

DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA E AZUL DE METILENO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

DEGRADATION OF CAFFEINE AND METHYLENE BLUE BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES (AOPs)

**Enelton Fagnani; Regiane Aparecida Guadagnini; Glenda
Araújo Silva; José Roberto Guimarães**

Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (FEC) da UNICAMP,
Campinas-SP. E-mail: enelton@fec.unicamp.br

RESUMO

No presente trabalho foi feita uma avaliação da degradação de dois compostos de interesse farmacêutico, a cafeína (CAF) e o azul de metileno (AZM), por vários processos: físico (fotólise-UV_{254nm}); químico (peroxidação-H₂O₂) e oxidativos avançados, empregando-se a fotoperoxidação (UV/H₂O₂), o reagente de Fenton (Fe (II) /H₂O₂), o foto-Fenton (Fe (II) /H₂O₂/UV) e a fotocatalise heterogênea (UV/TiO₂). As amostras aquosas foram recirculadas em um fotoreator de bancada e o monitoramento de cada um dos processos foi realizado usando-se a espectrofotometria de varredura na região do UV-Vis e a análise de carbono orgânico dissolvido (COD). Os processos oxidativos avançados foram mais eficientes na modificação da estrutura de ambas as moléculas e na redução da concentração de COD. Em 120 min. de ensaio com o processo foto-Fenton, o mais eficiente, houve uma redução de COD de 75, 85, e 81% para a CAF, AZM, e a solução composta por ambos, respectivamente. Conclui-se então que o processo foto-Fenton foi o mais eficiente na degradação dos princípios ativos ensaiados, seguido pela fotocatalise heterogênea.

Palavras-chave: Degradação de fármacos. Carbono orgânico dissolvido. Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

The degradation of two compounds of pharmaceutical interest, caffeine (CAF) and methylene blue (MB), was studied using physical process (photolysis-UV_{254nm}), chemical process (peroxidation-H₂O₂) and advanced oxidation processes: photoperoxidation (UV/H₂O₂), Fenton's reagent (Fe(II)/H₂O₂), photo-Fenton (Fe(II)/H₂O₂/UV) and heterogeneous photocatalysis (UV/TiO₂). The aqueous samples were recirculated in the photoreactor and the processes were monitored using scanning spectrophotometry in the UV-Vis region and analysis of dissolved organic carbon (DOC). The advanced oxidation processes were more effective in modifying the structure of molecules and the reduction of DOC than the physical or chemical processes. The photo-Fenton process (120 min) was the most efficient and the DOC reduction was about 75, 85, and 81% for CAF, MB, and CAF/MB solution, respectively. Thus, the photo-Fenton process was the most efficient in the degradation of substances assayed, followed by heterogeneous photocatalysis.

Keywords: Degradation of pharmaceuticals. Dissolved organic carbon. Effluents treatment.

1. INTRODUÇÃO

Os processos tradicionalmente utilizados na destruição de uma molécula específica qualquer ou no tratamento de efluentes são os físicos (sedimentação, destilação, adsorção, absorção, filtração e outros), os biológicos (aeróbio, anaeróbio, fitorremediação, conjugação entre eles e outros) e os químicos (peróxido de hidrogênio, cloro, dióxido de cloro, ozônio molecular, permanganato, ácido de Caro, perácidos, ferrato e outros) (USEPA, 1999; DANIEL et al., 2000; 2001). Alguns compostos, porém, não são degradados pelos processos convencionais de tratamento, como por exemplo, alguns corantes, herbicidas e pesticidas. A cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$ - CAF) e o azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ - AZM) são dois representantes dessas substâncias ambientalmente persistentes, frequentemente presentes em efluentes domésticos e industriais.

A molécula de CAF é consumida por cerca de 90% dos seres humanos (SMITH et al., 2007), estando presente cotidianamente em diversos produtos, como café, chás, refrigerantes à base de cola, massas, chocolates e associações medicamentosas. Quando em solução aquosa, é uma substância incolor, bastante estudada e monitorada em corpos aquáticos como um parâmetro da presença de atividade antrópica. Entre 0,5 e 3,0% da cafeína ingerida na dieta humana é excretado pelo organismo sem sofrer nenhum tipo de alteração metabólica, alcançando a rede de esgotos domésticos (BUERGE et al., 2003; SMITH et al., 2007; WHALEN et al., 2008) caracterizando-a como um potencial marcador químico em estudos de águas residuais e de corpos aquáticos em geral.

O corante AZM é utilizado na indústria farmacêutica, combinado a compostos como a hexametilenotetramina (HMT), conhecido antisséptico do trato urinário. Os processos clássicos de degradação, em geral, são ineficazes em relação aos corantes como o AZM, pois estes apresentam estruturas complexas e resistentes aos ataques químicos e biológicos. Além disso, grandes volumes de subprodutos tóxicos podem ser gerados no final do tratamento (HE et al., 2008).

É interessante a avaliação do comportamento dessas duas substâncias concomitantemente, ambas heterocíclicas aromáticas e biologicamente ativas, já que estudos revelaram (BOLOTIN et al., 2006) que a cafeína pode diminuir os efeitos terapêuticos de antibióticos e corantes como o azul de metileno, modificando a sua farmacocinética mediante a formação de heterocomplexos estáveis. A forma ativa do azul de metileno é a monomérica, sendo que em altas concentrações, onde se verifica a formação de dímeros, ou associada à cafeína, a eficiência clínica deste corante é diminuída.

