



**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA EM AMOSTRAS DE
ÁGUA USANDO ESPECTROFOTOMETRIA APÓS TRATAMENTO
COM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Joseane Parizzi Mafioleti

Lajeado, novembro de 2014

Joseane Parizzi Mafioleti

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA EM AMOSTRAS DE
ÁGUA USANDO ESPECTROFOTOMETRIA APÓS TRATAMENTO
COM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas do
Centro Universitário UNIVATES, como requisito
para a aprovação na disciplina de Trabalho de
Conclusão de Curso II.

ORIENTADORA: Prof. Dra. Lucélia Hoehne

Lajeado, novembro de 2014

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são primeiramente a Deus que guia a minha vida conforme a sua vontade e me sustenta em todos os momentos; a meu esposo Décio Fernandes Mafioletti e aos meus pais Dileta Bozzetti Parizzi e Ary Parizzi, pela ajuda, apoio e compreensão.

A minha orientadora, professora Dra. Lucélia Hoehne pela dedicação e paciência durante todo semestre na orientação do trabalho final.

A todos do Laboratório de Química da Univates e professores do curso de Engenharia Ambiental pelo auxílio durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu irmão querido, aos meus amigos, colegas de trabalho e colegas da Univates que me estimularam e ajudaram quando precisei.

MUITO OBRIGADO!

RESUMO

A qualidade das águas brutas de mananciais tem se revelado uma grande preocupação atualmente, já que estas são utilizadas como fonte de abastecimento para a população. Técnicas convencionais de tratamento de água se mostram ineficientes na remoção de contaminantes conhecidos como micropoluentes emergentes. Essas substâncias são associadas a esgotos e são classificados como fármacos, produtos de cuidados pessoal e desreguladores endócrinos. Dentre as substâncias citadas o fármaco cafeína está inserido e é muito utilizado em alimentos, bebidas e condimentos demonstrando ser um indicador potencial de contaminação de águas por esgoto doméstico associado a micropoluentes. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação da cafeína em amostras de águas, após a aplicação de processos oxidativos avançados. Para detecção da cafeína em água se utilizou o método espectrofotométrico e prévia extração da cafeína com clorofórmio e para o tratamento foram testados os processos oxidativos avançados Fenton, fotólise de peróxido de hidrogênio de peróxido de hidrogênio e foto-fenton. Na realização dos experimentos de fotólise de peróxido de hidrogênio e foto-fenton foi utilizado o planejamento fatorial 2^3 tendo como variáveis a concentração de ferro, peróxido de hidrogênio e o tempo de exposição à radiação UV e mantendo fixos os componentes como pH, concentração da cafeína, e a potência da lâmpada UV e para o teste Fenton foram simuladas duas situações variando as concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio. Após a aplicação dos testes com os processos oxidativos avançados foi avaliada a melhor condição de tratamento, que foi a fotólise de peróxido de hidrogênio de peróxido de hidrogênio utilizando 68 mg/L de peróxido de hidrogênio e 5 minutos de exposição a radiação UV, que resultou em 100% de degradação da cafeína.

Palavras-chave: Cafeína. Processos oxidativos avançados. Planejamento fatorial. Qualidade das águas

ABSTRACT

The quality of raw water sources has proved to be a major concern today, as these are used as source of supply for the population. Conventional techniques for water treatment is shown to be inefficient in removing contaminants known as emerging micropollutants. These substances are associated with sewage and are classified as pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors. Among the substances cited the drug caffeine is inserted and is widely used in food, beverages and condiments proving to be a potential indicator of water contamination by sewage associated with micropollutants. Thus, the objective of this study was to evaluate the degradation of caffeine in water samples, after the application of advanced oxidation processes. For detection of caffeine in water is used and the spectrophotometric method prior extraction with chloroform and caffeine treatment were tested for the enhanced Fenton oxidative processes, photolysis of hydrogen peroxide and photo-Fenton. In carrying out photolysis experiments and photo-Fenton was used factorial design with 23 variables as the concentration of iron, hydrogen peroxide and UV radiation exposure time and keeping fixed components such as pH, concentration of caffeine, and the power the UV lamp and the two Fenton test conditions were simulated by varying the concentrations of iron and hydrogen peroxide. After applying the tests to the advanced oxidation process was evaluated best treatment condition, which was the photolysis of hydrogen peroxide using 68 mg / L of hydrogen peroxide and 5 minutes UV exposure, which resulted in a 100% caffeine degradation.

Keywords: Caffeine. Advanced oxidation processes. Factorial design. Water quality

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Reator de fotólise de peróxido de hidrogênio: H_2O_2	27
Figura 2 – Estrutura molecular da cafeína	34
Figura 3- Espectrofotômetro de absorção molecular.....	43
Figura 4 – Curva da cafeína: concentração de cafeína x absorbância	44
Figura 5 – Extração da cafeína	44
Figura 6 – Separação de fases no funil	45
Figura 7 – Reator para testes de bancada de processos oxidativos avançados.....	46
Figura 8 – Água tratada resultante do experimento 3.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais processos oxidativos avançados.....	25
Tabela 2 - Resultados médios, mínimos e máximos de cafeína em água para consumo humano coletadas na rede de abastecimento em 20 capitais brasileiras.....	36
Tabela 3 - Codificação do planejamento fatorial multivariado.....	41
Tabela 4 - Transcrição dos experimentos do planejamento fatorial multivariado.....	42
Tabela 5 – Resultados do planejamento fatorial	47
Tabela 6 - Resultados do segundo planejamento fatorial 2 ³	48

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente
DQO – Demanda química de oxigênio
EM – Espectrometria de massa
FIPE – Fundação Instituto de Pesquisas Econômicas
INCTAA – Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Analítica Avançada
IV - Infravermelho
NBR – Norma Brasileira
OD – Oxigênio dissolvido
pH – Potencial hidrogeniônico
PA – Pureza analítica
PNUD – Programa das Nações Unidas para o desenvolvimento
POA – Processo oxidativo avançado
PPCP – Pharmaceuticals and personal care products
RS – Rio Grande do Sul
UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1 Características da água e padrões de qualidade.....	16
3.2 Tratamento de Água.....	18
3.3 Poluição por esgoto sanitário.....	20
3.4 Micropoluentes emergentes.....	22
3.5 Processos oxidativos avançados.....	24
3.6 Tratamento para degradação de micropoluentes.....	30
3.7 Planejamento experimental do tipo fatorial multivariado.....	33
3.8 Cafeína.....	34
3.9 Detecção da cafeína.....	36
4 METODOLOGIA.....	39
4.1 Ensaios de tratamento com Processos Oxidativos Avançados.....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1 Ensaios de tratamento utilizando os processos oxidativos avançados.....	45

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	49
------------------------------------	-----------

REFERÊNCIAS.....	51
-------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Todas as formas existentes de vida na Terra dependem da água e o ser humano necessita de vários litros ao dia de água doce para sobreviver, que geralmente é captada de lagos e rios, que correspondem a 0,01% do suprimento total de água (BAIRD; RÉCIO; CARRERA, 2002) ou de mananciais subterrâneos, que constituem 0,78% da água doce disponível (VON SPERLING, 2005).

Os principais usos da água doce são: abastecimento doméstico, abastecimento industrial, irrigação, dessedentação de animais, preservação da fauna e flora, recreação e lazer, criação de espécies, geração de energia elétrica, navegação, harmonia paisagística e diluição e transporte de despejos (VON SPERLING, 2005).

Atualmente a qualidade de águas brutas captadas de mananciais para abastecimento encontra-se com qualidade muito inferior ao que se tinha antigamente, por isso as técnicas convencionais de tratamento – coagulação, floculação, decantação e desinfecção, não garantem a remoção eficiente de novas classes de contaminantes que estão presentes na água (UMBUZEIROS, 2012).

O crescimento populacional tem sido a maior fonte de poluição dos corpos d'água, pois com ele trazem o aumento da ocupação urbana e das atividades industriais, agrícolas e pecuárias, causando impactos quanto a geração de esgoto doméstico, resíduos e contaminantes e uso de pesticidas e fertilizantes (LIBÂNIO, 2008).

Recentemente, estudos aliados a substâncias químicas chamadas de micropoluentes emergentes vem sendo desenvolvidos, pois são associados aos esgotos, tratados ou não, que

chegam as águas superficiais e causam efeitos adversos ao meio ambiente e a saúde pública (SANTANA, 2013).

São considerados micropoluentes emergentes fármacos, produtos de cuidado pessoal e desreguladores endócrinos. No grupo dos fármacos encontra-se a cafeína, que além de ser utilizada em medicamentos é amplamente consumida em alimentos, bebidas e condimentos (SOUZA, 2011). A presença de cafeína em águas superficiais e subterrâneas é de origem antrópica, pois esta não é consumida por animais e nem está presente em fertilizantes, assim é considerada um indicador de contaminação por esgotos domésticos (TUBBS; FREIRE; YOSHINAGA, 2004).

A legislação atual que define os padrões de potabilidade, a Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011, insere apenas alguns dos contaminantes emergentes em seu escopo, assim os demais não listados não são monitorados atualmente para água distribuída para consumo humano.

Nos tratamentos de esgoto não são eliminadas totalmente substâncias contaminantes como os micropoluentes emergentes, pois as estações de tratamento de esgoto não foram projetadas para eliminá-los e sim para reduzir sólidos, matéria orgânica e nutrientes (SOUZA, 2011).

Em levantamentos realizados em 2013, pelo Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) a substância foi encontrada na água tratada, ou seja, na água distribuída para consumo humano, onde a capital Porto Alegre/RS foi a primeira do ranking com as maiores concentrações.

Estudos para remoção destas substâncias têm sido feitos acerca de processos oxidativos avançados (POAs), os quais utilizam técnicas de oxidação química que geram radicais hidroxilas extremamente reativos que transformam estas substâncias indesejáveis em outras menos tóxicas (DALMÁZIO, 2007).

Existem diversos tipos de POAs, dentre os mais utilizados estão a fotólise de peróxido de hidrogênio de peróxido de hidrogênio, que utiliza peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta (UV), processo Fenton, que utiliza compostos de ferro e peróxido de hidrogênio e foto-fenton, que se trata do processo Fenton com radiação UV. Estes processos estão sendo

estudados para degradação de diversos tipos de substâncias, principalmente para restringir os micropoluentes demonstrando alta eficiência.

Dentro desta problemática, foi proposta a aplicação dos processos oxidativos avançados Fenton, fotólise de peróxido de hidrogênio e peróxido de hidrogênio e foto-fenton para o tratamento do micropolvente cafeína, utilizando planejamento fatorial 2^3 para os experimentos de fotólise de peróxido de hidrogênio e foto-Fenton que terão como variáveis a concentração de ferro, peróxido de hidrogênio e o tempo de exposição à radiação UV e mantendo fixos os componentes como pH, concentração de cafeína e a potência da lâmpada UV.

Para analisar os resultados obtidos nos experimentos foi verificada a degradação da cafeína, após os tratamentos com os POAs, utilizando espectrofotometria de absorção molecular e extração com clorofórmio para análise das concentrações.

