



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Degradação de Cafeína por Processos Oxidativos Avançados

Autor: Louise Potrich

Orientador: Liliana Amaral Féris

Co-orientadora: Fernanda Siqueira Souza

Porto Alegre, dezembro de 14

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Fármacos no Meio Ambiente	3
2.1.1 Efeitos de toxicidade	3
2.2 Cafeína	4
2.3 Tratamento Convencional de Efluentes	5
2.4 Processos Oxidativos Avançados	6
2.4.1 Fotólise Direta	7
2.4.2 Fotólise de Peróxido de Hidrogênio (UV/H ₂ O ₂)	7
2.4.3 Fenton e Foto-Fenton	9
3 Materiais e Métodos	10
3.1 Materiais	10
3.2 Método	10
3.3 Reator	12
3.4 Análises	13
4 Resultados e Discussões	14
4.1 Fotólise Direta	14
4.2 Processo UV/H ₂ O ₂	15
4.2.1 Análise gráfica	15
4.2.2 Análise estatística	18
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	24
6 Referências	25

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço aos meus pais e ao meu irmão pelo apoio incondicional em todas as etapas importantes da minha vida.

Agradeço aos meus amigos e colegas de graduação, que me acompanharam durante esses anos, por me proporcionarem momentos de descontração e alegria.

Agradeço à Fernanda Siqueira Souza, pela dedicação e disposição e por demonstrar-se sempre solícita durante a execução desse trabalho.

Agradeço à Professora Liliana Amaral Féris, pela oportunidade de desenvolver meu trabalho em uma de suas linhas de pesquisa e pelos conhecimentos adquiridos nessa etapa da minha formação.

Agradeço aos técnicos do Departamento de Engenharia Química da UFRGS pelo auxílio durante a execução dos experimentos.

Resumo

A presença de compostos farmacêuticos em cursos d'água pode provocar vários impactos nos recursos hídricos e na saúde humana, mesmo em concentrações de ngL^{-1} a μgL^{-1} . Entre estes compostos, a cafeína é uma das substâncias detectadas em maior concentração em diversas matrizes ambientais. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar e comparar a eficiência de degradação e mineralização da cafeína por Processos Oxidativos Avançados: Fotólise, UV/ H_2O_2 e UV/ H_2O_2 /Fe (Foto-Fenton). Para realização dos experimentos, com tempo de reação de 120 minutos, foi utilizado 2 litros de uma solução aquosa de cafeína com concentração de 20 mgL^{-1} , num reator cilíndrico de vidro de borossilicato, revestido por uma estrutura de aço inox. Essa estrutura comportou 12 lâmpadas de ultravioleta de 8 W, possibilitando uma variação na intensidade de radiação de 32 a 96 W. No processo de fotólise não observou-se uma degradação significativa de cafeína em 120 minutos nas 3 condições de pH estabelecidas para maior intensidade de radiação. Já no processo UV/ H_2O_2 investigou-se a influência do pH da solução, intensidade de radiação aplicada e a concentração de Peróxido de Hidrogênio através de um planejamento de experimentos. O ponto ótimo de operação neste processo apresentou eficiência de degradação de aproximadamente 60%, e de mineralização abaixo de 10%. Com a finalidade de otimizar estas eficiências, analisou-se a adição de duas concentrações de Ferro (5 mgL^{-1} e 10 mgL^{-1}), caracterizando o processo Foto-Fenton. Quando submetido à agitação esse processo apresentou 71,77% de degradação, na concentração mais baixa de Ferro (II), e eficiência de mineralização de 58,21%. A partir dos dados obtidos, inferiu-se que o processo Foto-Fenton proporciona uma melhor degradação da cafeína nas condições de reação pré-estabelecidas em escala de bancada e regime de bateladas.

Lista de Figuras

Figura 1 Espectro de absorção de alguns fármacos, na concentração de 10 mgL^{-1} e $\text{pH} = 7$, num intervalo de 200-360 nm. Fonte: (Shu <i>et al.</i> , 2013)	7
Figura 2 Divisão das etapas realizadas durante os experimentos.....	10
Figura 3 Estrutura de aço inox à esquerda e reator de vidro de borossilicato à direita	12
Figura 4 Vista superior da estrutura de aço inox à esquerda e o detalhe das lâmpadas à direita	13
Figura 5 Curva de Calibração da Cafeína no Espectrofotômetro UV, no comprimento de onda de 273 nm	13
Figura 6 Variação da concentração de cafeína variando o pH da solução na Fotólise Direta	14
Figura 7 Curvas de decaimento da concentração de cafeína nos experimentos 1, 2, 3, 4 e o ponto central 9, 10, 11.....	15
Figura 8 Curvas de decaimento da concentração de cafeína nos experimento 5, 6, 7, 8 e no ponto central 9, 10, 11.....	16
Figura 9 Constantes de pseudo-primeira ordem dos experimentos.....	16
Figura 10 Eficiência de Remoção e de Mineralização dos experimentos.....	17
Figura 11 Diagrama de Pareto do planejamento de experimentos	18
Figura 12 Gráfico de superfície do planejamento de experimentos - relação de concentração de Peróxido de Hidrogênio e UV.	19
Figura 13 Curva de nível relação de concentração de Peróxido de Hidrogênio e UV	19
Figura 14 Curva de nível relação de concentração de Peróxido de Hidrogênio e pH	20
Figura 15 Decaimento da concentração de cafeína com o tempo no Processo Foto-Fenton nos experimentos sem agitação mecânica	21
Figura 16 Decaimento da concentração de cafeína com o tempo, submetido a agitação mecânica, no Processo Foto-Fenton com agitação mecânica.....	22

Lista de Tabelas

Tabela 1 Propriedades da Cafeína.....	4
Tabela 2 Ranking de capitais brasileiras com maior concentração de cafeína na água potável	5
Tabela 3 Potencial de oxidação para oxidantes em água	6
Tabela 4 Planejamento de experimentos no processo UV/H ₂ O ₂	11
Tabela 5 Razões entre as concentrações de Fe e H ₂ O ₂ estudadas.....	12
Tabela 6 Valores de rendimento quântico de Cafeína e de Diclofenac na Fotólise direta com lâmpada de média pressão de mercúrio de potência de 1kW.....	15
Tabela 7 Resultados obtidos no planejamento de experimentos do Processo UV/H ₂ O ₂ ..	18
Tabela 8 Resultados obtidos no Processo Foto-Fenton de experimentos com e sem agitação.....	20
Tabela 9 Condições de reação e eficiência de degradação e de mineralização da Cafeína nos Processos UV/H ₂ O ₂ e Foto-Fenton	22

Lista de Símbolos

λ_{\max}	Comprimento de onda máximo
$h\nu$	Luz ultravioleta
μ	Prefixo de unidades denotando fator de 10^{-6}
n	Prefixo de unidades denotando fator de 10^{-9}

Lista de Abreviaturas e Siglas

°C	Graus Celsius
O ₂	Gás Carbônico
CO ₃ ²⁻	Íon Carbonato
CO ₃ ^{•-}	Radical do Íon Carbonato
cm ²	Centímetros quadrados
[Cafeína]	Concentração de Cafeína
COT	Carbono Orgânico Total
e ⁻	Elétron
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
Fe ⁺²	Íon Ferroso
[Fe ⁺²]	Concentração de Íon Ferroso
Fe ⁺³	Íon Férrico
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
[H ₂ O ₂]	Concentração de Peróxido de Hidrogênio
HCO ₃ ²⁻	Íon Bicarbonato
J	Joule
k _d	Constante de reação de fotólise direta de pseudo-primeira ordem (s ⁻¹)
k _i	Constante de reação de fotólise por radicais hidroxilas de pseudo-primeira ordem (s ⁻¹)
k _t	Constante de reação de fotólise direta e por radicais hidroxilas de pseudo-primeira ordem (s ⁻¹)
L	Litro
LP	Lâmpada de Baixa pressão de mercúrio
min	Minutos
mg	Micrograma

mm	Milímetro
M	Concentração Mol por litro (mol L^{-1})
MP	Lâmpada de Média pressão de mercúrio
nm	Nanômetro
O ₂	Oxigênio
OH ⁻	Hidroxila
OH•	Radical Hidroxila
[P]	Concentração do composto
[Po]	Concentração inicial do composto
s	Segundos
t	Tempo
UV	Ultravioleta

1 Introdução

O crescimento populacional e a expansão industrial afeta diretamente os recursos naturais disponíveis (Melo *et al.*, 2009). A qualidade do ar, da água e dos solos é impactada pela crescente emissão de poluentes. Ao longo da história, diversas medidas foram tomadas para inibir a presença de algumas substâncias no meio ambiente. Exemplo disso é o gás CFC, que era utilizado como aerossol e gás de refrigeração, o qual teve sua produção proibida no Brasil em 1999, por ser responsável pela redução na camada de Ozônio (Ministério do Meio Ambiente, 2014). Contudo a legislação brasileira ainda não protege integralmente os mananciais aquáticos, permitindo a segregação de alguns poluentes na faixa de concentração de ngL^{-1} a μgL^{-1} . Entre estes poluentes, destacam-se os produtos farmacêuticos, que são encontrados em diversas matrizes ambientais como rios, lagos, esgoto doméstico e industrial (Melo *et al.*, 2009).

Mesmo em concentrações muito baixas, resíduos farmacêuticos podem provocar vários impactos nos recursos hídricos e na saúde humana, como por exemplo: disfunção no sistema endócrino, toxicidades letais e sub-letais em organismos aquáticos, desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas e genotoxicidade. A principal entrada no meio ambiente se deve principalmente pela taxa de excreção dos fármacos pelo consumo humano e animal aliado a ineficiências das estações de tratamento de esgoto. Essa preocupação, no Brasil, se deve ao fato de que somente 20,2% dos municípios brasileiros coletam e tratam o esgoto doméstico, 32% só dispõem do serviço de coleta e 47,8% não fazem a coleta e lançam diretamente em águas superficiais (Melo *et al.*, 2009). Uma pesquisa realizada pelo Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), sediada no Instituto de Química da UNICAMP em 2013, revelou altas concentrações de cafeína presente na água potável no Brasil. Entre as capitais analisadas, Porto Alegre foi a que apresentou a maior concentração média, 2257 ngL^{-1} , seguida de Campo Grande e Cuiabá, ambas com valores inferiores, 900 e 222 ngL^{-1} , respectivamente. Porém, a presença de fármacos nessas matrizes é um fenômeno mundial, já que a produção e o consumo local são determinantes na quantidade de poluentes encontrados. A carbamazepina, por exemplo, utilizada no tratamento da epilepsia, foi encontrada nos cursos d'água em concentrações de mesma ordem de grandeza da produção anual desse composto na Coreia (Luo *et al.*, 2014).

Portanto, o estudo de alternativas que proporcionem a remoção adequada destes poluentes precisa ser desenvolvido. Os Processos Oxidativos Avançados surgem como alternativa, visto que promovem a degradação de compostos orgânicos sem a geração de resíduos, ou seja, não há mudança de fase como nos processos de flotação ou adsorção, que há necessidade de destinação do sólido contaminado. Especificamente, os processos que utilizam luz ultravioleta estão sendo alvo de estudo por se mostrarem eficientes na remoção de poluentes orgânicos e tem sua eficiência aprimorada quando em combinação com Peróxido de Hidrogênio, Ferro e Ozônio (Kim, Yamashita e Tanaka, 2009; Melo *et al.*, 2009; Klamerth *et al.*, 2010a; Wols e Hofman-Caris, 2012; Shu *et al.*, 2013).

