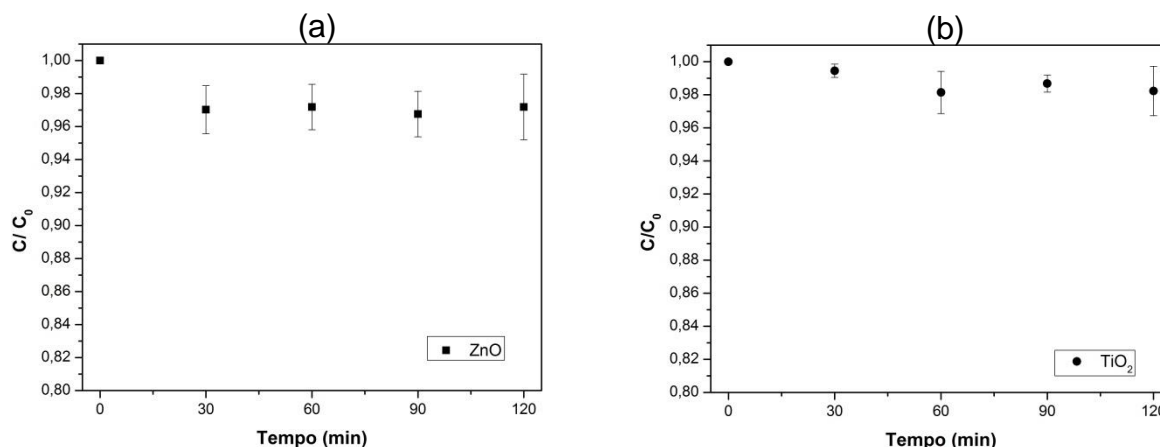


Figura 3.5 – Ensaio de adsorção (a) ZnO e (b) TiO₂ ($C_{\text{nicotina}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $C_{\text{ZnO}} = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 8,5$, $C_{\text{TiO}_2} = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$).

Na Figura 3.5a é possível observar que, para o semicondutor ZnO, o equilíbrio é alcançado nos primeiros trinta minutos de contato da solução de nicotina com o catalisador. Aproximadamente 3% da nicotina permaneceu adsorvida na superfície do mesmo em uma hora. Já na Figura 3.5b, verifica-se que a adsorção no TiO₂ ocorre de forma gradativa até 60 minutos quando, então, o equilíbrio de adsorção é atingido. Cerca de 2% da nicotina ficou adsorvida no catalisador.

Em decorrência destes resultados, antes de todos os ensaios fotocatalíticos foi despendido um período de 60 minutos de contato da solução aquosa de nicotina com o catalisador. Durante esse tempo, chamado de período de escuro, a suspensão permanecia sob agitação e ainda sem irradiação, até que o equilíbrio de adsorção fosse estabelecido.

3.1.3 Influência da evaporação

Para avaliar se durante os ensaios haveria perda da nicotina por evaporação, foi conduzido um experimento com 50 mg.L^{-1} de nicotina, $\text{pH} = 8,5$ (natural da solução) e demais condições (temperatura, grau de agitação e aeração) idênticas aquelas adotadas nos testes de degradação fotocatalítica. Não foi utilizada irradiação UV nem catalisador.

Uma análise estatística dos resultados foi realizada sendo possível concluir que as perdas por evaporação não afetam significativamente os resultados (Apêndice B.1). A diferença entre as concentrações de nicotina das amostras coletadas em diferentes tempos estão dentro do erro experimental, e podem ser

atribuídas ao procedimento de coleta, preparo das amostras e sensibilidade do método analítico.

3.1.4 Fotólise sob irradiação UV

A fotólise direta com ultravioleta é o processo em que a molécula sofre decomposição ou dissociação devido exclusivamente à irradiação fornecida.

Ensaio de fotólise foram realizados em pH 8,5 (ponto central do planejamento do ZnO) e 7,0 (ponto central do planejamento do TiO₂). Não foi utilizado catalisador nestes ensaios. Os resultados são apresentados na Figura 3.6.

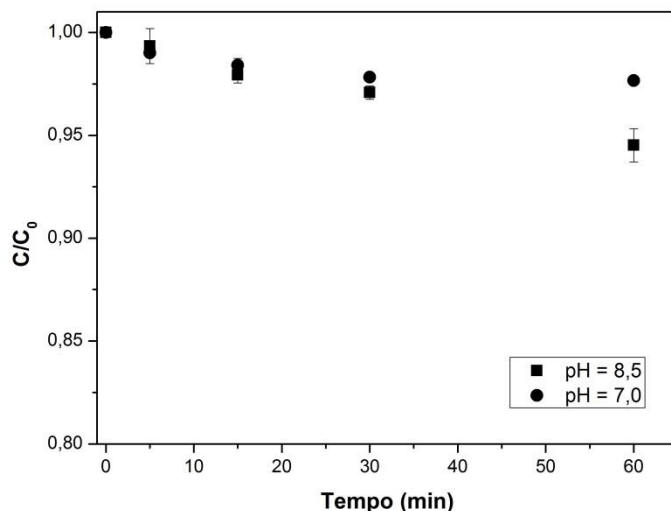


Figura 3.6 – Ensaio de fotólise sob irradiação UV em pH 7,0 e 8,5 ($C_{\text{nicotina}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$, $5,0 \text{ mW.cm}^{-2}$).

A degradação à devido fotólise é maior em pH 8,5 (5,5%) do que em pH 7,0 (2,3%). Outros contaminantes como o bisfenol S (CAO *et al.*, 2012) e a tetraciclina (JIAO *et al.*, 2008) também apresentaram aumento da degradação por fotólise para valores maiores de pH.

A nicotina demonstrou ser uma molécula pouco suscetível a sofrer fotólise sob irradiação UV, resultado que se assemelha ao obtido com outros compostos como o estireno (TAFFAREL, 2007) e o fenol (TAMBANI, 2011).

Em geral, a relação da fotólise com o pH da solução está vinculada com os estados de protonação da molécula, assim como o espectro de absorção do

poluente orgânico (BOREEN *et al.*, 2004). Segundo Callicutt (2006 *apud* BARCELLOS, 2012), a nicotina passa da forma livre para a forma monoprotonada conforme a diminuição do pH a partir do seu valor de pKa (8,02). Alguns pesquisadores (AHMAD *et al.*, 2004; BOREEN *et al.*, 2004; SONG *et al.*, 2013) relatam maior degradação devido fotólise na condição em que a molécula se encontra na forma neutra, em detrimento da forma ionizada.

A diferença nos percentuais de fotólise pode ser atribuída, portanto, ao fato de que a pHs mais alcalinos, a nicotina encontra-se na forma livre, não protonada (CUNHA *et al.*, 2007), apresentando uma maior degradação em pH 8,5.

3.1.5 Influência da concentração de catalisador

O efeito da concentração de catalisador sobre o percentual final de degradação da nicotina foi avaliado para se estabelecer a faixa de concentrações que deveria ser usada no planejamento de experimentos. A Figura 3.7 apresenta estes resultados.

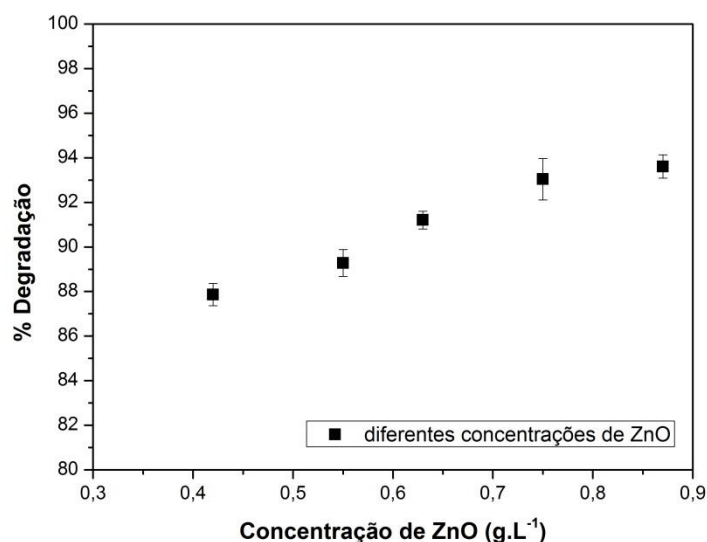


Figura 3.7 – Ensaio com diferentes concentrações do catalisador ZnO ($C_{\text{nicotina}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, pH = 8,5, T = 30°C, 5,0 mW.cm⁻²).

É possível concluir que a degradação é favorecida conforme a concentração do catalisador ZnO aumenta, tendendo a um ponto de máximo ou um patamar. O maior percentual de degradação observado foi no ponto 0,87 g.L⁻¹, em torno de 93%.

Com base nesta análise foi escolhida a concentração de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador para o ponto central do planejamento experimental do ZnO. Os níveis de análise dessa variável no planejamento, $0,5 (-1)$ e $1,5 \text{ g.L}^{-1} (+1)$ foram escolhidos de forma a ampliar o intervalo de estudo. Também foi possível avaliar o comportamento da degradação da nicotina em pontos fora deste intervalo nos pontos axiais, de $0,16 (-1,68)$ e $1,84 \text{ g.L}^{-1} (+1,68)$.

A mesma faixa de concentração foi adotada para o planejamento realizado com o catalisador TiO_2 .

3.1.6 Influência do grau de agitação do meio reacional

A influência do grau de agitação magnética do meio reacional pode ser verificada na Figura 3.8. Nela é possível observar que não há diferença significativa no percentual de degradação da nicotina entre os diferentes níveis de agitação testados.

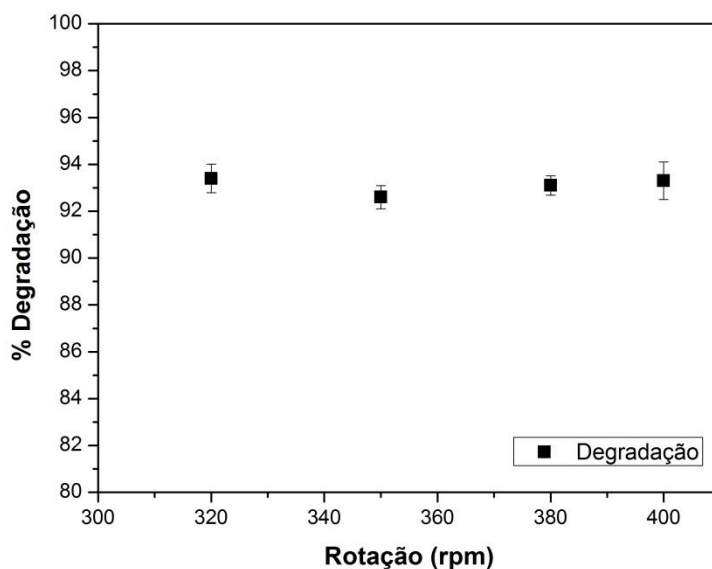


Figura 3.8 – Influência dos diferentes graus de agitação do meio reacional ($C_{\text{nicotina}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{ZnO}} = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,5$, $T = 30^\circ\text{C}$, $5,0 \text{ mW.cm}^{-2}$).

O grau de agitação utilizado nos experimentos foi de 350 rpm. Além da agitação magnética adequada, um aerador foi utilizado para garantir que a etapa limitante do processo de fotodegradação fosse a reação na superfície do catalisador, e não as etapas difusivas entre a molécula e o semicondutor.

3.2 Degradação fotocatalítica da nicotina

Nos próximos tópicos são apresentados os resultados obtidos pela análise estatística realizada para os dois delineamentos com composto central rotacional de três fatores, para o ZnO e para o TiO₂. Tal análise foi realizada utilizando o software *Statistica 8.0*. Os efeitos das variáveis estudadas, concentração de nicotina, concentração de catalisador em suspensão e pH do meio reacional, são discutidos na sequencia.

Complementando a análise, no item 3.2.5 são descritos os ensaios na melhor condição encontrada com cada catalisador comercial testado. Já o item 3.2.6 demonstra a avaliação do desempenho dos cinco catalisadores não convencionais sintetizados na degradação da nicotina.

3.2.1 Análise estatística dos delineamentos com composto central rotacional

Os ensaios relativos aos planejamentos experimentais constam no Apêndice A.2 e A.3. Ressalta-se que todos os experimentos foram realizados aleatoriamente, de forma a melhor distribuir o erro experimental.

DCCR com ZnO

A Tabela 3.1 apresenta os experimentos realizados e os percentuais de degradação da nicotina em 1 hora de reação obtidos no planejamento experimental com o catalisador ZnO.

Tabela 3.1 – Ensaios do delineamento composto central rotacional com ZnO.

Experimento	Concentração nicotina (mg.L ⁻¹)	Concentração ZnO (g.L ⁻¹)	pH	Degradação em 60min
1	30	0,5	6,5	83,3%
2	70	0,5	6,5	80,7%
3	30	1,5	6,5	78,2%
4	70	1,5	6,5	77,9%
5	30	0,5	10,5	98,6%
6	70	0,5	10,5	93,8%
7	30	1,5	10,5	97,1%
8	70	1,5	10,5	89,9%
9	16	1	8,5	98,5%
10	84	1	8,5	86,6%
11	50	0,16	8,5	81,9%
12	50	1,84	8,5	76,8%
13	50	1	5,1	77,3%
14	50	1	11,9	98,0%
15	50	1	8,5	93,1%
16	50	1	8,5	92,4%
17	50	1	8,5	92,1%

Os resultados obtidos foram avaliados e os efeitos de cada variável calculados utilizando o erro puro, conforme é apresentado pela Tabela 3.2. Por essa análise é possível identificar quais variáveis e as interações que foram significativas, com 95% de confiança.

Para que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p , o qual representa a probabilidade de significância da variável ou interação, deve ser menor que 0,05, para o nível de confiança considerado. Observando o valor de p , nota-se que todas as três variáveis do estudo, nos seus efeitos lineares, influenciaram a degradação fotocatalítica da nicotina. A concentração de ZnO e o pH ainda exerceram significativo efeito quadrático sobre a variável resposta.

