

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

DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA ATRAVÉS DOS
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS FENTON E FOTO-
FENTON

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Yáskara Matielli Posser

Porto Alegre, 2016

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

DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA ATRAVÉS DOS
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS FENTON E FOTO-
FENTON

Yáskara Matielli Posser

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Líliliana Amaral Féris

Coorientador: Prof. Dr. Elvis Carissimi

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Porto Alegre, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DE 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 da cafeína através dos processos oxidativos avançados Fenton e foto-Fenton*, elaborada por Yáskara Matielli Posser, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a Aline Schilling Cassini

Prof^a. Lúcia Allebrandt da Silva Ries

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

AGRADECIMENTOS

À orientadora Prof^a. Dr^a. Liliana pela dedicação, paciência, assim como pelo apoio e incentivo ao longo de todo o período de realização deste trabalho.

Ao coorientador Prof. Dr. Elvis Carissimi pelos ensinamentos, bem como apoio e incentivo.

Aos professores e funcionários do PPGEQ.

Às colegas do grupo LASOP por todo auxílio e suporte durante a realização dos experimentos.

Ao meu marido Thiago, família e amigos, que sempre me apoiaram e incentivaram na realização deste trabalho.

RESUMO

A cafeína é um poluente emergente, caracterizado por ser persistente e de difícil remoção através de tratamentos convencionais. Tal poluente pode ser encontrado em estações de tratamento de esgoto, em águas subterrâneas, em água potável e em solos. A literatura retrata que processos oxidativos avançados como Fenton e foto-Fenton são eficientes para a degradação de cafeína, visto que oxidam totalmente o composto. Tendo em vista tais considerações, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a eficiência de degradação e mineralização da cafeína por meio dos processos oxidativos avançados Fenton e foto-Fenton em escala laboratorial. A análise da relação entre a degradação de cafeína e as concentrações iniciais dos reagentes Fenton (Fe^{2+} e H_2O_2), a intensidade de radiação ultravioleta e o tempo de reação foi realizada através da aplicação de um planejamento de experimentos de metodologia de superfície de resposta. Os ensaios foram conduzidos em meio reacional ácido ($\text{pH} = 3,0 \pm 0,1$), temperatura ambiente, concentração inicial de cafeína de 20 mg.L^{-1} , e em condições variáveis dos reagentes Fenton (concentrações iniciais de Fe^{2+} de 2 mg.L^{-1} , $6,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e 10 mg.L^{-1} ; concentrações iniciais de H_2O_2 de 50 mg.L^{-1} , 325 mg.L^{-1} e 600 mg.L^{-1}), da radiação UV (0 W, 48W e 96 W) e do tempo de reação (0, 30 e 60 minutos). Os resultados indicaram que o processo Fenton não é eficiente na remoção de cafeína (degradação de 9,3% e mineralização de 9,0%), diferentemente do processo foto-Fenton, no qual foi obtida a degradação de 85% e mineralização de 32%. A partir da metodologia de superfície de resposta, foi possível identificar que as melhores condições para realização do processo foto-Fenton para degradação de 20 mg.L^{-1} de cafeína são altas concentrações de Fe^{2+} (10 mg.L^{-1}), baixas concentrações de H_2O_2 (50 mg.L^{-1}), aplicação de radiação UV de 96 W e tempo de reação de 30 minutos. A aplicação do processo oxidativo avançado foto-Fenton mostrou-se eficiente e promissora na degradação e mineralização de cafeína.

ABSTRACT

Caffeine is an emerging pollutant characterized due its persistence and difficulty to be removed by conventional treatment. The degradation of caffeine by Fenton and photo-Fenton processes was investigated at laboratory scale. The analysis of the relation between caffeine degradation and initial concentrations of the Fenton reagent (Fe^{2+} and H_2O_2), the intensity of ultraviolet radiation and the reaction time was performed by applying a methodology for planning experiments response surface. The tests were carried out under acid condition ($\text{pH } 3.0 \pm 0.1$), at room temperature, with caffeine initial concentration of 20 mg.L^{-1} , and under varying conditions of Fenton reagent (initial concentrations of Fe^{2+} 2 mg.L^{-1} , 6.0 mg.L^{-1} and 10 mg.L^{-1} , initial concentrations of H_2O_2 50 mg.L^{-1} , 325 mg.L^{-1} and 600 mg.L^{-1}), UV radiation intensity (0 W , 48 W and 96 W), and reaction time (0 , 30 and 60 minutes). Results indicated that the Fenton process is not efficient in removing caffeine (in the optimized conditions, degradation of $9, 3\%$ and mineralization 9%), unlike the photo-Fenton process, in which the degradation of 85% and mineralization of 32% was obtained. From the response surface methodology was possible to identify the best conditions for carrying out the photo-Fenton process to 20 mg.L^{-1} of caffeine degradation are high concentrations of Fe^{2+} (10 mg.L^{-1}), low concentrations H_2O_2 (50 mg.L^{-1}), UV application of 96 W and reaction time of 30 minutes. The application of advanced oxidation process photo-Fenton showed to be efficient and promising in the degradation and mineralization of caffeine.

ÍNDICE

Capítulo 1	Introdução	1
1.1	Objetivos.....	3
Capítulo 2	Fundamentos teóricos e revisão bibliográfica.....	4
2.1	Fármacos – Poluentes emergentes	4
2.1.1	Cafeína	8
2.2	Processos oxidativos avançados	10
2.3	Processos Fenton e foto-Fenton.....	16
2.3.1	Reações dos processos Fenton e foto-Fenton	17
2.3.2	Parâmetros dos Processos Fenton e foto-Fenton	19
Capítulo 3	Materiais e Métodos.....	23
3.1	Materiais	23
3.2	Equipamentos	23
3.3	Processo Fenton.....	25
3.4	Processo foto-Fenton	25
3.5	Análises	26
3.5.1	Análises de cafeína	26
3.5.2	Análises de carbono orgânico total	27
3.6	Planejamento dos Experimentos.....	27
Capítulo 4	Resultados e Discussão	30
4.1	Degradação da cafeína através dos processos Fenton e foto-Fenton.....	30
4.1.1	Análise da influência dos parâmetros variáveis na degradação de cafeína.	32
4.1.2	Processo Fenton - Análise do efeito das concentrações iniciais dos	

reagentes.....	34
4.1.3 Processo Fenton - Análise do tempo de reação no processo Fenton	36
4.1.4 Processo Foto-Fenton - Análise do efeito das concentrações iniciais dos reagentes.....	38
4.1.5 Processo foto-Fenton - Análise dos efeitos da intensidade de radiação UV e do tempo de reação no processo foto-Fenton.....	39
4.2 Mineralização da cafeína através dos processos Fenton e foto-Fenton.....	42
Capítulo 5 Conclusões e sugestões	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Molécula da cafeína.	8
Figura 2: Fluxograma ilustrativo do foto-reator.	24
Figura 3: a) Foto- reator montado b) Reator de 2L c) Posicionamento das lâmpadas no foto-reator.	24
Figura 4: Lâmpada fluorescente de luz negra (ECOLUME) utilizada no foto-reator..	25
Figura 5: Curva de calibração da cafeína no comprimento de onda de 273 nm.	26
Figura 6: Eficiências de degradação de cafeína obtidas através da aplicação do processo Fenton.	32
Figura 7: Eficiências de degradação de cafeína obtidas através da aplicação do processo foto-Fenton.	32
Figura 8: Valores preditos x valores observados.	33
Figura 9: Diagrama de Pareto para degradação de cafeína.	34
Figura 10: Superfície de resposta para relação entre degradação de cafeína, concentração inicial de íons ferrosos (Fe) e concentração inicial de peróxido de hidrogênio (Pe) com tempo de reação de 60 minutos e sem radiação UV (processo Fenton).	35
Figura 11: Curva de contorno entre degradação de cafeína, concentração inicial de íons ferrosos (Fe) e concentração inicial de peróxido de hidrogênio (Pe) com tempo de reação de 60 minutos e sem radiação UV (processo Fenton).	35
Figura 12: Avaliação do efeito do tempo de reação na aplicação do processo Fenton, considerando os experimentos realizados com concentrações iniciais [Fe]=10 mg/L combinada com [Pe]=50 mg/L e [Fe]=10 mg/L combinada com [Pe]=600 mg/L, com tempos de reação de 30 e 60 minutos.	37
Figura 13: Superfície de resposta para relação entre degradação de cafeína, concentração inicial de íons ferrosos (Fe) e concentração inicial de peróxido de hidrogênio (Pe) com tempo de reação de 60 minutos e radiação UV 96 W (processo foto-Fenton).	38
Figura 14: Curva de contorno para relação entre degradação de cafeína, concentração inicial de íons ferrosos (Fe) e concentração inicial de peróxido de hidrogênio (Pe) com tempo	

de reação de 60 minutos e radiação UV 96 W (processo foto-Fenton).....	38
Figura 15: Superfície de resposta para relação entre degradação da cafeína, radiação UV e tempo de reação com concentração inicial de Fe^{2+} de 10mg. L^{-1} e concentração inicial de H_2O_2 de 50mg.L^{-1}	40
Figura 16: Curva de contorno para relação entre degradação de cafeína, radiação UV e tempo de reação com concentração inicial de Fe^{2+} de 10mg. L^{-1} e concentração inicial de H_2O_2 de 50mg.L^{-1}	40
Figura 17: Eficiências de degradação e mineralização de cafeína obtidas através da aplicação dos processos Fenton (condições: concentração inicial de Fe^{2+} de 10mg. L^{-1} ; concentração inicial de H_2O_2 de 600 mg.L^{-1} ; tempo de reação de 60 minutos) e foto-Fenton (condições: concentração inicial de Fe^{2+} de 10mg. L^{-1} ; concentração inicial de H_2O_2 de 50mg.L^{-1} ; tempo de reação de 60 minutos; intensidade de radiação UV de 96W).....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais fármacos encontrados no meio ambiente. (Fonte: Adaptado de KLAVARIOTI et al., 2009).	5
Tabela 2: Concentrações de cafeína reportadas na literatura. (Fonte: PIRES et al. 2015)	9
Tabela 3: Potencial padrão de redução (E°) do radical hidroxila e de outras espécies. (Fonte: TAKASHINA, 2013).....	11
Tabela 4: Principais processos oxidativos avançados.	12
Tabela 5: Vantagens e desvantagens dos POA.....	13
Tabela 6: POA aplicados na remoção de fármacos. (Fonte: Adaptado de Melo et al, 2009).....	14
Tabela 7: Parâmetros fixos.	28
Tabela 8: Parâmetros variáveis e níveis mínimos e máximos.....	28
Tabela 9: Matriz experimental.....	29
Tabela 10: Concentrações iniciais e residuais de cafeína obtidas nos experimentos...	31
Tabela 11: Eficiências de degradação e mineralização de cafeína obtidas através dos POA.....	43

LISTA DE ABREVIACOES

COT - carbono orgânico total

ETA - Estação (ões) de tratamento de água

ETE - Estação (ões) de tratamento de efluentes

Fe²⁺ - íon ferroso

Fe³⁺ - íon férrico

Fe – concentração inicial de íons ferrosos (mg.L⁻¹)

Pe – concentração inicial de peróxido de hidrogênio (mg.L⁻¹)

POA – Processo (s) Oxidativo (s) Avançado (s)

Tempo – tempo de reação (min)

UV – Intensidade de radiação UV (W)

Capítulo 1 Introdução

O desenvolvimento de produtos oriundos de diversos setores da indústria tornou-se essencial para o aumento da qualidade de vida da população. Ocorre que, associada à geração de bens de consumo, está a geração de resíduos e efluentes com alto potencial de contaminação ao meio ambiente.

Nesse sentido, a presença de fármacos residuais em estações de tratamento de água (ETA) e esgoto (ETE) e em águas superficiais, por exemplo, surge como uma nova preocupação devido à possibilidade dessas substâncias serem prejudiciais à saúde humana, à saúde animal e ao meio ambiente, mesmo quando encontradas em baixas concentrações. Klavarioti et al. (2009) e Bila e Dezoli (2003) elencaram uma série de fármacos – tais como antibióticos (penicilina, ciprofloxacina, sulfametoxazol, entre outros), analgésicos e anti-inflamatórios (isoprofenol, diclofenaco, paracetamol, entre outros), antiepiléticos (carbamazepina), estimulantes (cafeína), cardiovasculares e endócrinos (estradiol, etinilestradiol) – encontrados em estações de tratamento de água e esgoto de vários países como Canadá, Alemanha, EUA e Brasil.

Os fármacos encontrados nos solos e em meios aquáticos são originários de descartes de indústrias farmacêuticas e agrícolas (o esterco animal muitas vezes é utilizado como fertilizante), de resíduos hospitalares e da excreção humana e animal. Segundo Mulroy (2001), de 50% a 90% da dosagem de um fármaco ingerido é excretada inalterada e persiste no meio ambiente.

Os possíveis efeitos dos fármacos em seres vivos e no meio ambiente foram objetos de estudo de Kolár et al. (2001), que avaliaram o desenvolvimento da resistência de bactérias utilizadas em antibióticos no meio ambiente; de Sumpter (1998), que descreve a feminização de peixes machos expostos a estrogênios lançados nos rios através dos efluentes de uma ETE; de Gagné et al. (2006), que evidenciaram anomalias no crescimento da concha de mexilhões expostos a um efluente de uma ETE com estrogênios.

De acordo com Bila e Dezoti (2003), a rota dos fármacos nas estações de tratamento e nos cursos d'água ainda não é totalmente conhecida, mas se sabe que, através de tratamentos

convencionais, alguns fármacos podem ser biodegradados e mineralizados a gás carbônico e água ou podem sofrer algum processo metabólico e serem degradados parcialmente. Por outro lado, diversos outros fármacos podem ser persistentes no meio aquático, agindo como causadores de poluição ambiental.

A cafeína é amplamente utilizada em analgésicos, alimentos, suplementos e bebidas. Segundo Rosal et al. (2009) e Trovó et al. (2013), a cafeína caracteriza-se como um poluente persistente e é encontrada nos afluentes e efluentes de ETE e em amostras de água potável, sendo dificilmente degradada ou mineralizada através de processos convencionais. Diversos estudos realizados detectaram e quantificaram a concentração de cafeína em efluentes e cursos d'água, e estudos mais recentes apresentaram sua toxicidade avaliada em diferentes organismos (GAGNÉ et al., 2006; QUINN et al., 2008; CRUZ et al, 2015). Segundo Gagné et al. (2006), a cafeína pode ser considerada um poluente que confere risco baixo de toxicidade, dentro de uma escala de risco alto, baixo ou nenhum risco.