A cafeína, por ser de consumo regular e amplamente presente em remédios, alimentos e bebidas, é o principal indicador da presença de resíduos farmacêuticos no meio ambiente e é um dos compostos amplamente detectados em estações de tratamento (Behera *et al.*, 2011; Martinez-Bueno *et al.*, 2011; Trovó *et al.*, 2013). Neste contexto, o objetivo geral do presente trabalho é estudar, em escala laboratorial, a eficiência de degradação e de mineralização da cafeína pelo Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂, determinando as melhores condições experimentais. Como objetivos

específicos têm-se: (i) estudar a influência da luz UV no processo de degradação da cafeína (fotólise); (ii) realizar estudos cinéticos de degradação pelo processo H_2O_2/UV ; (iii) aplicar as condições otimizadas do processo UV/H_2O_2 em soluções aquosas de cafeína contendo diferentes concentrações de Ferro (Foto-Fenton); (iv) comparar a eficiência entre os processos.

Esse trabalho foi dividido em cinco capítulos. O primeiro capítulo engloba uma revisão bibliográfica enfatizando a presença dos fármacos no meio ambiente e suas consequências em diferentes ecossistemas, uma comparação entre o tratamento de efluentes convencional e os Processos Oxidativos Avançados, além de informações sobre o composto alvo, a cafeína. O capítulo 2 compreende os materiais e métodos utilizados para atingir os objetivos propostos, relatando as análises utilizadas e as etapas que foram consideradas importantes para a evolução dos resultados. No capítulo 3, os resultados obtidos foram expostos de maneira gráfica, com uma análise estatística e quantitativa de eficiência, fazendo um comparativo entre os processos estudados. Já no capítulo 5, há uma retomada das principais conclusões discutidas na seção anterior e sugestões de trabalhos futuros.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Fármacos no Meio Ambiente

A preocupação e os primeiros estudos sobre presença de fármacos no meio ambiente iniciou na década de 70 nos Estados Unidos, onde foram detectados traços de algumas substâncias em efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE) (Melo *et al.*, 2009). Desde então, a presença de resíduos farmacêuticos, assim como produtos de higiene pessoal, hormônios esteroides, substâncias químicas industriais, entre outros, passaram a ser denominados como poluentes emergentes ou micro poluentes já que são encontrados em concentrações na faixa de ngL^{-1} a μgL^{-1} em diversas matrizes ambientais, como efluentes de estações de tratamento, água potável, rios e lagos (Melo *et al.*, 2009).

A concentração desses poluentes apresenta variações periódicas, pois depende de inúmeros fatores. Entre eles está a taxa de produção, taxa de excreção (via metabólica), consumo de água, capacidade das estações de tratamento e condições climáticas. O ibuprofeno, por exemplo, é o fármaco com maior concentração nas estações de tratamento da Espanha, devido ao seu alto consumo e fácil acesso quando comparado a outros. Outro fator relevante é a maior incidência solar no verão, que pode potencializar a biodegradação de alguns fármacos nas ETEs. (Luo *et al.*, 2014)

Os efluentes de indústrias farmacêuticas e rurais são também considerados rotas de entrada de resíduos de fármacos, porém, o esgoto doméstico, tratado ou não, é o principal responsável pela presença da maioria desses poluentes nos cursos d'água. A excreção metabólica após prescrição na medicina humana ou veterinária compõem a maior concentração dessas substâncias, já que a taxa de excreção da forma inalterada varia de 40 a 90% da dose administrada (Melo *et al.*, 2009). Por ser submetido a processos convencionais de degradação biológica dos contaminantes, o esgoto doméstico tratado tem uma remoção ineficiente de fármacos residuais, por esses possuírem ação biocida ou estruturas químicas complexas não passíveis de biodegradação. Alguns compostos recalcitrantes, por exemplo, podem ser tóxicos aos microrganismos e tornar a taxa de remoção de fármacos na ordem de 50% para sistemas convencionais de lodo ativado. (Melo *et al.*, 2009)

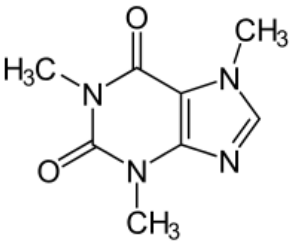
Embora encontrados em baixas concentrações, os poluentes emergentes podem interagir com organismos aquáticos que possuam receptores enzimáticos compatíveis e interferir na biodiversidade e no equilíbrio desse ecossistema. Esses distúrbios incluem toxicidade de médio a longo prazo, distúrbios endócrinos que afetam diretamente o desenvolvimento e reprodução de organismos aquáticos, e resistência a antibióticos por parte de certos microrganismos. A presença indevida desses poluentes pode também desenvolver vários tipos de câncer nos seres humanos (Melo *et al.*, 2009).

Bioensaios de toxicidade aguda de fármacos, como o antiinflamatório diclofenaco e o antibiótico amoxicilina, com variação de concentração entre $0,1 \text{ ngL}^{-1}$ e 100 mgL^{-1} , mostraram que houve inibição do crescimento de algumas espécies de algas (Melo *et al.*, 2009). Peixes machos expostos a concentrações gradativas de efluentes de ETE contendo estrogênios sintéticos, por 150 dias, apresentaram inibição do desenvolvimento de tecido testicular e produção de proteínas exclusivamente femininas, fenômeno não reversível denominado feminização dos peixes machos (Wols e Hofman-Caris, 2012; Luo *et al.*, 2014).

2.2 Cafeína

A cafeína é um composto alcaloide, estimulante psicoativo derivado de mais de 60 espécies de plantas. A Tabela 1 apresenta algumas de suas propriedades. Essa substância está amplamente presente em bebidas (chás, refrigerantes e energéticos) e também em alguns chocolates, numa média de 25 mg, dependendo do tipo de produto. Dados de 2003, mostram que o consumo global é de aproximadamente 70 mg por pessoa, por dia, porém em alguns países, como nos Estados Unidos, esse valor chegou a 210 mg, devido ao alto consumo de café, e até 440 mg, no Reino Unido, onde há a cultura dos chás (Buerge *et al.*, 2003).

Tabela 1 Propriedades da Cafeína

	
Número CAS	58-08-2
Fórmula Química	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Peso molecular (g.gmol ⁻¹)	194,19
Solubilidade (gL ⁻¹ a 20 °C)	21,7

Na indústria farmacêutica, a cafeína possui um papel importante, pois esse composto realça o efeito de alguns analgésicos utilizados no combate à gripe e dores de cabeça e também é utilizado como estimulante cardíaco, cerebral e diurético. Devido ao amplo consumo, tanto na indústria de alimentos quanto na indústria farmacêutica, este composto é detectado em rios, lagos e estações de tratamento de esgoto (Buerge *et al.*, 2003). Sua presença nos cursos d'água serve como indicador químico da presença de outros contaminantes, por se apresentar em maiores concentrações sem variações periódicas, já que seu consumo é um hábito cultural.

Uma pesquisa realizada pelo Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), sediada no Instituto de Química da UNICAMP em 2013, revelou altas concentrações de cafeína presente na água potável. Conforme a Tabela 2, Porto Alegre foi a capital que apresentou a maior concentração média, 2257ngL⁻¹, seguida de Campo Grande e Cuiabá, ambas com valores inferiores, 900 e 222 ngL⁻¹, respectivamente. Esses valores demonstram, que atualmente no Brasil, não há uma regulação vigente para o controle desses poluentes emergentes, pois a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade, não cita nenhuma restrição a concentração de fármacos.

Tabela 2 Ranking de capitais brasileiras com maior concentração de cafeína na água potável

Ranking	Capital	Cafeína Média (ng/L)	Mínimo (ng/L)	Máximo (ng/L)	Pontos amostrais
1	Porto Alegre	2257	1342	2769	3
2	Campo Grande	900	6	1793	2
3	Cuiabá	222	9	629	3
4	Belo Horizonte	206	8	599	3
5	Vitória	196	157	267	3
6	Teresina	188	180	196	2
7	Curitiba	116	25	167	3
8	São Paulo	107	38	198	3
9	Belém	82	51	133	3
10	Goiânia	56	41	70	2
11	Natal	53	8	98	2
12	João Pessoa	40	5	74	
13	Rio de Janeiro	31	26	36	2
14	Brasília	31	26	36	2
15	Florianópolis	19	19	19	1
16	Manaus	18	8	35	3
17	Salvador	16	7	34	3
18	São Luís	8	4	12	2
19	Recife	4	<ld	8	4
20	Fortaleza	2	<ld	5	4

Fonte: UNICAMP, 2013 – disponível em www.unicamp.br/unicamp/ju/576/agua-de-20-capitais-tem-contaminantes-emergentes

2.3 Tratamento Convencional de Efluentes

Os processos biológicos, com lodo ativado, por permitirem grandes volumes a baixos custos, são frequentemente utilizados no tratamento de efluentes. Porém, como descrito na seção 2.1, alguns fármacos são altamente resistentes aos tratamentos convencionais de efluentes e não biodegradáveis no meio ambiente.

Assim, é de extrema importância a investigação de alternativas para a completa remoção destes contaminantes das matrizes ambientais. Nos tratamentos que contemplam transferência de fase, os poluentes são transferidos de uma fase para outra, sem que sejam efetivamente degradados. Podem ser apontadas como exemplos, as técnicas de adsorção e separação por membranas, como ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Nestes processos existe a necessidade de tratamento do resíduo sólido gerado. (Shu *et al.*, 2013)

Já os processos oxidativos são definidos por apresentarem a capacidade de degradar o poluente e não só transferi-lo de fase e se baseiam na utilização de oxidantes para a mineralização dos poluentes. Entre estes processos, destacam-se os processos oxidativos

avançados (POAs) que estão adquirindo importância no tratamento de efluentes industriais e domésticos visando a eliminação de poluentes emergentes, especificamente compostos farmacêuticos.

2.4 Processos Oxidativos Avançados

A eficiência de remoção dos fármacos residuais nas ETEs depende das propriedades físico-químicas de cada composto, e a significativa concentração desses nos efluentes é reflexo de uma baixa taxa de remoção por parte dos processos atuais. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados são alternativas que proporcionam a degradação dessas substâncias, sem troca de fase, e podem ser aplicados tanto na saída das ETE quanto nas etapas iniciais do tratamento (Kim, Yamashita e Tanaka, 2009). Os Processos oxidativos avançados (POA) têm como característica a presença do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), altamente reativo e pouco seletivo, realizando reações de oxidação química. Esse radical atua na oxidação de uma grande variedade de substâncias, pois seu potencial de redução é muito superior ao dos oxidantes convencionais, como apresentado na Tabela 3 (Mahmound e Freire, 2007). A formação dos radicais hidroxila se dá a partir do Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) ou Ozônio (O_3), contudo o processo tem sua eficiência aumentada com a presença de luz ultravioleta (UV) ou visível, ou de catalisadores metálicos, como Titânio e Ferro (II) (Kim, Yamashita e Tanaka, 2009; Melo *et al.*, 2009; Klamerth *et al.*, 2010a; Wols e Hofman-Caris, 2012; Shu *et al.*, 2013).