Entre as interações, a única estatisticamente significativa foi entre a concentração de nicotina e o pH, que apresenta efeito negativo.

Tabela 3.2 – Efeitos das variáveis e teste de significância de t e valor de p para o DCCR com ZnO.

	Efeito	Erro padrão	$t_{\text{calculado}}$	Valor de p
Média	0,924632	0,002828	326,8989	0,000009
<i>Efeitos Principais</i>				
x_1 : C _{nicotina} (L)	-0,050984	0,002656	-19,1930	0,002704
x_1 : C _{nicotina} (Q)	0,005909	0,002923	2,0214	0,180626
x_2 : C _{ZnO} (L)	-0,031693	0,002656	-11,9310	0,006952
x_2 : C _{ZnO} (Q)	-0,087691	0,002923	-29,9959	0,001110
x_3 : pH (L)	0,137693	0,002656	51,8346	0,000372
x_3 : pH (Q)	-0,028962	0,002923	-9,9069	0,010036
<i>Interações</i>				
x_1 * x_2	-0,000148	0,003471	-0,0428	0,969774
x_1 * x_3	-0,022971	0,003471	-6,6180	0,022079
x_2 * x_3	0,006211	0,003471	1,7895	0,215426

* L: efeito linear; Q: efeito quadrático.

* $t_{\text{calculado}}$ = valor de influência no processo (estatística do teste).

* p = probabilidade de significância do teste t.

Essa análise também pode ser realizada de forma gráfica através do Diagrama de Pareto na Figura 3.9, que mostra em ordem decrescente os efeitos dos fatores sobre a resposta. É possível observar que a variável que exerce maior influência sobre a degradação da nicotina é o pH. Seu efeito é fortemente positivo, indicando que em pHs mais alcalinos a degradação da molécula é favorecida.

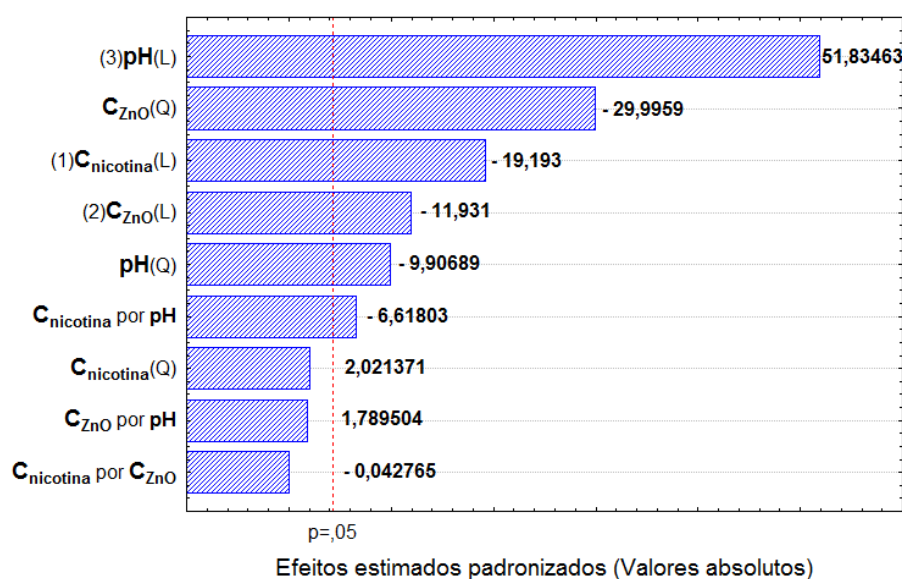


Figura 3.9 – Diagrama de Pareto para a degradação de nicotina (DCCR com ZnO).

A concentração de catalisador apresenta maior influência sobre a degradação na sua interação quadrática, demonstrando uma tendência da curva sofrer, em algum momento, um ponto de inflexão. Já a concentração de nicotina, cuja contribuição significativa é linear, apresenta efeito negativo. Ou seja, o aumento dessa variável desfavorece o percentual de degradação.

Para obtenção do modelo de regressão mais apropriado para descrever os dados experimentais, os efeitos não significativos foram excluídos, sem que houvesse prejuízo no coeficiente de significância (R^2). A exclusão desses fatores foi realizada seguindo a ordem do maior valor de p apresentado pelo efeito, indicando que o mesmo apresenta a menor significância ao modelo. O seguinte modelo quadrático reduzido foi obtido:

$$y = 0,152992 + 0,001166 \cdot C_{nicotina} + 0,326056 \cdot C_{ZnO} - 0,178875 \cdot C_{ZnO}^2 + 0,114036 \cdot pH - 0,003839 \cdot pH^2 - 0,000287 \cdot C_{nicotina} \cdot pH \quad (18)$$

Onde y representa o percentual de degradação fotocatalítica de nicotina em uma hora.

O valor do R^2 de 0,9763 indica que aproximadamente 98% da variabilidade na resposta pode ser explicada pela equação.

Para o modelo simplificado, foi realizada a análise de variância (ANOVA). Para que o modelo seja adequado para representar o processo estudado realiza-se o teste de F -Snedecor, onde o valor de F calculado deve ser maior que F tabelado. Pela Tabela 3.3, verifica-se que o valor de F do modelo de regressão (68,8) é muito superior ao F tabelado (3,2), podendo-se afirmar que a equação obtida é apropriada para descrever os dados experimentais.

O valor de F calculado para a falta de ajuste também se apresenta maior (12,7) que F tabelado, indicando que pelo menos um dos dados experimentais apresenta um erro maior que o experimental verificado com relação ao seu valor predito.

Tabela 3.3 – Análise de variância (ANOVA) para o DCCR com ZnO.

	Soma Quadrática	GL*	Média Quadrática	F-calculado	F-tabelado
Regressão	0,103154614	6	0,017192436	68,8034119	3,2171745
Resíduo	0,002498777	10	0,000249878		
Falta de ajuste	0,002451	8	0,000306	12,7133635	
Erro puro	0,000048	2	0,000024		
Total	0,105653	16			

*GL = graus de liberdade.

O gráfico da Figura 3.10a relaciona os valores experimentais com os valores preditos. Nele é possível observar uma boa correlação entre os valores observados e os valores calculados pelo modelo.

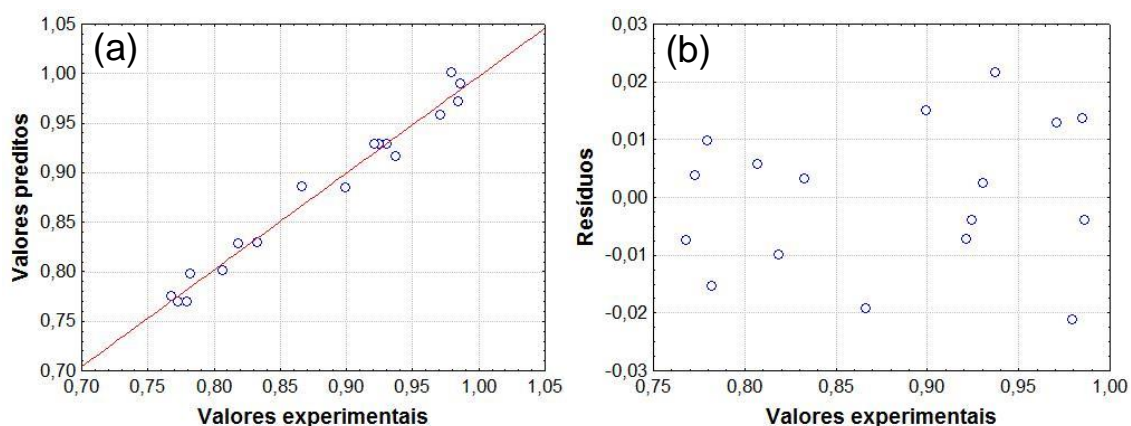


Figura 3.10 – (a) Valores experimentais *versus* valores preditos para o modelo obtido no DCCR com ZnO; (b) Valores experimentais *versus* resíduos.

A Figura 3.10b demonstra a distribuição aleatória, que é desejável, dos valores experimentais com os valores residuais. Nenhuma tendência é observada, indicando que os experimentos não sofreram influência de erros sistemáticos.

DCCR com TiO₂

Na Tabela 3.4 constam os experimentos realizados e os percentuais de degradação em 60 minutos obtidos no planejamento experimental com o catalisador TiO₂.

Tabela 3.4 – Ensaio do delineamento composto central rotacional com TiO₂.

Experimento	Concentração nicotina (mg.L⁻¹)	Concentração TiO₂ (g.L⁻¹)	pH	Degradação em 60min
1	30	0,5	5,5	66,3%
2	70	0,5	5,5	40,7%
3	30	1,5	5,5	69,9%
4	70	1,5	5,5	49,5%
5	30	0,5	8,5	70,7%
6	70	0,5	8,5	65,7%
7	30	1,5	8,5	79,6%
8	70	1,5	8,5	73,1%
9	16	1	7,0	80,9%
10	84	1	7,0	59,5%
11	50	0,16	7,0	59,5%
12	50	1,84	7,0	55,4%
13	50	1	4,5	59,1%
14	50	1	9,5	87,9%
15	50	1	7,0	60,1%
16	50	1	7,0	63,0%
17	50	1	7,0	60,5%

Os resultados foram avaliados no mesmo software estatístico e os efeitos de cada variável calculados utilizando o erro puro, conforme mostra a Tabela 3.5. Pelo valor de *p* nota-se que as três variáveis exerceram efeitos estatisticamente significativos na degradação fotocatalítica da nicotina. A concentração de nicotina e o pH apresentaram efeitos linear e quadrático com *p* inferior a 0,05 (95% de significância).

Já a concentração de TiO₂ teve seu efeito quadrático mais estatisticamente significativo ao processo. Esta conclusão é semelhante à verificada no delineamento com ZnO e indica a tendência de existir, em um determinado momento, um ponto de inflexão na curva. Tal análise é melhor explorada no item 3.2.3.

Tabela 3.5 – Efeitos das variáveis e teste de significância de t e valor de p para o DCCR com TiO₂.

	Efeito	Erro padrão	t _{calculado}	Valor de p
Média	0,613948	0,008989	68,2976	0,000214
<i>Efeitos Principais</i>				
x₁: C_{nicotina} (L)	-0,136276	0,008405	-16,2138	0,003782
x₁: C_{nicotina} (Q)	0,049718	0,009125	5,4485	0,032074
x₂: C_{TiO2} (L)	0,032121	0,008446	3,8029	0,062711
x₂: C_{TiO2} (Q)	-0,040128	0,009310	-4,3103	0,049836
x₃: pH (L)	0,163311	0,008474	19,2715	0,002682
x₃: pH (Q)	0,074721	0,009435	7,9192	0,015574
<i>Interações</i>				
x₁ * x₂	0,008889	0,011031	0,8058	0,504945
x₁ * x₃	0,086104	0,011031	7,8057	0,016019
x₂ * x₃	0,010005	0,011031	0,9070	0,460157

* L: efeito linear; Q: efeito quadrático.

* t_{calculado} = valor de influência no processo (estatística do teste).

* p = probabilidade de significância do teste t.

A análise das variáveis significativas do processo pode ser realizada também através do Diagrama de Pareto, na Figura 3.11.

Assim como no DCCR do ZnO, o fator que exerce maior influência sobre a degradação da nicotina é o pH. O efeito positivo dessa variável indica que quanto maior for o seu valor, maior será o percentual de degradação. A concentração de nicotina apresenta efeito negativo, indicando que quanto maior ela for menor o percentual de degradação obtido.

O efeito da concentração de catalisador apresentou valor de *p* ligeiramente acima do nível de significância estabelecido, logo, optou-se por mantê-lo no modelo final.

Entre as interações, a única que apresentou *p* inferior ao nível de significância do processo foi entre a concentração de nicotina e o pH. Este resultado assemelha-se ao obtido no DCCR com ZnO.

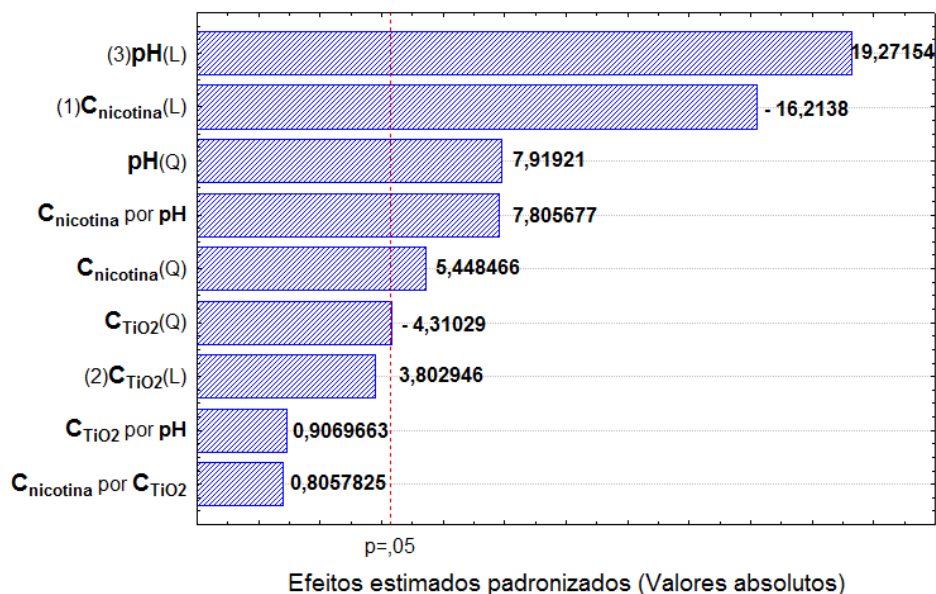


Figura 3.11 – Diagrama de Pareto para a degradação de nicotina (DCCR com TiO₂).