A crescente preocupação com a poluição ambiental oriunda de efluentes industriais e domésticos, aliada à aplicação de leis cada vez mais rígidas, resultou em um aumento pela busca por processos cada vez mais eficazes para a minimização de riscos ambientais. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se destacado como opção eficiente na degradação de compostos recalcitrantes. Os POA são definidos como processos baseados na geração do radical hidroxila ($\bullet OH$), de alto potencial padrão de redução, + 2,80 V vs. ENH (HAYNES, 2012), capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (HUANG et al., 1993; USEPA, 1998).

Os principais processos oxidativos são: peroxidação assistida por luz ultravioleta (UV/ H_2O_2), reagente de Fenton (Fe (II) / H_2O_2), foto-Fenton (Fe (II) / H_2O_2 /UV), fotocatalise heterogênea (TiO_2 /UV), ozonização em meio básico (O_3/OH), fotólise (UV-vácuo), ultrassom, feixe de elétrons, eletroquímico, fotoeletroquímico, UV/ O_3 e H_2O_2/O_3 (HUANG et al., 1993; USEPA, 1998; DONAIRE et al., 2002; FUKUNAGA et al., 2008).

Os POA não necessariamente realizam a mineralização total dos compostos a que se propõem (conversão, principalmente, em CO_2 e H_2O), mas têm a capacidade de converter muitos corantes (MARMITT et al., 2010) e outros compostos biorrecalcitrantes em intermediários mais

facilmente biodegradáveis em sistemas biológicos de tratamentos convencionais (MUHAMMAD et al., 2008).

O objetivo do presente trabalho foi a avaliação e a comparação da eficiência dos processos físico (fotólise-UV_{254nm}); químico (peroxidação-H₂O₂) e oxidativos avançados empregando-se a fotoperoxidação (UV/H₂O₂), o reagente de Fenton (Fe (II) /H₂O₂), o foto-Fenton (Fe (II) /H₂O₂/UV) e a fotocatalise heterogênea (UV/TiO₂) na degradação da cafeína e do azul de metileno.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Preparo das soluções de trabalho

As soluções de CAF e de AZM foram preparadas por dissolução de suas respectivas formas sólidas, de modo a apresentar uma concentração final entre 20-25 mg.L⁻¹ em carbono. Preparou-se a solução de H₂O₂ no teor de 25,5 mmol.L⁻¹ a partir de uma solução concentrada (29 – 32%). A solução de KMnO₄ de 10 mmol.L⁻¹, padronizada com Na₂C₂O₄, foi utilizada na determinação titulométrica do H₂O₂. O reagente NH₄VO₃ foi preparado a 62 mmol.L⁻¹ de vanadato, em meio ácido e sob aquecimento (NOGUEIRA et al., 2005).

Caracterização do reator

Baseando-se na literatura (GUIMARÃES e BARRETTO, 2003), construiu-se um sistema de bancada composto por reator cilíndrico de vidro de borossilicato (4 cm de diâmetro interno, 42,5 cm de comprimento, V = 534 cm³) com lâmpada germicida (15 W, $\lambda_{max} = 254 \text{ nm}$; 2,5 cm de diâmetro interno, V = 209 cm³) inserida no centro. O volume interno de trabalho do reator foi de 325 cm³ e a montagem pode ser vista na Figura 1.

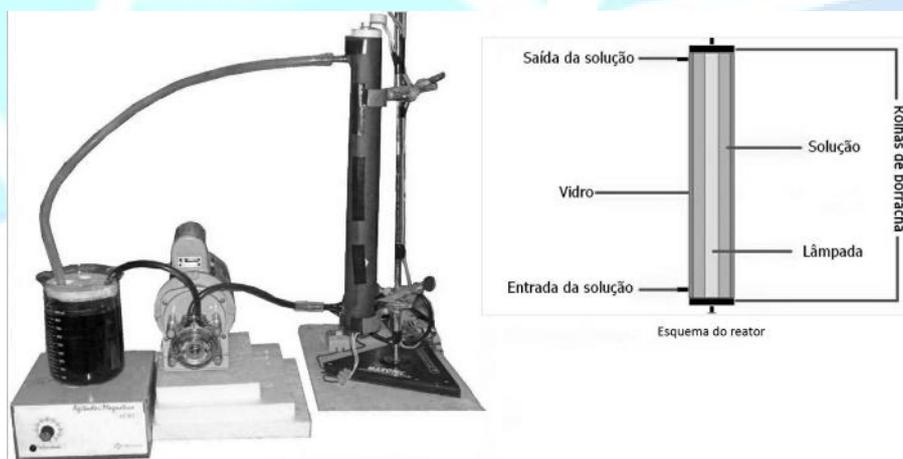


Figura 1. Sistema de POA degradando AZM (à esquerda) e desenho esquemático do fotorreator em detalhe (à direita). Fonte: GUIMARÃES e BARRETTO, 2003 (adaptado).