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POA) apresentam-se como uma alternativa atraente para a degradação de poluentes orgânicos persistentes. Segundo Teixeira e Jardim (2004), os POA caracterizam-se por transformar contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes. O principal mecanismo desses processos é a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que reagem de forma rápida e não seletiva com quase todos os compostos orgânicos (STASINAKIS, 2008). Dentre os POA propostos para a remoção de cafeína e outros poluentes persistentes presentes em matrizes aquosas, destaca-se a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton (KAVITHA e PALINIVELU, 2003; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2012; KARCI et al. 2012).

1.1 Objetivos

A presente dissertação tem como objetivo geral estudar a eficiência de degradação e mineralização da cafeína através dos processos oxidativos avançados Fenton e foto-Fenton em escala laboratorial.

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- ✓ avaliar a influência da concentração inicial dos reagentes Fenton, da radiação UV e do tempo de reação na eficiência de degradação da cafeína através dos processos Fenton e foto-Fenton;
- ✓ determinar as melhores condições operacionais para a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton na degradação da cafeína;
- ✓ avaliar a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton na mineralização da cafeína através de análise de carbono orgânico total.

Capítulo 2 Fundamentos teóricos e revisão bibliográfica

Neste capítulo são apresentadas definições importantes para o desenvolvimento e o entendimento deste trabalho, bem como são demonstrados os fundamentos teóricos dos processos Fenton e foto-fenton.

2.1 Fármacos – Poluentes emergentes

Os fármacos são compostos químicos medicinais desenvolvidos com a finalidade de gerar algum efeito fisiológico ou bioquímico nos organismos de seres humanos e animais. Segundo Gagne et al. (2006), tais compostos, também chamados de xenobióticos, são rapidamente metabolizados e excretados pelos mamíferos através de reações redox, não sendo, portanto, acumulados nos tecidos. As principais características dos fármacos são a resistência à degradação biológica – e a sua atividade biológica enquanto composto químico – uma vez que são utilizados no tratamento de doenças ocasionadas por bactérias, fungos e outros microrganismos.

A presença dos fármacos em solos e em meios aquáticos tem sido objeto de estudo de diversos autores (TERNES et al., 2002; GAGNÉ et al., 2006; QUINN et al., 2008; BAHLMANN et al., 2012; AL-QAIM et al., 2015). Apesar de esses poluentes serem encontrados em baixas concentrações, sua contínua inserção e persistência nos ecossistemas constitui risco aos organismos vivos (AGUIRRE-MARTÍNEZ et al., 2013; ALMEIDA et al., 2014; BAHLMANN et al., 2012; FENT et al., 2006). A Tabela 1 apresenta os principais fármacos encontrados no meio ambiente.

Tabela 1: Principais fármacos encontrados no meio ambiente. (Fonte: Adaptado de KLAVARIOTI et al., 2009).

Efeito Terapêutico	Nomenclatura
Antibiótico	Sulfametoxazol Trimetoprima Ofloxacino Ciprofloxacino Penicilina
Analgésico, Antipirético Anti-inflamatório não esteroide	Acetaminofeno Diclofenaco Ibuprofeno Naproxeno Ketoprofeno
Antiepiléticos Estimulantes	Carbamazepina Cafeína
Cardiovascular - Beta bloqueadores Cardiovascular - Redutores de colesterol e triglicerídeos	Propranolol Atenolol Metoprolol Clobibrato Gemfibrozil Bezafribato
Endócrinos – Esteroides Hormonais	17 β -estradiol 17 α -etinilestradiol Estriol Estrona
Contrastantes	Iopromida Iomeprol

Segundo Klavarioti et al. (2009), os fármacos encontrados nos solos, nas águas superficiais, na água potável e nas ETE são provenientes, principalmente, da excreção

humana e animal. Outras fontes desses compostos são os resíduos e efluentes das indústrias farmacêuticas e das culturas agrícolas.

A legislação ambiental vigente no Brasil não abrange os fármacos nos padrões de potabilidade da água e de lançamento de efluentes no meio ambiente. Tanto a portaria 2914/12 do Ministério da Saúde que define os padrões microbiológicos e físico-químicos da água potável distribuída no território brasileiro, quanto as Resolução Conama 430/11, Consema 128/06 e Consema 129/06, que dispõem padrões de lançamento de efluentes domésticos e industriais, não possuem padrões ou recomendações para fármacos.

Em janeiro de 2012, a União Europeia publicou o documento *COM(2011)876*, no qual é proposto a inclusão de uma lista de 15 novas substâncias prioritárias para monitoramento no próximo ciclo de implementação da política das águas de 2015 a 2021. Os compostos incluídos foram agrotóxicos, dioxinas, químicos industriais e fármacos (17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e diclofenaco). Em agosto de 2013 a Comissão do Meio Ambiente do Parlamento Europeu, por meio da *Diretiva 2013/39/UE*, aprovou a inclusão de 12 das 15 substâncias propostas pelo *COM (2011)876*, sendo que os fármacos 17 α -etinilestradiol, o 17 β -estradiol e o diclofenaco não tiveram sua inclusão aprovada e não foram definidas concentrações-limite. Tais compostos foram inseridos em uma Lista de Vigilância com a finalidade de recolher mais dados de monitoramento para subsidiar a determinação de limites adequados ao risco que essas substâncias constituem.

A agência reguladora da qualidade dos recursos hídricos e da água destinada ao consumo humano dos Estados Unidos (*EPA*) possui um programa de monitoramento dos poluentes da água para o consumo humano que ainda não são regulamentados, conhecido como *Unregulated Contaminant Monitoring (UCM)*. O monitoramento realizado visa coletar dados dos poluentes suspeitos de estarem presentes em água potável. Através desse programa, a cada cinco anos, é publicada uma lista de poluentes candidatos a contaminantes que ainda não constituem objeto de regulamentação (*Contaminant Candidate List -CCL*), mas que apresentam riscos potenciais à saúde, e que ocorrem reconhecidamente nos sistemas de abastecimento de água. Dentre os fármacos, encontram-se presentes nas listas já publicadas o 17 β -estradiol, o 17 α -etinilestradiol, e o estriol.

É preocupante que não haja resoluções que alertem acerca do descarte de fármacos, dada a possibilidade de essas substâncias serem agressoras ambientais em diferentes circunstâncias. Em meios aquáticos, por exemplo, tais poluentes podem seguir três rotas

principais de degradação: mineralizar e, portanto, ser transformado em dióxido de carbono e água; parcialmente oxidar, ficando retidos em sedimentos de lodo (ocorre principalmente com compostos lipofílicos); transformar-se em uma molécula hidrofílica e permanecer nos cursos d'água.

Devido ao exposto, os fármacos são considerados poluentes emergentes e estudos foram realizados para avaliar sua ecotoxicidade. Na sequência, destacam-se alguns desses estudos.

Cleuvers (2004) realizou ensaios de toxicidade aguda em três diferentes organismos *Daphnia magna* (crustáceo), *Desmodesmus subscapicatus* (alga verde) e *Lemna minor* (lentilha d'água) expostos aos fármacos atenolol, metoprolol e propranolol. O autor classificou o fármaco propranolol como muito tóxico, obtendo efeitos consideráveis na exposição do crustáceo a essa substância (perda da mobilidade da *Daphnia magna* após 48 horas de exposição).

Gagné et al. (2006) estudaram os processos redox dos fármacos e os efeitos tóxicos ocasionados nas células hepáticas das trutas arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*) expostas aos fármacos encontrados em uma estação de tratamento de efluentes (doméstico e industrial) com vazão média de 25,6 m³/s de um município com 1,5 milhões de pessoas. Os autores evidenciaram a presença de diversos fármacos no efluente (cafeína, ibuprofeno, bezafibrato, sulfametoxazol, trimetoprima, naproxeno, gemfibrozil, carbamazepina, sulfapyridine, novobiocina, oxitetraciclina, cotinina), sendo que as maiores concentrações encontradas foram de cafeína (acima de 10 µg/L) e de ibuprofeno (0,786 µg/L). Os resultados obtidos no estudo indicaram que os fármacos possuem propriedades oxidativas que podem ocasionar estresse oxidativo nas células hepáticas e provocar a bioacumulação desses poluentes. Além disso, seres que não possuem a família de enzimas responsáveis por oxidar especificamente compostos xenobióticos podem, devido à exposição contínua, não serem tão eficientes quanto os mamíferos na eliminação dessas toxinas, portanto, bioacumulá-las.

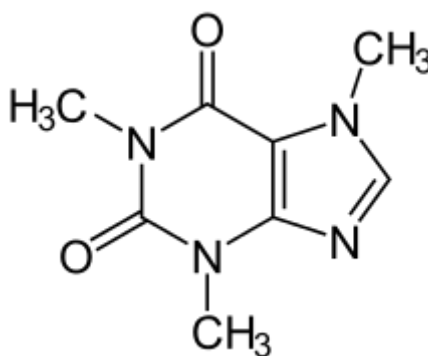
Quinn et al. (2008) realizaram testes de toxicidade aguda e crônica, utilizando a *Hydra attenuata*, um cnidário, encontrado em água doce, que tem sido utilizado em diversos estudos para avaliação de potencial tóxico de poluentes. Foram avaliados pelos autores onze fármacos (ibuprofeno, naproxeno, gemfibrozil, bezafibrato, carbamazepina, sulfametoxazol, sulfapiridina, oxitetraciclina, novobiocin, trimetoprim e cafeína) encontrados nos efluentes da ETE de Montreal. O estudo classificou os fármacos avaliados em tóxicos (gemfibrozil,

ibuprofeno, naproxeno), perigosos (carbamazepina, bezafibrato, sulfapiridina, oxitetraciclina e novobiocina) e não tóxicos (sulfametoxazol, trimetoprim e cafeína) e indicou que a acumulação e contínua inserção desses fármacos nos meios aquáticos conferem aos organismos efeitos crônicos difíceis de serem avaliados em um curto período de tempo.

2.1.1 Cafeína

A cafeína é um composto químico orgânico pertencente ao grupo das xantinas, designada como 1,3,7-trimetilxantina (CHNO), conforme apresentada na Figura 1.

Figura 1: Molécula da cafeína.



A cafeína é um composto psicoativo amplamente consumido no mundo através da ingestão de alimentos e bebidas ou de fármacos utilizados como estimulantes e analgésicos, que possuem a cafeína em sua composição. A cafeína caracteriza-se por ser estável quimicamente, solúvel em água e pouco volátil. Justamente pelas particularidades mencionadas, esse fármaco é largamente encontrado em efluentes de ETE e em matrizes aquosas de diversos países, sendo denominado como um marcador químico antropogênico, relacionado com a contaminação do meio ambiente (KURISSERY et al. 2012).

Ghiselli (2006) avaliou a qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas – São Paulo – e identificou a presença de altos teores de cafeína e outros fármacos, indicando não somente a ineficiência dos sistemas de tratamento convencionais de efluentes como também a poluição ambiental.

Em um estudo realizado por Jardim (2013), foram coletadas amostras de água de mananciais e de água tratada de dezenove capitais brasileiras para avaliar a presença de

poluentes emergentes. A cafeína encontrada nas amostras analisadas foi utilizada como indicador da presença de outros contaminantes que têm ação estrógena (também excretadas pelos seres vivos). As concentrações encontradas nas capitais brasileiras variaram de 2 ng/ a 2257 ng/L.

As concentrações de cafeína geralmente encontradas em meios aquosos são da ordem de mg/L a ng/L. A Tabela 2 apresenta os locais e as concentrações reportados por alguns autores.

Tabela 2: Concentrações de cafeína reportadas na literatura. (Fonte: PIRES et al. 2015)

Local	Concentração	Autor
Efluente hospitalar (Noruega)	293 µg/L	WEIGEL et al. (2004)
Afluente ETE (Alemanha)	230 µg / L	BAHLMANN et al. (2012)
Efluente ETE (Alemanha)	0,018 µg / L	
Baía de São Francisco (EUA)	0,028 µg / L	KLOSTERHAUS et al. (2013)
Rio Henares (Espanha)	0,475µg/L e 0,515 µg/L	MARTÍNEZ BUENO et al. (2011)
Fontes públicas da região de Aveiro (Portugal)	0,14 e 0,58 µg / L	SILVA et al. (2014)

Os efeitos tóxicos que a cafeína presente nas águas superficiais pode ocasionar a seres vivos que habitam tais meios não são totalmente conhecidos e estudos recentes têm avaliado tais impactos. Vejam-se algumas dessas pesquisas.

Pires et al. (2015) estudaram os efeitos da carbamazepina e cafeína sobre a capacidade de regeneração de uma parte do corpo amputado da espécie de anelídeo *Diopatra neapolitana*, fonte de alimento de diversas espécies de aves e peixes. No trabalho realizado,

os autores expuseram as espécies *Diopatra neapolitana* aos fármacos (em diferentes concentrações) sob condições controladas em laboratório por um período de 28 dias e avaliaram o tempo de regeneração dos corpos amputados dos indivíduos, bem como as quantidades de segmentos regenerados. Os resultados obtidos mostraram um retardamento na capacidade de regeneração das *Diopatras neapolitanas* após a exposição a ambos os fármacos, indicando impactos potenciais dessas substâncias nos indivíduos.

Cruz et al. (2015) avaliaram o estresse oxidativo ocasionado no molusco comestível de água salgada, o *Ruditapes philippinarum*, após um período de exposição de 96 horas em meio com diferentes concentrações de cafeína na ordem de $\mu\text{g/L}$. Os resultados obtidos indicaram que a exposição aguda à cafeína ocasionou um dano celular e a ativação de defesas antioxidantes nos organismos. Apesar desse quadro, os resultados também indicaram que, após um mesmo período de recuperação em um meio sem cafeína, os organismos puderam se recuperar.