As interações não significativas entre a concentração de catalisador e o pH e, ainda, entre a concentração de catalisador e a concentração de nicotina evidenciados pela Tabela 3.5 foram excluídos para a obtenção do modelo quadrático representativo do processo. Com isso, a seguinte equação foi obtida:

$$\begin{aligned}
 y = & 1,762124 - 0,019667 \cdot C_{nicotina} + 0,000062 \cdot C_{nicotina}^2 \\
 & + 0,192635 \cdot C_{TiO_2} - 0,080257 \cdot C_{TiO_2}^2 - 0,249781 \cdot pH \\
 & + 0,016605 \cdot pH^2 + 0,001435 \cdot C_{nicotina} \cdot pH
 \end{aligned} \quad (19)$$

Onde y representa o percentual de degradação fotocatalítica de nicotina em uma hora.

O valor do R^2 de 0,9434 indica que cerca de 94% da variabilidade na resposta pode ser explicada pelo modelo calculado.

Para o modelo simplificado foi realizada, então, a análise de variância (ANOVA). Pela Tabela 3.6 verifica-se que o valor de F calculado do modelo de regressão (21,4) e da falta de ajuste (6,9) são superiores ao F tabelado (3,3). Apesar da falta de ajuste ser estatisticamente significativa, o modelo de regressão obtido é apropriado para descrever os dados experimentais.

Tabela 3.6 – Análise de variância (ANOVA) para o DCCR com TiO_2 .

	Soma Quadrática	GL*	Média Quadrática	F-calculado	F-tabelado
Regressão	0,205737878	7	0,029391125	21,4194598	3,2927458
Resíduo	0,012349524	9	0,001372169		
Falta de ajuste	0,011863	7	0,001695	6,96357246	
Erro puro	0,000487	2	0,000243		
Total	0,218087	16			

*GL = graus de liberdade.

No gráfico da Figura 3.12a nota-se que há uma boa correlação entre os valores observados e os valores calculados pelo modelo. Já o gráfico da Figura 3.12b demonstra a distribuição aleatória desejável aos valores experimentais com os valores residuais, onde nenhuma tendência é observada.

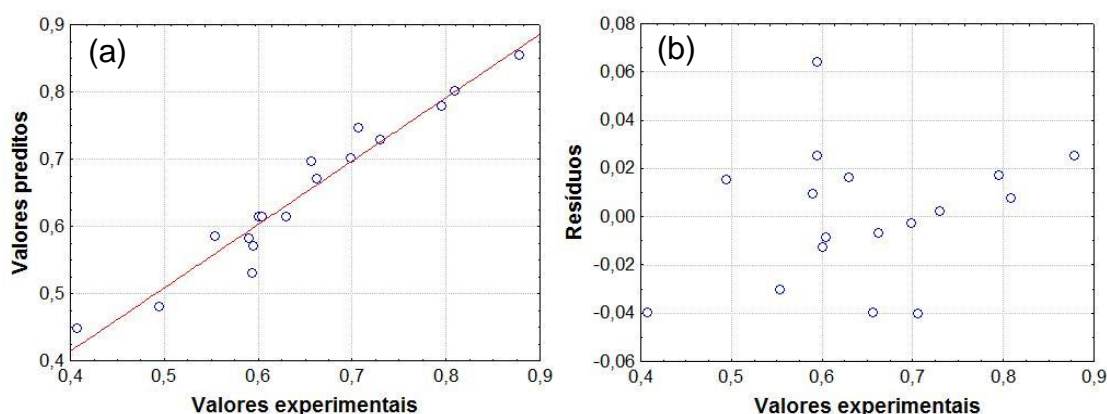


Figura 3.12 – (a) Valores experimentais *versus* valores preditos para o modelo obtido no DCCR com TiO_2 ; (b) Valores experimentais *versus* resíduos.

Após realizadas as análises estatísticas para os dois planejamentos, na sequencia é discutido o efeito de cada um dos três fatores contemplados por este estudo.

3.2.2 Efeito da concentração inicial de nicotina

A influência da concentração inicial de nicotina pode ser observada na Figura 3.13. O aumento da concentração inicial de nicotina desfavorece a reação. Esse efeito pode ser igualmente verificado na Figura 3.14, que apresenta o

comportamento da concentração inicial da nicotina para o catalisador TiO_2 . Resultados similares são encontrados na literatura (CHEN e RAY, 1998; ERDEMOĞLU *et al.*, 2008; HSU *et al.*, 2011; CHOINA *et al.*, 2013).

Em baixas concentrações do contaminante há um maior número de moléculas de água adsorvidas nas partículas do catalisador. Este por sua vez, apresenta um número fixo de sítios ativos em sua superfície. Quanto mais moléculas de água estiverem adsorvidas, maior será a produção de radicais hidroxila, o que favorece a reação de degradação indireta.

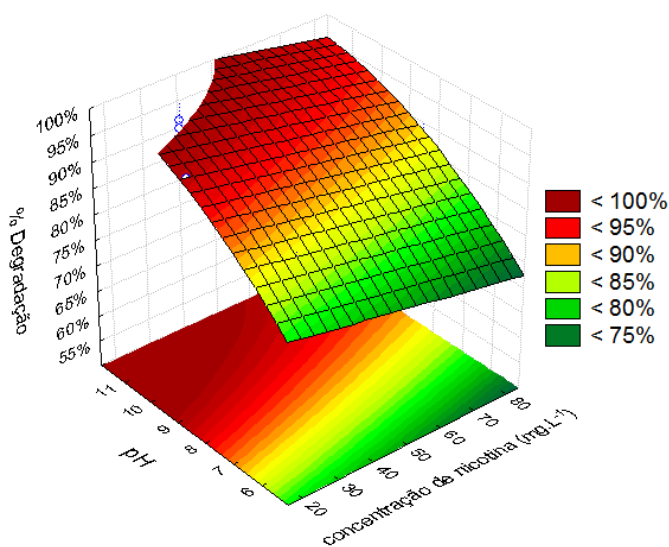


Figura 3.13 – Superfícies de resposta do percentual de degradação fotocatalítica pela concentração inicial de nicotina e pH para o DCCR com ZnO ($C_{\text{ZnO}} = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $5,0 \text{ mW.cm}^{-2}$).

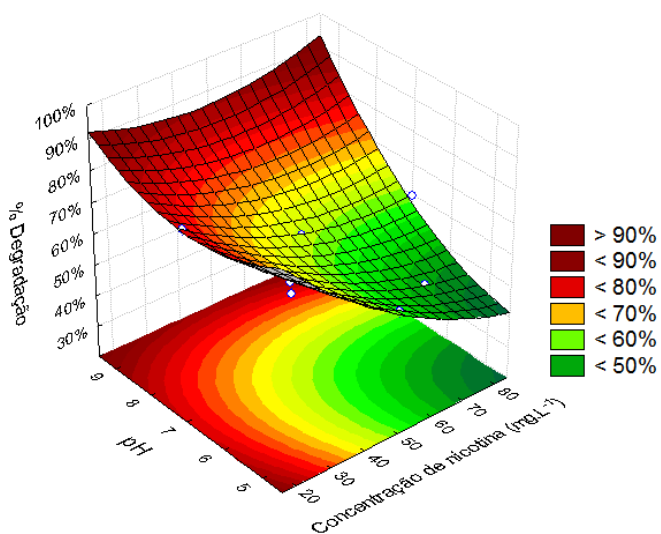


Figura 3.14 – Superfície de resposta do percentual de degradação fotocatalítica pela concentração inicial de nicotina e pH para o DCCR com TiO_2 ($C_{\text{TiO}_2} = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $5,0 \text{ mW.cm}^{-2}$).

3.2.3 Efeito da concentração de catalisador

Conforme comentado no Capítulo 1, o aumento da concentração de catalisador favorece a reação de fotocatalise heterogênea até um valor limite. Este limite é dado pela agregação das partículas do catalisador a altas concentrações do mesmo, o que diminui o número de sítios ativos disponíveis para a reação. Outro fator que ocorre é o aumento da opacidade do meio reacional, que prejudica a penetração da irradiação para dentro do reator.

O efeito da concentração do catalisador ZnO em suspensão na degradação da nicotina pode ser visualizado na Figura 3.15.

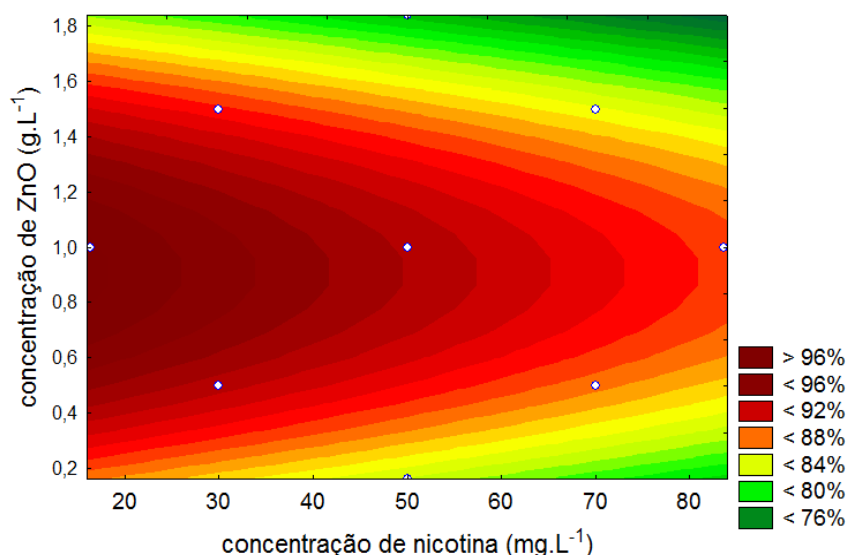


Figura 3.15 – Gráfico de contorno do percentual de degradação fotocatalítica pela concentração inicial de nicotina e concentração de ZnO (pH = 8,5, T = 30°C e 5,0 mW.cm⁻²).

Nota-se pelo gráfico de contorno que a concentração do catalisador óxido de zinco apresenta um ponto ótimo em torno do próprio ponto central do delineamento. Para encontrar o valor exato do ponto ótimo, derivou-se a equação do modelo de regressão quadrático (equação 18) igualando-a a zero. A concentração de ZnO encontrada foi de 0,91 g.L⁻¹. A derivada segunda da equação é negativa, indicando que o ponto de inflexão calculado representa um ponto de máximo da degradação de nicotina.

Já para o TiO₂, o gráfico de contorno da Figura 3.16 demonstra que a concentração de catalisador afeta de forma mais branda o percentual de degradação

da nicotina, se comparado ao efeito do catalisador ZnO. Verifica-se que no intervalo de concentração estudado existe um ponto onde a degradação atinge um máximo.

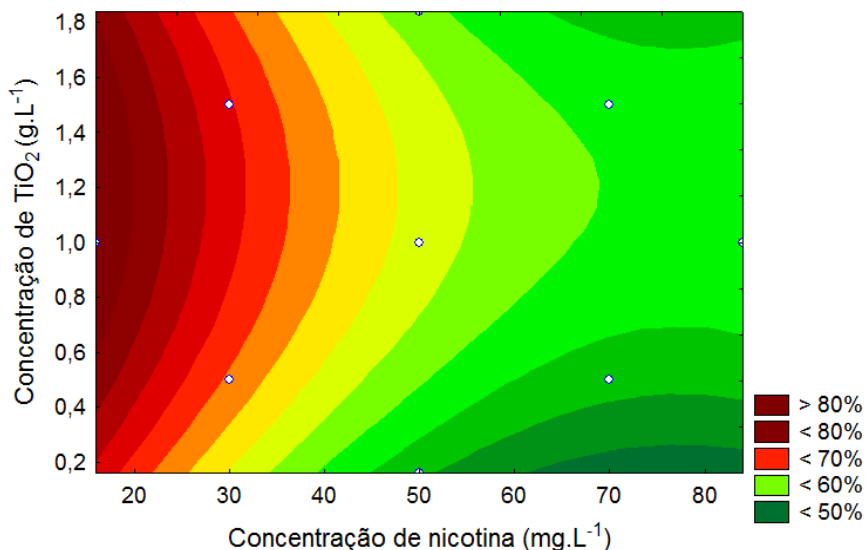


Figura 3.16 – Gráfico de contorno do percentual de degradação fotocatalítica pela concentração inicial de nicotina e concentração de TiO₂ (pH = 7,0, T = 30°C e 5,0 mW.cm⁻²).

Para calcular o ponto ótimo da curva da concentração de TiO₂, derivou-se a equação do modelo quadrático obtido (equação 19), igualando-a a zero. A concentração de TiO₂ é de 1,20 g.L⁻¹. A derivada segunda da equação é negativa, indicando que o ponto de inflexão calculado representa um ponto de máximo da variável resposta.

3.2.4 Efeito do pH

O pH inicial do meio reacional é um parâmetro complexo, pois ele está intimamente relacionado com o estado de ionização da superfície catalítica. O pH é capaz de alterar as interações eletrostáticas entre a superfície do semicondutor, as moléculas do solvente, do substrato e os radicais formados durante a reação (QAMAR e MUNEEER, 2009).

O ZPC do óxido de zinco é em pH 9,0. Acima deste valor a superfície do ZnO está carregada negativamente e, para valores inferiores, carregada positivamente. Já o TiO₂ apresenta ZPC em pH 6,8.

A Figura 3.17 apresenta um comparativo dos percentuais de degradação obtidos nos pontos axiais relativos ao pH dos dois planejamentos realizados.