Ensaio de degradação

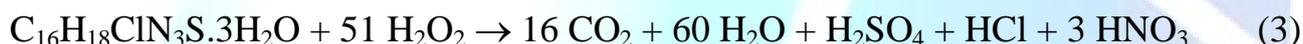
Em cada ensaio foi utilizado 1,0 L de cada uma das soluções de CAF ou AZM, na concentração de 20-25 mg.L⁻¹ em relação ao COD, dispostas em béquer de 2,0 L. Em seguida foram submetidas à agitação constante e recirculadas pelo sistema a uma vazão de 300 mL.min⁻¹ por 120 min. Para efeito de monitoramento e cálculo da eficiência de cada um dos processos, alíquotas foram retiradas em intervalos de aproximadamente 20 a 30 min.

Nos ensaios onde havia a presença de luz UV, os resultados foram avaliados levando-se em consideração o tempo de iluminação da solução, ou seja, o período total de tempo em que as moléculas passaram pelo reator fotoquímico, utilizando-se a Equação 1.

$$t_{\text{ilum}} = t_{\text{tot}} \times (V_{\text{reat}}/V_{\text{sol}}) \quad (1)$$

sendo: t_{ilum} = o tempo de iluminação; t_{tot} = tempo total do ensaio; V_{sol} = volume da solução de estudo; V_{reat} = volume do reator fotoquímico.

No processo físico, fotólise UV (254 nm), as soluções de CAF e AZM foram submetidas à radiação ultravioleta, sem a presença de reagentes. No processo químico de peroxidação (H_2O_2), o oxidante foi adicionado às soluções de CAF e AZM, ora de uma só vez, ora em intervalos de tempo pré-estabelecidos, na dosagem total de 257 mg.L^{-1} para CAF e 226 mg.L^{-1} para AZM. Estes valores calculados levando-se em consideração a estequiometria da reação para a mineralização total de cada um dos compostos avaliados, conforme está representado nas Equações 2 e 3, respectivamente.



Em relação aos ensaios com POA, a peroxidação assistida por irradiação ultravioleta (UV/ H_2O_2) foi conduzida combinando-se os dois processos descritos anteriormente. No processo utilizou-se o reagente de Fenton ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$) e foto-Fenton ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), as soluções de CAF e AZM tiveram o pH acertado para 3,5 com solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; em seguida, adicionou-se H_2O_2 em diferentes teores e $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, objetivando-se a concentração final de 25 mg.L^{-1} em Fe(II) . A única diferença entre os dois processos foi justamente a presença de radiação ultravioleta no foto-Fenton. No final de ambos os ensaios, procedeu-se o acerto de pH da solução na faixa de 6,8 – 7,2 e centrifugação para remoção dos hidróxidos de ferro precipitados. Na fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV), adicionaram-se às soluções ensaiadas 300 mg de TiO_2 sólido (Degussa P-25), finamente dividido. Antes das análises, o fotocatalisador presente na suspensão foi separado utilizando-se um filtro de seringa, marca Sartorius, com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$.

Monitoramento de H_2O_2

Nos experimentos em que a água oxigenada foi empregada, o monitoramento da concentração desse oxidante foi realizado utilizando-se a reação com metavanadato em meio ácido, resultando composto colorido com absorção máxima em 450 nm (NOGUEIRA et al., 2005). No caso do azul de metileno (composto de alta absorvidade molar), verificou-se significativa interferência espectral, ainda quando o mesmo se encontrava em baixas concentrações. Para se eliminar o corante residual, sem influenciar na concentração do peróxido de hidrogênio, a solução foi passada através de uma coluna vertical cilíndrica de vidro, com seção de $2,6 \text{ cm}^2$ e altura de 8 cm, recheada com 1,5 g de algodão somente até os primeiros 2 cm (TININIS et al., 2001). Testes de recuperação foram realizados atingindo-se valores superiores a 95%.

Avaliação da eficiência dos processos

A eficiência dos processos foi avaliada por duas ferramentas, quais sejam, a varredura espectral UV-Vis (200 – 800 nm) com um espectrofotômetro HACH DR 4000/U e a determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) utilizando-se analisador Shimadzu TOC 5000A.

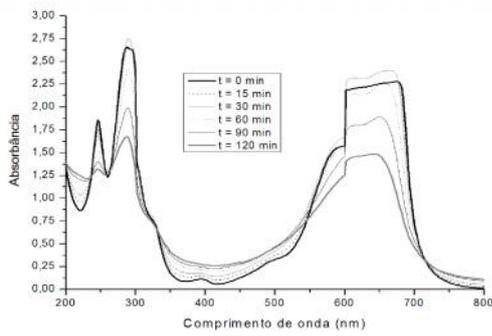
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cada um dos compostos estudados possui características particulares, como diferentes elementos químicos, tipos de ligações e grupos funcionais específicos. Dessa forma, quando os mesmos são submetidos a uma varredura espectrofotométrica na região compreendendo o UV-Vis, certamente os sinais de absorção serão característicos para cada composto. Durante os ensaios, foram obtidos os espectros de varredura das misturas reacionais ao longo do tempo. Na Figura 2 estão apresentados os mesmos, referentes aos processos de degradação do azul de metileno.