Tabela 3 Potencial de oxidação para oxidantes em água

Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Radical Hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio	1,23

A mineralização completa dos micro poluentes pode ser atingida nos diferentes processos oxidativos avançados, na qual os produtos dessa reação de oxidação são Dióxido de Carbono (CO_2) e Água (H_2O). Todavia, alguns subprodutos altamente polares e solúveis em água podem ser formados. Dependendo dos compostos já presentes na matriz d'água, esses subprodutos podem se tornar mais impactantes que os fármacos originais, como formação de hidroxilamina, fenóis, ácidos carboxílicos e aldeídos. (Melo *et al.*, 2009; Wols e Hofman-Caris, 2012).

Para a degradação de fármacos, destacam-se os processos de fotólise direta, UV/ H_2O_2 , Fenton e Foto-Fenton (Kim, Yamashita e Tanaka, 2009; Melo *et al.*, 2009; Klamerth *et al.*, 2010a; Wols e Hofman-Caris, 2012; Shu *et al.*, 2013)

2.4.1 Fotólise Direta

A absorção direta de luz UV, sem a presença de outro composto, pode causar a degradação dos poluentes, pelo fato dessa radiação de alta energia gerar instabilidade na molécula e, assim, destruir as ligações químicas. Desse modo, o tipo de lâmpada utilizada tem fundamental importância, pois determinará a quantidade de energia incidente no sistema. (Shu *et al.*, 2013)

Geralmente são utilizadas lâmpadas de baixa pressão de mercúrio (LP), as quais são monocromáticas com emissão de 254 nm (Shu *et al.*, 2013). Entretanto, a degradação por absorção direta pode ser mais eficiente quando uma lâmpada de média pressão de mercúrio (MP) é utilizada, já que as lâmpadas policromáticas têm uma emissão mais forte, na faixa de 200 a 300 nm, e o comprimento de onda máximo de alguns compostos ocorre entre UVC (100-280 nm) e UVB (280-320 nm). Como mostra Figura 1, para concentração de 10 mgL^{-1} e $\text{pH} = 7$, a faixa de absorção molar de alguns fármacos está entre 200 e 300 nm. A cafeína, especificamente, está entre 260 e 280 nm, na região UVC (Melo *et al.*, 2009; Shu *et al.*, 2013).

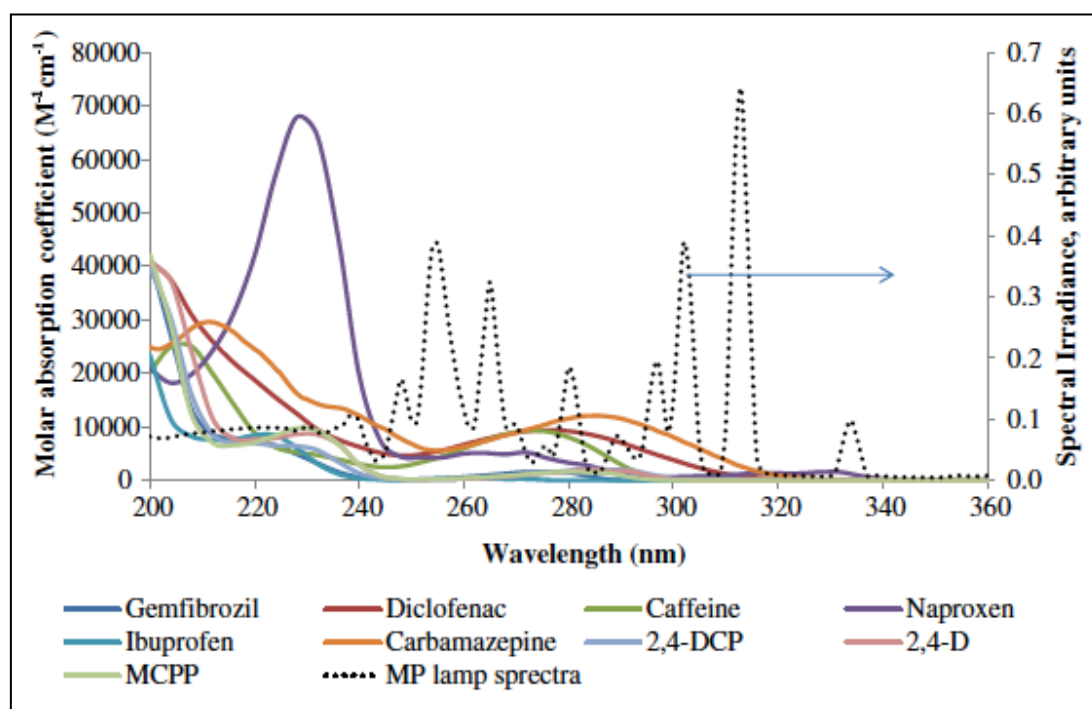


Figura 1 Espectro de absorção de alguns fármacos, na concentração de 10 mgL^{-1} e $\text{pH} = 7$, num intervalo de 200-360 nm. Fonte: (Shu *et al.*, 2013)

2.4.2 Fotólise de Peróxido de Hidrogênio (UV/ H_2O_2)

Quando há adição de Peróxido de Hidrogênio, nas condições adequadas, a taxa de degradação aumenta, pois, além da absorção direta, os radicais hidroxila também contribuem na quebra das moléculas do composto orgânico. Com incidência de irradiação

UV há uma quebra homolítica da molécula de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), produzindo radicais hidroxila, como ilustrado na Equação 2.1 (Melo *et al.*, 2009).



Influência da radiação

A radiação incidente é um fator importante na formação de radicais hidroxilas, uma vez que quanto maior energia cedida ao sistema, maior a ocorrência de quebras homolíticas na molécula de Peróxido de Hidrogênio e maior a concentração de radicais hidroxilas no meio. O tipo de lâmpada utilizada também é significativo, pois na faixa de emissão das lâmpadas monocromáticas (LP), 254 nm, a absorvidade do Peróxido de Hidrogênio é baixa, sendo necessárias altas concentrações desse oxidante para uma degradação satisfatória. Já para faixa de emissão das lâmpadas UV policromáticas (200 a 300 nm) esse valor de absorvidade é maior.

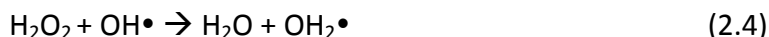
Influência do pH

Nos processos UV/ H_2O_2 o pH do meio influencia a dissociação de Peróxido de Hidrogênio. Para meios ácidos, a dissociação do Peróxido é favorecida, formando o íon OH_2^+ , o qual apresenta uma absorvidade molar maior. Já para altos valores de pH, os radicais hidroxila reagem com íon de bicarbonato e carbonato presentes na água, conforme as Equações 2.2 e 2.3 (Melo *et al.*, 2009), diminuindo a interação entre os radicais hidroxila e o componente alvo, reduzindo a taxa de degradação.



Influência da Concentração de Peróxido

Aumentando a concentração de Peróxido de Hidrogênio, aumenta a concentração de radicais hidroxila formados, pois mais H_2O_2 absorve energia e mais radicais são formados. No entanto, para altas concentrações a reação entre os radicais e o peróxido é favorecida, formando o radical hidroperoxila $\text{OH}_2\cdot$ (Equação 2.4) Esse radical possui um poder oxidativo menor e reage com o próprio radical hidroxila (Equação 2.5) (Melo *et al.*, 2009)



Modelo

A degradação de fármacos pelo processo UV/ H_2O_2 é considerada uma reação de pseudo-primeira ordem, formada por duas constantes, nas quais k_d é a constante de reação para a fotólise direta e k_i a constante de reação entre o fármaco e o radical hidroxila. A fim de facilitar a obtenção da constante de reação, k_t é determinada a soma de ambas (Equação 2.6) (Shu *et al.*, 2013).

$$\frac{d[P]}{dt} = (kd + ki) * [P] = kt * [P] \quad (2.6)$$

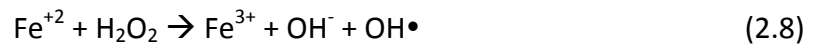
Para tanto, uma reta de $\ln(P_0/P)$ versus t (min) pode ser plotada de modo a obter o valor de k_t para cada condição de reação (Equação 2.7) (Shu *et al.*, 2013).

$$\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = k_t * t \quad (2.7)$$

Dessa forma a eficiência de degradação, nas diferentes condições estabelecidas, pode ser comparada a partir do ponto de vista da cinética de reação. (Sharpless e Linden, 2003)

2.4.3 Fenton e Foto-Fenton

No processo Fenton, os radicais hidroxila são formados pela degradação do Peróxido de Hidrogênio na presença de íons de Ferro (II) em meio ácido (Equação 2.8) (Melo *et al.*, 2009).



Na presença de luz, esse mesmo processo é otimizado, já que o UV-vis reduz o Ferro (III) formado a Ferro (II) novamente, denominado processo Foto-Fenton. Nesse processo, além de aumentar a concentração de Ferro (II) disponível, há formação de hidroxilas adicionais, dada pela Equação 2.9.



O controle do pH é extremamente necessário nesse processo. Para valores acima de 3, o Ferro (III) precipita na forma de hidróxido insolúvel, já para o pH abaixo de 2,5 os radicais hidroxilas reagem com o excesso de radicais H^+ (Equação 2.10), diminuindo a eficiência de degradação (Melo *et al.*, 2009).



3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

A cafeína utilizada é da marca Sigma-Aldrich, com 99% de pureza. A solução foi preparada com água destilada e deionizada. O Peróxido de Hidrogênio utilizado foi fornecido pela Química Moderna, com P/v de 30 a 32%, e o Ferro (II) (Sulfato de Ferro) da marca Synth, com 99,0% de pureza. Para ajuste de pH do sistema foram utilizadas soluções de Ácido Sulfúrico 1M (Synth) e Hidróxido de Sódio 1M (Synth).

3.2 Método

A partir da diluição de solução de 100 mgL^{-1} de cafeína, foi preparada uma solução de 2 litros, com concentração de 20 mgL^{-1} . A escolha por uma amostra sintética com essa concentração foi pelo objetivo do presente trabalho estudar e encontrar as condições ótimas na degradação da cafeína isoladamente, sem interferência de possíveis compostos de uma amostra real proporcionando uma melhor visibilidade no decaimento da concentração de cafeína ao longo do tempo. A faixa de concentração de Peróxido de Hidrogênio e Ferro (II) adotada nos experimentos foi baseada em alguns estudos que executaram ensaios semelhantes com cafeína (Kim, Yamashita e Tanaka, 2009; Enelton *et al.*, 2013b; Shu *et al.*, 2013).

Logo que adicionada a solução no reator o primeiro ajuste a ser realizado foi o do pH, para todos os processos estudados. Os experimentos foram conduzidos em 3 etapas conforme Figura 2: (i) estudo do processo de Fotólise Direta; (ii) estudo do processo UV/H₂O₂; (iii) otimização - adição de Ferro – processo Foto-Fenton. O tempo de reação para os processos foi de 120 minutos.