Ao decorrer do trabalho se discorrerá sobre os seus objetivos no capítulo 2, a revisão bibliográfica como capítulo 3, a metodologia a ser aplicada no capítulo 4, resultados obtidos no capítulo 5 e considerações finais no capítulo 6.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho é avaliar a degradação da cafeína em amostras de águas usando técnica espectrofotométrica de absorção molecular para análise de concentração, após a aplicação dos processos oxidativos avançados Fenton, fotólise de peróxido de hidrogênio de peróxido de hidrogênio e foto-fenton.

2.2 Objetivos específicos

- Otimizar método espectrofotométrico de absorção molecular para detecção da cafeína;
- Extração da cafeína em amostras de água;
- Aplicação do processo oxidativo avançado de Fenton, fotólise de peróxido de hidrogênio de peróxido de hidrogênio e foto-fenton para tratamento da cafeína com amostra sintética e utilizando planejamento fatorial 2^3 ;
- Avaliar a eficiência dos processos oxidativos avançados para degradação de cafeína.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A água ocupa aproximadamente 75% da superfície da Terra e é o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva. No planeta temos 97% da água disponível nos mares, oceanos e lagos de água salgada (LIBÂNIO, 2008). A água doce no planeta corresponde a 3% e pode ser encontrada em água subterrânea ou superficial e geleiras. São apenas 0,8% de água disponível para abastecimento público, sendo que 3% deste percentual é composto pelas águas superficiais (VON SPERLING, 2005).

Na Terra, há quatro milhões de anos, a quantidade de água à disposição no ambiente não mudou, ela apenas segue o seu ciclo. A quantidade de água é invariável, mas sua forma, a duração dos seus ciclos, bem como sua qualidade podem ser afetadas. A cada dia a poluição dos rios aumenta pelos dejetos do homem, que lançam seus esgotos sanitários diretamente nos mananciais (CAMDESSUS et al., 2005).

De acordo com Von Sperling (2005), a água se movimenta de um meio a outro no planeta através da precipitação, escoamento superficial, infiltração, evaporação e transpiração. Existe também um ciclo interno em que a água permanece na sua forma líquida, mas tem suas características alteradas em virtude da sua utilização, por exemplo, transformando a água tratada em água usada (esgoto bruto).

Segundo o Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento no Brasil (PNUD Brasil), no ano de 2004 o Brasil tratava 27,3% de seus esgotos. Em 2011, de acordo com a Fundação Instituto de Pesquisas Econômicas (Fipe), o percentual de esgoto tratado no Brasil ficou em 29,4%, tendo avançado precariamente.

Segundo Macêdo (2001), as principais fontes de contaminação dos recursos hídricos são esgotos sem tratamento que são lançados em rios e lagos, chorumes de aterros sanitários, defensivos agrícolas e despejos industriais. O frequente lançamento dessas águas residuárias em corpos d'água é um exemplo clássico de poluição permanente em um manancial. Os principais agentes da poluição são a matéria orgânica biodegradável, compostos orgânicos sintéticos não - biodegradáveis, micro-organismos patogênicos, sólidos em suspensão e nutrientes (LIBÂNIO, 2008).

A poluição antrópica, vinda de substâncias artificiais, principalmente encontradas no esgoto doméstico, revelaram-se perturbadores endócrinos, substâncias que imitam os hormônios naturais (estrogênios, testosterona, adrenalina, etc.) e desencadeiam no organismos reações químicas patógenas, bloqueando os receptores das células que não recebem mais as mensagens dos hormônios naturais ou os recebem deformados. Os efeitos desta categoria de poluentes são a longo prazo (CAMDESSUS et al., 2005).

3.1 Características da água e padrões qualidade

Segundo Netto e Richter (1991), na água são encontradas substâncias que naturalmente são introduzidas durante o seu ciclo, as quais podem estar em suspensão, em estado coloidal ou dissolvidas:

-Em suspensão: Algas e protozoários (causam sabor, odor, cor e turbidez), areia, silte, e argila (causam turbidez) e resíduos industriais e domésticos.

-Em estado coloidal: bactérias e vírus na maioria patogênicos, substâncias de origem vegetal (causam cor, acidez e sabor), sílica e argilas (causam turbidez).

-Dissolvidas: substâncias de origem mineral (cálcio e magnésio), compostos orgânicos e gases.

As principais características físicas da água são: cor, turbidez, pH, sabor e odor, temperatura, e condutividade elétrica. Já as principais características químicas da água são alcalinidade, acidez, dureza, ferro, manganês, cloretos, sulfatos e sólidos totais, impurezas inorgânicas e nitratos, oxigênio dissolvido (O.D.), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) e demanda química de oxigênio (DQO), fenóis e detergentes e substâncias tóxicas (arsênico,

cromo hexavalente, cobre, chumbo, etc.). Ainda temos as características biológicas da água, que incluem a contagem do número total de bactérias, pesquisa de coliformes e características hidrobiológicas. As características radioativas na água também são analisadas, assim como alguns pesticidas (NETTO; RICHTER, 1991).

A Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Os padrões de potabilidade da água estão divididos em biológicos, físico-químicos, substâncias inorgânicas e orgânicas, agrotóxicos, produtos secundários da desinfecção, cianotoxinas e substâncias radioativas.

Dentre as substâncias orgânicas descritas na Portaria nº 2.914/2011 estão os seguintes compostos: acrilamida, Benzeno, Benzo[a]pireno, Cloreto de vinila, 1,2 dicloroetano, 1,1 dicloroetano, 1,2 dicloroetano (cis + trans), diclorometano, Di(2-etilhexil) ftalato, estireno, pentaclorofenol, tetracloreto de carbono, tetracloroetano, triclorobenzenos, tricloroetano.

Segundo o Guia de Potabilidade para Substâncias Químicas (UMBUZEIRO, 2012), pesquisas realizadas no estado de São Paulo apontam a presença ou presença potencial de substâncias químicas nos mananciais que não são contempladas na legislação nacional, mas que expõem a população via água potável, recreação e consumo de pescados e frutos do mar.

De acordo com Souza (2011), atualmente existe um grupo especial de substâncias de características peculiares, com níveis crescentes de uso que são chamados micropoluentes emergentes. Os compostos que entram neste grupo são fármacos, desreguladores endócrinos e de produtos de cuidado pessoal. Grande parte destes compostos não estão citados na Portaria nº 2.914/2011, que se refere aos padrões de potabilidade.

Uma gama de substâncias presentes em medicamentos, desinfetantes, meios de contraste, detergentes, surfactantes, pesticidas, corantes, tintas, conservantes, aditivos alimentares e produtos para cuidados pessoais, que podem ser encontrados em matrizes ambientais como esgoto, corpos receptores, sedimentos, lodo biológico e mesmo em águas de abastecimento. Tais substâncias podem causar diferentes impactos no meio ambiente e representam um risco de saúde pública, por exemplo, causando desregulação endócrina (SOUZA, 2011).

De acordo com Von Sperling (2005), os micropoluentes orgânicos são considerados compostos resistentes a degradação biológica, não integrando os ciclos biogeoquímicos, e acumulando-se em determinado ponto do ciclo. Grande parte destes compostos, mesmo em reduzidas concentrações, estão associados a problemas de toxicidade. Nos contaminantes

emergentes a avaliação da toxicidade existente ainda não permite o estabelecimento de doses de referência, ou seja, estabelecer critérios de qualidade quanto a eles (UMBUZEIRO, 2012).

Pode-se citar também a legislação pertinente a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e as condições e padrões de lançamento de efluentes que se trata da Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, na qual são citadas apenas quatro substâncias consideradas como micropoluentes do grupo dos desreguladores endócrinos. A resolução utiliza parâmetros como óleos graxos, demanda bioquímica de oxigênio, oxigênio dissolvido, turbidez, cor, pH, desenvolvimento de cianobactérias, clorofila a, sólidos dissolvidos totais e parâmetros orgânicos e inorgânicos listados com seus valores máximos. Conformes os valores fixados na resolução, os mananciais são enquadrados em classes, além de ser primeiramente classificadas em águas doces, salobras e salgadas.

Em 2011, Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, alterou e complementou a questão dos lançamentos de efluentes que constavam na Resolução nº 357/2005. Mesmo sendo uma publicação recente, também não há citações a respeito de novos micropoluentes em lançamentos de efluentes. No Rio Grande do Sul, a Resolução do CONSEMA nº 128, de 7 de dezembro de 2006, define os padrões de emissão de efluentes em águas superficiais e ainda a Resolução do CONSEMA nº 129, de 24 de novembro de 2006, define critérios e padrões de emissão para toxicidade para efluentes líquidos lançados em águas superficiais.

3.2 Tratamento de Água

Segundo Libânio (2008), o tratamento de água para fins de abastecimento público deve remover partículas suspensas e coloidais, matéria-orgânica, micro-organismos e outras substâncias deletérias à saúde humana. Para atingir este objetivo se aplicam basicamente três fases de tratamento: clarificação, filtração e desinfecção; sendo que, para mananciais subterrâneos, apenas a desinfecção se faz necessária para adequação ao padrão de potabilidade.

A tecnologia de tratamento mais difundida no Brasil é denominada convencional e se baseia nas três fases citadas anteriormente, que são compostas por: coagulação, floculação,

decantação ou flotação, filtração (ascendente ou descendente), desinfecção, fluoretação e correção de pH (LIBÂNIO, 2008).

Na coagulação as partículas coloidais são desestabilizadas em uma mistura rápida e no processo seguinte de floculação as partículas se aglutinam umas às outras em uma unidade de mistura lenta, para que possam sedimentar de maneira mais rápida na próxima etapa de decantação. A reunião destes processos é chamada de clarificação (VIANNA, 2006). As substâncias coagulantes utilizadas no processo reagem com a alcalinidade natural e/ou adicionada da água, e como resultado de interações de cargas positivas e negativas, precipitam os flocos densos com maior velocidade (MACÊDO, 2001).

Produtos químicos floclantes como sulfato de alumínio e sulfato férrico são utilizados no processo de coagulação, dentro de uma unidade de mistura rápida e posteriormente segue-se o processo de floculação (RICHTER; NETTO, 1991). A floculação é bem sucedida através de gradientes de velocidade corretos e tempo de detenção hidráulico adequado no floclador (LIBÂNIO, 2008). Ainda em alguns casos é necessário o uso de agentes coadjuvantes de floculação ou agentes coagulantes como sílica ativada e polieletrólitos (MACÊDO, 2001).

Na decantação os flocos formados nos processos anteriores se depositam pela ação da gravidade (LIBÂNIO, 2008), ocorrendo a sedimentação das partículas sólidas em suspensão, reduzindo a carga de sólidos aplicada aos filtros (RICHTER; NETTO, 1991).

Após o processo de decantação, a água é encaminhada aos filtros, que removem partículas em suspensão que não foram retidas na decantação. Juntamente com essas partículas, a filtração remove também os micro-organismos associados a estas partículas (VIANNA, 2006). A filtração consiste em um processo de separação sólido-líquido através da passagem da água por um meio poroso que remove as impurezas (RICHTER; NETTO, 1991). De acordo com Libânio (2008), a filtração tem a função primordial de remover as partículas responsáveis pela cor e turbidez, cuja presença reduziria a eficácia da desinfecção.