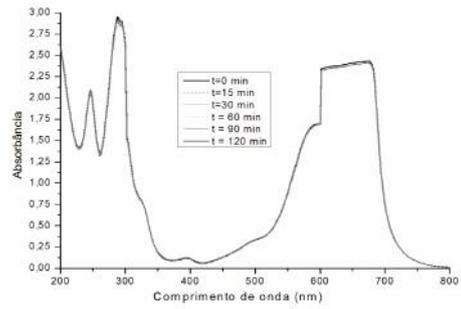
Dissolvido em água, o AZM apresentou bandas finas na região do UV, com $\lambda_{\text{máx}}$ em 245 nm e 290 nm. Um ombro muito sutil pode ser identificado por volta de 320 nm e outro a 390 nm. Na região visível, apresentou uma banda larga com $\lambda_{\text{máx}}$ por volta de 655 – 660 nm e um ombro a 610 nm, comportamento típico dos corantes fenotiazínicos, que absorvem energia luminosa na faixa entre 620 e 700 nm (SCHIAVO et al., 2000).

A interrupção das conjugações eletrônicas internas da molécula causada pelos tratamentos aqui mencionados fez com que a intensidade de cor diminuísse ao longo do tempo, nos casos onde o processo de degradação utilizado obteve êxito.

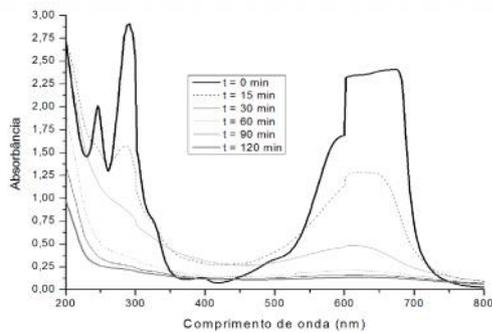
Na Figura 3 pode ser visto o resultado da degradação do azul de metileno, em termos de COD total, normalizado pela concentração inicial (COD_{inicial}), em função do tempo de ensaio para os diferentes processos.



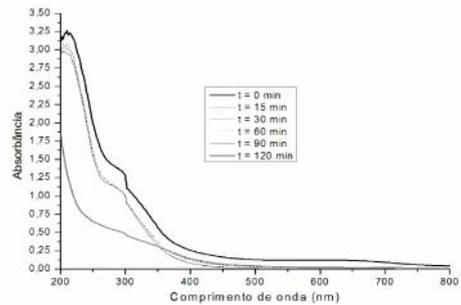
Degradação de AZM por fotólise



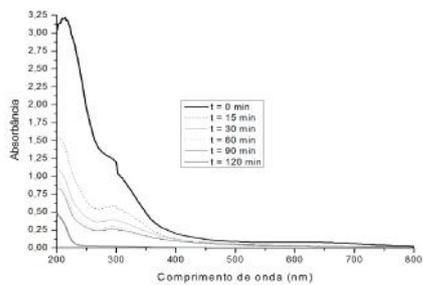
Degradação de AZM por peroxidação



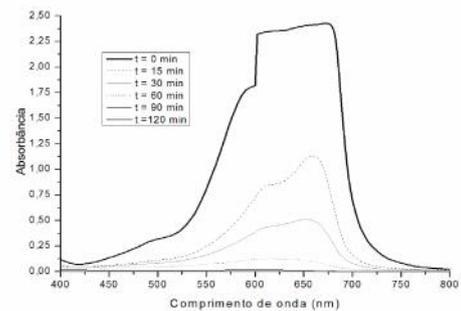
Degradação de AZM por fotoperoxidação



Degradação de AZM por reagente de Fenton



Degradação de AZM por foto-Fenton



Degradação de AZM por fotocatalise heterogênea

Figura 2. Espectros UV/Vis dos ensaios de degradação do AZM

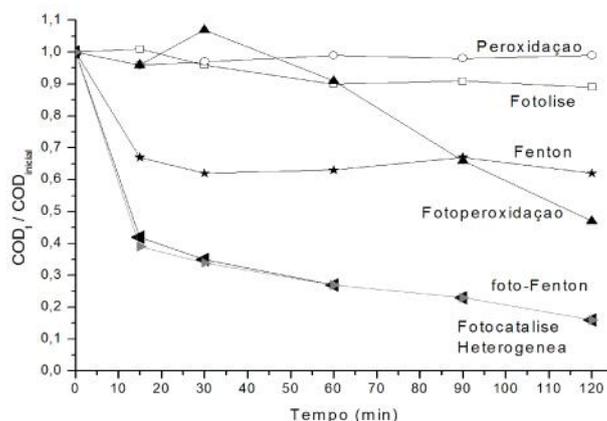


Figura 3. Variação da relação $COD_t / COD_{inicial}$ em função do tempo, para o AZM

Pelos resultados apresentados em relação ao AZM, foi possível observar que o processo químico de peroxidação não alterou a estrutura da molécula, nem provocou uma mineralização parcial do composto. Os espectros de varredura espectrofotométrica na região do UV-Vis permaneceram inalterados durante todo o tempo de ensaio, bem como a concentração de COD.