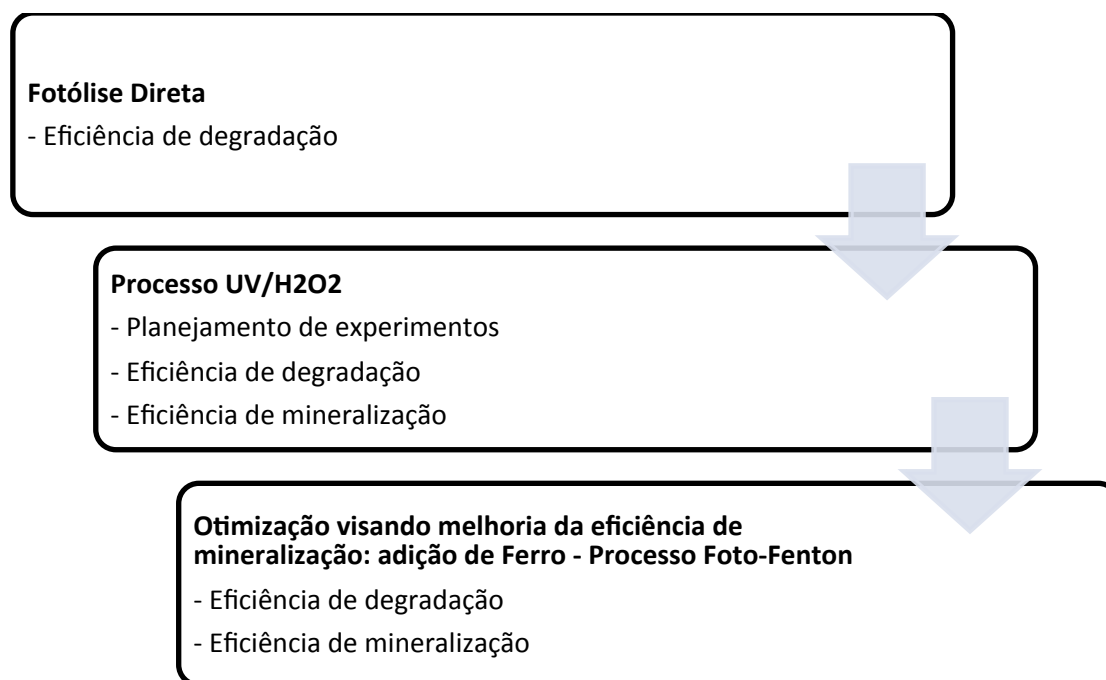


Figura 2 Divisão das etapas realizadas durante os experimentos

Na etapa 1, foram realizados testes preliminares apenas com a irradiação UV de 96 W através de um reator descrito na seção 3.3. Nestas condições, analisou-se a influência do pH na Fotólise Direta. Nos ensaios foram considerados valores de pH igual a 3, 7 e 10.

A etapa 2 consiste no estudo do processo UV/H₂O₂. Para verificar a influência de cada uma das variáveis na degradação e na mineralização da cafeína, foi realizado um planejamento experimental fatorial a fim de se obter as condições ótimas do processo. Desse modo, realizou-se um planejamento fatorial 2^k, com k = 3 e triplicata no ponto central. Todas as variáveis foram codificadas em dois níveis, +1 e -1. O pH (3 (-1) e 7 (+1)), a concentração de Peróxido de Hidrogênio (50 (-1) e 500 mgL⁻¹ (+1)) e a irradiação incidente (32 (-1) e 96 W (+1)) foram as variáveis consideradas, totalizando 11 experimentos, conforme a Tabela 4. No ponto central os valores de pH, concentração de peróxido e irradiação incidente, foram 5, 275 mgL⁻¹ e 64W, respectivamente. Os dados obtidos foram validados estatisticamente pela tabela ANOVA com 95% de confiança. As superfícies de resposta e os gráficos de contorno foram gerados no *Statistica 8.0*. No processo UV/H₂O₂, além da análise do ponto de vista estatístico, foi realizada uma análise de cinética da reação, conforme descrito anteriormente na Seção 2.4.2.

Tabela 4 Planejamento de experimentos no processo UV/H₂O₂

Experimento	H ₂ O ₂ (mgL ⁻¹)	UV (W)	pH
1	50 (-1)	32 (-1)	3 (-1)
2	50 (-1)	32 (-1)	7 (+1)
3	50 (-1)	96 (+1)	3 (-1)
4	50 (-1)	96 (+1)	7 (+1)
5	500 (+1)	32 (-1)	3 (-1)
6	500 (+1)	32 (-1)	7 (+1)
7	500 (+1)	96 (+1)	3 (-1)
8	500 (+1)	96 (+1)	7 (+1)
9	275 (0)	64 (0)	5 (0)
10	275 (0)	64 (0)	5 (0)
11	275 (0)	64 (0)	5 (0)

A melhor condição de degradação da cafeína no processo UV/H₂O₂ foi utilizada na etapa 3. Nesta etapa, adicionou-se Ferro nas soluções aquosas de cafeína com o objetivo de comparar as eficiências de degradação e mineralização. Foram avaliadas duas razões entre a concentração de Ferro e Peróxido de Hidrogênio, como mostra a Tabela 5. As alíquotas foram ajustadas com Hidróxido de Sódio 1M até o pH de 10, de modo a garantir o fim da reação entre o Peróxido de Hidrogênio e o Ferro (II). Foram considerados também, experimentos submetidos a agitação mecânica, com agitador Tecnal modelo TE-039.

Tabela 5 Razões entre as concentrações de Fe e H₂O₂ estudadas

Experimento	H ₂ O ₂ (mgL ⁻¹)	Fe (mgL ⁻¹)	Razão H ₂ O ₂ /Fe
1	500	5	100
2	500	10	50

3.3 Reator

O reator utilizado nos processos de fotólise é composto por um recipiente cilíndrico de vidro de borossilicato, com volume de 2 litros, revestido por uma estrutura de aço inox contendo doze lâmpadas ultravioleta de 8W (XELUX G5 – BLB), conforme a Figura 3 e Figura 4. As lâmpadas podem ser ligadas duas a duas, proporcionando uma variação de irradiação no sistema, sendo potência mínima de 16 W e máxima de 96 W no sistema. O comprimento de onda emitido por cada lâmpada varia de 320 a 400 nm. O regime de reação foi em bateladas, não houve recirculação, nem correntes de entrada e de saída durante o processo.

A irradiação média foi medida por um radiômetro (Cole-Parmer Instruments Co) nas três condições consideradas no planejamento de experimentos, resultando 0,675, 1,325 e 2,05 mW/cm² de irradiação, nas potências de 32, 64 e 96W respectivamente.



Figura 3 Estrutura de aço inox à esquerda e reator de vidro de borossilicato à direita

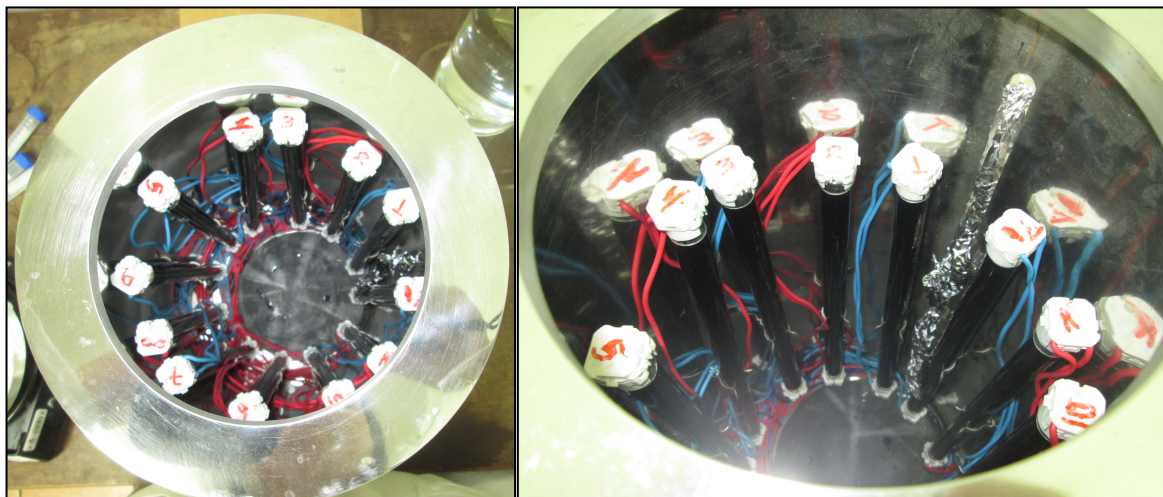


Figura 4 Vista superior da estrutura de aço inox à esquerda e o detalhe das lâmpadas à direita

3.4 Análises

3.4.1. Concentração de cafeína

As amostras foram analisadas no Espectrofotômetro UV (PG Instruments T-80) utilizando uma cubeta de quartzo de 10 mm de profundidade, no comprimento de onda de 273 nm (Américo et al., 2008; Belay et al., 2008; Trovó et al., 2013). As medidas de absorvância foram plotadas numa curva de calibração Absorvância versus Concentração (mgL^{-1}), como exemplificado na Figura 5 de modo a se obter a concentração de cafeína no tempo da amostragem.

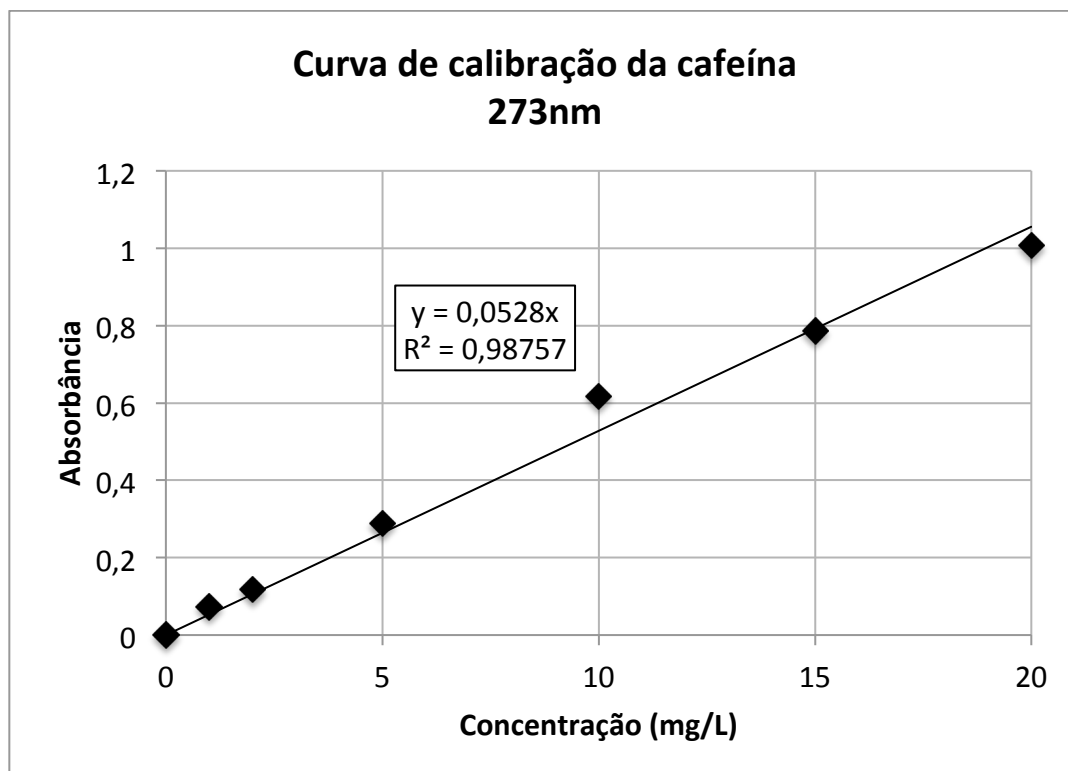


Figura 5 Curva de Calibração da Cafeína no Espectrofotômetro UV, no comprimento de onda de 273 nm

3.4.2. Carbono Orgânico Total

A taxa de mineralização da cafeína foi determinada através da análise de Carbono Orgânico Total – COT - (Shimadzu TOC-VCSH) a 680°C, realizada nas amostras dos tempos 0, 30, 60 e 120 minutos. Para esta análise, as amostras tiveram o pH ajustado entre 3 e 7 (Trovó *et al.*, 2013).