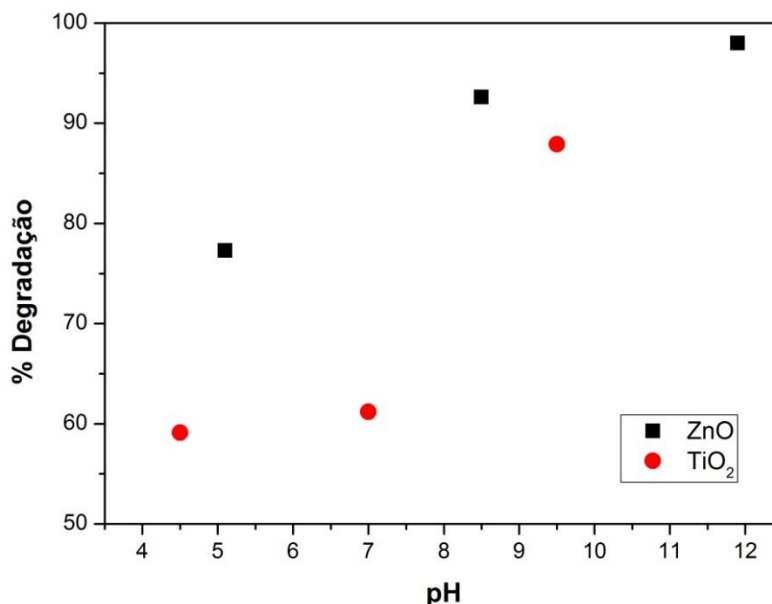


Figura 3.17 – Comparação dos pontos axiais de pH entre os DCCRs com ZnO e TiO₂ ($C_{\text{nicotina}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{catalisador}} = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$, $5,0 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Nos experimentos com ZnO, o pH apresentou efeito positivo de grande influência sobre a variável resposta. Resultados semelhantes foram encontrados para corante (BEHNAJADY *et al.*, 2006) e fungicida (KHODJA *et al.*, 2001). Verifica-se que em pH ácido, a degradação sofre grande prejuízo, pois nessa condição o ZnO sofre dissolução (BEHNAJADY *et al.*, 2006) e fotocorrosão, levando à formação de íons Zn^{2+} (DANESHVAR *et al.*, 2004).

No caso do TiO₂ a degradação da molécula orgânica também é beneficiada com o aumento do pH. No entanto, a diferença na resposta entre pH 4,5 e 7,0 se mostrou muito menor em relação a diferença observada entre os pHs 7,0 e 9,5. Resultado semelhante foi observado com a molécula da tetraciclina (BUTH, 2009).

3.2.5 Ensaios otimizados com os catalisadores comerciais

Após a análise dos efeitos das três variáveis, foram realizados ensaios nas condições ótimas encontradas, ou seja, aquelas que mais favorecem a degradação da nicotina.

O ensaio com o catalisador ZnO foi realizado utilizando a concentração inicial de nicotina de 30 mg.L^{-1} , nível inferior do DCCR. Fez-se a opção de trabalhar com esta concentração em detrimento da mais baixa testada, de 16 mg.L^{-1} , tendo em vista a minimização do erro experimental. A concentração ótima de catalisador, calculada no item 3.2.3, foi de $0,91 \text{ g.L}^{-1}$. Já o pH do meio reacional correspondeu ao nível mais alto do planejamento, de 10,5. Não foi utilizado o pH mais alto testado por haver uma adição considerável de NaOH para fazer o ajuste.

Já o ensaio otimizado com TiO_2 foi realizado com a concentração de nicotina de 30 mg.L^{-1} e com o pH mais alto testado, de 9,5. A concentração de catalisador do ponto ótimo foi de $1,20 \text{ g.L}^{-1}$. As demais condições experimentais foram mantidas constantes, como a temperatura de 30°C e a irradiação de $5,0 \text{ mW.cm}^{-2}$.

A Figura 3.18 apresenta os ensaios realizados no ponto ótimo para os dois catalisadores comerciais.

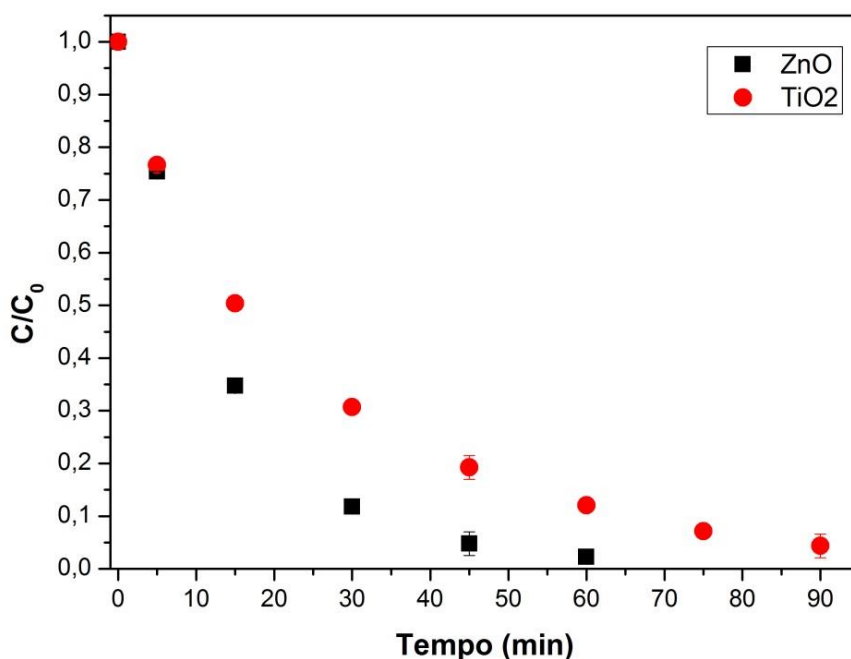


Figura 3.18 – Ensaio otimizados com ZnO e TiO_2 para a degradação da nicotina ($C_{\text{nicotina}} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; Ensaio com ZnO: pH = 10,5 e $C_{\text{ZnO}} = 0,91 \text{ g.L}^{-1}$; Ensaio com TiO_2 : pH = 9,5 e $C_{\text{TiO}_2} = 1,20 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $5,0 \text{ mW.cm}^{-2}$).

O ensaio com o ZnO apresentou degradação de, aproximadamente, 98% em uma hora. Já o TiO_2 degradou cerca de 88% da nicotina em solução após 60 minutos, e 95,6% em uma hora e meia de reação.

3.2.6 Desempenho dos catalisadores não convencionais

Para a avaliação da atividade fotocatalítica dos diferentes catalisadores não convencionais foram realizados ensaios de degradação nas condições ótimas encontradas para os catalisadores comerciais (Tabela 3.7). Os catalisadores contendo zinco foram testados no ponto ótimo identificado para o ZnO e, da mesma forma, os catalisadores contendo titânio no ponto ótimo do TiO₂. O catalisador SiM foi avaliado nas duas condições por apresentar em sua composição ambos os metais. A composição química destes catalisadores pode ser encontrada na Tabela I do Apêndice C (item C.1). Além disso, ensaios preliminares de adsorção, apresentados no Apêndice C (item C.2), permitiram concluir que o tempo de escuro adotado de 60 minutos é suficiente para que se estabeleça o equilíbrio de adsorção na superfície destes catalisadores.

Tabela 3.7 – Condições dos ensaios de avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados.

Catalisadores		Condições do ensaio
<i>Contendo zinco</i>	SiZn, SiPZn, SiM	$C_{\text{nicotina}} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{\text{catalisador}} = 0,91 \text{ g.L}^{-1}$; pH = 10,5
<i>Contendo titânio</i>	SiTi, SiBT, SiM	$C_{\text{nicotina}} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{\text{catalisador}} = 1,20 \text{ g.L}^{-1}$; pH = 9,5

A Figura 3.19 apresenta os resultados obtidos para os catalisadores contendo zinco, e também a curva de degradação do ensaio do ponto ótimo utilizando ZnO comercial. Observa-se que entre os catalisadores não convencionais, SiM é o que apresenta maior percentual de degradação da nicotina (34,8%), seguido por SiPZn (28,5%) e SiZn (24,8%). Todos eles, no entanto, com desempenho significativamente inferior ao do ZnO comercial para esta reação.

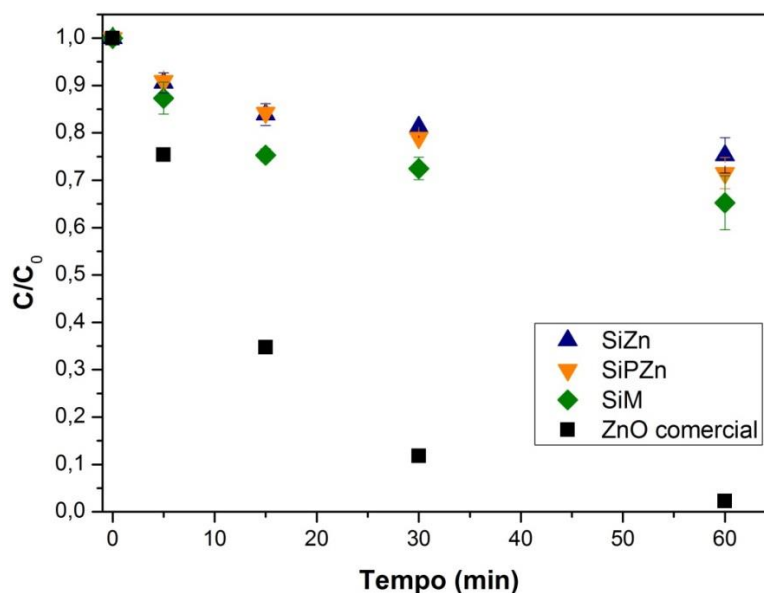


Figura 3.19 – Ensaio de degradação com catalisadores sintetizados contendo zinco ($C_{\text{catalisador}} = 0,91 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 10,5$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $5,0 \text{ mW.cm}^{-2}$).

A Tabela 3.8 permite comparar estes catalisadores. Nota-se que quanto maior a área específica, maior é a degradação de nicotina observada ($\text{SiM} > \text{SiPZn} > \text{SiZn}$). A energia de *band gap* (E_g) é outro fator igualmente relevante no processo fotocatalítico. Quanto menor for a energia de *band gap* de um catalisador, menos energia proveniente da irradiação é requerida para realizar a foto ativação do mesmo. O melhor desempenho foi verificado com o catalisador de menor *band gap* (SiM).

Tabela 3.8 – Comparação qualitativa entre os parâmetros de caracterização dos catalisadores não convencionais contendo zinco.

Parâmetro	Comparação
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	$\text{SiM} > \text{SiPZn} > \text{SiZn}$
$D_p (\text{nm})$	$\text{SiPZn} > \text{SiZn} > \text{SiM}$
$V_p (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$	$\text{SiPZn} > \text{SiM} > \text{SiZn}$
$E_g (\text{eV})$	$\text{SiZn} > \text{SiPZn} > \text{SiM}$

A Figura 3.20 apresenta os ensaios de atividade fotocatalítica com os catalisadores contendo titânio, assim como o ensaio de degradação no ponto ótimo do TiO_2 comercial.

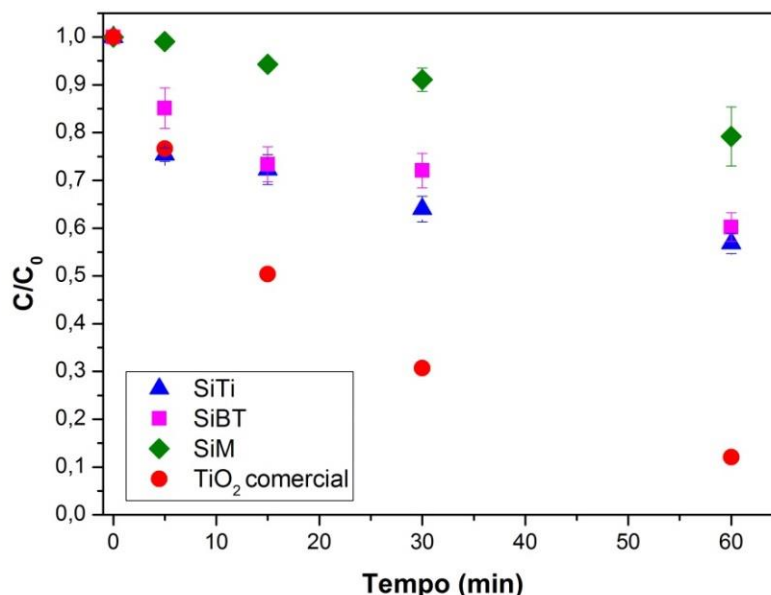


Figura 3.20 – Ensaio de degradação com catalisadores sintetizados contendo titânio ($C_{\text{catalisador}} = 1,20 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 9,5$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $5,0 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Dentre os não convencionais, a maior degradação é observada com o catalisador SiTi (43,2%), seguido por SiBT (39,8%). O catalisador SiM foi o que apresentou o menor percentual, 20,8%. Pela Tabela 3.9, observa-se que o catalisador SiTi, que apresenta a maior degradação, possui a maior área específica, a menor energia de *band gap* e também a maior razão Ti/Si (Apêndice C, item C.1). E, apesar de SiM apresentar uma área maior que SiBT, este ainda obteve melhor desempenho, provavelmente associado a menor energia de *band gap*.

Tabela 3.9 – Comparação qualitativa entre os parâmetros de caracterização dos catalisadores não convencionais contendo titânio.

Parâmetro	Comparação
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	SiTi > SiM > SiBT
$D_p (\text{nm})$	SiBT > SiTi > SiM
$V_p (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$	SiTi > SiBT > SiM
$E_g (\text{eV})$	SiM > SiBT > SiTi

Entre todos os catalisadores sintetizados, SiTi foi o que apresentou o melhor percentual de degradação da nicotina em uma hora. Este catalisador é o que apresenta o maior volume de poros ($1,95 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), a maior área específica ($279,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), e também a menor energia de *band gap* ($1,78 \text{ eV}$) entre todos os catalisadores não convencionais testados.

3.3 Cinética de degradação da nicotina

Conforme comentado no Capítulo 1, o modelo cinético mais utilizado para tratar a degradação fotocatalítica de poluentes em águas é o modelo de Langmuir-Hinshelwood para reações unimoleculares. Tal modelo remete a uma cinética de pseudoprimeira ordem para concentrações muito baixas de reagente. Para verificar se ocorre ajuste dos dados experimentais a este modelo, foi calculado o coeficiente de correlação médio de todos os experimentos realizados.

Até 60 minutos de reação, o R^2 médio dos experimentos do DCCR com ZnO é de 0,9712. Com este resultado é possível afirmar que a degradação da molécula da nicotina com óxido de zinco segue uma cinética de pseudoprimeira ordem até 60 minutos da reação.

Já nos experimentos relativos ao DCCR com TiO_2 o coeficiente de correlação médio até os 60 minutos da reação foi de 0,9723. Logo, é possível afirmar que até este tempo a reação segue uma cinética de pseudoprimeira ordem.