2.2 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados destacam-se pela alta eficiência de degradação de diferentes tipos de compostos orgânicos. O principal mecanismo dos POA, segundo Stasinakis (2008), é a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são livres e altamente reativos. Esses radicais são eficazes na degradação e mineralização de produtos químicos orgânicos porque são eletrófilos e reagem de forma rápida e não seletiva com quase todos os compostos. A Tabela 3 apresenta o potencial padrão de redução do radical hidroxila e de outros oxidantes.

Tabela 3: Potencial padrão de redução (E°) do radical hidroxila e de outras espécies.

(Fonte: TAKASHINA, 2013)

Espécie	E° (V)
Flúor (F)	3,06
Radical hidroxila ($\bullet OH$)	2,80
Oxigênio atômico (O)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Radical peroxil (HO_2^\bullet)	1,70
Permanganato de potássio ($KMnO_4$)	1,67
Cloro (Cl_2)	1,36

O mecanismo de degradação de poluentes orgânicos através dos processos oxidativos avançados é constituído por duas etapas principais: a geração de radicais hidroxila e as reações de oxidação química dos compostos.

A geração dos radicais hidroxila ocorre através de reações envolvendo oxidantes fortes como ozônio e peróxido de hidrogênio, semicondutores como dióxido de titânio e óxido de zinco e/ou irradiação (UV-A, UV-B, Visível, Solar). Os principais POA utilizados encontram-se indicados na Tabela 4 e são divididos em processos homogêneos e heterogêneos (nos quais são utilizados catalisadores sólidos nas reações) com e sem irradiação.

Tabela 4: Principais processos oxidativos avançados.

Irradiação	Processos Homogêneos	Processos Heterogêneos
Sem irradiação	Fe^{+2} / H_2O_2 - Processo Fenton H_2O_2 O_3 H_2O_2 / O_3	O_3 / catalisador
Com irradiação	$Fe^{+2} / H_2O_2 / UV$ - Processo foto-Fenton UV - Fotólise H_2O_2 / UV O_3 / UV	TiO_2 / UV $TiO_2 / UV / H_2O_2$

As reações de oxidação química dos compostos orgânicos envolvendo o radical hidroxila dependem principalmente da estrutura do contaminante e, segundo Nogueira et al. (2007), podem ocorrer através dos seguintes mecanismos:

- Abstração de átomos de hidrogênio - radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos, conforme apresentado na Equação 1. A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos.



- Adição eletrofílica - adição eletrofílica do radical hidroxila ocorre em compostos que contêm ligações π e resulta na formação de radicais orgânicos, como apresentado na Equação 2. Esse mecanismo ocorre, geralmente, com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos.



- Transferência eletrônica – a reação de transferência eletrônica, apresentada na Equação 3, ocorre quando os mecanismos adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidos, como no caso de hidrocarbonetos clorados.



As principais vantagens e desvantagens dos POA, segundo Takashina (2013) e Araújo et al. (2014), são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Vantagens e desvantagens dos POA.

Vantagens	Desvantagens
Utilização no pré ou pós-tratamento para desinfecção de efluentes.	Geração de subprodutos.
Mineralização de diversos tipos de poluentes, incluindo compostos refratários de difícil degradação biológica.	Dificuldade de aplicação em larga escala dependendo do processo aplicado.
Decomposição de poluentes em compostos de baixo impacto ambiental.	Alto consumo de energia elétrica dependendo do tempo de reação e processo aplicado.

A aplicação dos POA para degradação de diversos fármacos foi abordada por diversos autores, conforme indicado na Tabela 6.

Tabela 6: POA aplicados na remoção de fármacos. (Fonte: Adaptado de Melo et al, 2009)

Fármaco	POA	Autor
Amoxicilina	O ₃	ANDREOZZI et al. (2005)
	Fe ⁺² /H ₂ O ₂ , FeOx/ UV,Solar	TROVÓ et al. (2008)
Benzafibrato	O ₃	DANTAS et al. (2007)
	O ₃ ; H ₂ O ₂ / O ₃	HUBER et al. (2003)
	TiO ₂ /UV	LAMBROPOULOU et al. (2006)
	Fe ⁺² , FeOx /H ₂ O ₂ /UV, Solar	TROVÓ et al. (2008)
Cafeína	O ₃	ROSAL et al. (2009)
	TiO ₂ /UV	MARQUES et al. (2013)
	Fe ⁺² /H ₂ O ₂ /UV , Solar	TROVÓ et al. (2013)
Carbamazepina	O ₃ ; O ₃ /UV; H ₂ O ₂ / UV	GERBHARDT e SCHRÖDER (2007)
	H ₂ O ₂ / O ₃	HUBER et al. (2003)
	H ₂ O ₂ / UV	VOGNA et al. (2004)
Diapezam	O ₃ ; O ₃ /UV; H ₂ O ₂ / UV	GERBHARDT e SCHRÖDER (2007)
	H ₂ O ₂ / O ₃	HUBER et al. (2003)
Diclofenaco	TiO ₂ /UV	CALZA et al. (2006)
	Fe ⁺² /H ₂ O ₂ /Solar	PÉREZ-ESTRADA et al.(2006)
	Fe ⁺² /H ₂ O ₂ /UV	
	Fe ⁺² /H ₂ O ₂	RAVINA et al. (2002)

Fármaco	POA	Autor
	O ₃ ; O ₃ /UV; H ₂ O ₂ /UV	PACKER et al. (2003)
	O ₃ ; H ₂ O ₂ /O ₃	GERBHARDT e SCHRÖDER (2007)
	H ₂ O ₂ /UV	ZWIENER E FRIMMEL (2000)
		VOGNA et al. (2004)
Dipirona	Fe ⁺² /H ₂ O ₂ /Solar TiO ₂ /Solar	PÉREZ-ESTRADA et al. (2006)
17 α–etinilestradiol	TiO ₂ /UV H ₂ O ₂ /O ₃	COLEMAN et al. (2004) HUBER et al. (2003)
Ibuprofeno	H ₂ O ₂ /O ₃ Fe ⁺² /H ₂ O ₂	HUBER et al. (2003) PACKER et al.(2003)
Iopromida	O ₃ H ₂ O ₂ /O ₃ ; O ₃ /UV	HUBER et al. (2005) TERNES et al. (2003)
Metronidazol	H ₂ O ₂ /UV Fe ⁺² /H ₂ O ₂ Fe ⁺² /H ₂ O ₂ /UV	SHEMER et al. (2006)
Naproxeno	O ₃ H ₂ O ₂ /UV Fe ⁺² /H ₂ O ₂	HUBER et al. (2005) PEREIRA et al. (2007) PACKER et al. (2003)
Paracetamol	O ₃ ; H ₂ O ₂ /UV Fe ⁺² , FeOx /H ₂ O ₂ /UV, Solar	ANDREOZZI et al. (2003) TROVÓ et al. (2008)

Fármaco	POA	Autor
Sulfametazina	TiO ₂ /UV	KANIYOU et al. (2005)
	ZnO/ UV	
Sulfametoxazol	TiO ₂ /UV	ABELLÁN et al. (2007)
	Fe ⁺² /H ₂ O ₂ /UV	GONZALEZ et al. (2007)
	O ₃	TERNES et al. (2003)
	H ₂ O ₂ / O ₃	HUBER et al. (2003)
Tetracilina	TiO ₂ /UV	REYES et al. (2007)
	Fe ⁺² , FeOx /H ₂ O ₂ /UV, Solar	ADDAMO et al. (2005)
		BAUTITZ e NOGUEIRA (2007)

Conforme evidenciado na Tabela 6, dentre os processos mais utilizados encontram-se os processos Fenton e foto-Fenton, objeto de estudo deste trabalho, explanado em detalhes no item a seguir.

2.3 Processos Fenton e foto-Fenton

Os processos Fenton e foto-Fenton destacam-se como técnicas eficientes na degradação de diversos tipos de poluentes.

Trovó et al. (2008) indicaram que os processos foto-Fenton com irradiação UV e solar são eficientes na degradação dos fármacos amoxicilina, benzafibrato e paracetamol presentes nas amostras de esgoto de uma ETE municipal.

Trovó et al. (2013) investigaram a degradação da cafeína através dos processos foto-Fenton com irradiação UV e solar em escala de laboratório e piloto, com amostras sintéticas e de esgoto proveniente de uma ETE. Os autores indicaram alta eficiência de degradação do fármaco através da aplicação das técnicas foto-fenton e foto-fenton solar.

Os princípios reacionais e os parâmetros dos processos Fenton e foto-Fenton

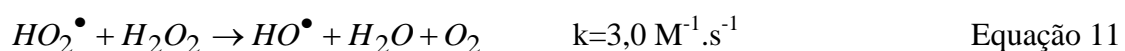
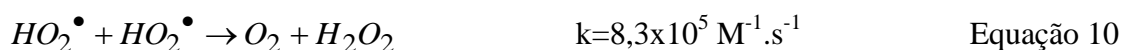
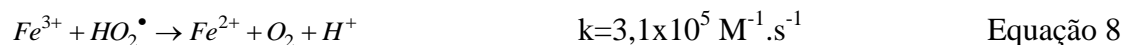
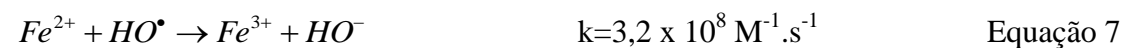
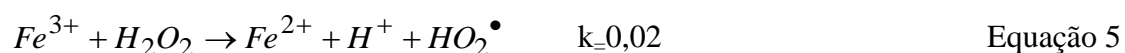
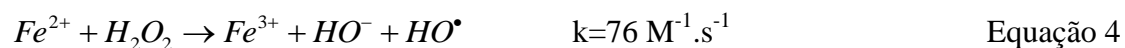
encontram-se apresentados nos itens a seguir.

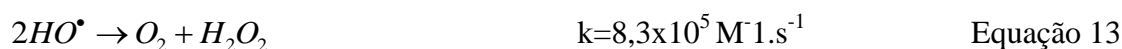
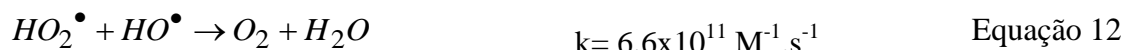
2.3.1 Reações dos processos Fenton e foto-Fenton

O processo Fenton surgiu através dos ensaios realizados por H. J. H Fenton em 1894, nos quais a oxidação de ácido tartárico, ácido málico e outros compostos orgânicos ocorreram através da reação destas substâncias com peróxido de hidrogênio e íons ferrosos conhecidos desde então como “Reagentes Fenton”. Em 1934, Harber e Weiss definiram que o Processo Fenton consiste na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) através da transferência de elétrons entre o peróxido de hidrogênio e os íons ferrosos, os quais atuam como catalisador.

O processo foto-Fenton surgiu como um aprimoramento do processo Fenton e destaca-se pelo seu potencial na degradação de poluentes não biodegradáveis (PIGNATELLO, 2006). O processo consiste basicamente na combinação do processo Fenton com a aplicação de irradiação ultravioleta (UV-A, UV-B e Visível).

Segundo Pignatello et al. (2006), Huang et. al (2009) e Kusic et. al (2006), no processo Fenton podem ocorrer diversas reações descritas pelas Equações 4 a 13.





A oxidação dos íons ferrosos em íons férricos inicia e catalisa a reação de decomposição das moléculas de peróxido de hidrogênio resultando, rapidamente, na geração do radical hidroxila, conforme mostrado na Equação 4, conhecida como Reação de Fenton.

Como apresentado nas Equações 5 a 11, diversas outras reações podem ocorrer, gerando outros produtos além do radical hidroxila e propagando a reação Fenton (auxiliando na formação de reagentes Fenton Fe^{2+} e H_2O_2) ou inibindo a degradação dos compostos, principalmente quando há excesso de reagentes no meio reacional.

Uma das reações descritas por Pignatello et al. (2006) é a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} através da reação do íon com peróxido de hidrogênio presente no meio em uma taxa de reação muito menor que a da Reação Fenton, ocasionando a formação do radical peroxil (HO_2^\bullet), conforme apresentado na Equação 5.

O radical peroxil também atua como um agente oxidante de compostos orgânicos, porém possui um potencial de oxidação inferior ao radical hidroxila, conforme apresentado na Tabela 3. A atuação deste radical pode se tornar um fator limitante ao processo de degradação e, quando em excesso, o radical peroxil pode reagir formando íons férricos, oxigênio e peróxido de hidrogênio (reações apresentadas nas Equações 8 a 11).

Para Domènech et al. (2001), em um meio com excesso de peróxido e altas concentrações do radical hidroxila, reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação podem ocorrer, uma vez que os radicais hidroxila são suscetíveis a recombinarem-se e reagir, conforme mostrado nas reações apresentadas nas Equações 6, 7, 12 e 13.

O processo foto-Fenton tem como principal vantagem – e diferença em relação ao Processo Fenton – a formação de mais um radical hidroxila através da fotólise dos íons férricos (Fe^{3+}), gerados pela Reação Fenton (Equação 4), pela ação da radiação UV/Visível. A foto-Fenton encontra-se apresentada na Equação 14.



Kiwi et al. (2000), assim como outros autores (ZHAO, 2000, GOGATE e PANDIT,

2004), mostraram que os íons férricos são reduzidos a íons ferrosos a partir de complexos formados com a água, conforme apresentado nas equações 15 e 16. Quando aplicados à radiação UV/Visível, tais complexos sofrem fotólise liberando um radical hidroxila, conforme reações indicadas nas equações 17 e 18.



Sendo assim, pode-se dizer que no Processo foto-Fenton a formação dos radicais hidroxila ocorre através do ciclo fotocatalítico Fe^{2+}/Fe^{3+} .

2.3.2 Parâmetros dos Processos Fenton e foto-Fenton

A eficácia de aplicação das técnicas Fenton e foto-Fenton na degradação de poluentes depende diretamente de diversos parâmetros, sendo os mais relevantes apresentados nos itens a seguir.

a) Temperatura

Segundo Alves (2004), a maioria das aplicações do Processo Fenton é realizada numa faixa de temperatura de 20 a 40°C e a taxa de reação Fenton aumenta com o aumento da temperatura. A realização do processo em temperaturas superiores a 40°-50°C acelera a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio, desfavorecendo, portanto, o processo de geração dos radicais hidroxila.