De acordo com Vianna (2006), o tratamento só estará completo após assegurada a eliminação dos organismos patogênicos, que porventura tenham conseguido atravessar todas as etapas do tratamento. Por este motivo aplica-se a desinfecção, geralmente utilizando o cloro. Outros métodos podem ser utilizados para a desinfecção, tais como: ozonização,

utilização de raios ultravioleta e utilização de compostos alternativos de cloro, entretanto, são pouco difundidos no Brasil. A cloração tem vantagens em sua utilização por ser um forte oxidante e auxiliar na remoção de odor, sabor, remoção de ferro e manganês, cor e sulfeto de hidrogênio (RICHTER; NETTO, 1991).

Ainda ocorre a etapa de fluoretação na água, para elevar a concentração de fluoreto na água tratada, que se trata de uma complementação do tratamento convencional, com o objetivo de reduzir a incidência de cáries dentárias em crianças menores de 12 anos (LIBÂNIO, 2008).

Segundo Macêdo (2001), a qualidade final da água tratada depende das características do manancial, pois alguns compostos químicos tóxicos, dificilmente são removidos pelos tratamentos convencionais.

3.3 Poluição por esgoto sanitário

São crescentes os problemas de poluição dos recursos hídricos relacionados ao crescimento demográfico e ao despejo inadequado de esgoto em rios lagos e mares. Durante as últimas décadas, um elevado número de compostos orgânicos tem sido detectado nas águas superficiais (GONÇALVES, 2008).

Muitos contaminantes despejados em corpos d'água estão relacionados aos diversos produtos de consumo humano como alimentos, medicamentos e bebidas. Tais contaminantes podem ser, por exemplo, compostos encontrados em medicamentos (tais como ácido acetilsalicílico – utilizado como analgésico e anti-inflamatório) que não são eliminados totalmente através dos processos usuais de tratamento de água e esgoto (GONÇALVES, 2008).

A contaminação do meio ambiente por medicamentos ocorre através da excreção sob forma de urina e fezes, e chegam por meio de esgotos sanitários, assim como esgotos industriais ou laboratoriais (SOUZA, 2011).

A preocupação a respeito da contaminação e da qualidade da água no Brasil ainda está focada no tratamento de esgotos domésticos que ainda é deficitário. A contaminação aquática por substâncias constantemente consumidas como fármacos merece especial atenção, uma vez

que os riscos à saúde humana e ao ambiente aquático ainda não são totalmente conhecidos (MELO et al.,2009).

Quando águas residuárias contendo poluentes orgânicos perigosos são dispostos em um manancial sem tratamento adequado, podem provocar danos, tanto a vida aquática, quanto aos seres humanos que o utilizam como fonte de abastecimento. As estações de tratamento de água normalmente não estão capacitadas para remoção destes micropoluentes orgânicos presentes principalmente na forma dissolvida (VON SPERLING, 2005).

De acordo com Von Sperling (2005), as principais etapas do tratamento de esgoto são:

- **Tratamento Preliminar:** remoção de sólidos grosseiros;

-**Tratamento Primário:** remoção de sólidos sedimentáveis;

-**Tratamento Secundário:** geralmente mecanismos biológicos, com objetivo de remover matéria orgânica e eventualmente nutrientes (nitrogênio e fósforo);

-**Tratamento Terciário:** remoção de poluentes específicos, usualmente tóxicos ou não-biodegradáveis ou ainda remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário.

Alguns tratamentos comumente utilizados como secundários para remoção da matéria orgânica são lagoas de estabilização, reatores anaeróbios, lodos ativados, reatores aeróbios com biofilmes e disposição sobre o solo (VON SPERLING, 2005).

Segundo Souza (2011), as lagoas de estabilização retêm os esgotos por um período de tempo longo, para que os processos naturais de estabilização da matéria orgânica se desenvolvam. Os sistemas de lagoas de estabilização têm variantes, podendo ser facultativas, anaeróbias, aeradas, de sedimentação, alta taxas, de maturação e de polimento (VON SPERLING, 2005). Podem ser obtidas excelentes eficiências de remoção de matéria orgânica e patógenos, e razoável eficiência de remoção de nutrientes nos sistemas de lagoa (SOUZA, 2011).

Os sistemas combinados anaeróbio-aeróbio são, na maioria das vezes, eficientes na remoção de macro-poluentes (mg/L), caracterizados como matéria orgânica biodegradável

(proteínas, carboidratos e lipídeos causadores de demandas bioquímica e química de oxigênio) e os nutrientes como nitrogênio e fósforo (LEITE; AFONSO; AQUINO, 2010).

A NBR 13969:1997 discorre sobre a importância do saneamento, lembrando que as áreas em que não há coleta e tratamento de esgoto, se tem diferentes alternativas como tanque séptico combinado com filtro anaeróbio submerso, filtro aeróbio, filtro de areia, vala de infiltração, lodo ativado por batelada e lagoa com plantas.

Os tanques sépticos são soluções individuais para tratamento de esgoto, geralmente são impostas em diversos locais, mas à medida que crescem as aglomerações urbanas e os terrenos não filtram esses sistemas se tornam desfavoráveis em relação a alternativas coletivas (KLIGERMAN, 1995).

3.4 Micropoluentes emergentes

Anualmente, centenas de toneladas de produtos farmacêuticos são total ou parcialmente metabolizados, excretados pelo organismo e descartados no meio ambiente, tanto em sua forma original como na forma metabolizada. Vários estudos vêm relatando a presença de micropoluentes emergentes em níveis traço em diferentes partes do mundo, encontrados em esgoto sanitário, hospitalares, industriais, lixiviado, águas superficiais, ambientes marinhos e sedimentos (GONÇALVES, 2008).

Micropoluentes emergentes presentes nos esgotos sanitários exercem efeitos tóxicos sobre animais silvestres, como a desregulação endócrina, tendo o potencial de afetar adversamente a saúde humana, mesmo em concentrações da ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g/L}$) ou nanogramas por litro (ng/L) (LEITE; AFONSO; AQUINO, 2010).

Segundo Calijuri e Cunha (2013), é possível identificar e quantificar substâncias dissolvidas em pequenas concentrações na água que causam alterações na saúde humana e de outros seres vivos que em pequenas concentrações, mas em prolongada exposição podem provocar alterações no organismo humano e de outros animais. As consequências são uma variedade de doenças agudas ou crônicas, como diferentes tipos de câncer e alterações da atividade hormonal.

De acordo com Ghiselli (2006), a maioria dos produtos farmacêuticos se encontra na formulação de uma série de medicamentos, inclusive de uso veterinário, como os quimioterápicos antimicrobianos (antibióticos), analgésicos, anti-inflamatórios, reguladores lipídicos, antiepilépticos e contraceptivos orais que, após serem administrados, são excretados pelo organismo.

A remoção de fármacos em tratamentos primários de esgoto chega no máximo a 60 % de eficiência (GAMA, 2012).

Souza (2011), cita alguns compostos considerados micropoluentes emergentes:

- Fármacos: trimetoprima, eritromicina, lincomicina, sulfametoxazol, cloranfenicol, amoxicilina, ibuprofeno, diclofenaco, fenoprofeno, acetaminofeno, naproxeno, ácido acetilsalicílico, fluoxetina, cetoprofeno, indometacina, paracetamol, diazepam, carbamazepina, primidona, salbutamol, ácido clofíbrico, bezafibrato, ácido fenofíbrico, etofibrato, gemfibrozil, metoprolol, propranolol, timolol, sotalol, atenolol, iopromida, iopamidol, diatrizoato.

- Produtos de Cuidado pessoal: nitro, perfumes policíclicos e macrocíclicos, ftalatos, benzofenona, cânfora, metilbenzilideno, N,N-dietiltoluamida, triclosan, clorofeno.

- Desreguladores endócrinos: alquilfenóis, ftalatos, bisfenol-A, estireno, retardantes de chama bromados (PBDEs), surfactantes (perfluoroctano sulfonados – PFOS), estradiol, estrona, estriol, dietilestilbestrol, PCF (pentaclorofenol), rifuralin, atrazina, DBCP (dibromocloropropano), lindano.

Dentro dos compostos citados podemos verificar que desreguladores endócrinos como estireno, ftalatos, pentaclorofenol (PCF) e atrazina já constam na portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os padrões de potabilidade assim como estão relacionados na resolução CONAMA 357/2005.

De acordo com Tubbs, Freire e Yoshinaga (2004), são incluídos os compostos como cafeína, colesterol e antioxidantes ao grupo dos micropoluentes de origem farmacêutica e produtos de cuidado pessoal, também chamados de PPCPs (*Pharmaceuticals and Personal Care Products*).

A cafeína é um indicador potencial de contaminação por esgotos domésticos (SEILER et al., 1999), e está sendo encontrada em todas as águas contaminadas por emissões domésticas, podendo ser utilizado como indicador de PPCPs e de outras substâncias orgânicas e por consequência um indicador de poluição ambiental (GONÇALVES, 2008).

De acordo com Baird, Recio e Carrera (2002), os métodos convencionais de purificação de água frequentemente não são efetivos no tratamento de compostos orgânicos sintéticos, assim estão sendo desenvolvidos processos oxidativos avançados de tratamento para remover estes compostos extra-estáveis.

Segundo Jardim (2013), há uma preocupação mundial, a qual foi oficialmente reconhecida pela OMS e pelo Programa das Nações Unidas para o Ambiente - UNEP. A Comunidade Europeia, os Estados Unidos, o Canadá e o Japão têm buscado aprimorar as legislações, mas ainda não há padrões para estas substâncias. Ao mesmo tempo pode-se mencionar que em mananciais da Europa, é difícil encontrar níveis de cafeína acima de 20 ng/L.

3.5 Processos oxidativos avançados

Com a necessidade de remoção dos micropoluentes, tanto na água, solo ou ar, surgem novas tecnologias, com destaque para os processos oxidativos avançados (POAs) (SOUZA, 2011).

Segundo Baird, Recio e Carrera (2002), os processos oxidativos avançados visam mineralizar os poluentes, isto é, convertê-los inteiramente em CO₂, H₂O e ácidos minerais como HCl, geralmente a temperatura ambiente.

Dentro das técnicas existentes se utilizam os processos fotoquímicos de oxidação como a radiação ultravioleta, que geram o radical hidroxila ($\bullet$ OH) que uma vez gerados são altamente reativos e pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias (MELO et al. 2009). Os radicais hidroxila atacam moléculas orgânicas pela abstração de um átomo de hidrogênio ou pela adição às duplas ligações (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009).

O mecanismo do POA segundo Teixeira e Jardim (2004), se dá pela formação de radicais hidroxila que apresentam o seu potencial redox (E^0) de 2,80V a 25°C, só ficando atrás do flúor que apresenta $E^0 = 3,03$ V a 25°C.

De acordo com Baird, Recio e Carrera (2002), o processo oxidativo se dá por uma sequência de reações de oxidação, muitas envolvendo radicais livres hidroxila. Geralmente para gerar estes radicais é utilizada a luz ultravioleta.