4 Resultados e Discussões

4.1 Fotólise Direta

Na fotólise direta, durante os 120 minutos de reação, não foi observado diferença significativa na variação da concentração de cafeína na solução. A variação do pH não foi significativa na degradação, como apresentado na Figura 6. As pequenas flutuações apresentadas foram causadas por erros de leitura no espectrofotômetro.

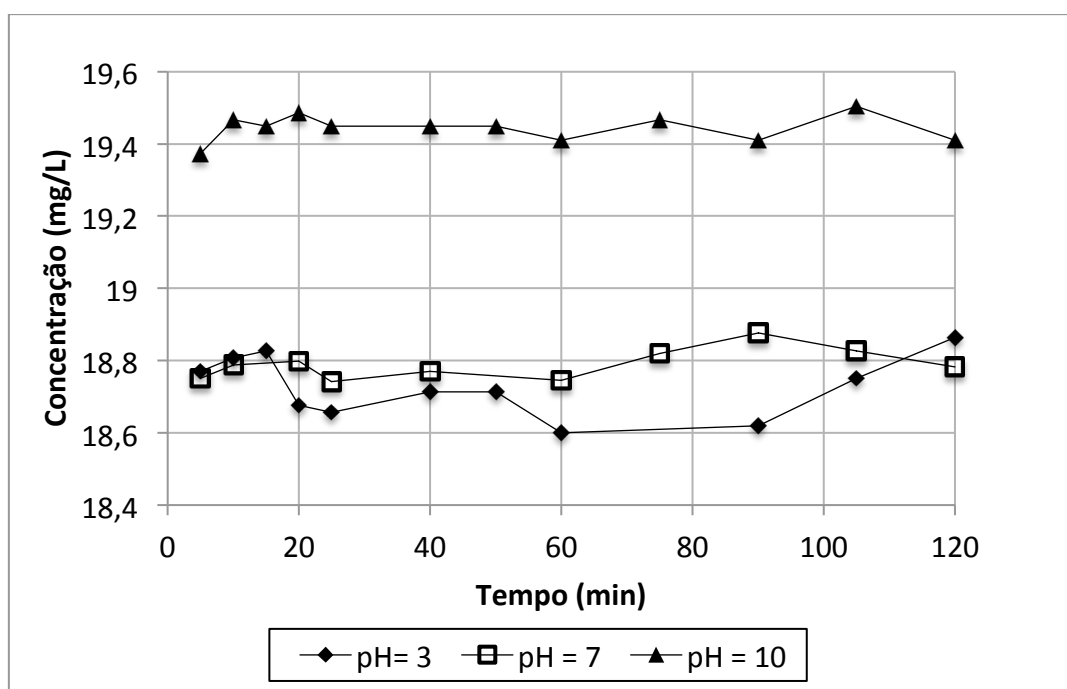


Figura 6 Variação da concentração de cafeína variando o pH da solução na Fotólise Direta

O rendimento quântico é uma propriedade física a qual dimensiona a eficiência de uma reação fotoquímica de cada componente e é independente do comprimento de onda emitido pela lâmpada, porém a radiação incidente é um fator importante. É definido pela razão entre o total de fótons que de fato degradam o composto e o número total de fótons absorvidos. (Wols e Hofman-Caris, 2012; Shu *et al.*, 2013)

A cafeína apresenta um rendimento quântico muito baixo, quando comparado com o Diclofenaco (anti-inflamatório), por exemplo. Por essa razão a degradação por fotólise direta não se mostrou efetiva, portanto, independente do pH da água esse processo não será eficaz para a finalidade desejada. A Tabela 6 apresenta valores de rendimento quântico para ambos compostos, quando submetidos a Fotólise direta com lâmpada de média pressão de 1 kW, com a finalidade de comparação.

Tabela 6 Valores de rendimento quântico de Cafeína e de Diclofenac na Fotólise direta com lâmpada de média pressão de mercúrio de potência de 1kW

Rendimento Quântico (10^{-3})	
Cafeína	0,3± 0,1
Diclofenaco	35,1± 3,3

Fonte: Adaptado de Shu *et al.*, 2013

4.2 Processo UV/H₂O₂

4.2.1 Análise gráfica

A partir do planejamento de experimentos, exibido na Seção 3, foram obtidas as curvas de decaimento da concentração de cafeína durante a reação. A Figura 7 compreende os experimentos com concentração de 50 mgL⁻¹ de Peróxido de Hidrogênio, com as respectivas variações de pH e potência de lâmpada. A Figura 8, apresenta os experimentos com concentração de peróxido de 500 mgL⁻¹. O ponto central foi exibido em ambos os gráficos como um ponto de referência para facilitar a comparação entre os ensaios, de uma maneira geral. A barra de erros apresentada nesses pontos, foi mensurada pelo desvio padrão de cada ponto dos 3 experimentos do ponto central.

O modelo de cinética de reação apresentado na Seção 2.4.2 foi utilizado para gerar as constantes de reação de pseudo-primeira ordem da degradação indicadas na Figura 9. Essas determinam o quanto as condições de reação influenciam na degradação e foram utilizadas como critério de comparação entre os experimentos.

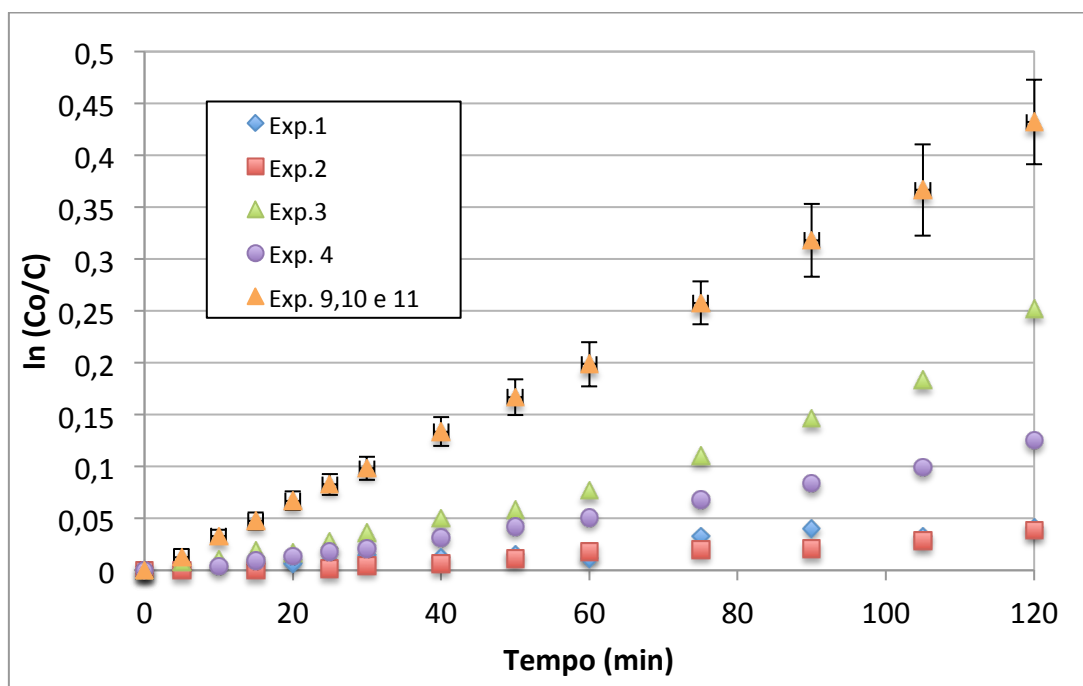


Figura 7 Curvas de decaimento da concentração de cafeína nos experimentos 1, 2, 3, 4 e o ponto central 9, 10, 11

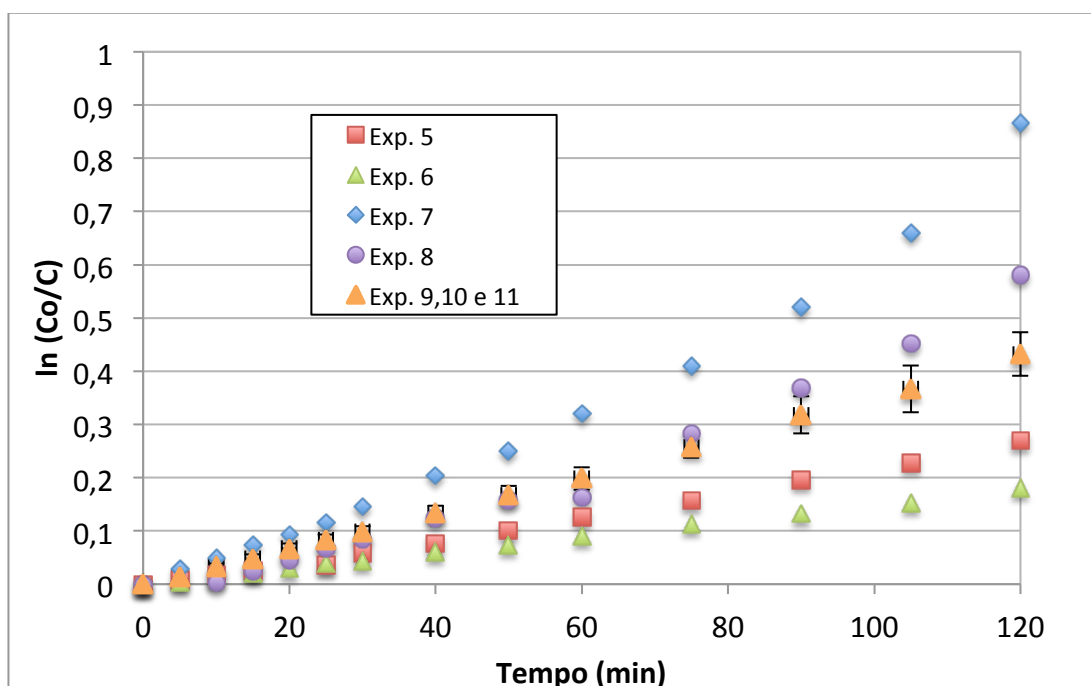


Figura 8 Curvas de decaimento da concentração de cafeína nos experimento 5, 6, 7, 8 e no ponto central 9, 10, 11