O gráfico do logaritmo natural da concentração relativa pelo tempo (Figura 3.21) foi construído com dados experimentais dos ensaios de degradação do ponto ótimo dos dois catalisadores comerciais até 30 minutos de reação. Fazendo um ajuste linear dos dados, encontra-se a constante cinética de $0,066 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 \cong 1$) para o semicondutor ZnO. Já para o TiO_2 , a constante cinética calculada pelo ajuste da reta foi de $0,037 \text{ min}^{-1}$ (R^2 de 0,99).

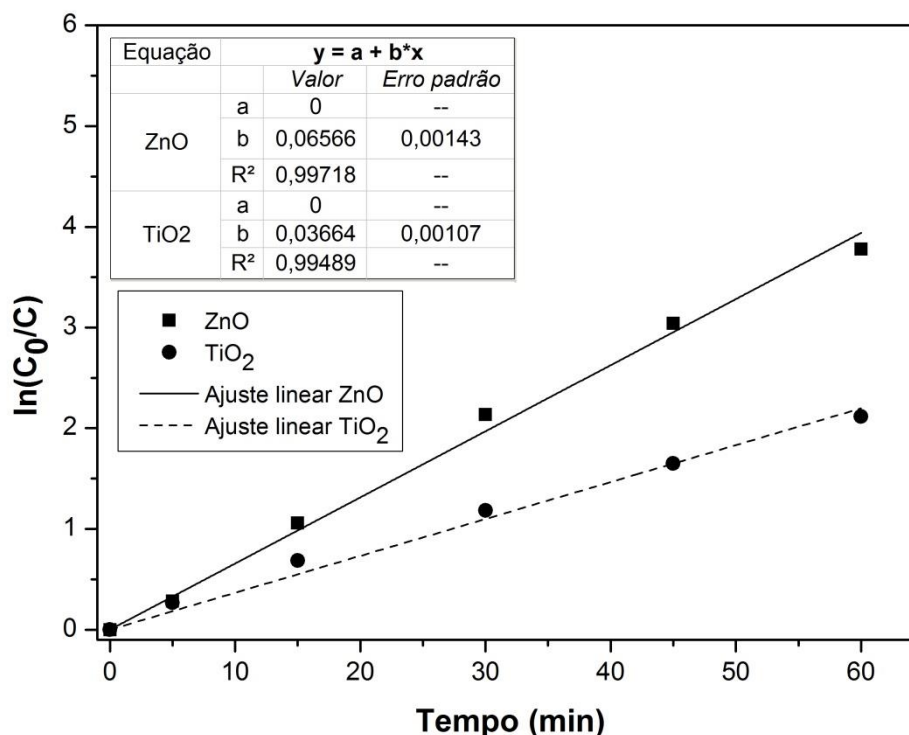


Figura 3.21 – Gráfico de $\ln(C_0/C)$ versus tempo dos ensaios de degradação do ponto ótimo ($C_{\text{nicotina}} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; Ensaio com ZnO: pH = 10,5 e $C_{\text{ZnO}} = 0,91 \text{ g.L}^{-1}$; Ensaio com TiO₂: pH = 9,5 e $C_{\text{TiO}_2} = 1,20 \text{ g.L}^{-1}$, T = 30°C, 5,0 mW.cm⁻²).

Conclui-se que o modelo proposto de fato representa a cinética de degradação fotocatalítica da nicotina em 60 minutos para os dois catalisadores comerciais empregados neste estudo.

3.4 Informações adicionais sobre a reação

Nas análises realizadas em HPLC pôde-se constatar a formação de intermediários e subprodutos da degradação da nicotina em solução aquosa. Um acompanhamento dos picos dos cromatogramas foi realizado nos ensaios dos pontos ótimos dos dois catalisadores comerciais com as amostras de diferentes tempos da reação, conforme mostra a Figura 3.22. Esta análise restringiu-se ao nível quantitativo, pois não foi possível realizar uma caracterização de tais compostos.

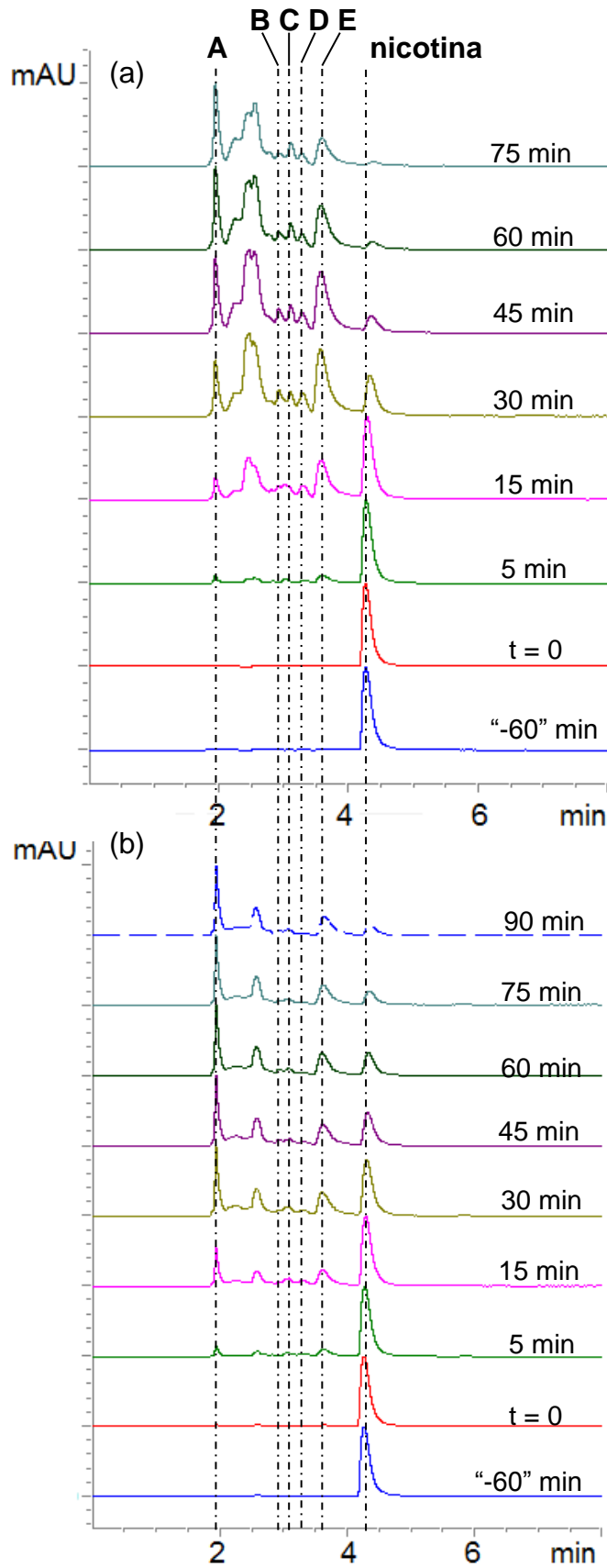


Figura 3.22 – Cromatogramas dos ensaios de degradação no ponto ótimo com (a) ZnO e (b) TiO₂ ($C_{\text{nicotina}} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; Ensaio com ZnO: $C_{\text{ZnO}} = 0,91 \text{ g.L}^{-1}$; Ensaio com TiO₂: $C_{\text{TiO}_2} = 1,20 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $5,0 \text{ mW.cm}^{-2}$).

A Tabela 3.10 relaciona os picos que foram acompanhados com os seus respectivos tempos de retenção.

Tabela 3.10 – Picos identificados nos ensaios de degradação.

Picos	Tempo de retenção médio (min)
A	1,92
B	2,90
C	3,08
D	3,25
E	3,59

A Figura 3.23 apresenta os valores das áreas dos picos que foram acompanhados.

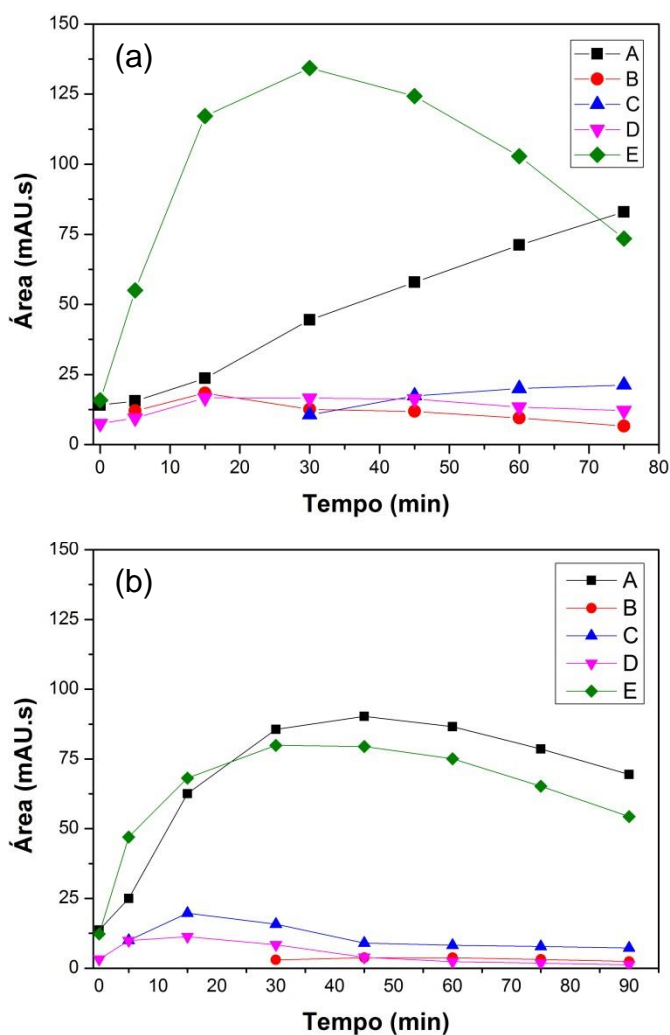


Figura 3.23 – Área dos picos formados pelo tempo de reação nos ensaios de degradação no ponto ótimo com (a) ZnO e (b) TiO₂.

Na Figura 3.23a é possível observar que o(s) composto(s) do pico A se formam aos cinco minutos de reação no ensaio com ZnO e sua área, assim como sua concentração na solução, cresce de forma linear até uma hora e quinze de reação. Já na Figura 3.23b, que apresenta o comportamento dos picos dos cromatogramas observados no ensaio com TiO₂, a área deste pico cresce e atinge seu máximo aos 45 minutos de reação. A partir de então, a concentração diminui até a última amostra de reação.

O pico B surge aos cinco minutos de reação no ensaio com ZnO. Sua concentração atinge um ponto de máximo em 15 minutos e depois decresce. No ensaio com TiO₂ este pico surge apenas aos 30 minutos de reação, atinge sua concentração máxima aos 45 minutos e depois diminui sensivelmente.

O pico C surge aos 30 minutos de reação com ZnO e sua concentração aumenta até o final da reação. Já no ensaio com TiO₂, ele surge aos cinco minutos e cresce rapidamente até 15 minutos, ponto a partir do qual sua área apresenta decréscimo.

O pico D está presente nos cromatogramas das amostras pré-adsorção de ambos os ensaios, podendo indicar a existência de uma forma oxidada da nicotina em água. Na reação com ZnO, ele cresce até 15 minutos, sua concentração aparentemente estabiliza até 45 minutos, e depois começa a decair. Já na reação com TiO₂, a área aumenta até 15 minutos e depois sofre brusca queda até uma hora e meia de reação.

Por fim, o pico E aparece nos cromatogramas das amostras pós-adsorção dos dois ensaios avaliados. Em ambos, ele cresce consideravelmente até 30 minutos de reação, e depois o(s) composto(s) são consumidos até o final da reação.

Conclusões

A degradação fotocatalítica da molécula de nicotina em solução aquosa foi estudada em um reator batelada e sob irradiação ultravioleta. Ensaios preliminares demonstraram que o equilíbrio de adsorção da nicotina na superfície do catalisador ZnO é estabelecido em 30 minutos, em pH 8,5, e cerca de 60 minutos na superfície do TiO₂, em pH 7,0.

Diferentes graus de agitação magnética da suspensão de nicotina foram avaliados de forma a garantir que as etapas difusivas não estivessem sendo as responsáveis pela cinética da reação. Além disso, testes adicionais demonstraram que, nas condições experimentais utilizadas, o processo não sofre perdas por evaporação da solução.

A degradação da molécula devido à fotólise foi de 5,5% em pH 8,5, e 2,3% em pH 7,0. Essa diferença foi atribuída ao estado de protonação da nicotina que, em pH neutro, já se encontra na forma ionizada e mais difícil de ser quebrada.

Os catalisadores comerciais ZnO e TiO₂ foram estudados em dois planejamentos experimentais distintos. Em ambos, o pH inicial da solução demonstrou ser a variável de maior influência sobre a resposta, no caso o percentual de degradação da nicotina em uma hora de reação. Concluiu-se também que a concentração inicial do contaminante tem efeito negativo, pois maiores percentuais de degradação foram observados com menores concentrações de nicotina. A concentração de catalisador em suspensão apresentou um ponto ótimo em ambos os delineamentos, 0,91 g.L⁻¹ de ZnO, e 1,20 g.L⁻¹ de TiO₂.

Com isso, ensaios de maior duração foram realizados nas melhores condições encontradas para promover a degradação da molécula. Obteve-se um percentual de 98% utilizando ZnO em suspensão para uma hora de reação. Já no

experimento com TiO_2 , a degradação atingiu cerca de 88%, para o mesmo tempo de reação, e 95,6% em uma hora e meia.

Catalisadores não convencionais preparados a partir de resíduos químicos tiveram suas atividades fotocatalíticas testadas com a molécula da nicotina nas condições otimizadas encontradas. O catalisador preparado a partir de resíduo de uma indústria petroquímica, contendo titânio em sua composição, foi o que apresentou maior percentual de degradação, cerca de 43% em uma hora. Dentre os cinco catalisadores que foram testados, este foi o que apresentou a menor energia de *band gap* e a maior área específica.