Sendo assim, a maioria dos ensaios realizados para tratamento de efluentes através da técnica foto-Fenton é realizada a temperatura ambiente, sem a necessidade de aquecimento ou resfriamento do meio reacional.

b) pH

Diversos estudos demonstram que o pH do meio reacional é um dos princípios limitantes das aplicações dos Processos Fenton e foto-Fenton, pois, segundo Pignatello (1992) e Nogueira (2000), a faixa ótima de pH é entre 2,5 e 3,0.

Segundo Kuo (1992), íons ferrosos e peróxido de hidrogênio são mais estáveis em pH ácido e, para Kiwi et al. (2000), diversos estudos comprovam que em pH próximo a 3 o radical hidroxila é a espécie mais ativa na degradação de compostos orgânicos. De acordo com Kim et al. (1997), o potencial padrão de redução do radical hidroxila diminui com aumento do pH, sendo $E^{\circ}=1,95V$ em pH 14.

De acordo com Wang et al. (2008), em pH superior a 4, os íons ferrosos facilmente se convertem em íons férricos que, na presença de hidróxido, produzem complexos capazes de coagular e precipitar a matéria orgânica.

Dessa forma, a reação de oxidação dos compostos orgânicos deve ocorrer em meio ácido e o ajuste do meio reacional para pH alcalino deve ser realizado no final dos experimentos com o propósito de interromper o processo oxidativo.

c) Reagentes Fenton - Relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$

A relação entre os reagentes Fenton (íons ferrosos e peróxido de hidrogênio), segundo Gulkaya et al. (2006), é muito importante para a otimização da reação, uma vez que o principal objetivo é saber a quantidade de ferro (catalisador da reação) necessária para a máxima produção de radicais hidroxila. Proporções inadequadas dos reagentes Fenton podem ocasionar a formação de reações competitivas e desfavoráveis à formação do radical hidroxila e de oxidação dos compostos orgânicos, conforme explanado no item 2.3.1.

Para Borba (2010), o excesso de íons de ferro reduz a quantidade de foto-energia que será transferida ao meio reacional, pois as partículas de ferro presentes no meio reacional dificultam a passagem de luz. Além disso, quando a quantidade de ferro adicionada for muito superior à quantidade de peróxido de hidrogênio, o tratamento tende a demonstrar um efeito coagulante e ocasionar a formação de lodo.

O excesso de peróxido de hidrogênio na aplicação do Processo foto-Fenton, como descrito previamente no item 2.3.1, também pode ocasionar a formação de reações competitivas e o reagente em excesso torna-se um “sequestrador” dos radicais hidroxila e

ocasiona a geração do radical peroxil, desfavorecendo o processo de oxidação dos compostos orgânicos e reduzindo a eficiência do método.

A definição da dosagem ideal para o processo de oxidação dos compostos orgânicos depende diretamente do tipo de efluente a ser tratado, sendo que, conforme Gomes (2009), a faixa típica da relação em massa $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ varia de 5:1 a 25:1.

d) Incidência da radiação UV

A incidência de radiação UV, conforme explanado no item 2.3.1 e na Equação 14, promove a formação adicional de radicais hidroxila e, conseqüentemente, um aumento na eficiência de remoção dos poluentes.

A aplicação do espectro ultravioleta artificial é a forma mais utilizada nos ensaios de foto-Fenton, pois requer reatores menores e apresenta alta eficiência no processo de geração de radicais hidroxila, bem como na degradação dos compostos. Conforme Souza (2005), as fontes artificiais disponíveis comercialmente são: lâmpadas de deutério, de xenônio e de vapor de mercúrio. Dentre elas, as lâmpadas de vapor de mercúrio se destacam por serem de baixo custo e de fácil funcionamento.

Um dos fatores importantes na incidência de radiação UV no processo foto-Fenton é a posição da fonte de radiação. Segundo Serrano e Lasa (1997), a utilização de foto reatores anulares é ideal para que todos os pontos recebam a mesma incidência de radiação. Outro fator relevante e limitante é o excesso de sólidos em suspensão no efluente a ser tratado, pois dificulta a incidência de luz e pode ocasionar a deposição de materiais sobre a fonte de radiação.

De acordo com Vaishnave et al. (2012), o aumento da intensidade de radiação UV aumenta o número de fótons que reagem com os íons de ferro, promovendo maior formação de radicais hidroxila e, conseqüentemente, a degradação dos compostos. Porém, os custos associados à geração de energia devem sempre ser avaliados.

Alguns estudos (SILVA et AL., 2004, CUNHA et al., 2007) propõem a utilização de radiação solar como alternativa para geração de fonte de fótons, sendo a eficiência do processo, na maioria dos casos, próxima a do processo com fonte artificial. A utilização da fonte de radiação solar apresenta como vantagem a redução dos custos do tratamento e a viabilidade da aplicação do processo foto-Fenton em escala industrial.

e) Compostos interferentes

Segundo Gomes (2009), sais e íons inorgânicos como cloreto e sulfato podem reagir com o radical hidroxila, produzindo radicais aniônicos menos reativos e proporcionando reações competitivas durante o processo de oxidação dos poluentes.

Além dos compostos interferentes, Karci et al. (2012) indicaram a formação de subprodutos quando aplicada somente a técnica Fenton em comparação com a técnica foto-Fenton. No estudo em questão, foi evidenciada a formação de produtos intermediários como fenol, ácido oxálico, ácido fórmico e outros ácidos carboxílicos, que conferiram ao efluente tratado um caráter de tóxico.

f) Tempo de reação

O tempo de reação é um parâmetro dependente, como os demais apresentados, do poluente a ser degradado e deve ser avaliado, principalmente, com base eficiência obtida e nos custos associados ao excessivo tempo de reação utilizado.

Capítulo 3 Materiais e Métodos

O presente capítulo apresenta os materiais, os equipamentos e as metodologias empregados na realização deste trabalho.

3.1 Materiais

As soluções de cafeína foram preparadas utilizando água deionizada e cafeína Sigma-Aldrich (99%). As reações Fenton e foto-Fenton foram realizadas utilizando sulfato ferroso heptahidratado P.A. ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Synth), peróxido de hidrogênio P.A. (H_2O_2 , Synth), hidróxido de sódio 1M (Synth) e ácido clorídrico 1M (Synth).

3.2 Equipamentos

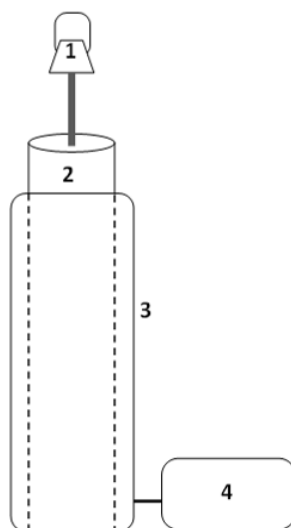
Em todos os ensaios realizados foi utilizada balança analítica Shimadzu modelo AY220, para preparar as amostras de cafeína e sulfato heptahidratado, e medidor de pH Digimed modelo DM-22.

Os ensaios Fenton foram realizados utilizando um recipiente (becker) de 1 L e um agitador magnético Fisatom modelo 706.

Os ensaios foto-Fenton foram conduzidos em um foto-reator composto por um recipiente de 2 L (reator) inserido em uma câmara com 12 lâmpadas de radiação ultravioleta de luz negra 8 W (ECOLUME, fluorescente tipo BLB), totalizando 96 W de potência. A emissão de radiação de cada lâmpada é de, aproximadamente, $0,8\text{m W/cm}^2$ no comprimento de onda de 365 nm, sendo possível, através do quadro de controle do reator, acionar duas lâmpadas por vez. A homogeneização do meio reacional foi realizada através do agitador mecânico Tecnal modelo TE-039. A Figura 2 apresenta o esquema ilustrativo do foto-reator, a Figura 3, o foto-reator montado, e, a

Figura 4, o modelo de lâmpada utilizada.

Figura 2: Esquema ilustrativo do foto-reator (LASOP-DEQUI-UFRGS).



1. Agitador
2. Reator
3. Reator com lâmpadas UV
4. Quadro de controle do reator UV

Figura 3: a) Foto- reator montado b) Reator de 2L c) Posicionamento das lâmpadas no foto-reator.

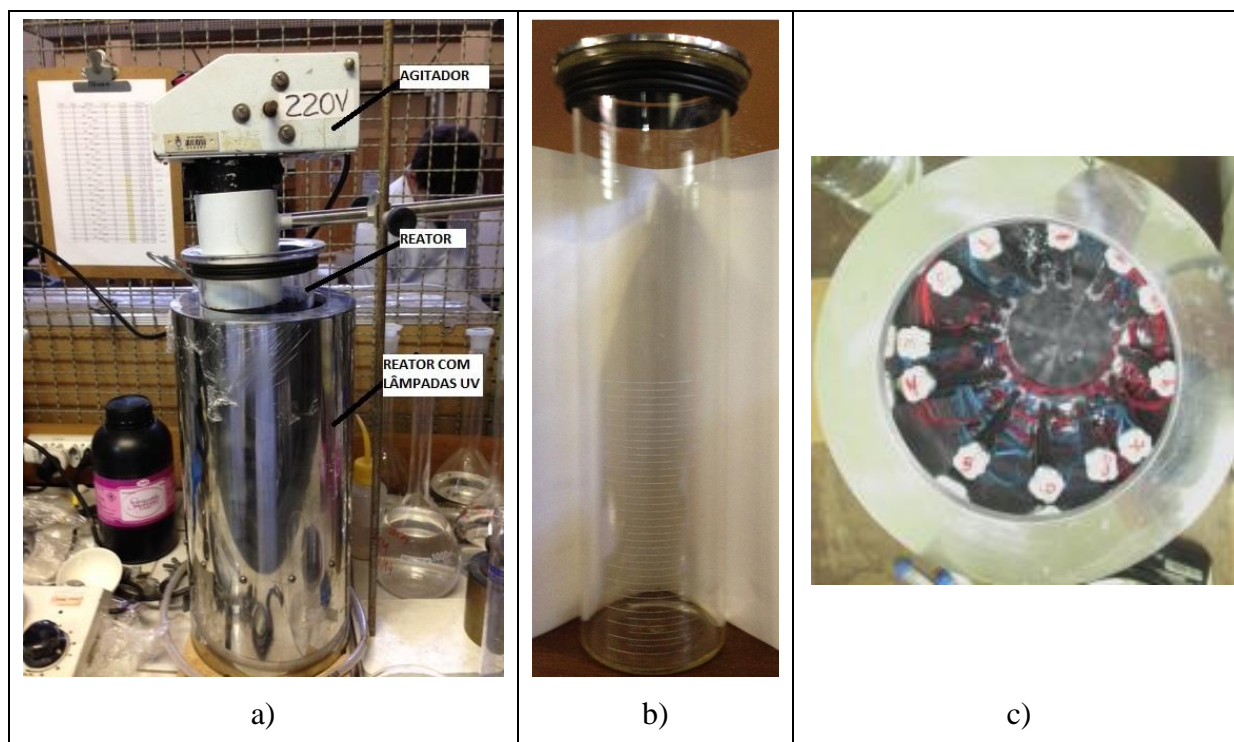


Figura 4: Lâmpada fluorescente de luz negra (ECOLUME) utilizada no foto-reator.



3.3 Processo Fenton

Os experimentos Fenton foram conduzidos em temperatura ambiente em um recipiente contendo 1 L de solução aquosa de cafeína 20 mg.L^{-1} . O pH das soluções foi ajustado em $3,0 \pm 0,1$ através da adição de ácido clorídrico 1M (Synth). Após o ajuste do pH, foi adicionado sulfato ferroso heptahidratado P.A. (Synth) e o início dos ensaios ocorreu com a adição de peróxido de hidrogênio. A homogeneização do meio reacional nos ensaios Fenton foi realizada através do agitador magnético indicado no item 3.2.

Com o intuito de cessar a reação de degradação, ao final dos ensaios, foi adicionado hidróxido de sódio no meio reacional.

3.4 Processo foto-Fenton

Os experimentos foto-Fenton foram conduzidos em temperatura ambiente no foto-reator apresentado na Figura 3 com 2 L de solução aquosa de cafeína 20 mg.L^{-1} . Analogamente à condução dos experimentos Fenton, o pH das soluções foi ajustado em $3,0 \pm 0,1$ através da adição de ácido clorídrico 1 M, e foram adicionados sulfato ferroso heptahidratado P.A. e peróxido de hidrogênio. O início dos ensaios ocorreu com acionamento das lâmpadas de radiação UV, e a homogeneização do meio reacional foi realizada através do agitador mecânico indicado no item 3.2.

Com o intuito de cessar a reação de degradação, ao final dos ensaios, foi adicionado hidróxido de sódio no meio reacional.

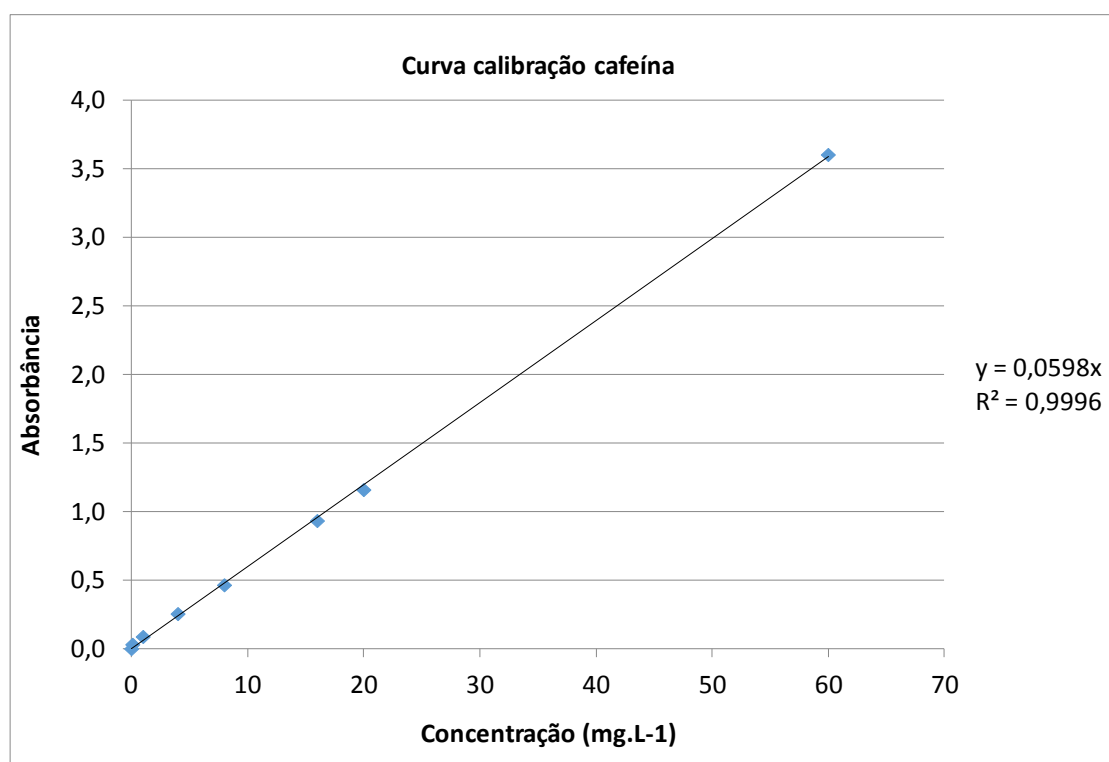
3.5 Análises

3.5.1 Análises de cafeína

A concentração de cafeína das amostras dos experimentos foi obtida através da curva de calibração (absorbância x concentração), indicada na Figura 5.

