

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
BACHAREL EM ENGENHARIA QUÍMICA

EDUARDO ABREU
GUILHERME VINICIUS DE OLIVEIRA PACHECO

DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA VIA FOTOCATÁLISE POR
DIFERENTES FOTOCATALISADORES

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2018

EDUARDO ABREU
GUILHERME VINICIUS DE OLIVEIRA PACHECO

**DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA VIA FOTOCATÁLISE POR
DIFERENTES FOTOCATALISADORES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi

PONTA GROSSA

2018



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Ponta Grossa
Departamento Acadêmico de Engenharia Química



TERMO DE APROVAÇÃO

**DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA VIA FOTOCATÁLISE POR DIFERENTES
FOTOCATALISADORES**

Por

EDUARDO ABREU

GUILHERME VINICIUS DE OLIVEIRA PACHECO

Monografia apresentada no dia 14 de junho de 2018 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. Os candidatos foram arguidos pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
(UTFPR)

Mestrando Michel Zampieri Fidelis
(UTFPR)

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)
Orientadora

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

- O termo de aprovação assinado encontra-se na coordenação do curso.

“Que Deus perdoe essas pessoas ruins. ”

(Didico)

RESUMO

ABREU, Eduardo; PACHECO, Guilherme. **Degradação da cafeína via fotocatalise por diferentes fotocatalisadores**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa

A preocupação com o meio ambiente é algo crescente ao longo dos anos, principalmente com relação a manutenção dos recursos hídricos e florestais. Com a melhoria das tecnologias, é cada vez mais fácil identificar e quantificar compostos presentes em águas de abastecimento. A esses componentes recentemente identificados dá-se o nome de poluentes preocupação emergentes, pois não se enquadram em nenhuma legislação vigente e seus efeitos a saúde ainda não são conhecidos, entre eles, destacam-se os produtos fármacos, compostos orgânicos e hormônios. A fim de garantir a qualidade das águas de abastecimento, estuda-se métodos de remoção e degradação desses componentes, visto que tratamentos convencionais não são eficientes. Diante deste cenário, o objetivo deste trabalho foi buscar no processo fotocatalítico, um semicondutor capaz de degradar moléculas de cafeína de amostras de água de maneira satisfatória. Para isso, foram utilizados três semicondutores diferentes (TiO_2 , Nb_2O_5 e ZnO). Os testes de capacidade de degradação foram conduzidos em um reator batelada de bancada, com radiação e temperatura controlada. Além dos testes com catalisadores em suspensão, os semicondutores foram imobilizados em esferas de alginato, a fim de agilizar o processo de remoção do semicondutor da água, uma vez que se em suspensão, a remoção desses semicondutores seria uma etapa a mais no processo de tratamento. Tanto o TiO_2 quanto o Nb_2O_5 , não se mostraram eficientes na degradação das moléculas de cafeína, ao passo que o óxido de zinco foi capaz de degradar até 90% do poluente em menos de 120 minutos. Em virtude desses resultados, ainda se avaliou o efeito da temperatura de calcinação do semicondutor na degradação da cafeína, constatando que o óxido de zinco é mais eficiente quando calcinado a 400°C . Em contrapartida, quando imobilizado em esferas de alginato, a quantidade de cafeína degradada pelo ZnO foi praticamente nula, tornando inviável o uso da metodologia de imobilização para a aplicação desejada.

Palavras-chave: Fotocatálise, Micropoluentes, Óxido de Zinco, Dióxido de Titânio, Pentóxido de Nióbio, Tratamento de Água, Esferas de Alginato.

ABSTRACT

ABREU, Eduardo; PACHECO, Guilherme. **Photocatalytic degradation of caffeine using different photocatalysts**. 2018. Final Paper (Bachelor Degree in Chemical Engineering) – Technological Federal University of Parana – Campus Ponta Grossa.

The concern about the environment has been growing over the years, especially with respect to the maintenance of forests and water resources. Along with the improvement of technologies, it is easier to identify and quantify compounds in water supply. The recently identified compounds are called emergent pollutants, for they do not fit any environmental legislation and its effects to the human health are not known. Among them, it is highlighted the pharmaceutical products, organic compounds and hormones. In order to guarantee the quality of the water supply, it is studied methods of removing and degrading these compounds, which are not degraded in conventional treatment systems. In this scenario, the objective of this paper was to search in the photocatalytic process, a semiconductor capable of effectively degrading molecules of caffeine in water samples. In this study, it was used three different semiconductors (TiO_2 , Nb_2O_5 e ZnO). The tests of capacity of degradation were conducted in a batch reactor, using artificial radiation and control of temperature. Besides the tests with suspended catalysts, the semiconductors were immobilized in alginate spheres, in order to favor the process of removing these semiconductors from the water, once when it is suspended, the removal of these semiconductors would add another process to the water treatment. Either the TiO_2 or the Nb_2O_5 were not efficient in degrading the molecules of caffeine, whereas the zinc oxide was capable of degrading up to 90% of the pollutant in less than 120 minutes. It was also evaluated the effect of temperature of calcination of the semiconductor on the degradation of caffeine, claiming that the zinc oxide is more efficient when calcined at 400°C . On the other hand, when immobilized in alginate spheres, the amount of caffeine degraded by ZnO was close to zero, making the use of the methodology of immobilization not feasible for the desired application.

Key words: Photocatalysis, Micropollutants, Zinc Oxide, Titanium Dioxide, Niobium Pentoxide, Water Treatment, Alginate Spheres.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular da cafeína (1,3,7-trimetilxantina)	15
Figura 2 – Caminhos da cafeína pelo meio ambiente	18
Figura 3 - O catalisador e a energia de ativação de uma reação química qualquer.	21
Figura 4 - Funcionamento da fotocatalise heterogênea	22
Figura 5 - Representação de níveis energéticos de materiais	25
Figura 6 – Rampa de temperatura usada para a calcinação das esferas secas.....	34
Figura 7 – Câmara fotocatalítica (a) Desenho esquemático e (b) unidade racional real	35
Figura 8 – O catalisador (imobilizado, imobilizado seco, pó).....	37
Figura 9 – Difratomogramas de raios-X para os semicondutores imobilizados	38
Figura 10 – Difratomogramas de raios-X para apenas os semicondutores	39
Figura 11 – Curva de calibração construída à 272 nm	40
Figura 12 - Absorbância em função do tempo do ensaio experimental.	42
Figura 13 - Ajuste exponencial do ensaio utilizando óxido de zinco calcinado à 300°C	46
Figura 14 - Ajuste exponencial do ensaio utilizando óxido de zinco calcinado à 400°C.	47
Figura 15 - Ajuste exponencial do ensaio utilizando óxido de zinco calcinado à 500°C.	48
Figura 16 - Gráfico comparativo entre os 3 ensaios completos realizados.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo médio de cafeína em mg/kg massa corporal/dia em diferentes países	16
Tabela 2 - Quantidades de cafeína em alimentos	16
Tabela 3 – Propriedades do dióxido de titânio	27
Tabela 4 - Estruturas cristalinas do óxido de zinco	28
Tabela 5 - Testes realizados no reator batelada	33
Tabela 6 – Análise termogravimétrica das esferas de alginato.....	41
Tabela 7 - Resultado dos testes fotocatalíticos utilizando catalisadores imobilizados.	43
Tabela 8 - Resultado dos testes fotocatalíticos com diferentes catalisadores em pH 2,5.....	43
Tabela 9 - Resultado dos testes fotocatalíticos com diferentes catalisadores em suspensão.	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	12
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1	MICROPOLUENTES	13
3.2	CAFEÍNA	14
3.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	19
3.3.1	Fotocatálise Heterogênea	20
3.3.2	Fatores que Influenciam a Fotocatálise Heterogênea	23
3.3.2.1	Efeito do pH	24
3.3.2.2	Efeito da temperatura de calcinação	24
3.4	FOTOCATALISADORES	24
3.4.1	Dióxido de titânio	26
3.4.2	Óxido de Zinco	27
3.4.3	Pentóxido de Nióbio	28
3.5	IMOBILIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR	28
3.6	ESPECTROFOTOMETRIA UV-Vis	30
3.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	ENSAIOS EXPERIMENTAIS	32
4.1.1	Imobilização do fotocatalisador em esferas de alginato	33
4.1.2	Testes fotocatalíticos em Reator Batelada	35
4.2	ESPECTROFOTOMETRIA UV-Vis	36
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37

5.1	IMOBILIZAÇÃO DO CATALISADOR	37
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	38
5.3	CURVA DE CALIBRAÇÃO	40
5.4	ESTIMATIVA DA MASSA DE CATALISADOR IMOBILIZADA NAS ESFERAS	41
5.5	TESTES FOTOCATALÍSTICOS	41
5.5.1	Catalisadores imobilizados em esferas de alginato	41
5.5.2	Catalisadores em suspensão	44
5.6	ÓXIDO DE ZINCO EM SUSPENSÃO	45
6	CONCLUSÃO	51
	REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente é algo crescente ao longo dos anos. À medida que a população mundial aumenta, surgem novos problemas associados ao desenvolvimento sustentável e à manutenção dos recursos hídricos e florestais.

Os corpos hídricos utilizados para o abastecimento urbano, são, muitas vezes, os mesmos onde os efluentes são descartados, o que pode acarretar num abastecimento de água com qualidade abaixo daquela que seria considerada ideal (SANTANA, 2013).

Por essa razão, grande parte da comunidade científica mantém suas atenções voltadas às análises da qualidade dos recursos hídricos. Com o melhoramento das tecnologias, cada vez mais é possível identificar e quantificar compostos e substâncias presentes na água. Tais elementos podem ou não ser nocivos à saúde humana. Apesar de existirem legislações no Brasil e no mundo que estabelecem parâmetros de potabilidade de água, é impraticável contemplar todas as substâncias que possam trazer algum risco à saúde (CANELA, 2014).

À essas substâncias, dá-se o nome de micropoluentes de preocupação emergentes, e entre elas destaca-se a cafeína, que pode servir como um indicativo da presença de compostos mais nocivos à saúde nas águas de abastecimento. Estudos apontam quantidades significativas de cafeína em águas de países como Canadá, Coreia do Sul, Espanha, Estados Unidos, Suécia, Alemanha e Brasil (HEBERER et al., 2002; CANELA, 2014; FROEHNER; 2010).

O emprego dos processos oxidativos avançados (POAs), que consiste na aplicação de algumas técnicas, como o uso de ozônio ou fotocatalise heterogênea, degrada moléculas orgânicas do meio, oxidando-as à carbonatos ou dióxido de carbono, e além disso, reduzindo certas espécies, como metais dissolvidos no meio (NOGUEIRA; JARDIM, 1996; ZIOLLI; JARDIM, 1997; FREIRE et al, 2000; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; ALMEIDA, 2017).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo degradar a cafeína por meio do processo fotocatalítico, utilizando diferentes semicondutores.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Aplicar o processo de fotocatalise heterogênea na degradação da cafeína.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar qual o melhor catalisador e as condições ótimas de operações para degradação de cafeína em reator batelada.
- Imobilizar os catalisadores em esferas de alginato e reproduzir o ensaio em reator batelada.
- Avaliar a atividade catalítica na degradação das moléculas de cafeína com o catalisador imobilizado comparando com os resultados obtidos com o catalisador em suspensão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MICROPOLUENTES

Segundo Canela (2014), as substâncias nas quais acredita-se que existe um potencial para causar efeitos adversos, mesmo que presentes em pequenas quantidades, mas que não estão inseridas em um programa de monitoramento oficial, são denominadas micropoluentes ou contaminantes emergentes.

Outras definições de contaminantes emergentes sugerem, em termos gerais, que se trata de uma substância química, de origem natural ou sintética, ou até mesmo alguns microrganismos que não são controlados no ambiente, mas que tem um certo potencial para causar efeitos prejudiciais sobre a saúde humana ou até mesmo sobre o ecossistema ao qual está inserida, sendo esses efeitos conhecidos ou suspeitos (USGS, 2012).

Os contaminantes emergentes não são necessariamente compostos recém-criados (LAPWORTH, 2012), eles podem ser substâncias usadas pela humanidade há muito tempo, mas que somente nos últimos anos encontrou-se evidências de que elas estão presentes no meio ambiente, principalmente devido a melhoria das técnicas analíticas, já que as concentrações desses contaminantes na água são muito baixas, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} (BILA; DEZOTTI, 2007).

Ternes (1998), após analisar os trabalhos de Waggott (1981) e Watts et al. (1983), que destacavam a presença de compostos usados em remédios em ambientes aquáticos no Reino Unido, investigou a presença de 32 substâncias residuais pertencentes a diferentes classes de medicamentos em uma estação de tratamento de esgoto na Alemanha, atestando que 80% dos componentes selecionados foram detectados nos efluentes, o que leva a conclusão de que as etapas do sistema de tratamento utilizados pelas estações de tratamento de efluentes (ETE's) locais não eram suficientes para a remoção de tais compostos.

Desde então, vários outros estudos comprovam a contaminação do ambiente por esses micropoluentes, tais como: águas subterrâneas (LAPWORTH, 2012), água

para consumo humano (SANTANA, 2013), estação de tratamento de esgotos e em rios (FROEHNER, 2010).

Podem ser classificados como micropoluentes emergentes os produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (GHISELLI, 2006), assim como os agrotóxicos, que são amplamente utilizados na agricultura (VETTORELLO et al., 2017), repelentes, aditivos alimentares e reguladores endócrinos e muitos outros produtos químicos utilizados tanto pela indústria quanto pela população.

A principal via de entrada desses compostos no meio ambiente são os esgotos domésticos (SANTANA, 2013), que carregam espécies químicas contaminantes, as quais chegam até ele pelo descarte direto de produtos ou pela excreção (principalmente de compostos fármacos ingeridos e não absorvidos pelo organismo). No Brasil, apenas 46,2 % do esgoto é coletado, e desse total, aproximadamente 37,8% é tratado (SNIS, 2012). Mesmo após o tratamento, é sabido que os micropoluentes não são completamente eliminados e, portanto, chegam aos sistemas de águas superficiais.