Comumente, os processos fotoquímicos não degradam inteiramente os compostos, assim são associadas oxidantes como peróxido de hidrogênio e compostos de ferro (SOUZA, 2011). O uso de peróxido de hidrogênio, associado a luz UV com fonte na faixa de 200-300 nm, resulta na formação de dois radicais hidroxila como segue na Reação 1(BAIRD; RÉCIO; CARRERA, 2002).



Os principais processos oxidativos avançados são a fotólise de peróxido de hidrogênio de peróxido de hidrogênio, ozonização, reagente Fenton, foto-fenton e fotocatalise (GAMA, 2012). Na Tabela 1 seguem os principais processos oxidativos avançados e suas variações.

Tabela 1 - Principais processos oxidativos avançados

PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO	VARIAÇÕES
Ozonização	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	O_3/UV
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
Fotólise de peróxido de hidrogênio de H_2O_2	FOTÓLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO
Reagente Fenton	$\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$
Foto-fenton	Fe^{+2} ou $\text{Fe}^{+3} / \text{H}_2\text{O}_2/ \text{UV}$
Fotocatalise	TiO_2 / UV
	$\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2/ \text{UV}$

Fonte: Gama, 2012.

De acordo com Ruas (2008), os processos oxidativos avançados ainda podem ser classificados de acordo com o uso de catalisadores como homogêneos, quando o substrato e o catalisador formam uma única fase e heterogêneos, quando o substrato e o catalisar formam mais de uma fase.

Como se pode observar, os POAs se utilizam do radical hidroxila, que é um dos oxidantes mais versáteis que existe, com superioridade ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio, com reatividade inferior apenas ao flúor. Devido ao seu alto potencial padrão de redução, este radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos (NOGUEIRA et al., 2007). A Reação 2 se trata da oxidação da hidroxila a água (SOUZA, 2011).



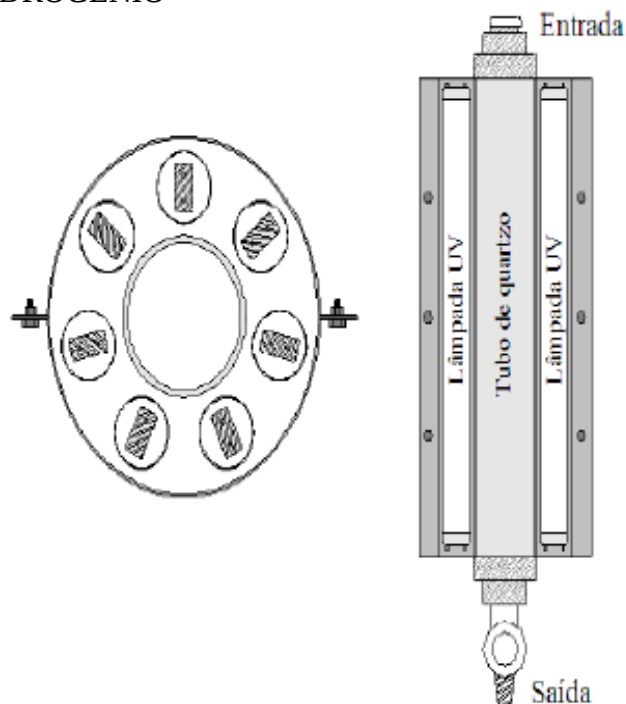
O processo combinado dos componentes FOTÓLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO é muito mais eficiente do que o uso de cada um dos componentes separadamente, devido a maior produção de radicais hidroxilas. Neste caso a geração de $\bullet\text{OH}$ se deve a fotoclivagem do peróxido de hidrogênio por meio de radiação UV, que degradam a matéria orgânica com maior facilidade (SOUZA, 2011).

Dalmázio (2007), cita que como fonte de irradiação pode-se usar lâmpadas de mercúrio de baixa pressão, com pico de emissão em 254 nm. Melo et al. (2009) comenta que a absorvidade do peróxido de hidrogênio é baixa nesta região do espectro (absorção máxima em 220 nm), e alternativamente pode-se usar lâmpadas de mercúrio dopadas com xenônio emitindo na faixa de 210 e 240 nm, mas com o uso destas o custo do processo se eleva.

Teixeira e Jardim (2004) comentam que uma nova geração de sistemas UV está surgindo, que utiliza lâmpadas de mercúrio de média pressão de 1 a 5 kW, que emitem radiação UV na faixa de 200 a 300 nm.

Souza (2011) utilizou como fonte de radiação UV lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão com potência nominal de 15 W, conhecidas como lâmpadas germicidas, em uma câmara de radiação constituída de um tubo de quartzo tubular. A Figura 1 evidencia um reator de fotólise de peróxido de hidrogênio onde as lâmpadas UV se encontram ao redor do tubo de quartzo em que passa a solução a ser tratada com peróxido de hidrogênio.

Figura 1 – Reator de Fotólise de peróxido de hidrogênio: FOTÓLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO



Fonte: SOUZA, 2011

De acordo com Melo et al. (2009), o Fenton é um dos processos conhecidos como oxidativos que utiliza peróxido de hidrogênio na presença de íons de Fe^{+2} , em meio ácido. A reação 3 descreve o processo Fenton.



Segundo Gama (2012), o Fenton foi utilizado para degradação de muitos contaminantes ambientais persistentes como clorofenóis, clorobenzenos, halometanos, aminas, entre outros. Algumas moléculas são resistentes a ele como cetonas, alguns álcoois e parafinas.

O íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ catalisam os processos de Fenton e foto-fenton pois formam hidróxidos insolúveis, influenciado pelo pH do meio que deve estar entre 2,5 e 3,0. Com pH acima de 3 ocorre a precipitação de Fe^{+3} interferindo na sua interação com peróxido de hidrogênio e na produção de $\bullet\text{OH}$. Abaixo de pH 2,5, apesar dos compostos de ferro não precipitarem, altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007).

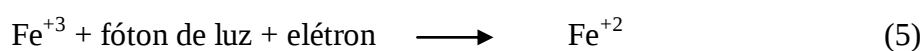
De acordo com Gama (2012), o pH baixo faz com que ocorra a formação de aquocomplexos como o $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{+3}$, e em pH maior que 3 a espécie hidroxilada é majoritária. Devido a estas limitações de pH tem sido utilizados complexos orgânicos de ferro, como oxalatos e citratos.

A capacidade de degradação apresentada pelos sistemas Fenton é praticamente independente da natureza química das espécies submetidas a tratamento. Assim, espécies aromáticas e alicíclicas de natureza diversa podem ser degradadas com eficiência e ainda melhorada com o aumento da concentração de peróxido, até o limite de seu efeito, pois após provoca perdas de eficiência (DURIGAN; VAZ; ZAMORA, 2012).

De acordo com Nogueira et al. (2007), o efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos foi observado na degradação de herbicidas e efluentes, o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada do componente. O H_2O_2 pode atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), o qual apresenta um menor potencial de redução que $\bullet\text{OH}$, prejudicando o processo de degradação.

O processo Fenton apresenta uma simplicidade operacional, caráter homogêneo, e elevada eficiência de degradação, a qual pode ser ainda melhorada pela incorporação de radiação (ultravioleta ou visível), o que caracteriza os processos foto-fenton (DURIGAN; VAZ; ZAMORA, 2012).

O foto-fenton é um dos POAs que utiliza exposição à radiação UV, o reagente sulfato de ferroso heptahidratado e água oxigenada, em condições ácidas (NAPOLEÃO et al., 2011). Melo et al. (2009) e Baird, Recio e Carrera (2002), resumem o mecanismo foto-fenton conforme as reações 4 e 5.

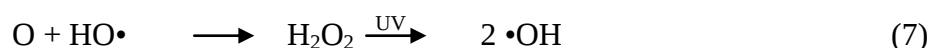


Ferreira e Silva (2008) utilizaram na reação foto-fenton, o reator fotoquímico de batelada constituído por três lâmpadas de luz negra (com emissão máxima em 365 nm) e luz branca (com emissão na região do visível), cada uma com potência nominal de 20 W, tendo

percentuais altos de degradação no emprego de cada tipo de lâmpada, sendo a luz negra mais eficiente com o processo foto-fenton, na remoção de cor de efluentes com corantes.

O ozônio também é um oxidante que pode ser utilizado para gerar radicais hidroxila em processo oxidativos de tratamento e não requer necessariamente o uso de irradiação se combinado com peróxido de hidrogênio. Para uma maior eficiência em relação ao peróxido de hidrogênio pode-se aplicar o processo O₃/FOTÓLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (MELO et al., 2009).

O ozônio pode atuar na oxidação de contaminantes por mecanismo direto ou indireto. Por mecanismo direto ocorre o ataque eletrofílico a átomos com uma densidade de carga negativa ou insaturações. No mecanismo indireto envolve a produção de radicais hidroxila em meio alcalino. (MELO et al., 2009). Baird, Recio e Carrera (2002), descreve o mecanismo O₃/UV conforme as reações 6 e 7.



Melo et al. (2009), destaca que as desvantagens da ozonização estão relacionadas com o custo elevado de produção de ozônio.

A fotocatalise heterogênea baseia-se na oxidação química dos contaminantes utilizando um semicondutor ativado por radiação UV. Em geral, utiliza-se TiO₂, devido à sua alta fotoatividade, estabilidade e baixo custo, quando comparado com os demais semicondutores disponíveis. Sua adição ao processo é mais vantajoso que o borbulhamento de oxigênio porque, além de evitar o arraste de compostos voláteis, ainda torna o processo mais eficiente pela geração de radicais hidroxila adicionais (Melo et al., 2009).

Já o processo TiO₂/FOTÓLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO é empregado buscando-se um sinergismo que aumente a produção de hidroxila e, conseqüentemente, as taxas de degradação (VIANNA, 2008). Com a adição de peróxido de hidrogênio ocorre a reação do elétron para formar o ânion radical e gerar um radical reativo mais rapidamente (BAIRD; RECIO; CARRERA, 2002).

3.6 Tratamentos para degradação de micropoluentes

De acordo com Sasaki (2012), a cafeína está sendo muito utilizado em estudos por ser um traçador de atividades humanas, associada a concentrações de nitratos e coliformes totais provenientes de esgotos lançados em corpos d'água.

Segundo Dalmázio (2007), a ozonização pode ser uma alternativa de tratamento a ser aplicada para oxidação da cafeína, além de ser utilizado com desinfetante em tratamento de águas. Porém, a ozonização gera subprodutos orgânicos da degradação incompleta da cafeína que são o ácido 1,3-dimetilparabânico, 1,3-dimetil-1,3,5-triazina-2,4,6- triona e o ácido 1,3-di(hidroximetil) parabânico.

Segundo Sasaki (2012), a ozonização tem vantagens quanto a não geração de organoclorados na presença de matéria orgânica, que são substâncias potencialmente cancerígenas geradas no processo de cloração.