A curva de calibração e as análises de absorbância de cafeína das amostras dos experimentos Fenton e foto-Fenton foram obtidas diretamente através do espectrofotômetro UV PG Instruments, modelo T-80, utilizando uma cubeta de quartzo de 10 mm, e comprimento de onda 273 nm (BELAY et al., 2006).

Figura 5: Curva de calibração da cafeína no comprimento de onda de 273 nm.



3.5.2 Análises de carbono orgânico total

As análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas no analisador de carbono Shimadzu, modelo TOC-5000A, que utiliza o método de oxidação catalítica por combustão a 680 °C. Para a realização dessas análises, todas as amostras foram ajustadas para pH neutro (aproximadamente 7,0).

3.6 Planejamento dos Experimentos

Para avaliar a influência das concentrações iniciais dos reagentes, da radiação UV e do tempo de reação na degradação da cafeína através dos processos Fenton e foto-Fenton foi elaborado um projeto de experimentos com base na metodologia superfície de resposta de segunda ordem com repetições no ponto central.

Esse projeto tem como base um experimento 2^k (parte fatorial que permite estudar os efeitos individuais e de interação dos fatores sobre a variável de resposta) somado a replicações no ponto central (que permite estudar os efeitos lineares e quadráticos) que aumentam a liberdade do termo de erro, permitindo uma avaliação mais precisa da variância experimental (RIBEIRO e CATEN, 2008).

O planejamento foi realizado considerando que a concentração de cafeína, o pH do meio reacional e a temperatura são parâmetros constantes e as concentrações iniciais de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio, a radiação UV e o tempo de reação são parâmetros variáveis que influenciam na variável de resposta. A variável de resposta considerada foi a degradação de cafeína. Os fatores controláveis foram definidos em dois níveis, mínimo e máximo, e as concentrações iniciais dos reagentes Fenton foram definidas com base nos estudos realizados por Trovó et al. (2013). Os experimentos foram realizados a partir da definição dos parâmetros (constantes e variáveis) e dos seus níveis aplicados. A Tabela 7 apresenta os parâmetros fixos e os valores adotados, e a, Tabela 8, os parâmetros variáveis e seus níveis mínimos e máximos adotados.

Tabela 7: Parâmetros fixos.

Parâmetro	Nível
Concentração inicial de cafeína (mg.L⁻¹)	20
Temperatura (°C)	Ambiente
pH	3,0 ± 0,1

Tabela 8: Parâmetros variáveis e níveis mínimos e máximos.

Parâmetro	Nomenclatura	Nível mín	Nível máx
Concentração H₂O₂ (mg.L⁻¹)	Pe	50	600
Concentração Fe⁺² (mg.L⁻¹)	Fe	2	10
Intensidade de radiação UV (W)	UV	0	96
Tempo de reação (min)	Tempo	30	60

As análises de variância, de superfícies de respostas e as curvas de contorno do planejamento experimental foram obtidas através do software Statistica 13. A matriz experimental utilizada na realização dos experimentos, com indicação de valores reais e valores codificados, encontra-se apresentada na Tabela 9.

Tabela 9: Matriz experimental.

Experimento	Processo	Var1	Var2	Var3	Var4
		Pe (mg.L ⁻¹)	Fe (mg.L ⁻¹)	UV (W)	Tempo (min)
1	Fenton	50 (-1)	2 (-1)	0 (-1)	30 (-1)
2	Fenton	600 (1)	2 (-1)	0 (-1)	30 (-1)
3	Fenton	50 (-1)	10 (1)	0 (-1)	30 (-1)
4	Fenton	600 (1)	10 (1)	0 (-1)	30 (-1)
5	Foto-Fenton	50 (-1)	2 (-1)	96 (1)	30 (-1)
6	Foto-Fenton	600 (1)	2 (-1)	96 (1)	30 (-1)
7	Foto-Fenton	50 (-1)	10 (1)	96 (1)	30 (-1)
8	Foto-Fenton	600 (1)	10 (1)	96 (1)	30 (-1)
9	Fenton	50 (-1)	2 (-1)	0 (-1)	60 (1)
10	Fenton	600 (1)	2 (-1)	0 (-1)	60 (1)
11	Fenton	50 (-1)	10 (1)	0 (-1)	60 (1)
12	Foto-Fenton	50 (-1)	2 (-1)	96 (1)	60 (1)
13	Fenton	600 (1)	10 (1)	0 (-1)	60 (1)
14	Foto-Fenton	600 (1)	2 (-1)	96 (1)	60 (1)
15	Foto-Fenton	50 (-1)	10 (1)	96 (1)	60 (1)
16	Foto-Fenton	600 (1)	10 (1)	96 (1)	60 (1)
17	Foto-Fenton	325 (0)	6 (0)	48 (0)	45 (0)
18	Foto-Fenton	325 (0)	6 (0)	48 (0)	45 (0)
19	Foto-Fenton	325 (0)	6 (0)	48 (0)	45 (0)

Capítulo 4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos para degradação e mineralização da cafeína através dos processos Fenton e foto-Fenton. Além disso, demonstra-se a influência dos parâmetros variáveis nos processos aplicados.

4.1 Degradação da cafeína através dos processos Fenton e foto-Fenton

As concentrações residuais de cafeína obtidas após a realização dos experimentos Fenton e foto-Fenton encontram-se apresentadas na Tabela 10. Durante a sua realização não foram evidenciados resíduos ou alteração na coloração das soluções.

Tabela 10: Concentrações iniciais e residuais de cafeína obtidas nos experimentos.

Exp.	Processo	Pe (mg.L ⁻¹)	Fe (mg.L ⁻¹)	UV (W)	Tempo (min)	C _{inicial} cafeína (mg. L ⁻¹)	C _{final} cafeína (mg. L ⁻¹)
1	Fenton	50	2	0	30	20,7	19,9
2	Fenton	600	2	0	30	20,1	20,0
3	Fenton	50	10	0	30	20,7	18,8
4	Fenton	600	10	0	30	21,5	19,2
5	Foto-Fenton	50	2	96	30	19,7	14,0
6	Foto-Fenton	600	2	96	30	18,8	14,5
7	Foto-Fenton	50	10	96	30	19,1	2,8
8	Foto-Fenton	600	10	96	30	20,6	6,0
9	Fenton	50	2	0	60	20,7	19,8
10	Fenton	600	2	0	60	20,1	19,5
11	Fenton	50	10	0	60	20,7	18,6
12	Foto-Fenton	50	2	96	60	19,7	5,0
13	Fenton	600	10	0	60	21,5	19,0
14	Foto-Fenton	600	2	96	60	18,8	4,3
15	Foto-Fenton	50	10	96	60	19,1	2,3
16	Foto-Fenton	600	10	96	60	20,6	3,4
17	Foto-Fenton	325 (0)	6	48	45	20,4	8,2
18	Foto-Fenton	325 (0)	6	48	45	20,1	7,6
19	Foto-Fenton	325 (0)	6	48	45	20,0	7,4

As eficiências de degradação de cafeína obtidas encontram-se apresentadas na Figura 6 e na Figura 7. Os resultados obtidos indicam que a aplicação do processo foto-Fenton é mais eficaz na degradação de cafeína que o processo Fenton, sendo significativa a diferença encontrada entre os processos aplicados. A degradação máxima de cafeína obtida através do processo Fenton foi 12% (experimento 13), enquanto que através do processo foto-Fenton a remoção de cafeína máxima foi 88% (experimento 15).

Figura 6: Eficiências de degradação de cafeína obtidas através da aplicação do processo Fenton.

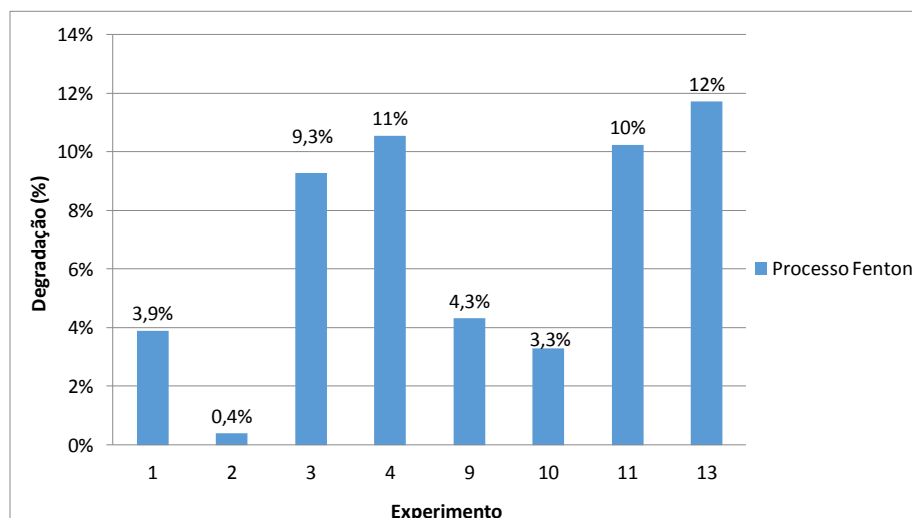
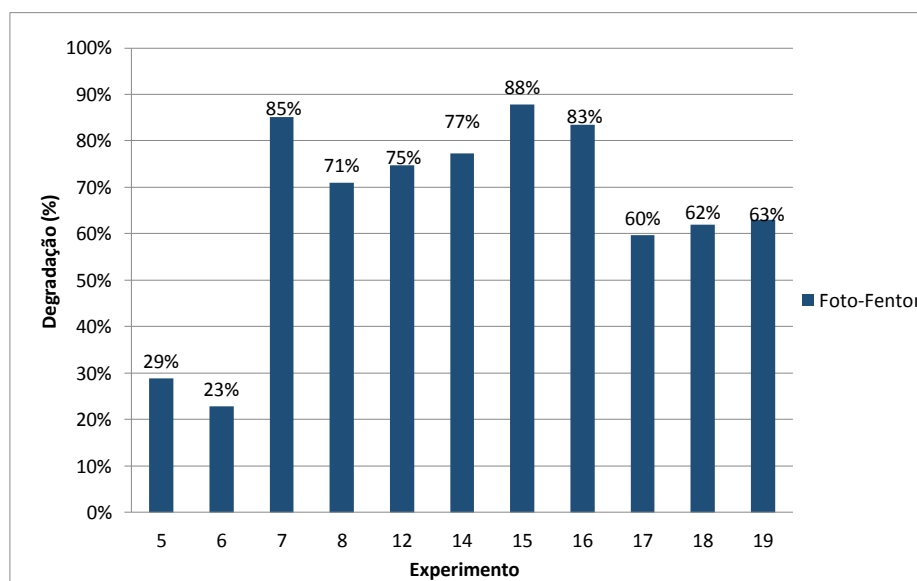


Figura 7: Eficiências de degradação de cafeína obtidas através da aplicação do processo foto-Fenton.



4.1.1 Análise da influência dos parâmetros variáveis na degradação de cafeína

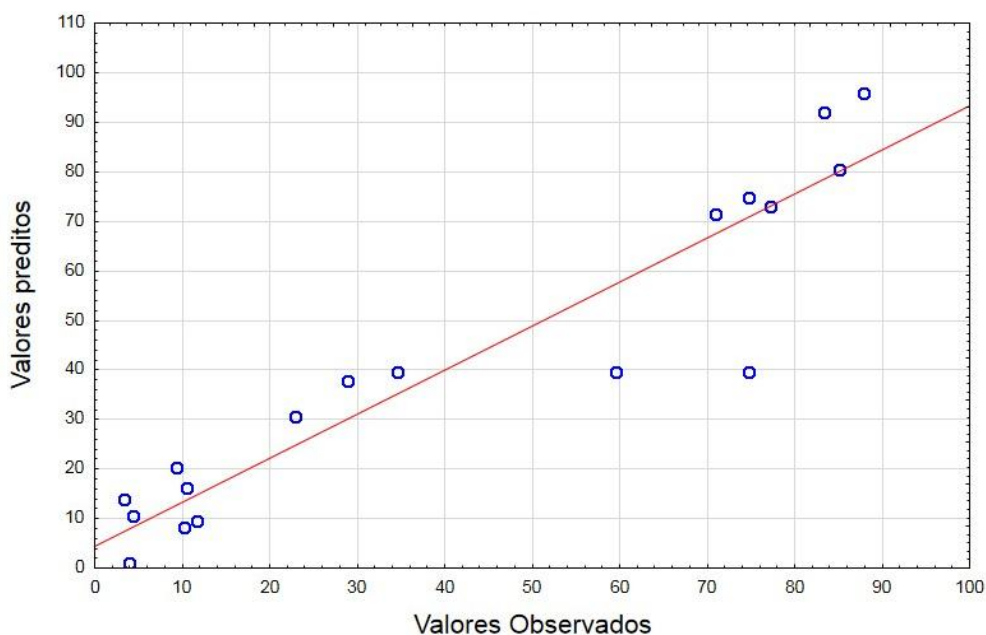
O planejamento de experimentos de metodologia de superfície de resposta foi aplicado para avaliar a influência individual e das interações dos parâmetros variáveis descritos na

Tabela 8 sobre a degradação de cafeína.