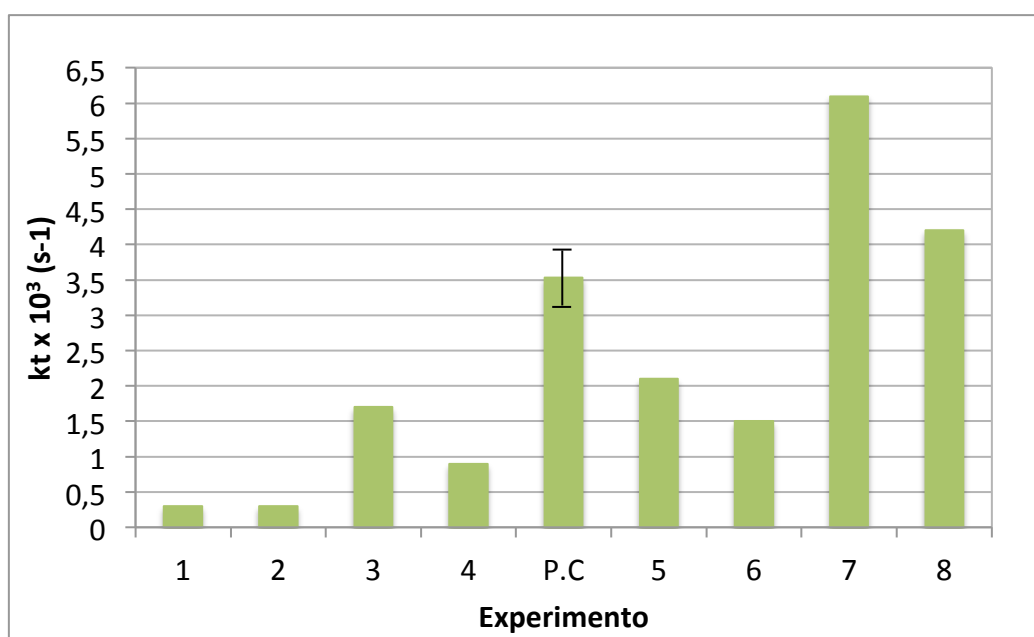


Figura 9 Constantes de pseudo-primeira ordem dos experimentos

A Figura 7 mostra que as condições dos Experimentos 1, 2, 3 e 4 não foram satisfatórias para uma significativa mudança na concentração de cafeína na solução, dado que todas as curvas ficaram consideravelmente abaixo do ponto central e o valor das constantes, k_t , muito inferiores a $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, como exibe a Figura 9. A influência da concentração de Peróxido de Hidrogênio pode ser percebida na Figura 8, visto que uma vez aumentada para 500 mgL^{-1} há um aumento significativo na variação de concentração de cafeína ao longo do tempo. Comparando os experimentos 1 e 5, por exemplo, os quais possuem a mesma potência de lâmpada e o mesmo pH, a constante de reação do primeiro foi 7 vezes menor. A influência do pH foi percebida em ambas as concentrações de Peróxido de Hidrogênio, porém foi mais visível para maiores concentrações. Os

experimentos 7 e 8, que diferem apenas no pH, apresentaram diferentes variações na concentração de cafeína.

A melhor condição de degradação foi atingida no experimento 7, o qual apresentou a maior constante de reação entre os radicais hidroxilas e a cafeína. A teoria, portanto, foi comprovada, pois para a concentração inicial de cafeína de 20 mgL^{-1} , quanto menor o pH, maior a concentração de Peróxido de Hidrogênio e maior a radiação incidente (potência de lâmpada), mais favorável será a quebra da cadeia desse composto, uma vez que essas condições favorecem a formação de radicais hidroxilas e aumentam sua concentração no meio, aumentando a interação entre o radical e o composto.

Como evidenciado na Seção 2.4 a eficiência total de mineralização ocorre quando os produtos da degradação dos micro poluentes são apenas Dióxido de Carbono e água, ou seja, quando os compostos orgânicos são convertidos integralmente a compostos inorgânicos. Quando há formação de subprodutos essa eficiência de mineralização diminui. A análise de Carbono Orgânico Total (COT) mensura o quanto de carbono ainda está dissolvido em solução. Quanto maior a concentração de COT, menor a eficiência de mineralização, o que é uma condição indesejada nos processos oxidativos avançados, uma vez que há formação de compostos desconhecidos que podem ser mais danosos ao meio ambiente do que o próprio micro poluente em si.

A Figura 10 exibe a eficiência de degradação e de mineralização da cafeína, nesta figura os valores de concentração e COT finais, no tempo de 120 minutos, foram comparados com os iniciais, no tempo 0 minutos. No planejamento de experimentos realizado, embora o Experimento 7 tenha apresentado uma eficiência de remoção de quase 60%, a mineralização referente não foi suficiente, pelo fato de não ter atingido 10%. Pode-se observar também, que a eficiência de mineralização não apresentou o mesmo comportamento em todos os experimentos, sugerindo a formação de diferentes subprodutos para cada condição. Isso evidencia que por mais que a cafeína esteja sendo degradada esse processo não é adequado para um tratamento de efluentes seguro, já que há formação de muitos subprodutos cuja natureza não é sabida, dificultando ainda mais o tratamento.

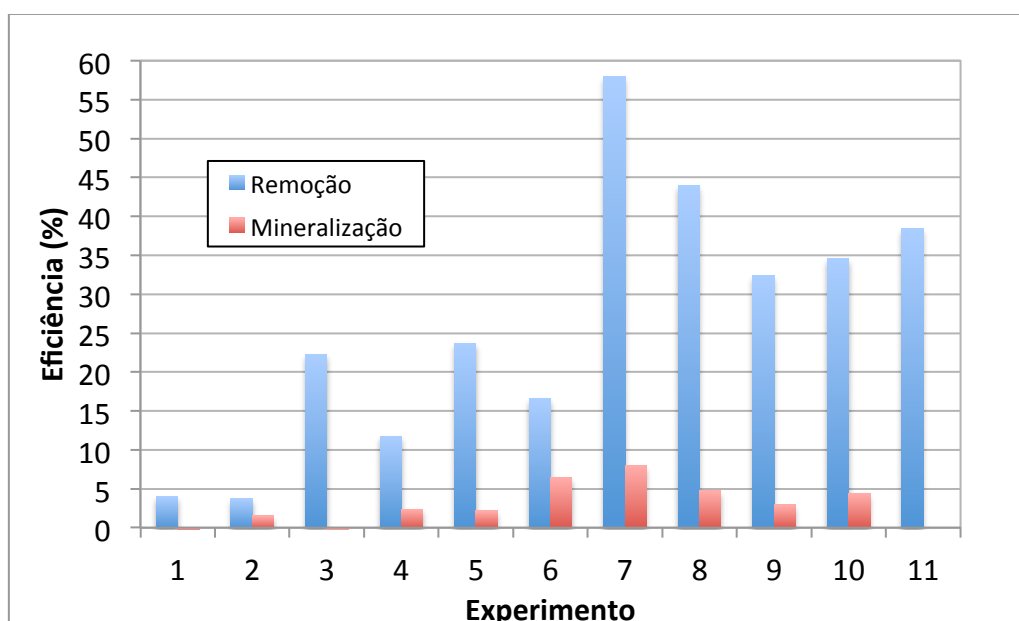


Figura 10 Eficiência de Remoção e de Mineralização dos experimentos

A Tabela 7 exibe o planejamento de experimentos realizado para essa etapa do trabalho com os respectivos resultados de eficiência de remoção e de mineralização obtidos.

Tabela 7 Resultados obtidos no planejamento de experimentos do Processo UV/H₂O₂

Experimento	H ₂ O ₂ (mgL ⁻¹)	UV (W)	pH	% Degradação	% Mineralização
1	50 (-1)	32 (-1)	3 (-1)	4,02	0
2	50 (-1)	32 (-1)	7 (+1)	3,75	1,53
3	50 (-1)	96 (+1)	3 (-1)	22,26	0
4	50 (-1)	96 (+1)	7 (+1)	11,78	2,40
5	500 (+1)	32 (-1)	3 (-1)	23,69	2,18
6	500 (+1)	32 (-1)	7 (+1)	16,58	6,46
7	500 (+1)	96 (+1)	3 (-1)	57,95	8,00
8	500 (+1)	96 (+1)	7 (+1)	35,95	4,74
9	275 (0)	64 (0)	5 (0)	32,35	2,94
10	275 (0)	64 (0)	5 (0)	34,65	4,41
11	275 (0)	64 (0)	5 (0)	38,45	0

4.2.2 Análise estatística

Os resultados da eficiência de degradação foram avaliados no software *Statistica 8.0* de modo a se obter uma análise estatística dos experimentos. Os parâmetros significativos no processo foram a concentração de H₂O₂, a potência da luz UV, a interação [H₂O₂]:UV e o pH. A Figura 11 apresenta o diagrama de Pareto gerado, onde comprova-se que uma maior remoção de cafeína é obtida com níveis mais altos de UV e H₂O₂ e níveis mais baixos de pH. Isto se explica pelos valores positivos e negativos, respectivamente, encontrados no diagrama de Pareto. A interação pH:[H₂O₂] tem um efeito negativo, enquanto que a interação [H₂O₂]:UV tem efeito positivo, já que aumentando ambos há um aumento sobre a porcentagem de degradação da cafeína.

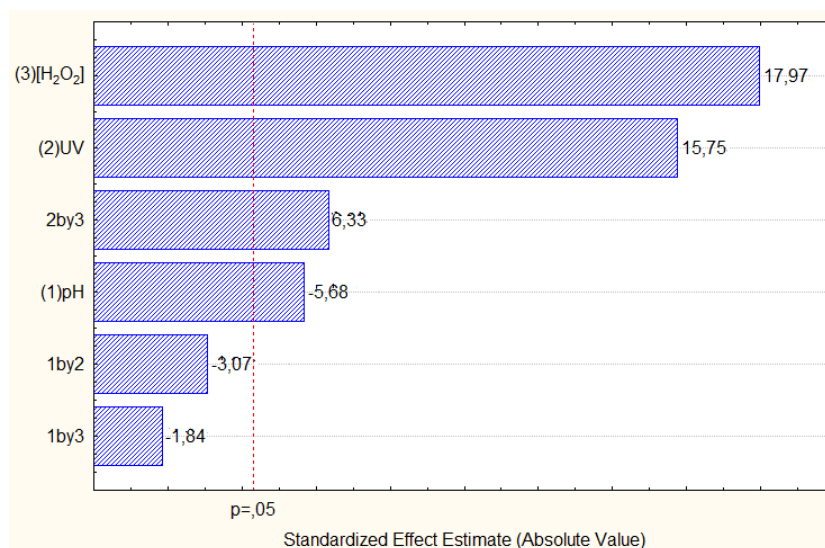


Figura 11 Diagrama de Pareto do planejamento de experimentos

Usando valores codificados das variáveis em estudo, é possível obter uma expressão polinomial que descreve empiricamente o percentual de remoção da cafeína, considerando os fatores significativos para o processo estudado. A equação abaixo foi construída com base na análise estatística dos dados experimentais e apresentou um $R^2 = 0,88$.

$$\text{degradação (\%)} = 27,292 - 4,064[\text{pH}] + 11,266[\text{UV}] + 12,851[\text{H}_2\text{O}_2] + 4,529[\text{UV}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

Os gráficos de superfície e as curvas de níveis também afirmam que quanto maior a concentração de Peróxido de Hidrogênio e incidência de luz UV, mais próximo da região vermelha, ou seja, maior a porcentagem da degradação de cafeína, exibido na Figura 12. Da mesma forma, a região vermelha na Figura 13 e na Figura 14 compreende zonas de maiores concentrações de Peróxido de Hidrogênio e menores valores de pH.