Na avaliação da cinética da reação, foi possível observar que até os 60 minutos a degradação segue uma cinética de pseudoprimeira ordem com os dois catalisadores comerciais.

Sugestões para Trabalhos Futuros

O estudo da degradação da nicotina em solução aquosa por processos oxidativos avançados foi pouco explorado até o momento. Com este trabalho foi possível concluir que a fotocatalise heterogênea é uma tecnologia capaz de degradar de forma satisfatória este alcaloide altamente tóxico em água. Para os próximos trabalhos envolvendo o tema sugere-se:

- estudar a reação de degradação fotocatalítica sob radiação visível;
- realizar a identificação de intermediários e subprodutos e com isso propor mecanismos para a reação de degradação da nicotina em água, até o momento não encontrado na literatura;
- fazer estudos toxicológicos da solução final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, I., FASIHULLAH, Q., NOOR, A., ANSARI, I. A., ALI, Q. N. M. **Photolysis of riboflavin in aqueous solution: a kinetic study.** *International Journal of Pharmaceutics*, v. 280, p. 199-208, 2004.

AKCAY, G., YURDAKOC, K. **Removal of nicotine and its pharmaceutical derivatives from aqueous solution by raw bentonite and dodecylammonium-bentonite.** *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 67, p. 451-454, 2008.

ALONSO, S. G., VALCARCEL, Y., MONTERO, J. C., CATALA, M. **Nicotine occurrence in bottled mineral water: Analysis of 10 brands of water in Spain.** *Science of the Total Environment*, v. 416, p. 527-531, 2012.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery.** *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.

ANVISA. *Resolução – RDC nº 14 de 15 de março de 2012.* Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/d50d8f804d44b146bcecf4031a95fac/Resolucao_RDC_14_Teores_e_Aditivos_16Mar12.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em 20 de mar. 2014.

BARCELLOS, M. **Eletroforese capilar na determinação rápida de nitrato e nicotina em diferentes amostras.** Dissertação de Mestrado. UFSC, Florianópolis, Brasil, 2012.

BEHNAJADY, M. A., MORDIRSHAJLA, N., HAMZAVI, R. **Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. acid yellow 23 by ZnO photocatalyst.** *Journal of Hazardous Materials*, v.133, p. 226-232, 2006.

BENOTTI, M. J., BROWNAWELL, B. J. **Distributions of pharmaceuticals in an urban estuary during both dry- and wet-weather conditions.** *Environmental Science Technology*, v. 4, p. 5795–5802, 2007.

BENOWITZ, N. L. **Nicotine Safety and Toxicity.** Oxford University Press: New York, p. 203, 1998.

BENOWITZ, N. L., JACOB, P. 3rd. **Pharmacokinetics and metabolism of nicotine and related alkaloids.** *Neuronal Nicotinic Receptors: Pharmacology and Therapeutic Opportunities* (Americ SP and Brioni JD eds), p. 211-234, Wiley-Liss, Inc., New York, 1998.

- BHATKHANDI, D. S., PANGARKAR, V. G., BEENACKERS, A. A. C. M. **Photocatalytic degradation for environmental applications – a review.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, p. 102-116, 2002.
- BOREEN, A. L., ARNOLD, W. A., MCNEILL, K. **Photochemical Fate of Sulfa Drugs in the Aquatic Environment: Sulfa Drugs Containing Five-Membered Heterocyclic Groups.** *Environmental Science Technology*, v. 38, p. 3933-3940, 2004.
- BORGERDING, M. F., PERFETTI, T. A., RALAPATI, S. **Analytical determination of nicotine and related compounds and their metabolites.** Capítulo 9, p. 285-391, 1999.
- BRADLEY, P. M., BARBER, L. B., KOLPIN, D. W., MCMAHON, P. B., CHAPELLE, F. H. **Biotransformation of caffeine, cotinine, and nicotine in stream sediments: implications for use as wastewater indicators.** *Environmental Toxicological Chemistry*, v. 26, p. 1116-1121, 2007.
- BRIŠKI, F., HORGAS, N., VUKOVIĆ, M., GOMZI, Z. **Aerobic composting of tobacco industry solid waste-simulation of the process.** *Clean Technology Environmental Policy*, v. 5, p. 295–301, 2003.
- BUENO, M. J. M., HERNANDO, M., HERRERA, S., GÓMEZ, M., FERNÁNDEZ-ALBA, A., BUSTAMANTE, I., GARCÍA-CALVO, E. **Pilot survey of chemical contaminants from industrial and human activities in river waters in Spain.** *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 90, p. 321-343, 2010.
- BUERGE, I.J., KAHLE, M., BUSER, H.R., MULLER, M.D., POIGER, T. **Nicotine derivatives in wastewater and surface waters: application as chemical markers for domestic wastewater.** *Environmental Science and Technology*, v. 42 (17), 6354–6360, 2008.
- BUTH, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado.** Dissertação de Mestrado. UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2009.
- CAO, G., LU, J., WANG, G. **Photolysis kinetics and influencing factors of bisphenol S in aqueous solutions.** *Journal of Environmental Sciences*, v. 24 (5), p. 846-851, 2012.
- CHEN, D., RAY, A. K. **Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension.** *Water Research*, v. 32, p. 3223-3234, 1998.
- CHOINA, J., KOSSLICK, H., FISCHER, CH., FLECHSIG, G.-U., FRUNZA, L., SCHULZ, A. **Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen**

pollutions in water over titania catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 129, p. 589-598, 2013.

CONAMA. *Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 20 de mar. 2014.

CUNHA, G. H., JORGE, A. R. C., FONTELES, M. M. F., SOUSA, F. C. F., VIANA, G. S. B., VASCONCELOS, S. M. M. **Nicotina e tabagismo.** *Revista Eletrônica Pesquisa Médica*, v. 1, n.4, 2007.

DANESHVAR, N., SALARI, D., KHATAEE, A. R. **Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 162, p.317-322, 2004.

DAVIS, A. P., HUANG, C. P. **Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process.** *Water Science Technology*, v. 21 p. 455-464, 1989.

DAWSON, D. A., FORT, D. J., SMITH, G. J., NEWELL, D. L., BANTLE, J. A. **Evaluation of the developmental toxicity of nicotine and cotinine with frog embryo teratogenesis assay: *Xenopus*.** *Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis*, v. 8, p. 329-338, 1988.

DIJKEN, A.V., JANSSEN, A.H., SMITSMANS, M.H.P., MEIJERINK, A. **Size-selective photoetching of nanocrystalline semiconductor particles.** *Chemistry of Materials*, v.10, p. 3513-3522, 1998.

EPA. *Advanced Photochemical Oxidation Processes*. Washington, DC, 1998. Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/30004S7Z.pdf>>. Acesso em 20 de mar. 2014.

EPA. *Hazardous Waste Listings*. Washington, DC, 2012. Disponível em: <http://www.epa.gov/wastes/hazard/wastetypes/pdfs/hw_listref_Sep2012.pdf>. Acesso em 20 de mar. 2014.

ERDEMOĞLU, S., AKSU, S. K., SAYILKAN, F., IZGI, B., ASILTÜRK, M., SAYILKAN H., FRIMMEL, F., GÜÇER, Ş. **Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC–MS.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 469-476, 2008.

ERIKSEN, M., MACKAY, J., ROSS, H. **The Tobacco Atlas.** 4th Edition. American Cancer Society, 2012.

- FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. Tese de Doutorado. EESC/USP, São Carlos, SP, Brasil, 2005.
- GAGNÉ, F., BLAISE, C., FOURNIER, M., HANSEN, P. D. **Effects of selected pharmaceutical products on phagocytic activity in *Elliptio complanata* mussels**. *Comparative Biochemistry and Physiology - Part C: Toxicology & Pharmacology*, v. 143, p. 179–186, 2006.
- GODFREY, E., WOESSNER, W. W., BENOTTI, M. J. **Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, western Montana**. *Ground Water*, v. 45, p. 263-271, 2007.
- GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. **A review imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions**. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2004.
- GOUVÊA, C. A. K., WYPYCHA, F., MORAES, S. G., DURÁN, N., NAGATA, N., PERALTA-ZAMORA, P. **Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution**. *Chemosphere*, v. 40, p. 433-440, 2000.
- HAN, J., LOU, Y., SINGHAL, N., WANG, L., GAO, W. **Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation**. *Chemical Engineering Journal*, v. 213, p. 150-162, 2012.
- HERRMANN, J. M., GUILLARD, C., PICHAT, P. **Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for water treatment**. *Catalysis Today*, v. 17, p.7-20, 1993.
- HERRMANN, J. **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants**. *Catalysis Today*, v. 53, 115-129, 1999.
- HERRMANN, J. M. **Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications**. *Topics in Catalysis*, v. 34, p. 49-65, 2005.
- HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., WONYONG, C., BAHNEMANNT, D. W. **Environmental Applications of semiconductor photocatalysis**. *Chemical Reviews*, v. 95, n.1, p. 69-96, 1995.
- HSU, L-J., LEE, L-T., LIN, C-C. **Adsorption and photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using P-25 TiO₂**. *Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 698-705, 2011.

- HUANG, C., DONG, C., TANG, Z. **Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment.** *Journal of Waste Management*, v.13, p. 361-377, 1993.
- HUERTA-FONTELA, M., GALCERAN, M. T., MARTIN-ALONSO, J., VENTURA, F. **Occurrence of psychoactive stimulatory drugs in wastewaters in north-eastern Spain.** *Science of the Total Environment*, v. 397, p. 31-40, 2008a.
- HUERTA-FONTELA, M., GALCERAN, M. T., VENTURA, F. **Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant.** *Environmental Science & Technology*, v. 42, p. 6809-6816, 2008b.
- HUKKANEN, J., JACOB III, P., BENOWITZ, N. L. **Metabolism and disposition kinetics of nicotine.** *The American Society for Pharmacology and Experimental Therapeutics - Pharmacological reviews*, v. 57, n. 1 p. 79-115, 2005.
- JIAO, S., ZHENG, S., YIN, D., WANG, L., CHEN, L. **Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria.** *Chemosphere*, v. 73, p. 377-382, 2008.
- JUNIOR, N. J. O. B. **Estudo cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO₂ imobilizado.** Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- KANIOU, S., PITARAKIS, K., BARLAGIANNI, I., POULIOS, I. **Photocatalytic oxidation of sulfamethazine.** *Chemosphere*, v. 60, p. 372-380, 2005.
- KHODJA, A. A., SEHILI, T., PILICHOWSKI, J. F., BOULE, P. **Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions.** *Journal of Photochemistry and Photobiology*, v.141, p.231-239, 2001.
- KLAMERTH, N., MALATO, S., MALDONADO, M. I., AGUERA, A., FERNANDEZ-ALBA, A. R. **Application of photo-fenton as a tertiary treatment of emerging contaminants in municipal wastewater.** *Environmental Science & Technology*, v. 44, p. 1792-1798, 2010.
- KONSTANTINO, I. K, ALBANIS, T. A. **TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, p. 1-14, 2004.
- LAVOIE, F. W., FACEP, HARRIS, T. M. **Fatal nicotine ingestion.** *The Journal of Emergency Medicine*, v. 9, p. 133-136, 1991.
- LAZAREVIC, N., ADNADJEVIC, B., JOVANOVIC, J. **Adsorption of nicotine from aqueous solution onto hydrophobic zeolite type USY.** *Applied Surface Science*, v. 257, p. 8017-8023, 2011.

- LI, D., HANEDA, H. **Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis.** *Chemosphere*, v. 51, p. 129-137, 2003.
- LIU, H-L., YANG, T. C-K. **Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* and *Lactobacillus helveticus* by ZnO and TiO₂ activated with ultraviolet light.** *Process Biochemistry*, v. 39, p.475-481, 2003.
- LU, C., WU, Y., MAIS, F., CHUNG, W., WU, C., CHEN, C. **Degradation efficiencies and mechanisms of the ZnO-mediated photocatalytic degradation of Basic Blue 11 under visible light irradiation.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 310, p.159-165, 2009.
- MACHADO, T. C. **Degradação fotocatalítica de rosuvastatina em solução aquosa empregando ZnO em suspensão. Cinética, subprodutos e toxicidade.** Dissertação de Mestrado. UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2011.
- MENG, X. J., LU, L. L., GU, G. F., XIAO, M. **A novel pathway for nicotine degradation by *Aspergillus oryzae* 112822 isolated from tobacco leaves.** *Research in Microbiology*, v. 161, p. 626-633, 2010.
- MONTAGNER, C. C., PASCHOALINO, M. P., JARDIM, W. F. **Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar.** Caderno Temático, v. 4, Campinas: UNICAMP, 2005.
- NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. **A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Instituto de Química UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1997.
- NOVOTNY, T. E., ZHAO, F. **Consumption and production waste: another externality of tobacco use.** *Tobacco Control*, v. 8, p. 75-80, 1999.
- OLIVEIRA, C. B., KNISS, C. T., DIAS, L. B., BACAICOA, M. H. **Estudo da nicotina através da Quimioprevenção.** *Revista Ibirapuera*, São Paulo, n. 1, p. 26-30, 2011.
- OLLIS, D. F., PELIZZETTI, E., SERPONE, N. **Photocatalysed.** *Environmental Science Technology*, v. 25, n. 29, 1991.
- PAGE-SHARP, M., HALE, T. W., HACKETT, L. P., KRISTENSEN, J. H., ILETT, K. F. **Measurement of nicotine and cotinine in human milk by high-performance liquid chromatography with ultraviolet absorbance detection.** *Journal of Chromatography B*, v. 796, p. 173-180, 2003.
- PARMON, V., EMELINE A. V., SERPONE, N. **Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis.** *International Journal of Photoenergy*, v. 4, p. 91-131, 2002.
- PERA-TITUS, M., GARCIA-MOLINA, V., BANOS, M. A., GIMENEZ, J., ESPLUGAS, S. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review.** *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 47, p. 219-256, 2004.

PRAÇA, F. S. G. **Liberação e permeação in vitro de produtos transdérmicos: um estudo metodológico de aparatos e de condições experimentais.** Tese de Doutorado. USP, Ribeirão Preto, SP, Brasil, 2011.