A Equação 19 representa o modelo empírico obtido através da análise estatística dos dados experimentais e relaciona a degradação de cafeína com os parâmetros estudados. A relação entre os valores preditos (obtidos através do modelo empírico) e os valores reais encontra-se ilustrada na Figura 8. Pode-se concluir que o modelo aplicado descreve de maneira satisfatória a relação entre a eficiência de degradação da cafeína e os parâmetros variados.

$$\begin{aligned} \text{Degradação}(\%) = & -18,0232 + 0,0406[UV] + 5,1244[Fe] + 0,4811[t] \\ & - 0,0125[Pe] - 0,0004[Pe][Fe] - 0,0001[Pe][UV] + 0,0003[Pe][t] \\ & + 0,0305[Fe][UV] - 0,0899[Fe][t] + 0,0095[UV][t] \end{aligned} \quad \text{Equação (19)}$$

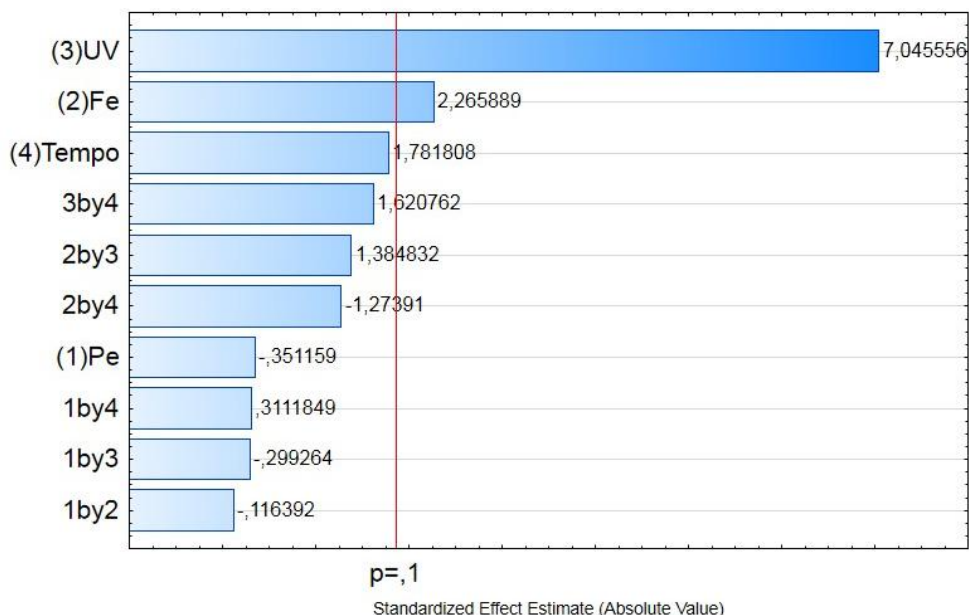
Figura 8: Valores preditos x valores observados.



O diagrama de Pareto, apresentado na Figura 9, indica que os efeitos que influenciam significativamente na degradação da cafeína frente aos demais parâmetros analisados são a radiação UV e a concentração de ferro. Ambos parâmetros, segundo o Diagrama de Pareto são influenciáveis positivamente, ou seja, quanto maior a concentração de ferro e a radiação UV maior a degradação de cafeína. O tempo de reação e as interações entre os fatores UV/tempo e concentração de ferro/UV também apresentaram efeitos positivos na remoção do poluente, porém não significativos. A concentração de peróxido de hidrogênio e as demais

interações entre os parâmetros avaliados apresentaram efeitos negativos, sendo, no entanto, não representativos.

Figura 9: Diagrama de Pareto para degradação de cafeína.



Consideradas as informações obtidas através do diagrama de Pareto, é possível confirmar os resultados apresentados no item 4.1, ou seja, que a maior eficiência de degradação de cafeína é obtida através da realização dos experimentos foto-Fenton devido, majoritariamente, à presença da radiação UV.

A análise detalhada dos efeitos dos parâmetros variáveis na eficiência de degradação de cafeína foi realizada através dos gráficos de superfície de resposta obtidos a partir do planejamento de experimentos e encontra-se apresentada nos itens a seguir.

4.1.2 Processo Fenton - Análise do efeito das concentrações iniciais dos reagentes

O efeito das concentrações iniciais dos reagentes Fenton sobre a degradação de cafeína na aplicação do processo Fenton pode ser observado através da Figura 10 e da Figura 11.

Figura 10: Superfície de resposta para a relação entre degradação de cafeína, concentração inicial de íons ferrosos em mg.L^{-1} (Fe) e concentração inicial de peróxido de hidrogênio em mg.L^{-1} (Pe) com tempo de reação de 60 minutos e sem radiação UV (processo Fenton).

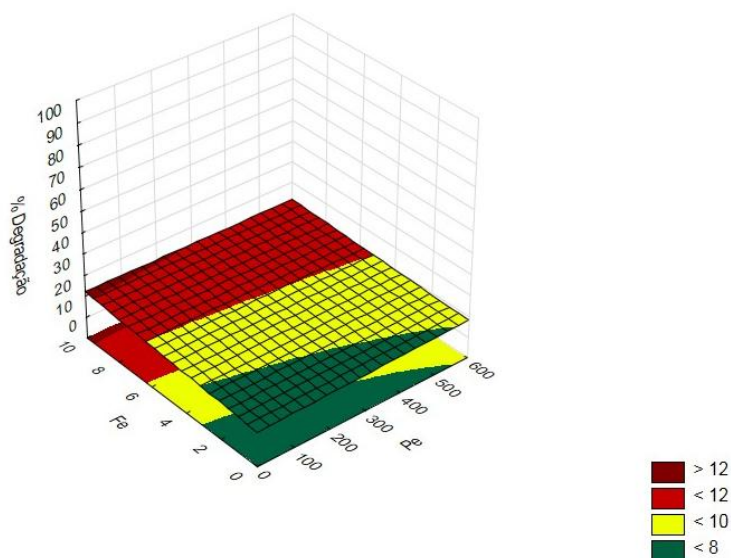
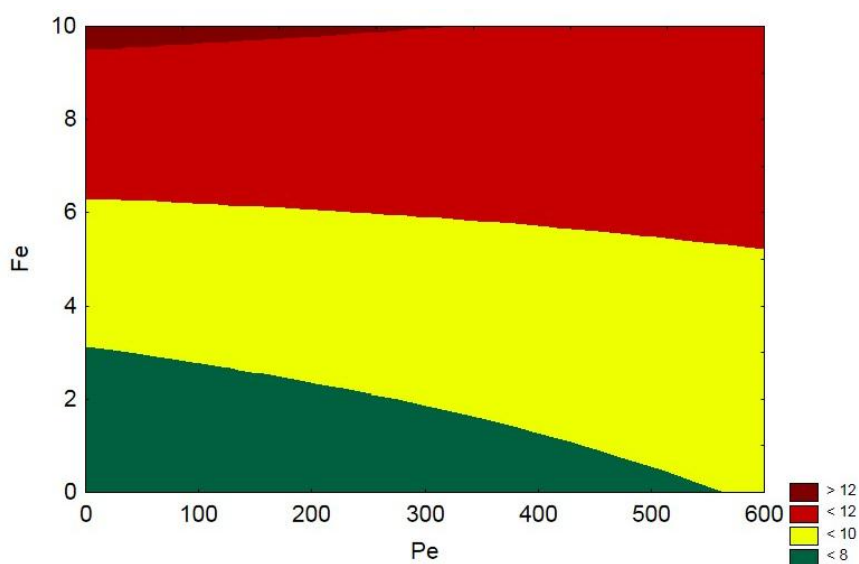


Figura 11: Curva de contorno entre degradação de cafeína, concentração inicial de íons ferrosos em mg.L^{-1} (Fe) e concentração inicial de peróxido de hidrogênio em mg.L^{-1} (Pe) com tempo de reação de 60 minutos e sem radiação UV (processo Fenton).



A Figura 10 e a Figura 11 representam a relação entre degradação de cafeína e as concentrações iniciais dos reagentes quando aplicado o processo Fenton (sem radiação UV)

com tempo de reação fixado em 60 minutos. O gráfico de superfície de resposta e a curva de contorno indicam que a eficiência de degradação do poluente aumenta quando utilizadas altas concentrações de íons ferrosos e que, a partir de uma determinada concentração de ferro, a concentração de peróxido de hidrogênio não influencia na remoção de cafeína, uma vez que as faixas de degradação variam no sentido do eixo y. Considerando os resultados obtidos experimentalmente e indicados na Figura 6, pode-se concluir que o processo Fenton obtém os melhores resultados quando utilizada a concentração inicial de 10 mg.L^{-1} de íons ferrosos, combinada com baixas ou altas concentrações peróxido de hidrogênio (50 mg.L^{-1} ou 600 mg.L^{-1}).

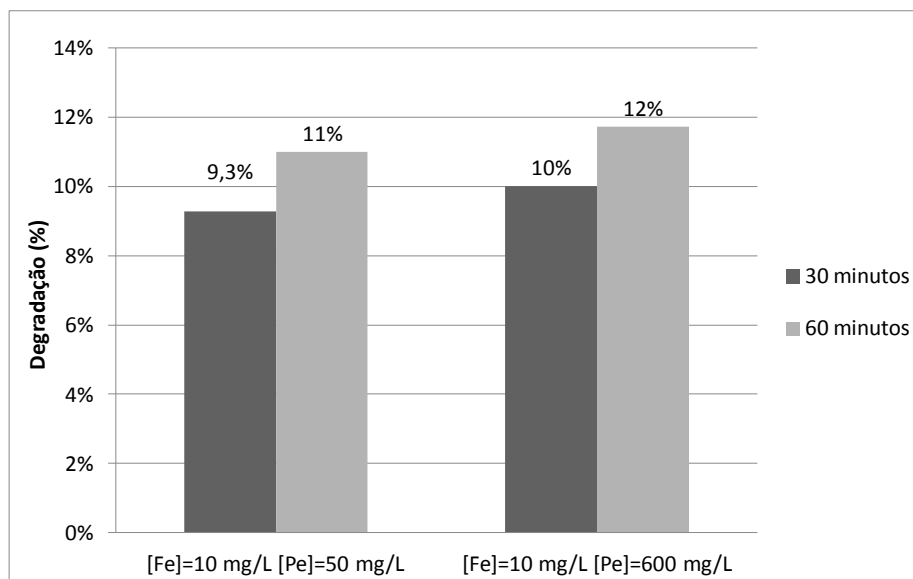
A utilização de altas concentrações de ferro, apesar de ser favorável na eficiência de degradação do poluente, pode influenciar na formação de resíduos sólidos ao final do processo de oxidação, ou seja, pode ocasionar a formação de lodo. Quando o reagente encontra-se em excesso no meio reacional, pode se combinar com a matéria orgânica presente na solução e formar precipitados na etapa de neutralização. Apesar disso, nos ensaios realizados, não foi evidenciada a formação de lodo.

A influência pouco significativa do peróxido de hidrogênio frente ao íon ferroso na eficiência de degradação da cafeína pode ser atribuída às reações competitivas que podem ocorrer quando o meio reacional possui altas concentrações de peróxido de hidrogênio (Equações 6, 7, 12 e 13 apresentadas no item 2.3.1). A partir de uma determinada concentração de peróxido, a reação de degradação é pouco favorecida, pois radicais de menor poder de oxidação são formados e podem se recombinar, formando novas moléculas de peróxido.

4.1.3 Processo Fenton - Análise do tempo de reação no processo Fenton

A influência do tempo de reação no Processo Fenton foi avaliada através dos resultados obtidos nos experimentos realizados nas concentrações iniciais dos reagentes Fenton, definidas na análise apresentada no item 4.1.2, ou seja, nos experimentos 3, 4, 11 e 13, conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12: Avaliação do efeito do tempo de reação na aplicação do processo Fenton, considerando os experimentos realizados com concentrações iniciais $[Fe]=10$ mg/L combinadas com $[Pe]=50$ mg/L e $[Fe]=10$ mg/L combinadas com $[Pe]=600$ mg/L, com tempos de reação de 30 e 60 minutos.



Conforme indicado no diagrama de Pareto apresentado na Figura 9 e na comparação realizada através da Figura 12, é possível concluir que o tempo de reação não é significativo na eficiência de degradação.

Segundo Lu et al. (1997), Malik e Saha (2003) e Chu et al.(2004), o processo de degradação do poluente através da técnica ocorre em duas etapas. A etapa inicial é altamente reativa e rápida, em que ocorre a oxidação de grande parte do poluente e a formação de produtos intermediários, predominando nessa etapa a reação Fenton (Equação 1 indicada no item 2.3.1). A etapa subsequente caracteriza-se por uma queda na degradação do poluente, sendo predominante a reação indicada na Equação 5 (item 2.3.1), ou seja, radicais com poder oxidativo inferior ao radical hidroxila são formados e a reação de degradação ocorre lentamente.

Considerando, portanto, as análises realizadas pode-se concluir que as condições otimizadas para aplicação do processo Fenton são as utilizadas no experimento 3 ($[Fe]=10$ mg/L; $[Pe]=50$ mg/L; tempo de reação de 30 minutos).

4.1.4 Processo Foto-Fenton - Análise do efeito das concentrações iniciais dos reagentes

O efeito das concentrações iniciais dos reagentes Fenton sobre a degradação de cafeína na aplicação do processo foto-Fenton pode ser observado na Figura 13 na Figura 14. De forma a avaliar somente o efeito das concentrações iniciais dos reagentes, foram obtidos os gráficos de superfície de resposta e curva de contorno considerando a aplicação do processo foto-Fenton com radiação máxima de UV de 96 W e tempo de reação de 60 minutos.

Figura 13: Superfície de resposta para a relação entre degradação de cafeína, concentração inicial de íons ferrosos (Fe) e concentração inicial de peróxido de hidrogênio (Pe) com tempo de reação de 60 minutos e radiação UV 96 W (processo foto-Fenton).