Sasaki (2012) realizou experimentos com os tipos de tratamento existentes em estações de tratamento de água, para verificar a eficiência na remoção de cafeína. Utilizando tratamento convencional com cloração (cloro livre) e carvão ativado, obteve eficiência menor que 79% e com o tratamento convencional com cloração (cloroaminas) e carvão ativado obteve 41,25% de eficiência.

Processos oxidativos avançados aplicados ao tratamento de águas podem apresentar eficiência de até 94% para remoção de fármacos (incluindo a cafeína) e perturbadores endócrinos e não geram resíduos no processo, mas podem apresentar subprodutos tóxicos na oxidação se a dosagem de oxidante, o pH e o tempo de contato não forem controlados (SASAKI, 2012).

O tratamento de compostos como corantes, que requerem a remoção da cor e a sua degradação, foi realizado por processos de Fenton, foto-fenton e FOTÓLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, onde foram obtidos excelentes resultados para o Fenton e foto-fenton, sendo estes também economicamente viáveis para o tratamento em maior escala (GROMBINI, 2007).

De acordo com Napoleão et al. (2011), a degradação do fármaco ácido acetilsalicílico com foto-fenton foi de 100% em testes de bancada, utilizando lâmpada UV-C de 30 Watts,

com controle de pH, e adição do peróxido de hidrogênio e ferro. Ocorre a possibilidade de substituir a luz artificial pela luz solar, dependendo da localização como no nordeste brasileiro.

De acordo com Mitre, Leão e Alvarenga (2012), o processo oxidativo avançado mais promissor é o Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) em meio ácido, devido ao seu elevado potencial de redução, por não ser seletivo e reagir espontaneamente mesmo na ausência de luz. Segundo Gama (2012), o Fenton é utilizado na degradação de diferentes interferentes endócrinos, muitas vezes utilizando a própria luz solar na degradação.

O processo Fenton é capaz de degradar diferentes classes de fármacos, podendo chegar a 100% de remoção na maior parte dos casos (GAMA, 2012), e a dosagem de peróxido de hidrogênio dependerá da carga orgânica inicial do composto orgânico a ser tratado, expresso pela demanda química de oxigênio (DQO) contido no efluente, tendo uma relação de 1:2 de DQO em relação ao peróxido de hidrogênio (MITRE; LEÃO; ALVARENGA, 2012).

De acordo com Amorim, Leão e Moreira (2009), o uso de catalisadores como óxidos de ferro no processo Fenton tem sido utilizado para remoção de corantes, denominado então de Fenton heterogêneo.

Segundo estudos de Souza (2011), a cafeína foi encontrada em todas as amostras coletadas de esgoto bruto de estações de tratamento de esgoto sanitárias e hospitalares, e que a eliminação desta foi distinta nas diferentes modalidades de tratamento das estações, tendo eficiência de remoção de 65,7% em sistema de lodos ativados, 62,7% em sistemas anaeróbio-aeróbios e remoções de 62 a 92,6% em sistemas de lagoas de estabilização. Os experimentos de processo oxidativo avançado FOTÓLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO foram testados para diversos micropoluentes, e para a cafeína obteve valores de 94,5% de remoção utilizando 200mg/L de peróxido de hidrogênio, pH 3, 60 minutos de contato e tempo de irradiação UV acima de 50 minutos.

Segundo Gama (2012), uma das grandes limitações do processo Fenton é a estreita faixa de pH, que interfere diretamente na eficiência de reação. O pH ótimo da reação Fenton é entre 2,0 e 3,0, mas a reação ainda ocorre em valores de pH próximos a 5,0 ou maiores, mas em valores muito altos de pH, o íon Fe^{3+} pode precipitar na forma de sua espécie hidroxilada

$\text{Fe}(\text{OH})_3$, diminuindo a interação do íon com peróxido de hidrogênio e, reduzindo a produção de hidroxilas.

Gonçalves (2008) utilizou sistema FOTÓLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, Fenton, foto-fenton e catalisadores de óxido de ferro puro e óxido de ferro e nióbio (Fe/Nb) para oxidação da cafeína. O catalisador Fe/nióbio mostrou eficiência na degradação, sob radiação ultra-violeta (foto-fenton).

De acordo com Moravia, Lange e Amaral (2011), o processo Fenton tem vantagens quanto ao seu custo benefício e sua menor complexidade operacional em relação a outras técnicas que necessitam geração de ozônio e fonte de radiação ultravioleta. A limitação do processo se torna a geração de lodo com elevado teor de ferro que deve ser separado. A geração de lodo é devido a formação de complexos pela reação de hidrólise do ferro (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O processo foto-fenton possui as mesmas características do processo Fenton, mas com a vantagem da formação adicional de radicais hidroxila e íons Fe^{2+} , ocorrida pela radiação UV. Os íons Fe^{2+} produzidos voltam a ser oxidados na reação de Fenton, formando um ciclo $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, o que aumenta a extensão do processo oxidativo avançado (GAMA, 2012). Estes processos apresentam maior eficiência de degradação que os processos Fenton, devido a incorporação da radiação (DURIGAN, 2012).

Trovó et al. (2013), realizou ensaios para degradação da cafeína utilizando o processo foto-fenton, e para isso utilizou valores fixos de cafeína, Fe^{+2} e H_2O_2 , sendo 52 mg/L de cafeína, 10 mg/L de Fe^{+2} e 42 mg/L de H_2O_2 . Nestes ensaios a luz solar foi utilizada, e os resultados encontrados foram abaixo do limite de quantificação (0,76 mg/L) após 20 minutos.

Quanto aos ensaios realizados a nível experimental para processos oxidativos avançados, Mitre, Leão e Alvarenga (2012), utilizaram agitadores *jartest*, com dois litros de amostra em cada ensaio, utilizando como reagente Fenton o sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e o H_2O_2 5%, para tratamento de águas contaminadas com diesel e biodiesel.

O pH foi ajustado utilizando-se soluções 0,1 N de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 5% de hidróxido de sódio (NaOH). Após o ajuste do pH inicial da amostra entre 3,5 e 4, iniciou-se a

agitação com velocidade de 150 rpm, adicionando quantidades pré-calculadas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, seguida da adição de H_2O_2 (MITRE; LEÃO; ALVARENGA, 2012).

Amorim, Leão e Moreira (2009), utilizaram peróxido de hidrogênio P.A. 30% (m/v), e para ajuste de pH utilizaram NaOH, ou H_2SO_4 , ambos 1N, para testes em águas com corantes azo.

Nos testes realizados por Mitre, Leão e Alvarenga (2012), foram retiradas amostras no decorrer de uma hora de ensaio, realizando análise de DQO para verificar a degradação da matéria orgânica e todas as amostras analisadas foram previamente filtradas a vácuo utilizando membrana de fibra de vidro 45 mm (Sartorius) para remoção do ferro precipitado na etapa de neutralização.

Durigan, Vaz e Zamora (2012) aplicaram o processo Fenton em 100 mL de amostra para degradação de poluentes emergentes, com ajuste de pH para 3, solução de ácido sulfúrico, e após a adição do reagente Fenton e o peróxido de hidrogênio, conforme planejamento fatorial.

3.7 Planejamento experimental do tipo fatorial multivariado

Para uma melhor avaliação dos processos oxidativos avançados são utilizados sistemas de planejamento fatorial, que avaliam simultaneamente o efeito de diversas variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios, verificando a influência de todas as variáveis experimentais e seus efeitos de interação. Quando a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de $2k$ experimentos (SOUZA, 2011).

Dalmázio (2007), utilizou o planejamento fatorial 2^3 para experimento de degradação da cafeína e verificou a influência de cada parâmetro aplicado no processo oxidativo avançado FOTÓLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO e TiO_2/UV .

De acordo com Napoleão et al (2011), diversos fatores influenciam o processo Fenton como pH, temperatura, concentração de ferro (tipo de ferro), concentração de H_2O_2 , tempo de reação, efeito dos radicais hidroxilas, por isso, o planejamento fatorial estuda a combinação dos fatores e verifica os que mais contribuem para uma maior eficiência.

Durigan, Vaz e Zamora (2012) realizaram o planejamento de experimentos de degradação de poluentes emergentes por processos Fenton, utilizando fatorial 2^2 , avaliando o efeito da concentração de Fe^{+2} e H_2O_2 , mantendo valores de pH em 3, tempo de reação de 5 minutos e a concentração do poluente e volume de amostra fixados nos experimentos.

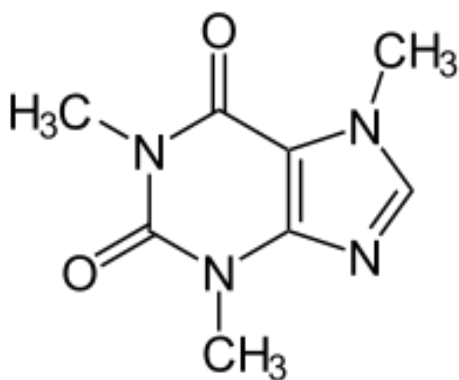
Napoleão et al. (2011), utilizou o planejamento com três fatores, cada um analisado em dois níveis e mais uma análise de ponto central em triplicata que totalizaram 11 experimentos. Neste estudo foram escolhidas as variáveis pH, adição de H_2O_2 e Adição de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Gromboni e Ferreira (2007), utilizaram o planejamento fatorial 2^3 , com solução de Fe^{+2} na concentração de 1000 mg/L, com volume mínimo de 1 mL e máximo de 3 mL e H_2O_2 30% m/v e ainda utilizaram a presença e ausência da radiação UV de 15 W de potência, durante um período de 24 horas, para o banho carrapaticida em estudo.

3.8 Cafeína

A cafeína é um alcalóide, identificado como 1,3,7-trimetilxantina, encontrado em grande quantidade nas sementes de café e nas folhas de chá verde, no cacau, no guaraná e na erva-mate. Apesar de uma pequena parte da população consumir cafeína na forma de fármacos, como por exemplo, antigripais, grande parte desta substância é ingerida na forma de bebidas (MARIA; MOREIRA, 2007). A Figura 2 apresenta a estrutura molecular da cafeína.

Figura 2 – Estrutura molecular da cafeína



Fonte: GONÇALVES, 2008.

A cafeína é enquadrada como fármaco, possuindo um peso molecular de 194,19 g/mol. É utilizada como estimulante cardíaco, cerebral e respiratório, além de possuir efeito diurético (GONÇALVES, 2008). Segundo Raimundo (2011), a absorção desta substância é muito rápida assim como a distribuição que passa rapidamente até o sistema nervoso central.

A cafeína tem uma meia-vida de 30 dias em ambientes naturais, permitindo sua aplicação como indicador (GONÇALVES, 2008) e de acordo com Sasaki (2012), a cafeína apresenta uma alta solubilidade em água de 21,7 mg/mL.

A cafeína foi detectada em esgoto bruto de estações de tratamento de esgoto sanitário e hospitalares no Ceará, na faixa de 7,26 a 65,08 µg/L e no esgoto tratado valores de 2,72 a 12,97 µg/L (SOUZA, 2011).