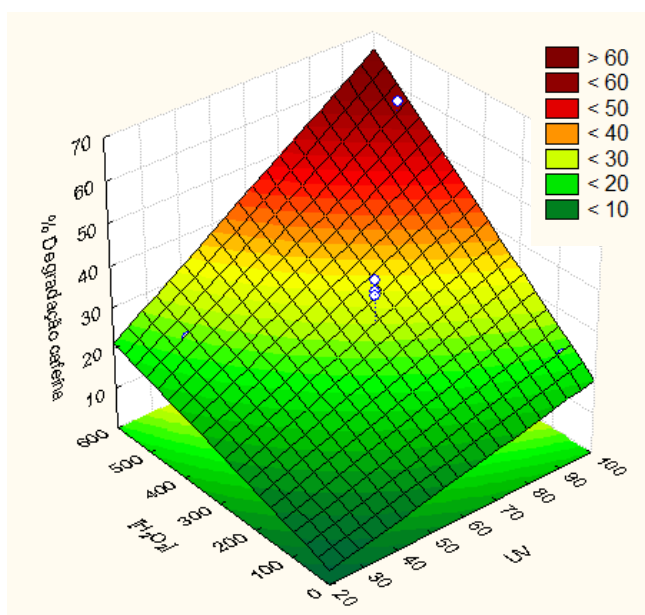


Figura 12 Gráfico de superfície do planejamento de experimentos - relação de concentração de Peróxido de Hidrogênio e UV.

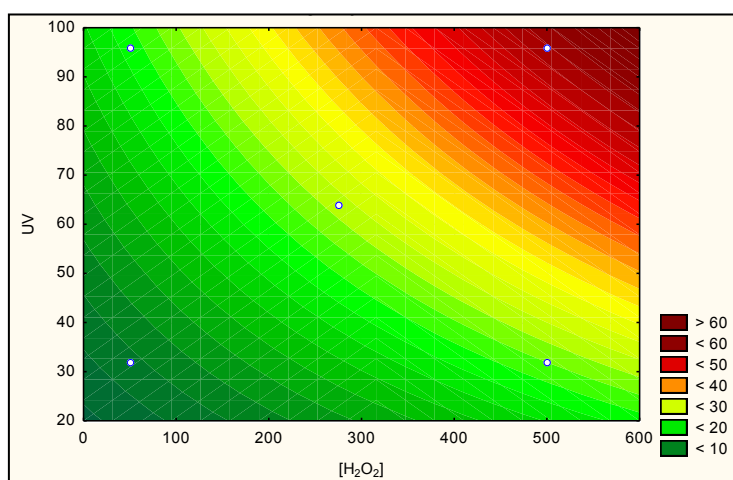


Figura 13 Curva de nível relação de concentração de Peróxido de Hidrogênio e UV

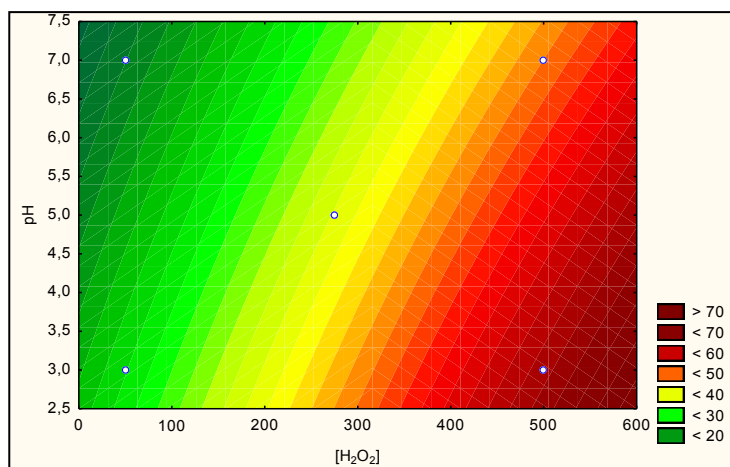


Figura 14 Curva de nível relação de concentração de Peróxido de Hidrogênio e pH

Apesar de a Análise de Carbono Total ter apresentado uma baixa eficiência de mineralização, os resultados analisados estatisticamente comprovaram que a melhor condição de degradação da cafeína foi a do Experimento 7, com potência de lâmpada de 96 W, concentração de Peróxido de 500 mgL⁻¹ e pH igual a 3.

4.3. Adição de Ferro – Processo Foto-Fenton

Com o objetivo de otimizar a eficiência de mineralização da cafeína, foram realizados experimentos adicionando concentrações de Ferro, caracterizando o processo Foto-Fenton. Avaliou-se a eficiência de degradação e mineralização ao final de 120 minutos, numa razão H₂O₂/Fe(II), de 100 e 50 com e sem agitação. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 8 Resultados obtidos no Processo Foto-Fenton de experimentos com e sem agitação

	Sem agitação		Com agitação	
	5mgL ⁻¹	10 mgL ⁻¹	5mgL ⁻¹	10 mgL ⁻¹
Eficiência de degradação (%)	48,85	47,89	71,77	56,65
Eficiência de mineralização (%)	0,00	29,20	58,21	37,01

Nos experimentos sem agitação, a eficiência de degradação foi inferior ao do processo UV/H₂O₂, sendo 48,85% e 47,85% com a adição de 5mg.L⁻¹ e 10mg.L⁻¹ de Ferro (II), respectivamente. No entanto a eficiência de mineralização, para menor razão H₂O₂/Fe(II), 29,20 %, foi superior às condições otimizadas do processo UV/H₂O₂. Percebe-se, na Figura 16 que há uma oscilação na leitura de concentração das alíquotas, sugerindo que o sistema sem agitação não se apresentava homogêneo e suficiente.

Para os experimentos com agitação, houve um aumento tanto na taxa de degradação, quanto na de mineralização, atingindo a eficiência, para razão H₂O₂/

Fe(II) de 100, de 71,77% e 58,21%, respectivamente. A Figura 17 exibe um aperfeiçoamento na curva de decaimento da concentração ao longo do tempo, inferindo que a agitação foi considerável para o processo. Estudos que apresentaram maiores eficiências (Klamerth *et al.*, 2010a; Enelton *et al.*, 2013b; Trovó *et al.*, 2013) tiveram uma corrente de recirculação, a qual favorece a homogeneização do sistema e portanto proporciona uma quebra das cadeias dos compostos mais eficiente, otimizando a mineralização e a degradação. As baixas taxas obtidas para maiores concentrações de Ferro (II), se devem ao fato de que esse composto pode estar em excesso, uma vez que a solução apresentou uma coloração amarelada indicando formação de Hidróxido Férrico durante a reação. Ao longo do experimento com menor concentração, em ambos ensaios com e sem agitação, essa mudança na coloração da solução não foi verificada.

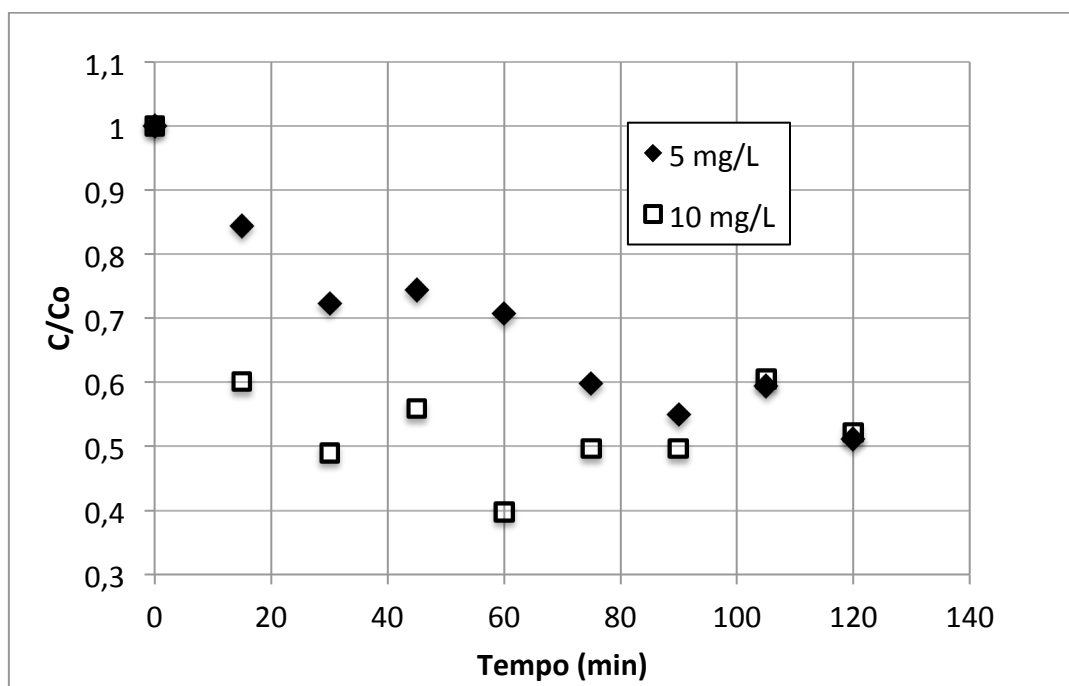


Figura 15 Decaimento da concentração de cafeína com o tempo no Processo Foto-Fenton nos experimentos sem agitação mecânica

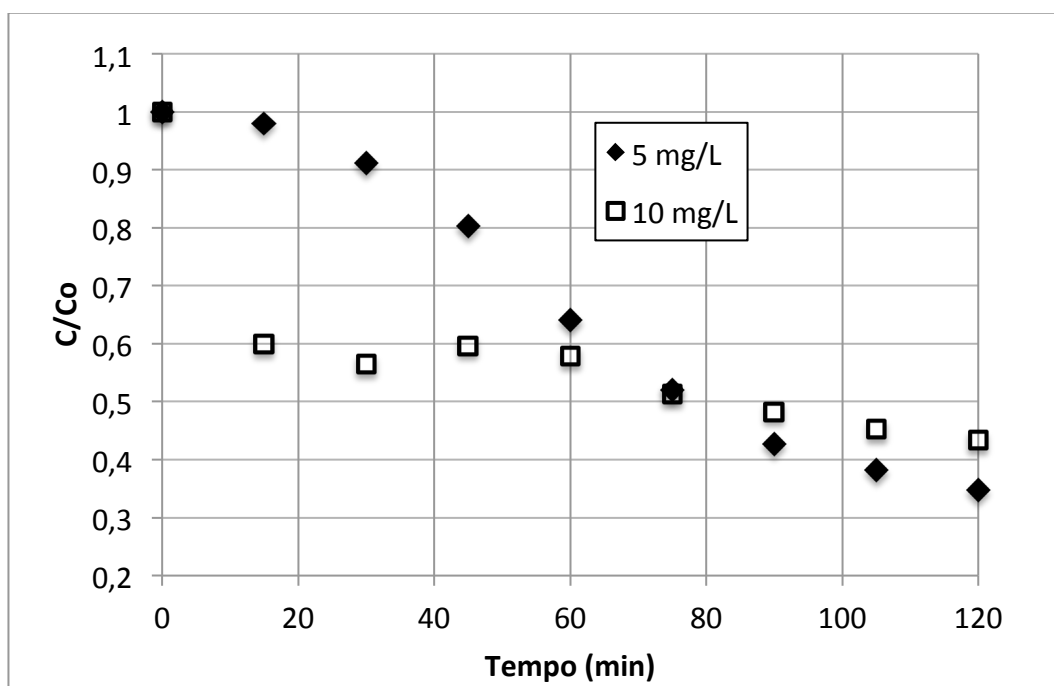


Figura 16 Decaimento da concentração de cafeína com o tempo, submetido a agitação mecânica, no Processo Foto-Fenton com agitação mecânica

4.4. Comparação dos processos estudados

A Tabela 9 apresenta as principais referências desse trabalho com suas condições de reação e eficiências obtidas.