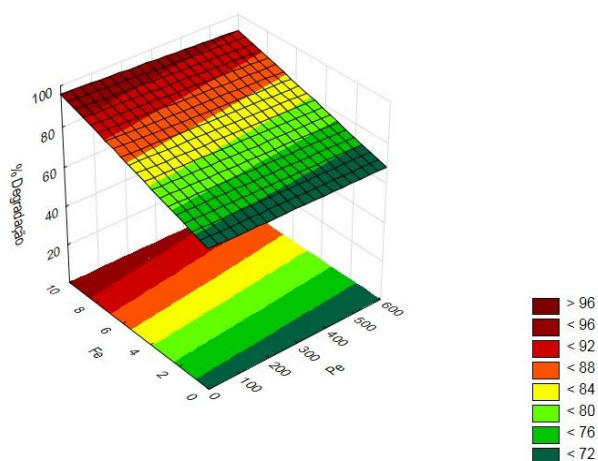
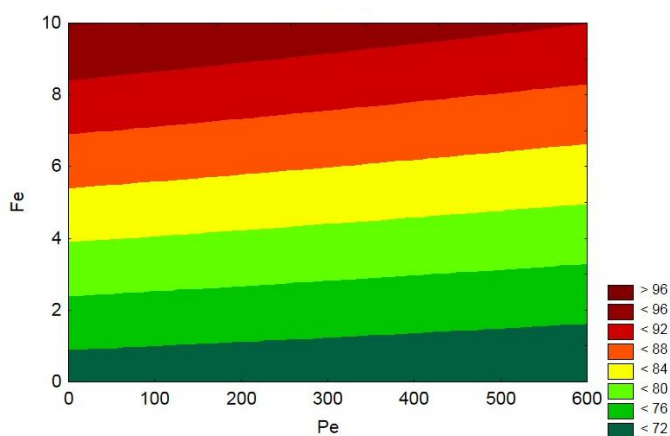


Figura 14: Curva de contorno para relação entre degradação de cafeína, concentração inicial de íons ferrosos (Fe) e concentração inicial de peróxido de hidrogênio (Pe) com tempo de reação de 60 minutos e radiação UV 96 W (processo foto-Fenton).



A análise das Figura 13 e Figura 14 indica que, assim como no processo Fenton, a concentração inicial de íons ferrosos é determinante na eficiência de degradação da cafeína, uma vez que a variação da concentração de peróxido de hidrogênio não se mostra significativa na remoção do poluente. Considerando os ensaios realizados, pode-se concluir que a maior degradação de cafeína pode ser obtida utilizando alta concentração inicial de íons ferrosos de 10 mg.L^{-1} combinada com baixas ou altas concentrações de peróxido de hidrogênio (50 mg.L^{-1} ou 600 mg.L^{-1}).

A análise apresentada no item 4.1.2, a respeito das concentrações dos reagentes Fenton, pode também ser aplicada ao processo foto-Fenton, tendo em vista que foram evidenciados os mesmos efeitos na degradação da cafeína.

4.1.5 Processo foto-Fenton - Análise dos efeitos da intensidade de radiação UV e do tempo de reação no processo foto-Fenton

Os efeitos da intensidade de radiação UV e do tempo de reação sobre a degradação final de cafeína foram analisados através das Figuras 15 e 16.

A avaliação da influência do tempo de reação e da radiação UV foi realizada considerando as condições otimizadas dos reagentes Fenton obtidas nas análises apresentadas nos itens anteriores (concentração inicial de ferro de 10 mg.L^{-1} e concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 50 mg.L^{-1}).

Figura 15: Superfície de resposta para relação entre degradação da cafeína, radiação UV e tempo de reação com concentração inicial de Fe^{2+} de 10mg.L^{-1} e concentração inicial de H_2O_2 de 50mg.L^{-1} .

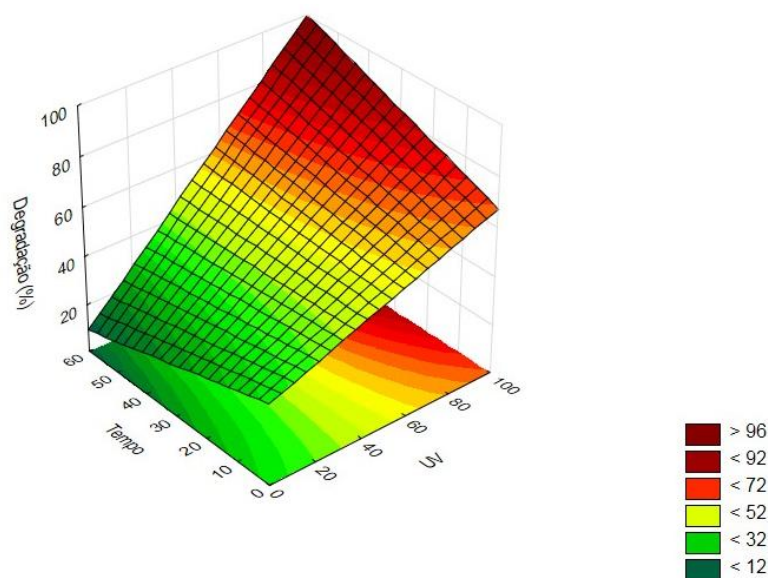
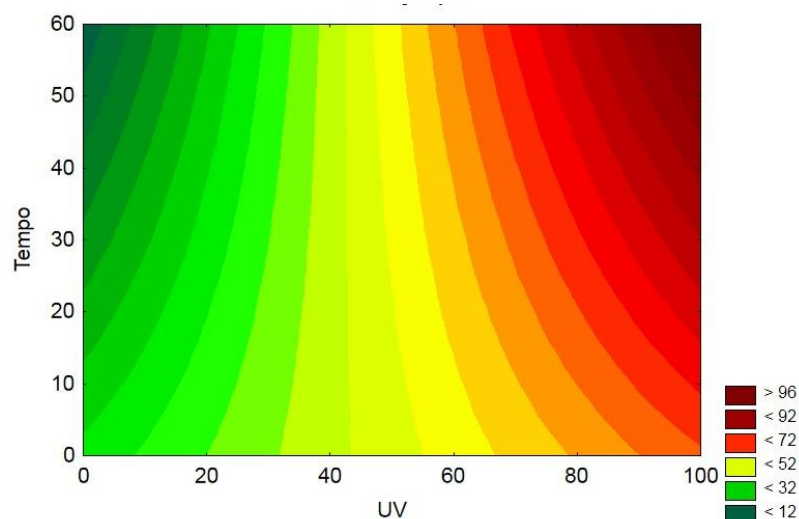


Figura 16: Curva de contorno para relação entre degradação de cafeína, radiação UV e tempo de reação com concentração inicial de Fe^{2+} de 10mg.L^{-1} e concentração inicial de H_2O_2 de 50mg.L^{-1} .



Através das figuras 15 e 16, é possível evidenciar que as maiores remoções de cafeína são obtidas quando a intensidade de radiação UV é superior a 90 W. Após 30 minutos de tempo de reação, é possível evidenciar que, utilizando a máxima intensidade de radiação UV testada nos experimentos (96 W), a degradação de cafeína atinge índices inferiores a 92%,

sendo que, com o aumento de tempo de reação, a eficiência atinge valores acima de 92%.

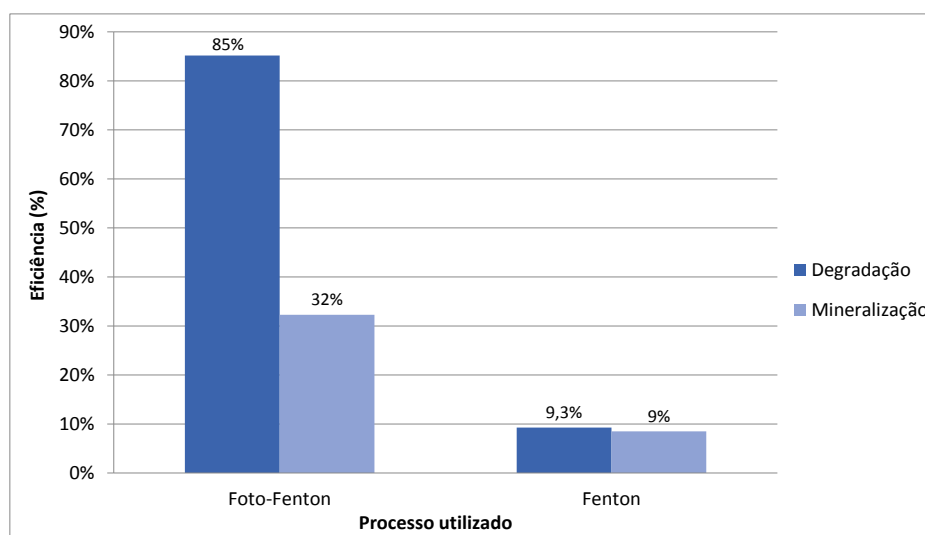
Analogamente ao processo Fenton, é possível evidenciar que nos primeiros minutos de reação são obtidas altas eficiências de degradação, sendo que, com o aumento do tempo de reação, ocorre lentamente um aumento da eficiência de remoção do poluente.

Considerando as condições nas quais os experimentos foram realizados e os resultados obtidos experimentalmente, conclui-se que a degradação de cafeína já é satisfatória após 30 minutos de reação quando aplicada a intensidade de radiação UV de 96 W. Sendo assim, pode-se concluir que as condições otimizadas para aplicação do processo foto-Fenton são as utilizadas no experimento 7 ([Fe]=10 mg/L; [Pe]=50 mg/L; UV=96 W; tempo de reação de 30 minutos).

4.2 Mineralização da cafeína através dos processos Fenton e foto-Fenton

A eficiência de mineralização de cafeína foi analisada nos experimentos realizados nas condições otimizadas dos parâmetros estudados, ou seja, experimentos 3 (processo Fenton) e 7 (processo foto-Fenton). Conforme apresentado na Figura 17, a mineralização de cafeína obtida através do processo Fenton foi 9%, enquanto através do processo foto-Fenton foi 32%.

Figura 17: Eficiências de degradação e mineralização de cafeína obtidas através da aplicação dos processos Fenton (condições: concentração inicial de Fe^{2+} de 10mg. L^{-1} ; concentração inicial de H_2O_2 de 50 mg.L^{-1} ; tempo de reação de 30 minutos) e foto-Fenton (condições: concentração inicial de Fe^{2+} de 10mg. L^{-1} ; concentração inicial de H_2O_2 de 50 mg.L^{-1} ; tempo de reação de 30 minutos; intensidade de radiação UV de 96W).



Diversos estudos realizados avaliam as eficiências de degradação e mineralização da cafeína através de processos oxidativos avançados, conforme apresentado na Tabela 11.

Tabela 11: Eficiências de degradação e mineralização de cafeína obtidas através dos POA.

Efluente	Processo aplicado	Condições aplicadas	Resultados	Autor
Solução aquosa	Foto-Fenton	$C_{\text{Cafeína}}=52 \text{ mg.L}^{-1}$ $C_{\text{Fe}^{2+}} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 42 \text{ mg.L}^{-1}$ Tempo = 120 min UV = 400 W	Degradação = 99% Mineralização = 78%	TROVÓ et al. (2010)
Efluente municipal	Solar-Fenton	$C_{\text{Cafeína}}=0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ $C_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$ $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ Tempo = 40 min	Degradação = 95% Mineralização = 50%	KLAMERTH et al. (2009)
Efluente municipal	Solar-Fenton	$C_{\text{Cafeína}}= 100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ $C_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$ $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ Tempo = 300 min	Degradação = 95% Mineralização = 25%	KLAMERTH et al. (2010)
Solução aquosa	Ozonização	$C_{\text{Cafeína}}= 55 \text{ mg.L}^{-1}$ Tempo = 30 min	Degradação = 99% Mineralização = 10%	ROSAL et al. (2009)

Considerando a aplicação dos POA reportados na Tabela 11 para degradação e mineralização da cafeína, é possível concluir que os resultados obtidos no presente trabalho foram satisfatórios. Apesar de as eficiências de degradação e mineralização obtidas serem inferiores às obtidas em alguns estudos em que o processo foto-Fenton é aplicado, cabe ressaltar que a intensidade de radiação UV e o tempo de reação aplicados foram superiores aos aplicados neste estudo. Segundo Trovó et al. (2013), a aplicação do processo Fenton não é eficaz para mineralização da cafeína quando comparado ao processo foto-Fenton devido à ausência da radiação UV. A formação de subprodutos durante as reações de oxidações pode influenciar diretamente nas concentrações de COT obtidas nos experimentos analisados,

justificando, assim, a significativa diferença entre as eficiências de mineralização e de degradação encontradas. De todo modo, a comparação entre os resultados obtidos no presente trabalho e os resultados reportados na literatura indica que a aplicação da técnica foto-Fenton se mostra promissora na mineralização da cafeína e que o aumento da radiação UV pode ocasionar um aumento na eficiência do processo.

Capítulo 5 Conclusões e sugestões

A cafeína é um poluente considerado persistente não degradado através da aplicação de processos convencionais. Os efeitos do composto em seres vivos ainda não são totalmente conhecidos, porém, alguns estudos indicam que a presença e a bioacumulação deste fármaco podem ocasionar danos aos organismos vivos.

A aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton para degradação da cafeína foi avaliada através da realização de um planejamento experimental de metodologia de superfície de resposta com o objetivo de determinar os efeitos individuais e das interações das concentrações iniciais dos reagentes Fenton, do tempo de reação e da intensidade da radiação ultravioleta.

A análise estatística dos dados experimentais indicou que os parâmetros que influenciam diretamente na eficiência de remoção da cafeína são a intensidade de radiação ultravioleta e a concentração de ferro. Dessa forma, o processo foto-Fenton apresentou-se mais eficaz que o processo Fenton na degradação do poluente estudado.

Nos ensaios realizados através da aplicação do processo Fenton, foi evidenciado que as maiores eficiências de degradação de cafeína são obtidas utilizando altas concentrações de íons ferrosos. O tempo de reação e a concentração de peróxido não apresentaram efeitos na eficiência de degradação de cafeína, sendo evidenciada que a remoção de grande parte do poluente ocorre nos minutos iniciais de reação e que, nos minutos subsequentes, a degradação torna-se mais lenta. A degradação obtida para concentração inicial de cafeína de 20 mg L⁻¹ através do processo Fenton foi 9,3% nas seguintes condições operacionais: 10 mg.L⁻¹ de Fe²⁺, 50 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e tempo de reação de 30 minutos.