Gonçalves (2008) coletou amostras de água superficial em sete pontos do Rio Paqueta, no Rio de Janeiro, e encontrou cafeína em concentrações de 0,16 a 47,5 µg/L, e de acordo com a aproximação da área urbanizada ocorreu o aumento das concentrações. Raimundo (2011), realizou coletas em águas superficiais e água tratada de Campinas, no estado de São Paulo e encontrou cafeína em 100% das amostras. A concentração de cafeína na água superficial chegou a 11,8 µg/L e na água tratada foi detectado uma média de 0,77 µg/L de cafeína.

Montagner e Jardim (2011) detectaram 127 µg/L de cafeína em águas superficiais na região de Campinas no estado de São Paulo. Santana (2013) detectou a cafeína em todas as amostras coletadas em águas superficiais do Distrito Federal, sendo encontrada em níveis de até 228 ng/L e na água tratada apresentaram concentrações de até 15,6 ng/L.

Santana (2013) relata que no caso da cafeína, em baixas concentrações não possuem efeitos tóxicos (a não ser por exposição crônica), mas sim pode ser utilizada como indicador de poluição por esgoto e ser associada a ocorrência de outras substâncias no ambiente como diversos tipos de contaminantes emergentes, e até como indicadora da atividade estrogênica.

O Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) realizou em 2013 um levantamento nacional, coletando amostras de água em 20 capitais brasileiras, com o intuito de mapear a cafeína e outros contaminantes emergentes. Os resultados para a cafeína em água para consumo humano apresentaram os maiores valores em Porto Alegre, no estado do Rio Grande do Sul. A Tabela 2 apresenta os resultados médios,

mínimos e máximos de cafeína analisados nas amostras coletadas na rede de distribuição das 20 capitais brasileiras.

Tabela 2 - Resultados médios, mínimos e máximos de cafeína em água para consumo humano coletadas na rede de abastecimento em 20 capitais brasileiras

Capital	Cafeína média (ng/L)	Cafeína mínima (ng/L)	Cafeína máxima (ng/L)	Pontos Amostrais
Porto Alegre	2257	1342	2769	3
Campo Grande	900	6	1793	2
Cuiabá	222	9	629	3
Belo Horizonte	206	8	599	3
Vitória	196	157	267	3
Teresina	188	180	196	2
Curitiba	116	25	167	3
São Paulo	107	38	198	3
Belém	82	51	133	3
Goiânia	56	41	70	2
Natal	53	8	98	2
João Pessoa	40	5	74	2
Rio de Janeiro	31	26	36	2
Brasília	31	11	62	6
Florianópolis	19	19	19	1
Manaus	18	8	35	3
Salvador	16	7	34	3
São Luís	8	4	12	2
Recife	4	< Limite de detecção	8	4
Fortaleza	2	< Limite de detecção	5	4

Fonte: INTCAA, 2013.

3.9 Detecção da cafeína

Maria e Moreira (2007), cita alguns métodos de detecção de cafeína que são:

- **Gravimetria:** método utilizado para análise de produtos alimentícios. A técnica consiste na extração do produto com água ou etanol. Após surgiu o método gravimetria

associada a determinação de nitrogênio pelo método “Kjeldahl”, que superestima os valores de cafeína.

- **Espectrofotometria:** A absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta (UV) em um limite máximo de absorção no UV entre os comprimentos de onda de 271 e 275 nm para análise de cafeína em produtos do café, mas resultados podem ser superestimados pela presença de interferentes.

- **Cromatografia em camada delgada de alta eficiência com análise densitométrica na região do UV:** para análise de cafeína em alguns chás e bebidas. A fase móvel consiste em acetato de etila e metanol e a detecção conduzida no comprimento de onda de 275 nm, com resultados satisfatórios.

- **Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas:** os compostos são isolados em um sistema de extração em fase sólida e separados em coluna capilar de sílica fundida, sendo possível determinar o conteúdo de cafeína na ordem de grandeza de ng /L.

- **Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE):** com fases estacionárias, contendo micropartículas (5 µm), para análises em matrizes alimentícias, utilizando solução aquosa saturada de acetato de chumbo básico para clarificar as amostras, ainda assim deve-se remover os compostos polifenólicos que são interferentes da análise utilizando uma pré-coluna.

- **Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao Espectrometria de massas (EM):** alta precisão e exatidão na análise de metilxantinas permitindo a determinação de cafeína no limite de detecção de 4,0 ng /L.

- **Espectroscopia de infravermelho (IV):** aplicada na área farmacêutica e de alimentos na identificação e dosagem de cafeína em medicamentos, chás e café.

De acordo com Gonçalves (2008), as técnicas de CLAE ou de Cromatografia Gasosa, acoplados a detectores UV-Vísivel ou por espectrometria de massa são em geral utilizadas para determinação da cafeína, e a extração em fase sólida ou extração líquido- líquido para pré-concentração do analito.

De acordo com Xia, Ni e Kokot (2013), o método espectrofotométrico baseado, na reação do analito com sulfato de cério em ácido sulfúrico e a mudança associada na

absorbância de 271 nm, não apresentou diferenças significativas entre os resultados dos métodos usando CLAE. Já Welter (2011), realizou análise da cafeína em chás utilizando a espectrofotometria, mas com a metodologia de separação de fases utilizando clorofórmio e leitura no comprimento de onda 272 nm.

Segundo Skoog, Holler e Nieman (2002), a espectrofotometria de absorção molecular abrange um comprimento de onda de 160 a 780 nm, medindo absorbâncias da radiação ultravioleta e visível, por isso é muito utilizada para análise quantitativa de espécies inorgânicas e orgânicas.

A espectrofotometria de absorção molecular está baseada na medida de transmitância (T) ou absorbância (A) de soluções contidas em um caminho óptico (b) podendo ser relacionados na equação da Lei de Beer, conforme a equação 1 (NASCIMENTO, 2005).

$$A = -\log T = \log P_0/P = \epsilon b.c, \quad (8)$$

Na equação P e P_0 são a potência de radiação, c a concentração do analito e ϵ a absortividade molar (NASCIMENTO, 2005).

4 METODOLOGIA

Para atingir os objetivos do trabalho, foram aplicadas metodologias de extração da cafeína em água, desenvolvimento do método analítico espectrofotométrico por absorção molecular da cafeína e procedimentos para os testes com os processos oxidativos avançados em amostras sintéticas.

A metodologia empregada para extrair a cafeína da água é a extração com clorofórmio, baseado no método utilizado por Welter (2011) na determinação da cafeína em energéticos. Após a extração, foi realizada a análise da concentração da cafeína recuperada no espectrofotômetro de absorção molecular. O método espectrométrico foi escolhido devido ao seu menor custo e disponibilidade, além de apresentar resultados confiáveis.

O reagente padrão de cafeína, marca Sinth, foi seco em estufa a 70°C por quatro horas antes de pesado para análise, além dos demais reagentes utilizados devem ter qualidade de P.A. (ALVES; BRAGAGNOLO, 2002).

Para analisar a cafeína no espectrofotômetro foi necessário fazer a curva de calibração para a cafeína em clorofórmio, utilizando soluções padrões preparadas. Para isso foram utilizados padrões de cafeína em diversas concentrações: 1, 2,5, 5,10, 15, 20 e 25 mg/L de cafeína em clorofórmio e um branco com clorofórmio. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro de absorção molecular UV-Visível da Thermo Scientific, modelo Glos.

A leitura dos padrões foi realizada a 272 nm, o comprimento de onda máximo para a absorção de radiação pela cafeína (WERNER, 2011).

A partir da leitura do branco e dos padrões preparados, foi confeccionada uma curva de calibração e obtida a equação da reta correspondente, e a partir desta foi possível a detecção da concentração de cafeína em amostras de águas, após extração.

O procedimento de extração da cafeína foi realizado a partir de uma solução estoque padrão de cafeína, com concentração conhecida, e preparada com água ultrapura, e com ela foi feita a análise de recuperação da cafeína, com os reagentes e equipamentos disponíveis. Com a curva previamente confeccionada foi a comparada a concentração de cafeína comparando com a concentração inicial.

A extração da cafeína utilizada por Welter (2011) foi baseada na técnica utilizada para análise de cafeína em chás utilizada por Alves e Bragagnolo (2002). Para fins de otimização, foi realizada a extração com o solvente clorofórmio em um funil de separação utilizando 10 ml de solução padrão de cafeína de 10 mg/L e extrair com 10 ml do solvente. O sistema foi agitado e após foi retirada a parte inferior do funil para análise da concentração de cafeína no espectrofotômetro em comprimento de onda 272 nm.

Com a metodologia de detecção e extração de cafeína verificada e otimizada, foram aplicados os processos oxidativos em amostra sintética com concentração conhecida de cafeína, que permitiu analisar a eficiência dos POAs.

4.1 Ensaios de tratamento com Processos Oxidativos Avançados

Para realizar os ensaios dos POAs, foi preparada uma solução de cafeína baseada em concentrações utilizadas em experimentos de Trovó et.al (2013), mas com valor reduzido para concentração de 10 mg/L, devido a metodologia de detecção por espectrofotometria, e o uso de padrões de 1 a 25 mg/L de cafeína para construção da curva já mencionado.

Os testes Fenton foram realizados nas seguintes condições: 0,6 mg/L de Fe^{+2} e 34 mg/L de peróxido de hidrogênio e 14,5 mg/L de Fe^{+2} e 680 mg/L de peróxido de hidrogênio de acordo com Trovó et al. (2013), mas sem a exposição a lâmpada UV. Os ensaios foram realizados em um béquer utilizando 130 mL da solução de cafeína de 10 mg/L.

Para os testes de fotólise de peróxido de hidrogênio e fotofenton, foi aplicado o planejamento fatorial de 2^3 , variando a quantidade de peróxido de

hidrogênio, a concentração de Fe^{+2} e o tempo de exposição à radiação UV em lâmpada de 15 W para os testes de fotólise de peróxido de hidrogênio e foto-fenton. Já para o teste de Fenton foram utilizadas duas situações de experimentos com concentrações de Fe^{+2} e peróxido de hidrogênio variadas.

Para adição de Fe^{+2} foi utilizada uma solução de 0,25 M de sulfato ferroso heptahidratado e o peróxido de hidrogênio foi 30% p/p (TROVÓ et.al, 2013).

O pH foi mantido em 3, ajustado com ácido sulfúrico 10% (LI; NANABOINA; ZHOU; KORSHIN, 2012) e o volume fixado em 130 mL para todos os testes, que é o volume do reator utilizado.

O planejamento fatorial realizado foi o 2^3 , isto é, foi composto por 8 experimentos diferentes codificados conforme Tabela 3, onde o sinal negativo (-) significa o uso do limite inferior da variável utilizada e o sinal positivo(+) os limites superiores da variável empregada.

Tabela 3 – Codificação do planejamento fatorial multivariado

	Fe^{+2}	H_2O_2	Tempo exposição UV
EXPERIMENTOS	1	2	3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Fonte: Do autor (2014)

Os limites inferiores (-) e superiores (+) de Fe^{+2} e H_2O_2 foram transcritos para a Tabela 4, baseado em testes realizados por Trovó et.al. (2013) e ainda tempo de exposição à lâmpada UV, no limite inferior e superior em minutos.