O processo físico de fotólise acarretou alteração molecular no AZM, evidenciada pela diminuição na intensidade das bandas de absorção na região do UV em função do tempo de ensaio, certamente pela degradação dos anéis aromáticos. Também pode ser observada a diminuição da intensidade da banda de absorção relativa à região do espectro visível. Tal processo, entretanto, não foi eficiente para oxidar os átomos de carbono presentes na molécula até a forma inorgânica de dióxido de carbono (CO_2), conforme a Figura 3. Vale ressaltar que, em todos os processos fotomediados, o tempo de iluminação (t_{ilum}) foi seis vezes menor do que o tempo total dos ensaios, segundo a Equação 1.

Em relação à eficiência dos POA, verificou-se que todos os processos provocaram modificações estruturais das moléculas, acompanhadas de mineralização, comprovando o potencial de oxidação dos radicais hidroxilas ($\bullet OH$). O processo de peroxidação assistido por luz ultravioleta deve ter alterado significativamente os anéis aromáticos das moléculas de AZM logo nos primeiros 30 min. de ensaio e, após 60 min. os grupos cromóforos, responsáveis pela absorção na região visível, foram totalmente eliminados. Isto acentuou a etapa de mineralização, chegando próximo a 50% em 2 horas de ensaio, como pode ser visto na Figura 2.

Os processos de Fenton e foto-Fenton provocaram alteração imediata das moléculas de AZM logo que os reagentes principais, ou seja, ácido sulfúrico, íons $Fe(II)$ e água oxigenada, foram adicionados. Observou-se que as bandas de absorção relativas aos anéis aromáticos foram profundamente alteradas e aquela correspondente aos grupos cromóforos na região visível foi totalmente eliminada. Salienta-se que o reagente de Fenton provocou rápida mineralização, provavelmente de uma parte da molécula, atingindo um máximo de 40% em 30 min. de ensaios, porém, estabilizando-se logo em seguida. Na presença de radiação ultravioleta (foto-Fenton) houve queda rápida na concentração de COD (60%) logo nos primeiros 15 min., continuando a degradação até atingir um valor próximo a 75% em 90 min., terminando com 85% ao final dos 120 min.

Quando se comparou a eficiência destes últimos dois processos, foi possível verificar que com a adição do reagente de Fenton houve rápida mineralização inicial do composto orgânico, seguida de uma cinética bastante lenta, tendendo à estabilidade, diferentemente do que ocorreu no processo fotomediado (Figura 3). Aceitam-se basicamente quatro possibilidades para explicar este comportamento (DOMÈNECH et al., 2004; DEZOTTI, 2008).

1- Insuficiência de H₂O₂ para dar continuidade às reações. No caso em estudo, não foi este o motivo, pois o oxidante foi detectado em concentração suficiente ao final do processo Fenton, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Consumo de H₂O₂ ao longo do tempo em experimentos com azul de metileno

Tempo (min)	H ₂ O ₂ (mmol.L ⁻¹)		
	fotoperoxidação	Fenton	foto-Fenton
0	0,703	0,391	0,455
15	0,654	0,173	0,019
30	0,606	0,099	< LD*
60	0,411	0,064	< LD*
90	0,212	0,042	< LD*
120	0,093	0,029	< LD*

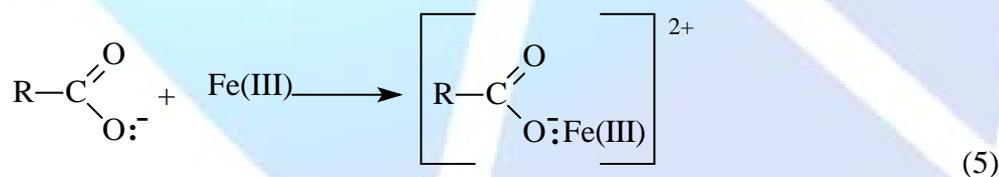
* LD = limite de detecção = 0,0058 mmol L⁻¹

2- Consumo dos cátions ferrosos - Fe (II) - pelo próprio radical hidroxila, segundo a Equação 4.

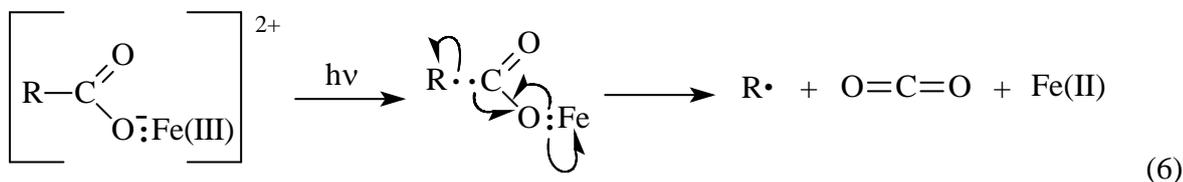


3- A rápida formação de vários compostos orgânicos de menor cadeia, diminuindo a ação do reagente de Fenton.

4- Complexação dos intermediários formados (ácidos carboxílicos) com os cátions férricos - Fe(III) - tornando-os recalcitrantes, segundo a Equação 5.