Na aplicação do processo foto-Fenton, foi demonstrado que as influências das concentrações iniciais dos reagentes Fenton e do tempo de reação são similares às obtidas no processo Fenton. A intensidade de radiação ultravioleta e a concentração de ferro mostraram-se os parâmetros mais importantes dentre as relações estudadas. A degradação obtida através do processo Fenton foi 85% nas seguintes condições operacionais: 10 mg.L⁻¹ de Fe²⁺, 50 mg.L⁻¹ de H₂O₂, sob o tempo de reação de 30 minutos, utilizando 96 W de radiação UV.

A mineralização da cafeína através dos processos Fenton e foto-Fenton foi verificada por meio de análises carbono orgânico total dos experimentos conduzidos nas condições otimizadas. No processo foto-Fenton, foi obtida uma redução de COT de 32%, enquanto que no processo Fenton a redução foi de 9%.

Considerando as técnicas avaliadas neste estudo em escala de bancada, pode-se concluir que o processo foto-Fenton possui grande potencial na degradação da cafeína. A mineralização do poluente não foi obtida na mesma proporção que a sua degradação, indicando que estudos para melhorias do processo ainda devem ser realizados.

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- ✓ avaliar a influência da radiação UV na eficiência de mineralização;
- ✓ avaliar os compostos intermediários que podem ser formados durante as reações de oxidação e verificar a toxicidade desses compostos;
- ✓ aplicar o processo foto-Fenton em amostras de efluentes reais que contenham poluentes emergentes;
- ✓ aplicar o processo de fotólise em amostras sintéticas e de efluentes reais que contenham poluentes emergentes.

Referências

AGUIRRE-MARTÍNEZ, G.V.; DEL VALLS, T.A.; MARTÍN-DÍAZ, M.L. Early responses measured in the brachyuran crab *Carcinus maenas* exposed to carbamazepine and novobiocin: application of a 2-tier approach. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 97, p.47-58, 2013.

ALMEIDA, A.; CALISTO, V.; ESTEVES, V.I.; SCHNEIDER, R.J.; SOARES, A.M.V.M.; FIGUEIRA, E.; FREITAS, R. Presence of the pharmaceutical drug carbamazepine in coastal systems: effects on bivalves. **Aquatic Toxicology**, v. 156, p. 74 - 87, 2014.

ALMEIDA, A.; CALISTO, V.; ESTEVES, V.I.; SCHNEIDER, R.J.; SOARES, A.M.V.M.; FIGUEIRA, E.; FREITAS, R. Chronic toxicity of the antiepileptic carbamazepine on the clam *Ruditapes philippinarum*. **Comparative Biochemistry and Physiology - Part C: Toxicology**, v. 172-173, p. 26-35, 2015.

AL-QAIM, F.F.; MUSSA, Z.H; OTHMAN, M.; ABDULLAH M.D P. Removal of caffeine from aqueous solution by indirectelectrochemical oxidation using a graphite-PVC composite electrode: A role of hypochlorite ion as an oxidising agent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 387–397, 2015.

ALVES, J. F. Aplicação do Reagente de Fenton no Tratamento de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários. **Tese de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos**, UFMG, Belo Horizonte, UFMG, 2004.

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.

ANDREOZZI, R.; CANTERINO, M.; PAXEUS, N.; MAROTTA, R. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, p. 243–250, 2005.

ARAUJO, K.S.A.; MALPASS, G.R.P.; URIAS, P.M.; CUNHA, P.C.R. Processos

oxidativos avançados: Fundamentos e aplicações no Tratamento de águas residuais e efluentes industriais. **V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, Belo Horizonte, MG, 2014.

BAHLMANN, A.; CARVALHO, J.J.; WELLER, M. G.; A, PANNE, U.; SCHNEIDER, R.J. Immunoassays as high-throughput tools: Monitoring spatial and temporal variations of carbamazepine, caffeine and cetirizine in surface and wastewaters. **Chemosphere**, v. 89, p. 1278–1286, 2012.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, Electro-Fenton, Sono-electro-Fenton and Photoelectro- Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 1–9, 2012.

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.

BILA, M. D.; DEZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente. **Química Nova**, v. 26, p. 523-530, 2003.

BORBA, F.H. Tratamento do Efluente Madeireiro por Processo foto - Fenton. **Revista Estudos Tecnológicos**, v.4, 2010.

CHU, W.; KWAN, C.Y.; CHAN, K.H.; CHONG, C. An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Chemosphere**, v. 57, p. 1165-1171, 2004.

CLEVEURS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology Letters**, v. 142, p. 185–194, 2004.

CRUZ, J.R; ALMEIDA, V.; CALISTO, R.J.; SCHNEIDER, V.I.; ESTEVES, E., FIGUEIRA, A.M.V.M. The impacts of caffeine in the clam species *Ruditapes philippinarum*: Biochemical alterations induced after acute exposure and recovery periods. **Toxicology Letters**, v. 238, p. 136-137, 2015.

CUNHA, G. M. A.; NETO, A. A. E.; MEDEIROS, G. G. D.; SILVA, D.N.; MOTA, A. L. N.; FILHO, O. C. Uso do processo Foto-Fenton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. **4º PDPETRO**, Campinas, SP, 2007

FENT, K.; WESTON, A.A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 176, p. 122–159, 2006.

GAGNÉ, F.; BLAISE, C.; ANDRÉ, C. Occurrence of pharmaceutical products in a

municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 64, p. 329–336, 2006.

GIMENO, S.; KOMEN, H.; GERRITSEN, G.M. A.; BOWMER, T. Feminisation of young males of the common carp, *Cyprinus carpio*, exposed to 4-tert-pentylphenol during sexual differentiation. **Aquatic Toxicology**, v.43, p.77–92, 1998.

GHISELLI, G. Avaliação da qualidade das águas residuais destinadas ao Abastecimento público na Região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP). **Tese de doutorado**, Universidade de Campinas, Campinas, São Paulo, SP, Brasil, 2006.

GOGATE, P.; PANDIT, A. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v.8, p. 553 – 597, 2004.

GOMES, L.M. Estudo da Otimização do Processo Fenton para o Descoramento de Corantes Azo. **Tese de mestrado**, USP - São Carlos, SP, 2009.

GULKAYA, I.; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of H_2O_2 / Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. **Journal of Harzadous Materials**, v. B136, p. 763-769, 2006.

HABER F.; WEISS J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society**, v. 147, p. 332-351, 1934.

IRWIN, K. L.; GRAY, S.; OBERDÖRSTER, E. Vitellogenin induction in painted turtle, *Chrysemys picta*, as a biomarker of exposure to environmental levels of estradiol. **Aquatic Toxicology**, v.55, p. 49–60, 2001.

JARDIM, W.F.; CANELA, M.C. **Caderno Temático: Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**, IQ/Unicamp, Campinas, 2004.

JARDIM, W.F. Água de 20 capitais tem contaminantes emergentes. **Jornal Unicamp**, Campinas, 2013.

JIN, X.; PELDSZUS, S.; HUCK, P.M. Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 46, p. 6519-6530, 2012.

KANG, N.; LEE, D.S.; YOON, J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. **Chemosphere**, v. 47, p. 915-924, 2002.

KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; OLMEZ-HANCI, T.; BEKBÖLET, M.

Transformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.230, p.65-73, 2012.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton process for the degradation of phenol. *Chemosphere*, v.55, p. 1235 – 1243, 2004.

KIM, S. M.; GEISSEN, S. U.; VOGELPOHL, A., Landfill Leachate Treatment By A Photoassisted Fenton Reaction, *Water Science & Technology*, v. 35, 4, p. 239-248, 1997.

KLAMERTH N., Rizzo L., MALATO S., MALDONADO, M.I., AGUERA, A., FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Degradation of fifteen emerging contaminants at mg/L initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research*, v. 44, p. 545-554, 2010.

KLAMERTH N., Rizzo L., MALATO S., MALDONADO, M.I., AGUERA, A., FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. CORONADO, J.M. Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂. *Catalysis Today*, v. 144, p. 124–130, 2009.

KLAVARIOTI M.; MANTZAVINOS D.; KASSIONOS D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environmental International*, v.35, p. 402-417, 2009.

KIWI, J.; LOPEZ, J. A.; NADTOCHENKI, V. Mechanism and kinetics of the OH intervenventon during fenton oxidation in presence of significant amount of scavenger (CL). *Environmental science & Technology*, v.34, p. 2162-2168, 2000.

KOLÁR, M.; URBÁNEK, K.; LÁTAL, T.; Antibiotic selective pressure and development of bacterial resistance. *International Journal of Antimicrobial Agents*, v.17, p.357–363, 2001.

KUO, W. G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, v.7, p.881-886, 1992.

KURISSERY, S.; KANAVILLIL, N.; VERENITCH, S.; MAZUMDER, A. Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed. *Ecological Indicators*, v. 23, p. 501-508, 2012.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A, L.; SELANEC, I. Erratum to “Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A Kinetic study”. *Journal Hazardous Materials*, B 138, p. 419-420, 2006.

LU, M.C.; CHEN, J.N.; CHANG, C.P. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 35, p. 2285-2293, 1997.

MALIK, P.K.; SAHA, S.K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 241-250, 2003.

MARQUES, R.R.N.; SAMPAIO, M.J.; CARRAPIÇO, P.M.; SILVA, C.G.; TORRES, S.M.; DRAZIC, G., FARIA, J.L.; SILVA, A.M.T. Photocatalytic degradation of caffeine: developing solutions for emerging pollutants. **Catalysis Today**, v.209, p. 108-115, 2013.

MARQUES R.R.N., SAMPAIO M.J., CARRAPI P.M., Silva C.G., MORALES-TORRESA S., DRAZIC G., FARIA J.L. and SILVA ADRIAN M.T. Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. **Catalysis Today**, v. 209, p. 108-115, 2013.

MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R. ; NOGUEIRA, R.F.P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, p. 188-197, 2009.

MULROY, A.; When the cure is the problem. **Water environment & Technology**, v.13, p.32-37, 2001.

NOGUEIRA, R.F.P; MODE, D.F. Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato. **Eclética Química**, v.27, p. 169 –185, 2002.

NOGUEIRA, R.F.P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVO, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, p.400-408, 2007.

PIGNATELLO, J.J. Dark and photoassisted Fe³⁺ - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, p. 944 -951, 1992.

PIGNATELLO J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes For Organic Contaminant Destruction Based On The Fenton Reaction And Related Chemistry. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

PIRES, A.; ALMEIDA, A.; CORREIA, J.; CALISTO, V. ;SCHNEIDER, R. J.; ESTEVES, V.I; SOARES, A M.V.M.; FIGUEIRA, E.; FREITAS, R. Long-term exposure to caffeine and carbamazepine: Impacts on the regenerative capacity of the polychaete *Diopatra neapolitana*. **Chemosphere**, v. 146, p.565-573, 2016.

QUINN, B.; GAGNÉ, F.; ST-LAWRENCE, C.B. An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata*. **Science of Total Environment**, v. 389, p. 306-314, 2008.

ROSAL, R.; RODRIGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; PETRE,A.; GARCÍA-CLAVO, E.; GÓMEZ, M.J.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Degradation of caffeine and identification of transformation products generated by ozonization. **Chemosphere**, v. 74, p. 825-831, 2009.

RIBEIRO, J. L.; CATEN, C. T. **Série Monográfica Qualidade Projeto De Experimentos**, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2014.

SCHRANK, S.G. Tratamento de efluentes da indústria de couro através de processos avançados de oxidação. **Tese de doutorado em Engenharia Química**, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SERRANO, B.; LASA, H. Photocatalytic degradation of water organic pollutants: kinetic modeling and energy efficiency. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 4705-4711, 1997.

SILVA, M. R. A; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética Química**, v. 29, p. 19-26, 2004.

SOUZA, S.A.M. Biotestes na avaliação de biotoxicidade de extratos aquosos de plantas medicinais nativas do Rio Grande do Sul. **Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Ciências Biológicas)**, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2005.

STASINAKIS, A. S. Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – a mini review. **Global NEST Journal**, v. 10, p. 376-385, 2008.

SUMPTER, P.J.; Xenoendocrine disrupters. **Environmental Impacts, Toxicology Letters**, v.102–103, p.337–342, 1998.

TAKASHINA, T.A. Tratamento da água ácida retificada utilizando processos oxidativos avançados. **Tese de mestrado**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Estudos comparativos entre diferentes POAs na oxidação de fenol. **21º Congresso Brasileiro De Engenharia Sanitária E Ambiental**, 47, 2007.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno temático: Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos**, v.3. UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2004.

TERNES, T.A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v. 32, p. 3245–3260, 1998.

TERNES, T.A.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H.J.; HAIST-GULDE, B.; PREUSS, G.; WILME, U.; ZULEI-SEIBERT, N. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 3855–3863, 2002.

TROVÓ, A. G.; SILVA, T. F.S.; GOMES, J. O.; MACHADO, A. E.H.; NETO, W. B.; MULLER, P. J.S.M.; DANIEL, D. Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. **Chemosphere**, v. 90, p.170-175, 2013.

TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A.R.; SIRTORI, C.; MALATO, S. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. **Water Research**, v. 43, 3922–3931, 2009.

TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A.R.; MALATO, S. Degradation of the antibiotic amoxicillin by solar photo-Fenton process. Chemical and toxicological assessment. **Water Research**, v.45, p.1394–1402, 2011.

TROVÓ, A.G.; GOMES JR.; MACHADO, A.E.H.; NETO, W.B.; SILVA, J.O. Degradation of the herbicide paraquat by photo-Fenton process: optimization by experimental design and toxicity assessment. **Chemosphere**, v.24, p.76–84, 2013.

VAISHNAVE. P.; KUMAR, A.; AMETA, R.; PUNJAB, P.B.; AMETA, S.C. Photo oxidative degradation of azure-B by sono-photo-Fenton and photo-Fenton reagents. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, p. 981-985, 2012

WANG, X.; ZENG, G.; ZHU, J. Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 810-816, 2008.

ZHAO, H.; XUB, S.; ZHONGB, J.; BAOA, X. Kinetic study on the photo-catalytic

degradation of pyridine in TiO₂ suspension systems. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 857-861, 2004.