Tabela 4 – Transcrição dos experimentos do planejamento fatorial multivariado

	Fe⁺²	H₂O₂	Tempo exposição UV
	(mg/L)	(mg/L)	(min)
EXPERIMENTOS	1	2	3
1	0,0	34	1
2	0,6	34	1
3	0,0	680	1
4	0,6	680	1
5	0,0	34	10
6	0,6	34	10
7	0,0	680	10
8	0,6	680	10

Fonte: Do autor (2014)

Os ensaios que foram realizados com radiação UV foram feitos em reator específico, composto por duas lâmpadas UV de 15 W em um suporte cilíndrico fechado de policloreto de vinila (PVC), onde a água a ser tratada foi introduzida em um tubo de quartzo dentro do reator. As lâmpadas são conectadas a um reator que é ligado na energia da rede 220 V.

Através dos experimentos propostos pode-se analisar qual o processo oxidativo avançado mais eficaz para degradar totalmente a cafeína em amostras aquosas, visando o menor uso de produtos químicos e a menor exposição a radiação UV possível no caso dos processos de fotólise de peróxido de hidrogênio de peróxido de hidrogênio e foto-fenton.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com a metodologia prevista foi construída uma curva no espectrofotômetro de absorção molecular (Figura 3) no comprimento de onda 272 nm, utilizando os padrões 1, 2,5, 5, 10, 15, 20, 25 mg/L de cafeína em clorofórmio diluídos a partir de uma solução estoque de 100 mg/L.

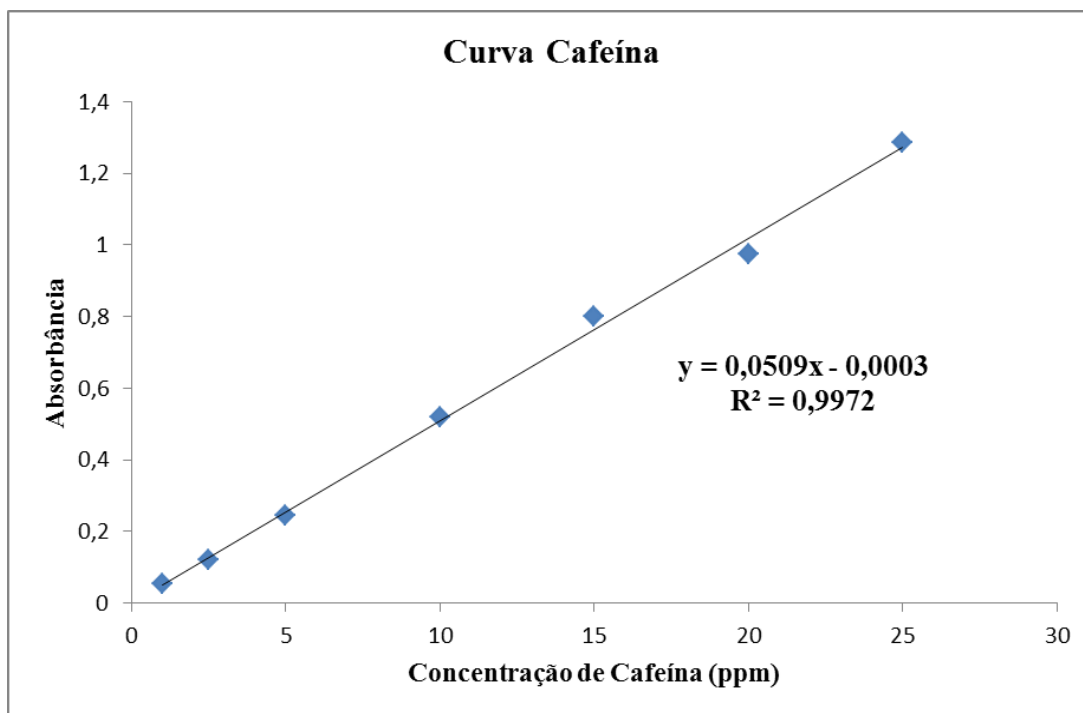
Figura 3 – Espectrofotômetro de absorção molecular



Fonte: Do autor (2014)

A curva obtida apresentou um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9972, próximo de 1, o que indica uma boa linearidade.

Figura 4 – Curva da cafeína: concentração de Cafeína x Absorbância



Fonte: Do autor (2014)

Com a curva obtida, foi realizado o teste de extração, utilizando 10 mL de solução padrão de 10 mg/L de cafeína em água e 10 ml de solvente clorofórmio em uma funil de separação. A Figura 5 mostra a montagem de vidrarias para extração de cafeína.

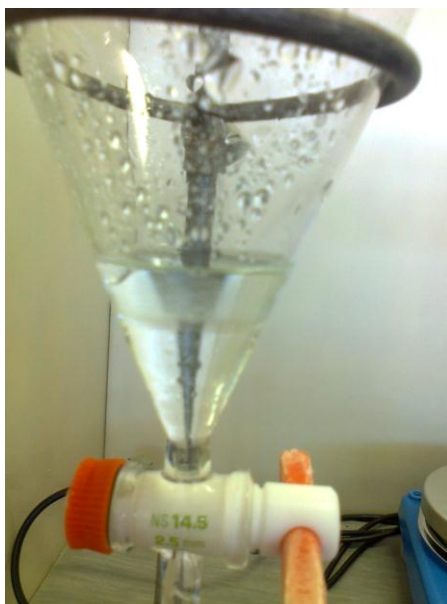
Figura 5 – Extração da cafeína



Fonte: Do autor (2014)

Depois de adicionado o solvente ao funil de separação, este foi submetido à agitação realizando a inversão 10 vezes para a completa homogeneização. Na parte inferior do funil fica a fase do clorofórmio com a cafeína extraída e na parte superior a água, conforme mostra a Figura 6.

Figura 6 – Separação das fases no funil de separação



Fonte: Do autor (2014)

Os testes resultaram positivamente a extração simples com solvente, tendo uma concentração inicial de 10 mg/L e extraída 9,58, 9,82 e 9,89 mg/L de cafeína, nos testes realizados em triplicata, tendo obtido uma margem de erro média de 2,5%.

5.1 Ensaios de tratamento utilizando os processos oxidativos avançados

Os primeiros testes realizados foram com o processo Fenton, com a solução preparada de cafeína em água de concentração 10 mg/L, utilizando um volume de 130 mL em um béquer. Os resultados obtidos foram:

Experimento A: 0,6 mg/L Fe^{+2} e 34 mg/L de peróxido de hidrogênio, foi obtida degradação de 80,8% da cafeína

Experimento B: 14,5 mg/L de Fe^{+2} e 680 mg/L de peróxido de hidrogênio, foi obtida degradação de 78,3% da cafeína e apresentou coloração amarelada após a água ser submetida ao tratamento.

Os testes do POA Fenton não apresentaram resultados satisfatórios, pois apresentaram degradação de cafeína máxima de 80,8%, assim partiu-se para os demais processos previstos com a radiação UV incluída no tratamento.

Para os ensaios de tratamento com processos oxidativos avançados com radiação UV, se projetou um reator para os ensaios de fotólise de peróxido de hidrogênio e foto-fenton. O reator possui duas lâmpadas UV 15 W no seu interior e a água é tratada pela irradiação da lâmpada dentro do reator em um tubo de quartzo.

O tubo de quartzo tem capacidade para tratar 130 ml de água, onde a água permaneceu durante os tempos determinados no planejamento fatorial. O reator completo apresenta-se completo na Figura 7.

Figura 7 – Reator para testes de bancada de processos oxidativos avançados



Fonte: Do autor (2014)

Conforme o planejamento fatorial realizado na metodologia, foram planejados 8 ensaios prévios que visam avaliar a fotólise de peróxido de hidrogênio e o foto-fenton, adicionando os itens Fe^{+2} e peróxido de hidrogênio e realizando a exposição ultravioleta dentro do reator conforme os tempos determinados. Com isso, obteve-se os resultados expressos na Tabela 5, utilizando solução padrão de 10 mg/L de cafeína com pH 3 e volume de 130 mL.

Tabela 5 – Resultados do planejamento fatorial

	Fe^{+2} (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	Tempo exposição UV (min)	Concentração caféina (ppm)	% Redução caféina
EXPERIMENTOS	1	2	3		
1	0,0	34	1	3,29	67,1
2	0,6	34	1	1,42	85,8
3	0,0	680	1	6,00	40,0
4	0,6	680	1	5,83	41,7
5	0,0	34	10	0,54	94,6
6	0,6	34	10	0,31	96,9
7	0,0	680	10	0,91	90,8
8	0,6	680	10	0,56	94,4

Fonte: Do autor (2014)

De acordo com os resultados acima, o melhor resultado foi do experimento 6 que se trata do POA foto-fenton, seguido do experimento 5 que se trata da fotólise de peróxido de hidrogênio. Observou-se que além dos resultados não serem satisfatório utilizando-se mais ferro, ainda se tem o residual do metal na água que a torna turva e com coloração amarelada.

Notou-se o efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação da caféina, onde o H_2O_2 possivelmente atuou como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), e reduziu o potencial de redução do $\bullet\text{OH}$, não apresentando a eficiência desejada.

A partir do experimento 5, montou-se um novo planejamento fatorial 2^3 para que os resultados de degradação da caféina atingissem valores próximos a 100% , então manteve-se os valores de 0,0 e 0,6 mg/L de Fe^{+2} , 34 e 68 mg/L de peróxido de hidrogênio e tempos de exposição a radiação UV de 5 e 15 minutos. Os novos experimentos gerados seguem na Tabela 6, lembrando que a concentração inicial foi de 10 mg/L de caféina e com ajuste de pH para 3.

Tabela 6 – Resultados do segundo planejamento fatorial 2³

	Fe^{+2} (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	Tempo exposição (UV)	Concentração caféina (ppm)	% Redução caféina
EXPERIMENTOS	1	2	3		
1	0,0	34	5	0,26	97,4
2	0,6	34	5	0,00	100
3	0,0	68	5	0,00	100
4	0,6	68	5	0,00	100
5	0,0	34	15	0,00	100
6	0,6	34	15	0,60	94,0
7	0,0	68	15	0,20	98,0
8	0,6	68	15	0,00	100

Fonte: Do autor (2014)

Dentre os resultados, muitos deles apresentaram 100% de degradação da caféina, ou seja, a caféina foi totalmente mineralizada. O experimento 3 foi escolhido como a melhor condição, devido ao menor tempo de exposição a radiação UV e por não necessitar a adição do ferro para o tratamento, já que este produz um alguns inconvenientes por deixar seu residual na água que deverá ser removido posteriormente. Sendo assim, a fotocatalise foi o processo oxidativo avançado que trouxe o melhor resultado em termos de degradação da caféina com o menor custo. A Figura 11 mostra o aspecto final da água tratada que obteve o melhor resultado nos experimentos.

Figura 8 – Água tratada resultante do experimento 3



Fonte: Do autor (2014)

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma vez que se possui um método confiável para detectar e quantificar a substância em estudo cafeína, pode-se estudar a sua degradação mediante aos tratamentos e avaliar a capacidade de remoção.