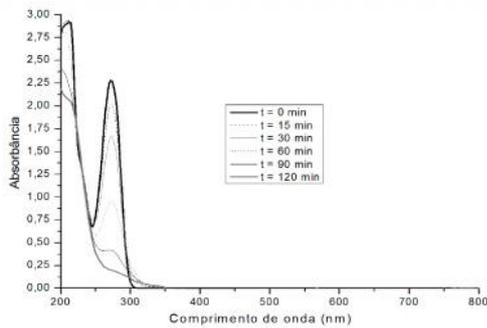


Das quatro possibilidades aventadas, a mais crítica pareceu ser a complexação dos carboxilatos formados durante a degradação com Fe(III). Quando aplicado o reagente de Fenton assistido por radiação UV (foto-Fenton), verificou-se um comportamento diferente, que levou a degradação bem mais eficiente do AZM. O processo foto-Fenton provocou a destruição dos complexos de Fe(III) e a regeneração dos cátions Fe(II), em uma série de homólises mediadas pela ação da radiação UV, segundo a Equação 6.:

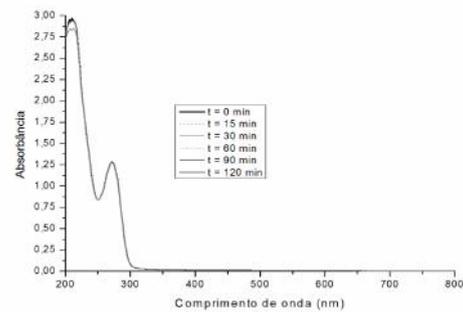


No caso da fotocatalise heterogênea, esta apresentou resultado muito semelhante ao processo de foto-Fenton. Foi possível observar que a banda de absorção do composto, alvo na região visível, foi praticamente eliminada em 60 min. de ensaio. A concentração de COD foi rapidamente reduzida a 40% em 15 min. de experimento; em seguida o processo apresentou-se mais lento, no entanto, chegou a 15% ao final do experimento.

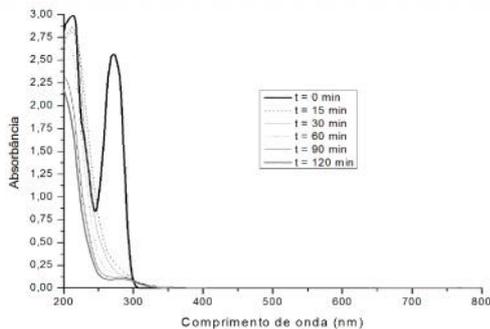
Os processos que envolveram o uso de peróxido de hidrogênio tiveram o consumo desta substância monitorado, utilizando-se a colorimetria na reação com metavanadato de amônio, empregando uma coluna adsorvente de algodão, conforme descrito na literatura (TININIS et al., 2001), cujos resultados estão apresentados na Tabela 1. Os resultados referentes à cafeína podem ser vistos na Figura 4.



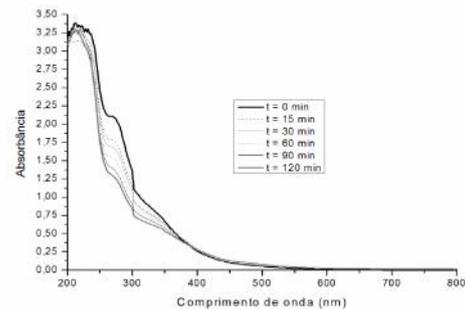
Degradação de CAF por fotólise



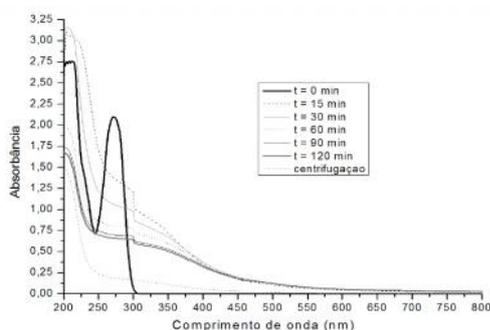
Degradação de CAF por peroxidação



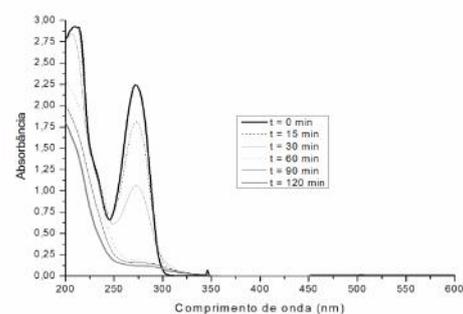
Degradação de CAF por fotoperoxidação



Degradação de CAF por reagente de Fenton



Degradação de CAF por foto-Fenton



Degradação de CAF por fotocatalise heterogênea

Figura 4. Espectros UV/Vis dos ensaios de degradação de CAF.

A solução aquosa de cafeína não apresentou absorção na região visível do espectro, apenas bandas finas na região UV. A estrutura de purina presente na molécula de CAF apresentou uma conjugação eletrônica que confere aromaticidade à estrutura, resultando na banda de absorção característica na região de 260 nm; o núcleo de xantina apresentou um máximo de absorção em torno de 275 nm. Uma vez desfeita esta conjugação, a referida banda desapareceu, permanecendo apenas outra localizada em torno de 215 nm, referente aos intermediários resultantes do rompimento do sistema de conjugação eletrônica. Na Figura 5 é possível observar a variação da concentração do carbono orgânico dissolvido (COD_t), normalizado pela concentração inicial ($COD_{inicial}$), em função do tempo nos diferentes ensaios para a cafeína.