QAMAR, M., MUNEEER, M. **A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin.** *Desalination*, v. 249, p. 535-540, 2009.

RAKIC, V., DAMJANOVIC, L., RAC, V., STOSIC, D., DONDUR, V., AUROUX, A. **The adsorption of nicotine from aqueous solutions on different zeolite structures.** *Water Research*, v.44, p. 2047-2057, 2010.

RODRIGUEZ, S., SANTOS, A., ROMERO, A. **Effectiveness of AOP's on abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates: Nicotine removal with Fenton's Reagent.** *Desalination*, v. 280, p. 108-113, 2011.

RODRÍGUEZ, E. M., MÁRQUEZ, G., LÉON, E. A., ÁLVAREZ, P. M., AMAT, A. M. **Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds.** *Journal of Environmental Management*, v. 127, p.114-124, 2013.

ROSAL, R., RODRÍGUEZ, A., PERDIGÓN-MELÓN, J. A., PETRE, A., GARCÍA-CALVO, E., GÓMEZ, M. J., AGÜERA, A., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. **Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation.** *Water Research*, v. 44, p. 578-588, 2010.

ROSEMBERG, J. **Nicotina: Droga Universal.** Ficha catalográfica preparada pelo Centro Técnico de Documentação/GTIS/SES. São Paulo: SES/CVE, 2005.

RUAN, A., MIN, H., PENG, X., HUANG, Z. **Isolation and characterization of Pseudomonas sp. Strain HF-1, capable of degrading nicotine.** *Research in Microbiology*, v. 156, p. 700-706, 2005.

SAKTHIVEL, S., NEPPOLIAN, B., SHANKAR, M. V., ARABINDOO, B., PALANICHAMY, M., MURUGENSAN, V. **Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 77, p. 65-82, 2003.

SANTOS, S. K. **Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes.** Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

SELVAM, K., MURUGANANDHAM, M., MUTHUVEL, I., SWAMINATHAN, M. **The influence of inorganic oxidants and metals ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol.** *Chemical Engineering Journal*, v. 128 (1), p. 51-57, 2006.

SHIN, J. H., PARK, S. S., HA, C-S. **Adsorption behaviour of nicotine on periodic mesoporous organosilicas.** *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v.84, p.579-584, 2011.

SIEGMUND, B., LEITNER, E., PFANNHAUSER, W. **Determination of the nicotine content of various edible nightshades (Solanaceae) and their products and estimation of the associated dietary nicotine intake.** *Journal Agricultural and Food Chemistry*, v. 47, p. 3113-3120, 1999.

Sigma-Aldrich. *Nicotina*. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos, 2012.

SONG, N., WANG, D., SHAN, Z., SHI, L. **Influence of pH and dissolved organic matter on photolysis of metsulfuron-methyl.** *Procedia Environmental Sciences*, v. 18, p. 585-591, 2013.

STUART, M., LAPWORTH, D., CRANE, E., HART, A. **Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater.** *Science of the Total Environment*, v. 416, p. 1-21, 2012.

TAFFAREL, S. R. **Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa.** Dissertação de Mestrado. UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2007.

TAMBANI, P. C. **Estudo da degradação do fenol e seus intermediários pelo processo UV/H₂O₂.** Tese de doutorado. USP, São Paulo, SP, Brasil, 2010.

TARIQ, M. A., FAISAL, M., SAQUIB, M., MUNEER, M. **Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor.** *Dyes and Pigments*, v. 72 (2), p.1-8, 2008.

TEIJON, G., CANDELA, L., TAMOH, K., MOLINA-DIAZ, A., FERNANDEZ-ALBA, A. R. **Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain).** *Science of the Total Environment*, v. 408, p. 3584-3595, 2010.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos.** *Caderno temático*, v. 3, Instituto de Química UNICAMP, Campinas/SP, 2004.

VALCARCEL, Y., ALONSO, S. G., RODRIGUEZ-GIL, J. L., GIL, A., CATALA, M. **Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk.** *Chemosphere*, v. 84, p. 1336-1348, 2011.

- VIDAL, A., HERRERO, J., ROMERO, M., SANCHEZ, B., SANCHEZ M. **Heterogeneous photocatalysis: degradation of ethylbenzene aqueous suspensions.** *Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry*, v. 79, p. 213-219, 1994.
- WANG, K-H., HSIEH, Y-H., CHOU, M-Y., CHANG, C-Y. **Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.21, p.1-8, 1999.
- WANG, M., YANG, G., MIN, H., LV, Z., JIA, X. **Bioaugmentation with the nicotine-degrading bacterium *Pseudomonas* sp; HF-1 in a sequencing batch reactor treating tobacco wastewater: Degradation study and analysis of its mechanisms.** *Water Research*, v. 43, p. 4187-4196, 2009.
- XI, Y., SHEN, YF., YANG, F., YANG, GJ., LIU, C., ZHANG, Z., ZHU, DH. **Removal of azo dye from aqueous solution by a new biosorbent prepared with *Aspergillus nidulans* cultured in tobacco wastewater.** *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 44, p. 815-820, 2013.
- YIN, S., HASEGAWA, H., MAEDA, D., ISHITSUKA, M., SATO, T. **Synthesis of visible-light-active nanosize rutile titânia photocatalyst by low temperature dissolution-precipitation process.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.163 p.1-8, 2004.
- YUAN, Y. J., LU, Z. X., WU, N., HUANG, L. J., LÜ, F. X., BIE, X. M. **Isolation and preliminary characterization of a novel nicotine-degrading bacterium, *Ochrobactrum intermedium* DN2.** *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 56, p. 45-50, 2005.
- ZHONG, W. H., ZHU, C. J., SHU, M., SUN, K. D., ZHAO, L., WANG, C., YE, Z. J., CHEN, J. M. **Degradation of nicotine in tobacco waste extract by newly isolated *Pseudomonas* sp ZUTSKD.** *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6935-6941, 2010.
- 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.

APÊNDICE A

A.1 Testes preliminares

Tabela A – Ensaio de adsorção com ZnO e TiO₂.

Tempo (min)	C/C ₀	
	ZnO	TiO ₂
0	1	1
30	0,970 ± 0,015	0,995 ± 0,004
60	0,972 ± 0,014	0,981 ± 0,013
90	0,968 ± 0,014	0,987 ± 0,005
120	0,972 ± 0,020	0,982 ± 0,015

Tabela B – Ensaio de evaporação.

Tempo (min)	C/C ₀
0	1
5	0,999 ± 0,032
15	1,019 ± 0,007
30	0,995 ± 0,012
60	0,991 ± 0,029

Tabela C – Ensaio de fotólise com pH 7,0 e 8,5.

Tempo (min)	C/C ₀	
	pH = 8,5	pH = 7,0
0	1	1
5	0,993 ± 0,009	0,990 ± 0,002
15	0,979 ± 0,004	0,984 ± 0,005
30	0,971 ± 0,003	0,978 ± 0,003
60	0,945 ± 0,008	0,977 ± 0,000
Degradação	5,5% ± 0,8%	2,3% ± 0,0%

Tabela D – Ensaios com diferentes concentrações do catalisador ZnO.

Tempo(min)	0,42 g.L ⁻¹	0,55 g.L ⁻¹	0,63 g.L ⁻¹	0,75 g.L ⁻¹	0,87 g.L ⁻¹
0	1	1	1	1	1
5	0,701 ± 0,001	0,715 ± 0,022	0,766 ± 0,077	0,686 ± 0,013	0,692 ± 0,023
15	0,458 ± 0,034	0,482 ± 0,026	0,406 ± 0,003	0,335 ± 0,018	0,221 ± 0,009
30	0,258 ± 0,007	0,241 ± 0,003	0,186 ± 0,016	0,153 ± 0,009	0,140 ± 0,003
60	0,121 ± 0,005	0,107 ± 0,006	0,050 ± 0,004	0,070 ± 0,009	0,064 ± 0,005
Degradação	87,9% ± 0,5%	89,3% ± 0,6%	91,2% ± 0,4%	93,0% ± 0,9%	93,6% ± 0,5%

Tabela E – Ensaios com diferentes graus de agitação.

Tempo (min)	C/C ₀			
	320 rpm	350 rpm	380 rpm	400 rpm
0	1	1	1	1
5	0,781 ± 0,011	0,743 ± 0,012	0,782 ± 0,001	0,692 ± 0,017
15	0,449 ± 0,003	0,405 ± 0,008	0,437 ± 0,017	0,358 ± 0,007
30	0,178 ± 0,008	0,204 ± 0,006	0,197 ± 0,027	0,177 ± 0,006
60	0,066 ± 0,006	0,074 ± 0,005	0,069 ± 0,004	0,067 ± 0,008
Degradação	93,4% ± 0,6%	92,6% ± 0,5%	93,1% ± 0,4%	93,3% ± 0,8%

A.2 Experimentos do planejamento experimental do ZnO

Experimento	(1) 30 mg.L ⁻¹ , 0,5 g.L ⁻¹ e pH = 6,5		(2) 70 mg.L ⁻¹ , 0,5 g.L ⁻¹ e pH = 6,5		(3) 30 mg.L ⁻¹ , 1,5 g.L ⁻¹ e pH = 6,5	
	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
-60	29,5		70,8		29,1	
0	28,4	1	66,3	1	28,2	1
5	26,4	0,929	56,3	0,850	18,8	0,972
15	20,8	0,733	39,2	0,591	12,4	0,647
30	12,5	0,439	28,2	0,426	6,3	0,428
60	4,8	0,167	12,8	0,193	2,3	0,218
Degradação	83,26%		80,71%		78,22%	

Experimento	(4) 70 mg.L ⁻¹ , 1,5 g.L ⁻¹ e pH = 6,5		(5) 30 mg.L ⁻¹ , 0,5 g.L ⁻¹ e pH = 10,5		(6) 70 mg.L ⁻¹ , 0,5 g.L ⁻¹ e pH = 10,5	
t (min)	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
-60	69,2		30,6		69,4	
0	66,0	1	26,3	1	56,3	1
5	59,9	0,908	14,1	0,537	41,7	0,741
15	47,5	0,720	4,4	0,168	21,8	0,387
30	28,5	0,432	0,80	0,030	9,2	0,164
60	14,6	0,221	0,37	0,014	3,5	0,062
Degradação	77,94%		98,61%		93,76%	

Experimento	(7) 30 mg.L ⁻¹ , 1,5 g.L ⁻¹ e pH = 10,5		(8) 70 mg.L ⁻¹ , 1,5 g.L ⁻¹ e pH = 10,5		(9) 16 mg.L ⁻¹ , 1,0 g.L ⁻¹ e pH = 8,5	
t (min)	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
-60	30,7		70,5		15,8	
0	24,0	1	61,7	1	14,8	1
5	13,8	0,574	49,4	0,801	13,9	0,565
15	4,9	0,204	31,4	0,509	11,6	0,204
30	1,9	0,080	16,2	0,262	7,6	0,072
60	0,69	0,029	6,2	0,101	4,3	0,015
Degradação	97,11%		89,94%		98,50%	

Experimento	(10) 84 mg.L ⁻¹ , 1,0 g.L ⁻¹ e pH = 8,5		(11) 50 mg.L ⁻¹ , 0,16 g.L ⁻¹ e pH = 8,5		(12) 50 mg.L ⁻¹ , 1,84 g.L ⁻¹ e pH = 8,5	
t (min)	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
-60	83,0		50,0		49,1	
0	77,5	1	42,8	1	45,7	1
5	63,0	0,814	27,1	0,632	38,3	0,839
15	38,6	0,499	18,4	0,430	34,9	0,764
30	23,2	0,300	14,8	0,346	30,1	0,660
60	10,4	0,134	7,8	0,181	10,6	0,232
Degradação	86,63%		81,86%		76,79%	

Experimento	(13) 50 mg.L ⁻¹ , 1,0 g.L ⁻¹ e pH = 5,1		(14) 50 mg L ⁻¹ , 1,0 g.L ⁻¹ e pH = 11,9		(15) 50 mg.L ⁻¹ , 1,0 g.L ⁻¹ e pH = 8,5	
t (min)	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
-60	50,2		50,5		51,1	
0	47,0	1	41,2	1	47,6	1
5	39,5	0,841	29,8	0,725	34,8	0,732
15	28,6	0,609	16,5	0,402	18,8	0,396
30	21,2	0,452	5,2	0,126	9,4	0,197
60	10,7	0,227	0,83	0,020	3,3	0,070
Degradação	77,3%		97,96%		93,08%	

Experimento	(16) 50 mg.L ⁻¹ , 1,0 g.L ⁻¹ e pH = 8,5		(17) 50 mg.L ⁻¹ , 1,0 g.L ⁻¹ e pH = 8,5	
t (min)	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
-60	51,2		51,1	
0	47,8	1	47,4	1
5	35,4	0,741	35,8	0,756
15	19,5	0,409	19,5	0,410
30	9,9	0,207	9,9	0,208
60	3,6	0,076	3,7	0,079
Degradação	92,44%		92,12%	

A.3 Experimentos do planejamento experimental do TiO₂

Experimento	(1) 30 mg.L ⁻¹ , 0,5 g.L ⁻¹ e pH = 5,5		(2) 70 mg.L ⁻¹ , 0,5 g.L ⁻¹ e pH = 5,5		(3) 30 mg.L ⁻¹ , 1,5 g.L ⁻¹ e pH = 5,5	
t (min)	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
-60	30,2		70,9		30,5	
0	29,6	1	69,0	1	28,6	1
5	26,4	0,888	66,4	0,963	25,0	0,875
15	21,4	0,721	60,5	0,877	20,8	0,727
30	16,6	0,560	51,9	0,752	14,6	0,511
60	10,0	0,337	40,9	0,593	8,6	0,301
Degradação	66,26%		40,73%		69,90%	