Tabela 9 Condições de reação e eficiência de degradação e de mineralização da Cafeína nos Processos UV/H₂O₂ e Foto-Fenton

Processo	Matriz	Concentração (mgL ⁻¹)	Potência de lâmpada (W)	pH	Tempo (min)	% degradação %mineralização	Referência
Fotólise	Solução aquosa e outros farmacêuticos	[Cafeína] = 0,55	500 (LP)	-	220	30% 0%	(Carlos <i>et al.</i> , 2012)
Fotólise	Efluente	[Cafeína] = 21 x 10 ⁻¹⁵	254 (LP)	-	15	100% -	(Kim, Yamashita e Tanaka, 2009)
UV/H ₂ O ₂	Solução aquosa	[H ₂ O ₂] = 50 [Cafeína] = 15	1000 (MP/ λ _{max} =320nm)	7	6	90 % -	(Shu <i>et al.</i> , 2013)
UV/H ₂ O ₂	Solução aquosa	[H ₂ O ₂] = 750 [Cafeína] = 20-25	15 (LP/ λ _{max} = 254)	3,5	120	- 43 %	(Enelton <i>et al.</i> , 2013a)
UV/H ₂ O ₂	Efluente	[H ₂ O ₂] = 1720 [Cafeína] = 21x10 ⁻⁶	195 (LP/ λ _{max} = 254)	-	5	67 % -	(Kim, Yamashita e Tanaka, 2009)

Processo	Matriz	Concentração (mgL ⁻¹)	Potência de lâmpada (W)	pH	Tempo (min)	% degradação %mineralização	Referência
Foto-Fenton	Solução aquosa	[H ₂ O ₂] = 42 [Fe ⁺²] = 10 [Cafeína] = 52	400 (MP/ λ _{max} = 320nm)	2,5-2,8	120	>99% 78%	(Trovó <i>et al.</i> , 2013)
Foto-Fenton	Solução aquosa	[H ₂ O ₂] = 750 [Fe ⁺²] = 25 [Cafeína] = 20-25	15 (LP/ λ _{max} = 254)	3,5	120	- 75%	(Enelton <i>et al.</i> , 2013a)
Foto-Fenton	Efluente	[H ₂ O ₂] = 50 [Fe ⁺²] = 20 [Cafeína] = 13x10 ⁻³	Energia Solar	3	52	99% 67%	(Klamerth <i>et al.</i> , 2010b)

No estudo de Fotólise Direta de Kim, Yamashita e Tanaka, 2009, houve 100% de degradação de cafeína, porém a concentração inicial do composto deve ser considerada, uma vez que as amostras foram concentradas num fator de 1000 vezes o que pode causar variação na medida de concentração e por esse motivo pode ter causado uma maior eficiência de degradação. Já nos ensaios realizados por Carlos *et al.*, 2012, os quais utilizaram maior potência de lâmpada e maior tempo de reação numa maior concentração a degradação atingiu apenas 30%.

Para o Processo UV/H₂O₂, apesar de os experimentos apresentarem diferentes configurações de reator e de reação constata-se a importância da potência de lâmpada utilizada. Com o trabalho de Shu *et al* (2013) conclui-se que aumentando a potência de lâmpada há uma degradação mais rápida, uma vez que, com 1000 W de potência, a constante k_t obtida no estudo foi 60 vezes superior a encontrada no presente trabalho (com 96 W, foi de 0,0064 s⁻¹). Além disso, o aumento da potência de lâmpada UV proporciona uma economia de reagentes, tanto no processo de fotólise, quanto no ajuste de pH, pois é permitido uma maior faixa de operação sem prejudicar a eficiência. Na presença de outros compostos, obteve-se uma degradação da cafeína, numa amostra de efluente real, acima de 60%. No entanto dispendeu-se uma concentração elevada de Peróxido de Hidrogênio para uma concentração mínima do componente, evidenciando novamente a importância da energia cedida à reação, já que a o tipo de lâmpada utilizado foi monocromática e a potência de lâmpada baixa (Kim, Yamashita e Tanaka, 2009).

No processo Foto-Fenton, os resultados de eficiência de degradação e de mineralização encontrados na literatura foram de quase 100% e 80%, respectivamente, em diferentes condições experimentais, revelando-se esse um processo muito eficaz, posto que a formação de subprodutos é minimizada até em experimentos no qual a potência de lâmpada é considerada baixa (Enelton *et al.*, 2013b). O ensaio num efluente real utilizando uma concentração de reagentes relativamente baixa e energia solar, apresentou resultados que possibilitam a implementação desse processo como uma etapa adjacente aos processos já existentes, ou seja, é comercialmente aplicável pela alternativa fonte de energia aplicada (Klamerth *et al.*, 2010a).

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

A partir dos resultados apresentados na Seção 4, o processo de Fotólise Direta não foi eficaz na degradação da cafeína, mesmo quando realizado a diferentes valores de pH, comprovando que a quebra da cadeia desse composto se deve as propriedades físicas da molécula e não do pH do meio. A quantidade de energia fornecida ao sistema não é utilizada de modo produtivo para gerar instabilidade na molécula e por fim causar seu rompimento, portanto essa etapa não é dependente do fator potência de lâmpada.

O processo UV/H₂O₂ se mostrou eficiente na degradação da cafeína, porém nas condições de reação estabelecidas nesse trabalho, a eficiência de mineralização não foi satisfatória. O experimento 7 apresentou as condições ótimas de degradação, 500 mgL⁻¹ de Peróxido de Hidrogênio e pH igual 3, atingindo quase 60%. No entanto a mineralização não atingiu 10%, possivelmente devido à formação de subprodutos do processo.

Os resultados obtidos no processo Foto-Fenton apresentaram diferenças quando submetidos a agitação mecânica. Na ausência de agitação a eficiência de degradação foi inferior a 50%, contudo, quando homogeneizado o sistema, esse valor chegou a 71,77% para uma concentração mais baixa de Ferro (II). Porém para ambas condições de agitação, a eficiência de mineralização foi melhor que o ponto ótimo do Processo UV/H₂O₂, atingindo seu máximo de 58,21% para a maior razão H₂O₂/Fe(II) com agitação.

Como sugestão de trabalhos futuros que complementem e consolidem as conclusões desse trabalho, pode-se citar:

- Realização de um planejamento de experimentos para avaliar a influência da concentração inicial de cafeína no processo UV/H₂O₂, uma vez que esse trabalho considerou apenas a concentração de cafeína de 20 mgL⁻¹, submetida a diferentes concentrações
- Realização de um planejamento de experimentos para o Processo Foto-Fenton, no qual seria avaliada a variação de concentração de Ferro (II), a fim de que o ótimo de operação seja encontrado, assim como foi para o Processo UV/H₂O₂.
- Estudo da degradação dos subprodutos formados durante os processos estudados, além do estudo da toxicidade.
- Aplicação dos processos em efluente real a partir das melhores condições estabelecidas em escala laboratorial.

6 Referências

Ministério do Meio Ambiente, <http://www.mma.gov.br/clima/protecao-da-camada-de-ozonio/historico-das-acoes-brasileiras/gerenciamento-do-passivo-de-cfcs>, acessado dia 20 de novembro de 2014.

AMÉRICO, M.A., MOSSIN, S.A.G., NISHIYAMA, P. Drugs profile by using ultraviolet spectrophotometry. *RBAC*, v. 40, p. 257-259, 2008.

BEHERA, S.K., KIM, H.W., OH, J-E., PARK, H-S. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science Total Environment*, v. 409, p. 4351–4360, 2011.

BELAY, A.; TURE, K.; REDI, M.; ASFAW, A. Measurement of caffeine in coffee beans with UV/vis spectrometer. *Food Chemistry*, v. 108, p. 310-315, 2008

BUERGE, I. J. et al. Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, v. 37, p. 9, 2003.

CARLOS, L. et al. Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances. *Water Research*, v. 46, n. 15, p. 4732-40, Oct 1 2012. ISSN 0043-1354.

ENELTON, F. et al. Degradation of Caffeine and Methylene Blue by Advanced Oxidation Process (AOPs) = Degradação de Cafeína e Azul de Metileno por processos oxidativos avançados (POA). *Holos Environment*, v. 13, n. 1, p. 85, 2013a. ISSN 15198634.

KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2–3, p. 1134-1140, 2009. ISSN 0304-3894.

KLAMERTH, N. et al. Application of Photo-Fenton as a Tertiary Treatment of Emerging Contaminants in Municipal Wastewater. *Environmental Science & Technology*, v. 44, 2010a. ISSN 5.

LUO, Y. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci Total Environ*, v. 473-474, p. 619-41, Mar 1 2014. ISSN 0048-9697.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R.S. Métodos Emergentes para Aumentar a Eficiência do Ozônio no Tratamento de Águas Contaminadas. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MARTINEZ-BUENO, M.J., UCLES, S., HERNANDO, M.D., DAVOLI, E., FERNANDEZ-ALBA, A.R. Evaluation of selected ubiquitous contaminants in the aquatic environment and their transformation products. A pilot study of their removal from a sewage treatment plant. *Water Research*, v. 45 p. 2331–2341, 2011.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, p. 188-197, 2009. ISSN 0100-4042.

SHARPLESS, C. M.; LINDEN, K. G. Experimental and model comparisons of low- and medium-pressure Hg lamps for the direct and H₂O₂ assisted UV photodegradation of N-nitrosodimethylamine in simulated drinking water. *Environ Sci Technol*, v. 37, n. 9, p. 1933-40, May 1 2003. ISSN 0013-936X (Print) 0013-936x.

SHU, Z. et al. Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process. *Water Research*, v. 47, n. 8, p. 2881-2889, 2013. ISSN 0043-1354.

TROVÓ, A. G. et al. Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. *Chemosphere*, v. 90, n. 2, p. 170-175, 2013. ISSN 0045-6535.

WOLS, B. A.; HOFMAN-CARIS, C. H. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Research*, v. 46, n. 9, p. 2815-27, Jun 1 2012. ISSN 0043-1354.