Dentre os contaminantes emergentes identificados no meio ambiente, a cafeína, conhecida por seus efeitos estimulantes e presente em fármacos e diversos produtos alimentícios, foi a substância mais frequentemente detectada em uma análise de água potável. De acordo com o estudo de Machado et al. (2016), a cafeína, em concentrações que variavam de 1,8 ng L⁻¹ e 2,0 µg L⁻¹, esteve presente em 93% das amostras analisadas. Embora as concentrações de cafeína nas águas de abastecimento público sejam pequenas, existe a correlação entre a sua presença e o desenvolvimento de atividades antrópicas (ALMEIDA, 2017).

3.2 CAFEÍNA.

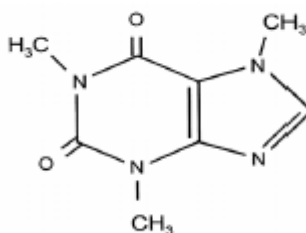
A 1,3,7-trimetilxantina, popularmente conhecida como cafeína, é um alcaloide de ocorrência natural em grãos, folhas e frutos de mais de 60 espécies de plantas, (HECKMAN et al., 2010). Como exemplo, pode-se citar grãos de café, folhas de chá, cacau, frutos de guaraná, noz de cola e ervas. A cafeína é um composto da classe das metilxantinas que tem como propriedades o estímulo do sistema nervoso central

(CANELA, 2014), melhora da resistência física, redução da fadiga e aumenta o estado de alerta e concentração mental (HECKMAN et al., 2010).

Alguns historiadores sugerem que a cafeína foi consumida pela primeira vez na China no ano 2737 a.C., quando o imperador chinês Shen Nung ferveu água com algumas folhas de um arbusto próximo, descobrindo que o chá era não somente saboroso, mas também revigorante (ARAB; BLUMBERG, 2008).

A fórmula estrutural da molécula de cafeína é $C_8H_{10}N_4O_2$ e o peso molecular é $194,19 \text{ g mol}^{-1}$. A Figura 1 mostra a estrutura da molécula.

Figura 1 - Estrutura molecular da cafeína (1,3,7-trimetilxantina)



Fonte: SILVEIRA (1998).

A cafeína é a substância psicoativa mais consumida no mundo (BARONE, 1984), ingerida diariamente por 80% da população mundial (JAMES, 1997 apud OGAWA et al., 2007). Foi isolada pela primeira vez em 1820, e desde então, tem sido usada terapêuticamente, como remédios prescritos (BARONE; ROBERTS, 1995).

O consumo médio de cafeína por habitante varia de região para região, dependendo dos costumes locais. A principal fonte de ingestão dessa substância é o café, que segundo Butt e Sultan (2011), é a segunda bebida mais consumida do mundo. No Brasil, uma estimativa do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), concluiu que o consumo médio diário de cafeína é de um pouco mais de 115 mg por pessoa por dia (SARTORI; SILVA, 2013 apud CANELA, 2014).

A Tabela 1 mostra um comparativo da ingestão diária de cafeína em diferentes países.

Tabela 1 - Consumo médio de cafeína em mg/kg massa corporal/ dia em diferentes países.

País	Consumo médio (mg/kg de massa corporal/dia)	Fonte
Brasil	1,64	Sartori; Silva (2013)
Estados Unidos	1,20	Frary et al. (2005)
Reino Unido	1,72	Fitt et al. (2013)
Alemanha	2,10	Lachenmeier et al. (2013)

Fonte: Autoria Própria.

Para se ter uma ideia, um copo de café preto instantâneo de 240 mL tem aproximadamente 100 mg de cafeína (CANELA, 2014). Outros alimentos também são consumidos regularmente e contém uma quantidade significativa de cafeína, como os chás, chocolates, energéticos e refrigerantes. A Tabela 2 mostra algumas quantidades do composto nesses alimentos.

Tabela 2 - Quantidades de cafeína em alimentos

Fontes de Cafeína na Dieta		
Produto	Conteúdo de cafeína (mg)	Referência
Café (xícara de 150 mL)		
Torrado e moído	83	Burg (1975) apud Barone (1995)
Instantâneo	59	Burg (1975) apud Barone (1995)
Descafeinado	2	Gilbert et al. (1976) apud Barone (1995)
Chá (xícara de 150 mL)		
Folhas	41	Burg (1975) apud Barone (1995)
Instantâneo	28	Burg (1975) apud Barone (1995)
Chocolate		
Barra de chocolate ao leite (28g)	6	US FDA (1980) apud Barone (1995)
Barra de chocolate amargo (28g)	20	US FDA (1980) apud Barone (1995)
Refrigerantes		
Coca-cola (lata 360 mL)	46	Harland (2000) apud Altimari (2006)
Pepsi-cola (lata 360 mL)	38	Harland (2000) apud Altimari (2006)

Fonte: Adaptado de Barone (1995).

A cafeína também é amplamente utilizada em medicamentos para resfriados, alergias e analgésicos, e segundo CANELA (2014), as concentrações ficam na faixa entre 15 mg e 64 mg por unidade.

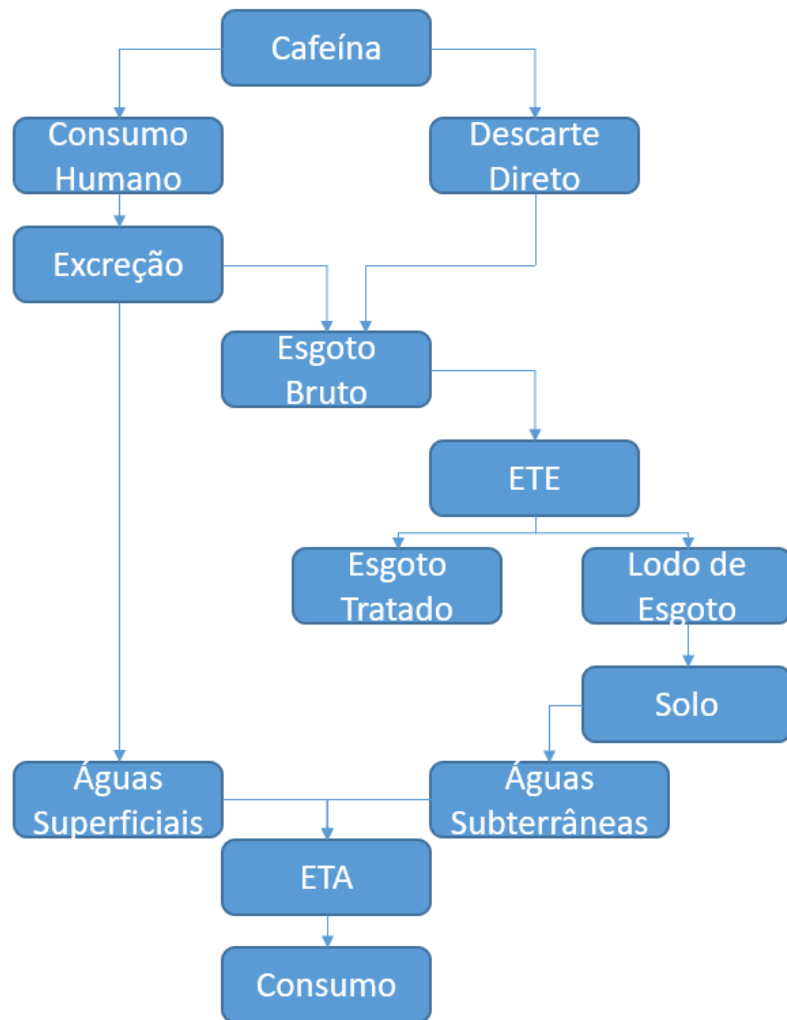
A cafeína não apresenta riscos à saúde humana desde que seja consumida moderadamente. O consumo elevado de cafeína pode causar efeitos negativos a saúde, causando problemas com o sono, provocando dores de cabeça, ansiedade e náusea (NAWROT et al., 2003). Existem casos de mortes causados pela overdose de cafeína, embora não se saiba qual a quantidade fatal de ingestão de cafeína. Entretanto, a Agência Reguladora de Alimentos e Medicamentos dos Estados Unidos (em inglês, Food and Drug Administration), considera o consumo de até 400mg por dia como seguro.

Uma vez que a cafeína é ingerida, ela é rapidamente absorvida e metabolizada no fígado (NAWROT et al., 2003). O tempo de meia vida da cafeína no organismo é de aproximadamente 5 horas (CHARLES et al., 2008), para doses maiores, de 250 a 500 mg de cafeína, o tempo de meia vida é prolongado (KAPLAN et al., 1997).

A excreção da cafeína ocorre principalmente pela urina em até 48 horas após o consumo. Além disso, grandes quantidades de alimentos, principalmente chá e café, são descartados na pia sem serem consumidos. Toda essa quantidade de rejeitos vai diretamente para os esgotos sanitários, fazendo que esses tenham concentrações significativas de cafeína (CANELA, 2014).

A concentração da cafeína no esgoto bruto varia de acordo com o padrão de consumo da região, o número de habitantes, época do ano (CANELA, 2014). Como exemplo, pode-se citar uma pesquisa na Alemanha, em que as concentrações médias foram de 200 mg L⁻¹ (HEBERER et al., 2002). Por outro lado, o trabalho de Froehner (2010), que analisou águas do rio Barigui na região de Curitiba, no Paraná, análises mostraram que a concentração de cafeína chegou a 133.80 mg L⁻¹ em alguns pontos do rio. Estudos também apontam quantidades de cafeína em países como Canadá, Coreia do Sul, Espanha, Estados Unidos e Suécia (CANELA, 2014). Os possíveis caminhos que a cafeína percorre até chegar as águas para consumo humano está ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Caminhos da cafeína pelo meio ambiente



Fonte: Adaptado de FROEHNER (2010).

Por meio do que já foi dito, a Figura 2 pode ser descrita como: a cafeína, presente em produtos de consumo é ingerida e excretada, ou não consumida e descartada diretamente, no esgoto doméstico bruto. Como visto, este esgoto não é totalmente coletado, parte dele é lançado diretamente nas águas superficiais e outra parte é destinada a uma estação de tratamento de esgoto. A porcentagem de remoção de cafeína em uma ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) é bastante elevada, chegando a índices de 99% de eficiência (FROEHNER et al., 2010). Mesmo apresentando alto índice de remoção, a concentração de cafeína no esgoto bruto é muito alta, restando concentrações residuais no esgoto tratado, que também seguem para águas superficiais. Do esgoto bruto que passa pela estação, uma parte é chamada de lodo de esgoto, e destinada a agricultores para que possam na agricultura

como adubo para o solo. Com a infiltração, esse lodo acaba chegando as águas subterrâneas. Tanto as águas superficiais quanto as águas subterrâneas seguem para uma estação de tratamento de água, e logo, serão utilizadas para consumo.

Quanto a ecotoxicidade da cafeína, quando presente em águas naturais, pode causar efeitos adversos em peixes e outros animais. De acordo com Chen et al. (2008), concentrações de cafeína superiores a 300 mg L^{-1} causava a morte dos embriões de *Donio rerio* (peixe bandeirinha). Quando a concentração foi de 150 mg L^{-1} , foram observados problemas na formação desses organismos.

Quando chega à estação de tratamento de água, os processos convencionais de coagulação, floculação e decantação não são eficientes para a remoção de alguns componentes orgânicos, incluindo a cafeína (TERNES et al., 2002). Processos oxidativos, como a cloração, ozonização e foto-oxidação tem se mostrado efetivos na remoção dessas classes de contaminantes (CANELA et al., 2014).

A exposição a cafeína presente nos mananciais não é o principal motivo de preocupação, sendo que a concentração desse composto em uma xícara de café é da ordem de mil a cem mil vezes maior do que é encontrado em águas de abastecimento. A presença da cafeína nesses corpos de água pode indicar a presença de outros contaminantes emergentes, principalmente interferentes endócrinos. As técnicas utilizadas para detecção da cafeína são simples e de baixo custo, e sua concentração é cerca de cem vezes maior do que a de outros contaminantes emergentes, portanto, é mais fácil analisar as amostras com relação a cafeína. A partir disso, pode-se traçar uma correlação com a qualidade química da água e presença de cafeína (CANELA et al., 2014).

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Entre novos processos para o tratamento de efluentes e descontaminação ambiental, os quais devem possuir maior eficiência e serem mais sustentáveis à longo prazo, estão os Processos Oxidativos Avançados (POA). A ação dos POAs, é baseada na formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), o qual é um agente oxidante poderoso. O radical promove a degradação de vários compostos poluentes em um tempo relativamente curto. Os POAs, agem mineralizando completamente moléculas

orgânicas, convertendo os átomos de carbono em carbonatos ou dióxido de carbono (CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , entre outros), e paralelamente, converte os átomos de hidrogênio em água e os heteroátomos das moléculas orgânicas nos ácidos minerais correspondentes (HCl , HBr , HNO_3 , entre outros). Os mecanismos destas reações oxidativas, são em sua maioria, semelhantes aos ocorridos em águas de superfície, fotoiniciados pela luz solar. As reações que ocorrem nas águas de superfície, são consideradas processos naturais (NOGUEIRA; JARDIM, 1996; FREIRE; et al, 2000; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; ALMEIDA, 2017).

Dentre os POAs, pode-se citar os processos que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, a decomposição do peróxido de hidrogênio em meio ácido, conhecido como a reação de Fenton, e o uso de semicondutores, como o dióxido de titânio ou o óxido de zinco. O uso dos semicondutores caracteriza a fotocatalise heterogênea. Mas também pode-se ter processos em que se usa a combinação dos exemplos anteriores (NOGUEIRA; JARDIM, 1996; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

3.3.1 Fotocatálise Heterogênea

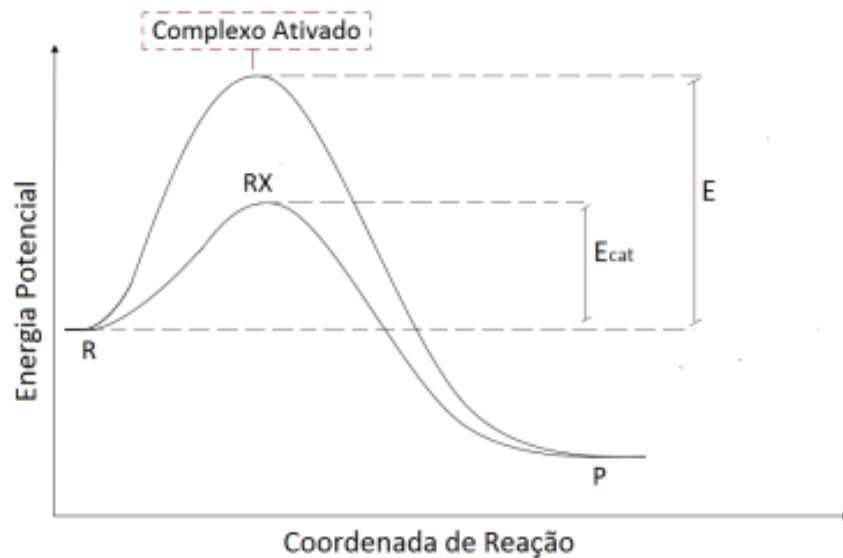
A fotocatalise é um dos exemplos de processos oxidativos avançados, e é objeto de estudo de muitos pesquisadores, desde o início dos anos 80 (NOGUEIRA, JARDIM, 1996). Porém, para o total entendimento, é necessário entender antes o funcionamento dos catalisadores.

Segundo Fogler (2009), as primeiras utilizações observadas de catalisadores, foram na fabricação de vinho, queijo e pão, em que era necessário adicionar uma quantidade pequena da batelada anterior, para se fazer a atual. Porém, em 1835, Berzelius juntou algumas observações de outros químicos, sugerindo que o curso de uma reação química poderia ser muito afetado, se fosse adicionado uma pequena quantidade de certos materiais de origem externa. No entanto, somente em 1894, uma complementação do estudo de Berzelius concluiu que os catalisadores aceleram a velocidade de reações químicas, sem serem consumidos na mesma.

O catalisador muda a velocidade de reação porque altera a “rota molecular” com que esta ocorre, alterando também o mecanismo da reação, fazendo com que seja necessária uma energia menor para que ela ocorra, sendo assim, geralmente, mais rápida. Vale ressaltar também que de maneira análoga, um catalisador pode

também retardar a formação de um produto em particular. A Figura 3 detalha essa alteração do caminho, que ocorre na presença de um catalisador: (FOGLER, 2009; ALMEIDA, 2017)

Figura 3 - O catalisador e a energia de ativação de uma reação química qualquer.



Fonte: Almeida (2017)

Na Figura 3, observa-se, na curva superior, os reagentes (R), são colocados para reagir em condições específicas, atingem o complexo ativado, e assim começa a formação de produtos (P). A energia de ativação (E), é a energia necessária para que o complexo ativado seja atingido. Quando um catalisador (X) é adicionado junto aos reagentes, esse, alterará a energia de ativação, seja aumentando ou diminuindo o “caminho” até chegar ao complexo ativado, para ocorrer a formação dos produtos (ALMEIDA, 2017).

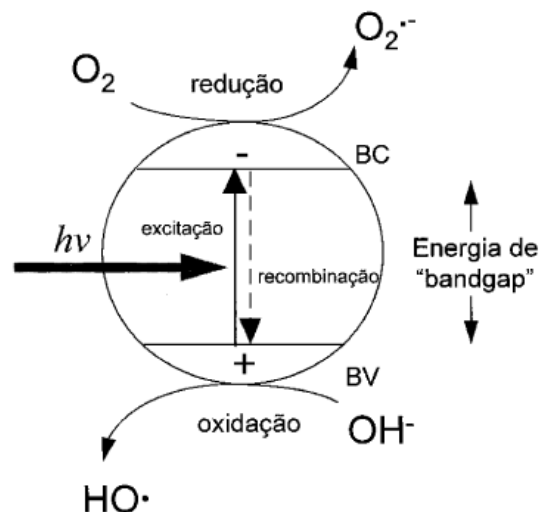
O processo de catálise pode ocorrer de forma homogênea ou heterogênea. A catálise homogênea, acontece quando catalisador e reagente estão dispersos em fase única. Já a heterogênea ocorre quando os catalisadores e reagentes estão em fases distintas, e então a reação ocorre na interface das fases (SWIEGERS, 2008 apud ALMEIDA, 2017).

Então, de acordo com Gaya (2014), a fotocatalise ocorre quando “há uma aceleração da taxa de uma determinada reação química induzida pela absorção da luz por um catalisador ou molécula coexistente” (GAYA, 2014 apud ALMEIDA, 2017).

Assim, o princípio da ação da fotocatalise heterogênea é a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um semicondutor (fotocatalisador) é caracterizado pelas bandas de valência (BV) e de condução (BC), sendo a região intermediária, chamada de “band gap”. Uma representação esquemática da ação de um semicondutor, é indicada na Figura 4. A absorção dos fótons com energia necessária para vencer o “band gap”, resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com a geração simultânea de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Essas lacunas têm potenciais positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, dependendo do semicondutor e do pH. Esse alto potencial é suficiente para gerar radicais hidroxila a partir de moléculas de água previamente adsorvidas na superfície do semicondutor. Serão esses radicais hidroxila aqui gerados, que tem a capacidade de oxidar um composto orgânico a CO_2 e H_2O (NOGUEIRA; JARDIM, 1996; ZIOLLI; JARDIM, 1997; FREIRE; et al, 2000, MAHMOUD; FREIRE, 2006).

Na Figura 4, observa-se a formação de sítios oxidantes e de sítios redutores. Os sítios redutores têm a capacidade de reduzir outras espécies encontradas no meio, como metais dissolvidos, por exemplo (NOGUEIRA; JARDIM, 1996; ZIOLLI; JARDIM, 1997).

Figura 4 - Funcionamento da fotocatalise heterogênea



Fonte: Nogueira; Jardim (1996)

A eficiência da atividade fotocatalítica é afetada por diferentes fatores, como a intensidade da fonte de iluminação, o pH do meio reacional, o oxigênio disponível e características morfológicas ligadas ao semicondutor, como a área superficial. Ainda,

o sistema de recombinação do par elétron/lacuna é um outro fator, o qual pode ser diminuído quando se adiciona oxigênio no meio reacional, por este ser um receptor de elétrons (NOGUEIRA; JARDIM, 1996; ZIOLLI; JARDIM, 1997; KATAOKA, 2011; ALMEIDA, 2017 apud GAYA, 2014).

Segundo Herrmann (2010), a fotocatalise heterogênea ocorre em 5 passos distintos:

1. A transferência dos reagentes na fase fluida;
2. Adsorção dos reagentes na superfície do catalisador;
3. Reação na fase adsorvida;
 - 3.1. Absorção dos fótons pelo sólido;
 - 3.2. Criação por foto-indução de elétrons e lacunas;
 - 3.3. Reações de transferência de elétrons
4. Dessorção dos produtos finais;
5. Remoção dos produtos finais da fase fluida.

A principal diferença no mecanismo da fotocatalise heterogênea da homogênea é a etapa 3, na qual a ativação do semicondutor se dá por meio de fótons, os quais devem fornecer energia igual ou superior a energia de band gap, como visto anteriormente, gerando assim as etapas 3.1 a 3.3 (HERRMANN, 2010).

3.3.2 Fatores que Influenciam a Fotocatálise Heterogênea

Alguns fatores alteram a cinética da reação e são de grande importância para que a fotocatalise ocorra de forma eficiente. Dentre os parâmetros que podem acelerar ou reduzir a velocidade de degradação, destaca-se o efeito do pH.

3.3.2.1 Efeito do pH

O pH é um fator importante para a reação de fotocatalise, podendo alterar as propriedades superficiais do catalisador, além de modificar as características dos poluentes orgânicos a serem degradados (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

A primeira etapa da reação de fotocatalise é a adsorção, que é influenciada pelos radicais hidroxila (OH^*) formados. Em pHs básicos, a formação de íons hidroxila aumenta, acelerando o processo de degradação.

Outro fator importante é a estabilidade do semicondutor em pHs muito baixo ou muito elevado. O óxido de zinco, por exemplo, em pH ácido se dissolve, diminuindo a taxa de degradação do poluente (FINCUR, et al. 2017).

3.3.2.2 Efeito da temperatura de calcinação

Diferentes temperaturas de calcinação podem alterar algumas propriedades geométricas, estruturais e superficiais do fotocatalisador, como a área superficial e o volume dos poros, podendo inclusive tornar o catalisador inviável para a fotocatalise.

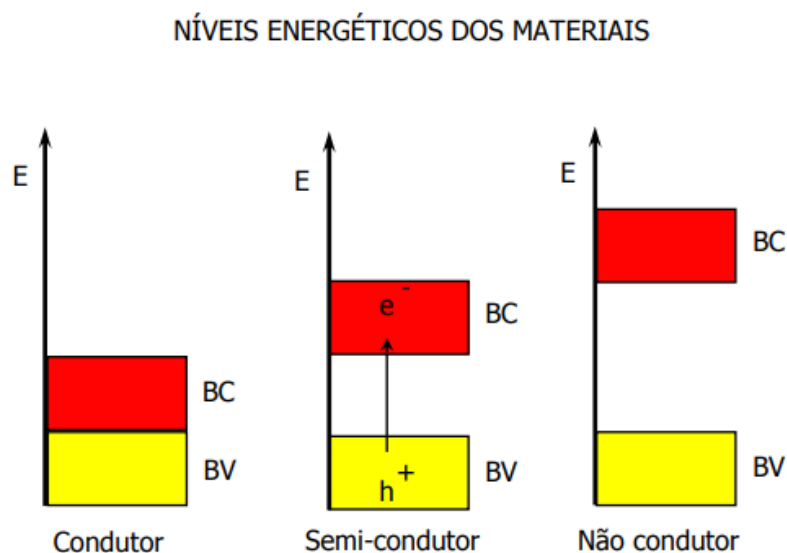
Um estudo conduzido por Alves et al., 2013 evidencia a influência da temperatura de calcinação no dióxido de titânio, identificando as fases cristalinas presentes em cada uma das amostras de catalisador e quantificando o diâmetro médio dos poros, concluindo que a temperatura de calcinação é um parâmetro importante para a degradação de compostos via fotocatalise, já que está diretamente ligado a atividade fotocatalítica do catalisador.

3.4 FOTOCATALISADORES

A escolha do fotocatalisador é de fundamental importância para a reação fotocatalítica. Deve-se levar em conta seu custo e suas propriedades para garantir a melhor eficiência no processo (ALMEIDA, 2017).

Diferentes fotocatalisadores podem ser empregados nos processos de fotocatalise, sendo os mais comumente utilizados os semicondutores inorgânicos, como o TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , entre outros. O dióxido de titânio é o mais amplamente utilizado para a degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes por ser de baixo custo, não tóxico, insolúvel em água e apresentar estabilidade química numa ampla faixa de pH, além da possibilidade de ativação pela luz solar (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). A Figura 5 apresenta esquematicamente os níveis de energia dos materiais condutores, semicondutores e não condutores.

Figura 5 - Representação de níveis energéticos de materiais



Fonte: TEIXEIRA; JARDIM, 2004.

Como já visto, os semicondutores que atuam no processo de fotocatalise possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa, chamada de banda de valência (BV) e a região de energia mais alta, denominada banda de condução (BC), onde os elétrons se movem livremente e atribui condutividade elétrica ao material. A diferença de energia entre essas duas regiões é chamada de *band gap*, que é definida como a energia mínima necessária para excitar um elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia para uma banda de maior energia. Nos materiais condutores, não existe essa diferença energética entre as bandas, ou seja, os elétrons se movem livremente. Nos materiais não condutores, a diferença energética entre as bandas é muito grande e os elétrons não conseguem saltar de uma banda para outra (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

3.4.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio é um semicondutor bastante utilizado no processo fotocatalítico devido à sua fotoestabilidade, por ser atóxico e ser de baixo custo. Pesquisas relatam o uso do TiO_2 para degradação de contaminantes como, a cafeína (CAROTENUTO et al., 2014), no tratamento de esgoto sanitário secundário (FERREIRA, 2005) e na redução de mercúrio (II) (LENZI et al. 2011), entre outros.

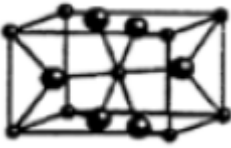
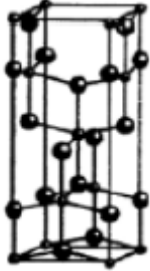
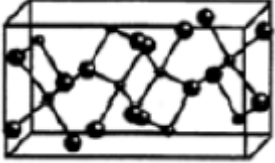
Encontrado em várias rochas ligado a outros elementos químicos, como minérios de ferro e carvão, o titânio é o quarto metal mais abundante do mundo e o nono elemento mais abundante (constituindo aproximadamente 0.63% da crosta terrestre) (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

Em relação a sua estrutura cristalina, o dióxido de titânio pode ser encontrado em três formas alotrópicas na natureza: o rutilo e a anatase, que têm estrutura tetragonal, e a brookite, com estrutura ortorrômbica. Destas três formas, o rutilo é a mais estável, a anatase apresenta maior eficiência fotocatalítica e a brookite é a mais complexa e difícil de ser sintetizada (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

A energia de *band gap* para a anatase é de 3.2 eV e para o rutilo é de 3.0 eV, e ambas são capazes de absorver os raios UV (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). A brookite tem uma energia de *band gap* de 2.96 eV (ALMEIDA, 2017).

Segundo Luttrell et al. (2014), o TiO_2 comercial é um pó branco constituído de uma mistura de dióxido de titânio nas formas de anatase e rutilo. Essa mistura de cristalitos gera efeitos sinérgicos e nota-se uma ação fotocatalítica superior em comparação as fases puras. A Tabela 3 ilustra algumas propriedades do rutilo, anatase e brookite.

Tabela 3 – Propriedades do dióxido de titânio

Propriedade	Rutilo	Anatase	Brookite
Estrutura cristalina	Tetragonal	Teragonal	Ortorrômbica
			
Energia de <i>band gap</i> (eV)	3.0	3.2	2.96
Densidade (kg/m ³)	4240	3830	4170

Fonte: Adaptado de Carp; Huisman; Reller, 2004; Almeida, 2017.

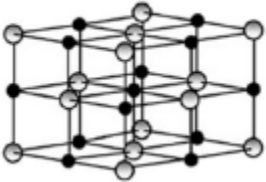
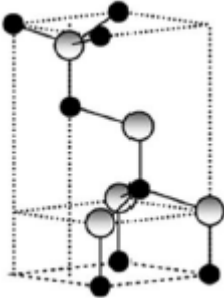
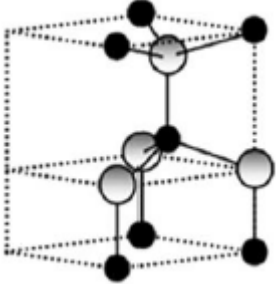
3.4.2 Óxido de Zinco

Outro semicondutor largamente empregado é o óxido de zinco (ZnO), devido ao seu baixo custo e sua alta capacidade de oxidação, além da ampla energia de band gap. Como características, é um pó branco, inodoro, com gosto levemente amargo e insolúvel em água (LEE et al., 2016).

Ainda de acordo com Lee et al. (2016), o óxido de zinco aparece como uma alternativa nos processos de fotocatalise devido a sua energia de bang gap ser relativamente próximas da energia do TiO₂, 3.3 eV e 3.2 eV respectivamente. Outro fator importante é que ele é mais barato que o dióxido de titânio e, portanto, seu uso em larga escala, como em estações de tratamento de água seria mais viável. Uma desvantagem para o uso do ZnO é que ele pode sofrer fotocorrosão, que é quando há a perda da massa de óxido de zinco pela liberação de íons Zn²⁺ na solução aquosa.

No que diz respeito a estrutura cristalina, o óxido de zinco também apresenta três formas diferentes na natureza: *rocksalt*, *wurtzite* e *zinc blend*. A estrutura mais rara é a *rocksalt*, pois é formada com altas pressões. A que apresenta maior estabilidade termodinâmica é a *wurtzite*, portanto é a forma mais comum do ZnO. Tanto a estrutura *rocksalt* e *zinc blend* são cúbicas, enquanto a *wurtzite* é hexagonal. A Tabela 4, mostra esquematicamente as estruturas do óxido de zinco.

Tabela 4 - Estruturas cristalinas do óxido de zinco

Propriedade	Rocksalt	Zinc Blend	Wurtzite
Estrutura cristalina	Cúbica	Cúbica	Hexagonal
			

Fonte: Adaptado de Almeida, 2017.

3.4.3 Pentóxido de Nióbio

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor com um band gap de 3.2 eV, muito próximo da anatase e do óxido de zinco. Assim como o dióxido de titânio, o Nb_2O_5 apresenta boa estabilidade, não é tóxico e é comercialmente disponível (YAN et al., 2014).

Alguns estudos, como o de Yan et al. (2014), destacam o uso de óxido de nióbio com algum outro composto, nesse caso, o autor sugere uma mistura de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. A conclusão deste estudo enaltece a grande atividade fotocatalítica da mistura, sendo maior que o rutilo e o óxido de nióbio analisados separadamente.

O uso de Nb_2O_5 ainda não é muito explorado na literatura, embora sua fácil recuperação em amostras de água seja uma vantagem em comparação a outros fotocatalisadores comumente utilizados, como o ZnO e o TiO_2 (PRADO et al., 2008).

3.5 IMOBILIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

O uso de fotocatalisadores na oxidação de soluções contendo matéria orgânica, em maioria, ocorre no estado suspenso, o que garante grande área superficial para a reação, além do processo de transferência de massa ser facilitado. Entretanto, o uso dos fotocatalisadores em suspensão nos processos contínuos têm

um empecilho, a separação posterior dos mesmos do restante do efluente. Em sua maioria, os semicondutores são pós finos, e a recuperação necessitaria de procedimentos adicionais ao processo, aumentando o custo e afetando a aplicação em escala industrial (BORGES, 2015; SILVA, 2007).

Diante dessa situação, uma alternativa é imobilizar o catalisador em suportes como quartzo, vidro, cerâmicas, polímeros, biopolímeros, entre outros compostos (BORGES, 2015).

Para a escolha do suporte à ser utilizado, alguns aspectos devem ser observados como a transparência à radiação UV e a resistência à processos oxidativos. A imobilização do catalisador traz algumas vantagens, como a facilidade em se recuperar o material e o melhor aproveitamento da radiação, pois em sistemas em suspensão, a opacidade do meio reacional pode dificultar a penetração da radiação no catalisador (SILVA, 2007).

O alginato de sódio é um polissacarídeo linear, podendo ser obtido a partir de bactérias ou algas marrons. É composto por resíduos dos ácidos β -D-manurônico e α -1-gulurônico, sob forma de sal de sódio (SMIDSRÖD; SKJAK-BRAEK, 2005, apud LIMA et al., 2007). Aspectos como a ação gelificante, espessante, a biodegradabilidade e ausência de toxidez, tornam o alginato de sódio um material desejável para diferentes aplicações. Por exemplo, o uso de filmes de alginato vêm sendo estudado para o uso em embalagens, e ainda no encapsulamento de células vivas (LIMA et al., 2007).

Por conta de aspectos citados anteriormente, o alginato é um bom candidato quando um suporte para a imobilização de fotocatalisadores se faz necessário (RODRIGUES et al., 2004; DALPONTE, 2015).

Segundo Culpi et al. (2010), o processo para se obter esferas de alginato de menor custo e alta simplicidade, é a gelificação iônica. Conhecido também como método de gotejamento, o procedimento consiste em gotejar uma solução de alginato de sódio com o material núcleo (fotocatalisador) em uma solução catiônica com concentração estabelecida. Esse processo é instantâneo e irreversível, uma vez que a formação das esferas ocorre no momento em que a solução polimérica (alginato) entra em contato com a catiônica. Alguns parâmetros, como o ângulo e altura da seringa de gotejamento, e a concentração inicial da solução de alginato, levam a diferenças morfológicas nas partículas resultantes, como uma distribuição não uniforme do material núcleo.

3.6 ESPECTROFOTOMETRIA UV-Vis

De acordo com Skoog (2015), quando a radiação eletromagnética atravessa uma amostra, muitos processos podem ocorrer, a radiação pode ser espalhada ou refletida. Parte da radiação incidente sobre a amostra, pode ser absorvida, promovendo alguma espécie do analito para um estado excitado. Na espectroscopia de absorção, a quantidade de luz absorvida é medida, em função do comprimento de onda. Com esse dado, pode-se obter informações quantitativas e qualitativas sobre a amostra. Nesse processo, a energia eletromagnética é transferida para os átomos, íons ou moléculas que pertencem à amostra.

A transmitância (T), é uma relação existente entre a radiação transmitida (P) e a radiação incidente (P₀), e o valor máximo que pode ser transmitido é de 100%. A fração da radiação que é absorvida pela amostra é chamada de absorbância (A), e é definida pela equação (1) (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009):

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (1).$$

A lei de absorção, conhecida como lei de Beer-Lambert, correlaciona quantitativamente a atenuação do feixe de radiação, com a concentração das moléculas absorventes e com a extensão do caminho sobre o qual a absorção ocorre. Conforme a luz atravessa um meio que contém um analito que absorve, ocorre uma queda na intensidade da radiação, na proporção em que é excitado o analito (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009). A lei de Beer-Lambert é expressa pela equação (2) (SKOOG, et al, 2015):

$$A = \epsilon bc \quad (2).$$

Onde: ϵ = absortividade molar;

b= extensão do caminho óptico do meio absorvente;

c= concentração da espécie absorvente.

Desse modo, utilizando a Lei de Beer-Lambert, consegue-se calcular, indiretamente, a concentração de cafeína presente nas amostras.

3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os raios-X são ondas eletromagnéticas consideradas radiações ionizantes. Os raios são gerados a partir de elementos que emitem determinada quantidade de fótons que são colimados e direcionados sobre o material a ser caracterizado que então os difrata em determinado ângulo; estes raios-X difratados são então detectados e transformados em sinais. Estes sinais, no caso de identificação de materiais, são comparados na literatura de forma a se confirmar a presença da fase desejada e/ou a presença de outras fases. Os sinais emitidos são dados como um gráfico de intensidade, cuja unidade é expressa em contagens por segundo (cps), em função do ângulo de varredura (2θ , conhecido como ângulo de Bragg). As principais aplicações desta técnica na caracterização de materiais sólidos são identificar se determinado material é ou não cristalino, verificar a pureza deste material (se a fase desejada e quanto da fase desejada se encontra na superfície do material), determinar a cristalinidade deste material com relação a outro considerado como padrão. Para determinar os parâmetros da cela unitária é necessário primeiro conhecer as distâncias interplanares do cristal (SAAVEDRA, 1995). A distância interplanar é determinada pela lei de Bragg, a qual é dada pela equação:

$$\lambda = 2d\sin\theta$$

Sendo que: λ é o comprimento de onda que está sendo emitido pelo elemento radioativo, cujos valores são tabelados de acordo com o tipo de radiação emitida, d é a distância interplanar entre os planos cristalográficos do material e θ é o ângulo de difração do feixe de radiação. (SAAVEDRA, 1995).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ENSAIOS EXPERIMENTAIS

Os ensaios experimentais foram realizados em um reator batelada com três fotocatalisadores diferentes, a fim de possibilitar a comparação da eficiência na degradação da cafeína. São eles: dióxido de titânio comercial (uma mistura de anatase e rutilo), pentóxido de nióbio e óxido de zinco. Estes catalisadores passaram por um tratamento térmico de calcinação, utilizando diferentes rampas de temperatura.

Os experimentos em batelada foram realizados para obter os dados cinéticos da reação e determinar qual o fotocatalisador é mais eficiente. Esta eficiência terá como base o comportamento relacionado a atividade catalítica, isto é, a quantidade de cafeína que o mesmo consegue degradar, em condições iniciais iguais e no mesmo tempo de experimento. Os catalisadores foram testados tanto em suspensão quanto imobilizados em esferas de alginato (antes do processo de secagem e após processo de secagem em estufa). A Tabela 5 mostra todos os testes realizados no reator batelada. A maior parte dos experimentos foram feitos com o pH característico da solução de cafeína, 5,5. A tentativa de diminuir o valor do pH em alguns casos foi para melhorar a atividade catalítica, a partir da experiência do grupo de pesquisa.

A diferença de temperatura de calcinação também é um fator que pode influenciar a atividade fotocatalítica dos semicondutores, tendo em vista que as fases cristalinas do material podem se alterar. Por esse motivo, para o óxido de zinco, testou-se diferentes temperaturas de calcinação e avaliou-se sua influência na fotocatalise.

Tabela 5 - Testes realizados no reator batelada

Catalisador	Temperatura de Calcinação	pH
Óxido de Zinco (suspensão)	300°C	5,5
Óxido de Zinco (suspensão)	400°C	5,5
Óxido de Zinco (suspensão)	500°C	5,5
Óxido de Zinco (suspensão)	350°C	5,5
Óxido de Zinco (esfera úmida)	350°C	5,5
Óxido de Zinco (esfera seca)	350°C	5,5
Óxido de Zinco (esfera seca)	350°C	3,0
Pentóxido de Nióbio (esfera seca)	350°C	2,5
Pentóxido de Nióbio (suspensão)	350°C	5,5
Pentóxido de Nióbio (suspensão)	400°C	5,5
Pentóxido de Nióbio (esfera seca)	350°C	5,5
Dióxido de Titânio (suspensão)	350°C	5,5
Dióxido de Titânio (esfera seca)	350°C	5,5

Fonte: Autoria própria.

4.1.1 Imobilização do fotocatalisador em esferas de alginato

O método para a imobilização do fotocatalisador em esferas de alginato foi adaptado do procedimento seguido por Dalponte (2015). Uma solução de alginato de sódio 2% (m/v) foi preparada com água ultrapura. Os catalisadores foram adicionados na proporção de 1 g para cada 50 ml da solução de alginato. Essa mistura permaneceu em agitação por cerca de 2 horas.

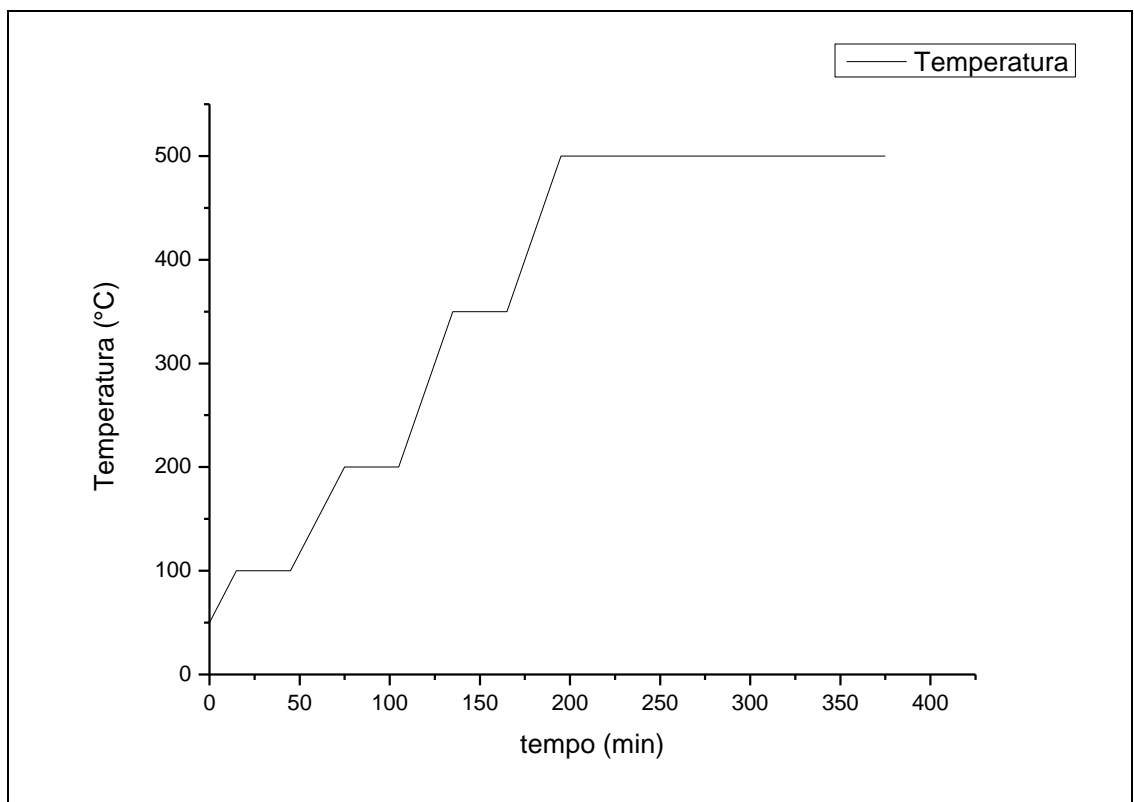
O gel formado no procedimento anterior foi gotejado por um sistema contendo bomba peristáltica e uma mangueira, em solução de cloreto de cálcio 2% (m/v) e imersa em banho de gelo. Após o gotejamento, as esferas permaneceram imersas na solução por mais 24 horas, para concluir maturação.

Concluída essa etapa, as esferas foram peneiradas e lavadas com água ultrapura, com a finalidade de retirar qualquer material de cloreto de cálcio que não

tivesse sido incorporado ao sistema imobilizado, e por fim, armazenadas em água ultrapura.

As esferas foram secas para o uso nos testes. A secagem foi realizada em estufa com circulação de ar. O processo foi realizado em temperatura de 50°C durante 6 horas. Após a secagem, amostras de esferas secas passaram por um tratamento térmico (calcinação), para a determinação da massa de catalisador nas esferas. A temperatura mais alta da rampa (500°C) é, em tese, suficiente para decompor os compostos que foram utilizados na imobilização, mantendo apenas o semicondutor. A calcinação foi realizada em duplicata. Utilizou-se a mufla, seguindo uma rampa de temperatura específica indicada pela Figura 6 a seguir:

Figura 6 – Rampa de temperatura usada para a calcinação das esferas secas.

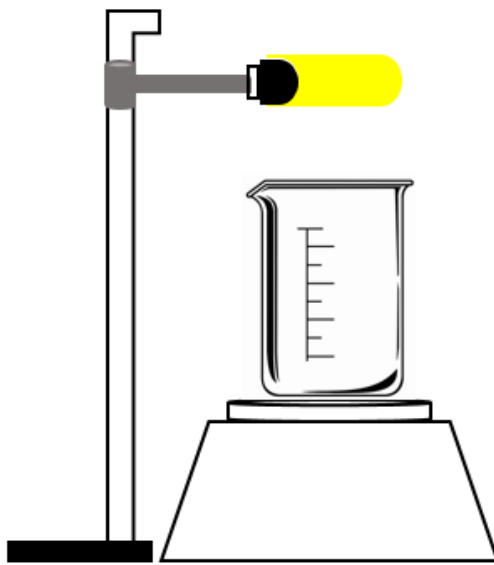


Fonte: Autoria própria.

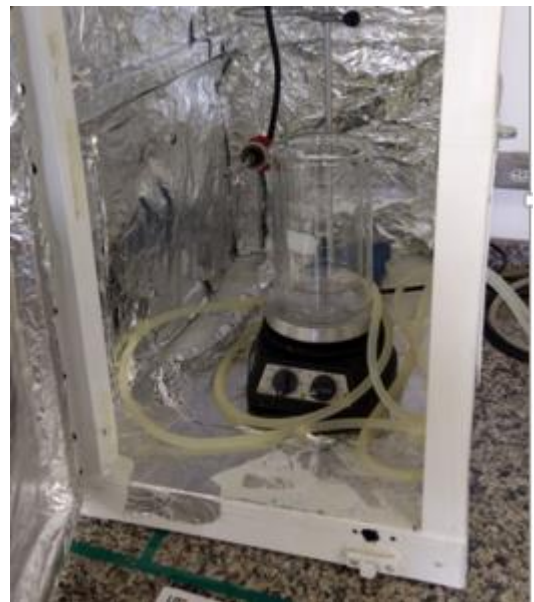
4.1.2 Testes fotocatalíticos em Reator Batelada

Para o teste fotocatalítico em reator batelada, foi utilizada uma câmara reacional, revestida internamente com papel alumínio, a fim de garantir maior reflexão da luz para o interior do reator. O aparato experimental pode ser observado na figura 7.

Figura 7 – Câmara fotocatalítica (a) Desenho esquemático e (b) unidade racional real



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria.

A solução sintética de cafeína foi preparada com uma concentração de 20 ppm (cafeína anidra - Vetec), utilizando-se água ultrapura (Milipore Mili-Q), com o intuito de minimizar possíveis interferentes no meio. Na sequência, utilizando um reator batelada (reator encamisado de vidro borossilicato, detalhe da Figura 7), com capacidade de 500 mililitros. O reator é encamisado com o intuito de manter a temperatura em aproximadamente 20°C, utilizando o banho termostático.

O reator foi disposto sobre um agitador magnético, para garantir a homogeneidade da solução durante o experimento. O fornecimento de oxigênio para o meio reacional é mantido por borbulhamento, com o auxílio de uma bomba, com vazão de aproximadamente 0,5 L/min, e mangueira imersa na solução.

A lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo protetor, para que a radiação emitida na forma de luz seja máxima, foi disposta 10 cm acima do nível da solução, no centro do reator. Então, foram adicionados 0,5 gramas do fotocatalisador a ser estudado, mantendo uma concentração de 1 g/L.

Amostras foram retiradas, em intervalos regulares de tempo, no decorrer do experimento. Para a coleta das amostras, foram utilizadas pipetas de Pasteur descartáveis de 3 mL e armazenadas em tubos do tipo Falcon de 15 ml. Para os catalisadores em suspensão, as amostras passaram por processo de centrifugação, em centrífuga, durante 3 minutos, com a finalidade de separar o fotocatalisador do efluente (residual de cafeína). O sobrenadante foi coletado, novamente, por pipetas de Pasteur e armazenado em tubos Falcon para posterior análise em espectrofotômetro UV-Vis (Cintra 10), para a quantificação da cafeína.

4.2 ESPECTROFOTOMETRIA UV-Vis

Foram preparadas 6 soluções de cafeína em água ultrapura (Milipore Mili-Q), em balões volumétricos de 100 mL com as seguintes concentrações: 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm, 30 ppm.

O espectrofotômetro foi calibrado com um branco de água ultrapura (Milipore Mili-Q) e a curva de calibração foi construída à 272 nm (λ_{\max} da cafeína; DE MARIA; MOREIRA, 2007), da absorbância em função da concentração das soluções. Com a equação de reta da curva de calibração, é possível calcular a concentração da cafeína residual encontrada nos ensaios experimentais.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X das amostras foram obtidos em um difratômetro Rigaku-Denki com anodo rotatório, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, ($V=140\text{V}$, $I=40\text{mA}$) do Departamento de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco.

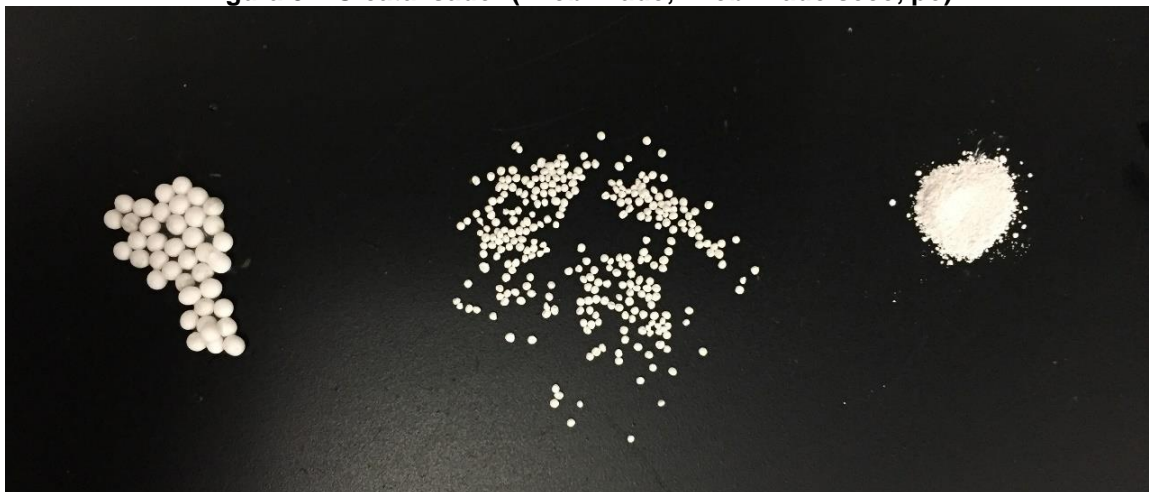
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos com o desenvolvimento do projeto, tais como a definição do melhor fotocatalisador para a degradação do poluente (cafeína) via fotocatalise heterogênea e as condições operacionais mais favoráveis a degradação. Também estão relacionadas algumas ponderações sobre a metodologia utilizada.

5.1 IMOBILIZAÇÃO DO CATALISADOR

As esferas de alginato com o catalisador imobilizado, tanto secas quanto úmidas, foram feitas de acordo com a metodologia apresentada, o resultado é ilustrado pela Figura 8, a seguir (da esquerda para a direita, as esferas úmidas de alginato com ZnO imobilizado, esferas secas de alginato com ZnO imobilizado, ZnO calcinado)

Figura 8 – O catalisador (imobilizado, imobilizado seco, pó)

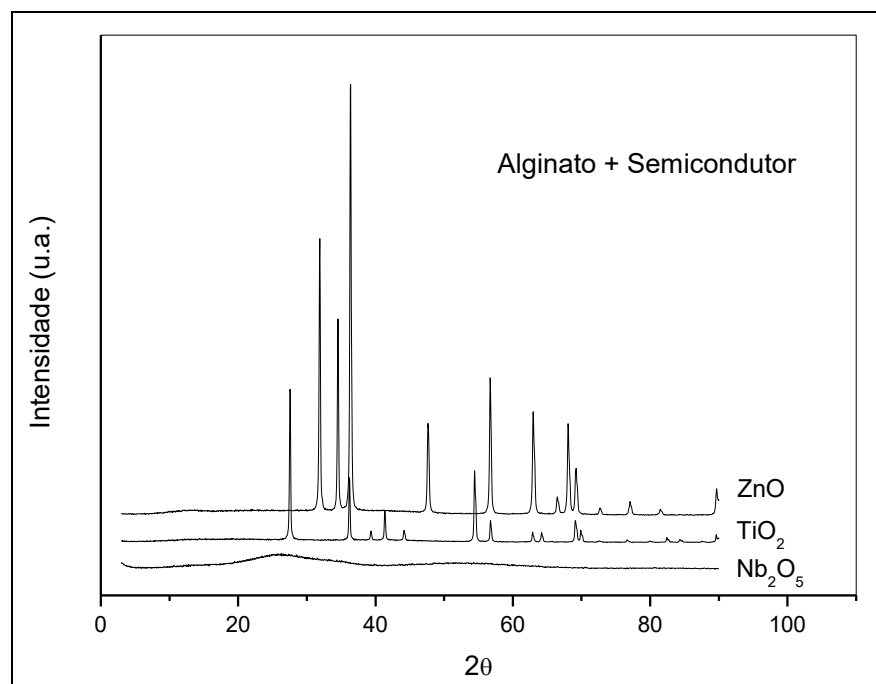


Fonte: Autoria própria.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

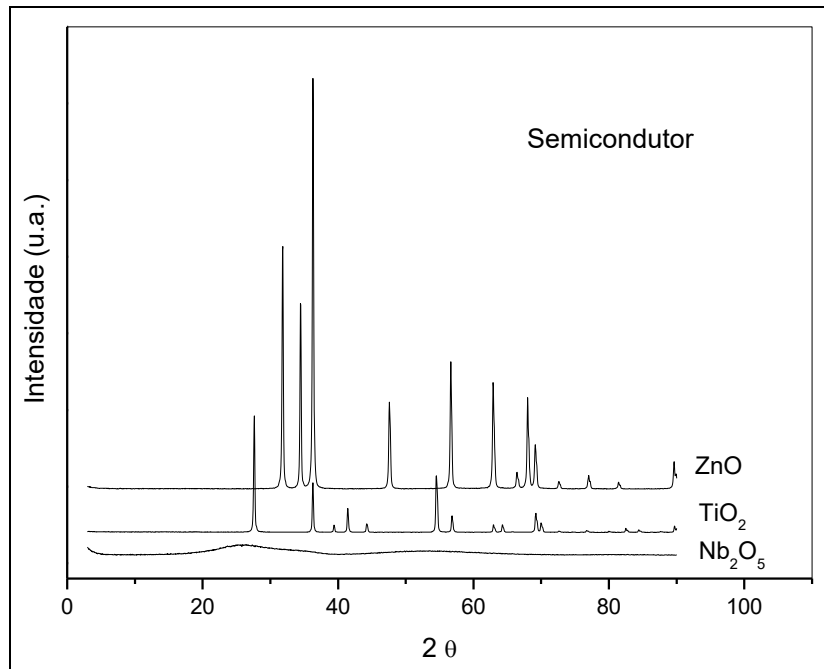
Os difratogramas de raios-X foram realizados com amostras de Nb_2O_5 , TiO_2 e ZnO . Os gráficos são encontrados nas Figuras 9 e 10, respectivamente. A Figura 9 foi obtida com amostras de esferas secas de alginato com o semicondutor imobilizado, calcinado em 350°C e a Figura 10, foi obtido utilizando amostras dos semicondutores calcinados em 350°C .

Figura 9 – Difratogramas de raios-X para os semicondutores imobilizados



Fonte: Autoria própria.

Figura 10 – Difratoogramas de raios-X para apenas os semicondutores



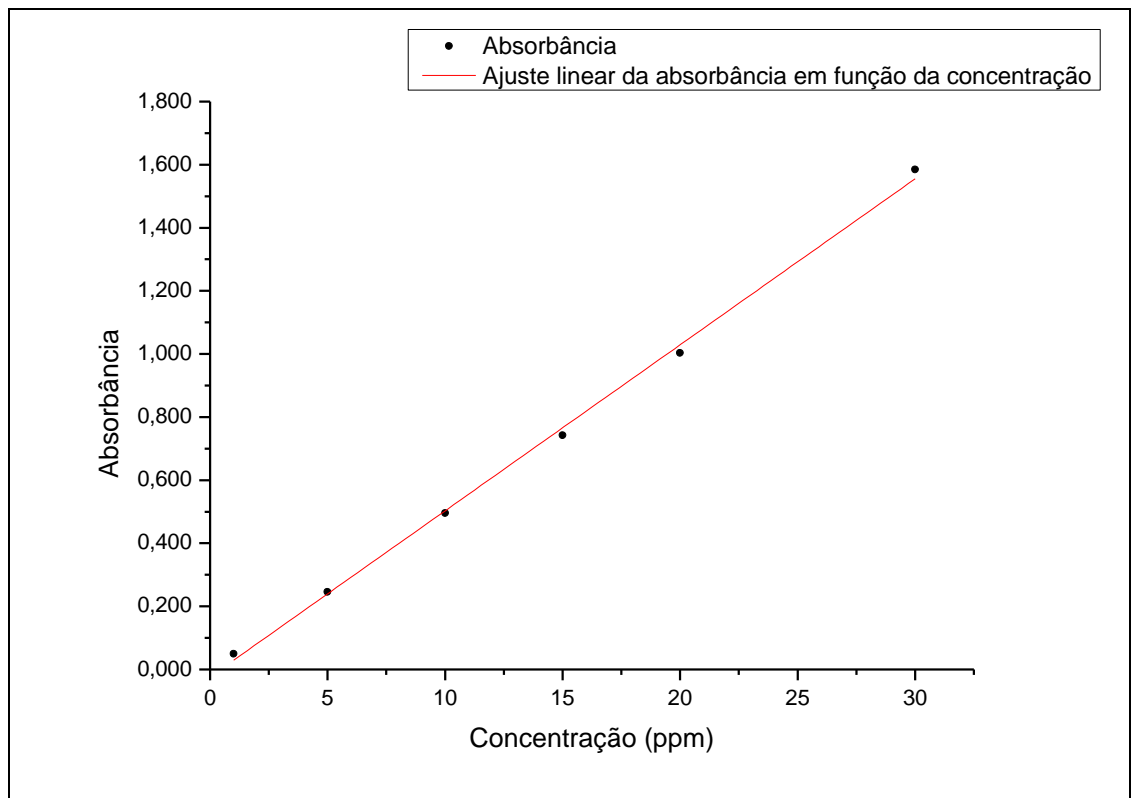
Fonte: Autoria própria.

Com a análise dos resultados, percebe-se que o processo de imobilização não interferiu na cristalinidade do material, e que, os semicondutores imobilizados continuavam com as propriedades morfológicas muito parecidas aos não imobilizados. A ausência de picos para o Nb₂O₅, nos indica que o processo de calcinação não trouxe cristalinidade para o material, e que o mesmo se apresenta amorfo. Os picos encontrados para o ZnO em $2\Theta = 32, 34, 36, 37, 47, 57, 62$ e 68° , são característicos de cristalinidade em forma hexagonal *wurtzite*. Esta forma cristalina, é a mais encontrada no material. Analisando o TiO₂, notam-se picos em $2\Theta = 24, 36, 41, 54, 56$ e 69° , relativos à forma rutilo. Picos menores, como por exemplo, o qual ocorre em $2\Theta = 38^\circ$, são perceptíveis, e caracterizam cristalinidade anatase. No trabalho realizado por ALMEIDA (2017), no qual foram analisados, ZnO e TiO₂, resultados similares foram encontrados.

5.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração foi construída seguindo a metodologia prevista, e o resultado pode ser conferido analisando a Figura 11, abaixo:

Figura 11 – Curva de calibração construída à 272 nm



Fonte: Autoria própria.

Quando realizado o ajuste linear, a relação obtida é a seguinte: $abs = -0,2331 + 0,0526 * C_{caf}$, com $R^2=0,99785$

Onde: abs = absorbância;

C_{caf} = concentração de cafeína em ppm.

5.4 ESTIMATIVA DA MASSA DE CATALISADOR IMOBILIZADA NAS ESFERAS

Conforme mencionado na metodologia, a análise foi feita em duplicata, e os resultados estão dispostos na Tabela 6, abaixo:

Tabela 6 – Análise termogravimétrica das esferas de alginato.

Catalisador presente na esfera	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra (g)	Massa total após a calcinação (g)	Porcentagem de massa do catalisador (%)
Óxido de Zinco	33,1735	1,0045	33,6883	51,25
Óxido de Zinco	33,1494	1,0018	33,6680	51,77
Pentóxido de Nióbio	33,5341	1,0079	34,0153	47,74
Pentóxido de Nióbio	33,9291	1,0008	34,4104	48,09
Dióxido de Titânio	34,1811	1,0048	34,7152	53,15
Dióxido de Titânio	33,4705	1,0005	34,0019	53,11

Fonte: Autoria própria.

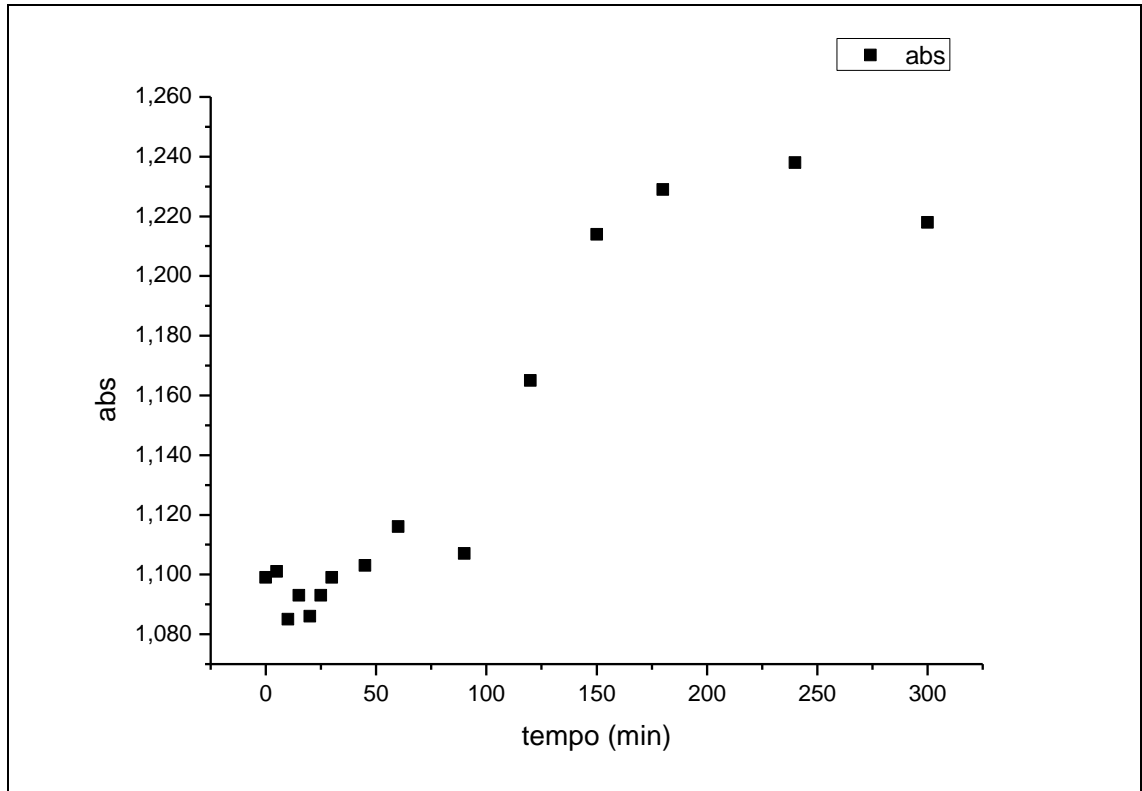
5.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Antes da aplicação do ensaio experimental completo, foram feitos alguns testes, com menor tempo de duração de 30 minutos, para verificar a capacidade do fotocatalisador degradar ou não a molécula de cafeína.

5.5.1 Catalisadores imobilizados em esferas de alginato

O primeiro teste realizado com as esferas de alginato secas foi utilizando o dióxido de titânio imobilizado e sem controle de pH, ou seja, o ensaio foi realizado com o pH apresentado pela solução de cafeína em água ultrapura, 5,5.

Este primeiro teste foi feito com o tempo integral do ensaio, as amostras foram coletadas ao decorrer de 300 minutos. O gráfico obtido após a leitura das amostras em espectrofotômetro UV-vis, está apresentado na Figura 12:

Figura 12 - Absorbância em função do tempo do ensaio experimental.

Fonte: Autoria própria.

Analisando o gráfico, percebe-se que ele difere do comportamento esperado para a degradação da cafeína, ou seja, em que, com o passar do tempo, a absorbância diminua. Porém, neste teste, a absorbância não só não diminui, como aumenta com ao longo do tempo. Esse aumento provavelmente está associado com a presença de alguma impureza na solução, a qual interfere no resultado da absorbância. Assim, conclui-se que as esferas de alginato secas com dióxido de titânio calcinado à 350°C, em pH característico à solução de cafeína não conseguem degradar a cafeína do meio reacional.

Para os próximos testes, de duração de 30 minutos, em um deles utilizou-se óxido de zinco imobilizado em esferas de alginato secas e no outro o catalisador imobilizado foi o pentóxido de nióbio. Estes testes foram realizados em 30 minutos e com pH da solução de cafeína. O resultado pode ser encontrado na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultado do teste fotocatalítico utilizando catalisadores imobilizado.

Catalisador	Tempo (min)	Absorbância
Óxido de zinco	0	1,088
	30	1,112
Pentóxido de nióbio	0	1,079
	30	1,098

Fonte: Autoria própria.

Novamente, de acordo com os dados obtidos, percebe-se que a cafeína não sofreu degradação.

Seguindo com os testes, o pH do meio reacional foi corrido para aproximadamente 2,50, utilizando-se ácido fórmico para acidificar o meio. Agora, foram utilizados, óxido de zinco imobilizado em esferas de alginato, secas e úmidas, e pentóxido de nióbio imobilizado em esferas secas. Os resultados desses testes, podem ser encontrados na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8 - Resultado dos testes fotocatalíticos utilizando diferentes catalisadores em pH 2,5.

Catalisador	Tempo (min)	Absorbância
ZnO em esferas secas	0	1,099
	30	1,094
ZnO em esferas úmidas	0	1,095
	30	1,112
Nb ₂ O ₅ em esferas secas	0	1,117
	30	1,088

Fonte: Autoria própria.

Nos testes realizados com esferas secas, percebe-se uma leve queda na absorbância, porém não são tão significativas para serem utilizadas em uma aplicação buscada por esse trabalho.

Como os ensaios com os catalisadores imobilizados não corresponderam a expectativa de degradação, foram realizados testes com os catalisadores em suspensão.

5.5.2 Catalisadores em suspensão

De modo semelhante aos testes com catalisadores imobilizados, realizaram-se testes com os catalisadores em suspensão. Foram utilizados dióxido de titânio, pentóxido de nióbio e óxido de zinco. Os catalisadores foram calcinados em 350°C, e um quarto teste foi realizado com pentóxido de nióbio calcinado à 400°C. Sendo assim, os resultados estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9: Resultado dos testes fotocatalíticos utilizando diferentes catalisadores em suspensão.

Catalisador	Tempo (min)	Absorbância
TiO ₂ calcinado em 350°C	0	1,084
	30	1,086
Nb ₂ O ₅ calcinado em 350°C	0	1,008
	30	1,032
ZnO calcinado em 350°C	0	0,974
	30	0,519
Nb ₂ O ₅ calcinado em 400°C	0	1,012
	30	1,028

Fonte: Autoria própria.

Comparando o resultado obtido do dióxido de titânio com o trabalho realizado por ALMEIDA (2017), percebe-se a similaridade dos resultados, pois no trabalho citado, a percepção da degradação da cafeína ocorreu passados 120 minutos de experimento. E para o óxido de zinco calcinado, confere-se também sua capacidade em degradar a molécula de cafeína.

Analisando os resultados referentes ao pentóxido de nióbio, percebe-se a ineficácia do fotocatalisador em realizar a degradação da cafeína. Nesse caso, a temperatura de calcinação não foi um diferencial para o sistema, pois os resultados obtidos são muito próximos. O pentóxido de nióbio calcinado em 350°C, continua amorfo, e isso, pode ser determinante na eficiência do processo fotocatalítico, a ausência da fase cristalina, faz com que o fotocatalisador não degrade a molécula.

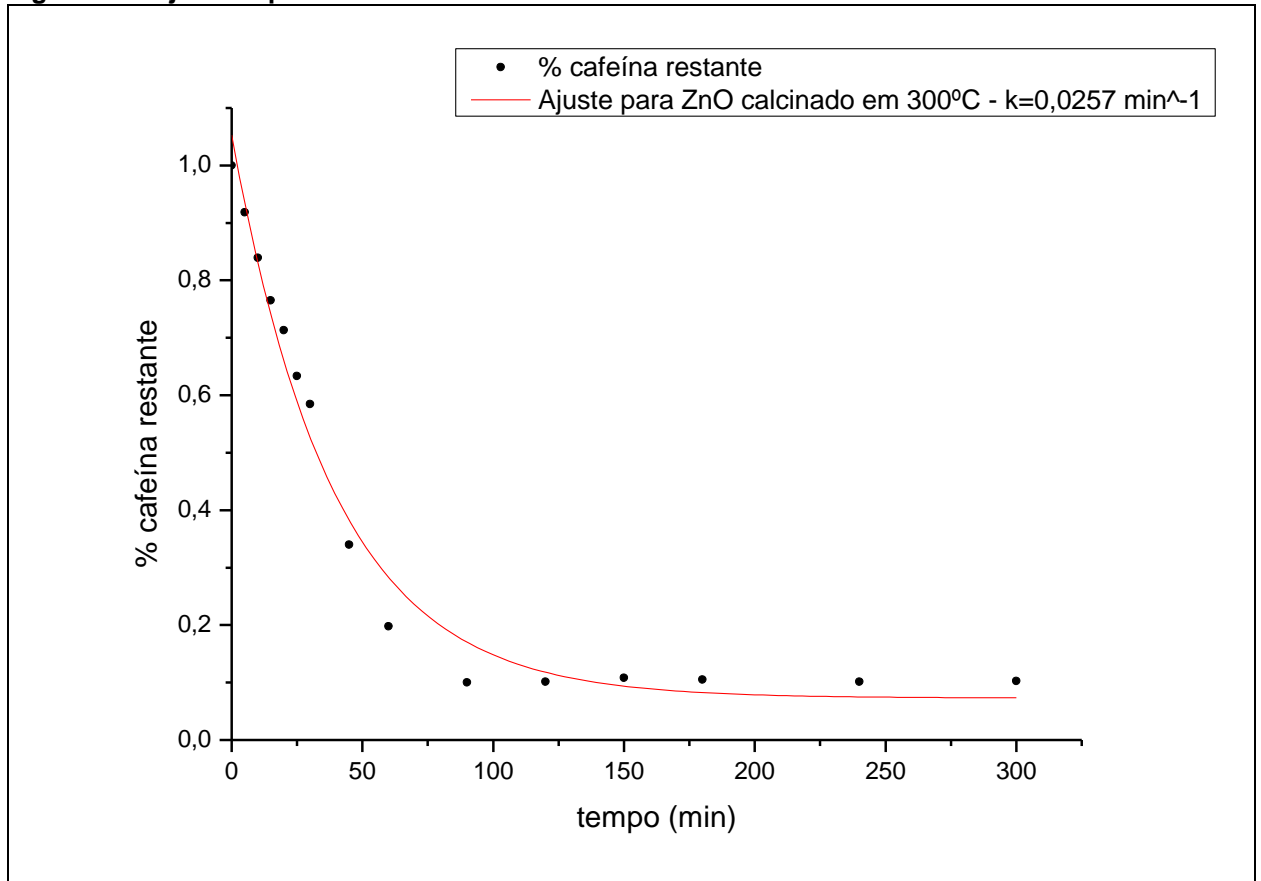
Como o único catalisador que demonstrou alta capacidade em degradar a cafeína foi o óxido de zinco, o estudo foi focado no efeito da temperatura de calcinação para a atividade de degradação da molécula de cafeína.

5.6 ÓXIDO DE ZINCO EM SUSPENSÃO

Utilizando o óxido de zinco em suspensão, foram feitos 3 ensaios completos, cada um, com o catalisador calcinado em uma temperatura diferente. Para o estudo, foram escolhidas as temperaturas de calcinação de 300°C, 400°C e 500°C.

No trabalho de LENZI et al. (2015), o modelo cinético descrito para a degradação fotocatalítica de um composto orgânico, é o modelo cinético de primeira ordem, $\ln(C_0/C) = (kt)$, onde C_0 é a concentração inicial e C é a concentração em qualquer tempo t . Esse modelo será utilizado para o ajuste dos dados encontrados, com a finalidade de determinar a constante cinética da reação, k . Pretende-se encontrar uma disparidade entre os valores encontrados, e assim, determinar qual dos catalisadores tem maior atividade catalítica.

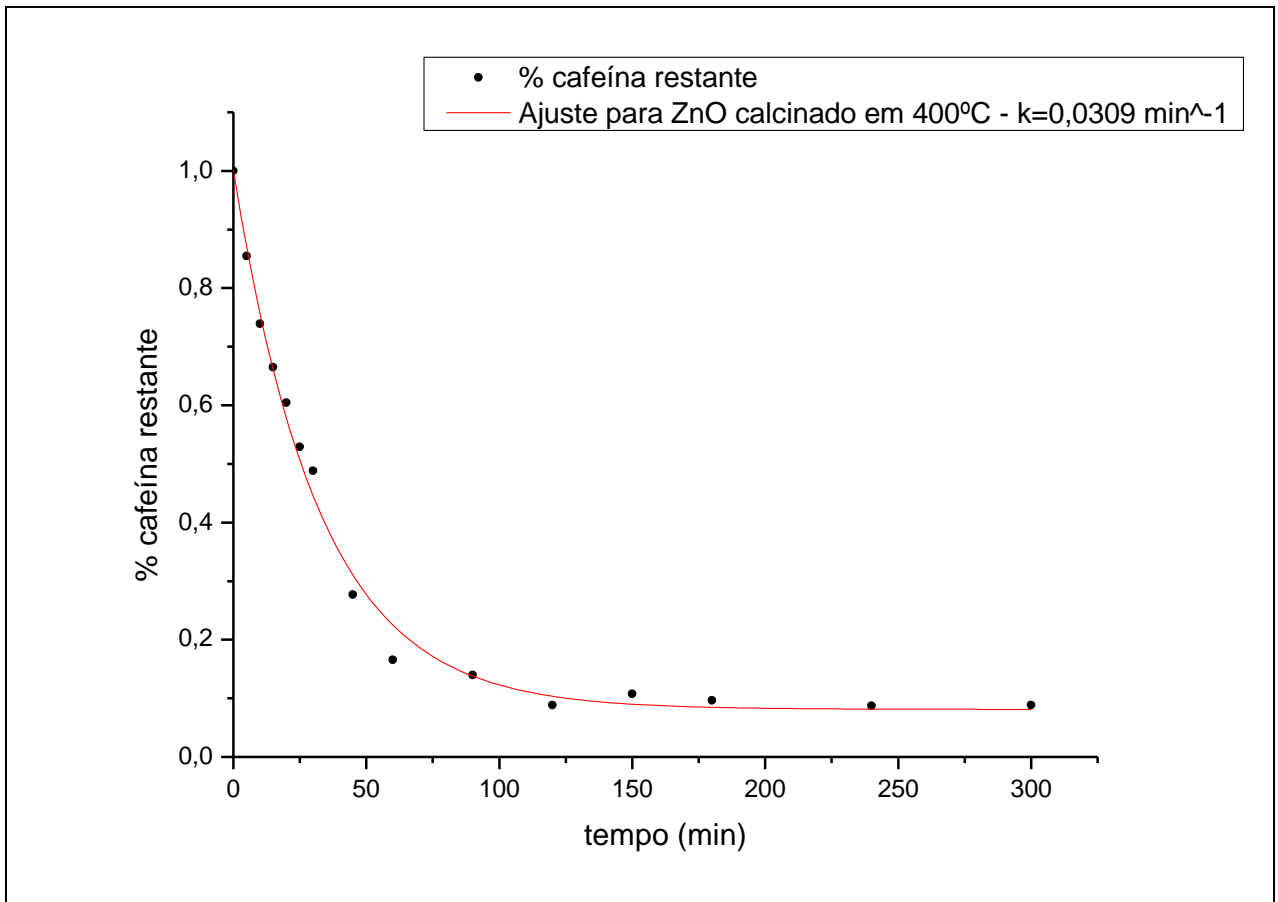
Realizado o ensaio utilizando o óxido de zinco calcinado à 300°C, e tempo total do ensaio de 300 minutos, obtivemos as concentrações de cafeína restante em cada um dos tempos de coleta de amostra. Foi realizado o ajuste para o modelo cinético previamente escolhido, e o gráfico encontrado, está na Figura 13.

Figura 13 - Ajuste exponencial do ensaio utilizando óxido de zinco calcinado à 300°C

Fonte: Autoria própria.

O ajuste exponencial obtido nos forneceu $k=0,0257 \text{ min}^{-1}$, e $R^2=0,9804$. O modelo cinético de primeira ordem descreve bem o sistema catalítico desenvolvido nesse trabalho, pois os dados se ajustaram ao modelo muito bem, fato que pode ser percebido pela proximidade do valor de R^2 de 1. Vale destacar que passados 90 minutos de experimento, a degradação ficou estagnada, restando aproximadamente 10% da cafeína inicial. O catalisador nessa temperatura de calcinação, mostrou-se um bom semicondutor para degradar a cafeína do meio reacional.

Novamente, realizando o ensaio completo, porém desta vez utilizando o óxido de zinco calcinado à 400°C, o gráfico que se obteve como resposta, pode ser encontrado na Figura 14.

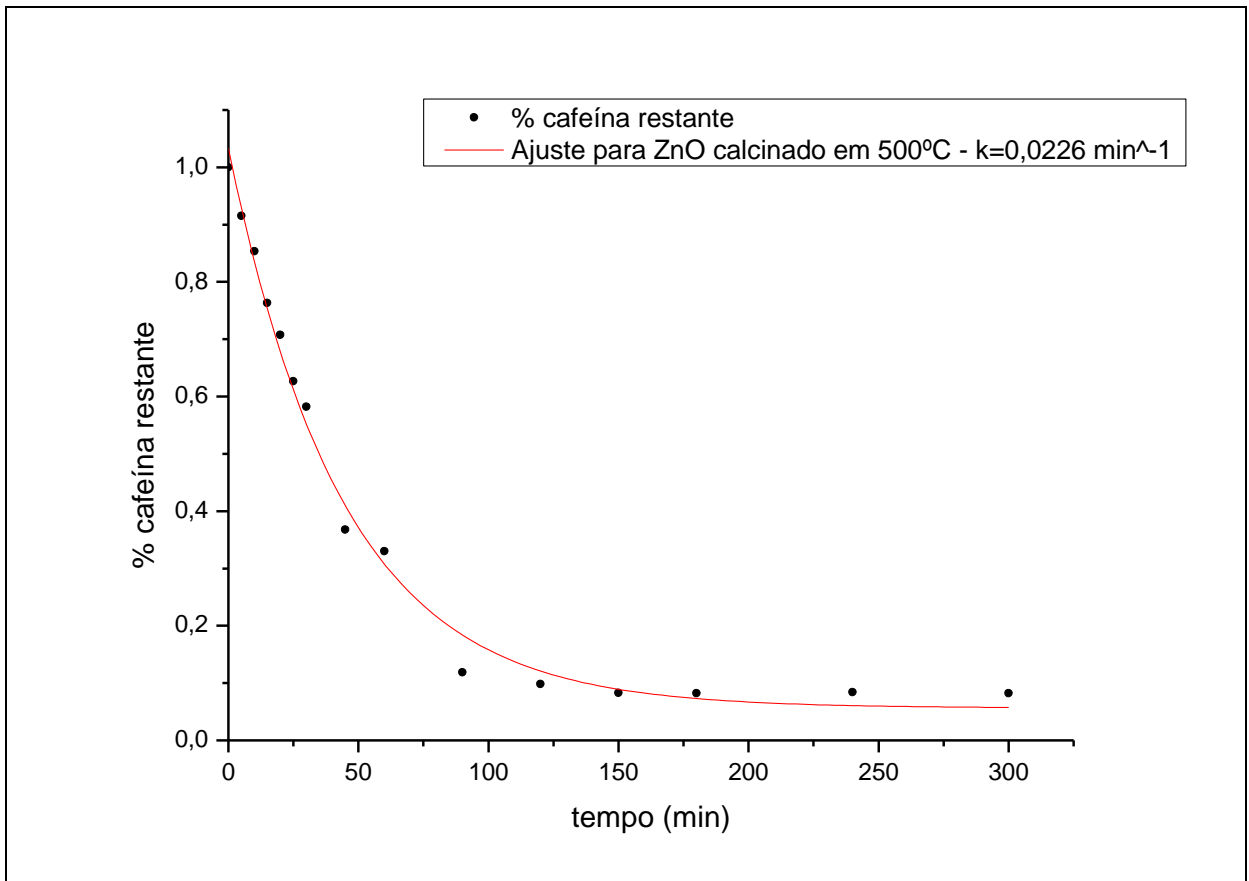
Figura 14 - Ajuste exponencial do ensaio utilizando óxido de zinco calcinado à 400°C.

Fonte: Autoria própria.

Analisando a equação que o ajuste fornece, obteve-se os valores de $k=0,0309 \text{ min}^{-1}$ e $R^2=0,9926$. Neste caso também, percebe-se que os dados se ajustaram ainda melhor no modelo cinético proposto. Fazendo uma comparação com caso anterior, o óxido de zinco calcinado em 400°C, tem uma constante cinética maior, porém em 90 minutos de experimento, a reação não está estagnada e ainda tem mais cafeína presente no meio, cerca de 14%. Porém, o sistema consegue uma maior degradação total, estagnando com 120 minutos, com cafeína em torno de 9% do inicial.

Por último, o experimento usando o óxido de zinco calcinado à 500°C. Os dados ajustados ao modelo cinético de primeira ordem, está na Figura 15.

Figura 15 - Ajuste exponencial do ensaio utilizando óxido de zinco calcinado à 500°C.



Fonte: Autoria própria.

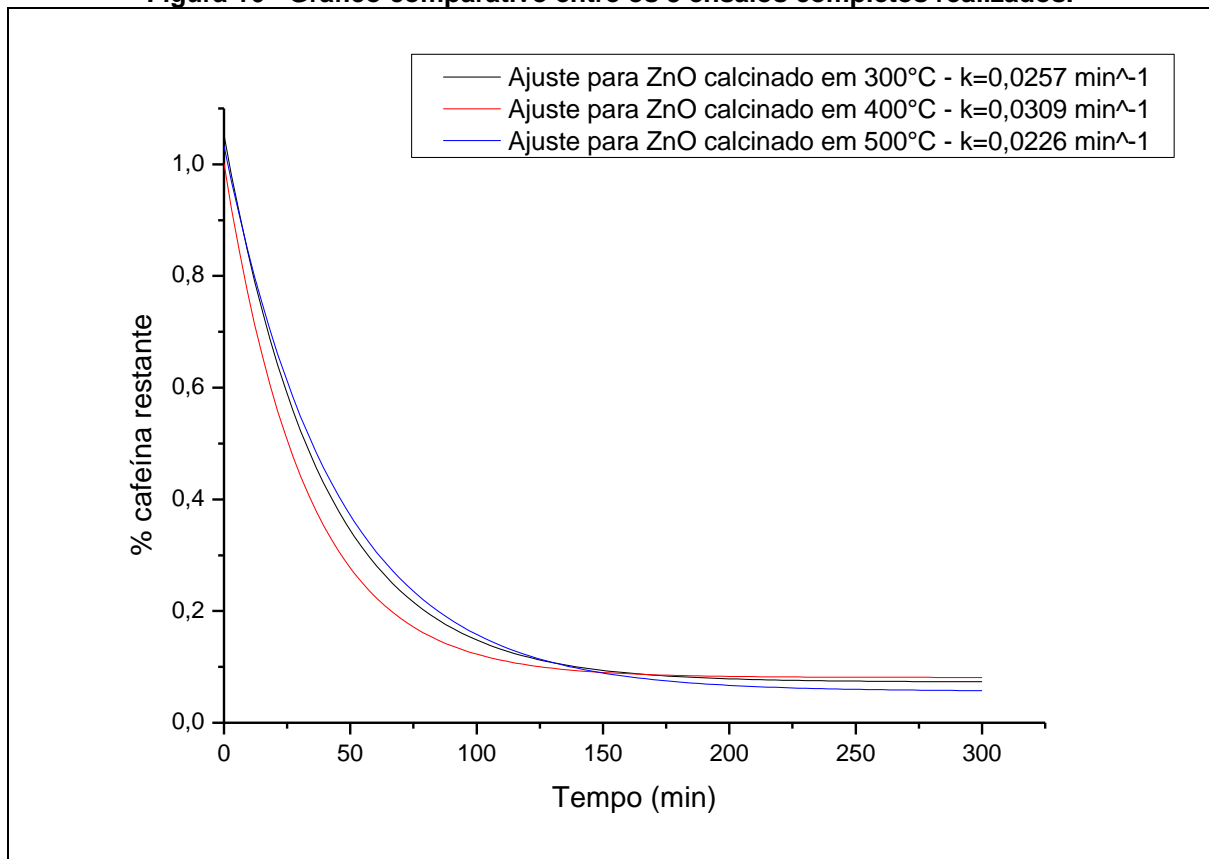
Novamente, partindo da equação obtida pelo ajuste, o valor encontrado de k foi $k=0,0226 \text{ min}^{-1}$ e $R^2=0,9916$. Mais uma vez, os dados são bem ajustados pelo modelo cinético de primeira ordem. Comparando com os outros ensaios, quando se passaram 90 minutos de experimento, ainda há no meio cerca de 12% da cafeína inicial. O residual de cafeína fica estagnado no meio, a partir dos 150 minutos de ensaio, com cerca de 8%. O catalisador calcinado nessa temperatura, foi o qual mais degradou a cafeína durante os 300 minutos de experimento, porém, se analisarmos até os 45 minutos, foi o qual menos degradou a cafeína. Esse fato também se reflete no menor valor encontrado para a constante cinética. Sendo assim, para degradar a cafeína, o óxido de zinco calcinado em 500°C, não seria tão indicado quanto ao calcinado em 400°C, que obteve melhores resultados.

Outro fato que deve ser mencionado, é a questão do ponto de amostragem em $t=60 \text{ min}$ ter apresentado pouca degradação comparado com os outros 2 ensaios. Não se tem a certeza sobre o motivo para tal comportamento, porém, pelo menos uma

hipótese pode ser levantada. A lâmpada utilizada, demorava em média, 30 segundos para religar, entre as coletas de amostra. Nesse ponto em especial, pode ser que tenha ocorrido uma demora maior, e como a fonte de luz é uma questão essencial para que a degradação ocorra, essa demora pode ter tido um impacto determinante no resultado apresentado.

Para melhorar a comparação, quando colocamos no mesmo gráfico as 3 curvas, podemos perceber alguns aspectos, o gráfico comparativo, pode ser encontrado na Figura 16.

Figura 16 - Gráfico comparativo entre os 3 ensaios completos realizados.



Fonte: Autoria própria.

Pode-se perceber, mediante análise do gráfico, que o ZnO calcinado em 400° é o mais indicado para se realizar a degradação da cafeína do meio reacional, pois até restar 10% da cafeína inicial da solução, essa temperatura de calcinação foi a qual degradou a cafeína em menor tempo de experimento. Além disso, foi nessa temperatura de calcinação que se obteve a maior constante cinética para a reação.

Também, percebe-se que não há grande diferença entre as temperaturas de calcinação de 300°C e 500°C, então podemos afirmar que a melhor temperatura de calcinação para degradar a cafeína, em meio reacional sem um controle de pH é de 400°C.

Um trabalho desenvolvido por SACCO, VAIANO e MATARANGOLO (2018), conseguiu com sucesso, usando *pellets* de zeolites comerciais como imobilizador, retirar a cafeína do meio por fotocatalise e adsorção. Percebe-se o problema, é provavelmente, utilizar o alginato de sódio como imobilizador.

6 CONCLUSÃO

Os catalisadores em suspensão, Nb_2O_5 e o TiO_2 , não apresentaram resultados adequados na degradação da cafeína. Por outro lado, o ZnO indicou boa atividade catalítica para a degradação.

Analisando os resultados, observamos que o ZnO calcinado em 400°C foi aquele que apresentou o maior valor da constante cinética da reação, e o qual, como consequência disso, mais degradou a cafeína em um menor tempo.

Conclui-se que as esferas com catalisador imobilizado não se mostram eficazes na remoção da cafeína do meio reacional, possivelmente devido às dificuldades na etapa de difusão interna e o alcance da fase ativa. Porém, pode ser testada com outros poluentes, diferentes da cafeína.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, L. N. B. **Estudo de catalisadores e condições operacionais na degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.

ALVES, G. C. et al. Efeito da Temperatura de Calcinação na Atividade Fotocatalítica do TiO₂ na Degradação do Fenol. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v.5, n.3, p.54, 2013.

ARAB, L.; BLUMBERG. J. B. Introduction to the proceedings of the fourth international scientific symposium on tea and human health. **The journal of nutrition**, n.138, p. 1526-1528, 2008.

BARONE, J.J.; ROBERTS, H. R. Caffeine consumption. **Fd Chem. Toxic.** v.34, p. 119-129, 1995.

BARONE J. J.; ROBERTS H. R. Human consumption of caffeine. In *Caffeine Perspectives from Recent Research*. New York, 1984.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Quimica Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BUTT, M. S.; SULTAN, M. T. Coffee and its Consumption: Benefits and Risks. **Critical Review Food Science**, v. 51, p. 363-373, 2011.

BORGES, S. S. **Imobilização de dióxido de titânio em diferentes suportes para a degradação fotocatalítica de fármacos**. 2015. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2015.

CANELA, M. C. et al. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil / Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas**. São Carlos: Editora Cubo, 2014. 96 p.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLET, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, n.32, p. 33-177, 2004.

CHARLES, B. G. et al. **Caffeine citrate treatment for extremely premature infants with apnea: population pharmacokinetics, absolute bioavailability and implications for therapeutic drug monitoring**, p.709-716, 2008.

CHEN, Y. H. et al. Movement disorder and neuromuscular change in zebrafish embryos after exposure to caffeine. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 30, p. 440-447, 2008.

CAROTENUTO, M. et al. TiO₂ photocatalytic degradation of caffeine and ecotoxicological assessment of oxidation by-products. **Global Nest Journal**. p. 463-473, 2014.

CULPI, T. A. et al. **Importância de parâmetros de controle na elaboração de micropartículas de Ca²⁺- alginato**, v. 11, n. 1, jun. 2010. Disponível em: <<http://revistas.ufpr.br/academica/article/view/21352/14075>>. Acesso em: 09 de Novembro de 2017.

DALPONTE, I. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato**. 2015. Dissertação (Mestrado) – Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, Ricardo F. A.; Cafeína: revisão sobre métodos de análise. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 99-105, Feb. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000100021&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 06 de Novembro de 2017.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FITT, E.; PELL, D.; COLE, D. Assessing caffeine intake in the United Kingdom diet. **Food Chemistry**, v.140, p. 421- 426, 2013.

FINCUR, N. L. et al. Removal of alprazolam from aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p.1105-1115, jan. 2017.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2009. 853 p.

FRARY, C. D. JOHNSON, R. K.; WANG, M. Q. Food Sources and Intakes of Caffeine in the Diets of Persons in the United States. **Journal American Diet Association**, v. 105, p. 110-113, 2005.

FROEHLER, S. et al. Tracking anthropogenic inputs in Barigui river, Brazil using biomarkers. **Water Air and Soil Pollution**, v. 210, p. 33-41, 2010.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**[online]. v.23, n.4, p.504-511, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2650.pdf>>. Acesso em 02 de novembro de 2017.

GAYA, U. I. **Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids**. Nigéria: Springer, 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. 181 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GOMBOTZ, W. R.; WEE, S. F. **Protein release from alginate matrices**. *Advanced Drug Delivery Review*, 31, p.267-285, 1998

HEBERER, T.; REDDERSEN, K.; MECHLINSKI, A. From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. **Water Science and Technology**, v. 46, p. 81–88, 2002.

HECKMAN, M. A.; WEIL, J.; DE MEJIA, E. G. Caffeine (1, 3, 7-trimethylxanthine) in foods: a comprehensive review on consumption, functionality, safety and regulatory matters. **Journal of Food and Science**, v. 75, n. 3, p. 77-87, 2010.

HERRMANN, Jean-Marie. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3, p.461-468, 2010.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2009. vii, 1055 p.

KATAOKA, F. P. **Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.

KAPLAN, G. B. et al. Dose dependent pharmacokinetics and psychomotor effects of caffeine in humans. **Journal of Clinic Pharmacology**, v.37, p.693–703, 1997

LACHENMEIER, D. W. et al. Caffeine intake from beverages in German children, adolescents, and adults. **Journal of Caffeine Research**, v. 3, p. 47-53, 2013.

LAPWORTH, D. J. et al. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 163, p.287-303, abr. 2012.

LEE, K. M. et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2016.

LENZI, G. G. et al. Photocatalytic degradation of textile reactive dye using artificial neural network modeling approach. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 57, n. 30, p.14132-14144, 2015.

LENZI, G. G. et al. Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol–gel and impregnation methods. **Desalination**, v. 270, p.241-247, 2011.

LIMA, Aline M. F. et al. Influência da adição de plastificante do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 832-837, 2007.

LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, p.01-08, 2014.

MACHADO, K. C. et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science Of The Total Environment**, v. 572, p.138-146, 2016.

MAHMOUD, A; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2006.

NAWROT, P. et al. Effects of caffeine on human health. **Food Addition Contamination**, v. 20, p. 1-30, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p.69-72, 1996. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n1/3471.pdf>>. Acesso em: 03 de Novembro de 2017.

OGAWA, N.; UEKI, H. Clinical importance of caffeine dependence and abuse. **Psychiatry and Clinical Neurosciences**, v. 61, p. 263-368, 2007.

PRADO, A. G. S. et al. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, p. 219-224, 2008.

SANTANA, J. S. **Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal**. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SARTORI, M. A. **Desempenho de vermifiltros no tratamento de esgoto doméstico em pequenas comunidades**. 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

RODRIGUES, M. M. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro**. 2007. Dissertação (Mestrado - Programa de pós-graduação em engenharia química.) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SAAVEDRA, A. **Difração de Raios-X e microscopia eletrônica de varredura**. 2^o curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares. São Carlos, p.111-132, 1995.

SACCO, Olga; VAIANO, Vincenzo; MATARANGOLO, Mariantonietta. ZnO supported on zeolite pellets as efficient catalytic system for the removal of caffeine by adsorption and photocatalysis. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 193, p.303-310, 2018.

SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-06092007-105657/pt-br.php>>. Acesso em: 09 de novembro de 2017.

Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS). **Diagnóstico dos serviços de água e esgotos**. 2012.

SILVEIRA, L. R. **Alterações metabólicas induzidas pela cafeína durante o exercício intermitente**. 1998. 70 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Biológicas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo, SP: Cengage Learning, c2009. xvii, 950 p.

SMIDSDROD, O.; SKJAK-BRAEK, G. **Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry, Properties, Production and Patents**. Chapter 1 – Alginates from Algae, 2005

SWIEGERS, G. F. **Mechanical Catalysis: Methods of Enzymatic, Homogeneous, and Heterogeneous Catalysis**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceito teóricos. **Caderno temático**, v.3 Campinas, 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em 02 de novembro de 2017.

TERNES, T. A. Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers. **Institute of Water Research and Water Technology**, v. 32, p. 3245-3260. Alemanha, 1998.

TERNES, T. A. et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 3855–3863, 2002.

USGS United States Geological Survey. **Contaminants of emerging concern in the environment**. Disponível em: <<http://toxics.usgs.gov/regional/emc/index.html>>, acesso em: 2 de novembro de 2017.

VETORELLO, G. et al. Micropoluentes em água – o novo desafio emergente. **Revista Caderno Pedagógico**, v. 14, n. 1, p. 72-83, 2017

WAGGOTT, A. Trace Organic Substances in the River Lee (Great Britain). **Chem. Water Reuse**, v. 2, p. 55-99, 1981.

WATTS, C. D. et al. **Identification of non-volatile organics in water using field desorption mass spectrometry and high performance liquid chromatography**, 1983.

YAN, J. et al. Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 152, p. 280-288, 2014

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p.319-325, 1997. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n3/3281.pdf>>. Acesso em: 02 de novembro de 2017.