Experimento	(4) 70 mg.L ⁻¹ , 1,5 g L ⁻¹ e pH = 5,5		(5) 30 mg.L ⁻¹ , 0,5 g.L ⁻¹ e pH = 8,5		(6) 70 mg.L ⁻¹ , 0,5 g.L ⁻¹ e pH = 8,5	
t (min)	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
-60	70,3		30,6		69,7	
0	69,2	1	30,0	1	67,0	1
5	64,3	0,928	24,6	0,820	59,3	0,884
15	56,6	0,817	19,0	0,633	47,1	0,703
30	47,5	0,686	14,0	0,466	36,0	0,537
60	35,0	0,505	8,8	0,293	23,0	0,343
Degradação	49,45%		70,66%		65,66%	

Experimento	(7) 30 mg.L ⁻¹ , 1,5 g.L ⁻¹ e pH = 8,5		(8) 70 mg.L ⁻¹ , 1,5 g L ⁻¹ e pH = 8,5		(9) 16 mg.L ⁻¹ , 1,0 g.L ⁻¹ e pH = 7,0	
t (min)	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
-60	29,7		70,8		16,5	
0	28,7	1	68,1	1	13,5	1
5	23,3	0,812	56,2	0,826	10,1	0,818
15	16,6	0,577	41,7	0,612	7,0	0,614
30	11,3	0,393	29,9	0,439	3,2	0,424
60	5,9	0,204	18,3	0,269	2,6	0,191
Degradação	79,61%		73,07%		80,93%	

Experimento	(10) 84 mg.L ⁻¹ , 1,0 g.L ⁻¹ e pH = 7,0		(11) 50 mg.L ⁻¹ , 0,16 g.L ⁻¹ e pH = 7,0		(12) 50 mg.L ⁻¹ , 1,84 g.L ⁻¹ e pH = 7,0	
t (min)	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
-60	83,5		49,1		50,0	
0	82,2	1	48,2	1	48,9	1
5	72,2	0,878	42,1	0,873	43,8	0,895
15	58,9	0,716	33,9	0,704	37,0	0,756
30	47,4	0,577	28,0	0,582	30,4	0,623
60	33,2	0,405	19,5	0,406	21,8	0,446
Degradação	59,53%		59,45%		55,40%	

Experimento	(13) 50 mg.L ⁻¹ , 1,0 g.L ⁻¹ e pH = 4,5		(14) 50 mg L ⁻¹ , 1,0 g.L ⁻¹ e pH = 10,5		(15) 50 mg L ⁻¹ , 1,0 g.L ⁻¹ e pH = 7,0	
	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
-60	50,6		49,9		49,9	
0	48,8	1	47,1	1	47,5	1
5	44,6	0,913	26,6	0,563	42,2	0,889
15	37,6	0,770	24,0	0,509	33,9	0,715
30	30,5	0,624	14,5	0,307	28,6	0,603
60	20,0	0,409	5,7	0,121	18,9	0,399
Degradação	59,08%		87,90%		60,11%	

Experimento	(16) 50 mg.L ⁻¹ , 1,0 g.L ⁻¹ e pH = 7,0		(17) 50 mg.L ⁻¹ , 1,0 g.L ⁻¹ e pH = 7,0	
	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
-60	49,7		50,6	
0	48,2	1	49,1	1
5	42,2	0,875	42,8	0,871
15	34,6	0,718	35,0	0,713
30	27,4	0,569	27,3	0,557
60	17,8	0,370	19,4	0,395
Degradação	62,99%		60,51%	

A.4 Ensaios otimizados com catalisadores comerciais

Tabela F – Ensaios otimizados com os catalisadores comerciais.

$C_{\text{nicotina}} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ $C_{\text{ZnO}} = 0,91 \text{ g.L}^{-1}$; pH = 10,5 $C_{\text{TiO}_2} = 1,20 \text{ g.L}^{-1}$; pH = 9,5				
Tempo (min)	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀	C (mg.L ⁻¹)	C/C ₀
-60	30,1		30,1	
0	29,4	1	28,5	1
5	22,2	0,754	21,9	0,766
15	10,2	0,347	14,4	0,504
30	3,5	0,118	8,8	0,307
45	1,4	0,048	5,5	0,192
60	0,67	0,023	3,4	0,1205
75	0,46	0,016	2,0	0,071
90	-	-	1,2	0,044
Degradação em 1h	97,71%		87,95%	
Degradação total	98,44%		95,64%	

A.5 Ensaios com os catalisadores não convencionais

Tabela G – Ensaios com os catalisadores sintetizados contendo zinco.

$C_{\text{nicotina}} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{\text{ZnO}} = 0,91 \text{ g.L}^{-1}$; pH = 10,5			
Tempo (min)	SiZn	SiPZn	SiM
0	1	1	1
5	0,906 ± 0,021	0,909 ± 0,020	0,873 ± 0,034
15	0,839 ± 0,023	0,843 ± 0,005	0,753 ± 0,013
30	0,812 ± 0,003	0,789 ± 0,020	0,725 ± 0,024
60	0,752 ± 0,037	0,715 ± 0,032	0,652 ± 0,037
Degradação	24,8% ± 3,7%	28,5% ± 3,2%	34,8% ± 3,7%

Tabela H – Ensaio com os catalisadores sintetizados contendo titânio.

$C_{\text{nicotina}} = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{TiO}_2} = 1,20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 9,5$			
Tempo (min)	SiTi	SiBT	SiM
0	1	1	1
5	$0,754 \pm 0,014$	$0,851 \pm 0,008$	$0,991 \pm 0,007$
15	$0,723 \pm 0,031$	$0,733 \pm 0,015$	$0,943 \pm 0,002$
30	$0,640 \pm 0,027$	$0,720 \pm 0,022$	$0,911 \pm 0,024$
60	$0,568 \pm 0,021$	$0,602 \pm 0,006$	$0,792 \pm 0,042$
Degradação	$43,2\% \pm 2,1\%$	$39,8\% \pm 0,6\%$	$20,8\% \pm 4,2\%$

APÊNDICE B

B.1 Análise estatística dos ensaios de evaporação

Considerando os resultados obtidos no ensaio de evaporação realizado em duplicata foi feita a análise ANOVA fator único para o seguinte teste de hipóteses:

H_0 : Não há diferença significativa entre as concentrações de nicotina das amostras.

H_1 : Há diferença significativa entre as concentrações de nicotina das amostras.

- Entre as repetições:

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1ª via	5	4,95694	0,991388	0,000472
2ª via	5	5,050127	1,010025	7,41E-05

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,000868	1	0,000868	3,178856	0,112446	5,317655
Dentro dos grupos	0,002185	8	0,000273			
Total	0,003054	9				

*gl: graus de liberdade

O valor de p , o qual representa a probabilidade de significância da análise realizada, é maior que o p estabelecido de 0,05 (95% de confiança) entre as repetições:

$$p = 0,11 > 0,05$$

Além disso, o valor de $f_{\text{calculado}} = 3,17$ é menor que $f_{\text{crítico}} = 5,32$, o que nos leva a aceitar a hipótese H_0 , pois não há evidência estatística para provar a hipótese H_1 .

Conclui-se que as repetições são estatisticamente similares.

- Entre as amostras de diferentes tempos:

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
0	2	2	1	0
5	2	1,996862	0,998431	0,001005
15	2	2,039967	1,019983	4,31E-05
30	2	1,988976	0,994488	0,000144
60	2	1,981263	0,990631	0,000827

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,001034917	4	0,000259	0,640783	0,656441	5,192168
Dentro dos grupos	0,002018853	5	0,000404			
Total	0,00305377	9				

O valor de p da análise realizada entre as amostras de diferentes tempos é maior que o p estabelecido de 0,05 (95% de confiança):

$$p = 0,66 > 0,05$$

O valor de $f_{\text{calculado}} = 0,64$ é menor que $f_{\text{crítico}} = 5,19$. A hipótese H_0 é aceita por não haver evidência estatística para comprovar a hipótese H_1 . Conclui-se que a diferença apresentada entre amostras de tempos distintos de coleta não é estatisticamente significativa, não havendo variação real da concentração devido evaporação durante os experimentos.

B.2 Comparação entre diferentes volumes reacionais

Devido a pouca massa obtida na síntese dos catalisadores não convencionais, foi necessário reduzir o volume reacional para conduzir os testes de atividade fotocatalítica. Para tanto, dois experimentos adicionais foram realizados com volume reacional de 40 mL utilizando 50 mg.L^{-1} de nicotina, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de ZnO comercial e $\text{pH} = 8,5$. As demais condições de reação, como temperatura e irradiação foram mantidas constantes.

Os resultados obtidos foram comparados com os valores utilizando o volume reacional utilizado de 300 mL.

	40 mL	300 mL
Degradação	91,35%	93,08%
	90,08%	92,44%

Aplicando-se o teste de hipóteses, considerando:

H_0 : Não há diferença significativa no percentual de degradação da nicotina entre os dois volumes reacionais.

H_1 : Há diferença significativa no percentual de degradação entre os dois volumes reacionais.

A seguinte análise de variância (ANOVA) foi obtida:

RESUMO				
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
300 mL	2	1,855206	0,927603	2,09E-05
40 mL	2	1,814256	0,907128	8,02E-05

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,00041923	1	0,000419	8,295971	0,102365	18,51282
Dentro dos grupos	0,00010107	2	5,05E-05			
Total	0,0005203	3				

O valor de p da análise realizada é maior que o p estabelecido de 0,05:

$$p = 0,10 > 0,05$$

Analisando o valor de $f_{\text{calculado}} = 8,3$, nota-se que o mesmo é menor que $f_{\text{crítico}} = 18,5$, o que nos leva a aceitar a hipótese H_0 , uma vez que não há evidências para comprovar a hipótese H_1 . Conclui-se, então, que não há diferença significativa entre os dois volumes reacionais.

APÊNDICE C

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos e disponibilizados pelo Mestre em Engenharia Química e doutorando do PPGEQ-UFRGS William Leonardo da Silva, sob orientação do Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos e Prof^a Dr^a. Marla Azário Lansarin.

C.1 Caracterização dos catalisadores não convencionais

Para investigar a composição química dos catalisadores sintetizados, foi empregada a técnica de espectroscopia de retrodispersão de Rutherford (RBS). A Tabela I apresenta os resultados obtidos.

Tabela I – Composição química dos catalisadores sintetizados em termos de razão atômica determinada por RBS.

<i>Catalisador</i>	Zn/Si	Ti/Si	Cr/Si	Cu/Si
SiBT	-	0,06	0,02	0,02
SiZn	0,30	-	-	-
SiPZn	0,05	-	-	-
SiM	0,01	0,01	-	0,06
SiTi	-	0,40	-	-

Pode-se observar que dois dos cinco catalisadores sintetizados possuem zinco em sua composição, SiZn e SiPZn, e outros dois contêm titânio, SiBT e SiTi. Já o catalisador SiM apresenta a particularidade de conter ambos os metais.

Já a Tabela J apresenta os resultados das diversas técnicas de caracterização realizadas nos catalisadores sintetizados: área específica (S_{BET}), em $m^2.g^{-1}$; diâmetro de poro (D_p), em nm; volume de poros (V_p), em $cm^3.g^{-1}$; comprimento de onda específico (λ), em nm; energia de band-gap (E_g), em eV; e potencial zeta (ZP), em mV. Para comparação, também foram incluídos os dados da sílica (suporte).

Tabela J – Caracterização dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	λ (nm)	E_g (eV)	ZP (mV)
SiO_2	272,9	20,1	1,50	136,26	9,10	-24,0
SiBT	154,1	24,3	1,74	358,37	2,55	-22,0
SiZn	96,2	14,3	0,05	365,78	3,39	-10,5
SiPZn	172,9	23,9	1,04	407,89	3,04	-18,5
SiM	277,0	12,1	0,44	454,21	2,73	-22,3
SiTi	279,7	20,1	1,95	696,63	1,78	-36,4

C.2 Ensaio de adsorção dos catalisadores não convencionais

Para os catalisadores sintetizados foram realizados ensaios de adsorção utilizando o corante rodamina B (RhB) com concentração inicial de 20 mg.L^{-1} , concentração de $0,7 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador em suspensão, pH natural da solução de 4,5 e temperatura de 30°C . Estes experimentos não foram repetidos utilizando a nicotina devido à pequena quantidade de amostra disponível,

A Figura A apresenta a diminuição da concentração do corante em solução nas cinco amostras de catalisadores ao longo do tempo. Nota-se que entre 60 e 90 minutos, a concentração da RhB praticamente não variou.

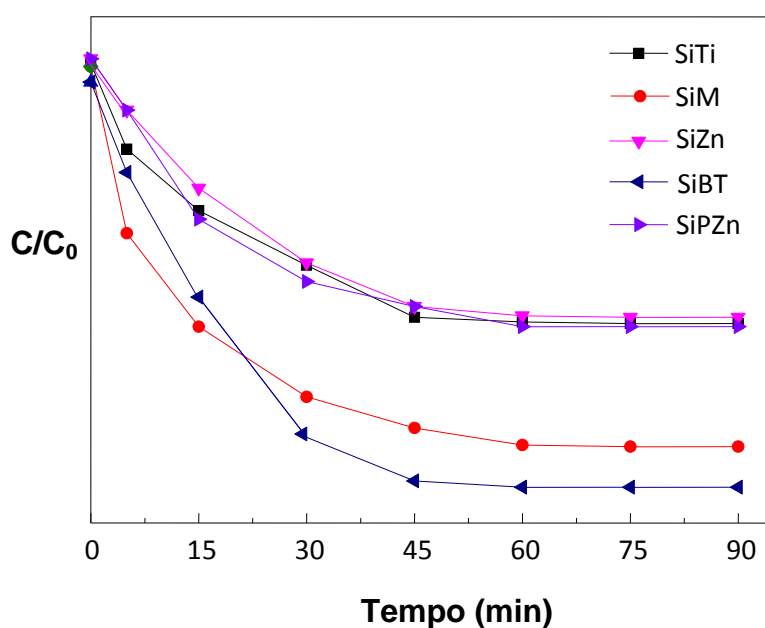


Figura A – Ensaio de adsorção dos catalisadores não convencionais ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{catalisador}} = 0,7 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,5$ e $T = 30^\circ\text{C}$).