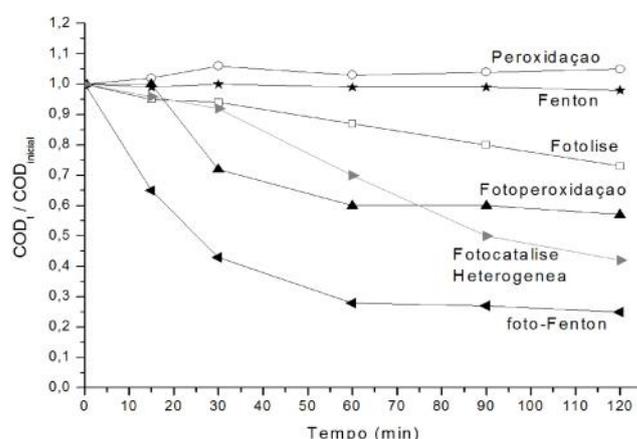


Figura 5. Variação da relação $COD_t / COD_{inicial}$ em função do tempo, para CAF

O processo de peroxidação aplicado à substância cafeína, assim como aconteceu com o azul de metileno, não resultou em transformações apreciáveis na molécula alvo, sendo assim considerado ineficaz. A fotólise causou transformações e degradação bastante significativas na molécula de CAF, o que pode ser visto na Figura 4, onde se verifica a atenuação de sua banda analítica característica ($\lambda_{m\acute{a}x} = 275$ nm).

Comparando-se os POA utilizados, observou-se que a fotoperoxidação proporcionou rápida degradação da CAF, sendo que logo após 15 min. já se percebeu uma drástica hipocromia na banda situada em 275 nm. O reagente de Fenton também demonstrou alguma degradação, evidenciada pela atenuação da banda de 275 nm; no entanto, a taxa de variação de intensidade da referida banda foi mais lenta e menos eficiente do que a obtida pela fotoperoxidação. A formação de compostos sólidos de ferro (III), em decorrência da diminuição do ferro (II) presente no reagente de Fenton é um interferente óptico a ser considerado. Em termos de atenuação espectral, o processo de foto-Fenton se mostrou mais eficiente do que apenas o reagente de Fenton, porém somente se torna comparável à fotoperoxidação após neutralização de pH com NaOH e centrifugação, conforme a Figura 4. A fotocatalise heterogênea atingiu eficiência de atenuação da banda de 275 nm comparável à fotoperoxidação e ao foto-Fenton, mas levou cerca de uma hora, ou seja, aproximadamente o processo foi quatro vezes mais lento do que a fotoperoxidação.

A variação da relação entre a concentração de carbono orgânico dissolvido durante o tempo de reação comparada àquela do início ($COD_t / COD_{inicial}$) resultou na Figura 5, de onde é possível observar que, apesar da fotoperoxidação ter causado a mais rápida e eficiente atenuação da banda de 257 nm da cafeína, a variação $COD_t / COD_{inicial}$ foi maior para os processos de fotocatalise heterogênea e foto Fenton, nesta ordem.

De modo geral, o processo que causou a maior diminuição do COD, seja para AZM ou CAF foi o foto-Fenton, e em segundo lugar a fotocatalise heterogênea. Em ambos os compostos, a peroxidação foi o processo menos eficiente. Realizou-se ainda um experimento utilizando uma mistura das duas substâncias, em uma concentração de aproximadamente 20 mg.L⁻¹ em carbono de cada uma, submetendo-na ao processo de foto-Fenton. Os espectros resultantes podem ser vistos na Figura 6.

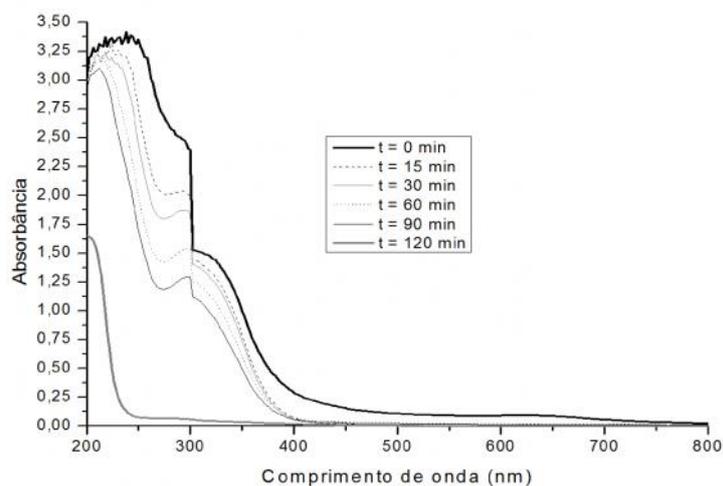


Figura 6. Varredura espectral UV-vis da mistura AZM+CAF, submetida ao processo foto-Fenton

Após 2 h de experimento, verificou-se redução no carbono orgânico de 44,7 para 8,7 mg.L⁻¹, ou seja, 80,5%. A concentração de peróxido só foi possível de ser quantificada até 30 min. de experimento, dado o seu rápido consumo pela reação. Os dados, portanto, conferem eficiência também no tratamento desta mistura dos dois compostos, descaracterizando-se os seus principais cromóforos.

4. CONCLUSÕES

Os processos oxidativos avançados (POA) se mostraram eficientes na degradação de cafeína, azul de metileno e soluções compostas por ambos. No caso do AZM, a eficiência de transformação foi: foto-Fenton \approx fotocatalise heterogênea \gg fotoperoxidação $>$ reagente de Fenton $>$ fotólise-UV $>$ peroxidação. Para CAF: foto-Fenton $>$ fotocatalise heterogênea $>$ fotoperoxidação $>$ fotólise-UV $>$ reagente de Fenton $>$ peroxidação. A solução composta por ambos foi ensaiada apenas para o processo foto-Fenton, com degradação de COD da ordem de 81%.

Considerando todos os dados obtidos no presente trabalho conclui-se que os processos foto-Fenton e a fotocatalise heterogênea foram os mais efetivos na degradação dos compostos aqui avaliados, apresentando uma potencialidade no tratamento de efluentes contendo tais substâncias.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa PIBIC concedida à aluna Glenda de Araújo Silva.

6. REFERÊNCIAS

- BOLOTIN, P.A.; BARANOVSKY, S.F.; EVSTIGNEEV, M.P. Spectrophotometric investigation of the hetero-association of caffeine and thiazine dye in aqueous solution. **Spectrochim. Acta Part A**, v. 64, p. 693-697, 2006.
- BUERGE, I.J.; POIGER, T.; MULLER, M.; BUSER, H. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. **Environ. Sci. Technol.** v. 37, n. 4, p. 691-700, 2003.
- DANIEL, L.A.; BRANDÃO, C.C.S.; GUIMARÃES, J.R.; LIBÂNIO, M.; DE LUCA, S.J. Métodos alternativos para desinfecção de águas de abastecimento. **Eng. Sanit. Amb.**, v. 5, n. 1 e 2, p. 3-6, 2000.
- DANIEL, L.A.; BRANDÃO, C.C.S.; GUIMARÃES, J.R.; LIBÂNIO, M.; DE LUCA, S.J. **Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável**. 1 ed. São Carlos: Ed. RiMa, 2001. 155p.
- DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360p.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESÁ, M.A.; SÁNCHEZ, B. (EDS.) **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. Madrid: CIEMAT, 2004. 388p. (Colección Documentos CIEMAT) ISBN 84-7834-489-6.
- DONAIRE, P.P.R.; JARDIM, W.F.; GUIMARÃES, J.R. Desinfecção de águas utilizando radiação ultravioleta e fotocátalisis heterogênea. In: **Escola de Fotocatalisis Heterogenea**, Livro de resumos. Sevilla: Red CYTED, v. 1, 2002, p. 01-01.
- FUKUNAGA, M.T.; GUIMARÃES, J.R.; BERTAZOLLI, R. Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO₂/RuO₂ anode. **Chem. Eng. J.**, v. 136, p. 236-41, 2008.
- GUIMARÃES, J.R.; BARRETTO, A.S. Photocatalytic inactivation of *Clostridium perfringens* and coliphages in water. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 20, n. 4, p. 403-411, 2003.
- HAYNES, W.M. (ed). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 92nd ed (internet version). Boca Raton: CRC /Taylor and Francis, 2012.
- HE, Z.; LIN, L.; SONG, S.; XIA, M.; XU, L.; YING, H.; CHE, J. Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: performance optimization and degradation mechanism. **Sep. Purif. Technol.**, v. 62, n. 2, p. 376-81, 2008.
- HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manage.**, v. 13, n. 5-7, p. 361-77, 1993.
- MARMITT, S.; PIROTTA, L.V.; STÜLP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 384-88, 2010.

MUHAMMAD, A.; SHAFEEQ, A.; BUTT, M.A.; RIZVI, Z.H.; CHUGHTAI, M.A.; REHMAN, S. Decolorization and removal of COD and BOD from raw and biotreated textile dye bath effluent through advanced oxidation processes (AOPs). **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 25, n. 3, p. 453-59, 2008.

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

SCHIAVO, D.A.; PEREZ, E.F.; KUBOTA, L.T. Estudo eletroquímico do azul de metileno adsorvido sobre sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio. **Quim. Nova**, v. 23, n. 6, p. 832-834, 2000.

SMITH, B.D.; GUPTA, U.; GUPTA, B.S. **Caffeine and activation theory**. Boca Raton: CRC, 2007. 372p.

TININIS, A.G.; SANTINI, A.O.; FAGNANI, E.; MELIOS, C.B.; PEZZA, L.; PEZZA, H.R. Desenvolvimento de metodologia simplificada para análise de hexametilenotetramina (HMT) em medicamentos contendo corantes em sua formulação. **Eclet. Quim.**, v. 26, p. 175-184, 2001.

USEPA. **Advanced PhoCODchemical Oxidation Process**. EPA/625/R-98/004, 1998.

USEPA. **Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants**. EPA-815/R-99-014, 1999.

WHALEN, D.J.; SILK, J.S.; SEMEL, M.; FORBES, E.E.; RYAN, N.D.; AXELSON, D.A.; BIRMAHER, B.; DAHL, R.E. Caffeine consumption, sleep, and affect in the natural environments of depressed youth and healthy controls. **J. Psychiatr. Psychol.**, v. 33, n. 4, p. 358-367, 2008.

Manuscrito recebido em: 18/05/2012
Revisado e Aceito em: 21/04/2013