Para atingir os objetivos do trabalho foram realizados 18 experimentos no total, que mantiveram fixos os parâmetros de pH, potência da lâmpada UV e concentração inicial de cafeína e foram variadas as concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio (mg/L) e o tempo de exposição a lâmpada UV para os processos de fotólise de peróxido e foto-fenton. Ao final de cada teste se detectou os valores de concentração de cafeína finais nas soluções testadas pelo método espectrofotométrico, podendo avaliar a melhor condição de tratamento.

O melhor resultado obtido foi com o processo oxidativo avançado de fotólise de peróxido de hidrogênio que se utilizou de 68 mg/L de peróxido de hidrogênio e tempo de exposição a lâmpada UV de 5 minutos, com 100% de degradação da cafeína.

Cabe salientar que esse trabalho foi feito com o intuito de iniciar estudos de uma proposta de pós-tratamento convencional para a redução ou eliminação dos micropoluentes existentes nas águas.

Em trabalhos futuros pode-se realizar novos testes reduzindo mais a concentração de peróxido de hidrogênio e os tempos de exposição para se obter a completa degradação da cafeína com o menor custo possível, mas antes deve-se prever um método que quantifique valores baixos de cafeína nas amostras e se possível sem uso de solventes, como por exemplo o uso da cromatografia líquido de alta eficiência.

Os testes podem ser replicados em amostras reais com águas tratadas ou até brutas de mananciais, para quantificar e propor um tratamento, se necessário, para degradar a cafeína e consequentemente outros micropoluentes existentes. Além disso deve haver uma investigação

dos possíveis subprodutos formados e ensaios de toxicidade que assegurem o uso destes processos para tratamento de água.

REFERÊNCIAS

ALVES, Adriana Barreto; BRAGAGNOLO, Neura. Determinação simultânea de teobromina, teofilina e cafeína em chás por cromatografia líquida de alta eficiência. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. 2002. v. 38. ISSN 1516-9332.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR-13969**:Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 1997.

AMORIM, Camila Costa de; LEÃO, Mônica Maria Diniz; MOREIRA, Regina de Fátima Peralta Muniz. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2009. v. 14. ISSN 1413-4152.

BAIRD, Colin; RECIO, Maria Angeles Lobo; CARRERA, Luiz Carlos Marques. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BRASIL, Ministério da saúde. **Portaria 2.914**, 2011. 5p. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html> Acesso em: 20 de mar. 2014.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA 357**, 2005. 27p. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> Acesso em 21 de abr. 2014.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA 430**, 2011. 9p. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em 21 de abr. 2014.

CALIJURI, Maria do Carmo; CUNHA, Davi Gasparini Fernandes (Coord.). **Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

CAMDESSUS, Michel; BADRÉ, Bertrand; CHÉRET, Ivan; TÉNIÈRE-BUCHOT, Pierre-Frederic. **Água, Oito milhões de mortos por ano. Um escândalo mundial**. Rio de Janeiro: Editora Bertrand Brasil, 2005.

DALMÁZIO, Ilsa. **Aplicação da espectrometria de massas com ionização electrospray no monitoramento de processo oxidativos avançados de interesse ambiental: degradação de fármacos, avaliação de sistemas oxidativos e oxidação do isopreno**. 2007. Doutorado (Química Analítica). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

DURIGAN, Marco A. Benedetti; VAZ, Sergio Renato. ZAMORA, Patrício Peralta. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-fenton. **Química nova**. 2012. v. 35.

FERREIRA, Patrícia Santos. SILVA, Valdinete Lins da. Estudo da degradação do corante remazol black utilizando reações de Fenton, foto-fenton e água oxigenada/UV. **XVI Congresso de Iniciação Científica da UFPE**. Pernambuco, 2008.

GAMA, Mariana Roberto. Processos Fenton como alternativa na remoção de interferentes endócrinos e outros micropoluentes ambientais. **Revista Virtual de Química**, v. 4. 2012. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/299/283>> Acesso em 2 de abr. 2014.

GHISELLI, Gislaine. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: Ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. 2006. Doutorado. Área de concentração Química Analítica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GONÇALVES, Eline Simões. **Uso da cafeína como indicador por esgoto doméstico em águas superficiais**. 2008. Dissertação (mestrado em Geoquímica Ambiental). Universidade Federal Fluminense, Niterói.

GROMBONI, Caio Fernando; FERREIRA, Antônio Gilberto; KAMOGAWA, Marcos Yasuo; NOGUEIRA, Ana Rita de Araújo. Avaliação da reação foto-fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. **Química nova**. 2007. v.30. ISSN 0100-4042.

KLIGERMAN, Débora Cynamon. **Esgotamento sanitário: de alternativas tecnológicas a tecnologias apropriadas - uma análise no contexto brasileiro**. 1995. Dissertação (mestrado em Planejamento Urbano e Regional. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LEITE, Gustavo de Souza; AFONSO, Robson José de Cássia Franco; AQUINO, Sérgio Francisco de. Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem em alta resolução. **Química nova**, v. 33, 2010. ISSN 0100-4042.

LI, W.; NANABOINA, V.; ZHOU, Q.; KORSHIN, G.V. **Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products**. 2012. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22118906> Acesso em 23 de abr. 2014.

LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de água**. 2. ed. São Paulo: Editora Átomo, 2008.

MACÊDO, Jorge Antônio Barros de. **Águas & Águas**. São Paulo: Varela Editora e Livraria, 2001.

MARIA, Carlos A. B de; MOREIRA, Ricardo F. A. Cafeína: Revisão sobre métodos de análise. **Química Nova**, v. 30, 2007. ISSN 0100-4042.

MELO, Silene Alessandra Santos; TROVÓ, Alam Gustavo; BAUTITZ, Ivonete Rossi; NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, 2009. ISSN 0100-4042.

MITRE, Teofani Koslides; LEÃO, Monica Maria Diniz; ALVERENGA, Marcella Cristina Neves. Tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel utilizando processo Fenton. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 17. 2012. ISSN 1413-4152.

MORAVIA, Wagner Guadagnin; LANGE, Liséte Celina; AMARAL, Miriam Cristina Santos. Avaliação da microfiltração para remoção de lodo gerado no processo oxidativo avançado Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, 2011. ISSN 1413-4152.

NAPOLEÃO, Daniella Carla; SILVA, Rogério Ferreira da; SILVA, Paula Tereza de Souza e; BENACHOUR, Mohand; SILVA, Valdinete Lins da. **Degradação de contaminante emergente (ácido acetilsalicílico) utilizando processo foto-fenton**. 26 ° congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental (2011). ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.

NASCIMENTO, Andréia Peraro. **Desenvolvimento e validação de metodologia para medicamentos contendo dipirona sódica e cloridrato de papaverina isolados e em associação**. 2005. Doutorado (Pós-graduação em fármacos e medicamentos). Universidade de São Paulo, São Paulo.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, 2007. ISSN 0100-4042.

ORSI, Carlos. Água de 20 capitais tem “contaminantes emergentes”. **Jornal Unicamp**, Campinas, 23 a 29 set. 2013.

RICHTER, Carlos A.; NETTO, José M. de Azevedo. **Tratamento de água**. São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda, 1991.

RUAS, Diego Botelho. **Aplicação do processo oxidativo avançado FOTÓLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes de indústrias de celulose kraft branqueada**. 2008. Dissertação (mestrado em engenharia hidráulica e saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.

SASAKI, Teresa Hatsue. **O estado da arte da remoção de fármacos e perturbadores endócrinos em estações de tratamento de água (ETAs) e estações de tratamento de esgoto (ETEs)**. 2012. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE, **Resolução CONSEMA 128**, 2006. 6p. Disponível em:<https://www.univates.br/unianalises/media/imagens/Anexo_IV_61957_3.pdf> Acesso em 20 de abr. 2014.

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE, **Resolução CONSEMA 129**, 2006. 9p. Disponível em:<http://www.sema.rs.gov.br/upload/Resolu%C3%A7%C3%A3o%20CONSEMA%20n%C2%BA%20129_2006%20%20Dispoe%20sobre%20a%20defini%C3%A7%C3%A3o%20cri%20e%20padroes%20emissao%20toxic%20efluent%20liqu%20lan%C3%A7ados%20nas%20aguas%20superf%20RS.pdf> Acesso em 20 de abr. 2014.

SEILER Ralph L.; ZAUGG Steven D.; THOMAS, James. M; HOWCROFT, Darcy L. Caffeine and Pharmaceuticals as Indicators of Waste Water Contamination in Wells. **GroundWater**, 1999, v. 37. Disponível em:<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1745-6584.1999.tb01118.x/abstract>> Acesso em 23 de mar. 2014.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SANTANA, Joyce da Silva. **Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal**. 2013. Mestrado. Pós-graduação em química. Universidade de Brasília, Brasília.

SOUZA, Neyliane Costa. **Avaliação de Micropoluentes emergentes em esgoto e águas superficiais**. 2011. Doutorado. Pós-graduação em Engenharia Civil – área de concentração saneamento ambiental. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental. Campinas, 2004.

TROVÓ, Alam G. Silva, Tatiane F.S. GOMES JR., Oswaldo, MACHADO, Antônio E. H. NETO, Waldomiro Borges. MULLER JR., Paulo S., DANIEL, Daniela. Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. **Chemosphere**, 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22795305>> Acesso em 04 de mai. 2014.

TUBBS, Décio; FREIRE, Ronald Bastos; YOSHINAGA, Sueli. **Utilização da Cafeína como indicador de contaminação das águas subterrâneas por esgotos domésticos no bairro de Piranema – Município de Seropédica e Itaguaí / RJ**. XIII Congresso Brasileiro de águas subterrâneas, 2004.

Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento <<http://www.pnud.org.br/Noticia.aspx?id=2646>>. Acesso em 18 de mar.2014.

Fundação Instituto de Pesquisas Econômicas <http://www.fipe.org.br/publicacoes/downloads/bif/2011/1_18-24-gesn.pdf> Acesso em 18 de mar.2014.

UMBUZEIRO, Gisela de Aragão. **Guia de Potabilidade para Substâncias Químicas**. São Paulo: Editora Limiar, 2012.

VIANNA, Marcos Rocha. **Hidráulica Aplicada a Estações de Tratamento de Água**. 5. ed. Belo Horizonte: Imprimatur Artes, 2006.

VIANNA, Vilson Bedim; TÔRRES, Alexandre Rodrigues; AZEVEDO, Eduardo Bessa. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando reator com disco giratório de baixa velocidade. **Química nova**. 2008, v. 31

VON SPERLING, Marcos. **Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2005.

XIA, Zhenzhen; NI, Yongnian. KOKOT, Serge. Simultaneous determination of caffeine, theophylline and theobromine in food samples by kinetic spectrophotometric method. 2013. **Journal Food Chemistry** 141. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/foodchem>. Acesso em 26 de mar. 2014.

WELTER, Sinara Queli. **Extração e Quantificação de cafeína em energéticos através da cromatografia líquida de alta eficiência e espectrofotometria**. 2011. Monografia (Bacharel em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco.